Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

“Caracterização estrutural e eletrointercalação de íons lítio em compósitos V_2O_5 /gelatina”.

Anderson Luís Moreira

Orientador: Prof. Dr. José Maurício Rosolen

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

RIBEIRÃO PRETO -SP

2004

“... foi ele quem me deu a verdadeira ciência de todas as coisas,
quem me fez conhecer a constituição do mundo
e as virtudes dos elementos,
o começo, o fim e o meio dos tempos,
a sucessão dos solstícios e as mutações das estações,
os ciclos do ano e as posições dos astros,
a natureza dos animais e os instintos dos brutos,
os poderes dos espíritos e os pensamentos dos homens,
a variedade das plantas e as propriedades das raízes.
Tudo o que está escondido e
tudo o que está aparente eu conheço:
porque foi a sabedoria, criadora de todas as coisas,
que me ensinou ...”

(Livro da Sabedoria 7, 17-21)

Agradecimentos...

Agradeço em primeiro lugar a Deus. A Ele todo o meu louvor e ação de graças pela força, direção, consolo e paciência. Obrigado Senhor pelos talentos que me entregou para multiplicar para Ti. e por estar tão presente em minha vida, mesmo quando tentei fugir de Tua presença!

À meus pais, Valdir e Áurea, a minha avó Vitalina e a minha irmã Patrícia, pelo apoio, segurança e confiança dadas a mim desde sempre. Obrigado pelo amor e carinho de cada um de vocês.

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Maurício Rosolen, pela paciência, compreensão e direcionamento nestes anos de minha formação pessoal e profissional.

Aos meus velhos amigos do GOU Nova Vida: Val e Elen (chefinhas!), Cris (minha delegada!), Elayne, Josi, Luciana, Pe. Luiz Fernando, Rodriguinho e Rui (palhaço); aos novos amigos do GOU: Carol, César, Guto, Michele e Ronaldo; e a todos deste grupo tão importante em minha história, que é a minha segunda família. Obrigado a cada um de vocês por oferecerem seus ombros quando estava triste e cansado, e pelas asas emprestadas que me possibilitaram voar quando as minhas estavam quebradas!

A todos os meus amigos que de alguma forma contribuíram para a minha formação pessoal e profissional: Fer, Jú, Márcio (Dom) e Mila, Gládis e Rick, Jáder, Fabiano, Ádamo, André, Leandro, e a todos que passaram pela minha vida...

Aos meus companheiros de laboratório: Cláudia, Elaine, Enrico, Érica, Lígia, Leandro, Luciano, Renata e Stella. Obrigado pelo apoio, incentivo, amizade, paciência e por cada coisa que ensinaram a mim.

À técnica Vera Lúcia Pimenta pelo apoio e ajuda na preparação dos materiais e sobretudo pela amizade.

Agradeço especialmente a amiga Érica Cristina de Almeida por toda a ajuda que me deu, principalmente com as medidas realizadas no INPE e CTA.

Ao Prof. Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi do INPE e à Prof^a. Dr^a. Neidenei Gomes Ferreira do CTA, pela permissão da realização das medidas de microscopia eletrônica de varredura e análise termogravimétrica.

À Prof^a. Dr^a. Vólia Lemos Crivelente do Instituto de Física da Universidade Federal do Ceará pela realização das medidas de espectroscopia Raman.

Ao técnico Carlos Alberto Brunello, do Departamento de Física e Matemática da FFCLRP – USP, pela atenção, amizade e pelo auxílio na realização das medidas de difração de raios-x.

Aos funcionários do Departamento de Química, em particular a Claudinei Tavares Dias, pelas fotocópias e encadernações e a Lâmia Melloni Antunes, secretária do Programa de Pós-Graduação em Química.

À **CAPES** pela concessão da bolsa de mestrado.

Índice

Lista de Figuras	<i>vii</i>
Lista de Tabelas	<i>xi</i>
Resumo	<i>xii</i>
Abstract	<i>xiii</i>
 Capítulo I: Introdução	01
 Capítulo II: Parte Experimental	17
1) Preparação dos Compósitos XRG-V ₂ O ₅	17
a) Amostra XRG-V ₂ O ₅	17
b) Compósito XRG-V ₂ O ₅ /gelatina	19
c) Compósito XRG-V ₂ O ₅ /gelatina/carbono	21
d) Amostra XRG-V ₂ O ₅ submetida ao tratamento gelatina/DMSO	22
2) Preparação dos Eletrodos	25
3) Técnicas de Análise e Caracterização	27
a) Difração de Raios-X (DRX)	27
b) Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	28
c) Espectroscopia Raman	28
d) Análise Termogravimétrica (ATG)	29
e) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	29
f) Técnicas Eletroquímicas (VC/CG)	29
* <u>Voltametria Cíclica</u> (VC)	31
** <u>Curvas de Carga/Descarga</u> (CG)	31

Capítulo III: Resultados e Discussões	33
1) Difração de Raios-X (DRX)	35
a) Amostra XRG-V ₂ O ₅	35
b) Compósito XRG-V ₂ O ₅ /gelatina	36
c) Compósito XRG-V ₂ O ₅ /gelatina/carbono	38
d) Amostra XRG-V ₂ O ₅ submetida ao tratamento de gelatina/DMSO.....	39
e) Distância Interplanar dos compósitos XRG-V ₂ O ₅	40
2) Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	43
a) Amostra XRG-V ₂ O ₅	43
b) Compósito XRG-V ₂ O ₅ /gelatina	44
c) Compósito XRG-V ₂ O ₅ /gelatina/carbono	47
3) Espectroscopia Raman	50
a) Compósito XRG-V ₂ O ₅ /gelatina 1%	51
b) Compósito XRG-V ₂ O ₅ /gelatina 10%	53
c) Compósito XRG-V ₂ O ₅ /gelatina/carbono	54
4) Análise Termogravimétrica (ATG)	55
5) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	58
6) Caracterização Eletroquímica	62
 Capítulo IV: Conclusões	 74
 Referências Bibliográficas	 76

Lista de Figuras

Figura 1: Representação esquemática da estrutura lamelar do V_2O_5	2
Figura 2: (A) Coordenação do átomo de vanádio na estrutura do V_2O_5 . (B) Distâncias das ligações V-O para o V^{5+} de coordenação octaédrica altamente destorcida	2
Figura 3: Representação, através dos cortes cristalográficos da estrutura do V_2O_5 baseada na coordenação octaédrica do V^{5+}	3
Figura 4: Modelo da organização tridimensional do XRG- V_2O_5	4
Figura 5: Formação dos géis de V_2O_5 via condensação de precursores neutros $[VO(OH)_3(OH_2)_2]^0$. (a) Expansão de coordenação e (b) Condensação	6
Figura 6: Curvas de descarga para (a) V_2O_5 cristalino ortorrômbico e (b) XRG- V_2O_5 ($V_2O_5 \cdot 1,6 H_2O$)	7
Figura 7: Sítios de inserção de Li^+ no XRG- V_2O_5	8
Figura 8: Estrutura primária das moléculas de proteína	13
Figura 9: Etapas de preparação do XRG- V_2O_5	18
Figura 10: Etapas de preparação dos compósitos XRG- V_2O_5 /gelatina	20
Figura 11: Etapas de preparação dos compósitos XRG- V_2O_5 /gelatina/carbono	21
Figura 12: Etapas de preparação do compósito XRG- V_2O_5 -gel/DMSO-300 °C	23
Figura 13: Etapas de preparação dos eletrodos dos compósitos	25
Figura 14: Diagrama esquemático da montagem da cela eletroquímica utilizada na caracterização dos eletrodos preparados	30
Figura 15: Esquemas representando as hipóteses de como a gelatina pode estar nos compósitos preparados. (A) Gelatina inserida entre as camadas de pirâmides VO_5 do XRG- V_2O_5 ; (B) Gelatina inserida entre algumas camadas de pirâmides VO_5 do XRG- V_2O_5	33
Figura 16: Modelo representando hipótese de como a gelatina pode estar nos compósitos preparados: Moléculas de gelatina ligando os planos de pirâmides VO_5 do XRG- V_2O_5 em um grão	34

Figura 17: Modelos representando as hipóteses de como a gelatina pode estar nos compósitos preparados. (A) Moléculas de gelatina revestindo os grãos de XRG-V ₂ O ₅ ; (B) Gelatina revestindo e ligando grãos do XRG-V ₂ O ₅	34
Figura 18: Difrátogramas de raios-X das amostras aquecidas a (A) 80°C; (B) 200°C e (C) 300°C, por 4 horas sob pressão reduzida	36
Figura 19: Difrátogramas de raios-X dos compósitos XRG-V ₂ O ₅ /gel1% aquecidos a (A) 80°C; (B) 200°C e (C) 300°C, por 4 horas sob pressão reduzida	37
Figura 20: Difrátogramas de raios-X dos compósitos XRG-V ₂ O ₅ /gel10% aquecidos a (A) 80°C; (B) 200°C e (C) 300°C, por 4 horas sob pressão reduzida	38
Figura 21: Difrátogramas de raios-X dos compósitos XRG-V ₂ O ₅ /gel10%CB10% aquecidos a (A) 80°C; (B) 200°C e (C) 300°C, por 4 horas sob pressão reduzida	39
Figura 22: Difrátogramas de raios-X para o V ₂ O ₅ : (A) XRG-V ₂ O ₅ 300°C; (B) XRG-V ₂ O ₅ -gel/DMSO-300°C	39
Figura 23: Difrátogramas de raios-X para a gelatina técnica <i>in natura</i>	40
Figura 24: Espectros FTIR para o XRG-V ₂ O ₅ : (A) XRG-V ₂ O ₅ 80°C (B) XRG-V ₂ O ₅ 200°C; (C) XRG-V ₂ O ₅ 300°C	43
Figura 25: Espectros FTIR para o XRG-V ₂ O ₅ : (A) XRG-V ₂ O ₅ /gel1%80°C; (B) XRG-V ₂ O ₅ /gel1%200°C; (C) XRG-V ₂ O ₅ /gel1%300°C; (D) XRG-V ₂ O ₅ -gel/DMSO-300°C; (E) gelatina aquecida a 200°C sob pressão reduzida	45
Figura 26: Espectros FTIR para o XRG-V ₂ O ₅ : (A) XRG-V ₂ O ₅ /gel10%80°C; (B) XRG-V ₂ O ₅ /gel10%200°C; (C) XRG-V ₂ O ₅ /gel10%300°C; (D) gelatina aquecida a 200°C sob pressão reduzida	46
Figura 27: Espectros FTIR para o XRG-V ₂ O ₅ : (A) XRG-V ₂ O ₅ /gel10%CB10%80°C; (B) XRG-V ₂ O ₅ /gel10%CB10%200°C; (C) XRG-V ₂ O ₅ /gel10%CB10%300°C; (D) gelatina aquecida a 200°C sob pressão reduzida	48
Figura 28: Espectros FTIR para os compósitos de V ₂ O ₅ : (A) XRG-V ₂ O ₅ 80°C; (B) XRG-V ₂ O ₅ /gel1%80°C; (C) XRG-V ₂ O ₅ /gel10%80°C; (D) XRG-V ₂ O ₅ /gel10%CB10%80°C; (E) gelatina aquecida a 200°C sob pressão reduzida; (F) XRG-V ₂ O ₅ 200°C; (G) XRG-V ₂ O ₅ /gel1%200°C; (H) XRG-V ₂ O ₅ /gel10%200°C; (I) XRG-V ₂ O ₅ /gel10%CB10%200°C; (J) XRG-V ₂ O ₅ 300°C; (K) XRG-V ₂ O ₅ /gel1%300°C; (L) XRG-V ₂ O ₅ /gel10%300°C; (M) XRG-V ₂ O ₅ -gel/DMSO-300°C; (N) XRG-V ₂ O ₅ /gel10%CB10%300°C	49
Figura 29: Espectros Raman para o XRG-V ₂ O ₅ /gel1%: (A) XRG-V ₂ O ₅ /gel1%80°C; (B) XRG-V ₂ O ₅ /gel1%200°C; (C) XRG-V ₂ O ₅ /gel1%300°C	52

- Figura 30:** Espectros Raman para o XRG- V_2O_5 /gel10%: **(A)** XRG- V_2O_5 /gel10%80°C; **(B)** XRG- V_2O_5 /gel10%200°C; **(C)** XRG- V_2O_5 /gel10% 300°C 53
- Figura 31:** Espectros Raman para o XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%: **(A)** XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%80°C; **(B)** XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%200°C; **(C)** XRG- V_2O_5 /gel10%CB10% 300°C 54
- Figura 32:** Curvas de ATG para: **(A)** XRG- V_2O_5 ; **(B)** XRG- V_2O_5 /gel1%; **(C)** XRG- V_2O_5 /gel10%; **(D)** gelatina *in natura* 56
- Figura 33:** Micrografias – MEV para a amostra XRG- V_2O_5 80°C com aumento de **(A)** 370X e **(B)** 2000X 58
- Figura 34:** Micrografias – MEV (aumento de 500X) para a amostra XRG- V_2O_5 300°C 59
- Figura 35:** Micrografias – MEV para as amostras **(A)** XRG- V_2O_5 /gel1%80°C (aumento de 370X); **(B)** XRG- V_2O_5 /gel1%200°C (aumento de 600X) e **(C)** XRG- V_2O_5 /gel1%300°C (aumento de 600X) 59
- Figura 36:** Micrografias – MEV para as amostras **(A)** XRG- V_2O_5 /gel10%80°C (aumento de 2000X); **(B)** XRG- V_2O_5 /gel10%200°C (aumento de 2000X) e **(C)** XRG- V_2O_5 /gel10%300°C (aumento de 1000X) 60
- Figura 37:** Micrografias – MEV para **(A)** XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%80°C (aumento de 3000X), **(B)** XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%200°C (aumento de 2000X) e **(C)** XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%300°C (aumento de 3000X) 61
- Figura 38:** Micrografias – MEV para as amostras XRG- V_2O_5 -gel/DMSO-300°C: **(A)** aumento de 370X e **(B)** aumento de 2000X 62
- Figura 39:** Ciclovoltagemogramas ($v = 100 \mu V \cdot s^{-1}$, 1,5 - 4,0 V) para: **(A)** XRG- V_2O_5 /gel1%80°C; **(B)** XRG- V_2O_5 /gel1%200°C; **(B)** XRG- V_2O_5 /gel1%300°C. (Binder: 10% PVDF; 10% carbono condutor); Eletrólito: $LiPF_6$ 1 mol·dm⁻³ dissolvido numa mistura PC/DEC/DMC (1:1:3) 63
- Figura 40:** Ciclovoltagemogramas ($v = 100 \mu V \cdot s^{-1}$, 1,5 - 4,0 V) para: **(A)** XRG- V_2O_5 /gel10%80°C; **(B)** XRG- V_2O_5 /gel10%200°C; **(B)** XRG- V_2O_5 /gel10%300°C. (Binder: 10% PVDF; 10% carbono condutor); Eletrólito: $LiPF_6$ 1 mol·dm⁻³ dissolvido numa mistura PC/DEC/DMC (1:1:3) 65
- Figura 41:** Ciclovoltagemogramas ($v = 100 \mu V \cdot s^{-1}$, 1,5 - 4,0 V) para: **(A)** XRG- V_2O_5 /gel10% CB10%80°C; **(B)** XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%200°C; **(B)** XRG-

V₂O₅/gel10%CB10%300°C. (Binder: 10% PVDF); Eletrólito: LiPF₆ 1 mol·dm⁻³ dissolvido numa mistura PC/DEC/DMC (1:1:3) **66**

Figura 42: Curvas de carga e descarga (CG – cronopotenciometria cíclica; i = 60 µA; 1,5 - 4,0 V) para: **(A)** XRG-V₂O₅/gel1%80°C; **(B)** XRG-V₂O₅/gel1%200°C; **(C)** XRG-V₂O₅/gel1%300°C. (Binder: 10% PVDF); Eletrólito: LiPF₆ 1 mol·dm⁻³ dissolvido numa mistura PC/DEC/DMC (1:1:3) **68**

Figura 43: Curvas de carga e descarga (CG – cronopotenciometria cíclica; i = 60 µA; 1,5 - 4,0 V) para: **(A)** XRG-V₂O₅/gel10%80°C; **(B)** XRG-V₂O₅/gel10% 200°C; **(C)** XRG-V₂O₅/gel10% 300°C. (Binder: 10% PVDF); Eletrólito: LiPF₆ 1 mol·dm⁻³ dissolvido numa mistura PC/DEC/DMC (1:1:3) **69**

Figura 44: Curvas de carga e descarga (CG – cronopotenciometria cíclica; i = 60 µA; 1,5 - 4,0 V) para: **(A)** XRG-V₂O₅/gel10%CB10%80°C; **(B)** XRG-V₂O₅/gel10% CB10%200°C; **(C)** XRG-V₂O₅/gel10%CB10%300°C. (Binder: 10% PVDF); Eletrólito: LiPF₆ 1 mol·dm⁻³ dissolvido numa mistura PC/DEC/DMC (1:1:3) **71**

Figura 45: Curvas de variação da capacidade específica em função do número de ciclos, obtidas de experimentos de carga e descarga (cronopotenciometria cíclica - CG; i = 60 µA; 1,5 - 4,0 V) para os compósitos: **(A)** XRG-V₂O₅/gel1% (Binder: 10% PVDF; 10% carbono condutor); **(B)** XRG-V₂O₅/gel10% (Binder: 10% PVDF; 10% carbono condutor); **(C)** XRG-V₂O₅/gel10% CB10%. (Binder: 10% PVDF); Eletrólito: LiPF₆ 1 mol·dm⁻³ dissolvido numa mistura PC/DEC/DMC (1:1:3) **73**

Lista de Tabelas

Tabela 1: Porcentagem média dos aminoácidos constituintes da molécula de gelatina em mamíferos	12
Tabela 2: Diferentes compósitos XRG-V ₂ O ₅ estudados	24
Tabela 3: Distância d_{001} para as amostras de XRG-V ₂ O ₅ e para os compósitos XRG-V ₂ O ₅ /gelatina e XRG-V ₂ O ₅ /gelatina/carbono, obtida pelos difratogramas de raios-X	41
Tabela 4: Números de onda (cm ⁻¹) dos modos vibracionais identificados para as amostras de XRG-V ₂ O ₅ , de acordo com o espectro FTIR apresentado na <i>Figura 24</i>	44
Tabela 5: Números de onda (cm ⁻¹) dos modos vibracionais identificados das amostras de XRG-V ₂ O ₅ /gel1%, de acordo com o espectro FTIR apresentado na <i>Figura 25</i>	45
Tabela 6: Números de onda (cm ⁻¹) dos modos vibracionais identificados das amostras de XRG-V ₂ O ₅ /gel10%, de acordo com o espectro FTIR apresentado na <i>Figura 26</i>	46
Tabela 7: Números de onda (cm ⁻¹) dos modos vibracionais identificados das amostras de XRG-V ₂ O ₅ /gel10%CB10%, de acordo com o espectro FTIR apresentado na <i>Figura 27</i>	48
Tabela 8: Números de onda (cm ⁻¹) para os modos vibracionais identificados nos espectros Raman das amostras de XRG-V ₂ O ₅ /gel1% apresentados na <i>Figura 29</i>	52
Tabela 9: Números de onda (cm ⁻¹) para os modos vibracionais identificados nos espectros Raman das amostras de XRG-V ₂ O ₅ /gel10% apresentados na <i>Figura 30</i>	53
Tabela 10: Números de onda (cm ⁻¹) para os modos vibracionais identificados nos espectros Raman das amostras de XRG-V ₂ O ₅ /gel10%CB10% apresentados na <i>Figura 31</i>	54
Tabela 11: Porcentagens de perda da massa total em cada processo térmico obtidos pela análise termogravimétrica (TGA) para o XRG-V ₂ O ₅ , para os compósitos XRG-V ₂ O ₅ /gelatina e para a gelatina	57

Resumo

Neste trabalho foi preparado e caracterizado estruturalmente um novo compósito de pentóxido de vanádio xerogel (XRG- V_2O_5) e gelatina na proporção de 1 e 10% em massa (gelatina/ V_2O_5). O xerogel obtido foi submetido a secagem (80, 200 ou 300 °C) sob pressão reduzida por 4 horas. A caracterização estrutural consistiu de medidas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia FTIR e Raman, análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Técnicas de voltametria cíclica a baixa velocidade de varredura e curvas cronopotenciométricas foram também aplicadas para investigação do comportamento deste xerogel frente a eletrointercalação de íons lítio. Foi observado que os compósitos XRG- V_2O_5 /gelatina possuem basicamente a mesma estrutura local do XRG- V_2O_5 , ou seja são constituídos por pirâmides distorcidas de base quadrada VO_5 . Os compósitos também apresentam organização bidimensional com formação de camadas, semelhante ao XRG- V_2O_5 pristino. A gelatina encontra-se no material inserida entre as camadas do xerogel, e sua presença altera significativamente o valor da distância basal, não sendo esta distância diminuída com o aumento da temperatura de tratamento térmico. A gelatina também afeta o grau de desordem do xerogel. Os resultados sugerem que a gelatina presente no interior do material encontra-se em conformações segundo a concentração de H_2O no mesmo.

Os compósitos mostraram-se aptos a intercalar íons lítio eletroquimicamente. Os XRG- V_2O_5 /gelatina preparados com 1% de gelatina, e em particular a amostra submetida ao tratamento térmico a 200 °C, fornecem capacidades específicas superiores às aquelas encontradas na literatura para o XRG- V_2O_5 pristino (capacidades específicas superiores a 120 mA·h·g⁻¹). Também verificou-se que a gelatina não participa dos processos de transferência de carga com o lítio.

Abstract

In this work it was prepared and characterized structurally a new composite of vanadium pentoxide xerogel (XRG- V_2O_5) and gelatin in rate of 1 and 10% in weight (gelatin/ V_2O_5). The xerogel obtained was submitted to drying (80, 200 or 300 °C) under vacuum for 4 hours. The structural characterization consisted of X-ray diffraction (XRD), FTIR and Raman spectroscopy, termogravimetric analysis (TGA) and scanning electronic microscopy (SEM) measures. Techniques of cyclic voltametry at low scan rate and chronopotentiometric curves also were applied to investigate the behavior of this xerogel front the electrointercalation of lithium ions. It was observed that the composites XRG- V_2O_5 /gelatin have the same local structure of XRG- V_2O_5 , being constituted by VO_5 distorted square pyramids. The composites also show a two-dimensional organization with formation of layers, similar to the pristine XRG- V_2O_5 . The gelatin is inserted in the material among the xerogel layers, and its presence alters the basal distance values significantly. This distance weren't decreased with the temperature increase of thermal treatment. The gelatin also affects the degree of xerogel disorder. The results suggest that gelatin inside the material is in conformation according to H_2O concentration at xerogel.

The composites are able to insert lithium ions electrochemically. XRG- V_2O_5 /gelatin prepared with 1% of gelatin, in particular the sample submitted to the thermal treatment to 200 °C, provide higher specific capacities that those found in the literature for pristine XRG- V_2O_5 (specific capacities superiors than 120 mA·h·g⁻¹). It was also verified that gelatin doesn't participate of charge transfer processes with lithium.

CAPÍTULO I:

INTRODUÇÃO

O pentóxido de vanádio (V_2O_5) é um material que tem atraído considerável interesse em várias áreas (baterias, sensores, catalisores, eletrocromismo, isolantes de alta-tensão) devida as suas interessantes propriedades físicas, tais como sua multivalência, amplo *band gap* óptico, boa estabilidade química e térmica, excelente propriedade termoelétrica etc, além de ser de relativa abundância (encontrado principalmente nos minérios vanadita e padronita). Devido as suas propriedades, o V_2O_5 tem encontrado aplicações científicas e tecnológicas na indústria, especialmente na indústria cerâmica e de vidro; como catalisador; em detectores de gases tóxicos e em sensores de umidade; como janela para células solares e em dispositivos eletrocromicos, já que absorve em comprimentos de onda inferiores a 359 nm quando adicionado ao vidro; e em materiais cerâmicos resistores utilizados como interruptores eletrônicos e ópticos. Além disso, o V_2O_5 apresenta condução iônica (Li^+ , H^+ , Na^+) e eletrônica que o torna um potencial material eletroativo para baterias secundárias de íons de lítio de alta densidade de energia [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8].

O V_2O_5 cristalino é um sólido higroscópico que pode apresentar-se em vários polimorfos, entre eles o de estrutura lamelar. Os compostos chamados de materiais lamelares ou bidimensionais são caracterizados pelo fato de que os átomos que os constituem são ligados por força de natureza covalente arranjados de modo a formar camadas (ou lamelas). Estas camadas são eletricamente neutras, e estão unidas entre si por forças fracas de van der

Waals. Assim sendo, as forças que mantêm as lamelas unidas (forças interlamelares) são bem mais fracas que as forças existentes entre os átomos presentes na lamela (forças intralamelares), causando uma forte anisotropia do material ^[9]. Devido a sua estrutura em camadas, o V_2O_5 é capaz de intercalar uma grande variedade de espécies hospedeiras inorgânicas e orgânicas ^[10].

FIGURA 1: Representação esquemática da estrutura lamelar do V_2O_5 .

A estrutura cristalina do V_2O_5 pode ser descrita pelo empacotamento de cadeias de pirâmides de base quadrada VO_5 , que compartilham suas extremidades ao longo do eixo c da cela unitária. Estas cadeias estão conectadas pelo compartilhamento dos átomos de O presentes nos cantos (Figura 1).

FIGURA 2: (A) Coordenação do átomo de vanádio na estrutura do V_2O_5 . (B) Distâncias das ligações V-O para o V^{5+} de coordenação octaédrica altamente distorcida.

A geometria local dos íons V^{5+} pode ser vista como um octaedro altamente distorcido com uma ligação $V=O$ muito curta (1,54 Å), enquanto entre as camadas adjacentes de V_2O_5 as ligações $V\cdots O$ são muito longas (2,88 Å), causando a característica bidimensional do V_2O_5 . Assim, cada átomo de vanádio está coordenado a quatro átomos de oxigênio que formam um plano perpendicular às cadeias $V=O-V$ (Figura 2), e estes átomos de oxigênio estão ligados a outro átomo de vanádio, formando, portanto, lamelas planares conforme a Figura 1^[11, 12].

As pirâmides VO_5 compartilham suas extremidades sempre tendo orientações opostas para maximizar as distâncias entre os cátions vanádio. Sua estrutura cristalográfica pode ser descrita por unidade de cela unitária ortorrômbica, pertencendo ao grupo espacial $D_{2h}P_{mmm}$ (Figura 3), e parâmetros de cela $a = 11,510$ Å, $b = 3,563$ Å e $c = 4,369$ Å.

FIGURA 3: Representação, através dos cortes cristalográficos da estrutura do V_2O_5 baseada na coordenação octaédrica do V^{5+} .

Dependendo do grau de organização estrutural, o pentóxido de vanádio pode ser classificado em cristalino ($C-V_2O_5$), com estrutura bem organizada e simetria ortorrômbica ou então em xerogel ($XRG-V_2O_5$) e aerogel ($ARG-V_2O_5$), com estrutura amorfa, devida a corrugação das camadas de pirâmides VO_5 , com maior espaçamento interplanar devido à presença de moléculas de H_2O no interior da estrutura^[a].

^a As formas $XRG-V_2O_5$ e $ARG-V_2O_5$ representam, respectivamente, o pentóxido de vanádio xerogel e aerogel, amorfos e que possuem moléculas de água no interior de sua estrutura, podendo ser representados pela fórmula: $V_2O_5 \cdot n H_2O$, em que n corresponde ao número de moles de água presentes por mol de V_2O_5 . O valor de n pode ser modificado através de tratamentos térmicos.

O XRG- V_2O_5 é constituído por fitas de camadas planas alinhadas. A fita individual possui cerca de 100,0 nm de comprimento, 10,0 nm de largura e 1,0 nm de espessura. Estudos revelam que as camadas são constituídas pelo empilhamento de uma dupla camada de pirâmides VO_5 , com uma distância de 2,8 Å uma da outra. Estas fibrilas possuem 2,7 nm de largura e 1,0 nm de espessura e estão interligadas por água fortemente ligada ($0,2 \text{ H}_2\text{O}$) que induzem a corrugação das camadas (0,28 nm) [1, 13]. O empilhamento das fibrilas no eixo c exibe grande semelhança com o plano ab do $\text{C-V}_2\text{O}_5$, como podemos ver na *Figura 4*.

FIGURA 4: Modelo da organização tridimensional do XRG- V_2O_5 .

Assim, podemos afirmar que o XRG- V_2O_5 consiste de camadas de V_2O_5 e moléculas de água entre as camadas, onde as camadas de V_2O_5 são essencialmente isoestrutural com o V_2O_5 ortorrômbico [14]. As moléculas de água entre as camadas estão adsorvidas entre as camadas ao acaso [15]. O espaçamento basal (distância entre as camadas de pirâmides VO_5) depende da quantidade de água: $d = 8,8 \text{ Å}$ para um xerogel seco a vácuo ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$) e $d = 11,5 \text{ Å}$ para um xerogel seco a temperatura ambiente $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1,6 \text{ H}_2\text{O}$.

A distância basal depende, assim, da quantidade de água entre as camadas, e aumenta em passos de cerca de 2,8 Å correspondendo a intercalação de uma camada de água [16]. A água remanescente ($0,2 \text{ H}_2\text{O}$) somente é removida a temperaturas acima de 300°C a vácuo. A estrutura do material obtido exibe uma orientação preferencial unidimensional típica ao longo da direção perpendicular à superfície das camadas [1].

O XRG- V_2O_5 e o ARG- V_2O_5 têm sido sintetizados pela rota sol-gel. O processo sol-gel é conhecido há mais de um século e é de grande interesse para a preparação de materiais amorfos, particularmente óxidos [17, 18, 19, 20]. A técnica trata-se de qualquer rota de síntese de materiais em que num determinado momento ocorre uma transição do sistema sol para o sistema gel, do qual o material amorfo pode ser obtido [21, 22]. Dessa forma, partindo de precursores moleculares, um óxido reticulado é obtido via reações de polimerização inorgânicas em solução.

Os colóides do tipo sol são geralmente preparados pela hidrólise de sais inorgânicos em soluções aquosas ou de alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos, em geral um álcool. Após as reações de hidrólise, as espécies hidrolisadas se agrupam através de reações de condensação das espécies hidratadas, podendo haver a formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas lineares:

A reação de hidrólise-condensação ou policondensação leva formação de grandes moléculas que formarão a solução coloidal do sol. A gelatinação ocorre quando um esqueleto sólido é formado encapsulando uma fase líquida. Subseqüente evaporação do solvente leva a formação do xerogel, que freqüentemente contém água ou o solvente utilizado, e necessita ser aquecido para a obtenção do óxido amorfo puro.

No caso específico do V_2O_5 , seus xerogéis têm sido preparados pela policondensação espontânea do ácido metavanadático. Ao passar uma solução de metavanadato por uma coluna de troca catiônica, ocorre a formação do precursor neutro $[H_3VO_4]^0$ (ou $VO(OH)_3$). A obtenção de uma solução de coloração amarelada mostra que ocorre a expansão de coordenação do V^{5+} de 4 para 6. A expansão de coordenação de $VO(OH)_3$ ocorre pela adição nucleofílica de duas moléculas de água gerando espécies hexacoordenadas $[VO(OH)_3(OH_2)_2]^0$ em que uma molécula de água está localizada no eixo-z, oposta à ligação dupla curta $V=O$, enquanto a segunda molécula de água está

localizada no plano equatorial oposta a um grupo OH (eixo-y). Uma ligação V-OH₂ e três ligações V-OH são assim formadas neste plano-xy (*Figura 5-a*).

Os grupos V-OH localizados no plano equatorial são utilizados nas reações de condensação (reação de olação e oxolação). As reações de condensação não podem ocorrer na direção-z (H₂O-VO), já que todas as ligações V-OH estão no plano-xy. Reações de olação rápidas, na direção do eixo-y (HO-V-OH₂) originam cadeias poliméricas que compartilham as bordas; assim como reações de oxolação lentas na direção do eixo-x (HO-V-OH) levam a formação de cadeias duplas que compartilham as extremidades das cadeias (*Figura 5-b*). A condensação do ácido vanadático leva à formação de espécies poliméricas do tipo fitas como vimos anteriormente.

FIGURA 5: Formação dos géis de V₂O₅ via condensação de precursores neutros [VO(OH)₃(OH₂)₂]⁰. **(a)** Expansão de coordenação e **(b)** Condensação.

O XRG-V₂O₅ é obtido através de simples secagem evaporativa, removendo-se a água fracamente ligada à estrutura. Já o ARG-V₂O₅ é obtido através da secagem supercrítica; o líquido é removido do gel acima do ponto crítico onde não existe tensão superficial. A vantagem da estrutura aerogel reside no fato de que a escala de porosidade pode ser controlada e manipulada, e a rede sólida se mantém interconectada.

O V_2O_5 como já mencionado é um material interessante para aplicações em baterias de íons de lítio. Este material permite a preparação de baterias secundárias de íons de lítio que:

- (i) possuem alta voltagem da cela;
- (ii) oferecem alta densidade de energia específica;
- (iii) suportam reações topotáticas reversíveis com lítio; e
- (iv) possuem alta atividade eletroquímica com grande estabilidade [7, 23,

24, 25]

Tem sido mostrado que filmes finos de V_2O_5 em sistemas de inserção de íons lítio intercalam mais que oito equivalentes de lítio por mol de V_2O_5 [26], enquanto três equivalentes de lítio podem ser intercalados reversivelmente em filmes finos de XRG- V_2O_5 [27]. Entretanto, o C- V_2O_5 apresenta baixa recarga e voltagem insatisfatória devido a modificações estruturais irreversíveis para inserções maiores que 1 mol de lítio por mol de V_2O_5 ($x > 1$) durante os ciclos de carga e descarga.

FIGURA 6: Curvas de descarga para (a) V_2O_5 cristalino ortorrômbico e (b) XRG- V_2O_5 ($V_2O_5 \cdot 1,6 \text{ H}_2\text{O}$) [16].

Propriedades eletroquímicas notáveis nos sistemas de inserção de íons lítio tem sido encontradas para o XRG- V_2O_5 frente ao óxido cristalino. O XRG- V_2O_5 apresenta um alto grau de inserção de íons lítio, potencial e

características de carga e descarga muito superiores às observadas em óxidos cristalinos de composição similar. Enquanto $C-V_2O_5$ é caracterizado pela existência de dois degraus bem definidos em curvas de descargas (inserção de íons lítio na estrutura do óxido), com uma estreita variação de voltagem, o $XRG-V_2O_5$ possui um único degrau de inserção de lítio (*Figura 6*). Os degraus para o $C-V_2O_5$ correspondem a formação de diferentes fases do $Li_xV_2O_5$ (fase α : $x < 0,10$, fase ε : $0,35 < x < 0,5$ e fase δ : $0,9 < x < 1$ [28]). O melhor comportamento do $XRG-V_2O_5$ é devido a interações fracas entre as camadas de V_2O_5 permitindo a inserção de íons lítio entre elas ao contrário da inserção de lítio nos canais do $C-V_2O_5$, governada por interações de van der Waals e que pode levar a alterações estruturais irreversíveis acima de $x = 1$ [16].

Tem sido proposto para o $XRG-V_2O_5$ dois tipos de sítios baseados no modelo estrutural mostrado na *Figura 7*. O sítio A é próximo ao centro do átomo de oxigênio da base quadrada no plano, e o sítio B é próximo ao átomo de oxigênio apical. Estimou-se que Li^+ é inserido no sítio A no primeiro processo por volta de 2,9 V vs Li, e no sítio B no segundo processo por volta de 2,5 V vs Li [14, 29, 30]. Foi sugerido que o sítio A é irreversível, devido a reação termodinamicamente irreversível entre o íon lítio intercalado e moléculas de água ligadas próxima a base da pirâmide VO_5 , e que o sítio B é o mais reversível, além da existência de mais um processo por volta de 2,1 V vs Li, pouco reversível devido, provavelmente, a baixa difusão do íon lítio no óxido [31].

FIGURA 7: Sítios de inserção de Li^+ no $XRG-V_2O_5$ [14, 29].

Dessa forma, o pentóxido de vanádio apresenta um comportamento eletroquímico que depende muito de suas características estruturais e suas alterações durante a inserção de lítio. O XRG- V_2O_5 , que é altamente amorfo e apresenta grãos na forma de bastonetes, tem capacidades específicas mais elevadas e uma cinética de inserção de lítio aparentemente mais rápida do que o cristalino C- V_2O_5 (1,6 eq Li^+ contra 0,78 eq Li^+ /mol V_2O_5)^[32]. Todavia, embora a sua estrutura e sua maior área superficial se mostrem mais adequadas para suportar o estresse devido a intercalação de grandes quantidades de lítio, a presença de água no seu interior é um fator limitante pois, mesmo quando fortemente ligada ao V_2O_5 , pode sofrer reações com o solvente ou sais usados nos eletrólitos. O C- V_2O_5 por sua vez, possui mudanças de fase irreversíveis causadas pela inserção de íons lítio fora da sua janela de composição limite^[13, 33, 34].

Para superar os problemas estruturais acima mencionados, assim como o fato da baixa condutividade do $Li_xV_2O_5$ ($V_2O_5 \sim 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$; $Li_4V_2O_5 \sim 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[35]), vários grupos tem realizado pesquisas utilizando o ARG- V_2O_5 ^[36, 37, 38], V_2O_5 intercalados com vários metais ou em compósitos de V_2O_5 com polímeros condutores^[14, 39]. Por exemplo, materiais como o $Li_xAg_{0,1}V_2O_5$ ^[40], o $Li_xCu_{0,1}V_2O_5$ ^[41] e o $Li_xTb_{0,11}V_2O_5$ ^[42, 43] têm se mostrado mais promissores para aplicações em baterias de lítio do que o V_2O_5 pristino. Entre os nanocompósitos híbridos de V_2O_5 e moléculas orgânicas ou polímeros condutores pode-se citar os híbridos entre o pentóxido de vanádio e moléculas de tiofulveno (TTF), benzidina (Bz), piridina (Pi), e os polímeros polianilina (PANI), polipirrol (Ppi) e poli(anilina ácido N-propano sulfônico) (PSPAN), entre outros. Estas moléculas apresentam-se intercaladas entre as camadas do V_2O_5 , e apresentam boas características para a inserção de íons lítio^[44]. Também deve ser mencionado a síntese de nanofios de V_2O_5 ^[45] e nanotubos de V_2O_5 ^[46].

Também tem sido mostrado a possibilidade do XRG- V_2O_5 atuar como material em sensores de umidade^[47]. É bem conhecido que em óxidos metálicos semicondutores, mecanismos de adsorção e desorção e reações químicas modificam a condutividade elétrica do material. Assim, o interesse pelo V_2O_5 aumenta pela capacidade do íon vanádio multivalente originar uma grande variedade de estruturas com diferentes estequiometrias. Dessa forma, filmes finos de óxidos de vanádio (principalmente V_2O_5 e VO_2) mostraram ser

sensíveis a detecção de gases de C_2H_5OH , NO_2 , CO_2 , CH_4 e CO , sendo mais sensível aos dois primeiros, numa faixa de temperatura de 280 a 300°C [48]. Filmes finos de V_2O_5 também são sensíveis a detecção de NO , numa faixa de concentração de 50 - 500 ppm, mostrando um mecanismo de detecção semelhante ao de óxidos metálicos semicondutores do tipo n [49].

O V_2O_5 também tem sido amplamente estudado como um dopante em sensores de gás semicondutores baseados no SnO_2 . O V_2O_5 atua como uma espécie de filtro de umidade em sensores de gases combustíveis baseados em filmes finos de SnO_2 , reduzindo o efeito da água que reduz a condutividade do material [50]. Além disso, o V_2O_5 melhora a sensibilidade e a seletividade dos sensores baseados no SnO_2 , através da modificação da estrutura do mesmo e de um aumento da sensibilidade aos átomos de oxigênio de moléculas de gases hidrocarbonetos combustíveis como alquil-aromáticos e álcoois em uma grande faixa de concentrações [51, 52].

Foram produzidos também sensores para óxidos de nitrogênio, baseados numa mistura física de V_2O_5 e Al_2O_3 , que formam um sistema ternário estável, de boa sensibilidade e sensibilidade [53]. Além deste, uma série de materiais cerâmicos sensores de gás têm sido estudados, entre eles os vidros de teluretos de vanádio V_2O_5 -R- TeO_2 (R = Sb_2O_3 , SnO , Bi_2O_3 , ZnO e Sb_2O_3), semicondutores do tipo n, sensíveis ao O_2 e de boa transmissão ao infravermelho. O mecanismo destes sensores foi atribuído a oxidação do V^{4+} a V^{5+} , produzida pelo oxigênio que difunde no interior do vidro cerâmico, resultando na diminuição da condutividade destes materiais [54].

Dentro desta área de desenvolvimento de materiais baseados no V_2O_5 o presente trabalho propõe o estudo de compósitos de V_2O_5 com gelatina, ou seja, um estudo inédito que visa contribuir para o desenvolvimento de uma nova classe de materiais baseadas em compostos inorgânicos com proteínas. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é a investigação de compósitos de gelatina/ V_2O_5 principalmente frente a intercalação de íons lítio.

A gelatina é uma proteína derivada da macromolécula de colágeno denaturada (perda da estrutura secundária da proteína), obtida pela hidrólise parcial do colágeno. Gelatina é bem conhecida por sua capacidade de formar

géis não permanentes a temperatura ambiente e é extensamente usada na indústria alimentícia, como agente emulsificante, na indústria fotográfica, como agente protetor coloidal, e nas indústrias cosmética e farmacêutica.

O colágeno é a principal proteína estrutural constituinte das peles e dos tecidos conjuntivos dos animais, como o que ocorre nos tendões, cartilagens, na matriz orgânica dos ossos e na camada córnea dos olhos. As moléculas de colágeno são muito longas e finas ($14 \text{ \AA} \times 2900 \text{ \AA}$), com um peso molecular de aproximadamente 300.000 e parecem ao microscópio eletrônico ser constituídas por três cadeias polipeptídicas enroladas ^[55].

A unidade fundamental do colágeno é o tropocolágeno, uma molécula em forma de bastão, com uma estrutura protéica em tríplice hélice constituída por três cadeias polipeptídicas. Nos seres vivos, as hélices de colágeno estão arranjadas em pequenos grupos (fibrilas) que enrolam-se arranjando-se em feixes paralelos. Estas estruturas são estabilizadas por *cross-links* covalentes. Durante a produção da gelatina estes *cross-links* são quebrados e a hidrólise pode afetar a cadeia principal de forma não específica, dando origem a um produto de composição não homogênea. Assim, a molécula de gelatina é um fragmento desenrolado da tríplice hélice do colágeno, que é incapaz de completar a renaturação.

A gelatina sólida pode ser dissolvida em água quente e formar um gel quando resfriada. Quando aquecida acima de aproximadamente 30°C as tríplexes hélices desenrolam-se e a gelatina dissolve formando espirais aleatórios. Quando a solução é resfriada, zonas de junção são formadas por pequenos segmentos de duas ou três cadeias polipeptídicas revertendo à estrutura em tríplice hélice do colágeno, e formando progressivamente uma rede tridimensional desordenada. As tríplexes hélices são remanescentes da estrutura nativa do colágeno. Os resíduos podem recuperar apenas parcialmente sua conformação nativa; uma certa proporção permanece na conformação em espirais mesmo quando as amostras são envelhecidas por horas ou dias. Muitos parâmetros como a composição química da proteína, o peso molecular e modificações no ambiente tais como pH, íons e outros aditivos, tem uma importância dramática no seu arranjo tridimensional e, conseqüentemente, nas propriedades térmicas e mecânicas dos géis ^[56, 57, 58].

Colágeno e gelatina consistem de quantidades variáveis de 18 aminoácidos, dos quais glicina (Gly), prolina (Pro) e hidroxiprolina (Hyp) são os mais abundantes. A porcentagem média em peso dos aminoácidos constituintes da gelatina de mamíferos é apresentada na *Tabela 1*.

TABELA 1: Porcentagem média dos aminoácidos constituintes da molécula de gelatina em mamíferos ^[59]

Aminoácidos	%	Aminoácidos	%
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ GLICINA (Gly)	27,5	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$ PROLINA (Pro)	16,4
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ HIDROXIPROLINA (Hyp)	14,1	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ GLUTAMATO (Glu)	11,4
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ALANINA (Ala)	11,0	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C}=\text{NH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ ARGININA (Arg)	8,8
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ ASPARTATO (Asp)	6,7	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ LEUCINA (Leu)	5,1
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ LISINA (Lys)	4,5	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ISOLEUCINA (Ile)	
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ VALINA (Val)	2,6	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ SERINA (Ser)	4,2
		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ TREONINA (Thr)	2,2

$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ <p>TREONINA (Thr)</p>	2,2
$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $ <p>HIDROXILISINA (Ohi)</p>	0,9
$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array} $ <p>TIROSINA (Tyr)</p>	0,3
$ \begin{array}{c} \text{COOH} \qquad \text{COOH} \\ \qquad \qquad \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \quad \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 \qquad \text{S} \quad \text{S} \quad \text{CH}_2 \end{array} $ <p>CISTINA (Cys)</p>	traço
$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \quad \backslash \\ \text{S} \qquad \text{CH}_3 \end{array} $ <p>METIONINA (Met)</p>	0,9
$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}-\text{NH} \\ \quad \backslash \\ \text{CH}-\text{N} \quad \text{CH} \end{array} $ <p>HISTIDINA (His)</p>	0,8
$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{NH} \end{array} $ <p>TRIPTOFANO (Trp)</p>	0

Assim a glicina constitui quase um terço e os iminoácidos prolina e hidroxiprolina, juntos, outro terço do total de constituintes aminoácidos da molécula de gelatina. A hidroxiprolina ocorre como um dos constituintes principais de proteínas animais somente no colágeno e na gelatina derivada do colágeno, e sua quantidade é freqüentemente usada como uma medida de pureza.

R_n = resíduos aminoácidos ($n \approx 1000$)

FIGURA 8: Estrutura primária das moléculas de proteína.

O conteúdo incomum em aminoácidos do colágeno e da gelatina é devido às restrições estruturais únicas da hélice do mesmo. A sequência dos resíduos aminoácidos ligados covalentemente por ligações peptídicas para formar uma cadeia peptídica estável é de vital importância para determinar as possíveis conformações para a molécula de colágeno ou gelatina.

Gly, Pro e Hyp constituem uma alta porcentagem dos resíduos aminoácidos presentes na gelatina, sendo obviamente candidatos de qualquer sequência repetitiva dos polipeptídeos constituintes do colágeno e da gelatina. A estrutura primária da gelatina (ou colágeno) tem a forma geral $(Gly, X, Y)_n$, onde X e Y são resíduos aminoácidos, ocupados geralmente por resíduos prolina ou hidroxiprolina, e n aproximadamente 330. Tem sido mostrado que os resíduos glicina estão presentes em mais de 95% dos grupos N-terminais, e que hidroxiprolina e alanina, respectivamente, em 55-70% e 16-18% dos grupos C-terminais. As duas frações principais da digestão enzimática mostraram a presença dos peptídeos *Gly-Pro-Hyp* e *Gly-Pro-Ala* em 25% do peso total da proteína analisada [60, 61].

As zonas de junção formadas durante a gelificação são ricas em tripletos *Gly-Pro-Hyp*, que são importantes na formação de regiões da tríplice hélice. Estas regiões devem estar estabilizadas por ligações de hidrogênio [62], por clusters de atrações íntimas de van der Waals entre resíduos Pro e Hyp em diferentes cadeias [63], ou pela incorporação de moléculas ordenadas de água formando pontes de hidrogênio entre os resíduos imida [64, 65], para formar domínios rígidos de longo alcance.

Além disso, a hélice do colágeno é única. A estrutura em tríplice hélice do colágeno ou gelatina não se ajusta a qualquer uma das categorias estruturais comuns das proteínas, como as α -hélices, β -folhas ou torções- β , encontradas na maioria das proteínas globulares. Ela é orientada à esquerda, ao contrário das α -hélices das demais proteínas, e tem três resíduos de aminoácidos por volta.

Os três polipeptídeos enrolados em forma de hélice são de igual comprimento, cada um tendo perto de 1.000 resíduos de aminoácidos. Em alguns tipos de colágeno, como o colágeno de peles (mas não em ossos), todas as três cadeias têm sequência idêntica de aminoácidos, mas em outros,

como o colágeno de peles e ossos, duas cadeias são idênticas e a terceira é diferente [66, 67].

A resistência mecânica da molécula de colágeno é aumentada pelo enrolamento helicoidal de múltiplos segmentos em uma super-hélice. O percurso helicoidal da superestrutura é orientado à direita, em sentido oposto ao enrolamento das hélices polipeptídicas individuais, uma conformação que permite o enrolamento mais apertado possível das múltiplas cadeias polipeptídicas. O enrolamento apertado da tríplice hélice do colágeno fornece uma grande resistência a forças de tensão, sem nenhuma capacidade para o estiramento. As fibras do colágeno podem suportar até dez mil vezes o seu próprio peso e são ditas possuir resistência à tensão maior que a de um fio de aço de igual área de seção [67].

Gelatina é uma proteína que contém ambos grupos aminoácidos ácidos (ácido carboxílico) e básicos (amina), dando-lhe um caráter anfotérico. O valor do pH da solução determina a carga efetiva da gelatina. A carga é positiva para valores de pH abaixo do ponto isoelétrico, pI [6], em que a gelatina pode ser considerado um biopolímero “catiônico” (devido aos grupos $-NH_3^+$). Da mesma forma, para valores de pH acima do pI , a gelatina apresenta uma carga líquida negativa e pode ser considerada como um biopolímero “aniônico” (devido aos grupos $-COO^-$). No ponto isoelétrico a carga efetiva é nula, e a gelatina encontra-se neutra [68].

Devido aos seus diversos grupos catiônicos e aniônicos a estrutura da gelatina pode prover muitos sítios para reações em cross-linking, de acordo com o número de grupos ativos que ela possui (catiônicos, aniônicos e não-iônicos) [69, 70].

Além dos usos já citados anteriormente, a gelatina tem sido usada em rotas sintéticas de óxidos inorgânicos como $MgAl_2O_4$, $ZnMn_2O_4$ e $MnFe_2O_4$, em um método orgânico-inorgânico de síntese baseado em géis protetores de sais inorgânicos precursores presentes em uma matriz de gelatina. A rota produz óxidos com características estruturais e morfológicas similares ou melhores que daqueles produzidos pela rota de coprecipitação. Esta rota é também mais barata e simples que os métodos de coprecipitação, sol-gel (de colóides ou

^b O valor do pI é o valor de pH em que a carga efetiva ou líquida da molécula é nula, ou seja, quando as cargas positivas dos grupos aminoácidos compensam as negativas.

alcóxidos) ou Pechini ^[55]. Esta rota sintética também tem sido estudada pelo nosso grupo na produção do LiMn_2O_4 , e tem se mostrado um método muito promissor para a produção de óxidos de metais de transição litiados ^[71].

Gelatina também tem sido usada em um pré-tratamento de partículas de carbonos e grafites utilizadas na preparação de eletrodos de dispositivos eletroquímicos de inserção de íons lítio. As moléculas do polieletrólito (gelatina) adsorbem sobre a superfície da partícula de carbono como uma camada fina e uniforme com camadas individuais projetando-se para dentro da solução. Como efeito principal, ocorre a diminuição da perda de capacidade do eletrodo nos primeiros ciclos, em particular da capacidade irreversível, devido provavelmente a formação de um filme de passivação mais uniforme, cujo crescimento é governado pela presença das moléculas do polieletrólito. Além disso, as moléculas de gelatina adsorbidas podem atuar como um “*binder*” (agente aglutinante) entre as partículas de carbono, de tal forma que nenhum *binder* tradicional precisa ser adicionado durante a preparação de eletrodos ^[72, 73, 74, 75, 76, 77].

A gelatina também tem sido utilizada como uma forma de melhorar a performance de eletrodos de pirita (FeS_2) em baterias de lítio. A pirita apresenta em celas de lítio reações irreversíveis a temperatura ambiente. Um novo tratamento dos cristais de pirita, gelatina/DMSO, foi proposto em nosso grupo de pesquisa (Laboratório de materiais e baterias de íons lítio – Depto. de Química, FFCLRP - USP) como forma de diminuir esta irreversibilidade.

Segundo L.A. Montoro e J.M. Rosolen ^[78, 79] a irreversibilidade de eletrodos de pirita em baterias de íons de lítio pode ser expressivamente reduzida com a utilização do tratamento dos cristais de pirita com um polieletrólito obtido a partir de uma solução de gelatina dissolvida em DMSO (dimetil-sulfóxido). O uso deste polieletrólito em eletrodos de pirita atua revestindo as partículas de pirita do eletrodo evitando os efeitos de decomposição na superfície do eletrodo e protegendo os produtos formados durante as reações de um contato direto com o eletrólito. Com a utilização do tratamento gelatina/DMSO foi obtida para os eletrodos em eletrólitos líquidos uma capacidade da ordem de $300 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, contra $50 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ obtida em eletrodos sem o pré-tratamento com o polieletrólito.

CAPÍTULO II:

PARTE EXPERIMENTAL

1) PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS XRG-V₂O₅

Os diferentes compósitos XRG-V₂O₅ estudados neste projeto foram preparados a partir do processo sol-gel. Os xerogéis de V₂O₅ têm sido preparados pela policondensação espontânea do ácido metavanadático, que é obtido pela acidificação de uma solução aquosa de metavanadato, realizada pela utilização de uma coluna de troca catiônica ^[17, 21].

a) AMOSTRA XRG-V₂O₅

O V₂O₅ xerogel foi preparado através da execução das etapas descritas a seguir e apresentadas esquematicamente na *Figura 9*. Inicialmente preparou-se uma coluna de troca iônica de 50 mL empacotando nela uma resina catiônica (Bayer, Lewatit S100). A resina foi carregada com um fluxo constante de 100 mL de uma solução de HCl 3,0 mol·dm⁻³, sendo após lavada com água desionizada (aproximadamente 40 - 50 mL) até se atingir um pH na faixa de 4 - 6 na saída da coluna. Logo após, 100 mL de solução 0,50 mol·dm⁻³ de metavanadato de sódio (NaVO₃ - Alfa Aesar, 96%) foi passada com um fluxo constante através da coluna de troca catiônica. Começa a se recolher a solução que sai da coluna após 50mL da solução de NaVO₃ ser adicionada a coluna. Após toda solução de NaVO₃ ser passada pela coluna, mais 150 mL de

água desionizada é adicionada a coluna, colhendo-se assim um total de 200 mL de solução.

FIGURA 9: Etapas de preparação do XRG-V₂O₅.

Ao passar pela coluna de troca catiônica a solução de metavanadato de sódio tem os íons Na⁺ trocados pelos íons H⁺, formando o ácido metavanadático, HVO₃, de coloração amarelada-alaranjada. O HVO₃ passa por

reações de expansão de coordenação e condensação, como explicado no Capítulo I e facilmente observadas pela obtenção de uma solução amarelada, que sofre mudança de coloração para vermelho escuro em poucas horas, indicando a formação do sol que após alguns dias dá origem a um gel homogêneo de V_2O_5 , o chamado hidrogel de V_2O_5 .

O tempo de envelhecimento da solução do hidrogel foi de 1 semana, sendo esta depois seca em estufa a 50°C , obtendo-se o XRG- V_2O_5 . O xerogel obtido foi então triturado em almofariz e separado em peneira granulométrica com diâmetro dos grãos menor que $38\ \mu\text{m}$ (400 mesh).

Como já discutido, a presença de água na estrutura do XRG- V_2O_5 prejudica sua performance eletroquímica. A secagem ao ar livre do gel de V_2O_5 dá a composição $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$, e a secagem acima de 400°C leva a composição $V_2O_5 \cdot 0,2H_2O$. Desta forma o XRG- V_2O_5 foi submetido a três tratamentos térmicos em um forno circular (ThermoLyne 21100) sob pressão reduzida ($28\ \text{inHg} = \sim 94,8\ \text{kPa}$) para a perda de água. No primeiro, o material foi aquecido a 80°C sob pressão reduzida por 4 horas. No segundo, o material foi aquecido a 200°C sob pressão reduzida por 4 horas. E no terceiro, aquecido sob pressão reduzida a 300°C por 4 horas, para a obtenção do XRG- V_2O_5 policristalino, com pequena quantidade de água.

b) COMPÓSITO XRG- V_2O_5 /GELATINA

A preparação dos compósitos bio-inorgânicos XRG- V_2O_5 /gelatina foi realizada através da execução das etapas descritas a seguir e apresentadas esquematicamente na *Figura 10*.

Para a obtenção dos compósitos XRG- V_2O_5 /gelatina (com 1% ou 10% de gelatina) foram executadas as mesmas tarefas de preparação do XRG- V_2O_5 apresentadas no item 1-a. Todavia na preparação destes compósitos ocorre a adição de uma solução de gelatina técnica (*Gelico, GE3V*), de $\text{pl} = 6,56$, dissolvida em água a 50°C , 1% ou 10% em relação a massa de XRG- V_2O_5 , à solução de ácido metavanadático. Esta adição ocorreu antes ainda do início da formação do sol de coloração vermelho escura. O tempo de envelhecimento do

hidrogel foi de 1 semana, sendo este depois seco em estufa a 50°C. Os compósitos XRG-V₂O₅/gelatina obtidos foram então triturados em almofariz, separados granulometricamente em peneira com malha de 400 mesh (diâmetro de grãos menor que 38 µm) e submetidos aos mesmos tratamentos térmicos do XRG-V₂O₅ descritas acima (80, 200 ou 300°C por 4 horas sob pressão reduzida).

FIGURA 10: Etapas de preparação dos compósitos XRG-V₂O₅/gelatina.

c) COMPÓSITO XRG- V_2O_5 /GELATINA/CARBONO

A preparação dos compósitos bio-inorgânicos XRG- V_2O_5 /gelatina/carbono foi realizada através da execução das etapas descritas a seguir e apresentadas esquematicamente na *Figura 11* abaixo.

FIGURA 11: Etapas de preparação dos compósitos XRG- V_2O_5 /gelatina/carbono.

Para a obtenção dos compósitos XRG-V₂O₅/gelatina10%/carbono10% foram executadas as mesmas tarefas de preparação do XRG-V₂O₅. Entretanto, como no caso dos compósitos XRG-V₂O₅/gelatina, houve a adição de uma solução de gelatina técnica (*Gelico, GE3V*), 10% em relação a massa de XRG-V₂O₅, e de *negro de acetileno* 10% em massa de XRG-V₂O₅, à solução de ácido metavanadático. A adição ocorreu antes da formação do sol de coloração vermelho escura. O *negro de acetileno* é um tipo de material carbonáceo de alta porosidade, obtido pela decomposição térmica de resinas orgânicas, utilizado como aditivo de condutividade na fabricação de eletrodos de baterias de íons de lítio. O tempo de envelhecimento do hidrogel foi de 1 semana, sendo seco em estufa a 50°C. O compósito XRG-V₂O₅/gelatina10%/carbono10% foi triturado em almofariz, separado granulometricamente (400 mesh) e submetido aos diferentes tratamentos térmicos (80, 200 ou 300°C por 4 horas sob pressão reduzida).

d) AMOSTRA XRG-V₂O₅ SUBMETIDA AO TRATAMENTO GELATINA/DMSO

Também foi preparada uma amostra de XRG-V₂O₅ através do método sol-gel, como descrito na seção 1-a. O xerogel obtido foi seco em estufa a 50°C por uma semana, triturado e separado granulometricamente (400 mesh). O material foi então submetido ao tratamento gelatina/DMSO ^[78, 79]: adição do XRG-V₂O₅ a uma solução 0,1% em massa de gelatina em dimetil-sulfóxido (DMSO - *Fluka*, ≥ 99%). A mistura da solução de gelatina e XRG-V₂O₅ em DMSO foi mantida sob agitação por 2 horas. Logo após, a solução foi filtrada e o compósito obtido aquecido a 300°C por 4 horas sob pressão reduzida. Espera-se com este tratamento que a gelatina recubra a superfície dos grãos de V₂O₅. Podemos ver esquematicamente as etapas realizadas para a preparação deste material na *Figura 12*.

FIGURA 12: Etapas de preparação do compósito XRG- V_2O_5 -gel/DMSO- 300°C .

Para todos os compósitos com adição de gelatina foi notada de maneira sistemática que o hidrossol passava pela transição sol-gel mais rapidamente que as amostras que não sofreram a adição de gelatina ao hidrossol. Acreditamos que as cargas presentes nos grupos aminoácidos constituintes da gelatina tenham contribuído para o aumento da velocidade da reação de policondensação e formação das cadeias lineares do xerogel de pentóxido de vanádio. Não foi observada mudança de cor significativa no gel com ou sem gelatina.

A tabela a seguir mostra os diferentes óxidos de vanádio preparados pela rota sol-gel:

TABELA 2: Diferentes compósitos XRG-V₂O₅ estudados

Compósito	Características de preparação do compósito
XRG-V₂O₅ 80 °C	- XRG-V ₂ O ₅ seco a 80°C por 4 horas sob pressão reduzida.
XRG-V₂O₅ 200 °C	- XRG-V ₂ O ₅ seco a 200°C por 4 horas sob pressão reduzida.
XRG-V₂O₅ 300 °C	- XRG-V ₂ O ₅ seco a 300°C por 4 horas sob pressão reduzida (xerogel policristalino).
XRG-V₂O₅/gel1%80 °C	- XRG-V ₂ O ₅ com adição de 1% de gelatina em massa ao hidrossol, seco a 80°C sob pressão reduzida.
XRG-V₂O₅/gel1%200 °C	- XRG-V ₂ O ₅ com adição de 1% de gelatina em massa ao hidrossol, seco a 200°C por 4 horas sob pressão reduzida.
XRG-V₂O₅/gel1%300 °C	- XRG-V ₂ O ₅ com adição de 1% de gelatina em massa ao hidrossol, seco a 300°C por 4 horas sob pressão reduzida.
XRG-V₂O₅-gel/DMSO-300 °C	- XRG-V ₂ O ₅ com adição posterior de gelatina 0,1% em massa, seco a 300°C por 4 horas sob pressão reduzida.
XRG-V₂O₅/gel10%80 °C	- XRG-V ₂ O ₅ com adição de 10% de gelatina em massa ao hidrossol, seco a 80°C sob pressão reduzida.
XRG-V₂O₅/gel10%200 °C	- XRG-V ₂ O ₅ com adição de 10% de gelatina em massa ao hidrossol, seco a 200°C por 4 horas sob pressão reduzida.
XRG-V₂O₅/gel10%300 °C	- XRG-V ₂ O ₅ com adição de 10% de gelatina em massa ao hidrossol, seco a 300°C por 4 horas sob pressão reduzida.
XRG-V₂O₅/gel10%CB10%80 °C	- XRG-V ₂ O ₅ com adição de 10% de gelatina e 10% de <i>negro de acetileno</i> em massa ao hidrossol, seco a 80°C sob pressão reduzida.
XRG-V₂O₅/gel10% CB10%200 °C	- XRG-V ₂ O ₅ com adição de 10% de gelatina e 10% de <i>negro de acetileno</i> em massa ao hidrossol, seco a 200°C sob pressão reduzida.
XRG-V₂O₅/gel10% CB10%300 °C	- XRG-V ₂ O ₅ com adição de 10% de gelatina e 10% de <i>negro de acetileno</i> em massa ao hidrossol, seco a 300°C sob pressão reduzida.

Os diversos compósitos assim preparados foram mantidos em dessecador antes das caracterizações estruturais e preparação dos eletrodos, já que o XRG- V_2O_5 é altamente higroscópico.

2) PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS

O procedimento de preparação dos eletrodos compósitos utilizados nas caracterizações eletroquímicas é apresentado esquematicamente na *Figura 13*:

* Os compósitos XRG- V_2O_5 /gelatina/carbono não receberam a adição de negro de acetileno na preparação dos eletrodos.

** Os compósitos aquecidos a 80°C foram prensados e secos a 80°C.

FIGURA 13: Etapas de preparação dos eletrodos dos compósitos.

O procedimento de preparação dos eletrodos consiste na mistura e homogeneização do material eletroquimicamente ativo, de um polímero (“*binder*”) e de um carbono condutor em solventes adequados. Desta forma os eletrodos preparados são compósitos de um polímero com o material eletroquimicamente ativo e o carbono condutor.

Foi utilizado como *binder* o polifluoreto de vinilideno (PVDF - *Solvay*) numa proporção de 10% em relação a massa total da mistura. O *binder* tem como função oferecer ao eletrodo resistência mecânica, flexibilidade e aderência ao substrato.

Como carbono condutor foi utilizado o negro de acetileno numa proporção de 10% em relação a massa total da mistura. O carbono adicionado aos eletrodos tem como finalidade aumentar a condutividade eletrônica do eletrodo compósito, já que o XRG- V_2O_5 possui baixa condutividade ^[c]. O carbono condutor não foi adicionado às amostras XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%, já que o negro de acetileno foi adicionado anteriormente na preparação destes materiais compósitos.

Para a realização da mistura dos componentes do eletrodo foi preparada primeiramente a mistura *binder*-solvente. Para tanto é necessário aquecer esta mistura sob agitação mecânica e/ou ultra-sônica a fim de que o *binder* dissolva e polimerize na solução. A mistura é então mantida sob agitação por 12 horas. O solvente utilizado para dissolver o *binder* foi acetona (P.A. – ACS). Este solvente não co-intercala no V_2O_5 ^[80, 81].

O carbono condutor e a amostra ativa são depois adicionadas à mistura *binder*-solvente e mantidas sob agitação mecânica e ultra-sônica até tornar viscosa e homogênea. A mistura é então espalhada sobre um substrato de alumínio (*condutor eletrônico*) com 0,060 mm de espessura, em um dispositivo laminador conhecido como “*Doctor-Blade*”, sendo seca sob condições ambientes. O substrato de alumínio foi previamente preparado lixando-se sua superfície e lavando-a com água deionizada e acetona.

^c Existem poucos estudos sobre condutividade de óxidos utilizados em sistemas de inserção de íons de lítio. Alguns valores, entretanto, foram medidos para o V_2O_5 , e mostram que os óxidos que sofreram inserção de íons lítio possuem condutividade ainda menor: $V_2O_5 \sim 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$; $\text{Li}_4\text{V}_2\text{O}_5 \sim 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[35].

Após secos os eletrodos obtidos foram prensados (5000 libras = ~ 2,27 toneladas) a 110°C, com a finalidade de melhorar sua superfície e aderência ao substrato. Depois os eletrodos são cortados em discos de diâmetro de 8,0 mm com um vazador e secos sob pressão reduzida (28 inHg) por 12 horas a uma temperatura de 110°C para se eliminar traços do solvente e água que interferem nas medidas eletroquímicas. Os eletrodos dos compósitos aquecidos a 80°C foram prensados e secos nesta temperatura, e não a 110°C.

Os eletrodos foram então armazenados em câmara seca (*Glove Box* – *Mbraun, Lab Master 100*) com atmosfera de argônio e umidade menor que 5 ppm.

3) TÉCNICAS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO

a) DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A difração de raios-X (DRX) foi utilizada para caracterizar os diferentes compósitos de XRG-V₂O₅ obtidos, analisando a estrutura cristalina dos mesmos. Também é possível estudar as alterações estruturais ocasionadas pelos processos térmicos e pela adição da gelatina ou do carbono nos compósitos.

Os difratogramas de raios-X apresentados neste trabalho foram obtidos em um Difratorômetro de Raios-X, Siemens D5005, com monocromador de grafite e radiação da banda K_α do cobre (Cu K_α). Os espectros foram coletados em uma rotina com 2θ variando de 5 a 80°, e um passo de 0,02° e 3,0 segundos de integração. As amostras foram preparadas sobre substratos de vidro.

As distâncias interplanares d_{001} das várias amostras estudadas foram obtidas utilizando-se a equação da Lei de Bragg ($n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$). A distância d_{001} é a distância entre os planos de pirâmides VO₅.

b) ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para as diversas amostras dos compósitos XRG-V₂O₅ com a finalidade de verificar quais as alterações ocorridas na estrutura local do V₂O₅, geradas pela adição de gelatina e pelos diferentes tratamentos térmicos a que as amostras foram submetidas.

A caracterização FTIR das amostras foram realizadas no modo de transmissão, utilizando-se um espectrômetro *FTIR 5 ZDX* da Nicolet controlado pelo software *Omnic*, com *beam splitter* de KBr (450 a 4450 cm⁻¹, 32 varreduras, resolução 0,5 cm⁻¹). Os compósitos foram caracterizados misturando-se a amostra com KBr numa proporção de aproximadamente 1 para 10. Os dois componentes foram misturados em um graal de ágata para garantir uma boa homogeneização das amostras e prensados na forma de pastilha.

c) ESPECTROSCOPIA RAMAN

Assim como a espectroscopia de infravermelho, a espectroscopia Raman permite-nos verificar quais as alterações ocorridas na estrutura local dos diversos compósitos XRG-V₂O₅ estudados, geradas pela adição de gelatina e pelos diferentes tratamentos térmicos.

As obtenção dos espectros Raman foram realizadas com lente 50× e potência da linha 488,0 nm de 300 mW na saída do laser e cerca de 10 mW no ponto focal. As fendas utilizadas para a realização do mesmo fora 300/2690/300 μm. A linha azul (488,0 nm) foi utilizada numa tentativa de aumentar a sessão de choque que é proporcional ao fator w4.

d) ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

A técnica de análise termogravimétrica (ATG) foi utilizada na análise das modificações ocorridas nos materiais, como perda de água ou decomposição da gelatina inserida no material com o aumento da temperatura.

As análises de ATG foram conduzidas em um equipamento *Perkin-Elmer TGA7*, utilizando-se atmosfera de nitrogênio numa velocidade de $5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até a temperatura de 500°C .

e) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para o estudo morfológico e de dimensão dos grãos, observando-se as modificações geradas pela adição da gelatina e/ou do carbono na preparação do XRG- V_2O_5 e pelos tratamentos térmicos realizados.

As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas em um equipamento *Jeol equipment JSM-5310*, utilizando-se detecção tanto por elétrons secundários como por elétrons retroespalhados.

f) TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS (VC/CG)

As caracterizações eletroquímicas realizadas visam determinar propriedades como cinética de inserção, capacidade específica reversível e perda de capacidade dos eletrodos em reações de eletroinserção de íons lítio. Assim é possível determinar a correlação entre a metodologia de adição de gelatina e da temperatura na preparação dos materiais com a performance eletroquímica dos eletrodos.

Os eletrodos preparados foram caracterizados em células eletroquímicas de três eletrodos, utilizando-se lítio metálico como eletrodo de referência e contra-eletrodo. São usados entre os eletrodos separadores do tipo membranas de polipropileno (*Celgard 2400*). Estes separadores são membranas microporosas com características hidrofóbicas, e são usados a fim de servir como isolante elétrico entre os eletrodos permitindo, entretanto, a penetração do eletrólito e a difusão iônica. Os experimentos foram realizados em células eletroquímicas construídas em PVC e aço inoxidável, sendo completamente vedadas após o fechamento pelo uso de anéis O-rings. Um esquema da montagem das células eletroquímicas é mostrada na *Figura 14*.

FIGURA 14: Diagrama esquemático da montagem da cela eletroquímica utilizada na caracterização dos eletrodos preparados.

A montagem das celas eletroquímicas foram realizadas dentro de câmaras secas do tipo glove-box (*Glove Box – Mbraun, Lab Master 100*) com atmosfera de argônio e umidade menor que 5 ppm, já que são utilizados eletrodos de lítio metálico, de alta reatividade em atmosfera.

A montagem da cela eletroquímica com a alternância dos eletrodos e separadores envolve ainda a adição de um eletrólito que é suportado ou imobilizado pela estrutura microporosa dos separadores e eletrodo de trabalho. O eletrólito utilizado foi o hexafluorofosfato de lítio (LiPF_6 - $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) dissolvido em solventes orgânicos de elevada estabilidade termodinâmica e cinética frente aos potenciais de oxidação e redução dos eletrodos: carbonato de propileno (PC), carbonato de dietileno (DEC) e carbonato de dimetileno (DMC), usados na forma de mistura ternária na dissolução do sal do eletrólito na proporção molar de 1:1:3 (*Selectpur – Merck*).

Para as caracterizações eletroquímicas dos eletrodos foram empregadas as técnicas de voltametria cíclica (VC) e ciclos de carga/descarga (CG – curvas ciclo-cronopotenciométricas).

*** VOLTAMETRIA CÍCLICA (VC)**

A voltametria cíclica é uma das técnicas mais convencionais de caracterização eletroquímica. Utilizada na eletroquímica de estado sólido esta técnica permite a observação dos processos de oxidação e redução (desinserção e inserção de íons lítio, respectivamente) que ocorrem nos sítios localizados no interior da estrutura do material eletroquimicamente ativo do eletrodo. Esta técnica permite a determinação dos potenciais das reações de inserção/desinserção e um estudo dos mecanismos envolvidos.

Os experimentos foram realizados em um potenciostato/galvanostato *PAR 362 - EG&G Instruments*, com velocidades de varredura de $100 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, na faixa de potencial de 1,5 - 4,0 V. A baixa velocidade de varredura é devida ao fato da difusão e migração iônica no interior da estrutura dos eletrodos compósitos serem processos mais lentos que os normalmente encontrados em líquidos. Os experimentos foram registrados utilizando um sistema de aquisição de dados baseados na plataforma *Labview-PC* desenvolvido em nosso grupo de pesquisa ^[82].

**** CURVAS DE CARGA/DESCARGA (CG)**

Os experimentos de carga/descarga (cronopotenciometria cíclica) foram utilizados para caracterizar os eletrodos obtendo-se parâmetros como a capacidade específica, a reversibilidade e a ciclabilidade dos mesmos em função do número de ciclos de inserção e desinserção de íons lítio (carga e descarga).

Esta técnica é utilizada na caracterização eletroquímica em condições cronopotenciométricas, ou seja, utilizando uma corrente constante. O experimento consiste em se aplicar uma corrente constante à cela eletroquímica dentro de limites pré-estabelecidos de potencial, promovendo assim processos cíclicos de oxidação e redução dos eletrodos (inserção e desinserção de íons lítio). Controlando-se a faixa de potencial durante os ciclos é controlada a quantidade de lítio inserido e desinserido nos eletrodos.

O valor da capacidade específica para cada processo de carga ou descarga pode ser encontrado multiplicando-se o tempo decorrido para a ocorrência do processo (em horas) pela corrente aplicada ao sistema (em mA) e dividindo pelo valor da massa do material eletroquimicamente ativo presente no eletrodo (em gramas). Assim é obtido o valor da capacidade específica em $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$.

$$\text{Capacidade Específica} = \frac{i \text{ (mA)} \cdot t \text{ (h)}}{m \text{ (g)}}$$

A caracterização eletroquímica através das curvas de carga/descarga foi realizada utilizando-se um equipamento *MacPile II - Biologic*, com corrente constante de $60 \mu\text{A}$, e em faixa de potencial de 1,5 - 4,0 V.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os efeitos da adição de uma solução aquosa de gelatina ao hidrossol precursor do pentóxido de vanádio é um processo completamente desconhecido. Como dito anteriormente, a estrutura em camadas do V_2O_5 é capaz de receber água, íons e outras moléculas entre os planos de pirâmides VO_5 . Dessa forma, o material obtido da presente mistura pode apresentar-se com a proteína inserida no interior da estrutura do V_2O_5 formando ou não “stages” (Figura 15):

FIGURA 15: Representação das hipóteses de como a gelatina pode estar nos compósitos preparados. **(A)** Gelatina inserida entre as camadas de pirâmides VO_5 do XRG- V_2O_5 ; **(B)** Gelatina inserida entre algumas camadas de pirâmides VO_5 do XRG- V_2O_5 .

Também é possível que a gelatina se apresente como ilustra a *Figura 16*, ou seja, a gelatina interliga diferentes camadas de pirâmides dentro do grão do XRG- V_2O_5 , ou ainda a gelatina pode estar revestindo os grãos do xerogel, podendo estar ligando-os uns aos outros (*Figura 17*).

FIGURA 16: Modelo representando hipótese de como a gelatina pode estar nos compósitos preparados: Moléculas de gelatina ligando os planos de pirâmides VO_5 do XRG- V_2O_5 em um grão.

FIGURA 17: Representação de hipóteses de como a gelatina pode estar nos compósitos preparados. **(A)** Moléculas de gelatina revestindo os grãos de XRG- V_2O_5 ; **(B)** Gelatina revestindo e ligando grãos do XRG- V_2O_5 .

Assim, não é tarefa simples estabelecer um modelo estrutural para o compósito XRG-V₂O₅/gelatina, uma vez que as hipóteses acima podem co-existir.

A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos de preparação e caracterização estrutural e eletroquímica dos XRG-V₂O₅ e dos diferentes compósitos XRG-V₂O₅/gelatina e XRG-V₂O₅/gelatina/carbono.

1) DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os efeitos da gelatina na ordem de longo alcance foram detectados usando a difração de raios-X. Nas *Figuras 18, 19, 20, 21 e 22* são apresentados os difratogramas de raios-X (DRX – método do pó) para os xerogéis de V₂O₅ e para os diversos compósitos de XRG-V₂O₅ submetidos aos diferentes tratamentos térmicos sob pressão reduzida.

a) AMOSTRA XRG-V₂O₅

Para as amostras XRG-V₂O₅ (difratogramas (A) nas figuras) os difratogramas revelam-se típicos daqueles apresentados na literatura para este óxido xerogel ^[83, 84]. O difratograma da amostra de XRG-V₂O₅ submetida ao tratamento térmico a 80°C (amostra XRG-V₂O₅ 80°C, *Figura 18-A*) apresenta um padrão amorfo e com maior grau de desordem. Para a amostra aquecida a 200°C (amostra XRG-V₂O₅ 200°C, *Figura 18-B*) o padrão do difratograma ainda apresenta-se amorfo mas com um certo grau de organização, quando comparado a amostra aquecida a 80°C; apresentando maior simetria e intensidade dos picos das reflexões, notadamente para a reflexão (001). Para os xerogéis aquecidos a 300°C (XRG-V₂O₅ 300°C, *Figura 18-C*) o difratograma apresenta o mesmo padrão apresentado pelo V₂O₅ ortorrômbico cristalino.

O aumento da temperatura ocasiona uma organização da estrutura do XRG- V_2O_5 , levando-o a adotar uma estrutura mais cristalina, semelhante a do óxido cristalino. Este fato deve-se a perda de moléculas de água presentes entre as camadas do xerogel com o aumento da temperatura, levando a uma organização das camadas, tornando o xerogel ortorrômico quando toda a água é removida (acima de 300°C sob vácuo).

FIGURA 18: Difratogramas de raios-X das amostras XRG- V_2O_5 aquecidas a (A) 80°C; (B) 200°C e (C) 300°C, por 4 horas sob pressão reduzida.

b) COMPÓSITO XRG- V_2O_5 /GELATINA

Para os compostos XRG- V_2O_5 /gel1% e XRG- V_2O_5 /gel10% (difratogramas nas Figuras 19 e 20, respectivamente) percebe-se que estes possuem essencialmente a estrutura do XRG- V_2O_5 . Todavia, verifica-se que a resposta destes compostos frente ao tratamento térmico é diferente da resposta do xerogel. Nota-se também uma diferença na posição dos picos de Bragg e de que a estrutura dos compostos é dependente da concentração de

gelatina. Para a amostra com 1% de gelatina (*Figura 19*) o compósito tem uma estrutura e andamento frente ao tratamento térmico (organização) que depende da concentração de gelatina. Estas diferenças estruturais tornam-se evidentes a medida que a temperatura de tratamento térmico é elevada.

FIGURA 19: Difratogramas de raios-X dos compósitos XRG-V₂O₅/gel1% aquecidos a (A) 80°C; (B) 200°C e (C) 300°C, por 4 horas sob pressão reduzida.

Assim, os difratogramas dos compósitos XRG-V₂O₅/gelatina mostram que há um aumento do grau de desordem estrutural quando comparados com os difratogramas do XRG-V₂O₅ em uma mesma temperatura, com os picos tornando-se mais largos e com menor intensidade.

O aumento da concentração de gelatina nos compósitos leva a um maior deslocamento dos picos para baixos ângulos, devido a formação de uma estrutura ainda menos organizada e amorfa do compósito, como podemos observar quando comparamos os difratogramas presentes nas *Figuras 19 e 20*. Ainda é notado que para os compósitos XRG-V₂O₅/gelatina aquecidos a 300°C (*Figuras 19 e 20-C*) ocorre uma mistura de fases. O compósito com 1 ou 10%

de gelatina submetido a 300°C apresenta um padrão que contém fase ortorrômbica e fase xerogel amorfa.

FIGURA 20: Difratogramas de raios-X dos compósitos XRG- V_2O_5 /gel10% aquecidos a **(A)** 80°C; **(B)** 200°C e **(C)** 300°C, por 4 horas sob pressão reduzida.

c) COMPÓSITO XRG- V_2O_5 /GELATINA/CARBONO

A adição de carbono junto a gelatina na preparação dos compósitos, amostras XRG- V_2O_5 /gel10%CB10% (difratogramas na *Figura 21*), leva a formação de compósitos com estruturas ainda mais desorganizadas. Os difratogramas para estas amostras mostram as mesmas reflexões dos xerogéis amorfos, inclusive quando aquecidas a 300°C, aumentando além disso a distância interplanar ^[14] como veremos a seguir. Dessa forma o aumento de temperatura não leva a uma organização estrutural e cristalização dos compósitos XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%.

FIGURA 21: Difratomogramas de raios-X dos compostos XRG- V_2O_5 /gel10%CB10% aquecidos a (A) 80°C; (B) 200°C e (C) 300°C, por 4 horas sob pressão reduzida.

d) AMOSTRA XRG- V_2O_5 SUBMETIDA AO TRATAMENTO DE GELATINA/DMSO

A Figura 22-B mostra finalmente o difratograma para a amostra de XRG- V_2O_5 recoberta por gelatina, XRG- V_2O_5 -gel/DMSO-300°C.

FIGURA 22: Difratomogramas de raios-X para o V_2O_5 : (A) XRG- V_2O_5 300°C; (B) XRG- V_2O_5 -gel/DMSO-300°C.

O difratograma da amostra XRG- V_2O_5 -gel/DMSO-300°C mostra uma série de picos, alguns bem definidos, do V_2O_5 cristalino. Todavia o difratograma apresenta reflexões de menor intensidade quando comparado às reflexões do XRG- V_2O_5 300°C.

Já a difração da gelatina *in natura* gera um padrão extremamente amorfo, como podemos observar em seu difratograma apresentado na *Figura 23*.

FIGURA 23: Difratogramas de raios-X para a gelatina técnica *in natura*.

e) DISTÂNCIA INTERPLANAR DOS COMPOSTOS XRG- V_2O_5

Na *Tabela 3* são mostradas as distâncias interplanares d_{001} das várias amostras estudadas. A distância d_{001} é o espaçamento entre os planos de pirâmides VO_5 no pentóxido de vanádio xerogel. É entre estes planos de pirâmides que a água fortemente ligada está presente. Quanto maior a quantidade de água inserida entre as camadas do xerogel maior é a distância interplanar. É também entre os planos que ocorre a inserção de íons lítio em celas de lítio ou de outras espécies.

Quando o xerogel do pentóxido de vanádio é aquecido, ele perde a água inserida entre os planos, sofrendo uma reorganização em sua estrutura, com conseqüente diminuição da distância interplanar d_{001} . Pode-se notar para as

amostras de XRG- V_2O_5 , que o tratamento térmico diminui a distância interplanar de 11,438 Å quando aquecido a 80°C para 4,37 Å quando aquecido a 300°C. A diferença da distância interplanar entre o xerogel aquecido a 80 e 200°C não é tão significativa, indicando que a H_2O fortemente ligada é extraída acima de 200°C.

TABELA 3: Distância d_{001} para as amostras de XRG- V_2O_5 e para os compósitos XRG- V_2O_5 /gelatina e XRG- V_2O_5 /gelatina/carbono, obtida pelos difratogramas de raios-X

Amostra	d_{001} (Å)
XRG- V_2O_5 80°C	11,438 Å
XRG- V_2O_5 200°C	11,038 Å
XRG- V_2O_5 300°C	4,37 Å
XRG- V_2O_5 /gel1%80°C	10,86 Å
XRG- V_2O_5 /gel1%200°C	12,48 Å
XRG- V_2O_5 /gel1%300°C	11,98 Å
XRG- V_2O_5 /gel10%80°C	12,10 Å
XRG- V_2O_5 /gel10%200°C	10,90 Å
XRG- V_2O_5 /gel10%300°C	> 17,65 Å
XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%80°C	> 17,65 Å
XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%200°C	10,54 Å
XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%300°C	> 17,65 Å
XRG- V_2O_5 -gel/DMSO-300°C	6,89 Å

Para os materiais compósitos o aumento de temperatura de aquecimento leva a uma variação da distância interplanar completamente diferente dos xerogéis. O espaçamento d_{001} para os compósitos são diferentes do xerogel, independentemente da temperatura. Para 80°C o espaçamento do

compósito com 1% de gelatina é menor do que do xerogel tratado na mesma temperatura, enquanto que o compósito com 10% apresenta um d_{001} maior. Para 200°C ocorre a situação inversa a anterior, enquanto que para 300°C ambos os compósitos apresentam um espaçamento muito maior do que o xerogel sem gelatina tratado a 300°C.

Estes resultados sugerem que a gelatina encontra-se inserida na estrutura do xerogel e que a mesma sofre deformações no interior do xerogel. A gelatina assume conformações que dependem da concentração de moléculas de água. Normalmente, proteínas de gelatina que tem a diminuição do número de pontes de hidrogênio pela remoção de moléculas de água assumem um conformação helicoidal formando uma tríplice hélice, que desenrola-se formando espirais a medida que concentração de pontes de hidrogênio aumenta. Assim, a não redução no espaçamento interplanar em função da concentração de água no material confirma que a gelatina está efetivamente inserida no material.

A presença da gelatina tende a manter o grau de desordem no xerogel quando água é removida evitando a organização estrutural que consiste na formação do V_2O_5 policristalino ortorrômbico (XRG- V_2O_5 aquecido a 300°C). Todavia, é importante mencionar que a gelatina quando aquecida a 300°C sob pressão reduzida sofre decomposição térmica acompanhada de uma grande expansão de volume.

Para o caso da amostra que foi tratada com a solução gelatina/DMSO (XRG- V_2O_5 -gel/DMSO-300°C) o espaçamento é muito próximo daquele do xerogel. A diferença observada sugere que pode ter ocorrido no xerogel tratado com gelatina/DMSO a inserção de DMSO ^[80, 81] e/ou de moléculas de gelatina. O tratamento gelatina/DMSO foi aplicado com o objetivo de recobrir os grãos do XRG- V_2O_5 .

A adição de gelatina com ou sem carbono nos compósitos impede a organização da estrutura e cristalização quando o xerogel é aquecido a temperaturas superiores. Para os compósitos preparados com a adição de carbono os resultados sugerem que este também modifica a conformação da gelatina no interior do xerogel.

2) ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO (FTIR)

As amostras de XRG- V_2O_5 bem como os seus compósitos, submetidos a diferentes tratamentos térmicos sob pressão reduzida, tiveram sua estrutura local caracterizada também através da técnica de espectroscopia de infravermelho (FTIR) utilizando-se as condições e equipamento descritos anteriormente no Capítulo II.

a) AMOSTRA XRG- V_2O_5

Os espectros FTIR obtidos para as amostras de XRG- V_2O_5 são mostrados na *Figura 24*, e os modos vibracionais identificados na *Tabela 4*.

FIGURA 24: Espectros FTIR para o XRG- V_2O_5 : (A) XRG- V_2O_5 80°C (B) XRG- V_2O_5 200°C; (C) XRG- V_2O_5 300°C.

Para o V_2O_5 policristalino tem sido mostrado na literatura que as bandas de 950 - 1020 cm^{-1} correspondem ao modo de estiramento da ligação curta $V=O$ ($\nu_{V=O}$). A presença destas bandas na *Figura 24* indicam que o átomo de

vanádio está presente em uma pirâmide quadrada distorcida como a do V_2O_5 ortorrômbico cristalino, sugerindo que a estrutura local dos xerogéis deve ser similar a do V_2O_5 cristalino. A alta intensidade e a largura estreita do pico $\nu_{V=O}$ para a dupla ligação $V=O$, quando comparada com outros picos $V-O$, são atribuídas à orientação preferencial da microestrutura do XRG- V_2O_5 . O modo $\nu_{V=O}$ também indica o comprimento da ligação $V=O$. Dessa forma, quanto maior o número de onda para esta banda, menor o comprimento da ligação $V=O$ [15, 31, 43, 85, 86, 87].

TABELA 4: Números de onda (cm^{-1}) dos modos vibracionais identificados para as amostras de XRG- V_2O_5 , de acordo com o espectro FTIR apresentado na *Figura 24*

Modos Vibracionais	$\nu_{(V=O)}$	$\nu_{(V-O-V)}$ (ombro)	Água ligada ao XRG	$\nu_{(V-O-V)}$	$\nu_{(V_3-O)}$	$\delta_{(V-O)}$
Amostra						
XRG- V_2O_5 80°C	1013,5	972,5	919	762,5	506,5	—
XRG- V_2O_5 200°C	1010	960	—	752	519,5	—
XRG- V_2O_5 300°C	1020,5	985,5	960	816	—	481,5

As bandas presentes entre 700 - 900 cm^{-1} podem ser atribuídas ao modo de estiramento da ligação $V-O-V$ (ν_{V-O-V}). As bandas abaixo de 600 cm^{-1} podem ser devidas ao estiramento das ligações de borda da pirâmide V_3-O ou deformação da ponte $V-O-V$ (átomos de vanádio de cada uma das camadas). Já a banda em 915 - 970 cm^{-1} está associada a moléculas de água fortemente ligadas entre as camadas de pirâmides de VO_5 .

b) COMPÓSITO XRG- V_2O_5 /GELATINA

A seguir são apresentados os espectros FTIR para os compósitos XRG- V_2O_5 contendo 1% e 10% de gelatina (XRG- V_2O_5 /gel1% - *Figura 25* e XRG- V_2O_5 /gel10% - *Figura 26*, respectivamente), em diferentes temperaturas, além do espectro FTIR da gelatina aquecida a 200°C sob pressão reduzida. Seus modos vibracionais são identificados respectivamente nas *Tabelas 5 e 6*.

FIGURA 25: Espectros FTIR para o XRG- V_2O_5 /gel1%: **(A)** XRG- V_2O_5 /gel1%80°C; **(B)** XRG- V_2O_5 /gel1%200°C; **(C)** XRG- V_2O_5 /gel1%300°C; **(D)** XRG- V_2O_5 -gel/DMSO-300°C; **(E)** gelatina aquecida a 200°C sob pressão reduzida.

TABELA 5: Números de onda (cm^{-1}) dos modos vibracionais identificados das amostras de XRG- V_2O_5 /gel1%, de acordo com o espectro FTIR apresentado na Figura 25

Modos Vibracionais	ν ($\nu=0$)	ν ($\nu-O-\nu$) (ombro)	Água ligada ao XRG	ν ($\nu-O-\nu$)	ν (ν_3-O)	δ ($\nu-O$)
Amostra						
XRG- V_2O_5 /gel1%80°C	1013,5	966,5	916	758	510,5	—
XRG- V_2O_5 /gel1%200°C	1003,5	949,5	878	758	525	—
XRG- V_2O_5 /gel1%300°C	1015,5	973	—	766,5	515	—
XRG- V_2O_5 -gel/DMSO-300°C*	995,4	—	—	758	557	502

* O espectro FTIR desta amostra apresenta uma banda em $974,5\text{ cm}^{-1}$ e outra em $956,5\text{ cm}^{-1}$ ligada provavelmente à presença de gelatina na superfície dos grãos de XRG- V_2O_5 .

Através das Figuras 25 e 26, podemos verificar que os espectros FTIR para os compósitos de XRG- V_2O_5 com adição de gelatina são muito semelhantes aos de XRG- V_2O_5 , possuindo bandas nas mesmas posições dos

xerogéis de V_2O_5 , indicando assim que a adição de gelatina não prejudicou a formação do xerogel e que a estrutura local do mesmo não é alterada significativamente.

FIGURA 26: Espectros FTIR para o XRG- V_2O_5 /gel10%: **(A)** XRG- V_2O_5 /gel10%80°C; **(B)** XRG- V_2O_5 /gel10%200°C; **(C)** XRG- V_2O_5 /gel10%300°C; **(D)** gelatina aquecida a 200°C sob pressão reduzida.

TABELA 6: Números de onda (cm^{-1}) dos modos vibracionais identificados das amostras de XRG- V_2O_5 /gel10%, de acordo com o espectro FTIR apresentado na *Figura 26*

Modos Vibracionais		Água ligada ao XRG			
Amostra	ν ($\nu=O$)	ν ($\nu-O-\nu$) (ombro)	ν ($\nu-O-\nu$)	ν (ν_3-O)	
XRG- V_2O_5 /gel10%80°C*	1012	974,5	919,5	759	507
XRG- V_2O_5 /gel10%200°C	1007,5	996,5	855	758,5	537
XRG- V_2O_5 /gel10%300°C	1010,5	982	—	811	541,5

* O espectro FTIR desta amostra apresenta um ombro em 718 cm^{-1} .

O espectro para a gelatina nas figuras mostra bandas entre 1100 e 1200 cm^{-1} relacionadas com vibrações de grupos de polipeptídeos N-C=O . A banda em 1082 cm^{-1} pode estar relacionada a vibrações nas ligações C-C-C de anéis Pro e Hyp. A banda presente por volta de 650 cm^{-1} está ligada a vibrações C-H e N-H [55].

Nós podemos verificar que não se detectam bandas de gelatina nos espectros FTIR nas *Figuras 25 e 26*, com exceção do espectro da *Figura 25-D*, da amostra de xerogel misturado a uma solução de gelatina em DMSO. Este espectro apresenta uma banda em 974,5 cm^{-1} e outra em 956 cm^{-1} , relacionada com o grupo $-\text{COOH}$ da gelatina, indicando que a gelatina está no exterior dos grãos do óxido recobrando os mesmos. Esta mesma banda não pode ser observada nos outros compósitos que tiveram a adição de gelatina ao hidrossol, demonstrando que nestes compósitos a inserção da gelatina deu-se no interior das camadas do xerogel de pentóxido de vanádio quando houve as reações de policondensação e formação do xerogel.

Estes resultados confirmam que a gelatina adicionada ao hidrossol encontra-se inserida no interior da estrutura do xerogel, entre os planos do XRG- V_2O_5 . Tese esta apoiada pelos padrões de difração apresentados na seção anterior.

c) COMPÓSITO XRG- V_2O_5 /GELATINA/CARBONO

Os espectros FTIR para os compósitos XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%, em diferentes temperaturas, além do espectro FTIR da gelatina aquecida a 200°C sob vácuo, são apresentados na *Figura 27* e seus modos vibracionais identificados na *Tabela 7*.

O espectro FTIR desta classe de compósito possui as mesmas vibrações que são encontradas nos espectros para os XRG- V_2O_5 , havendo entretanto, o deslocamento de algumas bandas para números de onda maiores. Também não é verificado a presença do ombro por volta de 950 - 990 cm^{-1} , relacionada com o modo de vibração de estiramento da ligação V-O-V entre duas pirâmides.

FIGURA 27: Espectros FTIR para o XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%: **(A)** XRG- V_2O_5 /gel10%CB10% 80 °C; **(B)** XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%200 °C; **(C)** XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%300 °C; **(D)** gelatina aquecida a 200 °C sob pressão reduzida.

TABELA 7: Números de onda (cm^{-1}) dos modos vibracionais identificados das amostras de XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%, de acordo com o espectro FTIR apresentado na *Figura 27*

Modos Vibracionais	ν ($\nu=O$)	ν ($\nu-O-\nu$) (ombro)	Água ligada ao XRG	ν ($\nu-O-\nu$)	ν (ν_3-O)
Amostra					
XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%80 °C	1006	—	914	759,5	523
XRG- V_2O_5 /gel10% CB10%200 °C	1003	—	879	747	546,5
XRG- V_2O_5 /gel10% CB10%300 °C*	1004	—	887	723	542,5

* O espectro FTIR desta amostra apresenta um ombro em 848,5 cm^{-1} .

Pode ser observado para o compósito XRG- V_2O_5 /gel10%CB10% uma grande diminuição da intensidade da banda em 720 - 850 cm^{-1} , além do alargamento da mesma, quando estes compósitos são aquecidos a 200 e

300°C. Estas observações indicam que pode estar ocorrendo uma desorganização na estrutura local do xerogel com o aumento da temperatura de aquecimento.

FIGURA 28: Espectros FTIR para os compostos de V_2O_5 : (A) XRG- V_2O_5 80°C; (B) XRG- V_2O_5 /gel1%80°C; (C) XRG- V_2O_5 /gel10%80°C; (D) XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%80°C; (E) gelatina aquecida a 200°C sob pressão reduzida; (F) XRG- V_2O_5 200°C; (G) XRG- V_2O_5 /gel1%200°C; (H) XRG- V_2O_5 /gel10%200°C; (I) XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%200°C; (J) XRG- V_2O_5 300°C; (K) XRG- V_2O_5 /gel1%300°C; (L) XRG- V_2O_5 /gel10%300°C; (M) XRG- V_2O_5 -gel/DMSO-300°C; (N) XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%300°C.

Conforme a literatura ^[85], as bandas devidas a ligações V-O, apresentam uma deslocamento para números de onda menores com o aumento da temperatura de secagem, devido a perda de água e conseqüente diminuição da distância da ligação V-O. No gráfico acima (*Figura 28*) são apresentados todos os espectros FTIR dos compostos, agrupados por temperatura do tratamento térmico a que foram submetidos. Podemos notar que quando a

concentração de gelatina adicionada aos compósitos é aumentada há um deslocamento das bandas $\nu_{V=O}$ para números de onda menores. Este deslocamento também ocorre quando há a adição de carbono ao xerogel tornando, todavia, a estrutura local do compósito XRG- V_2O_5 /gel10%CB10% mais desorganizada; fato este que também é confirmado pela difração de raios-X (*Figura 21*). A banda em 758 cm^{-1} (ν_{V-O} - modo de estiramento da ligação V-O-V) desloca-se para números de onda maiores para os compósitos que foram aquecidos a 300°C , com exceção de quando o compósito é pré-tratado com gelatina/DMSO antes do aquecimento (*Figura 28*). Também não deve ser descartado a hipótese de que a presença de carbono no xerogel acabe provocando aumento na concentração de V^{4+} o que certamente afetaria a estrutura local do xerogel.

Nota-se também que o aumento de temperatura para uma mesma classe de compósito leva a um alargamento e diminuição de intensidade da banda em $450 - 550\text{ cm}^{-1}$. Essa observação é menos notável para a classe do compósito XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%.

3) ESPECTROSCOPIA RAMAN

As amostras de XRG- V_2O_5 bem como os seus compósitos, submetidos a diferentes tratamentos térmicos sob pressão reduzida também tiveram sua estrutura local caracterizada através da técnica de espectroscopia Raman.

De acordo com a literatura ^[7], a análise do grupo espacial do V_2O_5 ortorrômbico apresenta 21 modos de vibrações possíveis. Os modos vibracionais observados na região de baixa frequência são chamados de modos externos e podem ser visto como movimentos relativos das unidades estruturais umas com as outras. Os modos internos são aqueles observados nas regiões de alta frequência, e podem ser vistos como modos de estiramento e de deformação angular das ligações V-O ^[88]. Dentre os 21 modos vibracionais, dois podem ser observados em cerca de 144 e 995 cm^{-1} , e são vitais para a caracterização do pentóxido de vanádio.

O pico em cerca de 995 cm^{-1} na região de alta frequência é devido ao modo vanadil e corresponde a vibrações dos átomos presentes na dupla

ligação V=O. A presença deste modo está relacionado com o caráter bidimensional do V_2O_5 [89]. O pico em cerca de 144 cm^{-1} na região de baixa frequência é devido ao modo vibracional da rede cristalina e corresponde as vibrações dos átomos -O-V-O-O-V-. A presença deste modo é uma evidência direta da estruturação do XRG- V_2O_5 em camadas [90, 91].

Além desses dois picos principais, ainda é encontrado um pico por volta de 706 cm^{-1} , relacionado com o modo vibracional de estiramento do oxigênio duplamente coordenado ($V_2\text{-O}$), compartilhado por duas pirâmides VO_5 . Há um pico em aproximadamente 530 cm^{-1} relacionado com o modo vibracional de estiramento do oxigênio triplamente coordenado ($V_3\text{-O}$), compartilhado por três pirâmides VO_5 . Os dois picos localizados por volta de 405 e 283 cm^{-1} estão relacionados com modos vibracionais de deformação angular de ligações V=O. Os picos presentes a cerca de 487 e 303 cm^{-1} estão ligados a vibrações de deformação angular da ponte V-O-V e da ligação $V_3\text{-O}$, respectivamente. Os picos encontrados por volta de 194 e 100 cm^{-1} também estão relacionados a vibrações na rede cristalina do V_2O_5 [8, 92, 93].

a) COMPÓSITO XRG- V_2O_5 /GELATINA 1%

Os espectros Raman obtidos para as amostras de XRG- V_2O_5 /gel1% são mostrados na *Figura 29* e os modos vibracionais identificados na *Tabela 8*.

Podemos observar que os picos dos espectros Raman para estas amostras aparecem nas mesmas regiões que aqueles descritos acima para o V_2O_5 ortorrômbico. Este fato mostra mais uma vez que a adição de gelatina ao hidrossol não alterou a estrutura local do xerogel.

Os espectros apresentam os picos por volta de 995 cm^{-1} , relacionado a ligação V=O, e em 144 cm^{-1} , relacionado com a estrutura típica em camadas do xerogel. Todavia, a amostra XRG- V_2O_5 /gel1% 80°C (*Figura 29-A*), apresenta o pico do modo de estiramento da ligação V=O com uma pequena intensidade e deslocado para frequências maiores. Este deslocamento para frequências maiores ocorre para a maioria dos picos e pode indicar uma alta desorganização da estrutura em camadas do XRG- V_2O_5 [7, 94].

FIGURA 29: Espectros Raman para o XRG- V_2O_5 /gel1%: **(A)** XRG- V_2O_5 /gel1%80 °C; **(B)** XRG- V_2O_5 /gel1%200 °C; **(C)** XRG- V_2O_5 /gel1%300 °C.

TABELA 8: Números de onda (cm^{-1}) para os modos vibracionais identificados nos espectros Raman das amostras de XRG- V_2O_5 /gel1% apresentados na *Figura 29*

Modos Vibracionais	ν (V=O)	ν (V ₂ -O)	ν (V ₃ -O)	δ (V ₂ -O)	δ (V=O)	δ (V ₃ -O) (ombro)	δ (V=O)	δ (O-V-O-O-V)	δ (O-V-O-O-V)	δ (O-V-O-O-V)
80 °C*	1044,0	704,1	520,1	—	420	324,4	268,9	—	155,8	—
200 °C	995,2	695,0	528,7	—	408	302,2	283,0	194,9	144,4	99,7
300 °C	995,9	700	528,0	482,7	408	300,8	284,5	197,9	144,4	101,2

* O espectro Raman desta amostra apresenta mais duas absorções. Uma em 882,6 cm^{-1} e outra em 815,0 cm^{-1} .

Este alto grau de desordem estrutural verificado pelo espectro Raman para o compósito XRG- V_2O_5 /gel1%80 °C confirma as observações feitas a respeito do caráter amorfo deste compósito através da DRX.

Também são observados para esta amostra a presença de mais duas bandas largas e de pouca intensidade entre 810 e 890 cm^{-1} . Esta região não é caracterizada por modos vibracionais do V_2O_5 amorfo ou cristalino. Contudo, podem estar relacionadas com modos vibracionais de deformação do anel aromático dos resíduos de tirosina [95].

b) COMPÓSITO XRG-V₂O₅/GELATINA 10%

Os espectros Raman obtidos para as amostras de XRG-V₂O₅/gel10% são mostrados na *Figura 30*, e os modos vibracionais são identificados na *Tabela 9*.

FIGURA 30: Espectros Raman para o XRG-V₂O₅/gel10%: **(A)** XRG-V₂O₅/gel10%80°C; **(B)** XRG-V₂O₅/gel10%200°C; **(C)** XRG-V₂O₅/gel10%300°C.

TABELA 9: Números de onda (cm⁻¹) para os modos vibracionais identificados nos espectros Raman das amostras de XRG-V₂O₅/gel10% apresentados na *Figura 30*

Modos Vibracionais	ν (V=O)	ν (V ₂ -O)	ν (V ₃ -O)	δ (V ₂ -O)	δ (V=O)	δ (V ₃ -O) (ombro)	δ (V=O)	δ (O-V-O-O-V)	δ (O-V-O-O-V)	δ (O-V-O-O-V)
80°C	995,2	695,0	527	—	408,7	301,5	285,2	193,4	142,9	98,2
200°C	993,9	691,6	525,8	471,1	406,6	300,0	284,5	196,4	142,9	98,9
300°C	995,2	691,6	526,6	482,0	408,7	306,7	285,2	194,9	143,7	98,2

O espectro Raman para as amostras XRG-V₂O₅/gel10% apresentam os picos esperados para o pentóxido de vanádio e o aumento da concentração de gelatina adicionado ao hidrossol não alterou a estrutura local do xerogel.

Todas as amostras apresentam em seus espectros os picos em 144 e 995 cm⁻¹, típicos do V₂O₅, e o composto XRG-V₂O₅/gel10%80°C apresenta um

pequeno deslocamento dos seus picos para frequências maiores, o que indica o caráter mais amorfo deste compósito.

c) COMPÓSITO XRG-V₂O₅/GELATINA/CARBONO

Os espectros Raman obtidos para as amostras de XRG-V₂O₅/gel10%CB10% são mostrados na *Figura 31*, e os modos vibracionais são identificados na *Tabela 10*.

FIGURA 31: Espectros Raman para o XRG-V₂O₅/gel10%CB10%: **(A)** XRG-V₂O₅/gel10%CB10% 80 °C; **(B)** XRG-V₂O₅/gel10%CB10% 200 °C; **(C)** XRG-V₂O₅/gel10%CB10% 300 °C.

TABELA 10: Números de onda (cm⁻¹) para os modos vibracionais identificados nos espectros Raman das amostras de XRG-V₂O₅/gel10%CB10% apresentados na *Figura 31*

Modos Vibracionais	ν (V=O)	ν (V ₂ -O)	ν (V ₃ -O)	δ (V ₂ -O)	δ (V=O)	δ (V ₃ -O) (ombro)	δ (V=O)	δ (O-V-O-O-V)	δ (O-V-O-O-V)	δ (O-V-O-O-V)
80 °C	994,5	691,6	522,2	473,3	407,3	297,8	282,2	191,2	140,6	96,6
200 °C *	994,6	693,6	525,1	478,4	405,8	298,6	282,2	192,7	142,2	97,4
300 °C	995,2	693,0	525,8	471,1	408,7	300,8	282,2	193,4	141,4	97,4

* O espectro Raman desta amostra apresenta uma absorção em 878,1 cm⁻¹.

O espectro Raman para as amostras XRG-V₂O₅/gel10%CB10% também apresentam os picos comuns para o pentóxido de vanádio na faixa de

freqüência estudada. A adição de gelatina e do carbono ao hidrossol não alterou a estrutura local do xerogel como pode ser notado pelos espectros apresentados na *Figura 31*.

Os espectros deste compósito em geral apresentam um pequeno deslocamento dos picos em relação ao dos outros compósitos, além da diminuição da intensidade do pico em 995 cm^{-1} o que indica um caráter mais amorfo, ou formação de espécies V^{4+} [96].

Há a ocorrência de um pico em $878,1\text{ cm}^{-1}$, que deve estar associado a modos vibracionais de deformação do anel aromático dos resíduos de tirosina presentes na gelatina.

4) ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

As curvas de ATG são mostradas na *Figura 32*, e ilustram o comportamento térmico do XRG- V_2O_5 , dos compósitos XRG- V_2O_5 /gelatina e da gelatina técnica em atmosfera de nitrogênio.

Para o XRG- V_2O_5 os processos de perda de massa ocorrem basicamente como perda de água. Podemos notar pela *Figura 32-A* que há três processos de perda de água. As faixas de temperatura de cada processo e suas respectivas perdas de massa são apresentadas na *Tabela 11*.

O primeiro e mais importante processo de perda de massa para o XRG- V_2O_5 ocorre entre 25 e 80°C (4,36% de perda da massa) e está relacionado com a perda de água presente no material e entre as camadas de pirâmides VO_5 .

O segundo processo ocorre entre 80 e 300°C (4,46% de perda da massa) e está relacionado com a perda de água fortemente ligada ao material, presente entre as camadas de pirâmides.

O terceiro processo ocorre acima de 300°C e está relacionado não só com a perda de água fortemente ligada mas também com mudanças estruturais irreversíveis, inclusive com formação de V_3O_7 [84]. Durante todo o

processo de aquecimento do XRG- V_2O_5 ocorre a perda de um mol de H_2O por mol de V_2O_5 do xerogel.

FIGURA 32: Curvas de ATG para: **(A)** XRG- V_2O_5 ; **(B)** XRG- V_2O_5 /gel1%; **(C)** XRG- V_2O_5 /gel10%; **(D)** gelatina *in natura*.

O compósito XRG- V_2O_5 /gel1% também apresenta três processos de perda de massa (*Figura 32-B*). O primeiro ocorre entre 25 e 87 °C (7,58% de perda de massa) e assim como para o XRG- V_2O_5 é o mais importante dos três processos, estando relacionado com a perda de água presente no material. O segundo processo ocorre entre 87 e 380 °C (4,62% de perda da massa total), estando relacionado com a perda de água presente entre as camadas. No terceiro processo, acima de 380 °C, a perda de massa é muito pequena (0,40% de perda).

TABELA 11: Porcentagens de perda da massa total em cada processo térmico obtidos pela análise termogravimétrica (ATG) para o XRG-V₂O₅, para os compósitos XRG-V₂O₅/gelatina e para a gelatina

Amostra	Faixa de temperatura do processo	Perda de massa (%)
XRG-V ₂ O ₅	25 – 80 °C	4,36%
	80 – 300 °C	4,46%
	300 – 500 °C	0,33%
XRG-V ₂ O ₅ /gel1%	25 – 87 °C	7,58%
	87 – 380 °C	4,62%
	380 – 480 °C	0,40%
XRG-V ₂ O ₅ /gel10%	25 – 80 °C	5,88%
	80 – 200 °C	3,97%
	200 – 360 °C	11,17%
	360 – 500 °C	3,68%
Gelatina <i>in natura</i>	25 – 240 °C	16,19%
	240 – 340 °C	41,88%
	340 – 500 °C	15,42%

Ao contrário do compósito XRG-V₂O₅/gel1%, o compósito XRG-V₂O₅/gel10% apresenta quatro processos de perda de massa na faixa de temperatura estudada (*Figura 32-C*). O primeiro ocorre entre 25 e 80 °C com uma perda de massa de 5,88% e assim como nas duas amostras anteriores está relacionada com a perda de água fracamente ligada ao material. O segundo processo ocorre na faixa de temperatura de 80 a 200 °C, com perda de 3,97% da massa total, e deve estar relacionado com a perda de água fortemente ligada entre as camadas do xerogel. O terceiro processo ocorre entre 200 e 360 °C, e é o mais importante processo de perda de massa para este compósito (11,17% de perda). Um quarto processo de perda de massa ocorre acima de 360 °C, com 3,68% de perda de massa.

O fato do compósito XRG-V₂O₅/gel10% possuir uma faixa a mais de perda de massa, entre 200 e 360 °C, parece estar ligado a decomposição da gelatina e/ou a perda de água fortemente ligada presente no compósito nesta faixa de temperatura. O perfil térmico deste compósito é bastante semelhante ao perfil da gelatina nesta faixa de temperatura (*Figura 32-D*). O processo de

perda de massa entre 200 a 360°C é o processo mais importante para o compósito XRG-V₂O₅/gel10%, assim como o processo de perda de massa entre 240 e 340°C é o mais importante para a gelatina (41,88% de perda da massa total). Todavia, a temperatura no interior das camadas do xerogel não necessariamente correspondem a externa o que dificulta a presente análise. Provavelmente, a gelatina encontra-se com uma estabilidade térmica no interior da estrutura que é maior que a externa.

4) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para se observar a forma e a dimensão das partículas de XRG-V₂O₅ e de seus compósitos e para compreender melhor as modificações estruturais e morfológicas causadas pelos tratamentos térmicos foram realizadas microscopias eletrônicas de varredura (MEV). A seguir, nas *Figuras* de 33 a 38 temos as micrografias das diferentes amostras produzidas.

FIGURA 33: Micrografias – MEV para a amostra XRG-V₂O₅ 80°C com aumento de (A) 370X e (B) 2000X.

Nós podemos observar nas micrografia obtidas para o XRG-V₂O₅ (*Figuras* 33 e 34), que o pentóxido de vanádio xerogel está ordenado em camadas sobrepostas. Quando o óxido é aquecido na temperatura de 80°C (*Figura* 33) o mesmo se encontra em camadas formando grãos de formatos de bastonetes ou discos e com heterogeneidade de tamanhos. A micrografia da

amostra de xerogel aquecida a 300°C (*Figura 34*) mostra uma heterogeneidade de formas e tamanhos de grãos ainda maior, revelando que o aquecimento a altas temperaturas gera a formação de nanopartículas na superfície dos grãos e quebra dos cristais, ao perder moléculas de água do interior das camadas.

FIGURA 34: Micrografias – MEV (aumento de 500X) para a amostra XRG-V₂O₅ 300°C.

FIGURA 35: Micrografias – MEV para as amostras **(A)** XRG-V₂O₅/gel1%80°C (aumento de 370X); **(B)** XRG-V₂O₅/gel1%200°C (aumento de 600X) e **(C)** XRG-V₂O₅/gel1%300°C (aumento de 600X).

A micrografia do compósito XRG- V_2O_5 /gel1%80°C (*Figura 35*) revela que seus cristais apresentam-se na forma de discos. A micrografia mostra que os compósitos XRG- V_2O_5 /gel1% apresentam efetivamente grãos compostos por diversos planos paralelos que confirmam a orientação observada nos padrões de difração, e assim como para os xerogéis, apresentam maior heterogeneidade de tamanho e forma dos grãos com o aumento da temperatura de aquecimento de tratamento térmico. Também podemos perceber que os compósitos aquecidos a 80°C apresentam grãos de tamanho maior que aqueles aquecidos a 200 e 300°C, já que o aumento da temperatura leva a formação de nanopartículas na superfície nestas temperaturas e quebra dos cristais a 300°C.

FIGURA 36: Micrografias – MEV para as amostras **(A)** XRG- V_2O_5 /gel10%80°C (aumento de 2000X); **(B)** XRG- V_2O_5 /gel10%200°C (aumento de 2000X) e **(C)** XRG- V_2O_5 /gel10%300°C (aumento de 1000X).

Os compósitos XRG- V_2O_5 /gel10% e XRG- V_2O_5 /gel10%CB10% aquecidos nas três diferentes temperaturas (*Figuras 36 e 37*) possuem um

distribuição de forma e tamanhos relativamente pouco uniformes, inclusive para os compósitos aquecidos a temperatura de 80°C, ao contrário do que ocorre para o compósito XRG-V₂O₅/gel1%80°C e para o xerogel. Percebe-se que para o compósito XRG-V₂O₅/gel10% não há uma alteração significativa de tamanho e morfologia entre as temperaturas de 80 e 200°C. Já os compósitos XRG-V₂O₅/gel10% aquecidos a 300°C apresentam também uma superfície contendo nanopartículas, além de cristais de tamanho menor.

Os compósitos XRG-V₂O₅/gel10%CB10% (*Figura 37*) a qualquer temperatura apresentam uma distribuição de tamanhos das partículas também bastante irregular, mas aparentemente formada por grãos menores do que nas demais amostras.

FIGURA 37: Micrografias – MEV para (A) XRG-V₂O₅/gel10%CB10%80°C (aumento de 3000X), (B) XRG-V₂O₅/gel10%CB10%200°C (aumento de 2000X) e (C) XRG-V₂O₅/gel10%CB10%300°C (aumento de 3000X).

Para o compósito tratado com gelatina em DMSO, XRG-V₂O₅-gel/DMSO-300°C (*Figura 38*), percebe-se através da micrografia a formação de uma distribuição de tamanho de partículas da ordem de 10 microns. O tamanho

médio destes grãos é menor do que no caso XRG- V_2O_5 300°C (*Figura 34*) e estes encontram-se bem agregados. Note que no caso da *Figura 34* o pó do material xerogel é composto por grãos com forma de discos. Porém, apesar da diminuição do tamanho e agregação das partículas, as mesmas possuem estrutura similar a do xerogel. Esta formação pode ter ocorrido devido ao estresse mecânico que certamente ocorre no xerogel quando se remove o solvente DMSO do interior de sua estrutura.

FIGURA 38: Micrografias – MEV para as amostras XRG- V_2O_5 -gel/DMSO-300°C **(A)** aumento de 370X e **(B)** aumento de 2000X.

6) CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Como apresentado anteriormente na seção 2 do Capítulo II, foram preparados uma grande variedade de eletrodos compósitos com os diversos materiais produzidos. A seguir são apresentados e discutidos os dados relativos as caracterizações eletroquímicas realizadas para os eletrodos dos compósitos de pentóxido de vanádio frente a reações de eletrointercalação de íons lítio.

Para cada compósito foram conduzidos experimentos de voltametria cíclica, a velocidade de varredura de $100 \mu V \cdot s^{-1}$, e de cronopotenciometria cíclica (curvas de carga e descarga – CG), a corrente constante de $60 \mu A$, na faixa de potencial de 1,5 - 4,0 V, cujos resultados são apresentados e discutidos a seguir.

Nas *Figuras 39 - 41* são mostrados os voltamogramas cíclicos dos eletrodos compósitos de xerogel submetidos aos diferentes tratamentos térmicos.

FIGURA 39: Ciclovoltamogramas ($v = 100 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, 1,5 - 4,0 V) para: **(A)** XRG-V₂O₅/gel1%80°C; **(B)** XRG-V₂O₅/gel1%200°C; **(C)** XRG-V₂O₅/gel1%300°C. (Binder: 10% PVDF; 10% carbono condutor); Eletrólito: LiPF₆ 1 mol·dm⁻³ dissolvido numa mistura PC/DEC/DMC (1:1:3).

Os voltamogramas apresentam picos catódicos e anódicos associados exclusivamente a inserção e extração de íons lítio em sítios estruturais em diferentes potenciais que dependem da fase estrutural do material. Dessa forma, o perfil dos ciclovoltamogramas está principalmente associado a aspectos estruturais do V₂O₅. Já a irreversibilidade (diferença de carga dos processos catódicos e anódicos) ou a perda de capacidade do xerogel (perda

do valor da capacidade específica com o número de ciclos de inserção/extração de íons lítio) está relacionada com a presença de sítios de inserção que aprisionam o lítio ou reação com a água no interior do mesmo. (formação de Li_2O [42, 43] ou migração da H_2O para o eletrólito).

Para os compósitos $\text{XRG-V}_2\text{O}_5/\text{gel}1\%$ a resposta eletroquímica em função do tratamento térmico é a mesma encontrada para o xerogel na literatura [1, 4, 5, 31, 34]: picos nas mesmas regiões de potencial e o mesmo comportamento de perda de carga (reversibilidade dos ciclos).

Nota-se para o compósito $\text{XRG-V}_2\text{O}_5/\text{gel}1\%80^\circ\text{C}$ (*Figura 39-A*) deslocamento dos picos de corrente nos ciclos posteriores ao primeiro (de 2,44 para 2,26 V, e de 2,84 para 2,99 V). Este fato nos indica que estão ocorrendo mudanças irreversíveis no material que causam a alteração da cinética de inserção/extração de íons lítio no eletrodo. O processo ocorrido em 3,5 V na varredura catódica mostra grande irreversibilidade, já que o pico de corrente neste potencial desaparece nos ciclos subseqüentes.

A melhor resposta ocorre para o compósito submetido a tratamento térmico de 200°C (*Figura 39-B*). O voltamograma do compósito aquecido a 200°C estabiliza-se já no 3º ciclo apresentando áreas maiores (veja valores de corrente no voltamograma) que os voltamogramas dos demais eletrodos.

O compósito $\text{XRG-V}_2\text{O}_5/\text{gel}1\%300^\circ\text{C}$ apresenta uma resposta eletroquímica frente a intercalação de íons lítio diferente dos compósitos aquecidos a 80° e 200°C . Os voltamogramas cíclicos (*Figura 39-C*) apresentam uma maior definição dos picos na primeira varredura de potencial, com um comportamento neste ciclo análogo ao encontrado para o $\text{C-V}_2\text{O}_5$. Todavia estes eletrodos não apresentam os picos anódicos correspondentes aos processos ocorridos na varredura catódica, além de apresentar grande irreversibilidade da reação de intercalação e baixa ciclabilidade com o número de ciclos. Este comportamento é devido a transições de fase irreversíveis (veja capítulo I) que tornam o eletrodo menos apto a sofrer novas inserções/extração de íons lítio.

Para o voltamograma do compósito $\text{XRG-V}_2\text{O}_5/\text{gel}10\%80^\circ\text{C}$ (*Figura 40-A*) temos a maior parte dos processos apresentando grande irreversibilidade, principalmente o processo vinculado ao potencial de 2,0 V, com este pico desaparecendo completamente no 2º ciclo de varredura catódica. O eletrodo do

compósito XRG- V_2O_5 /gel10%200°C (*Figura 40-B*) apresenta um comportamento semelhante àquele do compósito XRG- V_2O_5 /gel1%200°C (*Figura 39-B*). Contudo, o compósito com 10% de gelatina apresenta maior irreversibilidade e baixa ciclabilidade.

Os voltamogramas cíclicos para os eletrodos dos compósitos XRG- V_2O_5 /gel10%300°C (*Figura 40-C*) apresentam uma resposta eletroquímica análoga ao do V_2O_5 cristalino, ocorrendo uma grande irreversibilidade dos processos de inserção/extração de lítio (os picos sofrem grande deslocamento nos ciclos subseqüentes com o desaparecimento de alguns deles) com grande perda de carga.

FIGURA 40: Ciclovoltamogramas ($v = 100 \mu V \cdot s^{-1}$, 1,5 - 4,0 V) para: (A) XRG- V_2O_5 /gel10%80°C; (B) XRG- V_2O_5 /gel10%200°C; (C) XRG- V_2O_5 /gel10%300°C. (Binder: 10% PVDF; 10% carbono condutor); Eletrólito: $LiPF_6$ 1 mol·dm⁻³ dissolvido numa mistura PC/DEC/DMC (1:1:3).

FIGURA 41: Ciclovoltamogramas ($v = 100 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, 1,5 - 4,0 V) para: **(A)** XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%80°C; **(B)** XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%200°C; **(B)** XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%300°C. (Binder: 10% PVDF); Eletrólito: LiPF_6 1 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ dissolvido numa mistura PC/DEC/DMC (1:1:3).

Para o voltamograma do composto XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%80°C (Figura 41-A) o processo catódico ocorrido em 3,45 V é totalmente irreversível, e apresenta baixa reversibilidade em 2,2 V. Já o voltamogramas do composto XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%200°C (Figura 41-B) é bastante semelhante ao dos V_2O_5 xerogéis e amorfos e com boa estabilidade frente ao número de ciclos. O voltamograma do composto XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%300°C (Figura 41-C), ao contrário dos outros compostos aquecidos a 300°C (1% e 10% de gelatina), apresenta picos largos mostrando um comportamento frente a inserção de lítio mais semelhante ao do óxido amorfo do que do cristalino. Entretanto, é possível notar no voltamograma a presença de pelo menos três potenciais de

redução em 3,35, 3,15 e 2,4 V, sendo os dois primeiros irreversíveis não aparecendo nos demais ciclos.

Dessa forma, o comportamento eletroquímico para os compósitos XRG- V_2O_5 /gel10% e XRG- V_2O_5 /gel10%CB10% diverge significativamente do xerogel mencionado anteriormente, sobretudo quando foi adicionado carbono na preparação do compósito e nas temperaturas de tratamento térmico de 80 e 300 °C.

Tais medidas confirmam a influência estrutural da gelatina na ordem de longo alcance do XRG- V_2O_5 . A ordem de longo alcance é a que apresenta grande influência na intercalação de íons lítio no xerogel de vanádio. No caso das amostras XRG- V_2O_5 /gel10%, a amostra mais hidratada (XRG- V_2O_5 /gel10%80 °C) apresenta estrutura finas nos ciclovoltamograma que lembram um material mais cristalino, enquanto as amostras que deveriam possuir menor concentração de H_2O apresentam um caráter mais amorfo, pois os picos possuem menor definição do que as amostras com 1% de gelatina tratadas na mesma temperatura.

Como já mencionado a gelatina apresenta conformação que deveria ser do tipo hélice estirada quando rica de pontes de hidrogênio (espera-se que isto ocorra na amostra aquecida a 80 °C). Para as amostras aquecidas a 200 e 300 °C a gelatina deveria apresentar uma conformação mais deformada o que provocaria maior distorção na estrutura do xerogel.

Processos de oxi-redução associados com a gelatina e que implicariam na formação de novas estruturas (picos, ombros) nos voltamogramas não foram observados, mostrando que a gelatina presente entre as camadas de pirâmides VO_5 (onde estão os sítios de reações eletroquímicas no material), não sofre reações com o lítio e nem impede sua difusão no interior das camadas. Dessa forma, tudo leva a crer que a gelatina atua como um polieletrólito no interior das camadas do xerogel.

As observações feitas através dos voltamogramas cíclicos são apoiadas pelos experimentos de cronopotenciometria cíclica, apresentados a seguir.

Para o compósito XRG- V_2O_5 /gel1%80 °C (*Figura 42-A*) a curva de carga e descarga mostra a ocorrência de grande perda de capacidade específica dos eletrodos com o número de ciclos, havendo uma certa estabilização no valor do

mesmo após o décimo ciclo em $155 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (processo de carga/descarga realizado em aproximadamente 5,2 h).

FIGURA 42: Curvas de carga e descarga (CG – cronopotenciometria cíclica; $i = 60 \mu\text{A}$; 1,5 - 4,0 V) para: **(A)** XRG- $\text{V}_2\text{O}_5/\text{gel}1\%$ 80°C; **(B)** XRG- $\text{V}_2\text{O}_5/\text{gel}1\%$ 200°C; **(C)** XRG- $\text{V}_2\text{O}_5/\text{gel}1\%$ 300°C. (Binder: 10% PVDF); Eletrólito: LiPF_6 $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ dissolvido numa mistura PC/DEC/DMC (1:1:3).

Já o compósito XRG- $\text{V}_2\text{O}_5/\text{gel}1\%$ 200°C (*Figura 42-B*) apresenta os valores de capacidade específica já estáveis a partir do 8º ciclo, com um valor de $230 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (processo de carga/descarga realizado em aproximadamente 6,0 h), o maior valor de capacidade específica dentre os compósitos XRG- $\text{V}_2\text{O}_5/\text{gel}1\%$. O comportamento do compósito XRG- $\text{V}_2\text{O}_5/\text{gel}1\%$ 300°C (*Figura*

42-C) é diferente dos anteriores já que apresenta vários patamares de potencial, particularmente no primeiro ciclo de descarga, demonstrando uma maior cristalinidade do mesmo. Estes patamares desaparecem nos ciclos posteriores, devido a transições de fase irreversíveis. Dessa forma observa-se um comportamento eletroquímico do compósito XRG- V_2O_5 /gel1%300°C diferente daqueles aquecidos a 80 e 200°C, indicando que os mecanismos de inserção de lítio na amostra aquecida a 300°C são diferentes daqueles das amostras aquecidas a 80 e 200°C.

FIGURA 43: Curvas de carga e descarga (CG – cronopotenciometria cíclica; $i = 60 \mu A$; 1,5 - 4,0 V) para: **(A)** XRG- V_2O_5 /gel10%80°C; **(B)** XRG- V_2O_5 /gel10%200°C; **(C)** XRG- V_2O_5 /gel10%300°C. (Binder: 10% PVDF); Eletrólito: $LiPF_6$ 1 mol·dm⁻³ dissolvido numa mistura PC/DEC/DMC (1:1:3).

O eletrodo do compósito XRG-V₂O₅/gel1%300°C apresentou um valor de capacidade específica após a estabilização de cerca de 205 mA·h·g⁻¹ (processo de carga/descarga realizado em aproximadamente 20,1 h). De fato, este é um bom resultado pois xerogéis aquecidos acima de 300°C, com estrutura cristalina ortorrômbica, não conseguem intercalar reversivelmente mais que um mol de lítio (capacidade específica de aproximadamente 140 mA·h·g⁻¹ [16]).

Os compósitos XRG-V₂O₅/gel10% apresentaram curvas de carga e descarga (*Figura 43*) análogas às daquelas dos compósitos XRG-V₂O₅/gel1%, com menores capacidades específicas, entretanto, e com grande perda da capacidade específica do eletrodo após os primeiros ciclos. Para o compósito XRG-V₂O₅/gel10%80C (*Figura 43-A*) foi obtido capacidade específica de 110 mA·h·g⁻¹ (processo de carga/descarga realizado em aproximadamente 4,9 h). O eletrodo do compósito XRG-V₂O₅/gel10%200°C (*Figura 43-B*), por sua vez, ofereceu uma capacidade específica por volta de 95 mA·h·g⁻¹ (processo de carga/descarga realizado em aproximadamente 3,2 h).

Para o compósito XRG-V₂O₅/gel10%300°C, ao contrário das amostras XRG-V₂O₅/gel10% aquecidas a 80 e 200°C, não ocorre estabilização no valor da capacidade específica ao longo dos 30 ciclos iniciais (*Figura 43-C*). Nos últimos 4 ciclos temos uma capacidade de cerca de 120 mA·h·g⁻¹ (processo de carga/descarga realizado em aproximadamente 9,0 h).

Para os compósitos XRG-V₂O₅/gel10%CB10% (*Figura 44*) os processos de inserção/extração de lítio nos eletrodos são mais irreversíveis que nos outros compósitos. A capacidade específica para a amostra XRG-V₂O₅/gel10%CB10%80°C (*Figura 44-A*) tornou-se estável desde os primeiros ciclos, todavia, com um valor baixo de cerca de 75 mA·h·g⁻¹ (processo de carga/descarga realizado em aproximadamente 2,1 h).

O eletrodo do compósito XRG-V₂O₅/gel10%CB10%200°C (*Figura 44-B*) forneceu uma capacidade específica de cerca de 200 mA·h·g⁻¹ (processo de carga/descarga realizado em aproximadamente 4,8 h), não havendo entretanto, uma estabilização dos valores de capacidade durante os ciclos de carga e descarga.

O eletrodo do compósito XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%300°C (Figura 44-C) também ofereceu valores muito baixos para a capacidade específica. Houve uma estabilização do valor em cerca de 40 mA.h.g⁻¹ (processo de carga/descarga realizado em aproximadamente 1,1 h).

FIGURA 44: Curvas de carga e descarga (CG – cronopotenciometria cíclica; $i = 60 \mu A$; 1,5 - 4,0 V) para: **(A)** XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%80°C; **(B)** XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%200°C; **(C)** XRG- V_2O_5 /gel10%CB10%300°C. (Binder: 10% PVDF); Eletrólito: $LiPF_6$ 1 mol.dm⁻³ dissolvido numa mistura PC/DEC/DMC (1:1:3).

Dessa forma, a adição de carbono na preparação do compósito não mostrou uma resposta eletroquímica satisfatória frente a inserção de íons lítio.

Na *Figura 45* são apresentadas as curvas de capacidade específica vs. o número de ciclos para os eletrodos dos diferentes compósito estudados.

As curvas de capacidade em função do número de ciclos mostram que o menor “capacity fading” é encontrado para o compósito XRG- V_2O_5 /gel1%200°C e que os valores são muito melhores do que os encontrados para o xerogel pristino que apresenta capacidade limitada a aproximadamente 120 mA.h.g⁻¹ após 10 ciclos na mesma faixa de potencial [5].

Tais resultados mostram que a gelatina estabiliza a estrutura do xerogel frente aos vários ciclos de inserção/extração de íons lítio na amostra menos hidratada. A gelatina também parece reduzir o estresse mecânico no eletrodo tornando-o mais apto a suportar um maior número de inserções/extrações de lítio. A gelatina aparentemente manteve o caráter amorfo que proporciona ao xerogel melhor ciclabilidade, sem o aspecto negativo do xerogel pristino amorfo: liberação de H₂O durante a inserção de lítio com conseqüente contaminação do eletrólito. Este fato parece estar ligado com a estrutura do material, que possui uma distância interlamelar maior devido a presença da gelatina no interior das lamelas. A presença de gelatina também parece que impede a co-intercalação de solventes dado o grande espaçamento interplanar.

FIGURA 45: Curvas de variação da capacidade específica em função do número de ciclos, obtidas de experimentos de carga e descarga (cronopotenciometria cíclica - CG; $i = 60 \mu\text{A}$; 1,5 - 4,0 V) para os compósitos: **(A)** XRG-V₂O₅/gel1% (Binder: 10% PVDF; 10% carbono condutor); **(B)** XRG-V₂O₅/gel10% (Binder: 10% PVDF; 10% carbono condutor); **(C)** XRG-V₂O₅/gel10% CB10%. (Binder: 10% PVDF); Eletrólito: LiPF₆ 1 mol.dm⁻³ dissolvido numa mistura PC/DEC/DMC (1:1:3).

CAPÍTULO IV: CONCLUSÕES

Neste trabalho foi preparado e caracterizado um novo material baseado no pentóxido de vanádio xerogel (XRG- V_2O_5) e gelatina. A gelatina encontra-se inserida entre as camadas do material e influencia decisivamente na ordem de longo alcance do xerogel.

Através das caracterizações estruturais verificou-se que os compósitos XRG- V_2O_5 /gelatina mantiveram a estrutura local do XRG- V_2O_5 , ou seja constituído por pirâmides distorcidas de base quadrada VO_5 . Dessa forma houve a ocorrência das mesmas bandas nos espectros FTIR dos XRG- V_2O_5 e dos compósitos XRG- V_2O_5 /gelatina, com algum deslocamento das mesmas. Os espectros Raman também mostraram a organização bidimensional dos compósitos, com a formação de camadas semelhante ao XRG- V_2O_5 pristino.

A análise dos difratogramas de raios-X mostram que a estrutura de longo alcance dos compósitos XRG- V_2O_5 /gelatina aquecidos a 80 e 200°C é semelhante a dos XRG- V_2O_5 aquecidos a esta temperatura, e a dos compósitos aquecidos 300°C semelhante a do V_2O_5 ortorrômbico, indicando que o aquecimento retira água do material, causando uma organização do mesmo. Esta organização com perda de água do XRG- V_2O_5 também leva a uma diminuição da distância basal (d_{001}). Todavia, para os compósitos XRG- V_2O_5 /gelatina não foi detectado este tipo de mudança, indicando que a gelatina encontra-se inserida no interior do xerogel, entre as camadas de pirâmides VO_5 . Os experimentos de FTIR mostram bandas da gelatina somente quando esta recobria a superfície do xerogel.

Dessa forma a inserção de gelatina entre as camadas do xerogel não alterou o grupo de simetria dos compósitos em relação ao xerogel. A

conformação da gelatina no interior das camadas do xerogel, dependente da presença de água no interior das mesmas, afeta a ordem de longo alcance sem provocar entretanto transições de fase nos compósitos. Também não podemos descartar o fato de que a gelatina possa estar também acoplando diferentes camadas do xerogel.

Quanto a caracterização eletroquímica, realizada frente a eletroinserção de íons lítio verificou-se que os compósitos XRG- V_2O_5 /gelatina são capazes de intercalar eletroquimicamente íons lítio, apesar da existência da gelatina entre as camadas do xerogel. Esta estabiliza a estrutura do xerogel frente a intercalação. Verificou-se que a gelatina não participa dos processos de transferência de carga com o lítio. A gelatina não reduz a capacidade de intercalação, aumentando, na verdade, este valor para alguns dos compósitos.

Assim os compósitos XRG- V_2O_5 /gel1% e XRG- V_2O_5 /gel10%CB200°C apresentaram capacidades específicas depois de 30 ciclos acima de 150 mA·h·g⁻¹, bem superior aos resultados encontrados na literatura para o XRG- V_2O_5 pristino (120 mA·h·g⁻¹ após 10 ciclos), com o valor da capacidade alcançando 230 mA·h·g⁻¹ após 30 ciclos para o compósito XRG- V_2O_5 /gel1%200°C.

Este trabalho de caracterização de um material baseado num compósito completamente inédito apresentou, dessa forma, bons resultados eletroquímicos, possuindo características que o tornam apto para aplicações em sistemas eletroquímicos de inserção de lítio e em sensores. Estudos visando a produção de eletrodos com condutividade ampliada a fim de provocar um aumento na taxa de carga devem ser realizados, já que a tentativa de adicionar carbono ao hidrossol não mostrou-se adequada. Também precisam ser estudados o comportamento destes materiais depositados como filmes finos, verificando se a influência da gelatina no espaçamento basal provoca aumento ou redução da condutividade de filmes finos do material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - G. Pistoia (editor), *Lithium Batteries – New Material, Developments and Perspectives*, Elsevier Science B.V., Amsterdam: 1994.
- 2 - K. West, B. Zachaustriansen, T.Jacobsen, S. Skaarup, *Electrochim. Acta*, **38**, 1215 (1993).
- 3 - P.P. Prosini, S. Passerini, R. Vellone, *J. Power Sources*, **75**, 73 (1998).
- 4 - D.B. Le, S. Passerini, A.L.Tipton, B.B. Owens, W.H. Smyrl, *J. Electrochem Soc.*, **142**, 809 (1995).
- 5 - V. Vivier, J. Farcy, J.P. Pereira-Ramos, *Electrochim. Acta*, **44**, 831 (1998).
- 6 - Z.S. El Mandouh, M.S. Selim, *Thin Solid Films*, **371**, 259 (2000).
- 7 - R.T. Rajendra Kumar, B. Karunakaran, S. Venkatachalam, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass, R. Kesavamoorthy, *Materials Letters*, **57**, 3820 (2003).
- 8 - Se-Hee Lee, H.M. Cheong, M. Je Seong, Ping Liu, C.E. Tracy, A. Mascarenhas, J.R. Pitts, S.K. Deb, *J. Appl. Phys.*, **92(4)**, 1893 (2002).
- 9 - Z.S Guan, I.N Yao, Y.A Yang, B.H. Loo, *J. Electroanal. Chem.*, **443**, 175 (1999).
- 10 - Bouhaouss, A., P. Aldebert, N. Baffier, J. Livage, *J. Rev. Chim. Miner.*, **22**, 417 (1985).
- 11 - R.T. Rajendra Kumar, B. Karunakaran, V. Senthil Kumar, Y.L. Jeyachandran, S. Venkatachalam, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass, *Materials Science in Semiconductor processing*, in press.

- 12** - V.V. Fomichev, P.I. Ukrainskaya, T.M. Ilyin, *Spectrochimica Acta Part A*, **53**, 1833 (1997).
- 13** - H.K. Park, W.H. Smyrl, M.D. Ward, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1068 (1995).
- 14** - D. Imamura, M Miyayama, *Solid State Ionics*, **161**, 173 (2003).
- 15** - S. Kittaka, H. Hamaguchi, T. Shinno, T. Takenaka, *Langmuir*, **12**, 1078 (1996).
- 16** - J. Livage, F. Beteille, C. Roux, M. Chatry, P. Davidson, *Acta mater.*, **46** (3), 743 (1998).
- 17** - C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, London: 1990.
- 18** - N.Gharbi, C. Sanchez, J. Livage, J. Lemerle, L. Néjem, J. Lefebvre, *Inorg. Chem.*, **21**, 2758 (1982).
- 19** - J. Livage, D. Ganguli, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **68**, 365 (2001).
- 20** - A.A.S. Alfaya, L.T. Kubota, *Quím. Nova*, **25(5)**, 835 (2002).
- 21** - A. Davies, R.J. Hobson, M.J. Hudson, W.J. Macklin, R.J. Neat, *J. Matter. Chem.*, **6** (1), 49 (1996).
- 22** - A.J. Motheo, E.R. González, L.A. Avaca, *Can. J. Chem*, **64**, 413 (1986).
- 23** - M. Noel, R. Santhanam. *J. Power Sources*. **72**, 53 (1998).
- 24** - J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, **414**, 359 (2001).
- 25** - M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novák. *Adv. Mater.* **10**, 725 (1998).
- 26** - Se-Hee Lee, Ping Liu, C.E. Tracy, D.K. Benson, *Eletrochem. Solid-Stata Lett.*, **2(9)**, 425 (1999).
- 27** - S. Passerini, D.B. Le. H.C. Foong, B.B. Owens, W.H. Smyrl, *The Electrochemical Soc. Proc. Ser.*, **PV 94-28**, 306 (1994).
- 28** - P.G. Dickens, S.J. French, A.T. Hight, M.F. Pye, *Mat. Res. Bull.*, **14**, 1295 (1979).

- 29** - M. Hibino, T. Kudo, *Hyomem*, **36**, 45 (1998).
- 30** - Tae Ahn Kim, Jong Ho Kim, Min Gyu Kim, and Seung M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **150(7)**, A985-A989 (2003).
- 31** - Su-Il Pyun, Joon-Sung Bae, *J. Power Sources*, **68**, 669 (1997).
- 32** - E.C. Almeida, M. Abbate, J.M. Rosolen, *Solid State ionics*, **140**, 241 (2001).
- 33** - B.B. Owens, S. Passerini, W.H. Smyrl, *Electrochim. Acta*, **45**, 215 (1999).
- 34** - H.K. Park, W.H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L25 (1994).
- 35** - M. Noel, R. Santhanam, *J. Power Sources*, **72**, 53 (1998)).
- 36** - S. Passerini, J.J. Ressler, D.B. Le, B.B. Owens, W.H. Smyrl, *Electrochimica Acta*, **44**, 2209 (1999).
- 37** - F. Coustier, J.-M. Lee, S. Passerini, W.H. Smyrl, *Solid State Ionics*, **116**, 279 (1999).
- 38** - W.H. Smyrl, S. Passerini, M. Giorgetti, M.M. Fay, B.B. Owens, *J. Power Sources*, **97-98**, 469 (2001).
- 39** - S. Suzuki, M. Hibino, M. Miyayama, *J. Power Sources*, *in press*.
- 40** - F. Coustier, G. Jarero, S. Passerini, W.H. Smyrl, *J. Power Sources*, **83**, 9 (1999).
- 41** - M. Giorgetti, S. Mukerjee, S. Passerini, J. McBreen, W.H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A778 (2001).
- 42** - E.C. Almeida, Dissertação de Mestrado, FFCLRP-USP (2001).
- 43** - E.C. Almeida, M. Abbate, J.M. Rosolen, *J. Power Sources*, **112**, 290 (2002).
- 44** - H. Varela, F. Huguenin, M. Malta, R.M. Torresi, *Química Nova*, **25(2)**, 287 (2002).
- 45** - C.J. Patrissi, C.R. Martin, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3176 (1999).

- 46** - M.E. Spahr, P.S. Bitterli, R. Nesper, O. Haas, P. Novák, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2780 (1999).
- 47** - V. Bondarenka, G. Grebinskij, S. Mickevicius, V.L. Volkov, G.S. Zakharova, *Sensors and Actuators B*, **28**, 227 (1995).
- 48** - R. Rella, P. Siciliano, A. Cricenti, R. Generosi, M. Girasole, L. Vanzetti, M. Anderle, C. Coluzza, *Thin Solid Films*, **349**, 254 (1999).
- 49** - S. Capone, R. Rella, P. Siciliano, L. Vasanelli, *Thin Solid Films*, **350**, 264 (1999).
- 50** - D.S. Vlachos, P.D. Skafidas, J.N. Avaritsiotis, *Sensors and Actuators B*, **24-25**, 491 (1995).
- 51** - R. Angelucci, A. Poggi, L. Dori, G.C. Cardinali, A. Parisini, G. Pizzochero, F. Trifiro, F. Cavani, C. Critelli, L. Boarino, *Thin Solid Films*, **297**, 43 (1997).
- 52** - H. Yang, W. Jin, L. Wang, *Materials Letters*, **57**, 3686 (2003).
- 53** - B. Leyer, H. Schmelz, H. Göbel, H. Meixner, T. Scherg, H. Knözinger, *Thin Solid Films*, **310**, 228 (1997).
- 54** - H. Mori, H. Sakata, *Mater. Chem. Phys.*, **45**, 211 (1996).
- 55** - G. Monrós, J. Carda, M.A. Tena, P. Escribano, J. Badenes, E. Cordoncillo, *J. Matter Chem.*, **5(1)**, 85 (1995).
- 56** - L.G. Fonkwe, G. Narsimhan, A.S. Cha, *Food Hydrocolloids*, **17**, 871 (2003).
- 57** - C. Joly-Duhamel, D. Hellio, M. Djabourov, *Langmuir*, **18**, 7208 (2002).
- 58** - P.L.M. Barreto, A.T.N. Pires, V. Soldi, *Polymer Degradation and Stability*, **79**, 147 (2003).
- 59** - R.J. Croone, F.G. Clegg. *"Photographic Gelatin"*. The Focal Press. London and New York: 1965.
- 60** - D.A. Prystupa, A.M. Donald, *Polymer Gels and Networks*, **4**, 87 (1996).
- 61** - O.O. Blumenfield, F.M. Gallop, *Biochemistry*, **1**, 947 (1962).

- 62** - P. Harris (ed.), F.A. Johnston-Banks, *"Food gels", Gelatine* (pp. 233-289). Elsevier Science. Essex: 1990.
- 63** - R.S. Bhatnagar, N. Pattabiraman, K.R. Sorensen, R. Langridge, R.D. MacElroy, V. Renugopalakrishnan, *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, **6(2)**, 223 (1988).
- 64** - C.A. Gough, R.W. Anderson, R.S. Bhatnagar, *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, **15(6)**, 1029 (1998).
- 65** - Y.A. Lazarev, B.A. Grishkovsky, T.B. Khromova, A.V. Lazareva, V.S. Grechishko, *Biopolymers*, **32(2)**, 189 (1992).
- 66** - V.H. Segtnan, T. Isaksson, *Food Hydrocolloids*, **18**, 1 (2004).
- 67** - A.L. Lehninger, D.L. Nelson, M.M. Cox, *"Princípios de Bioquímica"*. 2^a ed. pp 125-128. Sarvier. São Paulo: 1995.
- 68** - Y. Kamiyama, J. Israelachvili, *Macromolecules*, **25**, 5081 (1992).
- 69** - W. Grassmann, *Das Leder*, **12**, 165 (1961).
- 70** - J.H. Highberger, *J. Am. Leath. Chem. Ass.*, **56**, 422 (1961).
- 71** - L.R. da Silva, Dissertação de Mestrado, FFCLRP-USP (2004).
- 72** - M. Gaberscek, M. Bele, J. Drofenik, R. Dominko, S. Pejovnik, *Electrochem. Solis-State Lett.*, **3(4)**, 171 (2000).
- 73** - M. Bele, K. Kocevar, S. Pejovnik, J.O. Besenhard, I. Musevic, *Langmuir*, **16**, 8334 (2000).
- 74** - J. Drofenik, M. Gaberscek, R. Dominko, M. Bele, S. Pejovnik, *J. Power Sources*, **94**, 97 (2001).
- 75** - M. Gaberscek, M. Bele, J. Drofenik, R. Dominko, S. Pejovnik, *J. Power Sources*, **97-98**, 67 (2001).
- 76** - M. Bele, M. Gaberscek, R. Dominko, J. Drofenik, K. Zupan, P. Komac, K. Kocevar, I. Musevic, S. Pejovnik, *Carbon*, **40**, 1117 (2002).

- 77** - R. Dominko, M. Gaberscek, J. Drofenik, M. Bele, J. Jamnik, *Electrochim. Acta*, **48**, 3709 (2003).
- 78** - L.A. Montoro, J.M. Rosolen, *Solid State Ionics*, **159**, 233 (2003).
- 79** - L.A. Montoro, Dissertação de Mestrado, FFCLRP-USP (2001).
- 80** - P. Aldebert, N. Baffier, N. Gharbi, J. Livage, *Mat. Res. Bull.*, **16**, 949 (1981).
- 81** - D. Lemordant, A. Bouhaouss, P. Aldebert, N. Baffier, *Journal de Chimie Physique*, **83(2)**, 105 (1986).
- 82** - J.M. Rosolen, et al., *Instrumentation News Letter and Technical News from National Instruments*, **2**, L2 (2000).
- 83** - A. Šurca, B. Orel, *Electrochimica Acta*, **44**, 3051 (1999).
- 84** - E. Potiron *et al.*, *Electrochimica Acta*, **45**, 197 (1999).
- 85** - D.W. Murphy, P.A. Christian, F.J. DiSalvo, J.V. Waszczak. *Inorganic Chemistry*, **18**, 2800 (1979).
- 86** - V. L. Volkov, B. G. Golovkin, A. S. Fedjukov, Yu. G. Zainulin, *Neorganicheskie Materialy*, **24(11)**, 1836 (1986).
- 87** - M. Gotic, S. Popovic, M. Ivanda, S. Music, *Materials Letters*, **57**, 3186 (2003).
- 88** - E. Cazzanelli, G. Marioto, S. Passerini, W.H. Smyrl, *J. Non-Crystal. Sol.*, **208**, 89 (1996).
- 89** - C. N. R. Rao and B. Raveau, *Transition Metal Oxides*. VCH, New York: 1995, p.177.
- 90** - L. Abello, E. Husson, Y. Repelin, G. Lucazeau, *Spectrochem. Acta - Part A*, **39**, 641 (1983).
- 91** - J. M. Jehng, F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *Solid State Ionics*, **32/33**, 904 (1989).

- 92** - M. Benmoussa, E. Ibnouelghazi, A. Bennouna, E.L. Ameziane, *Thin Solids Films*, **265**, 22(1995).
- 93** - X. Zhang, R. Frech, *Electrochim. Acta*, **42(3)**, 475 (1997).
- 94** - F. Bellenger, C. Chemarin, D. Deroo, S. Maximovitch, A.S. Vuk, B. Orel, *Electrochim. Acta*, **46**, 2263 (2001).
- 95** - P. Vandenabeele, B. Wehling, L. Moens, H. Edwards, M. De Reu, G. Van Hooydonk, *Analytica Chimica Acta*, **407**, 261 (2000).
- 96** - S.-H. Lee, H.M. Cheong, M.J. Seong, P. Liu, C.E. Tracy, A. Mascarenhas, J.R. Pitts, S.K. Deb, *Solid State Ionics*, **165**, 111 (2003).