UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

“INTERFACES MOLECULARES BASEADAS EM
NANOCOMPÓSITOS DE VXG COM ESPÉCIES POLIMETALADAS”

VXG = XEROGEL DE PENTÓXIDO DE VANÁDIO(V) HIDRATADO

FAUZE JACÓ ANAISSI

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Henrique Eisi Toma
Departamento de Química Fundamental
Área de Química Inorgânica

SÃO PAULO

2000

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Anaissi, Fauze Jacó
A532i Interfaces moleculares baseadas em nanocompósitos de VXG
com espécies polimetalladas : VXG xerogel de pentóxido de
vanádio (V) hidratado / Fauze Jacó Anaissi. -- São Paulo, 2000.
146p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador : Toma, Henrique Eisi

1. Físico química : Inorgânica 2. Eletroquímica I. T. II.
Toma, Henrique Eisi, orientador.

546

CDD

“Interfaces Moleculares Baseadas em Nanocompósitos de VXG com Espécies Polimetалadas”.

FAUZE JACÓ ANAISSI

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Química Inorgânica.

Aprovado por:

Prof. Dr. HENRIQUE EISI TOMA
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. LÚCIO ANGNES
IQ - USP

Profa. Dra. SUSANA INÊS CÓRDOBA DE TORRESI
IQ – USP

Prof. Dr. JOÃO BARROS VALIM
FFCLRP – USP

Prof. Dr. JAIR SCARMÍNIO
UEL

SÃO PAULO
10 DE MARÇO DE 2000.

Quem conhece os homens é inteligente;
Quem conhece a si mesmo é iluminado;
Vencer os homens é ter força;
Quem vence a si mesmo é forte;
Quem sabe contentar-se é rico
Agir fortemente é ter vontade;
Quem não perde a sua residência, perdura;
Quem morre mas não perece, eterniza-se.

(Lao Tse)

Dedico este trabalho:

Primeiramente

À Deus

A minha querida esposa

Adalgisa

e ao meu filho

Lucas,

Com muito carinho.

Ao meu pai Elias e
ao meu cunhado Laudemir
(*in memoriam*)

E a minha mãe,
Pela sua preocupação,
carinho e amor.

Ao Prof. Dr. Henrique E. Toma

Pela oportunidade ímpar,
pela grande paciência e
valiosa orientação.

A g r a d e c i m e n t o s

Ao CNPq, pela bolsa e pelos auxílios concedidos.

A Fapesp e Capes, pelos auxílios concedidos para manutenção do grupo

Ao Prof. Koiti Araki, pela convivência diária e apoio nos momentos oportunos.

Ao Prof. Antonio C. Coelho, da Escola Politécnica de Engenharia Química, pelos difratogramas de raios-X obtidos e pela bentonita fornecida, bem como pela participação no desenvolvimento do compósito BV.

Aos Profs. Marco Aurélio De-Paoli e Antonio C. Coelho, pelas críticas e sugestões no exame de qualificação.

A Profa. Vera R.L. Constantino e ao amigo Marcos A. Bizeto, pelas determinações de área superficial e auxílio na interpretação.

Ao compadre Gregoire Demets, e aos seu pais, pela amizade e companheirismo demonstrado nos momentos mais importantes, e pelo acolhimento em sua casa nesta fase final de trabalho.

Ao Makoto e a sua família pela grande amizade e carinho, dedicado a mim e a minha família.

Ao compadre Túlio Chavez-Gil, pela sua amizade e convivência familiar.

Ao amigo Sérgio Dovidauskas e ao pessoal do Instituto Adolfo Lutz - São Paulo, pelas determinações de ICP-AES.

A Anamaria D.P. Alexiou, pelas discussões sobre o cluster de rutênio e algumas técnicas, pelos seus préstimos e pela convivência diária.

Ao pessoal do grupo pela convivência diária.

Aos professores do Instituto de Química da USP, que transmitiram seus conhecimentos e experiências, e em especial aos professores do Bloco 2T.

Aos meus irmãos(as) e sobrinhos(as), pela confiança e carinho, e por estarem sempre torcendo por mim.

E a todos que acreditaram, torceram e auxiliaram no desenvolvimento do meu trabalho.

Um muito obrigado.

ÍNDICE

ÍNDICE	i
SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E FÓRMULAS	iv
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
Capítulo I	1
I.1 - INTRODUÇÃO:	1
I.1.A - Reconhecimento Molecular em Sólidos Lamelares e Filmes Finos:	2
I.1.B - Materiais Sol-Gel em Eletroquímica:	3
I.1.B.1 - Géis de Óxidos Metálicos:	5
I.1.C - Xerogel de Pentóxido de Vanádio Hidratado:	5
I.1.C.1 - Condensação do Ácido Vanádico:	5
I.1.C.2 - Estrutura Lamelar do Xerogel:	7
I.1.C.3 - Métodos de Preparação e Propriedades do Filme de VXG	11
I.1.D - Argilas, Zeólitas e Interfaces Eletroquímicas:	15
I.1.D.1 - Argilas - Aspectos Gerais:	17
I.1.D.2 - Zeólitas - Aspectos Gerais:	19
I.1.D.3 – Implicações Analíticas Relacionadas aos Eletrodos Modificados com Argilas e Zeólitas:	22
I.1.E - Eletrodos Modificados e o Desenvolvimento de Interfaces:	24
I.1.F - Modelo Multilamelar para Estudo de Eletrodos redox Modificados:	28
I.2 - OBJETIVOS:	30
I.3 – JUSTIFICATIVAS dos TRABALHOS DESENVOLVIDOS:	31
Capítulo II	33
PARTE EXPERIMENTAL	33
II.1 - Materiais e Reagentes:	33
II.2 - Sínteses:	34
II.2.a - <u>VXG</u> - Xerogel de Pentóxido de Vanádio Hidratado ($V_2O_5 \cdot nH_2O$):	34
II.2.b - <u>BV</u> - Óxido Misto de Bentonita-VXG:	34
II.2.c - <u>ZV</u> - Zeólita13X modificada com VXG:	36
II.3 - Modificação dos Eletrodos	36
II.3.a - À base de VXG:	36

II.3.b - Com o sólido BV:.....	37
II.3.c - Com o sólido ZV:.....	37
II.4 - Técnicas e Equipamentos Utilizados.....	39
II.4.a - Voltametria Cíclica (VC):	39
II.4.b - Espectroeletrólítica (EE):	39
II.4.c - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE):.....	40
II.4.d - Espectroscopia UV-Vis:.....	40
II.4.e - Espectroscopia de Emissão Atômica de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES):	41
II.4.f - Análise Termogravimétrica (TG):	41
II.4.g - Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV):	41
II.4.h - Espectroscopia Vibracional (FTIR):	42
II.4.i - Difração de Raios-X (DRX):	42
II.4.j – Área Superficial Específica (método BET-N ₂):	42
Capítulo III	43
Filmes Lamelares de VXG.....	43
III.1 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
III.1.A - COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS FILMES DE VXG	43
III.1.A.1 - Cálculo da Espessura dos Filmes:.....	43
III.1.A.2 - Efeito da Variação da Espessura do Filme de VXG - VC e EE:	45
III.1.A.3 - VC com Variação da Velocidade de Varredura:.....	53
III.1.A.4 - VC do Filme de VXG saturada com LiCl:.....	55
III.1.A.5 - Condicionamento Eletroquímico do Filme de VXG:	57
III.1.B - DISCUSSÕES GERAIS.....	59
III.1.B.1 - Comportamento Eletrônico de Soluções do Gel de V ₂ O ₅ .nH ₂ O:.....	59
III.1.B.2 - Mecanismo de Condução em Filmes de VXG:.....	60
III.1.C - Impedância Eletroquímica para os Filmes de VXG:	61
CONCLUSÕES	65
Capítulo IV	66
Filmes Lamelares de VXG - Uma Interface Molecular.....	66
IV.1 - APLICAÇÃO ELETROQUÍMICA	66
IV.1.A - Intercalação de Ferroceno (Fc).....	67
IV.1.B - Intercalação do Complexo Poliimínico de Ferro(II):	69
IV.1.C - Intercalação do Cluster de Acetato de Rutênio:	71

IV.1.D - Intercalação de Manganês Tetra(Cluster)Porfirina [MnTCP]	73
IV.1.E - Intercalação do Complexo de Ferro(TIM):	76
CONCLUSÕES	79
Capítulo V	81
Interação de VXG com Bentonita - Compósito BV	81
V.1 - PREPARAÇÃO E ANÁLISE QUÍMICA (ICP-AES)	81
V.2 - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO COMPÓSITO BV	83
V.2.A - Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV:	83
V.2.B - Difração de Raios-X - DRX:	85
V.2.C - Espectroscopia Vibracional - FTIR:	88
V.2.E - Comportamento Térmico - TG/dTG:	94
V.2.F - Mudanças Estruturais Após Tratamento Térmico:	96
MODELO ESTRUTURAL PROPOSTO	100
V.3 - BV - Como uma Interface Molecular	102
CONCLUSÕES	106
Capítulo VI	107
Interação de VXG com Zeólita13X - Compósito ZV	107
VI.1 - PREPARAÇÃO E ANÁLISE QUÍMICA (ICP-AES)	107
VI.2 - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO COMPÓSITO ZV	109
VI.2.A - Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV:	109
VI.2.B - Difração de Raios-X - DRX:	112
VI.2.C - Espectroscopia Vibracional - FTIR	115
VI.2.D - Espectroscopia Eletrônica - UV/Vis:	118
VI.2.E - Comportamento Térmico - TG/dTG:	119
VI.3 - ZV - Como uma Interface Molecular	121
CONCLUSÕES	130
CONSIDERAÇÕES FINAIS	131
REFERÊNCIAS	133
SÚMULA CURRICULAR	141

N

Nitrogênio

 $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}].264\text{H}_2\text{O}$

Zeólita13X

 $\text{NaVO}_3.n\text{H}_2\text{O}$

Metavanadato de sódio P.A

 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}.\text{Cl}_3$

Cloreto de hexaamin rutênio(III)

 $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{MeOH})_3]$

Cluster trigonal de acetato de rutênio

TG

Análise Termogravimétrica

v

Velocidade de varredura em (mV s^{-1})

V

Volt - potencial aplicado

VC

Voltametria Cíclica ou Voltamograma Cíclico

VXG ($\text{V}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$)

Xerogel de Pentóxido de Vanádio Hidratado

ZV

Zeólita13X modificada com VXG

$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{Py})_3]$ R = CH₃ $[\text{FeDacpy}_2\text{Me}_4]$ $[\text{Fe}(\text{Tim})(\text{CH}_3\text{CN})_2]$

ferroceno

MnTCP

RESUMO

Nesta tese investigamos o comportamento eletroquímico da matriz lamelar de xerogel de pentóxido de vanádio(V) hidratado (VXG), visando desenvolver interfaces moleculares e eletrodos modificados. A partir da suspensão do gel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$, geramos os filmes lamelares de VXG sobre a superfície do eletrodo de trabalho. Inicialmente, os filmes de VXG consistem de regiões heterogêneas, que podem ser diferenciadas espectroeletroquimicamente. Após tratamento eletroquímico, esses filmes atingem uma condição eletroquímica estacionária, sofrendo um colapso e formando uma estrutura tipo banda uniforme. Esses filmes de VXG condicionados, foram utilizados como interfaces de espécies moleculares eletroativas.

Em paralelo, interagimos o VXG com a argila bentonita, e obtivemos um xerogel floculento verde em solução aquosa, denotado BV, cuja evidência mais forte dessa interação foi obtido pelo espectro de FTIR, em função do surgimento de um forte pico em 835 cm^{-1} , atribuído ao estiramento V-O-Si. A interação com a zeólita 13X, resultou num sólido amarelo devido à troca de íons Na^+ pelo grupo VO^{3+} , denotado ZV. A troca iônica foi evidenciada pela análise de ICP-AES, que determinou uma quantidade grande de íons Na^+ na solução sobrenadante, aproximadamente 225 mg/L contra 28 e 25,4 mg/L das soluções originais de VXG e zeólita 13X, respectivamente.

Eletroquimicamente, os compósitos BV e ZV, despontam como materiais modificadores de eletrodos muito atraentes, combinando a boa condutividade dos filmes de VXG com as propriedades de troca iônica e de intercalação das argilas e das zeólitas.

ABSTRACT

The electrochemical behavior of hydrated vanadium(V)-oxide xerogels (denoted VXG), has been investigated, aiming the development of molecular interfaces and modified electrodes. Layered vanadium(V)- oxide xerogel films have been generated, in a controlled way, by the direct deposition de precise amounts of the polyvanadic acid solution onto the electrode surface. Initially, the layered VGX films consist of heterogeneous regions, which can be differentiated spectroelectrochemically. However, after the electrochemical treatment, those films reach a stationary electrochemical condition, collapsing into a uniform band type structure. The conditioned layered VXG films have been utilized as interfaces of electroactive molecular species.

In parallel, the VXG suspension has been combined with a montmorillonite clay, yielding a green flocculent xerogel in suspension, here denoted BV. Strong evidence of polyvanadate-bentonite interaction has been provided by the FTIR spectra, from the appearance of a strong peak in 835 cm^{-1} , ascribed to the a new V-O-Si stretching vibration. The VXG suspension has also been combined with zeolite13X, resulting a yellow solid, envolving ionic exchange of Na^+ ions by VO^{3+} ; this solid has been denoted ZV. Ionic exchange has been evidenced by ICP-AES analyses.

A promissing use of the new materials as molecular interfaces has been demonstated, exploiting the good conductivity and intercalation properties of VXG and BV, as well as, the ion exchange properties of ZV.

CAPÍTULO I

Introdução e Objetivos

Capítulo I

1.1 - INTRODUÇÃO:

O desenvolvimento de materiais nanocompósitos, isto é, compostos em que um sólido inorgânico é associado com espécies (orgânicas, metalorgânicas, íons ou complexos) interagindo a níveis moleculares [R 1,R 2], tem aberto caminhos para a preparação de novos materiais com características pré-determinadas [R 3,R 4]. Assim, os processos de intercalação, a adsorção das espécies na superfície de sólidos inorgânicos, ou a captura dessas espécies por sólidos inorgânicos via método sol-gel, constituem exemplos de procedimentos experimentais utilizados para obter dispersões bem controladas de espécie selecionadas, que conduzem a formação de materiais nanocompósitos estáveis.

Na incorporação das entidade, estas devem estar homogeneamente distribuídas nos sólidos, conferindo ao novo material uma reatividade particular ou um comportamento físico, de forma complementar ou então intensificar por via sinérgica, as propriedades do substrato inorgânico [R 5].

Assim, durante os últimos anos, pesquisadores de muitos campos científicos diferentes têm difundido a idéia de que a construção controlada de estruturas com aumento de complexidade não precisa necessariamente ser realizada a partir de átomos e moléculas como *building blocks* (blocos de montagem, tijolos), mas que isto pode ser baseado em entidades significantemente grandes [R 6]. Lehn e colaboradores introduziram o conceito de química Supramolecular [R 7,R 8], onde a supermolécula é normalmente descrita em termos da associação interunidades, como na interação de um substrato com o seu receptor, enquanto que Bard, focalizando mais as propriedades e performance dos materiais, desenvolveu a idéia de sistemas químicos integrados [R 9], fazendo uma analogia com os circuitos integrados de microeletrônica.

Esses enfoques tornam-se mais claros quando vistos como uma única idéia; ou seja, a formação de sistemas químicos com novas propriedades e pela utilização de *building blocks* pré-formados e pela sua conexão em nanoestruturas ordenadas. As dimensões dos sistemas químicos resultantes (e às vezes também do *building blocks*) são de 1-2 ordens de grandeza superiores aquelas dos compostos de massa molecular

baixa; em conformidade, este ramo da ciência tem sido descrito como a “nanoquímica” ou “química nanotecnológica”. Esses conhecimentos têm impulsionado o desenvolvimento de biosensores ou sensores químicos específicos com base no reconhecimento molecular [R 10], e o desenvolvimento da eletrônica molecular [R 11]. O desempenho das supermoléculas dependerá, entre outros fatores, da natureza das espécies associadas, do tipo de interação e da disposição das mesmas na estrutura organizada. Por isso, os trabalhos com supermoléculas têm sido conduzidos numa concepção mais ampla, muitas vezes ao nível de engenharia molecular [R 12].

Deste modo, o desenvolvimento de interfaces [R 13] para a ligação das moléculas ou supermoléculas com superfícies condutoras passa a ser um assunto de grande relevância, principalmente quando se tem em vista aplicações nanotecnológicas, como na eletrônica molecular. A interface transdutora permitirá que o sinal produzido pelos sistemas moleculares, em resposta a um estímulo ou substrato específico, seja captado por componentes eletrônicos não muito diferentes dos convencionais, visto que os dispositivos finais sempre serão dimensionados numa escala macroscópica, por razões de ordem prática.

I.1.A - Reconhecimento Molecular em Sólidos Lamelares e Filmes Finos:

Reconhecimento molecular define a seletiva, e não-covalente, ligação de um molécula ou íon com um hospedeiro complementar. Tais associações entre moléculas estão presentes em biologia e incluem a função vital de catálise, imuno resposta, transcrição, replicação e comunicação bioquímica. Eles também encontram-se no centro de algumas tecnologias, incluindo sensores químicos e catálise [R 14].

Na luz do reconhecimento molecular, que tem um lugar importante e seguro na química, o *design* e a descoberta de um melhor hospedeiro permanece um valioso desafio. Historicamente, estas descobertas têm sido feitas por químicos orgânicos, que exploram os princípios da química *host-guest* (hospede-hospedeiro) e têm sintetizado uma variedade de hospedeiros com alta afinidade e seletividade [R 7.R 8]. Porém têm sido descrito, que o reconhecimento molecular não é o bastante [R 15-R 17]. Para ser útil, as interações *host-guest* deve agir em conjunto com outros processos. Em sensores químicos, por exemplo, o evento de ligação deve ser acoplado ao mecanismo de transdução de sinal [R 18]. Algumas vezes isto pode conseguido, utilizando uma

molécula hospede pequena e solúvel, como no caso de quimio-sensores fluorescentes [R 19].

Muitas vezes, algumas classes de suportes macromoleculares - uma membrana, um polímero condutor - são necessárias para permitir que o evento de ligação seja detectado no ambiente externo. Considerações similares são aplicados no *design* de catalisadores supramoleculares, em que a associação molecular deve ocorrer próximo de um centro catalítico, ou no caso de reações bimoleculares, de tal maneira que sincronize a ação dos reagentes moleculares [R 4,R 20]. Os sólidos em geral apresentam maiores oportunidades para transdução de sinais e catálises que as moléculas orgânicas individuais em solução. Porém, a tarefa dura é preparar sólidos com especificidade molecular.

I.1.B - Materiais Sol-Gel em Eletroquímica:

O processo *sol-gel* tem gradualmente atraído a atenção da comunidade eletroquímica como uma maneira versátil de preparação de eletrodos modificados e eletrólitos sólidos. Os materiais sol-gel têm sido muito úteis na eletroquímica, e avanços têm sido conseguido em vários campos, como: eletrodos modificados, eletrólitos sólidos, dispositivos eletrocrômicos e coberturas de proteção anti-corrosão.

A terminologia sol-gel é utilizada para descrever uma ampla classe de processos em que uma fase sólida é formada a partir da gelatinização de uma suspensão coloidal (sol). Secagem do gel a temperatura ambiente, pode conduzir ao estado gel seco (dry gel), ou o termo mais comumente utilizado *xerogel*, e um subsequente tratamento térmico pode ser utilizado para remover os resíduos orgânicos, estabilizar o gel, densifica-lo ou introduzir cristalinidade [R 21,R 22]. A terminologia, que inicialmente foi reservada para a produção de óxidos metálicos e semimetálicos, foi gradualmente estendida para incluir a preparação de híbridos orgânicos-inorgânicos [R 23,R 24], e ocasionalmente é utilizada para descrever a produção de polímeros orgânicos puros, por exemplo, o processo de policondensação de resorcinol-formamida [R 25].

O primeiro registro de processo sol-gel é atribuído a J. Ebelmen, um cientista francês que descreveu por volta de 1846 a síntese do silicato monolítico de um precursor tetraetoxissilano, feito de tetraclorossilano e etanol [R 26]. Em 1885 outro

cientista francês, A. Ditte, descreveu um processo sol-gel para a formação do pentóxido de vanádio [R 27].

Desde 1980, a tecnologia sol-gel têm atraído a atenção da comunidade eletroquímica. Inicialmente, os eletroquímicos tiveram interesse na tecnologia sol-gel como um método conveniente para misturar intimamente diferentes óxidos metálicos para a produção de materiais cristalinos. Em muitos casos, xerogéis obtidos de precursores dissolvidos podem ser sinterizados à baixa temperatura em comparação aos métodos convencionais, iniciado da mistura de pó. Este foi o motivo para a síntese do derivado sol-gel *nasicons* (**sodium super ion conductors**), que foi primeiro reportado por Quon e colaboradores em 1980 [R 28].

Em 1984 Livage e colaboradores [R 29], sintetizaram o sol-gel de óxido de tungstênio para aplicações eletrocromicas, e em 1986 Yoko e colaboradores [R 30], introduziram os eletrodos derivados do sol-gel de dióxido de titânio usado na cisão fotoeletroquímica da água. Isto ocorreu quase 2 décadas após a primeira publicação em fotoeletroquímica semicondutora [R 31].

Com o passar das décadas os materiais sol-gel amorfos tornaram-se mais atraentes para a comunidade eletroquímica. Xerogéis, aerogéis e géis hidratados têm tido suas aplicações concretizadas. Agora é bem aceito que materiais amorfos funcionem melhor que suas contrapartes cristalinas em algumas aplicações, especialmente aquelas que requerem rápida difusão, tais como baterias de intercalação de lítio [R 32,R 33], eletrodos supercapacitores [R 34] e eletrólitos sólidos [R 35]. Paralelamente, os híbridos orgânicos-inorgânicos têm emergido como materiais de eletrodos e eletrólitos versáteis [R 32].

Murray e colaboradores [R 36] foram os primeiros a aplicarem os filmes redox modificados baseados em siloxano (*cross-linked*) em silício, platina e outros eletrodos metálicos. Monocamadas e filmes finos baseados em tricloro- ou trimetóxi-aminosilanos foram primeiro preparadas, e espécies redox foram então ancoradas nessas camadas. Embora a intenção original era a de modificar o eletrodo com uma monocamada de modificadores redox, uma cobertura fina de polímero (*cross-linked*) foi várias vezes observada [R 36,R 37]. Mais tarde, Wrighton e colaboradores aplicaram modificadores cloro- ou etoxisililferroceno em metais inertes e semicondutores tipo-n [R 38]. Desde então, é provável que formação de filme nos estudos de Wrighton e Murray tenha sido precedido pela policondensação e formação sol. Assim, estes estudos podem ser

considerados como as primeiras investigações eletroquímicas de materiais derivados de sol-gel, embora a terminologia sol-gel nunca tenha sido mencionada nesses estudos.

I.1.B.1 - Géis de Óxidos Metálicos:

Óxido de tungstênio, pentóxido de vanádio, óxido de manganês e muitos outros óxidos de metais de transição exibem múltiplos estados de oxidação, e sua estrutura é sensível ao estado redox e ao pH. A composição de seus precursores também são sensíveis a esses parâmetros, que podem ser manipulados para controlar a formação e a gelatinização do sol [R 39,R 40]. Redução e oxidação eletroquímica podem causar coloração/descoloração (isto é eletrocromismo) de alguns óxidos e podem acomodar a inserção redutiva de lítio e outras moléculas. Estes materiais são utilizados em dispositivos eletrocromáticos e em aplicações de baterias. Um importante sub-grupo são os óxidos semicondutores do tipo-n (por exemplo, ZnO, BaTiO₃ e TiO₂) que são extensamente utilizados para fotosensibilização em células fotovoltaicas e em outras aplicações fotoeletroquímicas.

Compostos orgânicos podem ser incorporados em materiais sol-gel pela mistura com a solução sol-gel inicial [R 24]. Esta técnica não é limitada aos silicatos e pode facilmente ser realizada com outros géis. Isto é útil para o encapsulamento de catalisadores de tamanho grande ou modificadores de eletrodo, porém, isto tem sucesso limitado somente no encapsulamento de mediadores de carga.

I.1.C - Xerogel de Pentóxido de Vanádio Hidratado:

I.1.C.1 - Condensação do Ácido Vanádico:

Géis de óxido de vanádio podem ser facilmente preparados a partir de soluções aquosas de vanadatos precursores, $[H_nVO_4]^{(3-n)-}$. Espécies altamente condensadas tal como gel ou precipitados podem ser formados de precursores neutros, H₃VO₄, por outro lado repulsão eletrostática poderá evitar a condensação conduzindo a formação de polivanadatos [R 41]. Acidificação pode ser realizada através de uma resina de troca

protônica levando ao ácido vanádico (H_3VO_4), em que o V(V) é tetra coordenado. Em instantes, a solução torna-se amarela, devido ao aumento da coordenação do V(V) de 4 para 6 [R 33,R 42]. A expansão de coordenação ocorre via a adição nucleofílica de duas moléculas de água. Na espécie hexacoordenada, $[\text{VO}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_2]^0$, uma molécula de água posiciona-se ao longo do eixo z oposto a dupla ligação V=O, e a segunda molécula posiciona-se no plano equatorial oposto ao grupo OH. Uma ligação V-OH₂ e três V-OH estão formando o plano, porém, as direções x e y não são equivalentes, Figura 1(A).

Figura 1: Esquema do processo de condensação e formação do gel de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e sua policondensação para formação das lamelas, conforme idealizado por Livage [R 33,R 42]. Em destaque mostra-se as ligações individuais em cada pirâmide do átomo de V central (esfera cheia) com os átomos de O (esfera vazada e rachurada).

Condensação, então, ocorre espontaneamente em pH por volta de 2. Reações de oxolação (pontes *ol* → **M-OH-M**) rápidas, ao longo da direção HO-V-OH₂ (eixo *b*), promove a formação de cadeias poliméricas pelo canto. Outras reações de oxolação (pontes *oxo* → **M-O-M**) lentas, ao longo da direção HO-V-OH (eixo *a*) conduzem à formação de cadeias duplas pela lateral, Figura 1(B), [R 42,R 43]. Então, um gel vermelho-escuro viscoso ou soluções coloidais são formadas após alguns dias. Xerogéis de V₂O₅.nH₂O (*n* ≈ 1,8) são obtidos após secagem desses géis em condições ambiente. Para concentrações de vanádio menor que 0,1 mol dm⁻³, uma solução viscosa é obtida, e é útil para preparação de filmes por *dip* ou *spin coating*, [R 33].

I.1.C.2 - Estrutura Lamelar do Xerogel:

Dois modelos de estrutura são propostos baseados em estudos desenvolvidos por dois grupos diferentes. O primeiro estudo estrutural foi realizado por Livage e colaboradores, que propuseram que a estrutura lamelar do V₂O₅ é essencialmente idêntica a do V₂O₅ cristalino. Apesar da série de discrepâncias entre as densidades calculadas e observadas, esse modelo têm sido aceito por muitos grupos, devido ao simples conceito de que moléculas de água estão justamente intercaladas entre as camadas do V₂O₅ cristalino. Contudo, Oka e colaboradores, realizaram análise pelo método de Rietveld de simulação de difração de raios-X e desenvolveram um novo modelo de estrutura, descrita como sendo constituída de duas camadas de V₂O₅ ligadas face-a-face pelos oxigênios axiais que apontam para as regiões interlamelares onde as moléculas de água estão intercaladas, Figura 2, [R 47].

De acordo com Livage [R 33,R 42], a condensação do ácido vanádico conduz à formação de espécies poliméricas tipo fitas simples, Figura 3(A). As fitas possuem em torno de 1000 nm de comprimento, 10 nm de largura e 1 nm de espessura [R 44], Figura 4. Quando depositado e secado em um substrato plano, géis ou sóis de V₂O₅.nH₂O, conduzem a fases ordenadas em que as fitas são empilhadas umas sobre as outras ao longo da direção *a* perpendicular ao substrato. Esta evidência fica clara pela difração de raios-X que mostram as harmônicas 00*l* típicas de um sólido de ordem monodimensional. O espaçamento basal entre as fitas de V₂O₅ aumenta quando a quantidade de água aumenta, por exemplo, *d* = 8,8 Å para *n* = 0,5 e *d* = 11,5 Å para *n* = 1,8. O

deslocamento $\Delta d \approx 2,8 \text{ \AA}$, corresponde a intercalação de uma camada de água entre as fitas [R 45].

A estrutura lamelar do gel de V_2O_5 , estudada pelo método de Rietveld a partir da série de reflexões $00l$ para as fases com $11,5$ e $8,7 \text{ \AA}$, apoia um segundo modelo de estrutura derivado dos mapas mono-dimensionais de Patterson. Este modelo é representado pelo empilhamento de $VO_{1,5}$, O e m camadas de H_2O para ambas as fases. A estrutura de camadas do V_2O_5 é do tipo fita dupla, $VO_{1,5}$ e O formam uma fita de $VO_{2,5}$, e duas fitas de $VO_{2,5}$ face-a-face em uma distância de $0,28 \text{ nm}$, formam a lamela de V_2O_5 , Figura 2. As águas intersticiais formam os arranjos bilamelares. Os mapas mono-dimensionais de Fourier foram obtidos a partir das intensidades observadas nas reflexões $00l$, e utilizando o parâmetro de fase determinado nos dados do cristal de V_2O_5 , que reproduziram bem as camadas de V_2O_5 em dupla fita em conjunto com os arranjos bilamelares de águas intersticiais. Assim, para Oka e colaboradores [R 46,R 47], que realizaram estes estudos, os géis de V_2O_5 podem ser agrupados como óxidos de vanádio lamelares com as camadas de V_2O_5 do tipo dupla fita, Figura 3(B).

Figura 2: Estrutura modelo para o gel de V_2O_5 . Onde: $\bigcirc$ representa os átomos de oxigênio, $\bullet$ os átomos de vanádio e O representa as moléculas de água, por Oka e colaboradores [R 46-R 47].

(A)

(B)

Figura 3: Modelo de estruturas proposto por: a) Livage e colaboradores (estrutura lamelar composta de fitas simples e ondulada de V_2O_5 [R 33,R 42]) e b) Oka e colaboradores (modelo bilamelar de fitas planas de V_2O_5 [R 46,R 47]).

Figura 4: Esquema do modelo lamelar proposto por Livage e colaboradores [R 42], com suas respectivas dimensões.

Assim, o gel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$, que é formado pelo processo sol-gel pode ser descrito de acordo com Livage [R 40]; como sendo: pentóxido de vanádio hidratado: $V_2O_5 \cdot nH_2O$, com $n = 1,1-2,2$; ou Ácido polivanádico: $H_xV_2O_7 \cdot nH_2O$, com $x \approx 0,4$. Estes materiais encontram-se em dispersões aquosa na forma bem ordenada de lâminas ou lamelas na fase coloidal, apresentando uma estrutura típica mono-dimensional observada pela harmônicas $00l$. Esta característica possibilita reações de inserção topotáticas e subsequente acomodação de íons e moléculas orgânicas no espaço interlamelar via uma variedade de mecanismos de intercalação: ligação de hidrogênio, protonação, transferência de carga, etc. Dessa interação é possível obter materiais potencialmente úteis em dispositivos eletrônicos, condutores e para processos de eletrocatalise [R 42,R 48]

O xerogel de V_2O_5 exibe ainda, um comportamento de semicondutor, devido à presença de pequenas quantidades de V^{4+} . A condutividade elétrica é intensificada pela presença do par V^{5+}/V^{4+} , que favorece a delocalização de elétrons nas fitas de V_2O_5 . Desta forma, os géis são condutores eletrônico e iônico. Essas propriedades têm sido

muito usada para preparar novos sistemas eletroativos baseados na intercalação de polímeros condutores no xerogel de V_2O_5 , levando a materiais com interessante propriedades para aplicações de baterias de estado sólido, dispositivos eletrocromicos, etc., [R 5]. Exibem ainda propriedades eletrônicas e eletroquímicas associadas com a ocorrência de interações de valência mista e transporte iônico, [R 48].

I.1.C.3 - Métodos de Preparação e Propriedades do Filme de VXG

O processo sol-gel tem sido exhaustivamente estudado durante a última década para a síntese de vidros e cerâmicas [R 21]. Isto tem mostrado que o processo oferece também muitas vantagens para a produção de materiais de eletrodos de intercalação [R 49], e filmes finos podem ser então ser depositados por técnicas como *spin-coating* ou *dip-coating* na superfície de vários substratos. Pois, a formação de óxidos metálicos a baixa temperatura conduz a uma nova fase metaestável ou a materiais altamente porosos que podem ser mais ativos que aqueles formados via reação de estado sólido usual.

Baseado na hidrólise e condensação de precursores moleculares, o processo sol-gel oferece novas rotas para a síntese à baixa temperatura de materiais óxidos. Dois processos químicos são frequentemente utilizados, dependendo da natureza do precursor molecular: **a rota inorgânica** com sais metálicos em soluções aquosa e **a rota metal-orgânica** com alcóxidos metálicos em solventes orgânicos. Em ambos os casos, a reação se inicia via hidrólise a fim de obter grupos M-OH reativos. Esta reação pode ser realizada simplesmente pela adição de água em um alcóxido ou pela mudança de pH de um solução aquosa. A condensação que ocorre conduz a formação de ligações metal-oxigênio-metal (M-O-M), [R 42]. Espécies mais e mais condensadas, então, são formadas na solução conduzindo a oligômeros, oxopolímeros, colóides, géis ou precipitados. Oxopolímeros e partículas coloidais formam os sóis que podem ser modelados, gelatinizados, secados e densificados a fim de se obter pós, filmes, fibras ou vidros monolíticos [R 50].

Porém, o que se discute, é como a química sol-gel pode ser usada para moldar as propriedades dos xerogéis de metal de transição a fim de construir dispositivos micro-iônicos. Géis de óxido de vanádio, $V_2O_5 \cdot nH_2O$, tem sido escolhido como um exemplo típico, por serem considerados candidatos promissores como cátodos reversíveis para baterias de lítio e dispositivos eletrocromicos [R 40].

Materiais obtidos a partir destes géis são muito diferentes dos sólidos obtidos pelas reações no estado sólido. Pentóxido de vanádio é normalmente formado pela decomposição térmica de vanadatos de amônia NH_4VO_3 . E assim não é solúvel em água e não forma nenhum composto hidratado, enquanto que, via processo sol-gel são formado géis de pentóxido de vanádio hidratado. Estes géis são atualmente descritos como materiais nanocompósitos constituídos de uma fase líquida (moléculas de água) encapsuladas no interior de uma rede de óxidos. Devido as fortes interações na interface óxido/água, tais géis (ou soluções coloidais) comportam-se como sistemas monofásicos.

Dissociação ácida de moléculas de água ocorre na interface $\text{V}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}$ conduzindo a formação de espécies H_3O^+ . O óxido de vanádio hidratado então comporta-se como ácido polivanádico, $\text{H}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sendo $x \approx 0,3$, exibindo uma rápida condução protônica via um mecanismo de transporte. A condutividade a.c. dos filmes de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ aumenta com a quantidade de água, isto é, com a pressão da água ($\sigma_{300} \approx 5 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ para $n = 0,5$ e $\sigma_{300} \approx 3 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ para $n = 1,6$, um aumento de ~ 600 vezes). Sensores de umidade tem sido desenvolvidos em função desta propriedade vantajosa. Eles são preparados baseados em géis inorgânicos de V_2O_5 misturado com polímeros orgânicos (por exemplo, hidróxi propil metil celulose). A impedância destes filmes híbridos diminui em 2 ordens de grandeza quando a umidade relativa aumenta de 80% para 97% [R 51].

Íons V^{5+} são pouco reduzidos quando a solução de vanadato passa pela resina de troca iônica, desta forma os xerogéis de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ são compostos de valência mista. Eles exibem condução eletrônica resultante do salto (*hopping*) de elétrons desemparelhados entre os íons V^{4+} e V^{5+} . E a condutividade elétrica aumenta com a quantidade de V^{4+} ($\sigma_{300} \approx 4 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ para $\text{V}^{4+} = 1\%$ e $\sigma_{300} \approx 2 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ para $\text{V}^{4+} = 10\%$, um aumento de mais de 50 vezes). Coberturas anti-estáticas baseadas em géis de pentóxido de vanádio têm sido patenteadas pela indústria fotográfica [R 52]. Géis de óxido de vanádio dopado com glucose oxidase têm sido utilizado para montar biosensores amperométricos, e a alta condutividade elétrica dos géis e sua habilidade em intercalar moléculas orgânicas torna-os especiais como matriz suporte para enzimas [R 53].

Os géis de óxidos tem uma estrutura micro porosa, e espécies iônicas podem difundir facilmente através dos poros de rede. Deste modo, o comportamento eletroquímico dos géis de vanádio como cátodo reversível para baterias de lítio é muito

diferente daqueles de óxido cristalino. A curva de descarga do V_2O_5 cristalino, por exemplo, exibe passos correspondentes a formação de diferentes fases de $Li_xV_2O_5$, Figura 5(a). Porém, apesar da sua estrutura lamelar, este óxido comporta-se como uma rede tridimensional muito mais que um hospedeiro de van der Waals, e inserção de lítio não é mais reversível quando $x = 1$.

Figura 5: Curva de descarga dos óxidos de vanádio, na célula $Li/LiClO_4$ -carbonato de propileno/ V_2O_5 , (a) V_2O_5 cristalino; (b) xerogel lamelar $V_2O_5.nH_2O$ obtido do ácido vanádico; (c) óxido amorfo dos alcóxidos. Por Livage [R 33].

A curva de descarga do gel de pentóxido de vanádio é muito diferente. Um patamar simples é observado por volta de 3,1 V, Figura 5(b). Um rendimento faradáico próximo de $1,8e/V_2O_5$ e um capacitivo próximo de $250 A h kg^{-1}$ são obtidos em 2 V correspondendo a redução de todo o V^{5+} em V^{4+} . Experimentos de ciclagem mostra uma boa reversibilidade e por volta de 70% da capacidade inicial é recuperada após 30 ciclos para uma densidade de corrente $j = 0,05 mA cm^{-2}$. Esta performance melhor do géis pode ser devido as fracas interações entre as camadas de V_2O_5 favorecendo a inserção de íons Li^+ entre as fitas, mais que nos canais do V_2O_5 cristalino [R 54]. Enquanto que, os óxidos amorfos derivados de vanádio alcóxidos apresentam uma curva de descarga com uma diminuição contínua, Figura 5(c). A voltagem em circuito aberto e a capacitiva são ligeiramente menores que aqueles do ácido polivanádico, o mínimo

durante a primeira descarga. Este fato pode ser devido a grande redução de V^V a V^{IV} durante a síntese [R 55].

Isto mostra, que a curva de descarga torna-se mais linear quando moléculas de água são removidas do xerogel, e a estrutura lamelar é perdida tornando o material amorfo [R 56].

I.1.D - Argilas, Zeólitas e Interfaces Eletroquímicas:

Engenharia molecular é uma área que está atingindo níveis altamente elaborados, onde se busca explorar o comportamento cooperativo de várias sub-unidades com uma montagem espacial controlada [R 57]. Enquanto que, a Química Bioinorgânica, que faz parte de uma variedade enorme de disciplinas, está agora tirando proveito do *design* de sistemas moleculares e maquinarias em nanoescala. De fato, estruturas bioinorgânicas podem motivar potencialmente estruturas e funções de metaloenzimas em termos de efeitos estéricos impostos pela construção inorgânica. O alvo de tais modelagens é mimetizar características e propriedades naturais, focalizando um número de questões para elucidar aspectos fundamentais de mecanismos de reatividade e/ou químicos [R 57].

O desejo em mimetizar sistemas enzimáticos tem induzido pesquisadores a sintetizar modelos de enzimas com sítios ativos, especialmente as enzimas monoxigenase da família do citocromo P-450 [R 58,R 59], como a porfirina, ftalocianina e base-Schiff [R 60,R 61]. Estudos comparativos de seletividade e estabilidade em ambos os modelos de sistemas sintético e natural, (ver estrutura da Figura 6), no caso de oxidação biomimética de hidrocarbonetos, conduz a conclusão que a seletividade origina-se dos efeitos estéricos impostos pelo ambiente do sítio ativo da enzima na aproximação do substrato [R 62,R 63,R 64], como também pela ligação específica no sítio ativo. Esforços tem sido feito para se mimetizar, em primeira aproximação, a cavidade da proteína de enzimas naturais, através do desenvolvimento de modelos porfirínicos sintéticos superestruturados com um ambiente estérico controlado, tal como as porfirinas na forma de cestas ou correntes [R 65].

Uma aproximação conceitual similar tem sido desenvolvida durante os últimos anos e é baseada na substituição da porção protéica da enzima natural por uma matriz mineral com armação seletiva na forma e tamanho, tipo argilas e zeólitas. Isto pode ser racionalizado se pensarmos que os materiais inorgânicos podem providenciar o melhor arranjo para os centros ativos cataliticamente e direcionar os substratos para estes centros [R 66,R 67,R 68], ilustração na Figura 7. Neste contexto, muitos trabalhos recentes têm envolvido o encapsulamento em zeólitas e a intercalação em argilas de complexos metálicos, tipo porfirinas, ftalocianinas e base-Schiff, como catalisadores de oxidação biomimético e portadores de oxigênio, chamados de *Enzimas Inorgânicas*.

Figura 6: Estruturas de vários modelos sintéticos do citocromo P-450: a) metal base-Schiff; b) metaloftalocianina e c) metaloporfirina, [R 57].

Figura 7: A) Modelo para mimetizar a porção protéica de enzimas naturais (p.e., o citocromo P450). B) Desenvolvimento de porfirinas sintéticas superestruturadas. C) Utilizando argilas ou zeólitas minerais para hospedar a enzima, [R 57].

I.1.D.1 - Argilas - Aspectos Gerais:

O termo argila ou argilas refere-se normalmente para as rochas que podem estar consolidadas ou não-consolidadas, ou a um grupo de minerais que apresentam propriedades em comum. Tradicionalmente argilas (rochas) são divididas em função de duas propriedades que são úteis tecnologicamente: **plasticidade e composição**. A plasticidade representa a propriedade da argila quando molhada de permitir deformações pela aplicação de pressão relativamente pequena, e manter a forma deformada após diminuição da pressão. Esta propriedade distingue a argila das rochas duras. Argilas são predominantemente compostas de filosilicatos hidratados, denominado de argilo minerais, e são silicatos hidratados de Al, Mg, K e Fe, e outros elementos menos abundantes. Argilo minerais são cristais extremamente finos ou partículas, muitas vezes coloidais em tamanho (1-100 nm) e usualmente laminados na forma. A porção mineral não argilosa das argilas pode consistir de outros minerais, porções de rochas e compostos orgânicos [R 70].

As partículas muito finas providenciam uma área superficial muito grande que são fisicamente adsorvedora e reativa quimicamente. Muitos cristais da argila mineral possuem um excesso de carga elétrica negativa devido a substituição interna por cátions de valência menor, e desse modo aumenta a reatividade interna em combinação química e troca de íon. Argilas, que podem servir como substratos absorvendo seletivamente e catalisando amino ácidos na origem da vida, aparentemente catalisam a formação de petróleo nas rochas [R 70]. Devido as argilas usualmente conterem mais de um mineral e as várias argilas minerais diferirem em propriedades químicas e físicas, o termo argila pode significar coisas completamente diferentes para os vários usuários de argilas. Considerando a visão do geólogo, argilas é um material no estado natural para formação do xisto, para o pedologista é um sistema dinâmico para suportar a vida vegetal, os ceramistas a vêem como um corpo para ser utilizado na preparação de materiais vitrificados, e para os químicos e tecnólogos as argilas são vistas como catalisadores, adsorventes, camadas ou fontes de compostos de alumínio ou lítio [R 70].

Argilas do tipo esmectitas são aluminosilicatos lamelares, coloidais, aquosos, e pertencem à classe dos filosilicatos [R 57]. Os argilo minerais conhecidas como esmectitas possuem uma combinação de propriedades de troca catiônica, de intercalação e entumescimento (ou expansão lamelar) que as tornam populares na química de

intercalação hóspede-hospedeiro (*host-guest*). Na Figura 8, está ilustrada esquematicamente o arranjo de oxigênios da argila esmectita mineral tipo montmorilonita, a argila mais comumente utilizada [R 70]. As camadas são formadas de planos de SiO_4 tetraédricos e AlO_6 octaédricos, com um plano de Al-octaédricos sanduichado entre dois planos de Si-octaédricos, com os átomos de oxigênio nos vértices dos tetraedros compartilhados pelos octaedros.

Na montmorilonita, a carga da lamela tem origem pela substituição de Al(III) por Mg(II) no octaedro. A deficiência de carga positiva é balanceada por cátions trocáveis (tipo Na^+ , K^+ , etc.) que ficam distribuídos sobre ambas as superfícies, interlamelar e externa da argila [R 57]. Devido a isto e por causa da camada de oxigênios estarem adjacentes, quando as camadas são empilhadas, a força de atração que mantêm essas camadas juntas é fraca, e cátions e moléculas polares podem entrar entre as camadas e causar expansão lamelar. Assim, as distâncias entre as camadas ou distância basal (também chamada de espaçamento C) depende diretamente do número de moléculas de água e de cátions intercalados nesse espaço, que pode ficar entre 20-50 Å quando hidratada e 12 Å quando seca. Sódio montmorilonita é uma esmectita em que sódio e moléculas de água estão no espaço interlamelar, e cálcio montmorilonita é a esmectita em que cálcio e água é que estão no espaço interlamelar.

Figura 8: Estrutura esquemática de uma esmectita argila mineral (tipo montmorilonita).

I.1.D.2 - Zeólitas - Aspectos Gerais:

As zeólitas são aluminosilicatos cristalinos com estrutura de gaiolas tetraédricas conectadas entre si, ver modelos na Figura 9, formando cavidades preenchidas por cátions grandes ou moléculas de água, ambos com movimentos considerados livres, conduzindo a troca iônica e desidratação reversível, [R 71-R 74].

Figura 9: Estruturas das zeólitas tipo: a) A; b) Y; c) ZSM-5 e d) modernite.

Essas cavidades são formadas de anéis de 4, 6, 8 ou 12 membros (Si-O ou Al-O) arranjados espacialmente, Figura 10. As gaiola primárias podem ser, dependendo do tipo: cúbicas, prismáticas, hexagonais e unidades sodalita (octaedros truncados). Cada unidade sodalita possui 24 átomos de Si ou Al e 36 átomos de oxigênio. Uma sodalita pode ter a fórmula ideal do tipo:

Desta forma a superposição de unidades sodalita X produz as zeólitas A e X e a superposição de unidades sodalita Y produz as do tipo Y. A Figura 11 apresenta a unidade sodalita e a sua combinação para formação das gaiolas, essas unidades sodalita podem se ligar entre si pelas faces quadradas ou hexagonais (tipo A ou X). Neste tipo de união permanece uma abertura (poro) de dimensões precisas e bem definidas, enquanto que no seu interior nota-se que todas as gaiolas são interconectadas entre si.

Assim, a composição química geral de uma zeólita é dada pela seguinte fórmula:

Onde: M, D e T são íons monovalente, divalente ou trivalente, respectivamente.

Esta fórmula é aplicada para uma cela unitária da estrutura da zeólita e a fração entre colchetes representa a composição da gaiola tetraédrica. A substituição de Si^{4+} por Al^{3+} na estrutura da zeólita é comum mas requer a presença de uma espécie carregada positivamente (um co-cátion ou cátion extra gaiola) para manter a neutralidade elétrica. Estas espécies catiônicas podem ser mono-, di- ou trivalentes. A substituição máxima de Si^{4+} por Al^{3+} ocorre na zeólita A e corresponde a uma razão Si/Al igual a 1. A classificação das zeólitas é feita baseada na relação Si/Al, [R 71-R 74].

Figura 10: Distribuição de tamanho de poro das zeólitas, destacando o tamanho dinâmico da espécie que pode entrar na gaiola da zeólita.

Os cátions extra-estrutural tem movimento considerado livre e permanecem nas faces das unidades sodalita, providenciando o isolamento eletrônico das zeólitas com uma condutividade do tipo iônico, concordante com a capacidade de troca iônica. O comportamento de troca de cátion depende fortemente da natureza das espécies trocáveis (tamanho e carga), tipo de zeólita (relação Si/Al e tamanho do poro) e condições experimentais (concentração e pH), e este fenômeno de troca iônica pode alterar o diâmetro do poro [R 71-R 74].

Os sufixos 3A, 4A, 5A ou 13X, significam que o diâmetro dos poros é cerca de 3, 4, 5 ou 13 Å, respectivamente. Dentro destes poros somente podem entrar moléculas cujo diâmetro for inferior a estes valores, as outras moléculas que não conseguem entrar, e portanto não são adsorvidas na superfície interna da gaiola, constituindo assim um princípio de separação por seletividade de forma e tamanho, conforme mostrado na Figura 12.

Figura 11: Estruturas da gaiola da zeólita A e das faujasitas (X e Y), resultando da interconexão de unidades tijolos (*building*), unidade sodalita, obtida de arranjos espaciais do tetraedro TO_4 ($\text{T} = \text{Si}$ ou Al). As esferas cheias ($\bullet$) representam os átomos T, e as esferas vazadas ($\circ$) representam átomos de oxigênio.

Figura 12: Estrutura da zeólita da família faujasita (FAU), simulando o efeito de seletividade (forma e tamanho) e adsorção de espécies na superfície dos poros.

I.1.D.3 – Implicações Analíticas Relacionadas aos Eletrodos Modificados com Argilas e Zeólitas:

Os aluminosilicatos tipo argilas e zeólitas, quando utilizados como interfaces eletroquímicas, oferecem um número de características químicas, físicas e estruturais de interesse no *design* de procedimentos experimentais, tais como:

- i - seletividade baseada na forma e tamanho das moléculas de interesse;
- ii - capacidade de troca iônica;
- iii – propriedades catalíticas inerentes, devido a forte natureza ácida.

Os eletrodos modificados com as argilas e zeólitas, em função dessas características, são muito aplicados em eletroanalítica para realizarem troca iônica, pré-concentrar analitos, seletividade por tamanho/forma/carga, reatividade de catálise assistida, ou pela combinação de algumas dessas características [R 71-R 74].

Na preparação desses eletrodos são utilizados vários métodos. sendo que a zeólita é que têm se utilizado de uma diversidade maior desses métodos, Tabela I:

Tabela I: Métodos de preparação de eletrodos modificados com zeólita:

membrana zeolítica	partículas de zeólita embebida em uma resina de epóxi.
zeólita/filme polimérico	partículas de zeólita dispersa em matriz orgânica (suspensão).
zeólita/pasta de carbono	partículas de zeólita dispersa em pasta de carbono convencional.
zeólita/compósito de carbono	partículas de zeólita e pó de carbono dispersos em um copolímero de estireno e divinilbenzeno.
zeólita Y	covalentemente ligado em eletrodo de óxido de estanho via ligações silano ou siloxano.
pastilha de zeólita	compressão mecânica de partículas de zeólitas (pura) ou com pó de carbono em eletrodos sólidos.
suspensão de zeólita contendo metais	partículas de metais estruturados nos poros da zeólita.

No caso dos eletrodos modificados com argilas, o método mais comum de preparação é através de uma suspensão coloidal de argilas, onde volumes da suspensão são adicionados sob a superfície do eletrodo polido e deixado para secar. formando um

filme. Em alguns casos é realizado um recobrimento polimérico para evitar a perda de material da superfície do eletrodo no momento de sua utilização [R 118]. Alguns dos métodos apresentados para as zeólitas são também aplicados para as argilas, tais como: argilas-filme polimérico; argilas-pasta de carbono; pastilha de argilas.

O emprego desses eletrodos modificados com argilas ou zeólitas são definidos de acordo com três aspectos:

- a) Pré-concentração – utilizando o próprio eletrodo modificado ou o pó, que é mantido na suspensão do analito por um determinado tempo;
- b) Incorporação eletroquímica – o eletrodo modificado é mantido sob um potencial redox fixo;
- c) Troca iônica – confinamento eletrostático durante a voltametria cíclica.

Nas determinações analíticas, esses eletrodos têm fornecido resultados expressivos em [R 71-R 74]:

- i – reconhecimento molecular: baseado no tamanho/forma/carga;
- ii – caracterização de transporte de carga e de massa: troca iônica, difusão (analitos e contra-íons), mecanismo de transferência de elétrons, e efeitos intrazeolíticos.
- iii – eletroanálises: amperometria (pré-concentração e detecção direta), potenciometria (membranas).
- iv – eletrocatalises: mediação entre troca de espécies, espécies encapsuladas, eletrólise por dispersão.
- v – baterias: como suporte de reagentes, acumuladores de carga

Desta forma, os eletrodos modificados com argilas e zeólitas oferecem propriedades atrativas e interessantes para investigações eletroquímicas, especialmente com relação a seletividade de carga e tamanho, e aplicações em determinações potenciométricas e amperométricas [R 72-R 74].

I.1.E - Eletrodos Modificados e o Desenvolvimento de Interfaces:

Comparado aos eletrodos convencionais, eletrodos modificados quimicamente oferecem uma vantagem bem reconhecida, especialmente no campo de eletrocatalises, eletroanálises e ciências de superfície [R 36,R 37,R 73]. Este interesse continuo em eletrodos quimicamente modificados provém da combinação vantajosa de técnicas eletroquímicas convencionais com a química, estrutura e outras propriedades específicas de modificadores lamelares. Avanços com superfícies de eletrodos modificados para eletroanálises foram conseguidas por Dong e Wang [R 80], Kalcher e colaboradores [R 81], que descreveram aplicações eletroanalíticas de eletrodos modificados com pasta de carbono. E Espenscheid e colaboradores [R 82], exploraram o uso de camadas poliméricas na melhoria da performance analítica de superfícies de eletrodos.

O uso de materiais inorgânicos como agentes modificantes representa outra parte proveitosa e promissora, como descrito por Cox e colaboradores [R 83] com relação a eletroanálises de eletrodos modificados com filmes inorgânicos. Isto é baseado na deposição física ou eletroquímica de um filme polimérico inorgânico na superfície, e co-deposição de partículas inorgânicas com um polímero ou a incorporação de materiais inorgânicos diretamente na matriz polimérica condutora, agindo assim como eletrodo de trabalho. As espécies inorgânicas mais comuns utilizadas na modificação de interfaces eletroquímicas incluem óxidos metálicos [R 5,R 33,R 39,R 95], Azul da Prússia e cianetos de metais de transição [R 83,R 84], ftalocianinas e porfirinas metálicas [R 60,R 61,R 83], sílica [R 85], fosfatos e fosfonatos [R 86], argilas [R 67,R 70,R 100,R 110] e zeólitas [R 71-R 74]. Entre estes, as zeólitas e as argilas, são as espécies que oferecem a mais completa faixa de propriedades interessantes e necessárias para a montagem de interfaces eletroquímicas, incluindo seletividade de forma, tamanho e carga, estabilidades físicas e químicas, alta capacidade de troca iônica num ambiente micro-estruturado e com caráter hidrofílico.

Assim, não satisfeitos com a superfície de eletrodos que passivamente recebem ou transferem elétrons, os químicos, nos últimos 15 anos têm direcionado esforços para o desenvolvimento de estruturas químicas modificadoras de superfícies de eletrodos, que redefinam o microambiente em que ocorrem as reações de transferência de elétrons[R 36,R 37]. A regra primária seguida na modificação de superfícies de eletrodos requer que a camada molecular mantenha sua natureza após sua imobilização

na superfície do eletrodo, chamada de reação topotática [R 2]. Assim, a camada molecular deve manter suas propriedades químicas, eletroquímicas, ópticas e físicas quando usada como modificadora de superfície [R 36,R 72].

Deste modo, num eletrodo modificado, a superfície do eletrodo é propositadamente alterada por adsorção, por recobrimento físico, ou pela ligação de espécies específicas. O resultado consiste em bloquear o acesso direto ao eletrodo, inibindo alguns processos do eletrodo e promovendo outros. A modificação pode, portanto, ser uma ajuda importante na obtenção de maior seletividade, e daí a sua importância em análise. Esta modificação pode ser feita em redes de microeletrodos para produzir sensores químicos específicos muito pequenos. Normalmente a camada de modificador é eletroativa, agindo como mediadora entre a solução e o eletrodo-substrato na transferência de elétrons, Figura 13 [R 88].

Figura 13: Funcionamento de um eletrodo de superfície modificada. A redução de Ox_2 a Red_2 fica inibida.

Há no entanto, vários métodos para a preparação dos diferentes tipos de eletrodos modificados:

1 - Modificação química (formação de ligações químicas): Uma espécie eletroativa é imobilizada na superfície do eletrodo por reação química. Normalmente é utilizado o fato do eletrodo estar coberto por grupos hidroxílicos devido a presença de oxigênio na atmosfera. Por exemplo, o processo de silanização é

onde X = OR ou Cl; o grupo silano reage então com as espécies de interesse. Estes métodos têm a tendência para produzir monocamadas, com a exceção da ligação química de polímeros, por exemplo, ferroceno polimerizado.

2 - Adsorção: Pode ser reversível ou irreversível. Este método tem sido usado particularmente na preparação de eletrodos modificados por polímeros. Uma solução de polímero é colocada sobre o eletrodo e o solvente evaporado ou o eletrodo é imerso numa solução de polímero. Também é possível a deposição direta da fase gasosa ou a pulverização. Exemplos interessantes, são os polímeros que permitem a passagem de carga através do filme como: a polivinilpiridina, o polivinilferroceno, as porfirinas e as ftalocianinas.

3 - Eletroadsorção: Adsorção efetuada com um potencial aplicado ao eletrodo. A quantidade depositada é uma função do tempo de deposição, sendo possível a formação de multicamadas. Por outro lado, aplicando um potencial, nas condições ideais e na presença de uma molécula polimerizável, pode-se produzir radicais, iniciando a polimerização e a subsequente modificação do eletrodo. Exemplos destes monômeros de polímeros condutores são; pirrol, N-fenilpirrol e N-metilpirrol, anilina e tiofeno.

4 - Plasma: Um plasma é utilizado para limpar a superfície do eletrodo, deixando átomos não ligados na superfície e, conseqüentemente uma superfície ativada. O carbono é muito utilizado porque a subsequente exposição a aminas ou a etenos, por exemplo, resulta na formação de ligações químicas. A descarga do plasma na presença de monômeros radicais em solução, conduz à formação de polímero na superfície, sendo equivalente a ativação química.

A caracterização de eletrodos modificados pode ser efetuada por métodos eletroquímicos, espectroscópicos e microscópicos. Dos métodos eletroquímicos destacam-se a voltametria cíclica (VC), a cronocoulometria e a impedância, que juntos

permitem determinar o número de centros redox, a condutividade do filme, a cinética dos processos do eletrodo, etc.

Os eletrodos modificados frequentemente dão origem a correntes que são mais elevadas do que na ausência do modificador. Às vezes, ao colocar o eletrodo modificado numa solução contendo apenas o eletrólito suporte, observa-se as características voltamétricas das espécies imobilizadas. Este fato é extremamente útil para diversas aplicações como, por exemplo, em eletroanálise. As aplicações são variadas, vão desde catálise de reações orgânicas e inorgânicas até à transferência eletrônica de e para moléculas de interesse biológico.

Por exemplo, demonstrou-se que o rutênio(IV) imobilizado dentro de polivinilpiridina catalisa oxidações orgânicas como do propanol-2 para acetona [R 91]. A eletroredução do oxigênio é catalisada por metaloporfirinas e metaloftalocianinas [R 92,R 95]. Porém, o desenvolvimento da eletroquímica das proteínas e das enzimas foi impedido pela forte atração destes compostos pela superfície do eletrodo causando o envenenamento deste e, adicionalmente, no caso das enzimas, pela sua degradação pelo material do eletrodo. Um mediador facilita a transferência de elétrons e minimiza os efeitos de atração e repulsão entre moléculas biológicas e o eletrodo. No entanto, uma escolha cuidadosa pode conduzir ao desenvolvimento de procedimentos que não requerem mediador e permitem a imobilização direta.

Em casos específicos, pode ser feita a mobilização do interior em vez da superfície do eletrodo, como nos eletrodos de pasta de carbono [R 81]. Neste caso, o modo de ação é, ou por catálise da reação do analíto, ou por pré-concentração do analíto na superfície antes da determinação.

I.1.F - Modelo Multilamelar para Estudo de Eletrodos redox Modificados:

Eletrodos redox modificados, são preparados pela fixação ou junção de sistemas redox ($\text{Ox} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Red}$) na superfície de um material condutor. Para isso, três métodos são frequentemente utilizados: adsorção irreversível (forte); ligação química ou revestimento por um polímero.

Adsorção irreversível ou ligação química resulta em revestimento de mono- ou sub-camadas; ou seja, todas as moléculas estão situadas na mesma distância da superfície, assim a teoria desenvolvida para adsorção de (sub)monocamadas de Ox (oxidado) ou Red (reduzido) pode ser aplicado [R 75-R 77].

Porém, a situação torna-se mais complexa quando todas as moléculas não estão na mesma distância da superfície, como no caso onde mais de uma camada de moléculas são adsorvidas, ou quando o eletrodo é recoberto por um polímero; onde a maioria dos centros eletroativos não estão na mesma distância de contato da superfície do eletrodo. Esse tipo de eletrodo é designado de eletrodo redox modificado de espaço distribuído (SDRME – space distributed redox modified electrodes). E a teoria desenvolvida para adsorção de (sub)monocamadas não é aplicável a priori para multicamadas, no entanto Laviron descreve um modelo e sua formulação matemática para um estudo semi-quantitativo para esses eletrodos redox modificados [R 78,R 79].

No modelo, Laviron considera que os centros eletroativos são distribuídos em uma camada de espessura l , limitado de um lado pelo eletrodo e por outro lado pela solução, que pode ser dividida em sub-camadas p conforme Figura 14.

Figura 14: Modelo de multicamadas, por Laviron [R 77].

A espessura de uma sub-camada é $\varepsilon = l/p$. Em cada sub-camada assume-se que a concentração de Ox é maior que de Red e são constantes, podendo assim designar as suas respectivas concentrações por $\omega_1, \dots, \omega_p$ (Ox) e $\rho_1, \dots, \rho_p$ (Red).

Diversas condições podem ser propostas, dependendo das situações experimentais envolvidas. Normalmente, são consideradas as seguintes propostas:

- (i) A camada é homogênea e os centros eletroativos estão igualmente distribuídos ao longo desta;
- (ii) O transporte dos contra íons na camada é muito mais rápido que a transferência de elétrons;
- (iii) Do mesmo modo, o deslocamento eventual de moléculas do solvente não deve ser um fator limitante;
- (iv) Assim, não há forças de interações entre os centros eletroativos.

Deste modo considera-se que, na primeira camada, a reação eletroquímica ($\text{Ox}_1 + \text{ne}^- \leftrightarrow \text{Red}_1$) dá lugar a reação homogênea de transferência de elétrons ($\text{Ox}_2 + \text{Red}_1 \leftrightarrow \text{Ox}_1 + \text{Red}_2$). Nas camadas seguintes, teremos as respectivas reações:

2ª camada	$\text{Ox}_2 + \text{Red}_1 \leftrightarrow \text{Ox}_1 + \text{Red}_2$
	$\text{Ox}_3 + \text{Red}_2 \leftrightarrow \text{Ox}_2 + \text{Red}_3$
3ª camada	$\text{Ox}_3 + \text{Red}_2 \leftrightarrow \text{Ox}_2 + \text{Red}_3$
	$\text{Ox}_4 + \text{Red}_3 \leftrightarrow \text{Ox}_3 + \text{Red}_4$
p-1ª camada	$\text{Ox}_{p-1} + \text{Red}_{p-2} \leftrightarrow \text{Ox}_{p-2} + \text{Red}_{p-1}$
	$\text{Ox}_p + \text{Red}_{p-1} \leftrightarrow \text{Ox}_{p-1} + \text{Red}_p$
camada p	$\text{Ox}_p + \text{Red}_{p-1} \leftrightarrow \text{Ox}_{p-1} + \text{Red}_p$

Assim, são necessárias as equações $2p + 2$ para determinar as quantidades desconhecidas $\omega_1, \rho_1, \dots, \omega_p, \rho_p$, corrente (i) e o potencial (E).

A soma das concentrações em tais camadas é constante e igual a concentração c_s dos centros eletroativos, que leva a equação de p :

$$\omega_1 + \rho_1 = \omega_2 + \rho_2 = \dots = \omega_p + \rho_p = c_s$$

1.2 - OBJETIVOS:

O objetivo geral do presente trabalho é o desenvolvimento de interfaces moleculares e a modificação de eletrodos. Esse desenvolvimento se dará pela utilização da suspensão coloidal de VXG ($V_2O_5 \cdot nH_2O$) e dos compostos resultantes da interação dessa suspensão com os aluminosilicatos, argila bentonita e zeólita 13X.

Após a modificação do eletrodo e a realização de um estudo do comportamento eletroquímico das interfaces, será explorado a possibilidade de realização de intercalação eletroquímica de espécies moleculares eletroativas a partir de soluções em meio orgânico, tais como: ferroceno; complexos polimínicos de ferro, cluster trigonal de acetato de rutênio, manganês-porfirina com quatro clusters associados; buscando avaliar o procedimento de intercalação em função do aumento da complexidade das espécies. Eventualmente, será utilizada a espécie iônica hexaamim rutênio(III) para procedimentos em meio aquoso.

Sendo possível a intercalação eletroquímica, devemos realizar testes visando avaliar a estabilidade eletroquímica do sistema interface/espécie eletroativa, bem como uma possível utilização deste sistema como sensores ou biosensores com base no reconhecimento e/ou seletividade molecular.

Assim, nessa tese serão apresentados e discutidos os resultados obtidos através da caracterização estrutural e morfológica dos compostos resultantes da interação do VXG com os aluminosilicatos, bem como de medidas eletroquímicas e espectroeletroquímicas para os modificadores de interfaces e dos sistemas interfaces/espécies eletroativas.

1.3 – JUSTIFICATIVAS dos TRABALHOS DESENVOLVIDOS:

O presente trabalho foi desenvolvido no sentido de dar continuidade aos estudos realizados com a matriz lamelar de pentóxido de vanádio(V) hidratado (VXG), $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Os trabalhos com essa matriz foram inicialmente desenvolvidos no grupo por Oliveira, em sua tese de doutoramento [R 94], e prosseguidos durante o desenvolvimento da minha dissertação de mestrado [R 96].

O tema principal apresentado neste trabalho, é voltado para o desenvolvimento de interfaces moleculares e a modificação de eletrodos. A partir da suspensão do gel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$, foram gerados filmes lamelares de VXG sobre a superfície do eletrodo de trabalho. Inicialmente, os filmes lamelares de VXG consistem de regiões heterogêneas, que podem ser diferenciadas espectroeletroquimicamente. Em seguida, experimentos eletroquímicos mostraram que o filme quando submetido a um número sucessivos de ciclos voltamétricos (~50 ciclos) atingem uma condição eletroquímica estacionária, e sofre um colapso formando uma estrutura tipo banda uniforme única.

A caracterização do comportamento eletroquímico e eletrônico do filme de VXG, mostrou a possibilidade de realização da intercalação de espécies eletroativas via eletroquímica. Esta possibilidade é devida, entre outras, a capacidade de troca iônica e migração de íons na matriz de VXG, que manteve sua estrutura lamelar. Para tanto, utilizamos como espécie eletroativa o ferroceno, complexos polimínicos de ferro, um cluster trigonal de acetato de rutênio e uma manganês-porfirina com quatro clusters associados. Todos os ensaios eletroquímicos apresentaram resultados expressivos, evidenciados pela intensificação de sinal eletroquímico devido a concentração das espécies na superfície do eletrodo modificado.

Em paralelo, realizamos dois trabalhos de interação do VXG com aluminossilicatos. Primeiro, interagimos o VXG com uma argila lamelar, a bentonita, formando um xerogel floculoso verde em solução aquosa. A evidência mais forte dessa interação foi obtido pelo espectro de FTIR, em função do surgimento de um forte pico em 835 cm^{-1} , atribuído como um novo estiramento V-O-Si. A composição do compósito verde depende da quantidade relativa de bentonita e VXG utilizado na síntese, e pode ser expresso por uma fórmula química aproximada $Al_2O_3Si_4O_8 \cdot x(V_2O_5) \cdot y(H_2O)$, sendo $x = 1,4-3,9$ e $y = 5-11$. O compósito misto BV exibe estrutura lamelar, com uma distância basal média de $13,0\text{ Å}$. O modelo estrutural proposto, envolve a interação

direta de VXG com as partículas de bentonita, levando ao recobrimento das superfícies do silicato exposto, e promovendo a formação de agregados fortemente aderentes com aspecto de nódulos interconectados.

A segunda interação do VXG foi com a zeólita 13X. Essa interação resultou num sólido amarelo devido a troca de íons Na^+ pelo grupo VO^{3+} , que denominamos de sólido ZV. A evidência mais forte dessa troca iônica foi obtido pela análise de ICP-AES, que determinou a presença de uma quantidade grande de íons Na^+ na solução sobrenadante, aproximadamente 225 mg/L contra 28 e 25,4 mg/L das soluções de VXG e zeólita 13X, respectivamente. Em contrapartida, a análise espectrofotométrica determinou a presença de V(V) no sólido ZV em torno de 2,5%, o que nos deu uma relação de troca em torno de 3 íons Na^+ para cada V(V).

Eletroquimicamente, os dois materiais, compósito BV e o sólido ZV, constituem materiais eletroquímicos muito atraentes, pois combinam a boa condutividade dos filmes de VXG com as propriedades de troca iônica e de intercalação das argilas lamelares. Devido a sua baixa solubilidade em água, o uso destes como interface molecular se torna vantajoso por não necessitar de um recobrimento com polímeros estabilizantes específicos (p.ex., Nafion), tornando as condições de trabalho com o eletrodo muito boas, além de proporcionar um efeito de intensificação da resposta eletroquímica.

As características eletrônicas e estruturais dos compósitos BV e ZV suportam um número grande de aplicações em eletroquímica e na química de intercalação, apenas parcialmente exploradas nesta tese, em função dos objetivos e da limitação de tempo.

CAPÍTULO II

Parte Experimental

Capítulo II

PARTE EXPERIMENTAL

Todos os solventes e reagentes de origem comercial, foram utilizados como recebidos, pois eram de grau analítico, salvo quando mencionado o contrário. A água utilizada foi destilada e desionizada (nanopura).

II.1 - Materiais e Reagentes:

- ⇒ Metavanadato de sódio P.A (Alfa Inorganics)
- ⇒ Resina DOWEX 50 W-X4, catiônica forte (J.T.Baker Chemical)
- ⇒ Ácido Clorídrico (Merck)
- ⇒ Cloreto de Lítio P.A. (Merck)
- ⇒ Perclorato de Lítio P.A. (Merck)
- ⇒ Gases inertes: Argônio (Ar) ou Nitrogênio (N) - (ambos da White Martins)
- ⇒ Bentonita (Sigma)
- ⇒ Zeólita 13X (Linde)
- ⇒ *Ferroceno - Fc
- ⇒ *Cluster trigonal de acetato de rutênio
- ⇒ *Complexos poliimínicos de ferro(II): $[\text{FeDacpy}_2\text{Me}_4]$ e $[\text{Fe}(\text{Tim})(\text{CH}_3\text{CN})_2]$.
- ⇒ *Cloreto de hexaamin rutênio(III)
- ⇒ *Meso-tetrapiridilporfirina com quatro grupos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{MeOH})_3]$ associados, com M = Manganês (Mn).

*Compostos sintetizados por membros do nosso laboratório.

II.2 - Sínteses:

II.2.a - VXG - Xerogel de Pentóxido de Vanádio Hidratado ($V_2O_5 \cdot nH_2O$):

O preparo da suspensão de VXG foi realizado de acordo com o descrito na literatura [R 42,R 93] e devidamente adaptado pelo grupo [R 94-R 96].

Uma solução de metavanadato de sódio ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) foi percolada em uma coluna com resina de troca iônica na forma ácida, resina DOWEX 50 W-X4, catiônica forte. A resina foi condicionada na forma ácida passando-se uma solução de ácido clorídrico ($1,0 \text{ mol dm}^{-3}$), sendo o excesso de ácido eliminado lavando-se a coluna com água desionizada.

A solução alaranjada de ácido polivanádico, recém-preparada, polimeriza-se por um processo auto-catalítico gerando, após uma semana de repouso à temperatura ambiente, uma suspensão vermelho-escura do gel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (R 93-R 96). Esta suspensão é utilizada para preparar o *xerogel*¹ de pentóxido de vanádio(V) por evaporação do solvente [R 45,R 93].

Várias determinações por análise gravimétrica tem demonstrado uma variação na quantidade de água na matriz de vanádio, relacionada com fatores tais como: temperatura ambiente, umidade relativa, e velocidade de evaporação do solvente no processo de formação do filme lamelar. Assim a melhor maneira de expressar a formulação das matrizes de pentóxido de vanádio hidratado é $V_2O_5 \cdot nH_2O$, podendo n variar entre 1,5 a 2,5 moléculas de água [R 42,R 93-R 96].

II.2.b - BV - Óxido Misto de Bentonita-VXG:

Preparou-se uma suspensão de 2 % da bentonita (m/V), que foi deixada agitando por uma semana para ocorrer uma total hidratação e dispersão das partículas. No momento do preparo, foi deixada em repouso por uma hora para que ocorresse a decantação das partículas maiores. Da suspensão em repouso, foi retirado alíquotas de

¹ Xerogel - é descrito como sendo o sólido formado a partir da evaporação do solvente a temperatura ambiente do gel precursor [R 21, R 22].

20 mL, às quais foram adicionadas lentamente e sob agitação constante, volumes da suspensão de VXG, nas proporções conforme apresentada na Tabela II. Durante a adição do VXG observamos que a suspensão turva e leitosa da bentonita mudava de cor, inicialmente amarelada até no final da adição do VXG, quando ficou esverdeada, evidenciando a formação de um precipitado floculoso. A mistura foi cuidadosamente decantada para remover as partículas de bentonita coloidais e o excesso de ácido polivanádico. A suspensão gelatinosa foi dispersa em água, a qual foi trocada várias vezes até se obter um sobrenadante limpo e incolor.

O xerogel misto de bentonita/ V_2O_5 esverdeado, que denominamos de BV, foi mantido em suspensão aquosa. Após 24 horas não exibiu qualquer evidência de decomposição. A suspensão manteve-se nesta condição mesmo após meses. Mantido em suspensão aquosa o material tem sido prático para formar filmes, o que é conseguido pela transferência de pequenos volumes da suspensão para a superfície do eletrodo e deixado até a evaporação total do solvente. Para a caracterização, parte do sólido foi coletado em funil de placa porosa fina, e mantido seco em ampolas fechadas na temperatura ambiente. O rendimento estimado por análise de ICP-AES do vanádio no sobrenadante e nas amostras sólidas, foram em torno de 10-15%, outros detalhes discutiremos mais adiante.

Tabela II: Relações molares utilizadas na preparação do BV:

Nome	Relação molar inicial ^a bentonita/ V_2O_5
BV-1	8
BV-2	4
BV-3	2,5
BV-4	2,0
BV-5	1,5
BV-6	1,0

^a relação molar de bentonita/ V_2O_5 utilizado nas sínteses; determinada com base na massa residual de 1 ml de cada uma das suspensões secadas a 100°C por 1 hora.

II.2.c - ZV - Zeólita13X modificada com VXG:

Para a obtenção do sólido ZV, adotamos o mesmo procedimento realizado para a obtenção do BV. Ou seja, preparamos uma suspensão de 1 % da zeólita13X (m/V), que foi deixada agitando por 24 horas para ocorrer uma total hidratação e dispersão das partículas. Ao volume total da suspensão da zeólita13X foram adicionadas lentamente e sob agitação constante, volumes da suspensão de VXG, numa relação de 25 mL para cada 100 mL de suspensão de zeólita13X. Após a adição total do VXG, a suspensão foi mantida sob agitação por 24 horas, em seguida o sólido amarelo foi filtrado e lavado várias vezes com água para retirar o excesso de ácido polivanádico. O material foi então secado a temperatura ambiente e mantido na forma de pó em ampola fechada.

A quantidade estimada por análise espectrofotométrica de vanádio presente no sólido ZV e a quantidade de íon sódio (Na^+) no sobrenadante por análise de ICP-AES foram em torno de 2,0-2,5%. Nesta condição, 3 átomos de Na^+ foram trocados por 1 átomo de V(V) na forma de VO^{3+} , conforme verificado inicialmente por Huang et. al. [R 97].

II.3 - Modificação dos Eletrodos

II.3.a - À base de VXG:

Os filmes de VXG, foram formados mediante a evaporação da suspensão coloidal do gel de pentóxido de vanádio(V) hidratado colocada na superfície do eletrodo de trabalho. O volume adicionado varia de acordo com a área do eletrodo utilizado e na proporção de 0,1 μL (medidos em microseringa) para cada 0,025 cm^2 (área do eletrodo de platina utilizado). O volume é espalhado com a ajuda de um fio capilar e deixado secar a temperatura ambiente, por alguns minutos. A modificação do eletrodo é realizada no momento da sua utilização, não havendo assim a necessidade prévia de preparação, visto que o método desenvolvido é bastante prático e simples.

II.3.b - Com o sólido BV:

O eletrodo modificado com o material BV, segue o mesmo procedimento dos eletrodos modificados com VXG. A suspensão aquosa do sólido BV é cuidadosamente depositada na superfície do eletrodo e deixada secar à temperatura ambiente. Por ser um material floculoso, a medida que o solvente vai evaporando é necessário dispersar as partículas sobre a superfície do eletrodo com a ajuda de uma espátula, e se necessário adicionar mais um pouco da suspensão, até total recobrimento da superfície metálica.

II.3.c - Com o sólido ZV:

Foi utilizado um eletrodo de fio de platina enrolado e protegido por um pequeno tubo plástico com 5 mm de diâmetro por 7 mm de altura. O fio de platina é comprimido e recoberto pela pasta aquosa do sólido ZV, sem nenhum outro dispersante ou eletrólito suporte, conforme ilustração da Figura 15. Este tipo de eletrodo é comumente preenchido utilizando a pasta de carbono como dispersante, e um pouco de eletrólito suporte para aumentar a condutividade iônica.

Figura 15: Modelo esquemático do eletrodo utilizado como suporte de pasta de carbono, e adaptado para ser utilizado com a pasta do sólido ZV.

Um segundo ensaio foi realizado acrescentando à pasta aquosa de ZV, gotas de nujol. A adição do nujol tem por objetivo atuar como uma barreira física para impedir ou evitar a migração iônica pelos espaços interzeolíticos e promover a migração através dos poros intrazeolíticos, conforme proposta feita por Walcarius [R 74,R 121,R 122] e ilustrado na Figura 16.

Figura 16: Ilustração do eletrodo preenchido com a pasta aquosa de ZV: A) sem nujol e B) com gotas de nujol.

II.4 - Técnicas e Equipamentos Utilizados

II.4.a - Voltametria Cíclica (VC):

Os ensaios de VC foram efetuados em um sistema eletroquímico da EG&G PARC, constituído por um potenciostato/galvanostato modelo 283. O sistema de aquisição de dados consta de uma interface que utiliza um software da Research Electrochemistry modelo 270/250.

A cela eletroquímica convencional utilizada consiste de um arranjo de 3 eletrodos: sendo o de trabalho (E.T.; modificado com o VXG, BV ou ZV), um auxiliar (C.E.) de espiral de Pt confinado em um capilar de vidro adequado ao sistema e o terceiro o de referência em capilar de Luggin. O eletrodo de referência (E.Ref.) utilizado é o de Ag/AgNO₃ (em acetonitrila) ou Ag/AgCl (em água). O eletrólito suporte utilizado é LiClO₄ (0,1 mol dm⁻³) em acetonitrila ou água. Os valores dos potenciais não estão corrigidos para EPH (E = +0,503 V vs. EPH, Eletrodo Padrão de Hidrogênio). A cela eletroquímica utilizada é de quartzo com fundo plano, conforme pode ser visto na Figura 17.

II.4.b - Espectroeletroquímica (EE):

Para a espectroeletroquímica foi utilizado o espectrofotômetro Guided Wave, modelo 260, equipado com uma lâmpada de tungstênio-halogênio e detectores de silício (200-1000 nm) e de germânio (800-1600 nm). O espectrofotômetro possui uma saída para a luz da lâmpada e uma entrada que vai para o monocromador/detector, às quais são acopladas fibras ópticas dotadas de conectores padrão, que permite a obtenção de

espectros tanto por reflectância quanto por transmissão, trocando apenas o conjunto de fibras ópticas.

Para o espectro de transmissão são utilizados dois cabos de fibras ópticas, posicionados de forma que a amostra permanece entre as sondas, e o feixe de luz inicial é calibrado para que se possa ter um máximo de luz (1×10^{-9} Watts) chegando na sonda que levará a luz transmitida até o monocromador/detector. Os espectros de reflectância são obtidos dirigindo o feixe de luz diretamente sobre a superfície da amostra, pois a sonda utilizada é constituída de dois conjuntos de fibras ópticas, um que conduz a luz da lâmpada para a amostra e o outro que coleta a luz refletida para o detector, conforme desenho mostrado na Figura 17.

O mesmo conjunto (arranjo de cela) utilizado para fazer a voltametria cíclica (Figura 17), bem como o potenciostato, foram utilizado para fazer a espectroeletroquímica.

II.4.c - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE):

Nos ensaios de EIE foi utilizado um Equipamento de Impedância Eletroquímica, da EG&G PARC, modelo 1025, com interface para aquisição de dados da Electrochemical Impedance Software, modelo 398. O mesmo arranjo de cela eletroquímica utilizado para fazer VC (Figura 17), foi utilizado para obter os espectros de impedância, acrescentando apenas um quarto eletrodo com uma esfera de vidro na ponta, em paralelo via capacitor (p/ evitar ruído) ao eletrodo de referência, este capacitor permite compensar pequenas interferências geradas pelo orifício do eletrodo de referência.

II.4.d - Espectroscopia UV-Vis:

Os espectros eletrônicos de soluções foram obtidos num espectrofotômetro de HP8453-A de varredura rápida que possui como detector uma matriz de diodos (Diode Array), acoplado a um computador PC Vectra XM series 4 e equipado com software UV-Vis da própria HP, para aquisição de dados.

II.4.e - Espectroscopia de Emissão Atômica de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES):

As determinações foram feitas em um equipamento da Perkin-Elmer, modelo Optima 3000 DV, no modo radial, do Instituto Adolfo Lutz – São Paulo. Condições do Plasma: fonte incidente 1,35 kW, fluxo do gás (Ar) de refrigeração 15 l/min, fluxo intermediário do gás (Ar) 0,5 l/min., fluxo do gás (Ar) de arraste 0,72 l/min, altura de observação 15 mm acima da bobina da resistência. Nebulizador tipo fluxo cruzado. Amostras líquidas foram diluídas em HCl 10% (v/v), e as amostras sólidas secadas à 110 °C, pesada e dissolvida em HCl 10% (v/v). Linhas de emissão: V(II) 292,402, 309,311 e 310,230 nm e para Na⁺ 588,995 e 589,592 nm.

II.4.f - Análise Termogravimétrica (TG):

As análises termogravimétricas foram feitas em uma termobalança Shimadzu TGA-50, com rampa de aquecimento de 10 °C/min., sobre atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min., em cadinho de platina. As aquisições de dados são realizadas através do acoplamento com um computador PC que utiliza um software da própria Shimadzu, com essa interface é possível efetuar os cálculos de massa perdida, bem como efetuar a derivada da curva TG, denominada de dTG.

II.4.g - Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV):

As micrografias e as análises dos elementos foram realizadas em um microscópio de varredura eletrônica da Leica modelo Stereoscan 440 equipado com um analisador de elementos por fluorescência (EDS), com as amostras sólidas fixadas sobre suporte de alumínio do tipo *stub*, e para as amostras pouco condutoras foram feitos recobrimentos com carbono. O microscópio de varredura eletrônica utilizado pertence ao Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica de Engenharia de Minas, USP-São Paulo.

II.4.h - Espectroscopia Vibracional (FTIR):

Os espectros vibracionais foram obtidos em espectrofotômetro da Midac M Series Spectrometers da MIDAC Corporation, e num espectrofotômetro da Shimadzu, modelo FTIR-8300, utilizando as amostras sólidas diretamente prensadas entre duas janelas de KBr. Ambos são acoplados a computadores PC e utilizam softwares para aquisição dos dados.

II.4.i - Difração de Raios-X (DRX):

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro da Phillips XPERT MPD, equipado com um ânodo de cobre ($\text{Cu K}_\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$) e um monocromador de níquel (Ni), utilizando as amostras sólidas fixadas sobre placas de vidro. O aparelho está acoplado a um computador PC para aquisição de dados. O difratômetro utilizado pertence ao Laboratório de Caracterização de Sólidos e Materiais Particulados da Escola Politécnica de Engenharia Química, da USP - São Paulo.

II.4.j – Área Superficial Específica (método BET-N₂):

As medidas de área superficial foram realizadas em um aparelho Quantachrome, modelo Quantasorb, empregando-se os gases nitrogênio (99,999 %, Air Liquide) e hélio (99,999 %, Air Liquide). A degaseificação das amostras foram realizadas a aproximadamente 200 °C sob fluxo de N₂ por 2 horas. Nas análises efetuadas empregou-se 60-80 mg de amostra com tamanho de partículas entre 100-200 mesh.

O aparelho utilizado pertence ao Laboratório de Química Inorgânica Sintética e Estrutura do Instituto de Química da USP-SP.

CAPÍTULO III

Filmes Lamelares de VXG

Capítulo III

Filmes Lamelares de VXG

III.1 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

III.1.A - COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS FILMES DE VXG

III.1.A.1 - Cálculo da Espessura dos Filmes:

Filmes finos de VXG quando bem formados e homogêneos, favorecem a formação de franjas de interferência no seu espectro de reflectância difusa, e através dessas franjas é possível calcular a espessura de cada filme preparado. Essas franjas são resultantes da interferência sofrida pela radiação refletida internamente entre a superfície modificada e o filme e a radiação transmitida diretamente através da cela eletroquímica [R 96,R 98].

O cálculo da espessura e do número de lamelas de cada filme, foi efetuado baseado no espectro eletrônico obtido para um filme preparado com 1,0 µL da suspensão de VXG, Figura 18, e a partir do valor calculado foi realizado uma aproximação para os demais filmes considerando o volume da suspensão de VXG adicionada. No espectro, 6 franjas completas foram contadas no intervalo de comprimento de onda (λ) entre 600-1000 nm, e aplicado na equação 1:

$$t = \frac{5M}{\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2} \quad (\text{equação 1})$$

sendo que: t = espessura (mm) se $\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2 = \text{cm}^{-1}$

M = quantidade de franjas completas no intervalo de onda selecionado.

E sabendo que $\lambda = 1/\tilde{\nu}$;

$$\begin{aligned} \text{Temos que: } \lambda_1 = 600 \text{ nm} &\Rightarrow \tilde{\nu}_1 = 16666 \text{ cm}^{-1} \\ \lambda_2 = 1000 \text{ nm} &\Rightarrow \tilde{\nu}_2 = 10000 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{Teremos então: } t = (5 \times 6) / (16666 - 10000 \text{ cm}^{-1}) = 0,0045 \text{ mm ou } 45 \times 10^3 \text{ \AA}.$$

Considerando que a distância interlamelar média para o filme lamelar do VXG é de 11,55 Å, podemos aplicar a seguinte relação:

$$\text{Quant. Lamelas} = \text{espessura \AA} / \text{distância interlamelar \AA} \quad (\text{equação 2})$$

Assim temos que: $45 \times 10^3 \text{ \AA} / 11,55 \text{ \AA} = \sim 3900$ lamelas para o filme obtido com 1,0 µL de suspensão de xerogel de pentóxido de vanádio hidratado. Na Tabela III, estão relacionados os 5 filmes preparados e suas respectivas espessuras em número de lamelas, baseadas no volume utilizado para a preparação e o número de lamelas do filme #3.

Tabela III: Espessuras calculadas para os filmes de VXG com relação as franjas de interferência do espectro eletrônico da Figura 18.

Filmes #	volume adicionado (µL)	Número de lamelas ^a	Espessura (Å)
1	0,2	780	9000
2	0,5	1950	22500
3	1,0	3900	45000
4	2,0	7800	90000
5	5,0	19500	225000

a - número de lamelas aproximado.

Figura 18: Espectro eletrônico para o filme de VXG preparado a partir de 1,0 μL da suspensão estoque sobre o eletrodo de platina, em destaque estão as franjas entre 600 e 1000 nm.

III.1.A.2 - Efeito da Variação da Espessura do Filme de VXG - VC e EE:

Inicialmente, ao realizarmos os primeiros ensaios eletroquímicos para o filme de VXG, observamos que por não ter sido realizado um controle rigoroso com relação a espessura do filme, para cada filme preparado era observado um perfil diferente nos voltamogramas cíclicos, com deslocamento e alargamento do picos correspondente ao processo redox de transferência de elétrons do par $\text{V(V)} \rightarrow \text{V(IV)}$ [R 93,R 99,R 100]. Assim, preparamos 5 filmes conforme mostrado na Tabela III, e realizamos tanto a VC quanto a EE para cada um dos filmes.

Na Figura 19 estão mostrados os resultados de VC e EE para o filme 1 com 780 lamelas ($\sim 9000 \text{ \AA}$). Para o VC ciclado no sentido catódico, Figura 19(A1), observa-se 2 ondas catódicas bem definidas por volta de 0,0 e -0,38 V, e no lado anódico duas ondas finas e bem definidas em -0,06 e 0,28 V. Porém, esse perfil muda quando realizamos

um 2º ciclo consecutivo, ocorrendo diminuição da intensidade das ondas catódicas e anódicas, bem como um pequeno deslocamento da sua posição.

Mas quando a ciclagem é realizada no sentido anódico Figura 19(A2), apenas as ondas do lado catódico apresentam-se bem definidas (em 0,19; -0,05 e -0,47 V), enquanto que do lado anódico as ondas não se definem muito bem (0,26; 0,0 e -0,16 V).

Ao associarmos os resultados obtidos na EE, Figura 19(B1) e (B2), com os observados na VC, Figura 19(A1) e (A2), notamos que até o potencial de 0,0 V, Figura 19 (B1), ocorre o surgimento de uma banda centrada em 1050-1100 nm, atribuída como uma banda típica de transição de transferência de intervalência ($V^{IV} \rightarrow V^V$) e está associada com o primeiro pico do voltamograma da Figura 19(A1), e a partir do potencial de -0,1 V começa a surgir uma segunda banda na região de 850 nm, atribuída como uma segunda banda transferência de intervalência e associada ao segundo pico voltamétrico da Figura 19(A1).

O aparecimento dessas bandas está associado ao desaparecimento da banda situada em 420 nm que corresponde a transferência de carga entre $V(V) \leftarrow O$. O processo redox envolvido na transferência de carga tanto quanto na transferência de intervalência, são processos reversíveis, pois as mesmas bandas foram observadas em 850 e 1100 nm, quando efetuamos a EE no sentido anódico, e os potenciais onde ocorre o surgimento das bandas (-0,2 e 0,0 V), Figura 19(B2), podem ser associados com os picos anódicos do VC da Figura 19(A2). Assim, a atribuição dada as bandas que surgem em função do potencial aplicado, são conferidas ao aumento da concentração de V^{4+} , conforme mostraremos mais adiante.

Figura 19: Filme 1 de VXG ($\sim 9000 \text{ \AA}$): A1) VC - sentido catódico e A2) VC - sentido anódico; B1) EE - sentido catódico e B2) EE - sentido anódico; ambos em solução eletrolítica de LiClO_4 (0.1 mol dm^{-3}) em acetonitrila e Pt (platina) como eletrodo de trabalho.

Os resultados de VC e EE da Figura 20, representam o comportamento eletroquímico do filme 2 ($\sim 22500 \text{ \AA}$). Verificamos que no sentido catódico de varredura, Figura 20(A1), os VCs apresentam dois picos catódicos em 0,29 e 0,16 V e um ombro pouco definido em -0,5 V e apenas um pico fino e intenso em 0,42 V; semelhante ao VC do filme 1, porém com deslocamento para potenciais mais altos (positivos), primeiro indicio de que a espessura do filme está diretamente relacionado com a facilidade ou dificuldade de migração iônica, responsável pelo principal tipo de condução dos filmes de VXG. Mas ao contrário do comportamento do filme 1, quando a ciclagem é realizada em sentido anódico, Figura 20(A2), o perfil do VC não se modifica.

Nos resultados da EE, Figura 20(B1), o espectro eletrônico do filme 2 obtido em circuito aberto exibe uma banda forte de transferência de carga em 470 nm característica do polivanadato, e um banda larga na região do infravermelho próximo, 1400 nm, atribuída como sendo uma transição de transferência de intervalência ($V^{IV} \rightarrow V^V$). A intensidade dessa banda aumenta sistematicamente até o potencial de 0,3 V, praticamente coincidindo com o pico do voltamétrico nesta região, mostrado na Figura 20(A1). Com o potencial aplicado em 0,1 V, outra banda de transferência de intervalência aparece em 1120 nm, associado com o segundo pico do voltamograma da Figura 20(A1). E finalmente, abaixo de -0,2 V uma terceira banda de intervalência surge em 700 nm, correspondendo ao ao ombro catódico em -0,5 V, da Figura 20(A1).

Assim como no filme 1, as mudanças espectroscópicas são atribuídas aos picos dos VC e representam regiões redox distintas dos filmes, e os processos redox apresentam-se de forma reversível como podemos observar na Figura 20(B2).

Figura 20: Filme 2 de VXG ($\sim 22500 \text{ \AA}$): A1) VC - sentido catódico e A2) VC - sentido anódico; B1) EE - sentido catódico e B2) EE - sentido anódico; ambos em solução eletrolítica de LiClO_4 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) em acetonitrila e Pt (platina) como eletrodo de trabalho.

A partir do filme 3 ($\sim 45000 \text{ \AA}$), observamos que o comportamento eletroquímico começa a se tornar pouco definido, ou seja, na VC os picos catódicos e anódicos são apresentados como um único processo. Os resultados de VC da Figura 21(A1 e A2), apresentam um pico catódico em $0,19 \text{ V}$ e um pico anódico em $0,53 \text{ V}$. Em contrapartida, os resultados da EE, Figura 21(B1 e B2), mostram que o comportamento eletrônico se processa de uma única vez, com a redução do $V(V)$ acompanhada pelo desaparecimento da banda de transferência eletrônica situada em torno de 520 nm , juntamente com o deslocamento contínuo da linha em função da formação da banda de transferência de intervalência, que inicia em torno de 650 nm e se estende até 1600 nm .

O comportamento eletroquímico dos filmes 4 e 5 (~ 90000 e $225000 \text{ \AA}$, respectivamente), Figura 22, apresentam o comportamento semelhante ao do filme 3, porém a definição de processos redox se torna mais complicada, visto que os resultados da EE atingem uma rápida saturação da matriz de VXG conduzindo a um processo menos reversível.

Concluimos assim, que a medida que a espessura do filme aumenta sistematicamente, o número de sítios de oxi-redução torna-se menos definido culminando em apenas um pico, até a sua total indefinição, por exemplo, os picos anódicos dos filmes 4 e 5, da Figura 22, uma discussão mais abrangente será abordada mais adiante quando concluirmos o processo de definição do comportamento eletroquímico dos filmes lamelares de VXG.

Figura 21: Filme 3 de VXG ($\sim 45000 \text{ \AA}$): A1) VC - sentido catódico e A2) VC - sentido anódico; B1) EE - sentido catódico e B2) EE - sentido anódico; ambos em solução eletrolítica de LiClO_4 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) em acetonitrila e Pt (platina) como eletrodo de trabalho.

Figura 22: Filme 4 e 5 de VXG (~ 90000 e $225000 \text{ \AA}$, respectivamente): A1) VC - sentido catódico e A2) VC - sentido anódico (filme 4); B1) VC - sentido catódico e B2) VC - sentido anódico (filme 5); ambos em solução eletrolítica de LiClO_4 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) em acetonitrila e Pt (platina) como eletrodo de trabalho.

III.1.A.3 - VC com Variação da Velocidade de Varredura:

Por apresentar um comportamento eletrônico e eletroquímico mais definido, escolhemos o filme obtido com 0,5 μL ($\sim 22500 \text{ \AA}$) como o filme mais adequado a realização de novos ensaios eletroquímicos. O filme assim obtido, foi submetido a uma VC com variação na velocidade de varredura em ciclos sucessivos, conforme mostrado na Figura 23. Os VC foram obtidos nas velocidades de 100, 50, 20, 10 e 5 mV s^{-1} , e observamos que a corrente pico (i_{pc}) aumenta linearmente com a velocidade de varredura ($v = \text{mV s}^{-1}$), (em destaque na Figura 23), conforme é esperado para espécies eletroquímicas fortemente adsorvidas [R 36].

Observamos ainda, que nas velocidades mais baixas (20, 10 e 5 mV s^{-1}) ocorre uma maior definição dos picos redox. Isto é atribuído ao fato do processo redox ocorrer devido a inserção (redução) e saída (oxidação) dos íons responsáveis pela eletroneutralidade da matriz de VXG, conforme é proposto na literatura [R 99,R 100], e traduzida pela seguinte equação:

onde: M = íons presentes na solução de eletrólito suporte ou espécies intercaladas no espaço interlamelar do filme de VXG.

Figura 23: VC com variação da velocidade de varredura para o filme de VXG (espessura de ~ 22500 Å): em solução eletrolítica de LiClO_4 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) em acetonitrila e Pt (platina) como eletrodo de trabalho. Em destaque gráfico da i_{pc} vs v (mVs^{-1}).

III.1.A.4 - VC do Filme de VXG saturada com LiCl:

Com o objetivo de confirmar a participação, bem como o processo de entrada (redução) e saída (oxidação) do íon Li^+ , no processo eletroquímico da matriz lamelar de VXG conforme a equação de eletroneutralidade apresentada anteriormente, realizamos um ensaio eletroquímico utilizando uma solução de VXG saturada com LiCl, de acordo com o seguinte procedimento.

Em 5,0 mL da suspensão do gel de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, adicionamos 7,15 mg de LiCl, deixando sob agitação constante até a dissolução total do sal (~10 minutos), obtendo assim uma solução coloidal de VXG com $0,034 \text{ mol dm}^{-3}$ de LiCl. Em seguida o eletrodo de Pt foi modificado utilizando 5,0 μL (espessura de $\sim 22500 \text{ \AA}$) dessa solução saturada com LiCl.

Na Figura 24, estão mostrados os VC do filme de VXG saturada com LiCl. Como podemos observar após alguns ciclos o filme atinge uma condição eletroquímica estacionária, e os picos de redução (entrada) e oxidação (saída) dos íons Li^+ não são mais observados. O que nos fez confirmar que a equação da eletroneutralidade proposta têm seu fundamento, pois como o processo de entrada/saída do íon Li^+ é muito lento, o filme saturado com o referido íon não permite a existência de muitos sítios redox do par ($\text{V}^{\text{IV}} \rightarrow \text{V}^{\text{V}}$). Esse fato nos conduziu ao próximo ensaio eletroquímico.

Figura 24: VC de um filme de VXG saturado com LiCl (espessura de $\sim 22500 \text{ \AA}$): em solução eletrolítica de $LiClO_4$ ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) em acetonitrila e Pt (platina) como eletrodo de trabalho.

III.1.A.5 - Condicionamento Eletroquímico do Filme de VXG:

Após ter observado o efeito de saturação da matriz de VXG com íons Li^+ , e verificado que a presença deste no espaço interlamelar do filme, conduz a um comportamento eletroquímico estacionário, resolvemos condicionar a matriz através da inserção eletroquímica dos íons Li^+ . Para tanto preparamos o filme conforme metodologia já descrita, utilizando 5,0 μL da solução de VXG.

Na Figura 25 estão mostrados os resultados de VC e EE, no final de 51 ciclos, a corrente de pico dos sinais em torno de 0,3; 0,0 e -0,4 V, decaem após sucessivos ciclos e o filme atinge a condição eletroquímica estacionária, Figura 25(A), conforme esperado, porém essa mudança dramática reflete a complexidade do condicionamento do eletrodo de VXG na presença de solução eletrolítica, e pode explicar também a perda de reprodutividade com relação a espessura do filme e a velocidade de varredura na VC.

Durante a VC, foram obtidos espectros eletrônicos para o filme em circuito fechado, após 17, 34 e 51 ciclos, e após a condição estacionária ter sido atingida foi realizado a EE em vários potenciais fixos. No espectro eletrônico em circuito aberto, o filme de VXG apresenta apenas uma banda em 400 nm, que é devido ao processo de transferência de carga $\text{V} \leftarrow \text{O}$, Figura 25(B1). Após os primeiros 17 ciclos, a banda em 400 nm diminui de intensidade e o espectro eletrônico passa a apresentar apenas a banda larga de transferência de intervalência que inicia em 550 nm e se estende até a região do infravermelho próximo, acima de 1100 nm. Nos espectros eletrônicos obtidos após 34 e 51 ciclos o comportamento eletrônico não se altera, e a matriz atinge a saturação que a conduz a uma condição eletroquímica estacionária.

Após os 51 ciclos o filme atingiu a condição eletroquímica estacionária, e a correspondente EE exibe somente um comportamento monotônico de aumento de intensidade da banda de transferência de intervalência por volta de 850 nm, em função do potencial aplicado, e o desaparecimento da banda em 400 nm, Figura 25(B2). Esse comportamento apresenta-se de modo reversível, pois ocorre a diminuição da intensidade da banda em 850 nm com o reaparecimento da banda em 400 nm, Figura 25(B3).

Figura 25: A) VC de um filme de VXG (espessura de $\sim 22500 \text{ \AA}$); (B1) Espectros eletrônicos em circuito fechado (inicial), após 17, 34 e 51 ciclos; EE após 51 ciclos em sentido catódico (B2) e em sentido anódico (B3); em solução eletrolítica de LiClO_4 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) em acetonitrila e Pt (platina) como eletrodo de trabalho.

III.1.B - DISCUSSÕES GERAIS

III.1.B.1 - Comportamento Eletrônico de Soluções do Gel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$:

Conforme descrito por Gharbi e colaboradores [R 93] e verificado por Oliveira[R 94], uma solução coloidal de ácido polivanádico recém preparada, exibe duas bandas ($\lambda = 272$ e 382 nm) que são atribuídas à transferência de carga entre o oxigênio e o vanádio(V). Com o tempo, a solução vai ficando mais e mais viscosa passando da cor alaranjada para o vermelho, e em seguida um gel vermelho escuro é formado. O espectro eletrônico passa então a apresentar novas bandas de absorção, conforme estão relacionadas na Tabela IV.

Tabela IV: Transições eletrônicas para o Gel do Ácido Polivanádico, de acordo com a literatura [R 93,R 94].

λ (nm)	atribuição	ϵ^2
192	transferência de carga	8500
268	transferência de carga	8250
381	transferência de carga	5000
645	$b_2 \rightarrow a_1$	21
704	$b_2 \rightarrow b_1$	18
781	$b_2 \rightarrow e$	17
1408	transferência intervalência	69
1515	transferência intervalência	72

As duas bandas na região do infravermelho (1515 e 1408 nm) são atribuídas a transferência de intervalência entre os íons $[V(IV) \rightarrow V(V)]$, e seus coeficientes de absorção molar (ϵ) aumentam linearmente com o aumento da relação $[V(IV)] / [V(V)]$, para uma relação de 0,25 Gharbi constatou um valor acima de 100.

² o valor de ϵ refere-se a concentração total de vanádio, segundo Gharbi [R 93], na solução utilizada a relação $[V(IV)] / [V(V)] = 0,14$.

De acordo com o que descrevem Balhausen [R 101], Selbin [R 102] e Ortolano [R 103], para uma solução aquosa de íons vanadilo as fracas transições em 781, 704 e 645 nm correspondem as transições d-d proibidas, e suas intensidades (ϵ) dependem fortemente da quantidade de íons V(IV) no gel (com relação a quantidade total de vanádio).

Das transições relacionadas na Tabela IV, apenas a situada na região de 380 nm oferece controvérsias quanto a sua atribuição, Balhausen [R 101] sugere ser uma transição d-d, enquanto que Selbin [R 102] alega que, esta banda é um ombro correspondente a transferência de carga entre o oxigênio e o V(V) do mesmo modo que a banda situada em 268 nm, e que podem ser atribuídas a transferência de carga de acordo com Gharbi [R 93].

III.1.B.2 - Mecanismo de Condução em Filmes de VXG:

De acordo com Bullot e colaboradores [R 104,R 105,R 106] que mediram a condutividade (σ) **d.c.** para camadas de géis de V_2O_5 com uma quantidade de $V^{4+}/V_{total} = 0,013-0,097$ em temperatura ambiente, concluíram que:

- (i) a condutividade é essencialmente determinada pela quantidade de V^{4+} presente no filme;
- (ii) e as propriedades semicondutoras dos filmes são consistentes com o modelo de pequenos polaróns.

Contribuindo com essa proposta, Gharbi [R 93], Sanchez e colaboradores [R 107] descrevem valores similares de σ para camadas depositadas a partir do gel obtido do ácido decavanádico policondensado. Enquanto que Barboux e colaboradores [R 108] realizaram medidas de condutividade **d.c.** e **a.c.** variando a temperatura e a quantidade de água no gel de $V_2O_5.nH_2O$, concluíram que o gel é um condutor misto, onde a contribuição iônica na condutividade depende da quantidade de água contida no material.

Com base em análise de espectros dielétricos do xerogel de $V_2O_5.1,6H_2O$ formado do ácido decavanádico policondensado, Badot e colaboradores [R 109] concluíram que o mecanismo de condução elétrica ocorre em função do próton H^+ livres (hopping) no sistema.

Assim, como podemos perceber existem algumas discrepâncias com relação ao mecanismo de condução para os filmes de VXG. Porém, podemos afirmar com base em conhecimentos experimentais que a presença de água no filme de VXG é fundamental para a realização dos ensaios eletroquímicos, bem como sabemos que o aumento da quantidade de V^{4+} , que é devido a presença dos íons Li^+ no interior do filme, colabora com a condutividade, conforme os resultados de impedância eletroquímica demonstram.

III.1.C - Impedância Eletroquímica para os Filmes de VXG:

O estudo de reações eletroquímicas potencioestáticas é baseado na resposta em termos de corrente que um determinado sistema, do tipo ($Ox + ne^- \leftrightarrow Red$), nos fornece em determinados potenciais interfaciais. A corrente corresponde a um fluxo de portadores de carga, no caso elétrons e íons, pelo eletrodo de trabalho ou em uma superfície, oriundos das espécies em solução [R 36,R 88].

Deste modo, a corrente total pode ser expressa em termos de *corrente faradaica*, gerada pelo fluxo de elétrons, e *corrente capacitiva*, gerada pelo fluxo de íons na superfície do eletrodo (dupla camada elétrica). Sendo que, a corrente faradaica é diretamente proporcional à velocidade da reação de óxido-redução [R 88,R 89]. E as velocidades de reações de óxido-redução, propriamente ditas, estão relacionadas com a transferência de elétrons, de um meio para o outro num sistema estático. Todavia, os sistemas na prática, envolvem elementos dinâmicos como a difusão e a convecção, responsáveis pelo transporte de massa do sistema. Este é responsável pela migração das espécies eletroativas do seio da solução até o eletrodo. A importância deste parâmetro na intensidade de corrente do experimento potencioestático pode ser crítica dependendo da escala de tempo do experimento e da cinética de transporte de massa [R 90].

Em um experimento de impedância eletroquímica, trabalha-se em potenciais fixos. Ao potencial E do eletrodo sobrepõem-se um potencial alternado, com o objetivo de perturbar as concentrações superficiais. Este sinal é de alguns mV. A frequência deste sinal é variada em uma grande faixa de frequências que vai de alguns mHz até MHz. A resposta do sistema a esta perturbação senoidal depende das velocidades envolvidas e de outros parâmetros, e é expressa como uma diferença de fase entre o potencial AC aplicado e a corrente AC medida.

Assim, a *impedância eletroquímica* é definida como o fator de proporcionalidade entre o potencial aplicado e a corrente de resposta alternados.

A técnica de impedância eletroquímica nos permite determinar simultaneamente uma série de parâmetros como: velocidade de transferência de elétrons, constantes de difusão, espessura da camada de difusão, permeabilidade e homogeneidade de filmes, tamanho dos poros, formato dos poros, natureza da interface e interfases, mecanismos de reações envolvendo transferências de elétrons, assim como os equilíbrios envolvendo intermediários adsorvidos entre outros parâmetros. É considerada como uma técnica nova, porém poderosa que vem se destacando entre os trabalhos de eletroquímica.

O comportamento eletroquímico dos filmes de VXG foram monitorados através da impedância eletroquímica. Para tanto, foram preparados dois filmes na mesma condição, ou seja, a partir de 5,0 μL da suspensão de VXG. Um dos filmes foi monitorado via EIE nas condições iniciais e o segundo filme após ser condicionado eletroquimicamente até atingir a condição eletroquímica estacionária.

Na Figura 26(A), estão os gráficos de Nyquist típico para o filme na condição inicial. Em 1,0 V (+), o filme está completamente oxidado e a curvatura observada, e a não evidência da região linear de Warburg em baixas frequências, é consistente com o controle cinético de transporte elétron/carga dentro do filme. Um comportamento similar é observado em -1,0 V (O), quando o filme está reduzido, e os íons Li^+ já foram inseridos durante o momento de equilíbrio.

Em 0,0 V (Δ) o processo eletroquímico corresponde ao pico central do VC, por exemplo da Figura 23. Neste caso, como podemos ver em destaque na Figura 26(A), a pequena região de semicírculo em altas frequências muda para o controle difusional por volta de 200 Hz, aproximando do comportamento de saturação de carga abaixo de 10 Hz. De acordo com a VC, a difusão dos íons lítio torna-se muito importante em 0,0 V. O correspondente gráfico de Bode/ Z' / pode ser visto na Figura 27(A1), que confirma o comportamento eletroquímico em 0,0 V e a transição para o comportamento de saturação de carga por volta de 5 Hz.

Para o filme condicionado eletroquimicamente o comportamento eletroquímico aproxima-se do comportamento metálico de alta resistência, sem a evidência da região de Warburg para os potenciais aplicado, conforme mostrado no gráfico de Nyquist da Figura 26(B) e no destaque, e também os gráficos de Bode/ Z' / e Bode fase da Figura 27(B1 e B2).

Figura 26: Gráficos de EIE para os filmes de VXG (~ 22500 Å): tipo Nyquist (A) na condição inicial e (B) após o condicionamento eletroquímico. Em solução eletrolítica de LiClO_4 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) em acetonitrila e Pt (platina) como eletrodo de trabalho.

Figura 27: Gráficos de EIE para os filmes de VXG (~ 22500 Å), tipo: Bode/Z/ (A1) na condição inicial e (B1) após o condicionamento eletroquímico; e Bode fase (A2) na condição inicial e (B2) após o condicionamento eletroquímico. Em solução eletrolítica de LiClO_4 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) em acetonitrila e Pt (platina) como eletrodo de trabalho.

CONCLUSÕES

Antes do processo de condicionamento eletroquímico, os filmes lamelares de VXG consistem de regiões heterogêneas, que podem ser diferenciadas espectroeletroquimicamente.

Com a inserção de íons lítio no filme, uma reorganização gradual acontece e alguns sítios redox não-equivalentes sofrem um colapso formando uma estrutura tipo banda uniforme.

O ponto de saturação é atingido, quando o comportamento eletroquímico torna-se independente do processo difusional. Neste ponto, os filmes de VXG começam a exibir um banda simples e larga de transferência de intervalência na região do visível ao infravermelho próximo, e os espectros de impedância são coerentes em alguns potenciais aplicados, e o filme passa a apresentar um comportamento eletroquímico próximo do comportamento metálico, evidenciado pela ausência da região de Warburg em cada um dos potenciais aplicados, conforme podem ser visualizados nos gráficos de Nyquist, Bode/Z/ e Bode fase.

Quando a espessura do filme é aumentada, percebemos que ocorre uma saturação muito rápida da matriz associada a um deslocamento dos picos até a sua indefinição. Para este tipo de sistema devem ser consideradas duas constantes de tempo; primeiro, se a velocidade de transferência de elétrons for lenta com relação à escala de tempo do experimento, então a corrente total é limitada pela cinética de transferência de elétrons. Ao contrário, se for rápida, a corrente é limitada por transporte de massa, que será refletida no deslocamento dos picos catódicos/anódicos, e poderá ser observado num experimento de variação de velocidade de varredura em VC ou através da impedância eletroquímica.

CAPÍTULO IV

Filmes Lamelares de VXG - Uma Interface Molecular

Capítulo IV

Filmes Lamelares de VXG - Uma Interface Molecular

IV.1 - APLICAÇÃO ELETROQUÍMICA

A especial atenção que o grupo tem dedicado ao filme de VXG [R 94,R 95,R 96], é devida à sua facilidade em formar compostos de intercalação, e faz parte da estratégia que o grupo vem explorando nos últimos anos para efetuar a imobilização superficial da supermoléculas em superfícies de óxidos condutores e de outros modificadores.

O esclarecimento com relação ao comportamento eletrônico e eletroquímico dos filmes de VXG, nos conduziu a testes onde o filme condicionado foi utilizado como interface molecular, pois reunia as características de intercalação e troca iônica associadas ao comportamento eletroquímico estacionário, o que possibilitava o acompanhamento *in situ* do processo de intercalação através dos picos redox da espécie de interesse, bem como o acompanhamento da intensificação da corrente de pico (i_p), que são indícios da inserção eletroquímica da espécie em solução.

Em todos os processos de intercalação de espécies eletroativas, foi utilizado o filme preparado sobre o eletrodo de trabalho (Pt), a partir de 0,5 μL da suspensão de VGX (espessura de $\sim 22500 \text{ \AA}$). Esse filme foi condicionado eletroquimicamente via VC, conforme descrito no item [III. 1.A.5]. Em seguida são adicionadas alíquotas de 10,0 μL da solução ($0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) da espécie eletroativa na solução eletrolítica (2,0 mL) contida na cela eletroquímica. O sistema assim, é submetido a ciclagens sucessivas onde ocorrerá a incorporação da espécie na superfície do eletrodo modificado, observada pelo aumento gradual do pico do par redox característico de cada espécie. Em seguida o arranjo eletroquímico, juntamente com o eletrodo modificado e incorporado com a espécie em estudo, são submetidos a uma lavagem com acetonitrila (solvente de trabalho) e novamente montados na presença somente de eletrólito suporte para realização da caracterização eletroquímica (VC) do sistema eletrodo/modificador/espécie eletroativa.

IV.1.A - Intercalação de Ferroceno (Fc)

Ferroceno é um complexo diciclopentadienil ferro(II), de PM = 186,04g para a fórmula $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Neste complexo o átomo de ferro está posicionado entre os dois anéis aromáticos, conforme Estrutura 1.

A sua incorporação eletroquímica é possível em função da sua oxidação e formação do cátion ferrocenium (Fc^+), que pode ser obtido quando submetido a um potencial de +0,29 V (vs Ag/Ag^+), conforme mostrado por Labbé [R 110]. Para a intercalação eletroquímica, foi preparado uma solução com $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ de Fc, e dessa solução foram tomadas duas alíquotas de $10 \mu\text{L}$ e adicionadas uma a uma na solução de eletrólito suporte, perfazendo assim uma concentração de $3,33 \times 10^{-5}$ e $6,66 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ de Fc.

Na Figura 28(A), estão apresentados os VC para o filme de VXG após ter sido estabelecida a condição eletroquímica estacionária, e para este filme na presença da solução de Fc diluído. Quando foram adicionados os primeiros $10 \mu\text{L}$ da solução de Fc, observamos que já no primeiro ciclo surge uma onda catódica posicionada em -50 mV (vs Ag/AgNO_3) e no seu retorno um pico anódico reversível em $+200 \text{ mV}$, este par de onda é devido ao processo Fc/Fc^+ ou $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. A medida que os ciclos vão sendo efetuados, o pico em -50 mV se desloca para próximo de $0,0 \text{ V}$, enquanto que o pico anódico se desloca para $+250 \text{ mV}$ e ocorre um aumento da corrente de pico ao mesmo tempo que este se torna mais fino, o que é característico de processos eletroquímicos bem reversíveis. Após adicionar os outros $10 \mu\text{L}$, observamos que o processo de acúmulo de corrente dos sinais anódicos e catódicos continua ocorrendo, sendo que o pico anódico é que sofre a maior diferença com relação a intensidade de corrente, e os deslocamentos dos picos são menos evidentes.

Após a inserção eletroquímica ter sido realizada, todo o sistema eletroquímico foi lavado, conforme descrito, e então registrado os VC variando a velocidade de varredura. Observamos que nas velocidades mais altas 50 e 100 mV s^{-1} , a corrente de pico anódico sofre um deslocamento para potenciais mais altos, e é controlada pelo processo difusional, enquanto que para as velocidades mais baixa ($v < 20 \text{ mV s}^{-1}$) o pico de corrente sofre um deslocamento menor, e é proporcional ao número de espécies

eletroativas presentes no filme, segundo descreve Labbé [R 110] que observou o mesmo efeito para um eletrodo modificado com argila.

Figura 28: (A) VC da matriz de VXG na forma de filme: solução de LiClO_4 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) em acetonitrila e Pt como eletrodo de trabalho, espessura de $\sim 22500 \text{ \AA}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$: após condicionamento eletroquímico e na presença da solução de Ferroceno ($3,33$ e $6,66 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$). (B) VC com variação da velocidade de varredura: 100, 50, 20, 10 e 5 mV s^{-1} , e em destaque os VC para velocidades de 20, 10 e 5 mV s^{-1} , após o procedimento de lavagem do sistema eletroquímico.

IV.1.B - Intercalação do Complexo Poliimínico de Ferro(II):

O complexo poliimínico de ferro(II), de fórmula $\text{FeDacpy}_2\text{Me}_4$ e $\text{PM} = 644,0$ g, ver Estrutura 2, foi utilizado. Este composto foi sintetizado pelo nosso grupo e fez parte do trabalho de doutorado de Kuwabara em 1993 [R 112].

Este complexo apresenta um par redox com $E_{pa} = 800$ mV e $E_{pc} = 700$ mV (vs Ag/Ag^+) devido ao par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e sua respectiva redução $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, e dois outros pares em potenciais abaixo de -1500 mV, estando fora da nossa faixa de trabalho.

Seguindo o mesmo procedimento do Fc, submetemos o filme de VXG à presença da solução do complexo de ferro(II). Nos 5 primeiros ciclos da Figura 29(A), que correspondem a concentração de $3,33 \times 10^{-5}$ M, observa-se o surgimento do par redox situado entre 500-900 mV, com o pico anódico posicionado em 750 mV e o pico catódico em 600 mV, o que podemos atribuir ao processo redox do Fe(II) descrito acima, e que foi conseguido em um potencial menor. Em seguida aparece ainda um segundo par redox bastante sutil em 50 mV no lado catódico e seu par correspondente em 200 mV.

Ao ser adicionado a segunda alíquota que eleva a concentração do complexo de ferro(II) ao seu dobro, o pico anódico do par redox do Fe(II) tem sua intensidade de corrente intensificada e um desdobramento deste pico ocorre, porém sem alterar o correspondente pico catódico, sugerindo um processo químico acoplado. Enquanto que, para o segundo par redox ocorre uma maior intensificação dos picos, sem alteração nos seus potenciais.

Os VC da Figura 29(B), mostram o comportamento eletroquímico para o sistema lavado. Destacamos que, o pico anódico na velocidade de 100 mV s^{-1} que está situado próximo de 700 mV, sofre um deslocamento até o potencial médio de 550 mV, enquanto que o pico catódico inicialmente em 150 mV desloca-se para 220 mV, ambos os deslocamentos estão associados com a diminuição da velocidade de varredura, indicando a presença da espécie no filme de VXG.

Figura 29: (A) VC da matriz de VXG na forma de filme: solução de LiClO_4 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) em acetonitrila e Pt como eletrodo de trabalho, espessura de $\sim 22500 \text{ \AA}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$: após condicionamento eletroquímico e na presença da solução do complexo poliimínico de ferro(II) $[\text{FeDacpy}_2\text{Me}_4]$ ($3,33$ e $6,66 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$). (B) VC com variação da velocidade varredura: 100 , 50 , 20 , 10 e 5 mV s^{-1} , e em destaque os VC para velocidades de 20 , 10 e 5 mV s^{-1} , após o procedimento de lavagem do sistema eletroquímico.

IV.1.C - Intercalação do Cluster de Acetato de Rutênio:

Figura 30: (A) VC da matriz de VXG na forma de filme: solução de LiClO_4 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) em acetonitrila e Pt como eletrodo de trabalho, espessura de $\sim 22500 \text{ \AA}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$: após condicionamento eletroquímico e na presença da solução de Cluster de Acetato de Rutênio ($3,33$ e $6,66 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$). (B) VC com variação da velocidade varredura: 100, 50, 20, 10 e 5 mV s^{-1} , e em destaque os VC para velocidades de 20, 10 e 5 mV s^{-1} , após o procedimento de lavagem do sistema eletroquímico.

IV.1.D - Intercalação de Manganês Tetra(Cluster)Porfirina [MnTCP]

Na Figura 31, apresentamos os VC do processo de intercalação da manganês tetra(cluster)porfirina [MnTCP], Estrutura 4. Esta supermolécula foi sintetizada em

nosso laboratório e faz parte da tese de doutoramento em andamento de Dovidauskas [R 114]. Na parte (A) da Figura 31, temos o voltamograma da matriz de VXG após alguns ciclos, e os 5 primeiros ciclos do filme de VXG na presença da solução de [MnTCP] ($2,22 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$), destacamos neste ponto o desaparecimento gradativo da onda de oxidação do par V(IV)/V(V) em 450 mV e da onda de redução desse mesmo par em 200 mV. Esses desaparecimentos estão associados

com o processo de intercalação da espécie [MnTCP], que é monitorado pelo aparecimento de uma onda em 850 mV do processo Ru(IV,III,III)/Ru(III,III,III) e outra em -300 mV do processo associado Ru(III,III,III)/Ru(III,III,II) e Mn(III)P/Mn(II)P, que se desloca para -400 mV na sequência da intercalação.

Estas ondas torna-se mais intensas e definidas na sequência do processo de intercalação, parte (B) da Figura 31, após ciclarmos mais duas sequências de 5 ciclos com um aumento gradativo da concentração da espécie [MnTCP] de $2,22 \times 10^{-5}$ para $4,44 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ e posteriormente para $6,66 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

Porém, diferentemente das espécies anteriores, após o procedimento de lavagem do sistema eletroquímico, o filme de VXG intercalado com [MnTCP], apresenta o par de onda redox do processo associado Ru(III,III,III)/Ru(III,III,II) e Mn(III)P/Mn(II)P, apenas no primeiro ciclo Figura 31(C).

Figura 31: (A) VC matriz de VXG na forma de filme: solução de LiClO_4 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) em acetonitrila e Pt como eletrodo de trabalho, espessura de $\sim 22500 \text{ \AA}$ após condicionamento eletroquímico e na presença da solução de $[\text{MnTCP}]$ ($2,22 \times 10^{-5} \text{ M}$); (B) VC do filme VXG na presença da solução de $[\text{MnTCP}]$ ($2,22$; $4,44$ e $6,66 \times 10^{-5} \text{ M}$); e (C) Para o filme VXG/ $[\text{MnTCP}]$, após o procedimento de lavagem do sistema eletroquímico.

Na sequência, Figura 32, estão apresentados os VC para a solução de [MnTCP] ($6,66 \times 10^{-5}$ M.) no eletrodo de platina (nu) e deste modificado com o filme de VXG, destacando a diferença de intensificação da corrente dos pares redox da espécie em solução, esta intensificação é devida a possibilidade de confinamento e armazenamento na superfície e no interior da matriz lamelar do filme de VXG.

Figura 32: VC comparativos para a solução de [MnTCP] ($6,66 \times 10^{-5}$ M) no eletrodo modificado com VXG e eletrodo metálico de Pt (nu).

IV.1.E - Intercalação do Complexo de Ferro(TIM):

Na Figura 33, mostramos o processo de intercalação do complexo de Ferro(II), $[\text{Fe}(\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, (Estrutura 5), cujo propósito era de usá-lo como uma sonda de CO (monóxido de carbono), [R 115]. Na parte (A) da Figura 33, mostramos os VC da

matriz de VXG condicionada e do complexo de ferro(II) em solução ($1,67 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) no eletrodo de platina (nu). Na Figura 33(B), mostramos o processo de intercalação dividido em três sequências. Aumentando gradativamente a concentração da espécie na solução de $6,25 \times 10^{-4}$ para $1,67 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; observamos que ocorre um aumento sistemático da corrente de pico em torno de 700 mV correspondente ao processo redox $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$, acompanhado de um deslocamento ($\sim 50 \text{ mV}$) em função do processo de intercalação.

Após esse processo, o arranjo eletroquímico foi lavado, conforme procedimento já descrito, e realizada a VC com variação da velocidade de varredura. Na Figura 33(C), estão mostrados os respectivos VC e no gráfico em destaque, a corrente de pico (anódico e catódico) vs a velocidade de varredura, mostrando que a intensidade de corrente é linear com a velocidade de varredura, o que indica que o par de onda redox é devido a sítios ativos existentes na superfície do eletrodo modificado proveniente da presença do complexo de ferro(II). Para certificarmos esse fato, após a VC com variação de velocidade de varredura, ciclamos mais 10 vezes o eletrodo modificado somente na presença do eletrólito suporte, e verificamos que o pico anódico inicialmente localizado em 400 mV desloca-se para o potencial de 700 mV, potencial de oxidação do ferro(II). Este deslocamento pode ser devido a uma eventual dimerização do complexo.

Confirmada a presença do complexo de ferro(II) no eletrodo modificado, passamos a borbulhar CO na solução de eletrólito suporte, e em seguida ciclamos 5 vezes com o intuito de observar alguma alteração no par redox $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$, porém observamos que desde o primeiro ciclo há ausência da referida onda, e na sequência de ciclos a solução de eletrólito suporte apresentou uma coloração azul. Esta cor azul está relacionada com a complexação do CO pelo complexo de $\text{Fe}(\text{II})$, alterando

possivelmente a sua estrutura bem como dificultando a interação do Fe(II) com o filme de VXG, pois o confinamento ou a associação de espécies com a matriz de pentóxido de vanádio se dá pela necessidade da eletroneutralidade buscada pela aumento da densidade de carga negativa gerada com a redução do V(V) à V(IV). Na Figura 34, estão mostrados os VC do eletrodo modificado na presença de CO, e os respectivos espectros eletrônicos da solução azul e da solução do complexo Fe(TIM).

Figura 33: (A) VC do filme de VXG, após condicionamento eletroquímico, e da solução de $[\text{Fe}(\text{Tim})(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ($1,67 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) em eletrodo de platina; (B) VC do filme de VXG na presença das soluções de $[\text{Fe}(\text{Tim})(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ($6,25 \times 10^{-4}$, $1,17$ e $1,67 \times 10^{-3} \text{ M}$), (C) VC com variação da velocidade de varredura (100, 50, 20 e 10 mVs^{-1}), e em destaque plot de I_p (μA) versus v (mV s^{-1}) e (D) VC após a variação da velocidade de varredura, após o procedimento de lavagem do-sistema eletroquímico: todos em solução de LiClO_4 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) em acetonitrila e platina como eletrodo de trabalho.

Figura 34: (A) VC do eletrodo modificado com VXG e intercalado com Fe(TIM) em solução de eletrólito suporte saturada com CO, e os respectivos (B) Espectros eletrônicos das soluções de $\text{Fe}(\text{Tim})(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ($0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ - rosa) e da solução azul (provavelmente $\text{Fe}(\text{Tim})(\text{CO})$).

CONCLUSÕES

Antes do condicionamento eletroquímico dos filmes lamelares de VXG, a intercalação de espécies convidadas, eletroativas ou não, era realizada através da adição direta da solução da espécie de interesse sobre o filme de VXG previamente preparado. Deixava-se “reagindo” por alguns dias, e em seguida lavava-se o compósito formado para retirada do material excedente. Os compósitos assim formados, eram caracterizados morfológicamente e estruturalmente, através de técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica, espectroscopia eletrônica e vibracional, entre outras [R 94, R 96].

Porém, os resultados de eletroquímica e espectroeletroquímica não apresentavam os pares redox ou bandas de transferência eletrônica característicos das espécies convidadas, deixando muitas vezes a dúvida com relação a sua presença no interior do filme, embora os resultados de difração de raios-X apresentassem alterações no espaçamento lamelar dos filmes de VXG.

Neste trabalho, a caracterização do comportamento eletroquímico e eletrônico do filme de VXG, conduziu a possibilidade de realização da intercalação da espécies eletroativas via eletroquímica. Para isto foi sempre necessário, primeiramente realizar o condicionamento eletroquímico na presença do eletrólito suporte ($\text{LiClO}_4 - 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), para em seguida efetuar o processo de intercalação. A possibilidade de intercalação é baseada, entre outras, pela troca iônica que a matriz de VXG passa a apresentar e por manter a sua estrutura lamelar.

Todas as tentativas realizadas de eletrointercalação das espécies eletroativas no filme de VXG condicionado tiveram êxito e com resultados bastante satisfatórios. Foi possível observar esse processo de eletrointercalação através do monitoramento eletroquímico da intensificação dos picos dos pares redox característicos de cada espécie utilizada, que quantitativamente representa um acúmulo de analito na interface lamelar de VXG. A presença da espécie eletroativa nesta interface foi determinada, efetuando uma lavagem do arranjo eletroquímico e do próprio eletrodo modificado, e novamente montados na presença de eletrólito suporte, para realizar ensaios de variação da velocidade de varredura via VC.

De um modo geral, os filmes intercalados com as espécies eletroativas apresentaram comportamento semelhante. Nos VC nas velocidades ditas altas ($v > 50$

mV s^{-1}), os picos catódicos e anódicos correspondentes aos pares redox da espécie intercalada, sofrem um deslocamento de potencial muito alto, refletindo um comportamento quase-reversível onde a velocidade de reação depende tanto da transferência de carga como do mecanismo de difusão [R 36,R 88]. Deste modo o deslocamento do pico pode ser devido provavelmente a uma baixa velocidade da reação no processo de transferência eletrônica, e pode estar associada a uma barreira física impedindo a passagem de íons ou a matriz hospedeira de VXG torna-se pouco condutora.

Diferentemente, nos VC a velocidades baixas ($v < 50 \text{ mV s}^{-1}$) o comportamento redox é mais reversível, pois neste caso o processo redox depende apenas da velocidade de difusão [R 36,R 88]. Deste modo, a melhor definição do picos redox pode estar associada ao processo da mudança de potencial ser acompanhado pelo sistema matriz hospedeira/hospede, ocasionando uma reorganização temporal da matriz.

O efeito é basicamente cinético, e está associado a termodinâmica da reação devido a uma defasagem do sistema, ocasionando um atraso na resposta e implicando no deslocamento do pico redox, e pode ser explicado em função de dois fatores:

- reação redox lenta, e o sistema tem que se acostumar ou adequar-se;
- e à partir do momento que ele não responde mais, e está fora de sintonia com o potencial, deve-se fornecer uma energia extra ao sistema para despolarizá-lo. O que pode ser devido a dois motivos; ou a matriz não conduz mais ou não ocorre a migração de elétrons.

Essas explicações são baseadas em estudos de processos redox em solução e em adaptações efetuadas para eletrodos modificados. De qualquer forma, um modelo que represente ou explique mais detalhadamente esse processo deverá ser desenvolvido em oportunidades futuras. No momento, para nós, vale destacar os resultados experimentais de intensificação dos sinais eletroquímicos que estão associados a um confinamento da espécie na interface lamelar do filme de VXG. Isto nos faz propor idéias visando a exploração do potencial desse sistema no desenvolvimento de metodologias, por exemplo, de catálise e eletrocatalise; ou na montagem de sensores amperométricos ou potenciométricos para captar ou liberar CO e NO.

CAPÍTULO V

*Interação de VXG com
Bentonita – Compósito BV*

Capítulo V

Interação de VXG com Bentonita - Compósito BV

V.1 - PREPARAÇÃO E ANÁLISE QUÍMICA (ICP-AES)

A partir das suspensões aquosas de bentonita e VXG iniciais, a preparação do gel misto foi realizada utilizando 6 diferentes proporções, como mostrado na Tabela II. A floculação de um material verde, com aparência de algas em suspensão, ocorreu em todos os casos; contudo foi empregado um período de 24 horas para que ocorresse a maturação, e por precaução para atingir a condição de equilíbrio, e resultados reprodutíveis. Após esse período, a mistura foi cuidadosamente decantada e uma amostra da solução sobrenadante foi coletada para análise de ICP-AES.

O sólido foi dispersado em água, e o procedimento decantação/lavagem foi repetido várias vezes, até obtenção de sobrenadante sem evidências de bentonita coloidal ou VXG na solução. Assim, o material verde foi coletado, filtrado e secado ao ar, para a caracterização estrutural e analítica.

Lembramos que a formação do material sólido verde ocorre de forma espontânea em solução, pela interação entre as partículas de bentonita e as espécies polivanádicas. Este aspecto verde, contrasta com o branco das partículas coloidais de bentonita, e não pode ser descrito como um produto de polivanadato, pois o correspondente filme de xerogel é formado somente após a completa evaporação do solvente, e são solúveis em água.

Assim, por conveniência, a composição dos sólidos foram expressos em termos de argilas e óxido de vanádio(V), assumindo as fórmulas estequiométricas aproximada; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}_4\text{O}_8$ (MM = 342 g mol⁻¹) e V_2O_5 (MM = 182 g mol⁻¹), respectivamente, descartando a possível contribuição dos elementos considerados como impurezas. As quantidades relativas foram obtidas baseadas na análise de ICP-AES do vanádio presente nos sólidos, nos resultados da análise termogravimétrica, e na massa remanescente dos resíduos de silicato insolúveis no processo de digestão ácida.

Portanto, de acordo com a análise da massa do material seco e dos dados de termogravimetria (Tabela V), os compósitos BV podem ser formulados como sendo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}_4\text{O}_8 \cdot x(\text{V}_2\text{O}_5) \cdot y(\text{H}_2\text{O})$ onde $x = 1,4-3,9$ e $y = 5,0-11$. O rendimento aproximado para cada reação é em torno de 10-15%.

Tabela V: Dados analíticos e relações estequiométricas:

Nome	relação molar inicial ^a bentonita/ V_2O_5	Quantidade de V_2O_5 (%) no produto seco ^b	Quantidade total de água ^c (%)	Composição aproximada do produto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}_4\text{O}_8 \cdot x(\text{V}_2\text{O}_5) \cdot y(\text{H}_2\text{O})$	
				x	y
BV-1	8	50	14,4	2,0	6,5
BV-2	4	43	13,3	1,4	5,0
BV-3	2,5	46	13,7	1,6	5,6
BV-4	2,0	60	12,7	2,9	7,0
BV-5	1,5	58	12,3	2,7	6,7
BV-6	1,0	67	15,8	3,9	11

^a relação molar de bentonita/ V_2O_5 utilizado nas sínteses.

^b determinado por análises de ICP.

^c determinado por análise de TG entre 25 e 400 °C.

Lembramos que, a sequência de formação dos compósitos não expressa uma ordem crescente da estequiometria, mas sim uma ordem crescente da relação molar inicial de bentonita/ V_2O_5 ; pois como podemos observar os 6 compósitos poderiam ser classificados em três grupos distintos: A) BV-1, BV-2 e BV-3 com o valor de $x = 1,0-2,0$; B) BV-4 e BV-5 com $x = 2,0-3,0$; e C) BV-6 com $x > 3,5 \text{ V}_2\text{O}_5$.

V.2 - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO COMPÓSITO BV

V.2.A - Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV:

Na Figura 35, estão mostradas as fotomicrografias eletrônicas típicas dos filmes de VXG e Bentonita puros. A fotomicrografia eletrônica do filme de VXG exibe uma superfície rugosa, que é característica deste tipo de material, Figura 35(A). Na fotomicrografia eletrônica que corresponde a bentonita, Figura 35(B), observa-se uma morfologia característica formada por pequenos cristais de esmectitas.

(A)

(B)

Figura 35: Fotomicrografias MEV mostrando as morfologias típicas dos filmes de: (A) VXG e (B) bentonita.

A fotomicrografia para o compósito BV, está mostrado na Figura 36(A). A morfologia observada é muito peculiar, sugere um arranjo homogêneo de nódulos interconectados, destacando algumas partículas de bentonita remanescentes do processo de lavagem. A composição química para este material baseado em análise de EDS é bastante reprodutiva. Os resultados foram relativamente uniformes para algumas regiões das amostras focadas pela sonda do EDS, Figura 36(B), indicando a presença de V, Si e Al, bem como outros elementos K, Ca e Fe. Assim, de acordo com isto, os nódulos são partículas de bentonita que incorporaram o polivanadato.

(A)

(B)

Figura 36: Fotomicrografia MEV mostrando: (A) A morfologia típica do Compósito BV e (B) Sua análise elemental padrão por energia dispersiva de raios-X (EDS).

V.2.B - Difração de Raios-X - DRX:

O padrão de difração de raios-X para o VXG, a bentonita e para as amostras de BV à temperatura ambiente, estão mostrados na Figura 37. Em todos os casos, o padrão de difração é típico de estruturas lamelares bidimensionais, desta forma somente os picos 00 l são indexados, refletindo a ordem mono-dimensional devido ao processo de empilhamento de lamelas, conforme modelos propostos para o VXG (Figura 3 e Figura 4) e para a argila bentonita (Figura 8). Considerando somente o pico 001, temos no caso do VXG, uma distância basal média de 12,00 Å. E para a bentonita, a indexação corresponde a uma distância basal média de 14,20 Å, Tabela VI.

Tabela VI: Distâncias Cristalográficas para os Compósitos BV e para os correspondentes materiais de partida, bentonita e VXG.

Nome	Composição aproximada do produto	Distância Basal Média ^a (Å) medida à 25 °C
Bentonita	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}_4\text{O}_8.n\text{H}_2\text{O}$	14,20
BV-1	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}_4\text{O}_8.2,0(\text{V}_2\text{O}_5).6,5(\text{H}_2\text{O})$	13,60
BV-2	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}_4\text{O}_8.1,4(\text{V}_2\text{O}_5).5,0(\text{H}_2\text{O})$	13,14
BV-3	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}_4\text{O}_8.1,6(\text{V}_2\text{O}_5).5,6(\text{H}_2\text{O})$	12,80
BV-4	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}_4\text{O}_8.2,9(\text{V}_2\text{O}_5).7,0(\text{H}_2\text{O})$	12,65
BV-5	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}_4\text{O}_8.2,7(\text{V}_2\text{O}_5).6,7(\text{H}_2\text{O})$	12,69
BV-6	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}_4\text{O}_8.3,9(\text{V}_2\text{O}_5).11(\text{H}_2\text{O})$	12,80
VXG	$\text{V}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$	12,00

Para os compósitos BV-1, BV-2 e BV-3 que foram gerados na presença de excesso de bentonita, os picos 001 são largos e compostos, e um pico 005 adicional é a evidência da presença de bentonita livre nas amostras, para estes a indexação do pico 001 mostra uma retração da distância basal de 13,60 para 12,80 Å, indicando uma

possível acomodação das lamelas em função da substituição das camadas de água por camadas de V_2O_5 . Na sequência, para os compósitos BV-4, BV-5 e BV-6, o pico 001 permanece bem definido e uma completa progressão dos picos 001-006 pode ser observado nos difratogramas. E igualmente nestes casos, um sinal fraco correspondendo ao pico 005 da bentonita pode ser detectado, indicando que algumas partículas de bentonita livre permanecem nos sólidos. Como seria esperado, a retração da distância interlamelar prossegue para o compósito BV-4 e BV-5, correspondendo a 12,65 e 12,69 Å respectivamente. A distância basal média do compósito BV-6 é de 12,80 Å, refletindo um provável acúmulo de camadas V_2O_5 , conforme as estequiometrias determinadas por ICP-AES e apresentadas na Tabela V. Deste modo, a distância basal média para a série de compósitos BV-1 à BV-6, sugerem a ocorrência de uma estrutura lamelar definida para os compósitos, e que será traduzida no modelo estrutural proposto no decorrer deste capítulo.

Figura 37: Padrão de difração de raios-X (DRX) para os materiais de partida e para os respectivos compósitos BV (ver Tabela II e Tabela VI).

V.2.C - Espectroscopia Vibracional - FTIR:

Baseado em estudo vibracional, Lucazeau e colaboradores [R 113] propõem um reforço para o modelo estrutural de fitas simples desenvolvido por Livage e colaboradores [R 44], cujo modelo foi discutido na introdução deste trabalho e comparado ao modelo de fitas duplas proposto por Oka e colaboradores [R 46,R 47]. No modelo de Livage para o xerogel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$, com $n = 0,5$ e $1,6$, é concluído que a estrutura é constituída de fibrilas bidimensionais gerada pela repetição de 5 unidades de V_2O_5 ao longo do eixo c , ver Figura 38.

Figura 38: Representação de: a) uma fita (lamela) e b) de uma fibrila, por Livage e Lucazeau.

Deste modo, o estudo vibracional de Lucazeau, foi realizado baseado em três composições do xerogel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$, com $n = 0,3, 0,6$ e $1,4$. Para $n = 0,3$, Lucazeau conclui que o composto tem uma estrutura lamelar muito próxima da estrutura do V_2O_5 cristalino, e 0,3 moléculas de água estão aprisionadas nas cavidades e fracamente ligadas (via ponte de hidrogênio) na lamela. Para $n = 0,6$, as ligações interlamelares $V=O \cdots V$ são fracas e as ligações $V-OH_2$ estão provavelmente presentes e correspondem a 0,3 moléculas de água que podem estar axialmente coordenadas. E para $n = 1,4$, a estrutura do V_2O_5 permanece e uma terceira classe de moléculas de água, onde hidrogênios ligados a outras moléculas de água, são observados [R 113(a)]. Os

espectros vibracionais das três composições de xerogel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$, estão de acordo com as conclusões de difração de que estes géis são formados de lamelas, e possuem estruturas semelhantes ao V_2O_5 cristalino [R 113(b)]. Na Tabela VII estão listados os principais modos vibracionais calculados para os diferentes modelos de estruturas do V_2O_5 , esses cálculos foram realizados por Lucazeau, e consideram as simetrias no plano σ_{xy} do cristal e o grupo C_s para a fibrila de acordo com a teoria de grupo, o que conduz para os modos $k = 0$ as seguintes representações:

$$\Gamma_{op} = 68A' + 34 A'' \text{ para os modos ópticos;}$$

$$\text{e } \Gamma_{ac} = 2A' + A'' \text{ para os modos acústicos.}$$

Considerando cinco grupos V_2O_5 por unidade de cela, para cada dois modos internos do V_2O_5 cristalino (simetria D_{2h}) serão produzidos cinco modos na fibrila (simetria C_s), [R 113].

Tabela VII: Principais frequências vibracionais (cm^{-1}) para os diferentes modelos de estruturas, de acordo com a literatura [R 113].

Modos Vibracionais	Cristal de V_2O_5	Fibrila	$V_2O_5 \cdot nH_2O$ Lamelar (n = 1,6)
$\nu_s (VO_A)$	1017 1001	994	923 905
$\nu_a (VO_A)$	1000 983	961	902 884
$\nu_a (VO_{BV})$	821 848	850-824 697	755 784
$\nu_s (VO_{BV})$	572 527	564-509	556 509
$\nu_s (VO_C)$	708 701	708	707 700
$\nu_a (VO_C)$	707-700 535-497	696 531	706-699 528-491
$\delta (VO_C)$	489 306	454	485 281
$\delta (VO_{BV})$	476 406	393-376	480 400
$\delta (VO_C)$	387 316	343-280	395 308
V-OH ₂	-	-	242-369 329-326
$\delta (O_AVO_C)$	280-297 277-295	288 263	253-273 247-269

ν_s = estiramento simétrico; ν_a = estiramento assimétrico; δ = deformações,

Os espectros vibracionais para os compósitos BV e para os respectivos materiais de partida, estão mostrados na Figura 39. No espectro vibracional do VXG, destacam-se as bandas características em 670, 522 e 470 cm^{-1} e correspondem aos modos vibracionais no plano e fora do plano V-O-V, que envolvem as pontes vanádio-oxigênio, e em 1010 cm^{-1} associada com o estiramento vibracional V=O do grupo vanadilo [R 113].

O espectro da bentonita exibe um forte pico em 1045 cm^{-1} associado com o estiramento vibracional Si-O, e em 512 e 466 cm^{-1} , devido aos modos vibracionais da ponte Si-O-Al, de acordo com Russel [R 116].

Deste modo, é interessante notar na Figura 39, que no caso dos compósitos BV, os picos dos estiramentos V=O e Si-O em 1010-1045 cm^{-1} aparecem relativamente fracos, enquanto que os picos dos modos vibracionais V-O-V e Si-O-Al aparecem sobrepostos em 670, 522 e 466 cm^{-1} . Um novo pico forte e largo surge em torno de 800-835 cm^{-1} , região de vale do perfil de absorção de infravermelho da bentonita e do VXG.

A intensidade do novo pico aumenta ao longo das amostras BV-1 a BV-6, acompanhando o aumento da quantidades de polivanadato intercalado. Consequentemente, o aumento do pico em 835 cm^{-1} e a diminuição dos picos característicos V=O e Si-O em 1010-1045 cm^{-1} dos materiais de partida, são consistentes com a formação de uma nova ligação V-O-Si no compósito BV misto.

Figura 39: Espectros vibracionais (FTIR) para os materiais de partida e para os compósitos BV.

V.2.D - Espectroscopia Eletrônica - UV/Vis:

Na Figura 40, estão mostrados os espectros eletrônicos por reflectância difusa para os sólidos BV e os respectivos materiais de partida, bentonita e VXG.

O espectro eletrônico da bentonita consiste de uma absorção larga por volta de 400 nm, provavelmente associada com as impurezas de Fe(III), e a longa cauda na região do visível e do infravermelho próximo devido a propriedade característica de espalhamento de luz do sólido.

Em contraste, o VXG forma um filme transparente que exibe uma banda de absorção característica em 550 nm, devido a transição de transferência de carga do $O \rightarrow V(V)$ [R 93], conforme já discutimos no item III.1.B.1.

Para os compósitos BV, em adição a transição de transferência de carga na região do visível, ocorre a formação de uma forte e larga banda em 1150 nm, em função da cor verde característica dos compósitos, Figura 40. Esta banda é muito similar a banda de transferência de intervalência observado para os filmes de VXG parcialmente reduzido, e indica a presença de espécies V(IV) nos compósitos BV.

Figura 40: Espectros eletrônicos de reflectância difusa dos materiais de partida e dos respectivos compostos BV.

V.2.E - Comportamento Térmico - TG/dTG:

Na Figura 41, estão mostrados as curvas de TG e dTG do VXG, da bentonita e dos compósitos BV. A perda de massa ocorre essencialmente entre 30 e 450 °C e está associada com a saída de água dos sólidos. No caso da bentonita, a massa perdida corresponde a 1,3 moléculas de água que são liberadas abaixo de 120 °C.

Para o VXG a saída das moléculas de água ocorrem em três etapas distintas conforme podemos averiguar na Figura 41. O primeiro evento acontece até a temperatura de 120 °C, e corresponde a perda de moléculas de água fracamente ligadas na superfície e no espaço interlamelar. O segundo evento ocorre com uma perda gradual de massa entre 120 e 270 °C, correspondendo a remoção de 0,3 H₂O, sem contudo ocasionar rupturas na estrutura lamelar. E o terceiro evento é caracterizado pela perda rápida de cerca de 0,2 H₂O, acima de 270 °C, conduzindo a uma mudança estrutural drástica na estrutura lamelar do VXG.

Para os sólidos BV, o comportamento térmico é consistente com a saída de 4-5 moléculas de água fracamente ligadas até 100 °C, seguida por um segundo evento por volta de 150 °C envolvendo a saída de 1,0-2,2 H₂O do espaço interlamelar fortemente ligadas, e por conseguinte um processo mais gradual por volta de 400 °C, devido a saída de 0,5-1,8 H₂O.

Assim de acordo com os resultados da difração de raios-X, FTIR e as curvas de TG e dTG, os compósitos BV não devem ser interpretados em termos de mistura de VXG e bentonita, mas sim como um novo material com características mistas.

Figura 41: Curvas de TG e de dTG para os materiais de partida e os respectivos compósitos BV.

V.2.F - Mudanças Estruturais Após Tratamento Térmico:

Para podermos estudar as mudanças estruturais associadas com a temperatura, as amostras de BV foram aquecidas à 200 e 400 °C por 30 minutos e monitorados por DRX, FTIR, MEV e espectroscopia UV/Vis. De um modo geral, os resultados obtidos para as amostras aquecidas foram muito similares, assim discutiremos as mudanças estruturais em função dos resultados obtidos para o BV-6, com propósitos de simplificação.

O aquecimento do compósito BV a 200 °C conduz a uma diminuição do espaçamento basal médio de 13,0 para 11,8 Å, ver Tabela VI, e isso é devido a perda de moléculas de água interlamelar, Figura 42(B). Isto também reflete na diminuição de intensidade dos picos 002 e 003. Após o aquecimento a 400 °C, ocorre uma redução na cristalinidade dos compósitos de uma forma geral, Figura 42(C), diminuindo a intensidade do pico 001 dos difratogramas. O aspecto do material misto após o aquecimento a 400 °C, é mais homogêneo, exibindo resultados consistentes em algumas regiões conforme resultado de MEV e EDS, Figura 43.

Figura 42: Padrão de difração de raios-X (DRX) típico para o compósito BV à temperatura ambiente, e após aquecimentos à 200 e 400 °C.

Figura 43: Fotomicrografia para o compósito BV após aquecimento a 400 °C, e sua correspondente análise padrão por EDS.

Nos espectros vibracionais apresentados na Figura 44, podemos destacar que o pico em 1040 cm^{-1} dos estiramentos Si-O e V=O, tornam-se mais intensos e finos após o processo de aquecimento, enquanto que o pico em 835 cm^{-1} do estiramento Si-O-V exibe uma significativa diminuição. A remoção das moléculas de água interlamelar à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ aparentemente enfraquece as interações entre as camadas de BV, conduzindo a uma perda de cristalinidade do material. Este efeito é mais drástico à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, após a completa remoção dos grupos OH que são essenciais para as interações de hidrogênio no espaço interlamelar.

Figura 44: Espectros vibracionais (FTIR) típicos para o compósito BV nas temperaturas ambiente e após aquecimentos à 200 e $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os espectros eletrônicos da Figura 45, também são fortemente modificados pelo processo de aquecimento. A forte banda de intervalência em 1150 nm observada à temperatura ambiente, praticamente desaparece à 200 °C, conduzindo a uma banda de absorção em 750 nm, e um ombro em 950 nm. Estas duas bandas tornam-se mais intensas à 400 °C, e são acompanhadas da diminuição de intensidade da banda de transferência de carga O→V(V) em 450 nm. Uma possível explicação é que o processo de aquecimento promove a redução dos sítios de V(V), de acordo com a banda em 450 nm, gerando espécies V(IV) que podem ser responsáveis pelas bandas de absorção em 750 e 950 nm.

Figura 45: Espectros eletrônicos (UV/Vis.) típicos para o compósito BV nas temperaturas ambiente e após aquecimentos à 200 e 400 °C.

MODELO ESTRUTURAL PROPOSTO

Na discussão da natureza dos compósitos BV, é importante lembrar que a bentonita exibe uma estrutura típica de argila 2:1, onde duas camadas de tetraedros SiO_4 estão ligados entre si via oxigênios de uma camada octaédrica de AlO_6 , [R 49,R 61]. Ambas as superfícies da camada de silicato estão disponíveis para interagir com os íons polivanadatos, conforme ilustrado na Figura 46. Inicialmente, podemos considerar que as unidades $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}$ interagem muito fortemente, através das duas camadas de silicato, com duas fibrilas de V_2O_5 hidratado, respectivamente, assim explicando o valor aproximadamente constante de $x = 2$, observado quando a bentonita está na razão estequiométrica ou em excesso, ver Tabela II. Contudo, quando a concentração de ácido polivanádico aumenta, ocorrem interações adicionais de cadeias de V_2O_5 hidratado com a superfície do silicato modificado com vanadato, refletindo o alto valor de x , conforme dados da Tabela V.

Portanto, podemos propor o modelo simplificado e ilustrado na Figura 46, para os compósitos BV. Assim, de acordo com este modelo, o gel de vanádio liga as camadas octaédricas de SiO_4 expostas e também migram para a região interlamelar para maximizar as interações químicas. E após os processos de cobertura e intercalação, as camadas de polivanadatos externos podem também promover a associação de partículas de bentonita modificada, agindo como uma cola, formando grandes agregados, e levando ao aspecto final de algas verdes na solução, de acordo com a Figura 47.

Considerando a distância aproximada de 6,6 Å ocupada pela camada de argila 2:1 [Tabela VI], e as distâncias experimentais de 13,0 Å para os compósitos BV, isto é uma diferença de 6,4 Å que pode ser ocupado pelas cadeias de polivanadatos, eletrólitos em água. Esta distância é compatível com a intercalação de ácido polivanádico nas lamelas da bentonita.

Figura 46: Ilustração do modelo proposto da interação entre polivanadatos e bentonita.

Figura 47: Ilustração do modelo proposto para os processos de intercalação e agregação que levam a formação do xerogel de BV.

V.3 - BV - Como uma Interface Molecular

Com a caracterização e confirmação da formação de um novo material misto BV, e por apresentar contrastes com os filmes de VXG que são solúveis em água e com os filmes de bentonita que são pouco aderentes e facilmente se dispersam no solvente, os filmes de BV apresentaram-se como sendo fortemente aderentes na superfície do eletrodo de trabalho, e exibiram uma boa estabilidade em soluções aquosas. Assim, modificando o eletrodo de platina com o compósito BV, realizamos a sua caracterização eletroquímica.

Na Figura 48, é mostrado o comportamento eletroquímico de um eletrodo modificado com o material BV em solução aquosa de LiClO_4 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). No início a 300 mV, a primeira varredura catódica conduz a uma resposta de corrente larga, que atinge o seu máximo por volta de -100 mV (vs Ag/AgCl). Esta resposta está provavelmente associada com a migração do eletrólito conduzindo a uma reorganização dos sítios redox do compósito. Após a primeira varredura a resposta eletroquímica atinge uma condição estacionária, conforme Figura 48(A).

Na Figura 48(B), está mostrado os espectros eletrônicos *in situ* do eletrodo modificado com BV. Estes espectros foram obtidos em soluções de D_2O contendo LiClO_4 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), para minimizar a interferência da banda de absorção da água na região do infravermelho próximo. Como podemos observar, nos espectros predomina uma banda de absorção forte larga, que começa na região do visível e atinge um máximo na região do infravermelho próximo, por volta de 1400 nm.

Esta banda é típica de transições de intervalência $\text{V}^{\text{IV}}-\text{V}^{\text{V}}$ em filmes de VXG, e a forte intensidade é coerente com a alta concentração de sítios de valência mista ou vacâncias eletrônicas no compósito. Em adição, podemos destacar a cauda de absorção abaixo de 400 nm, associada com a banda de transferência de carga da espécie $\text{O} \rightarrow \text{V}(\text{V})$. Em potenciais mais positivos (300 mV) uma absorção menos intensa aparece em 500 nm como um ombro no começo da banda de transferência de intervalência. Esta banda pode ser devida as transições de campo ligante dos sítios de V^{IV} tanto quanto das impurezas de $\text{Fe}(\text{II})/(\text{III})$ da bentonita.

É importante notar que a quantidade inicial de sítios de V^{IV} é muito alta, e que a ciclagem eletroquímica produz somente uma pequena mudança nas bandas eletrônicas. Aparentemente, após alguns ciclos, o voltamograma estacionário e as mudanças

espectroeletróquímicas aproximam-se do comportamento de uma interface idealmente polarizada. Nestes casos, o filme de BV permanece intacto durante os experimentos sem evidência de perda ou dissolução da superfície do eletrodo.

Figura 48: (A) VC do eletrodo de Pt modificado com BV em solução de D_2O contendo LiClO_4 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), com $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; e (B) o correspondente espectro de absorção obtido *in situ* nos potenciais aplicados de 300 ou -400 mV.

As propriedades condutoras dos eletrodos modificados com BV também foram investigadas na presença de espécies eletroativas, tal como os íons hexaamin rutênio(III)/(II). A escolha desse complexo se deve ao seu emprego de forma tradicional para testar novos materiais de recobrimento de eletrodos, como Oyama et al [R 118] têm utilizado para testar a performance de eletrodos modificados com bentonita e recoberto com Náfiön[®], tendo assim também um propósito bastante sutil para efeitos de comparação de resultados.

Como mostrado Figura 49(A), após o primeiro ciclo, o eletrodo modificado exibe uma resposta típica de uma interface idealmente polarizada, mostrando a resposta quase-reversível dos íons em solução $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ durante os ciclos iniciais. Após o quinto ciclo, torna-se distinguível uma intensificação de corrente nos voltamogramas, em função do número de ciclos sucessivos. Este tipo de comportamento diverge do comportamento convencional de um eletrodo sólido, sugerindo assim a ocorrência da intercalação eletroquímica do complexo hexaamin rutênio(III). Para comprovar esta hipótese, após 20 ciclos sucessivos, o eletrodo foi removido da solução que continha a espécie eletroativa, foi lavado com água juntamente com o arranjo eletroquímico, e novamente reintroduzido na cela eletroquímica contendo somente a solução eletrolítica.

Assim, de acordo com o esperado, a resposta eletroquímica da Figura 49(B), indica a presença do complexo intercalado, reproduzindo os resultados prévios, na ausência da espécie eletroativa em solução. Em adição, destacamos que os picos de corrente observados exibem um aumento linear em função da velocidade de varredura, em destaque na Figura 49(B), conforme esperado pela intercalação dos íons hexaamin rutênio(III) no filme de BV.

Figura 49: (A) VC sucessivas do eletrodo de Pt modificado com BV em solução aquosa contendo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (3,0 mmol dm⁻³) e LiClO_4 (0,1 mol dm⁻³) como eletrólito suporte, com $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; e (B) VC do eletrodo modificado com BV removido após o 20^o ciclo, lavado com água e colocado em solução de eletrólito puro (Em destaque: corrente de pico catódico vs velocidade de varredura).

CONCLUSÕES

A interação de VXG com a argila bentonita, forma uma xerogel floculoso verde em solução aquosa. A evidência mais forte dessa interação foi obtida pelo espectro de FTIR, em função do surgimento de um forte pico em 835 cm^{-1} , atribuído como um novo estiramento V-O-Si, e com a diminuição dos picos vibracionais originais $\nu(\text{Si-O})$ e $\nu(\text{V=O})$ por volta de 1400 cm^{-1} . A composição do compósito verde depende da quantidade relativa de bentonita e VXG utilizado na síntese, e pode ser expresso por uma fórmula química aproximada $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}_4\text{O}_8 \cdot x(\text{V}_2\text{O}_5) \cdot y(\text{H}_2\text{O})$, sendo $x = 1,4-3,9$ e $y = 5-11$.

O compósito misto BV exibe estrutura lamelar, com uma distância basal média de $13,0\text{ \AA}$. Esta estrutura resiste a temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}$, igualando-se estequiometricamente após a remoção das moléculas de água intercalada. O modelo estrutural proposto, envolve a intercalação de VXG nas partículas de bentonita, e o recobrimento das superfícies do silicato exposto, promovendo a formação de agregados fortemente aderentes com aspecto de nódulos interconectados.

Eletroquimicamente, estes compósitos BV constituem um material eletroquímico muito atraente, pois combinam a boa condutividade dos filmes de VXG com as propriedades de troca iônica e de intercalação das argilas lamelares. Devido a sua baixa solubilidade em água, o uso do compósito BV como interface molecular se torna atraente por não necessitar um recobrimento com polímeros específicos, tornando as condições de trabalho com o eletrodo muito boas, além de proporcionar um efeito de intensificação da resposta eletroquímica em mais de quatro vezes, quando comparado ao eletrodo metálico, devido ao efeito de pré-concentração.

Assim, acreditamos que a estrutura lamelar do compósito BV suporta um número grande de aplicações em eletroquímica e na química de intercalação.

OBS: Este trabalho de interação, obtenção e caracterização do compósito BV foi realizado com a ajuda direta e irrestrita do companheiro de grupo *Gregoire J-F. Demets*, a quem dedico com muito respeito e admiração este capítulo especial do trabalho.

CAPÍTULO VI

*Interação de VXG com
Zeólita 13X – Sólido ZV*

Capítulo VI

Interação de VXG com Zeólita13X - Compósito ZV

VI.1 - PREPARAÇÃO E ANÁLISE QUÍMICA (ICP-AES)

A partir das suspensões aquosas de zeólita13X e VXG iniciais, foi preparado o sólido ZV. Após a mistura inicial das suspensões, já era possível observar a mudança de cor no sólido decantado, amarela clara, contudo foi empregado um período de 24 horas para que ocorresse a maturação, e por precaução para atingir a condição de equilíbrio, e resultados reprodutíveis. Após esse período, a mistura foi cuidadosamente decantada e uma amostra da solução sobrenadante foi coletada para análise de ICP-AES.

O sólido foi dispersado em água, e o procedimento decantação/lavagem foi repetido várias vezes, até obtenção de sobrenadante sem evidências de VXG coloidal na solução. Assim, o material foi coletado, filtrado e secado ao ar, para a caracterização estrutural e analítica.

Lembramos que a “formação” do material sólido amarelo ocorre de forma espontânea em solução, pela interação entre as partículas de zeólita e as espécies polivanádica. Este aspecto amarelo, contrasta com o branco das partículas em suspensão da zeólita13X, indicando a presença de vanádio na sua composição.

Assim, por conveniência, a composição do sólido ZV será expresso em termos de zeólita13X modificada com óxido de vanádio(V), na forma de VO^{3+} , assumindo as fórmulas estequiométricas aproximada; $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2,8\text{SiO}_2.x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{MM} = \sim 349,82 \text{ g mol}^{-1}$, para $x = 1$) e V_2O_5 ($\text{MM} = 182 \text{ g mol}^{-1}$), respectivamente, descartando a possível contribuição dos elementos considerados como impurezas. As quantidades relativas de vanádio no sólido ZV, foram obtidas baseadas na análise de ICP-AES para os íons de sódio, e pela análise espectrofotométrica, através da formação de vanadato.

O método espectrofotométrico foi realizado conforme descrito na literatura[R 119,R 120], que consiste na formação de um peroxo-complexo de vanádio(V), pela digestão ácida do material de interesse e pela adição de gotas de peróxido de hidrogênio

(H₂O₂), responsável pela formação do peroxo-complexo, essa formação se dá de acordo com a seguinte equação:

Assim, o complexo $\text{VO}(\text{O}_2)^+$ formado apresenta coloração avermelhada, com uma banda de absorção entre 450-460 nm, com $\lambda_{\text{máx.}} = 452 \text{ nm}$, cuja absortividade molar (ϵ) é de $360 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Desta maneira, 30 mg do sólido ZV, foram digeridos com gotas de HCl (10% v/v), em seguida foi gotejado lentamente o peróxido de hidrogênio, até a formação do peroxo-complexo avermelhado, e o volume foi completado com água para 25 mL. Para a determinação da massa de vanádio presente na amostra, efetuamos o seguinte cálculo:

$$M = m.1000 / MM.v$$

onde consideramos:

$MM = 148,95 \text{ g mol}^{-1}$, para o padrão de vanádio $\text{NaVO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$;

$v = 0,025 \text{ L}$,

$M = 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, concentração molar do vanádio, obtida da curva de calibração,

m = massa de vanádio presente em 30 mg de sólido ZV.

Efetuando o cálculo, encontramos um valor de $m = 0,744 \text{ mg}$, que equivale a ~2,5% de vanádio presente no sólido ZV.

Esse valor foi confirmado pela análise de ICP-AES, considerando a quantidade de íons Na^+ presente no sobrenadante após a reação, pois uma das principais características das zeólitas é a sua alta capacidade de troca iônica, e de acordo com Huang et al. [R 97], a troca de íons Na^+ ocorre na proporção de 3 átomos por 1 átomo de V(V), na forma de VO^{3+} . Desta forma, a fórmula química aproximada com a substituição de Na^+ por VO^{3+} , é $(\text{VO}^{3+})_{0,15} \cdot \text{Na}_{1,85} \text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,8\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

VI.2 - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO COMPÓSITO ZV

VI.2.A - Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV:

Como vimos na fotomicrografia eletrônica do filme de VXG, ele exibe uma superfície rugosa, que é característica deste tipo de material, Figura 35(A). Na Figura 50, está mostrado a fotomicrografia eletrônica para a zeólita 13X, onde observa-se uma morfologia característica, formada por pequenos cristais esféricos e bastante homogêneos, e a sua correspondente análise elementar por EDS, onde podemos destacar a relação Si/Al em torno de 1,4, compatível com a composição da zeólita com estrutura faujasita [R 71], e a presença dos íons sódio com uma contagem em torno de 28 cps, com uma razão de Si/Na e Al/Na de 2,6 e 1,9, respectivamente.

Na Figura 51, está mostrada a fotomicrografia eletrônica para o sólido ZV. A morfologia observada é muito peculiar, sugerindo um arranjo homogêneo de partículas cristalinas, semelhante ao da zeólita 13X de partida. A composição química para este material baseado em análise de EDS é bastante reprodutiva. Os resultados foram relativamente uniformes para algumas regiões das amostras focadas pela sonda do EDS, indicando a presença de V, Si e Al, bem como outros elementos K, Ca e Fe. Porém, a presença de íons Na^+ é reduzida, onde as relações de Si/Na e Al/Na aumentam para 5,66 e 4,66, respectivamente. Sugerindo assim, a troca de Na^+ por V(V), de acordo com a proposta discutida anteriormente (item VI.1).

Figura 50: Fotomicrografia MEV mostrando a morfologia típica da zeólita 13X e sua correspondente análise elementar padrão por energia dispersiva de raios-X (EDS).

Figura 51: Fotomicrografia MEV mostrando a morfologia típica do sólido ZV e sua correspondente análise elemental padrão por energia dispersiva de raios-X (EDS).

VI.2.B - Difração de Raios-X - DRX:

Na Figura 52, estão mostrados os difratogramas de raios-X para a zeólita 13X, para a matriz de VXG e para o sólido ZV. Como já descrevemos, a matriz de VXG apresenta ordem de difração de sólido bidimensional lamelar pouco cristalino, que é caracterizado pelos picos largos e com ordem de difração 00l. Enquanto que, a zeólita 13X apresenta estrutura cristalina evidenciada pelos picos finos e intensos. Sua indexação é baseada na estrutura tridimensional em redes de Al ou Si como centros de tetraedros ligados um ao outro por átomos de oxigênio [R 71,R 121].

No difratograma correspondente ao sólido ZV, destacamos que ocorre uma diminuição de intensidade dos picos de difração situados até 22° (2 teta), e um aumento de intensidades dos picos posicionados acima de 22° , sempre associados com um deslocamento para 2 teta maior, indicando um aumento ou inchaço da estrutura devido ao processo de troca iônica que pode alterar o diâmetro do poro [R 71-R 74]. A esse fato está relacionada uma possível inversão ou mudança do grau de cristalinidade da estrutura zeolítica, uma vez que o padrão de difração do sólido ZV assemelha-se ao da zeólita 13X, indicando uma manutenção da estrutura tridimensional.

Na Tabela VIII, estão listados os principais picos de difração e as distâncias entre os correspondentes planos cristalinos, onde relacionamos 30 picos de difração para a zeólita e 25 para o sólido ZV. Destacamos ainda, que associado a essa inversão/mudança de grau de cristalinidade está a mudança do pico mais intenso, que para a zeólita 13X corresponde ao primeiro pico situado em $5,84^\circ$ (2 teta), enquanto que para o sólido ZV corresponde ao pico posicionado em $23,52^\circ$ (2 teta), conforme relacionadas na Tabela VIII.

Figura 52: Padrão de difração de raios-X (DRX) para os materiais de partida e para o respectivo sólido ZV.

Tabela VIII: Dados cristalográficos da difração de raios-X obtidos da Figura 52, para:

Zeólita 13X			Sólido ZV		
número do pico	2 θ	d (Å)	número do pico	2 θ	d (Å)
1	5,84 (100) ^a	15,12	1	6,22	14,19
2	6,91	12,78	2	10,10	8,75
3	9,74	9,07	3	11,84	7,47
4	11,50	7,68	4	15,54	5,70
5	12,24	7,22	5	18,64	4,76
6	15,20	5,82	6	20,25	4,38
7	18,21	4,86	7	22,60	3,93
8	19,83	4,47	8	23,52	3,78
9	20,60	4,31	9	(100) ^a 26,84	3,32
10	21,52	4,12	10	27,57	3,23
11	22,29	3,98	11	29,42	3,03
12	23,10	3,85	12	30,50	2,93
13	23,38	3,80	13	31,15	2,87
14	23,82	3,73	14	32,20	2,78
15	26,47	3,36	15	32,74	2,73
16	26,94	3,31	16	33,80	2,65
17	29,01	3,07	17	34,37	2,61
18	29,83	2,99	18	35,40	2,53
19	30,10	2,96	19	37,60	2,39
20	30,76	2,90	20	41,05	2,20
21	31,80	2,81	21	41,58	2,17
22	32,43	2,76	22	42,83	2,11
23	33,40	2,68	23	43,72	2,07
24	34,01	2,63			
25	34,92	2,57			
26	37,16	2,42			
27	40,62	2,22			
28	41,11	2,19			
29	42,46	2,13			
30	43,23	2,09			

a - pico de intensidade relativa mais intensa.

VI.2.C - Espectroscopia Vibracional - FTIR

Na Figura 54, estão mostrados os espectros vibracionais de FTIR para a zeólita 13X e para o sólido ZV, na região compreendida entre 400-2000 cm^{-1} . Observamos que ocorrem mudanças nas intensidades e posições de alguns modos vibracionais, que de acordo com os resultados de análise química (ICP-AES), a interação da zeólita 13X com o VXG resulta na troca iônica do íon Na^+ pelo grupo VO^{3+} , e isto pode causar distorções na estrutura zeolítica [R 71, R 72].

De acordo com a literatura [R 71], as zeólitas exibem um padrão de infravermelho típico, onde o espectro pode ser dividido em duas classes de vibrações, como seguem:

(1) - aquelas devido as vibrações internas do tetraedro TO_4 , que é a unidade primária da estrutura e que não são sensíveis a variações estruturais;

(2) - as vibrações que estão relacionadas com as ligações entre os tetraedros, e essas vibrações são sensíveis a estrutura global e as ligações do tetraedro individual na unidade estrutural secundária, bem como com as alterações relacionadas como a abertura dos poros.

As atribuições por classe estão listadas na Tabela IX, e destacadas na Figura 53. De acordo ainda com a literatura [R 71], atribuições específicas e individuais do tetraedro AlO_4 não são possíveis. Na Tabela X, estão listados os principais modos vibracionais e suas possíveis atribuições para os espectros da zeólita 13X e do sólido ZV.

Tabela IX: Atribuições por classes, ao espectro de infravermelho para as zeólitas em cm^{-1} , de acordo com a literatura [R 71]:

1 – ligações do tetraedro (T-O-T) ^a	- estiramento assimétrico	1250 - 950
	- estiramento simétrico	720 - 650
	- estiramento T-O angular	500 - 420
2 – ligações da unidade sodalita e da estrutura zeolítica ^a	- vibração do anel duplo, ligação entre as unidades sodalita	650 – 500
	- vibração da abertura de poro	420 - 300
	- estiramento simétrico	750 - 820
	- estiramento assimétrico	1150 - 1050

tetraedro (SiO_4 ou AlO_4),

a) conforme destacado na Figura 53.

Figura 53: Estrutura da gaiola da zeólita, adaptado da Figura 11: em destaque os principais pontos relacionados com os modos vibracionais apresentados na Tabela IX.

Tabela X: Atribuições tentativas dos modos vibracionais do espectro de FTIR da zeólita 13X e do sólido ZV, mostrado na Figura 54.

classe	zeólita 13X	sólido ZV	atribuição tentativa
	1654	1658	estiramento OH
1	1180	1204	estiramento assimétrico
	1037	1043	do tetraedro
		1014	(T-O-T)
2	856	853	estiramento simétrico
	802	799	(classe 2)
1	706	n.a.	estiramento simétrico do tetraedro (T-O-T)
2	616	n.a.	anel duplo (classe 2)
1	465	453	estiramento T-O angular do tetraedro (T-O-T)

n.a. = não apresenta este modo.

Figura 54: Espectros vibracionais (FTIR) para a zeólita13X e para o sólido ZV.

VI.2.D - Espectroscopia Eletrônica - UV/Vis:

Na Figura 55, estão mostrados os espectros eletrônicos para o sólido ZV e para a zeólita13X. Como já descrito, o VXG na forma de filme transparente exibe uma banda de absorção característica em 550 nm, devido a transição de transferência de carga do $O \rightarrow V(V)$ [R 93], ver Figura 40. O espectro eletrônico da zeólita13X consiste de uma absorção estreita por volta de 400 nm, provavelmente associada com as impurezas de Fe(III), e uma longa cauda na região do visível e do infravermelho próximo devido a propriedade característica de espalhamento de luz dos sólidos, Figura 55(B).

Para o sólido ZV, em adição a transição de transferência de carga na região do visível, destacamos uma pequena banda em 600 nm que se estende até 850 nm, em função da cor amarela característica do sólido ZV. Esta banda é muito similar as transições d-d proibidas [R 102,R 103,R 104] observado para os filmes de VXG reduzido, e indica a presença de espécies V(IV) no sólido ZV, Figura 55(A).

Figura 55: Espectros eletrônicos de reflectância difusa para: A) sólido ZV e B) Zeólita13X.

VI.2.E - Comportamento Térmico - TG/dTG:

Na Figura 56, estão mostradas as curvas de TG e dTG do VXG, da zeólita13X e do sólido ZV. A perda de massa ocorre essencialmente entre 30 e 450 °C e está associada com a saída de água dos sólidos. No caso da zeólita, a massa perdida corresponde a 7,50 moléculas de água que são liberadas abaixo de 120 °C seguida por um segundo evento por volta de 150 °C envolvendo a saída de 1,50 H₂O do interior das cavidades que estão fortemente ligadas. E para o VXG a saída das moléculas de água ocorrem em três etapas distintas conforme descrevemos no item V.2.E, para o comportamento térmico do composto BV.

Para o sólido ZV, o comportamento térmico é consistente com a saída de 11,83 moléculas de água fracamente ligadas até 150 °C, num único evento caracterizando assim um aumento na capacidade de absorver água em função da presença do grupo (VO³⁺) no interior das cavidades, que por sua vez estão mais fracamente ligadas, bem como ao aumento da área superficial constatada através de medidas realizadas para os dois materiais. A área superficial calculada para a zeólita13X foi de 288,0 m² g⁻¹ e de 309,7 m² g⁻¹ para o sólido ZV, resultando num aumento em torno de 7,5%.

Assim de acordo com os resultados da difração de raios-X, FTIR e as curvas de TG e dTG, o sólido ZV não deve ser interpretado em termos de mistura de VXG e zeólita13X, mais sim como uma zeólita13X modificada com vanádio(V).

Figura 56: Curvas de TG e sua derivada, dTG, para: A) Zeólita13X; B) sólido ZV e para C) a matriz lamelar de VXG. Com aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}).

VI.3 - ZV - Como uma Interface Molecular

Quando foi cogitada a idéia de interação da matriz lamelar de VXG com as zeólitas, pensávamos em realizar um tipo de interação como a que ocorreu com a argila bentonita, considerando que as zeólitas são amplamente utilizadas como modificadores de eletrodos com aplicações eletroanalíticas [R 74,R 121,R 122]. Porém, as zeólitas são isolantes eletrônicos e normalmente para estudar a sua aplicabilidade em eletrodos é necessário efetuar um recobrimento polimérico específico, para que não ocorra dispersão ou perda do material da superfície do eletrodo, ou então, montar filmes ou pastilhas prensadas entre eletrodos planares, ou dispersar em mistura de materiais condutores, tais como, pasta de carbono [R 72,R 123]. Além disso, outro aspecto negativo é o tempo empregado para que ocorra o processo de pré-concentração do analito em estudo, pois é necessário manter o eletrodo modificado imerso na solução e esperar pelo processo de troca iônica que é característico das zeólitas [R 121-R 123].

Preparamos o eletrodo comumente utilizado para ser preenchido com pasta de carbono, conforme descrevemos no item II.1.3.c. e mostramos na Figura 15. Foi preparado uma pasta aquosa da zeólita 13X, do sólido ZV e deste, uma outra pasta, com uma gota de nujol, com propósitos de comparação. Como analito eletroativo de interesse utilizamos uma solução de ferroceno ($0,01 \text{ mol dm}^{-3}$), cujo comportamento eletroquímico e capacidade de migração em eletrodos modificados é muito conhecido, e já utilizado por nós no filme condicionado de VXG.

Primeiramente, temos na Figura 57, o VC para a solução de ferroceno ($9,1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) em eletrodo de fio de platina (enrolado), onde podemos observar um par de onda redox situados em 0,0 e 0,12 V, devido ao processo reversível de redução e oxidação do $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$.

Figura 57: VC para a solução de ferroceno ($9,1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$), utilizando como eletrodo de trabalho o fio de platina (enrolado), em solução eletrolítica de LiClO_4 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) em acetonitrila.

Na Figura 58, estão apresentados os VC para o eletrodo de platina preenchido com a pasta aquosa de zeólita13X. Na Figura 58(A), temos primeiramente o eletrodo colocado na presença somente do eletrólito suporte, com o propósito de averiguar o seu comportamento eletroquímico, no qual não foi observado nenhum par de onda redox da zeólita13X, contudo o VC apresenta-se como uma linha base com pouca corrente capacitiva, que é devida a migração dos íons responsáveis pelo rearranjo estrutural e condutor de muitos materiais modificadores de superfície.

Na sequência, este eletrodo foi colocado na solução de ferroceno, $4,76 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, deixado em repouso por 5 minutos, e em seguida ciclado 3 vezes, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, não se observando nenhuma resposta eletroquímica do ferroceno, Figura 58(B). Em seguida a concentração de ferroceno na solução foi aumentada para $9,1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, e repetido o mesmo procedimento, ou seja, 5 minutos de repouso e ciclado 3 vezes. Novamente não se observou a resposta eletroquímica do analito, Figura 58(C).

Na terceira tentativa, elevamos a concentração de ferroceno para $1,66 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, e repetimos o procedimento. Ciclamos inicialmente 2 vezes, e observamos um sinal bem sutil de corrente devido à onda do processo redox $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$, e em seguida ciclamos mais 2 vezes e observamos que o sinal de corrente aumentou, indicando o acúmulo da espécie na superfície ou no interior do eletrodo modificado com a pasta de zeólita13X, Figura 58(D).

Este eletrodo e o arranjo eletroquímico, foi então lavado conforme o procedimento adotado para os outros modificadores de eletrodo anteriormente discutido (VXG e BV), e novamente montados somente com a solução do eletrólito suporte. Foi então ciclado em função da variação da velocidade de varredura, Figura 59. O par redox não se define na presença do eletrólito suporte, e deste modo não foi possível definir a corrente de pico(I_p) para ser correlacionada com a velocidade de varredura, e assim averiguar a linearidade e o tipo de fenômeno que está envolvido no processo eletroquímico, se é difusional ou dependente de sítios ativos na superfície do eletrodo modificado [R 36].

Deste modo, podemos concluir que o processo de troca iônica da zeólita13X é muito lento e depende da concentração do espécie em solução.

Figura 58: VC para o eletrodo de fio de platina (enrolado) preenchido com a pasta de zeólita 13X na presença da solução: A) somente de eletrólito suporte; e com ferroceno B) $4,76 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; C) $9,10 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ e D) $1,66 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, em acetonitrila e $\text{LiClO}_4 \text{ mol dm}^{-3}$ como eletrólito suporte.

Figura 59: VC com variação da velocidade de varredura, para o eletrodo modificado com a pasta de zeólita13X intercalada com ferroceno, após o processo de lavagem do arranjo eletroquímico, em acetonitrila e LiClO_4 mol dm^{-3} como eletrólito suporte.

Os VC da Figura 60, são referentes ao eletrodo modificado apenas com a pasta aquosa do sólido ZV. Primeiro, realizamos a VC (linha pontilhada interna) somente na presença da solução de eletrólito suporte, e o resultado mostrou que o perfil e a forma do VC é semelhante ao do eletrodo modificado somente com a zeólita 13X. Mas a corrente capacitiva apresenta-se mais intensa e diminui com os ciclos sucessivos, indicando uma possível migração de íons para o interior do eletrodo conduzindo a uma reorganização estrutural.

Em seguida, foi adicionado na cela eletroquímica a solução de ferroceno ($4,76 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$), e ciclado 4 vezes. Observamos assim, o par de onda redox ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$) desde o primeiro ciclo, e à medida que cada ciclo se completava, a corrente de pico [catódico (0,0 V) e anódico (0,14 V)] aumentava, indicando uma concentração da espécie Fc na superfície ou interior do eletrodo modificado. O eletrodo foi mantido em repouso por 10 minutos, em circuito fechado, e em seguida ciclado mais 10 vezes. No primeiro ciclo, a corrente de pico dobrou de intensidade, e nos ciclos seguintes a intensidade de corrente dos picos aumentou gradativamente, Figura 60(A).

Após esse ensaio, o eletrodo e o arranjo eletroquímico foram lavados, e montados somente com a solução de eletrólito suporte. Na Figura 60(B), está mostrado os 5 ciclos sucessivos com variação da velocidade de varredura (200, 100, 50, 20 e 10 mV s^{-1}), sendo que em todos os ciclos está presente o par de onda do processo redox $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$, e no destaque temos o gráfico que mostra a linearidade de corrente de pico (catódico e anódico) pela raiz quadrada da velocidade de varredura, traduzido como um processo difusional das espécies eletroativas contidas no eletrodo.

Para concluir o experimento eletroquímico, após o procedimento de variação da velocidade de varredura, o eletrodo modificado foi submetido a mais dois ciclos na velocidade de 10 mV s^{-1} , com o propósito de confirmar a permanência da espécie Fc no eletrodo modificado, Figura 60(C). O par de onda apresentou-se de forma bem reversível e nos potenciais de 0,0 V o pico catódico e de 0,14 V o pico anódico.

Figura 60: VC para o eletrodo de fio de platina preenchido com a pasta do sólido ZV: A) na presença da solução somente eletrólito suporte ($\text{LiClO}_4 - 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) e de ferroceno ($4,76 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$), B) após o processo de lavagem, em função da velocidade de varredura (em destaque, gráfico I_p vs $v^{1/2}$), e C) após a variação da velocidade de varredura, 2 ciclos a 10 mV s^{-1} .

Os VC da Figura 61, são referentes ao eletrodo modificado com a pasta aquosa do sólido ZV e nujol. Primeiro, realizamos a VC (linha pontilhada interna) somente na presença da solução de eletrólito suporte, e o resultado mostrou que o perfil e a forma do VC é semelhante ao do eletrodo modificado sem o nujol. Apresenta-se com a mesma corrente capacitiva que diminui com os ciclos sucessivos, indicando a possível migração de íons para o interior do eletrodo conduzindo a uma reorganização estrutural.

Em seguida, adicionamos na cela eletroquímica a solução de Fc ($4,76 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$), ciclamos 2 vezes, e observamos o par de onda redox ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$). Continuamos a ciclar até completar 20 ciclos, Figura 61(A). A corrente de pico do par redox aumentou gradativamente, e corresponde a metade da intensidade do primeiro eletrodo, (comparar com a Figura 60(A)). Mas o efeito mais interessante, causado pela adição do nujol, é relacionado a posição dos picos redox, em -0,29 V para o catódico e -0,17 V para o anódico. Um deslocamento de aproximadamente 300 mV para potenciais mais negativo, (ver em destaque na Figura 61(A) os dois últimos ciclos).

A esse deslocamento, atribuímos o efeito de migração da espécie Fc somente pelo interior dos poros do sólido ZV, já que com a adição do nujol evita-se a migração da espécie por entre os poros, e desta forma podemos diferenciar a espécie intercalada da espécie adsorvida ou concentrada no interior do eletrodo como um todo, conforme proposto por Walcarius [R 122].

Após o processo de intercalação, foi realizado o procedimento de limpeza do arranjo eletroquímico, e o eletrodo foi então ciclado em função da velocidade de varredura, na presença somente de eletrólito suporte. Na Figura 61(B), estão mostrado os VC nas velocidades de 200, 100, 50, 20 e 10 mV s^{-1} . Apesar de apresentarem os picos do par redox, os VC não os definem com muita reversibilidade.

Porém, mantendo como máximo os potenciais de -0,16 e -0,26 V é possível correlacionar a linearidade existente entre a corrente de pico catódico e anódico pela raiz quadrada da velocidade de varredura, que é visto como um processo difusional das espécies eletroativas contidas no eletrodo, conforme discutido para o primeiro eletrodo, em destaque na Figura 61(B). Para concluir o experimento eletroquímico, como foi feito para o primeiro eletrodo, o eletrodo modificado foi submetido a mais quatro ciclos na velocidade de 10 mV s^{-1} , com o propósito de confirmar a permanência da espécie Fc no eletrodo modificado e o par de onda apresentou-se de forma bem reversível e nos potenciais de -0,18 V o pico catódico e de -0,30 V o pico anódico, porém verifica-se uma diminuição do sinal de corrente, Figura 61(C).

Figura 61: VC para o eletrodo de fio de platina preenchido com a pasta do sólido ZV e nujol: A) na presença da solução somente eletrólito suporte ($\text{LiClO}_4 - 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) e de ferroceno ($4,76 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$), em destaque estão os 19^o e o 20^o ciclos de intercalação do Fc, B) após o processo de lavagem, em função da velocidade de varredura (em destaque gráfico I_p vs $v^{1/2}$), e C) após a variação da velocidade de varredura, 2 ciclos a 10 mV s^{-1} .

CONCLUSÕES

A interação de VXG com a zeólita 13X, resultou num sólido amarelo devido a troca de íons Na^+ pelo grupo VO^{3+} , que denominamos de sólido ZV. A evidência mais forte dessa troca iônica foi obtido pela análise de ICP-AES, que determinou a presença de uma quantidade grande de íons Na^+ na solução sobrenadante, aproximadamente 225 mg/L contra 28 e 25,4 mg/L das soluções de VXG e zeólita 13X, respectivamente. Em contrapartida, a análise espectrofotométrica determinou a presença de V(V) no sólido ZV em torno de 2,5%, o que nos deu uma relação de troca em torno de 3 íons Na^+ para cada V(V).

O sólido ZV exibe estrutura tridimensional policristalina como a zeólita 13X. Esta estrutura mantém-se até a temperatura de 500 °C, sofrendo apenas a remoção das moléculas de água intercalada.

Eletroquimicamente, o sólido ZV constitui um material eletroquímico muito atraente, pois combina a boa condutividade do vanádio com as propriedades de troca iônica, seletividade e de intercalação das zeólitas. Devido a sua baixa solubilidade em água ou em solventes orgânicos, o uso do sólido ZV como interface molecular se torna atraente por não necessitar um recobrimento com polímeros específicos e por poder ser preparado na forma de pasta sem a necessidade de um dispersante condutor, tornando as condições de trabalho com o eletrodo muito boas, além de proporcionar um efeito de intensificação da resposta eletroquímica, devido ao efeito de pré-concentração, e uma possível diferenciação da espécie intercalada da adsorvida, quando adicionamos à pasta gotas de nujol.

Assim, acreditamos que a estrutura tridimensional do sólido ZV suporta um número grande de aplicações na química de intercalação e em eletroanalítica.

**CONSIDERAÇÕES
FINAIS**

E

**REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS**

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Até o presente momento, encontra-se na literatura inúmeros trabalhos voltados ao uso de zeólitas e argilas como modificadores de eletrodos, porém o processo de intercalação da espécie eletroativa é lento e necessita de um procedimento de pré-concentração dependente da troca iônica. Em contraste, os eletrodos modificados com VXG apresentam melhor eficiência e facilidade de trabalho, visto que o filme, por ser semicondutor possibilita a realização da intercalação de espécies eletroativas por via eletroquímica. Ao mesmo tempo, a interação de VXG com as argilas e zeólitas melhora a condutividade eletrônica e iônica, através da presença de grupos ou fios condutores formados pelo gel de vanádio, bem como possibilita maior aderência física em superfícies metálicas evitando assim, o uso de filmes poliméricos e outros materiais que tradicionalmente são utilizados para manter a integridade do filme na superfície do eletrodo.

Neste trabalho nossos esforços foram dirigidos, principalmente, para a compreensão do comportamento eletroquímico e eletrônico dos filmes de pentóxido de vanádio(V) hidratado ($V_2O_5 \cdot nH_2O$), denominado de VXG, e de compósitos mistos de VXG e aluminosilicatos, tal como argila bentonita e zeólita 13X.

Para tanto, realizamos caracterizações considerando a espessura do filme de VXG, a velocidade de varredura na voltametria cíclica, saturação do filme com íons lítio e condicionamento eletroquímico através da inserção de íons lítio da solução de eletrólito suporte até atingir a condição eletroquímica estacionária. No ponto de saturação o filme de VXG sofre uma reorganização gradual e alguns sítios redox não-equivalentes sofrem um colapso e passam a apresentar um comportamento semelhante ao de eletrodo metálico de alta resistência, porém mantendo sua capacidade de intercalação. Assim, o filme de VXG condicionado pode ser utilizado como interface molecular através do confinamento de espécies polimetalladas (tais como; ferroceno, complexos polimínicos de ferro(II), cluster de rutênio e porfirina supramolecular). O processo de confinamento foi monitorado através da intensificação do sinal de corrente do par redox característico da espécie eletroativa, via voltametria cíclica, rendendo resultados bastante interessantes e promissores.

A interação do VXG com a bentonita, resultou num material verde floculoso em solução aquosa, que denominamos de BV. O material BV exibe estrutura lamelar, cuja

distância basal média é de 13,0 Å. Essa característica lamelar associada a capacidade de troca iônica e de intercalação das argilas e a boa condutividade do VXG, tornam o compósito BV um material eletroquímico muito atraente. O recobrimento do eletrodo foi possível devido a baixa solubilidade em água e a boa aderência que o material apresentou. Esse recobrimento proporcionou um efeito de intensificação da resposta eletroquímica para a espécie $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ em solução aquosa, devido ao efeito de pré-concentração da espécie eletroativa.

A interação do VXG com a zeólita 13X, resultou na troca iônica de íons Na^+ pelo grupo VO^{3+} , que denominamos de ZV. Esse processo foi favorecido pela alta capacidade de troca iônica que as zeólitas apresentam, bem como pela boa solubilidade do VXG em água. A presença do grupo vanadilo na estrutura da zeólita proporcionou uma boa condutividade iônica ao sólido. Essa propriedade foi traduzida através da modificação do eletrodo com a pasta aquosa do ZV, que proporcionou um efeito de intensificação da resposta eletroquímica em mais de 40 vezes, para a espécie ferroceno em solução, quando comparado ao eletrodo modificado somente com a zeólita 13X, devido ao efeito de pré-concentração e confinamento da espécie eletroativa. Misturando à pasta aquosa de ZV gotas de nujol, é possível favorecer a migração iônica da espécie eletroativa através dos poros da zeólita. Porém, os eletrodos com a pasta aquosa geram sinais mais “comportados”, ciclando (apenas 2 vezes) o material permanece “intercalado” ao passo que a pasta com nujol gera picos menores e ao ciclar o eletrodo em nova solução o sinal decai rapidamente, (comparar Figura 60(C) e Figura 61(C)). A mudança de ambiente químico é traduzida através do deslocamento de 300 mV, para potenciais mais negativo, na resposta eletroquímica do par de onda redox $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$.

Desta forma, os materiais até aqui discutidos, apresentam-se como uma alternativa e/ou uma possibilidade muito grande de serem amplamente utilizados como modificadores de superfície e aplicados como interfaces moleculares. Existe um grande potencial a ser explorado, no reconhecimento seletivo de forma, tamanho e carga; para ser utilizado em eletroanálise e eletrocatalise, como em sensores amperométricos e potenciométricos; ou como dispositivos moleculares, do tipo, optodos e células fotoeletroquímicas.

REFERÊNCIAS

- R 1 - E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, B. Casal and J.C. Galván, *Adv. Mater.*, 7, 2 (1995) 180.
- R 2 - L.V. Interrante, L.A. Casper and A.B. Ellis, "Materials Chemistry an Emerging Discipline" - *Advances in Chemistry Series 245*, 1992, Ed. ACS, (1995), pgs. 259.
- R 3 - E. Ruiz-Hitzky, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 161 (1988) 433.
- R 4 - G.A. Ozin, *Adv. Mater.*, 4 (1992) 612.
- R 5 - E. Ruiz-Hitzky, *Adv. Mater.*, 5 (1993) 334.
- R 6 - M. Antonietti and C. Göltner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36 (1997) 910.
- R 7 - J.M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 89.
- R 8 - J.M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, (1995).
- R 9 - A.J. Bard, *Integrated Chemical Systems*, Wiley, New York, (1995).
- R 10 - A.E.G. Cass Ed., *Biosensors*, Oxford Univ. Press, Oxford, (1990).
- R 11 - F.T. Hong, *Molecular Eletronics: science and technology for the future*, IEEE Engineering in Medicine & Biology, 13 (1994) 25.
- R 12 - J.S. Lindsey, *New J. Chem.*, 15(1991) 153.
- R 13 - M. Aizawa, *IEEE Engineering in Medicine & Biology*, 13 (1994) 95.
- R 14 - T.E. Mallouk and J.A. Gavin, *Acc. Chem. Res.*, 31(1998) 209.
- R 15 - K.S. Suslick, In *Activation and Functionalization of AlKanes*; Hill, C.L., Ed. Wiley & Sons, New York, (1989) pg. 219-241.
- R 16 - K.S. Suslick, and Van Deusen-Jeffries, In *Comprehensive Supramolecular Chemistry*; K.S. Suslick, Ed. Elsevier: Oxford, UK, vol. 5 (1996) pg. 141-170.

- R 17 - P.D. Beer, *Acc. Chem. Res.*, 31 (1998) 71.
- R 18 - T.M. Swager, *Acc. Chem. Res.*, 31 (1998) 201.
- R 19 - A. Czarnik, *Acc. Chem. Res.*, 28 (1995) 146.
- R 20 - G.D. Stuck and J.E. McDougall, *Science* 247 (1990) 669.
- R 21 - J. Brinker and G. Scherer, *Sol-Gel Science*; Academic Press: San Diego, (1989).
- R 22 - L.C. Klein, Ed. *Sol-Gel Optics: processing and applications*; Kluwer Academic Publishers, Boston (1994).
- R 23 - G. Philipp and H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, 63 (1984) 283.
- R 24 - D. Avnir, *Acc. Chem. Res.* 28 (1995) 328.
- R 25 - R.W. Pekala, C.T. Alviso, X. Lu, J. Gross and K.J. Fricke, *Non-Cryst. Solids*, 34 (1995) 188.
- R 26 - J. Ebelmen, *J. Ann. Chim. Phys.* 16 (1846) 129.
- R 27 - A.C.R. Ditte, *Acad. Sci. Paris*, 101 (1885) 698.
- R 28 - D.H.H. Quon, T.A. Wheat and A. Nesbitt, *Mater. Res. Bull.*, 15 (1980) 1533.
- R 29 - A. Chemseddine, M. Henry and J. Livage, *Rev. Chim. Miner.*, 21 (1984) 487.
- R 30 - T. Yoko, K. Kamiya and S. Sakka, *Denki Kagaku*, 54 (1986) 284.
- R 31 - A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 238 (1971) 37.
- R 32 - B. Dunn, G.C. Farrington and B. Katz, *Solid States Ionics*, 70-71 (1994) 3.
- R 33 - J. Livage, *Solid States Ionics*, 86-88 (1996) 935.
- R 34 - J.P. Zheng, P.J. Cygan and T.R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2699.
- R 35 - E. Mouchon, L.C. Klein, V. Picard and M. Greenblatt, *MRS Symp. Proc.*, 346 (1994) 189.

R 36 - R.W. Murray, In *Electroanalytical Chemistry*; Bard, A.J., Ed.; Marcel Dekker: New York, vol. 13 (1983) pg. 191.

R 37 - R.W. Murray, *Acc. Chem. Res.*, 13 (1980) 135.

R 38 - D.C. Bookbinder and M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5125.

R 39 - J. Livage, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*; 1 (1993) 21.

R 40 - J. Livage, *J. Chem. Mater.*; 3 (1991) 578.

R 41 - M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, *Inorganic Chemistry Concepts*, Springer-Verlag, Berlin (1983).

R 42 - J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, *Prog. Solid St. Chem.*, vol. 18 (1988) 259.

R 43 - M. Henry, J.P. Jolivet and J. Livage, *Struture and Bonding*, 77 (1992) 153.

R 44 - J.J. Legendre and J. Livage, *J. Colloid and Interfaces Sci.*, 94 (1983) 75.

R 45 - P. Aldebert, N. Baffier, N. Gharbi and J. Livage, *Mat. Res. Bull.*, 16 (1981) 669.

R 46 - T. Yao, Y. Oka and N. Yamamoto, *Mat. Res. Bull.*, 27 (1992) 669.

R 47 - T. Yao and Y Oka, *Solid State Ionics*, 96 (1997) 127.

R 48 - B. Ackermans, R.A. Schoonheydt and E. Ruiz-Hitzky, *J. Chem. Soc - Faraday Trans.*, 92, 22 (1996) 4479.

R 49 - J. Livage, *Solid States Ionics*, 50 (1992) 307.

R 50 - *Sol-Gel Technology*, Ed. L. Klein (Noyes Pub., Park Ridge, USA (1988).

R 51 - A. Inubushi, S. Masuda, M. Okubo, A. Matsumoto, H. Sadamura and K. Suzuki, in: *High Tech Ceramics*, Ed. P. Vicenzini, Elsevier (1987) 2165.

R 52 - C. Guestaux, J. Leauté, C. Virey and J. Vial, *US Patent*, 3, 658 (1972) 573.

R 53 - V. Glezer and O. Lev, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 2533.

- R 54 – a) R. Baddour, J.P. Pereira-Ramos, R. Messina and J. Perichon, *J. Electroanal. Chem.*, 277 (1990) 359. b) *idem*, 314 (1991) 81.
- R 55 – a) A. Davies, R.J. Hobson, H.L.J. Hudson, W.J. Macklin and R.J. Neat, *J. Mater. Chem.*, 6, 1 (1996) 49. b) *idem*, *J. Mater. Chem.*, 4, 1 (1994) 113.
- R 56 – K. West, B. Zachau-Christiansen, M.J.L. Ostergard and T. Jacobsen, *J. Power Sources*, 20 (1987) 165.
- R 57 - F. Bedioui, *Coord. Chem. Ver.* 144 (1995) 39-68.
- R 58 - R.E. White and M.J. Coon, *Ann. Ver. Biochem.*, 49 (1980) 315.
- R 59 - C. Gunsalus and S.C. Sligar, *Adv. Enzymol.*, 47 (1978) 1.
- R 60 – K. Araki and H. E. Toma, *Electrochim. Acta.*, 44 (1999) 1577-1583.
- R 61 - M. M. Toyama, M. Franco, L. H. Catalani, K. Araki and H. E. Toma, *J. Photochem. Photobiol.*, 118 (1998) 11-17
- R 62 - D. Mansuy and P. Battioni, *Bioinorganic Catalysis*, J. Reedijk, ed.: Marcel Dekker, New York, (1993) pg. 395.
- R 63 - A.E. Shilov, *J. Molecular Catal.*, 47 (1988) 351.
- R 64 - B.R. Cook, T.J. Reinert and K.S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7281.
- R 65 - Collman, J.P.; Zhang, X.; Lee, V.J.; Uffelman, U.S. and Brauman, J.I., *Science*, 261 (1993) 1004.
- R 66 - N. Herron, *J. Coord. Chem.*, 19 (1988) 25.
- R 67 - D. Mansuy, *Coord. Rev.*, 125 (1993) 129.
- R 68 - K.D. Karlin, *Science*, 261 (1993) 701.
- R 69 - H. Van Olphen, *An Introd. to Clay Colloid Chem.*, Wiley, New York, (1977).
- R 70 - Kirk and Othmer, “*Encyclopedia of Chemical Technology*”, a Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York, 4^a ed., vol. 6 (1993).
- R 71 - D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, (1974).

- R 72 - D.R. Rolison, Chem. Rev., 90 (1990) 867-878.
- R 73 - A. Walcarius, **Electroanalysis**, 8, 11 (1996) 971-986.
- R 74 - A. Walcarius, **Analytica Chimica Acta**, 384 (1999) 1-16.
- R 75 - E. Laviron, J. Electroanal. Chem., 100 (1979) 263.
- R 76 - a) E. Laviron, J. Electroanal. Chem., 105 (1979) 25 e b) idem, 105 (1979) 35.
- R 77 - a) E. Laviron, J. Electroanal. Chem., 112 (1980) 1 e b) idem, 112 (1980) 11.
- R 78 - E. Laviron, J. Electroanal. Chem., 122 (1981) 37.
- R 79 - a) E. Laviron, J. Electroanal. Chem., 97 (1979) 25; b) idem, J. Electroanal. Chem., 100 (1979) 263; c) idem, Bull. Soc. Chem. Fr., (1967) 3717.
- R 80 - S. Dong and Y. Wang, Electroanalysis, 1 (1989) 99.
- R 81 - K. Kalcher, J.-M. Kauffmann, J. Wang, I. Svancara, K. Vytras, C. Neuhold and Z. Yang, Electroanalysis, 7 (1995) 5.
- R 82 - M.W. Espenscheid, A.R. Ghatak-Roy, R.B. Moore III, R.M. Penner, M.N. Szentirmay and C.R. Martin, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 82 (1986) 1051.
- R 83 - J.A. Cox, R.K. Jaworski and P.J. Kulesza, Electroanalysis, 3 (1991) 869.
- R 84 - H.E. Toma, F.M. Matsumoto and C. Cipriano, J. Electroanal. Chem., 346 (1993) 261-270.
- R 85 - J. Wang and N. Naser, Electroanalysis, 6 (1994) 571.
- R 86 - H. Lee, L.J. Kepley, H.-G. Hong and T.E. Mallouk, J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 618.
- R 87 - H. Lee, L.J. Kepley, H.-G. Hong, S. Akhter and T.E. Mallouk, J. Phys. Chem., 92 (1988) 2597.
- R 88 - A.M.O. Brett and C.M.A. Brett, "Eletroquímica - Princípios, Métodos e Aplicações", Livraria Almedina, Oxford University Press, cap. 14 (1996) pg. 345-348.

- R 89 – a) S. Fletcher, J. Electroanal. Chem., 337 (1992) 127. b) idem, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89, 2 (1993) 311.
- R 90– A. Bott, Current Separations, 11, 314 (1992) 61.
- R 91 - B.A. Moyer, M.S. Thompson and T.J. Meyer, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 2310.
- R 92 - J.P. Collman, P. Denisevich, Y. Jonai, M. Marrocco, C. Koval and F.C. Anson, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 6027.
- R 93 – N. Gharbi, C. Sanchez, J. Livage, J. Lemerle, L. Néjem and J. Lefebvre, Inorg. Chem., 21 (1982) 2758-2765.
- R 94 - H.P. Oliveira - “Compostos de Intercalação de Pentóxido de Vanádio Hidratado com Metaloporfirinas e Íons Lantanídios” – tese de doutoramento, São Paulo (1994).
- R 95 - H.E. Toma, H.P. Oliveira and H.R. Rechenberg, J. Inc. Phenom. and Mol. Rec. in Chem., 17 (1994) 351-363.
- R 96 - F.J. Anaissi, – “Nanocompósitos de Ftalocianinas e Xerogéis de Pentóxido de Vanádio(V)” – dissertação de mestrado, São Paulo (1996).
- R 97 - M. Huang, S. Shan, C. Yuan, Y. Li and Q. Wang, Zeolites, 10 (1990) 772-777.
- R 98 - K.E. Stine, Beckman Infrared Labor. Manual (1970) Beckman Instruments Inc.
- R 99 - P. Judeinstein, J. Livage, A. Zarudiansky and R. Rose, Solid States Ionics, 28-30 (1988) 1722.
- R 100 - K. Whalen and G. Villemure, J. Electroanal. Chem., 411 (1996) 43-50.
- R 101 - C.J. Balhausen and H.B. Gray, Inorg. Chem., 1 (1962) 111.
- R 102 - J. Selbin, T.R. Ortolano and F.J. Smith, Inorg. Chem., 2 (1963) 1315.
- R 103 - T.R. Ortolano, J. Selbin and S.P. McGlynn, J. Chem. Phys., 41 (1964) 262.
- R 104 - J. Bullot, O. Gallais, M. Gauthier and J. Livage, Appl. Phys. Lett., 36 (1980) 986.

- R 105 - J. Bullot, P. Cordier, O. Gallais, M. Gauthier and J. Livage, *Phys. Status Solidi A*, **68** (1981) 357.
- R 106 - J. Bullot, P. Cordier, O. Gallais, M. Gauthier and J. Livage, *J. Non-Crystalline Solids*, **68** (1984) 123.
- R 107 - C. Sanchez, F. Babonneau, R. Morineau, J. Livage and J. Bullot, *Philos. Mag. B*, **47** (1983) 279.
- R 108 - Ph. Barboux, N. Baffier, R. Morineau and J. Livage, *Solid States Ionics*, **9-10** (1983) 1073.
- R 109 - J.C. Badot, A. Fourier-Lamer and N. Baffier, *J Physique*, **46** (1985) 2107.
- R 110 - P. Labbé, B. Brahimi, G. Reverdy, C. Mousty, R. Blankespoor, A. Guatier and C. Degrand, *J. Electroanal. Chem.*, **379** (1994) 103.
- R 111 - C.J. Cunha - “Correlações Espectroscópicas e Eletroquímica em Clusters Trigonais de Rutênio com Ligantes N-Heterocíclicos”, tese de Doutorado - USP, São Paulo (1989).
- R 112 - I.H. Kuwabara - “Compostos Polimínicos de Ferro(II): Síntese, Caracterização e Reatividade”, tese de Doutorado – USP, São Paulo (1993).
- R 113 - (a) Y. Repelin, E. Husson, L. Abello and G. Lucazeau, *Spectrochim. Acta*, **41A** (1985) 993. (b) L. Abello, E. Husson, Y. Repelin and G. Lucazeau, *J. of Solid State Chem.*, **56** (1985) 379.
- R 114 - S. Dovidauskas, H.E. Toma, K. Araki, H.C. Sacco and Y. Iamamoto, “(5,10,15,20-Tetra(4-piridil)porphinato)manganese(III) Acetate Modified by Four μ_3 -Oxo-Triruthenium Acetate Clusters: Synthesis, Characterization, Electrochemical Behavior and Catalytic Activity”, *Inorg. Chim. Acta*, (1999) submetido.
- R 115 – E. Stadler - “Estudos de Reatividade de Complexos Macrocíclicos de Ferro(II)”, tese de doutorado, São Paulo (1988).
- R 116 - J.D. Russel, *Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*; Wilson, M.J., Ed.; Chapman and Hall: New York, (1987) 157.

R 117 - H.H. Murray, Ullmans's Encyclopedia of Industrial Chemistry, F.T. Campbell, R. Pfefferkorn, J.F. Rounsaville, S.Y. Yamamoto and W. Gerhartz, Ed. VCH: New York, (1986) 109.

R 118 - T. Okajima, T. Ohsaka and N. Oyama, J. Electroanal. Chem., 315 (1991) 175.

R 119 - C Rocha, - "Atividade peroxidásica de compostos de mangânes(II) – gluconato na oxidação de etilenoglicol" - dissertação de mestrado, São Paulo (1992).

R 120 – a) J.G. Hanna, In the Chemistry of the Carbonyl Group, S. Patai, ed 1^a ed., Interscience, New York, cap. 8 (1966) pg. 375-420. B) S. Funahashi, Y. Ito and M. Tanaka, J. Coord. Chem., 3 (1973) 125.

R 121 - A. Walcarius, T. Barbaise and J. Bessiere, Analytica Chimica Acta, 340 (1997) 61-76.

R 122 - A. Walcarius, Analytica Chimica Acta, 388 (1999) 79-91.

R 123 - D.R. Rolison, R.J. Nowak, T.A. Welsh and C.G. Murray, Talanta, 38, 1 (1991) 27-35.