Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-graduação em Química

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

Glauciane do Nascimento Barbosa

Tese 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 Doutor
em Ciências, Área: **Química**.

RIBEIRÃO PRETO -SP

2007

Agradeço, primeiramente, a DEUS por me abençoar e

amparar durante esta caminhada.

Aos meus pais Nair e Dorival, que sempre foram maravilhosos.

E me ensinaram a superar os obstáculos da

vida com dignidade.

A família maravilhosa que Deus me concedeu. Ao meu marido Marcelo

que esteve sempre ao meu lado, principalmente nas horas difíceis.

Aos meus filhos Nathália e Victor, os quais inúmeras vezes não

entenderam o motivo de minha ausência, mas sempre

me esperaram com sorrisos maravilhosos.

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

Agradecimentos

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

As Profas. Dras. Maria Elizabete D. Zaniquelli e Rogéria Rocha Gonçalves pelas importantes sugestões e contribuições feitas em meu exame de qualificação.

A Profa. Dra. Marilda das Dores Assis, que gentilmente permitiu a utilização do cromatógrafo e as aluna Débora e Tatiana que auxiliaram na realização de estudos catalíticos.

Ao Profa. Dra. Kátia Jorge Ciuffi da Universidade de Franca que permitiu a execução de medidas de TGA-DTA.

Aos funcionários da FFCLRP – USP, em especial ao técnico Carlos Alberto Brunello do Departamento de Física e Matemática, pela atenção, amizade e auxílio na realização das medidas de EPR.

A todos os companheiros que participaram do nosso grupo de pesquisa, em especial, Aline, Dora, Elaine, Elidia, Fábio, João Paulo, Luiz Fernando, Mariza e Thiago, pela amizade, companheirismo, discussões, ajuda e momentos de descontração.

A todos que de qualquer maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

Abreviaturas

ATD – Análise térmica diferencial

ATG – Análise termogravimétrica

ASE – Área superficial específica

CVD – Deposição química na fase de vapor

ECS – Eletrodo de calomelano saturado

EDX – Espectrometria por dispersão de energia de raios-X

EPR – Ressonância paramagnética eletrônica

FTIR – Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier

LiClO₄ – Perclorato de lítio

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MTES – Metiltrietóxisilano

OR – Grupo alcóxido

PC – Propilenocarbonato

PXRD – Difração de raios-X pelo método do pó

TEOS – Tetraetilortosilicato

Uv-Vis – Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

VO(acac) – Acetilacetonato de vanádio III

VC – Voltametria cíclica

VOTIP - Triisopropóxido óxido de vanádio

Índice Analítico

Índice Analítico.....	i
Resumo.....	iii
Abstract	v
I. INTRODUÇÃO.....	1
I.1. O Vanádio	2
I.1.a. Xerogel de pentóxido de vanádio $V_2O_5 \cdot nH_2O$	4
I.2. Catálise.....	8
I.2.a. Catalisadores suportados	10
I.2.b. Catalisadores de óxido de vanádio suportado	14
I.3. Materiais Multicomponentes	20
1.4. Redes Poliméricas Interpenetradas	25
II. OBJETIVOS.....	28
III. PARTE EXPERIMENTAL	30
III.1. Materiais	31
III.2. Métodos Experimentais.....	32
III.2.a. Síntese da matriz de pentóxido de vanádio hidratado ($V_2O_5 \cdot nH_2O$)	32
III.2.b. Síntese do compósito V_2O_5/SiO_2 empregando TEOS e NH_4OH	32
III.2.c. Compósito V_2O_5/SiO_2 empregando MTES e NH_4OH	33
III.2.d. Síntese do compósito V_2O_5/SiO_2 empregando TEOS	34
III.2.e. Reação de intercalação do xerogel $TENH_4$ com n-alquilaminas em fase gasosa	35
III.2.f. Estudo da atividade catalítica do $TENH_4$ na oxidação de estireno e cicloocteno	36
III.2.g. Síntese do compósito V_2O_5/SiO_2 empregando MTES	37
III.3. Métodos de Caracterização.....	38
III.3.a. Difração de Raios-X no Pó (PXRD).....	39
III.3.b. Espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR).....	39
II	
III.3.c. Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-Visível (Uv-Vis)	40
III.3.d. Espectrometria por Dispersão de Energia de Raios-X (EDX)	40
III.3.e. Cromatógrafo Gasoso	40
III.3.f. Área Superficial Específica (BET).....	41
III.3.g. Voltametria Cíclica (VC)	41
III.3.h. Análise Termogravimétrica acoplada a Análise térmica diferencial (TGADTA).....	41
III.3.i. Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	42
III.3.j. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
IV.1. O xerogel de pentóxido de vanádio ($V_2O_5 \cdot 1,9H_2O$).....	45
IV.2. A matriz de sílica.....	50
II.2.a. Silicatos organicamente modificados.....	51
IV.3. Os compósitos obtidos $TENH_4$ e $MTNH_4$	52

IV.3.a. Compósito TENH ₄ 1.....	58
IV.3.a.1. Difração de raios-X no pó (PXRD)	59
IV.3.a.2. Espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR).....	61
IV.3.b. Compósito MTNH ₄ 1	62
IV.3.b.1. Difração de raios-X no pó (PXRD).....	62
IV.3.b.2. Espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR).....	64
IV.3.c. Voltametria Cíclica (VC) dos compósitos TENH ₄ 1 e MTNH ₄ 1.....	65
IV.4. Os compósitos TENH₄ e TENa	68
IV.4.a. Análise termogravimétrica (TGA) acoplada a análise térmica diferencial (DTA)	68
IV.4.b. Difração de raios-X no pó (PXRD).....	70
IV.4.c. Espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR).....	71
IV.4.d. Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (Uv-Vis).....	72
IV.4.e . Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)	76
IV.4.f. Voltametria Cíclica (CV).....	78
IV.4.g. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	81
IV.4.h. Isotermas de adsorção (Brunauer- Emmett -Teller (BET)).....	82
IV.4.1. Atividade Catalítica.....	87
IV.5. Intercalação de n-alquilaminas.....	94
IV.5.a. Análise termogravimétrica acoplada a análise térmica diferencial (TG-DTA).....	95
IV.5.b. Difração de raios-X no pó (PXRD).....	97
IV.5.c. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	102
IV.5.d. Isotermas de adsorção (Brunauer- Emmett –Teller (BET)).....	108
IV.6. Os compósitos MTNH₄ e MTNA	110
IV.6.a. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	112
IV.6.b. Análise termogravimétrica (TGA) acoplada a análise térmica diferencial (DTA)	116
IV.6.c. Difração de raios-X no pó (PXRD)	117
IV.6.d. Espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR).....	120
IV.6.e. Voltametria Cíclica (VC)	122
V. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	126
VI. BIBLIOGRAFIA.....	129

Resumo

A síntese, caracterização e propriedades de um novo compósito xerogel formado por óxido de vanádio e óxido de silício, com alta concentração de vanádio foi o objetivo deste trabalho. O compósito xerogel foi obtido mediante a formação de uma rede complexa envolvendo a condensação de polioxovanadato em meio aquoso com concomitante hidrólise e condensação de um alcóxido de silício. Conseqüentemente, este método possibilitou a obtenção de um material multicomponente homogêneo, no qual a rede Si—O—Si está interpenetrada com as cadeias poliméricas V—O—V e V—OH—V, promovendo uma solubilidade mútua, devido a formação de ligações cruzadas. Além disso, resultados experimentais apontam que, mesmo após a imobilização em matriz de sílica, a estrutura bi-dimensional, bem como as propriedades eletroquímicas do xerogel de pentóxido de vanádio são preservadas. A atividade catalítica do material obtido também foi avaliada na oxidação do cicloocteno e do estireno na fase líquida.

O compósito xerogel V_2O_5/SiO_2 obtido com tetraetiltrióxosilano (TEOS), mediante catálise básica, o qual apresentou área superficial elevada ($324 \text{ m}^2/\text{g}$), e apresentou atividade catalítica em reações de oxidação do estireno e do cicloocteno na presença de PhIO como doador de oxigênio. Contudo, estes materiais apresentaram propriedades eletroquímicas inferiores as do xerogel de pentóxido de vanádio. Por outro lado, o comportamento eletroquímico óxido misto obtido com metiltrióxosilano (MTES) é muito similar ao xerogel de V_2O_5 ; apresentando picos reversíveis (par redox V^V/V^{IV} : $x\text{e}^- + x\text{Li}^+ + V_2O_5.nH_2O \rightleftharpoons \text{Li}_xV_2O_5.nH_2O$, em solução de LiClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila). Além disso, a resposta eletroquímica á estável mesmo após sucessivos

ciclos de oxidação e redução. Um aspecto interessante é que este compósito é formado por partículas esféricas de sílicas recobertas por xerogel de pentóxido de vanádio

Neste contexto, pode-se afirmar que, o método empregado mostrou-se extremamente atrativo devido a sua simplicidade de realização, além de possibilitar um novo método de obtenção de materiais com potencial aplicação como dispositivos eletroquímicos, baterias, catalisadores e sensores químicos.

Abstract

The synthesis, characterization and properties of new vanadium oxide–silicon oxide composite xerogels with high vanadium content through formation of a complex network involving the condensation of polyoxovanadates in aqueous solution with concomitant hydrolysis and condensation of the silica alkoxide precursor have been the goal of this work. As a consequence, this procedure generated a homogeneous multicomponent material, in which Si–O–Si network is interpenetrated with V–O–V and V–OH–V polymeric chains, where a mutual "solubility" due to cross-links and entanglements was observed. In addition, the experimental data evidence that the vanadium pentoxide xerogel embedded in silica retains its bi-dimensional structure as well as its electrochemical properties. Besides, the catalytic activity of this material was evaluated in the oxidation of the cyclooctene and styrene in liquid phase.

V₂O₅-SiO₂ composite xerogels obtained from tetraethoxysilane under basic catalysis, present high surface area (324 m²/g) and have catalytic activities in alkene oxidation in the presence of PhIO as oxygen transfer agent and cyclooctene and styrene as substrates. However, these materials do not present a remarkable electrochemical property as evidenced by cyclic voltammetry. In contrast, the voltammetric behavior of the composites xerogel prepared with methyltriethoxysilane is quite similar to that found for V₂O₅ xerogel; showing reversible peaks (V^{V/IV} redox pair: $xe^- + xLi^+ + V_2O_5.nH_2O \rightleftharpoons Li_xV_2O_5.nH_2O$, in acetonitrile solutions containing 0.1 M LiClO₄). Besides, the electrochemical response is stable under several successive redox cycles (over 50). An interesting feature is that is formed by silica spherical particles (4 to 8 micra) covered with V₂O₅ continuous polymeric network.

Therefore, the synthetic approach applied in this study is extremely attractive due to its simplicity and can provide new strategies for tailoring new materials for electrochromic devices, batteries, catalysis and chemical sensing.

I. INTRODUÇÃO

1.1. O Vanádio

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

Apesar de ser um elemento abundante na natureza, não é encontrado na forma elementar, porém está presente em aproximadamente 152 minerais diferentes, entre os quais se destacam a vanadinita, $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$, a carnotita, $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, e a cavansita $\text{Ca}(\text{VO})^{2+} [\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ilustradas na figura 1 [3]. Também é encontrado na bauxita, assim como em minas de carvão, em óleos crus ou petróleo, além rochas vulcânicas e argilas. Contudo, as maiores fontes de vanádio são os minérios magnetita e titaníferoso encontrados na Austrália, China, Rússia e África do Sul [2].

A produção mundial anual de vanádio gira em torno de 38.000 toneladas. Aproximadamente 80% da produção são utilizados como aditivo na fabricação de aço resistente a impactos e vibrações [2]. Mais especificamente, é um elemento essencial na

indústria aeroespacial garantindo baixa densidade, força e resistência para operar a altas temperaturas (por exemplo, a liga de titânio-alumínio-vanádio é utilizada na fabricação de turbinas).

Figura 1: Minerais formados por vanádio [4].

Além disso, é usado também na produção de aços inoxidáveis, os quais são utilizados matéria-prima na produção de cirúrgicos e ferramentas. Outros usos do vanádio incluem cerâmica e eletrônica, além de seus sais serem utilizados como pigmento na indústria têxtil, cerâmica e de couro [2].

Um aspecto interessante no emprego industrial do vanádio é que, aproximadamente, 5% da produção mundial é destinada à produção de catalisadores que são utilizados em processos industriais na síntese de “*commodities*” como ácido sulfúrico, por exemplo. Na área acadêmica, é facilmente constatado o interesse de vários grupos principalmente na sua aplicação para o armazenamento de energia e na busca de catalisadores eficientes em reações específicas como desidrogenação oxidativa de hidrocarbonetos (DO) [5, 6].

Ao consultar alguns sítios de busca (janeiro de 2007) como “Web of Science” e digitar a palavra vanádio, obtém-se uma lista de quase 16.000 artigos, dentre os quais cerca de 1.800 estão relacionadas à sua utilização como catalisador. Ao consultar sítios relacionados e patentes como “Derwent Innovations Index”, observa-se cerca de 38.000 materiais com registro de patente.

1.1.a. Xerogel de pentóxido de vanádio $V_2O_5 \cdot nH_2O$

O xerogel de pentóxido de vanádio ($V_2O_5 \cdot nH_2O$) possui estrutura lamelar que viabiliza a intercalação de diferentes espécies (aminas, polímeros, íons de metais alcalinos, porfirinas, etc) mantendo sua integridade estrutural após a reação de intercalação [7, 8]. A combinação apropriada de componentes orgânico-inorgânicos em um único material tem implicações no desenvolvimento de materiais multifuncionais possuindo uma gama de propriedades (ópticas, eletrônicas, catalíticas, condutoras, eletrocrômicas, etc) [9].

A maioria dos estudos das aplicações do xerogel óxido de vanádio (V) está no seu uso como fonte de energia química. Comparado com o óxido de vanádio cristalino, o xerogel tem estrutura lamelar na qual cátions e substâncias orgânicas, por exemplo, podem ser intercalados e desintercalados. As vantagens do xerogel incluem a condutividade do tipo íon-eletrônica e a possibilidade da substituição de moléculas de água por solventes orgânicos hidrofílicos. Estudos do comportamento catódico dos compostos de intercalação na forma de pó, filme e nanocompósitos como fonte de energia elétrica utilizando como ânodo o lítio merece atenção especial [10].

A reação de inserção eletroquímica do lítio no xerogel de V_2O_5 em uma solução 1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$ em propilenocarbonato (PC) foi estudada por Baddour e colaboradores [11]. Verificou-se que a troca de moléculas de água por moléculas do solvente orgânico ocorre sem a aplicação de um potencial e é acompanhado por um aumento na distância interlamelar de $d_{001}=11,6$ para $21,5 \text{ \AA}$ resultando no composto $V_2O_5 \cdot 0,1H_2O \cdot 0,3PC$.

A intercalação do Li^+ é acompanhada por simultânea inserção de PC, que interage fracamente com os prótons da água intersticial e oxigênio do xerogel. Na etapa de descarga, a formação dos compostos $Li_{1,1}V_2O_5$ e $Li_{1,6}V_2O_5$ foram detectados. A estrutura lamelar do xerogel é destruída na etapa final de intercalação do Li^+ . Usando método químico ou eletroquímico até 4 mols de lítio por mol de V_2O_5 podem ser intercalados. Com este material, uma célula específica com capacidade de 1600 Wh.Kg^{-1} pode ser alcançada já que resultados experimentais anteriores utilizando apenas o xerogel de óxido de vanádio é de 1300 Wh.Kg^{-1} [12].

A possibilidade de aplicação de filmes finos de óxidos de metais de transição em visores eletro-ópticos e janelas inteligentes têm sido um dos fundamentos da crescente investigação na área dos materiais eletrocromicos [13, 14]. Eletrocromismo é uma propriedade que alguns materiais apresentam, que possibilita a mudança nas suas propriedades ópticas e na sua coloração quando há aplicação de um campo elétrico. A mudança de cor associada ao eletrocromismo está relacionada a uma reação eletroquímica de eletro-intercalação, na qual o processo global envolve a incorporação de íons, provenientes do eletrólito, em sítios vazios da rede hospedeira e a acomodação simultânea de elétrons no material. Há, então, uma mudança na condutividade, causando a sua transição do estado isolante ao estado condutor [15].

Compostos intercalados baseados em xerogel óxido de vanádio (V) são pesquisados como materiais eletrocromicos devido à mudança na sua coloração durante a intercalação-desintercalação de prótons, íons lítio e elétrons. Durante o ciclo redox a coloração muda de laranja para verde e de verde para azul. Em potencial positivo o filme é alaranjado (V^V) com a diminuição do potencial este passa a apresentar cor verde (V^V e V^{IV}) e em potencial negativo o filme apresenta cor azul (V^{IV}) [16]. Este processo de mudança de coloração é reversível e no caso de dispositivos ópticos ocorre em poucos segundos quando a voltagem de + 2V é aplicada [15]. A tecnologia relativamente simples para obter filmes dessas substâncias possibilita a produção de dispositivos eletrocromicos, como por exemplo, o filme de ácido polivanádico depositado em óxido de estanho ou índio (ITO) muda sua coloração de amarelo para verde quando aplicada uma voltagem de $\pm 1,5V$. A constante de tempo varia de 2-20 s dependendo da fonte de energia, a duração da memória é 20 horas em relação à mudança de coloração e o número de ciclos redox pode alcançar 8×10^4 [16].

Devido à possibilidade de alteração de distância interlamelar do xerogel pentóxido de vanádio após intercalação com várias substâncias orgânicas este é utilizado para sintetizar nanotubos de vanádio [17, 18]. Neste caso, as moléculas orgânicas agem como *template* (molde) e determinam a estrutura dos compósitos nanotubulares. Geralmente é utilizado como precursores vanadato de amônio, pentóxido de vanádio ou alcóxido de vanádio e como *template* aminas primárias ($C_nH_{2n+1}NH_2$ ($12 \leq n \leq 22$)) ou diaminas ($H_2N(CH_2)_nNH_2$ ($12 \leq n \leq 22$)). Por exemplo, no trabalho de Livage e colaboradores [19] a síntese de nanotubos é feita utilizando como material de partida o gel de V_2O_5 e hexadecilamina (razão molar V/amina = 2:1). O compósito óxido de vanádio-amina obtido é transformado em um produto monofásico preto após

tratamento hidrotérmico em uma autoclave a 180°C por no mínimo 7 dias. Este exibe estrutura lamelar com aminas protonadas inseridas entre os planos carregados negativamente do óxido de vanádio. Em geral, os nanotubos de óxido de vanádio têm comprimento acima de 15 µm, diâmetro interno 15-20 nm e diâmetro externo 5-50 nm. A parede dos tubos consiste 2-30 camadas de óxido de vanádio cristalino com moléculas de amina ou diamina intercalado no espaço entre as lamelas. A distância é proporcional ao comprimento da cadeia da alquilamina e varia entre 17 e 38 Å. Compostos intercalados com morfologia tubular de composição geral $\text{Mn}_{0,1}\text{VO}_{2,5+\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foram sintetizados por método de troca iônica. O composto obtido tem diâmetro 100 nm e a largura de 1300 nm e apresenta destruição parcial da estrutura lamelar. O produto obtido foi testado como material catódico e aproximadamente 0,5 mol de íons Li^+ por mol de V_2O_5 foi reversivelmente intercalado em potencial de 2V [20].

O vanádio também é muito empregado na área de catálise. Suas propriedades catalíticas resultam de diversos fatores que estão associados principalmente à sua distribuição eletrônica, pois possui os orbitais *d* parcialmente preenchidos, os quais são responsáveis por uma grande variedade de propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas [21]. A Tabela I resume alguns processos catalíticos industriais que utilizam óxidos de vanádio, dentre os quais podemos citar processos importantes como: a fabricação do anidrido ftálico, de anidrido maleico e ácido sulfúrico [2]. Algumas destas aplicações serão mostradas, posteriormente, de forma mais detalhada.

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

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

I.2. Catálise

No início do século XIX, notou-se que algumas reações químicas eram afetadas por quantidades mínimas de substancias que não eram consumidas durante as reações. Notou-se, por exemplo, que traços de ácidos poderiam influenciar a hidrólise do amido e que baixas concentrações de íons metálicos poderiam acelerar a decomposição do peróxido de hidrogênio. J.J. Berzelius foi o primeiro a tentar explicar este fenômeno em 1836, escrevendo que: “poder catalítico significa que algumas substâncias seriam capazes de despertar afinidades entre reagentes de determinada reação química por sua mera presença”. Também foi Berzelius que fez a primeira utilização intencional da catálise na fermentação do açúcar para produção de bebidas alcoólicas. Porém, somente após várias décadas materiais inorgânicos sintéticos começaram a provocar um impacto significativo na indústria química [22]. Provavelmente, o maior acontecimento na área industrial foi o desenvolvimento de um material efetivo para a síntese de amônia a partir de hidrogênio e nitrogênio em 1911 (Método de Haber). Este fato, juntamente com a

descoberta da oxidação seletiva da amônia para obtenção do NO e, conseqüentemente a produção de ácido nítrico abriram caminho para o desenvolvimento da indústria química inorgânica [22, 23].

Um catalisador é definido como uma substância que aumenta a velocidade de equilíbrio de uma reação química sem estar permanentemente envolvido na reação. Permanentemente é a palavra chave desta definição, pois há evidências de que ocorrem interações entre os catalisadores e reagentes antes que a reação aconteça. O produto desta interação é um intermediário reativo que possibilita a formação dos produtos [24].

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

- na fase gasosa, por exemplo, quando o óxido de nitrogênio catalisa a oxidação do ácido sulfúrico;
- na fase líquida, como quando ácidos ou bases catalisam a mutarrotação da glicose [23].

Por outro lado, são chamados catalisadores heterogêneos quando há um limite de fase que separa o reagente do catalisador. A catálise heterogênea é, então, um fenômeno superficial que ocorrem entre as moléculas de um determinado reagente e sítios catalíticos expostos. Várias combinações de fases podem ocorrer, como ilustrado a tabela II.

Tabela II: Combinação de fases para catálise heterogênea [23].

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

I.2.a. Catalisadores suportados

Considerando que o processo de catálise heterogênea ocorre na superfície do material cataliticamente ativo, os catalisadores mais eficientes são aqueles no qual grandes porcentagens de espécies ativas estão expostas ao meio reacional [24].

Uma maneira de aumentar a superfície ativa de um catalisador metálico é utilizá-lo na forma de pó, ou seja, com partículas muito pequenas. Contudo, o calor promove a sinterização formando partículas cada vez maiores, resultando em um material com menor área superficial ativa e, conseqüentemente, tornando o catalisador metálico menos eficiente. Este processo de sinterização é mais efetivo quando partículas vizinhas estão em contato umas com as outras, como mostrado na figura 2.

Figura 2: Ilustração do processo de sinterização de partículas metálicas [24].

A maneira mais efetiva de diminuir este processo é fixar a espécie cataliticamente ativa na superfície de um suporte inerte e estável termicamente. Os catalisadores de óxidos metálicos suportados são, então preparados quando, o componente ativo do catalisador é depositado sobre um outro óxido metálico que atuará como suporte [25]. O catalisador de platina, por exemplo, (na forma de pó) sofre sinterização em temperaturas menores que 100°C, mas quando o metal é colocado em um suporte, como Pt/Al₂O₃, o processo de sinterização não é observado em temperaturas menores que 500° C.

A presença destas matrizes promove então, o aumento da área superficial, mantendo separados os sítios ativos, além de proporcionar uma maior resistência mecânica ao catalisador [26].

Os materiais mais utilizados como suportes são os óxidos inorgânicos como a sílica (SiO₂), o óxido de titânio (TiO₂) e a alumina (Al₂O₃). Há várias espécies conhecidas como alumina. Estas espécies diferem umas das outras na composição química e na estrutura cristalina. Os triidróxidos, Al(OH)₃, são obtidos a partir de solução de sais de alumínio e hidróxidos e apresentam duas formas cristalinas distintas, Gibbsita e Bayerita. A perda de moléculas de água originam a boemita AlO(OH) e após completa desidratação obtém-se a α alumina [24]. A γ -alumina, obtida antes da desidratação total, é a espécie mais utilizada como suporte, pode ser obtida a partir do aquecimento da boemita, apresenta uma área superficial que varia entre 150 m².g⁻¹ e 300 m².g⁻¹ e o volume de poro varia entre 0,5 e 1,0 cm³.g⁻¹. A boemita também pode passar por processo de sinterização com certa facilidade, sendo utilizada na forma de grânulos [24].

A sílica é produzida pela reação de um metasilicato alcalino (Na_2SiO_3) com um ácido. Os grupos silanóis formados se condensam, formando um material amorfo composto por partículas de SiO_4 com simetria tetraédrica. Após a evaporação da água até a temperatura de 120°C obtém-se o gel desidratado, que apresenta área superficial variável entre $500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ a $800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [27]. A sílica coloidal, com partículas medindo entre 10nm e 500nm, pode ser obtida a partir da hidrólise de um tetraetóxisilano em meio aquoso. Neste caso, a morfologia da partícula depende das propriedades químicas do alcóxido utilizado, além das condições do meio reacional. Quando a síntese é realizada em baixas temperaturas e alta concentração de amônia obtém-se partículas grandes e irregulares, mas quando a concentração do alcóxido é baixa ocorre à produção de partículas esféricas menores.

Finalmente, o TiO_2 é geralmente preparado a partir da hidrólise de sais de titânio. Pode ser obtido em duas formas cristalinas distintas, rutila e anatase, a qual depende da temperatura de preparação. Este óxido difere da sílica e da alumina por ser um semicondutor, fato que possibilita seu uso em reações fotocatalíticas heterogêneas. Além disso, as espécies Ti^{4+} presentes na superfície são facilmente reduzidas a Ti^{3+} na presença de agentes redutores, causando mudanças no caráter do suporte [28, 29].

Uma vez as partículas ancoradas no suporte, este pode influenciar a atividade do catalisador. As alterações observadas são provocadas pela interação metal-suporte e podem ser fracas ou não, dependendo da força na qual as partículas do metal estão ancoradas na matriz. Alguns autores apontam que a utilização de óxidos de metais de transição como suporte, como TiO_2 ou ZrO_2 , promovem um melhor desempenho catalítico do óxido de vanádio, em relação aos suportados em sílica ou alumina. Bond e colaboradores [28] atribuem esta melhora à alta dispersão do vanádio, na forma de

monocamada de VO_x sobre a superfície do TiO_2 . Por outro lado, de acordo com o estudo realizado por Wachs [29] e colaboradores o melhor desempenho catalítico é atribuído a uma interação forte e específica entre o vanádio e o suporte. Para estes autores, a semelhança entre a eletronegatividade do titânio e do vanádio faz com que as ligações $\text{Ti}-\text{O}$ e $\text{V}-\text{O}$ tenham polaridades similares, permitindo então, que a monocamada de óxido de vanádio atue como uma extensão do retículo cristalino do TiO_2 .

No caso da alumina, o óxido de vanádio dissolve-se formando uma solução sólida, ou seja, uma mistura homogênea dos óxidos, enquanto na sílica a energia de interação é tão baixa que podem ocorrer um deslocamento sobre a superfície do suporte, formando microcristais de V_2O_5 , e conseqüentemente, resultando em má dispersão. Este efeito é mostrado na figura 3 [24].

Figura 3: Formação de cristais sobre a superfície do suporte [24].

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

tamanho dos poros, portanto, as características de um catalisador devem ser escolhidas de maneira a otimizar o seu desempenho [22, 23, 24].

1.2.6. Catalisadores de óxido de vanádio suportado

Os catalisadores de óxido de vanádio suportados são utilizados em várias reações importantes, algumas delas já citadas na tabela 1. A produção do anidrido ftálico a partir do *o*-xileno é realizada utilizando este catalisador. Neste caso, o reagente no estado gasoso é misturado com ar (em excesso) e ambos são conduzidos a um reator aquecido a 550°C que contém o catalisador. O contato com o catalisador produz um gás composto de anidrido ftálico e água, como mostra a reação abaixo [30]:

Posteriormente, o resfriamento do gás produzido causa a condensação e cristalização do anidrido ftálico, que é recolhido e recristalizado apresentando uma pureza maior de 99,5% [30].

Outra utilização importante dos catalisadores é no processo de obtenção do trióxido de enxofre (SO₃) para produção de ácido sulfúrico. A síntese deste ácido é realizada em duas etapas, na primeira ocorre a queima do enxofre na presença de ar para produção de dióxido de enxofre (SO₂).

- Introdução -

Posteriormente, acontece a oxidação do SO_2 a trióxido de enxofre (SO_3), reação catalisada por pentóxido de vanádio (V_2O_5) suportado.

Finalmente, o SO_3 gasoso é hidratado produzindo, então, o ácido sulfúrico (H_2SO_4). Os catalisadores suportados usados atualmente para este fim apresentam concentração de V_2O_5 que varia entre 6% e 10% em relação ao suporte. Catalisadores de platina suportados também são eficientes neste processo, contudo seu alto custo e sua susceptibilidade ao envenenamento, principalmente por arsênio, limitam sua utilização [31].

Catalisadores de óxidos de vanádio suportados podem ser preparados por diversos métodos. Dentre eles podemos citar: impregnação, *grafiting*, deposição química na fase de vapor (CVD, chemical vapour deposition) e método sol-gel [32].

A impregnação é o método mais simples e mais utilizado na preparação de catalisadores de óxido de vanádio suportado [33, 34, 35, 36]. O termo impregnação significa um procedimento no qual um certo volume de solução aquosa ou não-aquosa contendo um composto de vanádio é adsorvido nos poros de um óxido inorgânico. Assim, dois procedimentos podem ser adotados:

- se o suporte é mergulhado na solução que está em excesso, o processo é chamado impregnação por via úmida.

- se há um controle na quantidade de vanádio a técnica é chamada impregnação a seco.

O suporte é colocado em contato com a solução de concentração apropriada, correspondente à quantidade do volume do poro total (ou quantidade menor) do suporte. Isto permite um controle da concentração do óxido de vanádio no suporte [2]. Porém, o máximo de carga obtido em uma impregnação simples é limitado pela solubilidade do reagente e se necessário impregnações múltiplas podem ser aplicadas. V_2O_5 tem pouca solubilidade em soluções aquosas e não-aquosas, por isso muitos pesquisadores utilizam solução aquosa de metavanadato de amônio (NH_4VO_3) dissolvido em ácido oxálico [37]. O processo de impregnação é seguido por secagem e calcinação no qual o óxido de vanádio é ancorado quimicamente no suporte (Figura 04 (a)).

O ácido oxálico age como agente redutor resultando na formação de V^{4+} . A interação do complexo oxalato iônico com o suporte (indicado por S) ocorre por reação de troca-iônica [37].

Como a sorção desses complexos é realizada em solução ácida com $pH < 2$, o grupo hidroxil da superfície é protonado enquanto que a superfície do suporte possui carga positiva.

A reação de substituição do ligante pode ocorrer junto com o mecanismo de troca iônica. A substituição do ligante implica na troca de ligante entre o complexo metálico por grupos funcionais do suporte.

O método de impregnação não-aquosa utiliza como fonte de vanádio precursores como: acetilacetonato de vanádio III, triisoetóxido óxido de vanádio V ($\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) ou triisoproóxido óxido de vanádio V ($\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$), solubilizados em metanol ou outro solvente orgânico (Figura 4 (b)). Depois da impregnação o material é calcinado em ar a altas temperaturas (por exemplo, 500°C) e assim o óxido de vanádio é ancorado na superfície do suporte [37, 38].

A preparação de catalisadores de vanádio suportados também pode ser feita pela técnica de *grafting*, isto é, o precursor de vanádio é ancorado em um suporte por adsorção de uma fase líquida. O termo *grafting* é definido pela remoção da solução que contém vanádio através da interação com grupos hidroxil na superfície do suporte inorgânico. Muitos pesquisadores utilizam solução de tricloreto óxido de vanádio (VOCl_3) em tetracloreto de carbono (CCl_4) ou em benzeno para obter a fase VO_x como fonte de vanádio. Este processo é repetido várias vezes e posteriormente é calcinado resultando em monocamadas de óxidos de vanádio na superfície do suporte [39, 40].

Figura 4: Métodos de sínteses para a preparação de óxido de vanádio suportado: (a) impregnação com solução aquosa de NH_4VO_3 , seguido por calcinação e (b) impregnação com $\text{VO}(\text{OC}_3\text{HO}_7)_3$ em metanol, seguido por calcinação e liberação de propanol [2].

Finalmente, há ainda catalisadores preparados através da técnica de deposição química na fase de vapor (CVD), a qual consiste em volatilizar o precursor de vanádio e, posteriormente depositá-lo sobre a superfície do suporte inorgânico, formando a camada de óxido de vanádio [41].

Nos catalisadores preparados através desta técnica, o precursor de vanádio volatilizado é depositado sobre a superfície do suporte inorgânico, formando a camada

de óxido de vanádio [41]. No caso da sílica, o precursor do vanádio, geralmente o triisopropóxido óxido de vanádio (VOTIP), reage com os grupos OH isolados presentes na superfície. Após vários ciclos de deposições e aquecimento sob vácuo obtêm-se a camada de óxido de vanádio tetraédrico [42]. Vale salientar que, independente do método de preparação empregado, estudos mostram que a estrutura molecular de VO_x suportado apresenta uma camada bidimensional sobre a superfície do suporte [42].

Há um consenso que em superfícies com baixo recobrimento, as espécies de vanádio apresentam-se coordenadas formando um tetraedro isolado (VO_4), apresentando espécies terminais $\text{V}=\text{O}$ e três ligações $\text{V}-\text{O}$ ancoradas ao suporte (figura 05 (a)). Com um maior recobrimento da superfície, as espécies polimerizam-se por ligações $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ (figura 5 (b)). Finalmente, aumentando-se ainda mais o recobrimento pode haver a formação de V_2O_5 cristalino na superfície (figura 5(c)) [43].

Figura 5: Catalisadores de óxido de vanádio suportados.

Chary e colaboradores [44] publicaram em seus estudos que, catalisadores preparados com óxido de vanádio disperso em alumina (10% V_2O_5) apresentam alto

grau de dispersão, a qual é mantida quando submetida a calcinação até 600°C. Acima desta temperatura ocorrem, a transformação de fase da γ -alumina para α -alumina, diminuindo a área superficial, e a formação de cristais de V_2O_5 . Estes fatores proporcionam uma diminuição significativa na atividade catalítica do material, como por exemplo, na reação de oxidação do metanol que resulta na formação de formaldeído.

Martinez-Huérta e colaboradores [45] também investigaram a atividade catalítica do V_2O_5 suportado em alumina, em várias concentrações do óxido de metal de transição, na dehidrogenação oxidativa do etano para a formação do etileno. Neste estudo foi constatado que o catalisador apresenta melhor desempenho quando o recobrimento da superfície varia entre 7 e 10 átomos de vanádio por nm^2 , apresentando um rendimento de 40% na conversão do etano. Quando o grau de recobrimento passa de 11 átomos de vanádio por nm^2 , ocorre a formação de vanadato de alumínio ($AlVO_4$), resultando na diminuição da atividade catalítica.

Em resumo, pode-se firmar que a atividade destes catalisadores está diretamente relacionada com a distribuição e grau de recobrimento dos átomos de vanádio na superfície do suporte, além da interação entre os dois óxidos.

1.3. Materiais Multicomponentes

Sob um ponto de vista clássico, sistemas bi-, tri- ou multi-componentes podem apresentar uma combinação de propriedades que não são disponíveis em nenhum dos componentes individuais como aumento de resistência térmica/mecânica [46, 47]. Materiais multicomponentes homogêneos compostos por óxidos de metais de transição

dispersos em matriz de sílica têm despertado grande atenção, em particular o óxido de vanádio devido ao seu potencial de aplicação em sensores ópticos, eletrônicos, baterias e catálise heterogênea [48, 49].

A oxidação direta de compostos orgânicos com oxigênio molecular é um processo não seletivo que proporciona tanto a quebra das ligações de carbono (C-C), como a combustão completa, formando carvão. Devido a este fato, a conversão direta de alcanos em vários produtos, como olefinas, ou aldeídos, é hoje um dos maiores desafios nas indústrias petroquímicas. Esta conversão permitiria a utilização do gás natural como fonte de obtenção de produtos químicos obtidos atualmente do petróleo [50], o que resultaria na diminuição de custos. Ou seja, há um grande empenho no desenvolvimento de catalisadores ativos e seletivos capazes de promover a formação de alcenos de cadeia curta (C₂ - C₄) a partir de alcanos leves. Este processo pode ser realizado utilizando a desidrogenação oxidativa (DO) devido a sua eficiência energética, pois a presença de oxigênio diminui as restrições termodinâmicas do processo. A reação de DO do propano é ilustrada abaixo [51].

Dentre os melhores catalisadores utilizados na DO do propano, por exemplo, pode-se citar compostos como: CoMoO₄, MgMoO₄ além dos silicatos de vanádio.

Estes silicatos podem ser preparados a partir do método sol-gel, viabilizando a produção de materiais do tipo V₂O₅ – SiO₂. No método sol-gel a rota de síntese envolve uma transição do sistema *sol* para o sistema *gel*, obtendo-se materiais multicomponentes cujas propriedades vão depender da natureza dos precursores utilizados [27, 52, 53]. O termo sol é definido como uma dispersão de partículas coloidais, de dimensões entre 1-100 nm, em um líquido, enquanto que o termo gel é

definido como um sistema formado por uma rede rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas [27, 52]. Este processo pode ser dividido de acordo com a natureza dos precursores. Quando sais inorgânicos (cloretos, nitratos, etc) são solubilizados em água, temos a chamada rota aquosa. Por outro lado, a rota não aquosa é caracterizada pela são alcóxidos metálicos como precursores, os quais são hidrolisados na presença de solvente orgânico. A rota que envolve o uso de precursores do tipo alcóxido é apontada como a mais versátil, pois os materiais obtidos mostram propriedades mais vantajosas do que os preparados por métodos tradicionais, como por exemplo, a obtenção de materiais de composição e estrutura controladas [54, 55, 56].

O processo sol-gel empregando rota não aquosa baseia-se em reações de hidrólise e condensação destes alcóxidos para que ocorra a formação de uma rede polimérica rígida. O mecanismo de hidrólise dos alcóxidos metálicos é resultado do ataque nucleofílico dos átomos de oxigênio da água sobre o metal M, e este depende, por sua vez, da carga parcial positiva (δ^+) gerada neste mesmo metal. Em átomos metálicos como Al, Zr e Ti, a carga δ^+ é relativamente elevada ($\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ $\delta^+ = 0,65$ e $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ $\delta^+ = 0,63$). Como o oxigênio apresenta carga parcial negativa (δ^-) o ataque nucleofílico torna-se mais fácil. Neste caso, tanto a reação de hidrólise como de condensação acontecem rapidamente, dificultando o controle destas etapas, além de possibilitar a formação de oligômeros metálicos (Al_{13} , por exemplo) [57, 58].

Por outro lado, átomos de silício apresentam carga parcial positiva, porém menor ($\delta^+ = 0,30$). No caso do TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), as reações de hidrólise e condensação ocorrem de forma mais lenta, possibilitando o controle de cada uma das etapas. Este fato faz dos alcóxidos de silício um dos precursores mais utilizados no processo sol-gel.

Na síntese de sistemas multicomponentes, são utilizados dois ou mais precursores metálicos que possuem diferentes reatividades ($M-O-R$ e $M'-O-R$). Ou seja, estes precursores apresentam diferentes velocidades das reações de hidrólise e condensação. De maneira qualitativa, o precursor mais reativo é hidrolisado mais rápido, iniciando o processo de condensação, enquanto o precursor menos reativo, passa por estes processos após certo tempo. Esta diferença favorece a ocorrência de reações paralelas indesejáveis, como por exemplo, a condensação de espécies hidrolisadas do mesmo precursor ($M-O-M$). Este fato pode provocar uma separação de fases entre os componentes, produzindo um material heterogêneo [58].

É desejável, então, a utilização de precursores com reatividades parecidas, que possibilitem a formação de uma rede polimérica com distribuição homogênea dos dois metais (M e M'), mediante a formação de ligações do tipo $M-O-M'$.

Os óxidos mistos de vanádio e sílica descritos na literatura, geralmente são sintetizados utilizando como precursores da fase do vanádio o triisopropóxido óxido de vanádio (VOTIP) [59, 60], além do acetilacetato de vanádio (III) e o tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor da fase da sílica [45, 61].

No caso da utilização do VOTIP, o alcóxido de vanádio pode originar uma variedade de reações. A adição de água resulta na hidrólise de ambos os alcóxidos. Após a hidrólise, os alcóxidos de vanádio podem se autocondensar para formar ligações $V-O-V$, levando a formação de gel de vanádio polimérico ou vanadatos e isopolivanadatos, dependendo das condições. Podem também ocorrer reações de condensação entre espécies hidrolisadas de vanádio e silício para formar ligações $V-O-Si$, ilustrada na reação abaixo, produzindo o material de interesse. A ocorrência

deste último processo é importante para esclarecer a formação do gel de vanádio disperso em sílica [59].

O acetilacetionato de vanádio (III) é pouco reativo quando comparado ao VOTIP. É utilizado na síntese de óxidos mistos de vanádio e sílica com estrutura mesoporosa, baixa concentração de vanádio na superfície e termicamente estáveis, ou seja, sua utilização resulta em um material com propriedades estruturais similares aos da sílica com baixa concentração de íons vanádio em sua superfície [61].

O maior desafio na síntese de catalisadores de silicatos de vanádio é o desenvolvimento de métodos que promova uma incorporação homogênea do vanádio na estrutura do silicato, tanto na superfície, como no interior do silicato. Principalmente com altas concentrações de vanádio, pois neste caso há uma tendência de se formar sítios, ou domínios, de pentóxido de vanádio cristalino [50, 62]. A diferença de reatividade entre os precursores de silício e de vanádio é ainda um entrave na obtenção dos materiais de interesse.

Curran e colaboradores [63] estudaram a influência da utilização de ácido clorídrico na dispersão de silicatos de vanádio utilizando VOTIP como precursor. Eles obtiveram um material homogêneo e transparente, com uma quantidade de vanádio de 17,0% em mol. Esta concentração de vanádio é maior do que outros estudos realizados por Baiker [64] e Wachs [65], que obtiveram um material com concentração de vanádio de 10% e 3%, respectivamente. Segundo os estudos de Curran e colaboradores [63], quando o vanádio se mantém no seu estado de oxidação V, as reações de hidrólise e condensação são mais rápidas, favorecendo a autocondensação, e conseqüentemente, a ocorrência da separação de fases. Em estados de oxidação mais baixos, as reações de

hidrólise e condensação são lentas, como as do alcóxido de silício, favorecendo uma dispersão homogênea.

A quantidade de água utilizada também exerce influência nas propriedades finais do xerogel. Estudos mostram que com adição de grande quantidade de água produz um material opaco, no qual o vanádio pode se autocondensar em uma fase distinta. Enquanto xerogel produzido com menor quantidade de água possibilita a formação de um material homogêneo durante todo o processo [66].

1.4. Redes Poliméricas Interpenetradas

No campo dos polímeros, os sistemas poliméricos multicomponentes podem ser divididos em dois grupos distintos: os sistemas miscíveis e os imiscíveis. Nos sistemas miscíveis, as misturas são unifásicas, havendo uma compatibilidade total entre os componentes dentro de um certo limite de composição e temperatura. Neste caso, as misturas poliméricas são também chamadas de ligas poliméricas [67].

Nos sistemas imiscíveis, as misturas apresentam mais de uma fase, podendo ocorrer compatibilidade interfacial ou incompatibilidade total entre as duas fases. Em qualquer destes casos, sempre há um componente matricial e um componente estrutural. É neste grupo que se enquadram os compósitos, os quais constituem uma classe de materiais heterogêneos, multifásicos, podendo ser ou não poliméricos. Nos compósitos, um dos componentes dá a principal resistência ao esforço (componente estrutural), enquanto o outro (componente matricial) é o meio de transferência deste esforço. Estes componentes não se dissolvem ou se descaracterizam completamente, porém atuam em

conjunto, e as propriedades deste conjunto são superiores as de cada componente individual [67].

Dando continuidade aos sistemas imiscíveis, há um método relativamente novo, que tem sido utilizado com o intuito de compatibilizar estas fases para formar redes poliméricas interpenetradas (RPI). Um sistema polimérico interpenetrado é, então definido como uma combinação de dois polímeros, onde a polimerização dos diferentes monômeros ocorre de forma independente, que podem ser simultânea ou sequencial, formando ligações cruzadas entre si [68, 69]. Este método propicia a obtenção de um material com fases microscopicamente distintas, porém, macroscopicamente uniformes. Apesar da combinação monômero/monômero ou monômero/polímero formar, inicialmente, uma fase única, a separação de fases ocorre a partir do momento que começam a ocorrer reações de polimerização [70, 71].

Contudo, existem algumas características indesejáveis que são próprias dos polímeros, como baixa estabilidade térmica, por exemplo, que não podem ser eliminadas simplesmente através da formação de redes poliméricas interpenetradas. Uma maneira de minimizar estas deficiências pode ser através da incorporação de uma matriz inorgânica rígida, como a sílica. Neste contexto, Bonilla e colaboradores [72] reportaram a obtenção de um material altamente transparente, a partir do conceito de redes poliméricas interpenetradas. Neste estudo, após a polimerização da rede de poliuretano, foi então formada a sílica a partir do método sol-gel.

Durante a realização deste trabalho, foram sintetizados e estudados alguns materiais compostos por vanádio e sílica empregando método sol-gel, mediante catálise ácida e básica. As sínteses foram realizadas utilizando dois alcóxidos de silício diferentes (TEOS e MTES) e gel de pentóxido de vanádio ($V_2O_5 \cdot nH_2O$). Foi também

estudada a influência da variação de alguns parâmetros como: o tempo de realização da síntese, o catalisador utilizado e variação da quantidade de gel de V_2O_5 adicionados, nas propriedades finais dos materiais obtidos.

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

O método empregado apresenta uma possibilidade de obtenção de um material no qual supõe-se que o produto final é composto, pelo menos parcialmente, por redes poliméricas do gel de V_2O_5 entrelaçadas com as redes poliméricas da sílica. Além disso, as propriedades estruturais e eletroquímicas do pentóxido de vanádio foram preservadas na presença da matriz de sílica.

Com o objetivo de facilitar a leitura e a análise dos resultados obtidos, esta tese foi dividida em capítulos. Os próximos não terão uma introdução formal, contudo, para manter a linha de raciocínio, quando pertinente, aspectos teóricos serão discutidos no capítulo IV (Resultados e Discussão).

II. OBJETIVOS

- *Objetivos* -

O objetivo deste trabalho foi obtenção de materiais compostos por vanádio e sílica empregando método sol-gel, mediante catálise básica, utilizando como precursores alcóxidos de silício e gel de pentóxido de vanádio, nos quais as propriedades estruturais e eletroquímicas do xerogel de V_2O_5 fossem preservadas. Posteriormente, estudar as propriedades dos materiais obtidos, visando a possível utilização destes materiais como catalisadores.

De forma específica, os principais objetivos deste trabalho foram:

- a síntese e caracterização de compósitos SiO_2/V_2O_5 utilizando dois alcóxidos de silício diferentes (TEOS e MTES) e gel de pentóxido de vanádio ($V_2O_5 \cdot nH_2O$);
- estudar influência da catálise básica (NH_4OH e $NaOH$) nas propriedades finais dos materiais obtidos, principalmente no que diz respeito a área superficial;
- avaliar as propriedades catalíticas do material obtido reação de oxidação do cicloocteno e do estireno.
- intercalar de n-alquilaminas na fase gasosa, para promover uma expansão estrutural do material, com manutenção da organização lamelar e após a deinservação destas aminas, realizar testes catalíticos;

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Materiais

Todos os reagentes utilizados na realização deste trabalho possuem grau de pureza analítica e foram usados sem nenhum tratamento prévio. A relação de todos os reagentes utilizados, suas fórmulas moleculares e os nomes dos fabricantes são descritos na tabela III.

Tabela III: Reagentes utilizados para realização do trabalho.

<i>Reagente</i>	<i>Fórmula Molecular</i>	<i>Marca</i>
Acetonitrila	CH ₃ CN	Mallinkrodt
Ácido Clorídrico	HCl	Merck
Brometo de potássio	KBr	Mallinkrodt
Butilamina	C ₄ H ₉ NH ₂	Across
Etanol	C ₂ H ₆ O	Merck
hexilamina	C ₆ H ₁₃ NH ₂	Across
Hidróxido de amônio	NH ₄ OH	Mallinkrodt
Hidróxido de sódio	NaOH	Mallinkrodt
Metanol	CH ₄ O	Vetec
Metavanadato de Sódio	NaVO ₃ .nH ₂ O	Alfa-inorganics
Metiltrietóxissilano	C ₇ H ₁₈ O ₃ Si	Synth
Octilamina	C ₈ H ₁₇ NH ₂	Across
Perclorato de lítio	LiClO ₄	Synth
Perclorato de sódio	NaClO ₄	Fluka
Tetraetilortosilicato	Si(OC ₂ H ₅) ₄	Merck

Na preparação das soluções, foi utilizada água desionizada e nos ensaios eletroquímicos água purificada pelo sistema de purificação Millipore, modelo Milli-Q gradient.

III.2. Métodos Experimentais

III.2.a. Síntese da matriz de pentóxido de vanádio hidratado ($V_2O_5 \cdot nH_2O$)

O gel de pentóxido de vanádio ($V_2O_5 \cdot nH_2O$) foi sintetizado a partir de uma solução de metavanadato de sódio 0,1 M [73]. Esta solução foi percolada em uma coluna de resina de troca iônica (Dowex – 50x) condicionada na forma ácida, para a obtenção o ácido polivanádico (HVO_3) que apresenta coloração amarela. Este ácido recém preparado polimeriza-se por um processo autocatalítico, formando, após uma semana de repouso à temperatura ambiente uma suspensão de coloração vermelha escura do gel $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

III.2.b. Síntese do compósito V_2O_5/SiO_2 empregando TEOS e NH_4OH

Uma solução pré-hidrolisada foi preparada após uma hora de agitação de: 5,0 mL de TEOS; 3,8 mL de etanol; 0,4 mL de água deionizada, e 20 μ L de uma solução de NH_4OH 1mM. Após este período foram adicionados: 22,0 mL de etanol; 1,0 mL de água deionizada e 0,64 mL de solução de NH_4OH 1×10^{-2} M e, por último, 17,2 mL de gel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Esta mistura foi, então, agitada por mais 48 horas a temperatura ambiente. Estes volumes de TEOS e gel de pentóxido de vanádio foram calculados para obtenção de um material com razão molar Si:V igual 10:1.

A primeira alíquota foi coletada imediatamente após a adição do gel no tempo $t = 0$ e as outras após um período de 3, 24 e 48 horas da adição. As amostras foram chamadas de TENH₄1-T0, TENH₄1-T3, TENH₄1-T24 e TENH₄1-T48 respectivamente.

III.2.c. Compósito V₂O₅/SiO₂ empregando MTES e NH₄OH

Uma solução pré-hidrolisada foi preparada após uma hora de agitação de: 4,40 mL de MTES; 3,8 mL de etanol; 0,4mL de água deionizada, e 20μL de uma solução de NH₄OH 1mM. Após este período foram adicionados: 22,0mL de etanol; 1,0mL de água deionizada, 0,64 mL de solução de NH₄OH 1x10⁻²M e 17,2 mL de gel de V₂O₅.nH₂O. Esta mistura foi, então, agitada por mais 48 horas a temperatura ambiente. Os nomes atribuídos a cada uma das alíquotas foram MTNH₄1-T0, MTNH₄1-T3, MTNH₄1-T24 e MTNH₄1-T48. Neste caso a razão molar Si:V também foi igual a 10:1.

Como foram realizadas várias sínteses, e obtidos um grande número de compósitos, a tabela IV mostra, de forma resumida, os reagentes utilizados em cada síntese e o nome atribuído a cada um dos materiais estudados. Cabe salientar que para cada um dos materiais listados há quatro amostras, retiradas em diferentes tempos de reação, totalizando 8 amostras.

Tabela IV: Resumo das sínteses realizadas e os nomes atribuídos aos materiais obtidos.

<i>Precursor</i>	<i>Catalisador</i>	<i>Tempo de adição/h (após pré-hidrólise)</i>	<i>Nome</i>
TEOS	NH ₄ OH	0	TEN1-T0
			TEN1-T3
			TEN1-T24
			TEN1-T48
MTES	NH ₄ OH	0	MTN1-T0
			MTN1-T3
			MTN1-T24
			MTN1-T48

Na síntese dos compósitos citados até agora, após o período de pré-hidrólise (1 hora), adicionava-se o restante dos reagentes, juntamente com o gel de pentóxido de vanádio, e o conteúdo reacional era agitado por mais 48 horas.

A síntese dos materiais que serão descritos de agora em diante foram obtidos de maneira similar, empregando os mesmos reagentes, porém com variação no tempo de reação antes da adição do gel de V_2O_5 . Neste caso, após o período de pré-hidrólise (1 hora), foram adicionados o restante dos reagentes (solvente, o catalisador e a água) e o conteúdo reacional foi mantido sob agitação por mais 24 horas. Somente após este período o gel de V_2O_5 foi adicionado e agitado por mais 24 horas. Neste caso não foram retiradas alíquotas em intervalos de tempo diferentes. O processo de síntese de cada compósito está descrito de forma mais detalhada nos itens abaixo.

III.2.d. Síntese do compósito V_2O_5/SiO_2 empregando TEOS

Este compósito foi preparado adicionando-se as mesmas quantidades de reagentes descritas no item III.2.b seguindo a mesma ordem. Após o período de pré-hidrólise, foram adicionados os outros reagentes (etanol, água deionizada e NH_4OH 1mM), com exceção do gel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$. A mistura foi, então, agitada por mais 24 horas a temperatura ambiente e após este período foram adicionados 17,2 mL do gel de pentóxido de vanádio. O conteúdo reacional foi agitado por mais 24 horas a temperatura ambiente. Após este período, a mistura final foi gotejada em um substrato de vidro (ou eletrodo de ITO - óxido de estanho dopado com índio), seco a temperatura ambiente e após 5 dias o compósito xerogel V_2O_5/SiO_2 foi obtido na forma de filme.

Observou-se que o conteúdo reacional manteve-se homogêneo durante todo o processo e a presença do gel pentóxido de vanádio não influenciou no tempo de

gelatinização do compósito quando comparado com a sílica pura, o qual foi de 5 dias.

Este material foi chamado de TENH₄.

Outro compósito V₂O₅/SiO₂ foi preparado a partir do mesmo procedimento, contudo, foi usado o NaOH como catalisador ao invés de NH₄OH. Este compósito foi chamado de TENa.

III.2.e. Reação de intercalação do xerogel TENH₄ com *n*-alquilaminas em fase gasosa

Nesta reação, pequenas alíquotas (cerca de 2 mL) de uma suspensão recém preparada do compósito (item III.2.d) foram adicionadas em lâminas de vidro (3cm x 2cm) e foram colocadas em um dessecador para a formação do xerogel. Em seguida, foi introduzido no dessecador um bquer com aproximadamente 10 mL de *n*-alquilamina (*n*-butilamina, *n*-hexilamina e *n*-octilamina). As lâminas de vidro foram retiradas após tempo pré-determinado de reação (1, 24 e 48 horas). A tabela V mostra os nomes atribuídos aos compósitos, que serão compostos pelas letras TN (caracterizando o síntese com TEOS e NH₄OH) seguidas por denominações que variam de acordo com a amina intercalada e com o tempo de exposição ao gás.

Tabela V: Nomes atribuídos aos compósitos obtidos após a reação do $TENH_4$ com diferentes aminas.

<i>Amina</i>	<i>Tempo de Exposição (horas)</i>	<i>Nome</i>
butilamina	1	TNbut-1
	24	TNbut-24
	48	TNbut-48
hexilamina	1	TNhex-1
	24	TNhex-24
	48	TNhex-48
octilamina	1	TNoct-1
	24	TNoct-24
	48	TNoct-48

III.2.f. Estudo da atividade catalítica do $TENH_4$ na oxidação de estireno e cicloocteno

As reações de oxidação foram realizadas em diferentes temperaturas (25 °C, 60 °C e 100 °C) sob agitação magnética em meio de acetonitrila (ACN). Foram utilizados frascos de 3 mL com tampa rosqueada de topo aberto, contendo septo de silicone-teflon. O tempo de reação foi de 8 h, após o qual o catalisador era retirado da solução e os produtos analisados por cromatografia a gás, pelo método da adição de padrão interno, relacionando-se as áreas dos picos dos produtos com a do padrão interno de massa conhecida. O padrão interno utilizado foi o bromobenzeno.

No frasco de 3 mL com tampa rosqueada foram misturados ~ 3 mg do catalisador sólido, com (Z)-cicloocteno, ou estireno (5.0×10^{-4} mol) e o oxidante (PhIO ou H_2O_2 , 3.0×10^{-5} mol) em acetonitrila (1.5 mL). A razão molar do

catalisador:oxidante:substrato foi de 1:1000:20000. A mistura foi aquecida 25 °C, 60 °C e 100 °C com constante agitação.

III.2.g. Síntese do compósito V_2O_5/SiO_2 empregando MTES

Para a síntese deste compósito foram adicionadas as mesmas quantidades de reagentes descritas no item III.2.c. seguindo a mesma ordem. Contudo, após o período de pré-hidrólise foram adicionados o restante dos reagentes (etanol, água deionizada e NH_4OH 1mM) com exceção do gel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$. A mistura foi mantida sob agitação por mais 24 horas a temperatura ambiente e após este período foram adicionados 17,2 mL do gel de pentóxido de vanádio. O conteúdo reacional foi agitado por mais 24 horas a temperatura ambiente.

A mistura final foi gotejada em um substrato de vidro (ou eletrodo de ITO - óxido de titânio e índio), seco a temperatura ambiente. O tempo de gelificação do compósito também foi de 5 dias e este material foi chamado de MTNH₄. Outro compósito V_2O_5/SiO_2 foi preparado a partir do mesmo procedimento, contudo, foi usado o NaOH como catalisador e foi chamado de MTNa.

Para facilitar a compreensão, a tabela VI apresenta os materiais obtidos com TEOS e MTES, empregando NH_4OH e NaOH como catalisadores, com adição do gel de pentóxido de vanádio após 24 horas de reação.

Tabela VI: Nomes dos materiais obtidos com TEOS e MTES.

<i>Nome</i>	<i>Precursor</i>	<i>Catalisador</i>	<i>Tempo de adição/h (após pré-hidrólise)</i>
TENH ₄	TEOS	NH ₄ OH	24
TENa	TEOS	NaOH	24
MTNH ₄	MTES	NH ₄ OH	24
MTNa	MTES	NaOH	24

Os materiais compósitos obtidos foram caracterizados na forma de filme ou pó. Para a formação do filme, o gel foi depositado em um substrato de vidro, o qual foi seco à temperatura ambiente, produzindo o xerogel de pentóxido de vanádio e sílica.

A obtenção dos compósitos na forma de pó foi alcançada por processo de maceração dos sólidos formados após secagem empregando almofariz e pistilo de ágata.

III.3. Métodos de Caracterização

III.3.a. Difração de Raios-X (DRX)

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

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

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

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

A partir dos difratogramas foi possível calcular o tamanho dos microcristalitos fazendo uso da equação de Scherrer:

$$L = (0,9 \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos\theta).$$

Nesta equação, L é o tamanho do microcristalito, λ é o comprimento de onda dos raios-X utilizados na análise, β é a diferença entre a largura à meia altura do pico da amostra e θ é o ângulo de difração do composto em radianos [74]. O método utilizado é descrito na literatura [75] e baseia-se no fato de que cristalitos pequenos causam alargamento do pico de difração de raios-X.

III.3.6. Espectrometria no infravermelho (IV-FT)

Para as análises de IV-FT foi utilizado um espectrofotômetro infravermelho por transformada de Fourier, modelo Bomem MB-100, alinhado com raio laser a Ar. As pastilhas foram preparadas a partir de misturas de 2% das amostras em KBR. Os espectros foram obtidos com 10 varreduras acumulativas entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} .

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

Os espectros de UV-Vis foram efetuados utilizando um espectrofotômetro Varian Carry 50. O gel de V_2O_5 ou o composto SiO_2/V_2O_5 foi depositado sobre a superfície da cela de quartzo, seca a temperatura ambiente no dessecador.

III.3.d. Espectrometria por Dispersão de Energia de Raios-X (EDX)

Para as análises de microanálise de espectrometria por dispersão de energia de raios-X foi utilizado o equipamento ZEISS-DSM 960. As medidas foram realizadas no Instituto de Química de São Carlos/Laboratório de Materiais/USP – Fundação de Apoio à Física e a Química.

III.3.e. Cromatógrafo a Gás

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

III.3.f. Área Superficial Específica (BET)

Medidas de Área Superficial Específica: foram determinadas a partir das isotermas de adsorção e dessorção utilizando o método BET em um Analisador de Adsorção Física Quantacrome, modelo AccSorb 2100 E.

III.3.g. Voltametria Cíclica (VC)

Os estudos das propriedades eletroquímicas foram feitos utilizando um potenciostato/galvanostato ECO CHEMIE Autolab/PGSTAT 30 interfaceado a um computador.

Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional Methrom de três eletrodos: trabalho – eletrodo de ITO ($\text{In}_2(\text{Sn})\text{O}_x$, $R_s \leq 20\Omega$ fabricado pela Delta Technologies); referência – calomelano saturado e auxiliar – eletrodo de fio de platina. O eletrólito suporte empregado foi solução de perclorato de lítio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila.

Os filmes (de pentóxido de vanádio e compósito $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$) foram formados mediante evaporação de uma quantidade de aproximadamente $2\mu\text{L}$ da suspensão do material depositada na superfície do eletrodo de ITO e seco a temperatura ambiente.

III.3.h. Análise Termogravimétrica acoplada a Análise térmica diferencial (TGA-DTA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento TA Instruments SDT 600 (Laboratório de Análises Químicas – Universidade de Franca, sob responsabilidade da Prof. Dra. Kátia Jorge Ciuffi), utilizando um cadinho de alumina, ar

synthetic as purge gas at a flow rate of 100ml/min and heating rate of 10°/min from ambient temperature up to 600°C, using approximately 10 mg of the material to be analyzed.

III.3.i. Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

The electron paramagnetic resonance (EPR) spectra were submitted to ambient temperature, using a computer interfaced to a Varian E-4 spectrometer operating at 9.5 GHz (band X). The g value was obtained using diphenylpicrylhydrazine (DPPH) as a standard. The measurements were performed in collaboration with Prof. Dr. Carlos Graeff of the Laboratory of Magnetic Resonance, Department of Physics and Mathematics of FFCLRP/USP.

III.3.j. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

The morphology of some samples was analyzed by a ZEISS DSM - 960 (Instituto de Química de São Carlos/Laboratório de Materiais/USP – Fundação de Apoio à Física e a Química). The samples were fixed on the sample holder with nitrocellulose resin. A thin layer of gold ($\approx 20\text{\AA}$) was applied over the samples using a Sputter Coater – Balzers SCD 050. This layer is responsible for providing sufficient electrical conductivity for the generation of good images.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a realização deste trabalho foi possível observar que a síntese dos compósitos $\text{SiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ por processo sol-gel é simples e relativamente rápida, uma vez que os materiais são obtidos em, no máximo, 07 dias. A síntese pode ser realizada utilizando apenas vidrarias simples, à temperatura ambiente, além de não necessitar de monitoramento constante durante o período de preparação e secagem.

Contudo, um inconveniente deste material é a necessidade de se repetir o processo de síntese quando há necessidade de manuseio do compósito ainda na forma de gel. Outro fato que vale a pena ser mencionado é a variação da coloração do xerogel de marrom para verde observada com o passar do tempo em alguns compósitos. Este fato indica que há variação do estado de oxidação do vanádio ($\text{V}^{\text{V}} \rightarrow \text{V}^{\text{IV}}$) após a preparação. Um método utilizado para minimizar este efeito foi guardá-los ao abrigo da luz.

Devido a estes fatores, durante este período, o processo de síntese de todos os compósitos estudados foi repetido inúmeras vezes, principalmente para realização dos estudos eletroquímicos. Porém, todas as vezes que em foram sintetizados, os compósitos foram reproduzidos com facilidade, no que diz respeito à coloração, estrutura e propriedades eletroquímicas.

As técnicas empregadas na caracterização foram selecionadas com o intuito de se obter informações sobre estrutura, morfologia, composição, atividade eletroquímica e catalítica dos sistemas estudados.

Neste capítulo, primeiramente, serão apresentadas características individuais do pentóxido de vanádio e da sílica, assim como uma breve abordagem teórica. Em seguida serão discutidos os materiais descritos nos itens III.2.b., III.2.c., III.2.d. e III.2.e., os quais foram sintetizados com adição do gel de V_2O_5 após o período de pré hidrólise. Em

seguida serão apresentados os resultados e a discussão dos materiais obtidos com o tempo de síntese maior, nos quais o gel de V_2O_5 foi adicionado após 24 horas de reação (item III.2.f.). Posteriormente, serão apresentados os resultados obtidos após a reação com de *n*-alquilaminas (item III.2.g.) e estudos catalíticos (item III.2.h.) realizados apenas com o composto $TENH_4$. Finalmente serão abordados os resultados obtidos a partir dos estudos realizados com os compósitos sintetizados com MTES (item III.2.i.).

IV.1. O xerogel de pentóxido de vanádio ($V_2O_5 \cdot 1,9H_2O$)

Quando uma solução de metavanadato de sódio é percolada em uma resina de troca catiônica na forma ácida, é obtida uma solução amarela de ácido decavanádico ($H_2V_{10}O_{28}$)⁴⁺. Este ácido recém preparado se polimeriza por um processo autocatalítico e após uma semana de repouso à temperatura ambiente forma uma suspensão de coloração vermelha escura do gel $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Isto ocorre devido ao aumento do número de coordenação do V^V de 4 para 6. O aumento do número de coordenação ocorre pela adição nucleofílica de duas moléculas de água originando a espécie $[VO(OH)_3(H_2O)_2]$ [76]. A Figura 6 ilustra a formação do $V_2O_5 \cdot nH_2O$ a partir do ácido polivanádico.

Figura 6: Formação do gel $V_2O_5 \cdot nH_2O$ a partir do ácido vanádico em solução aquosa: (a) expansão de coordenação; (b) condensação [76].

Suas características estruturais foram estudadas primeiramente por Livage e colaboradores [76], os quais propõem um modelo composto de camadas individuais formadas por camadas simples de V_2O_5 com um espaçamento de $2,8 \text{ \AA}$ entre as camadas (Figura 07(a)). As cadeias poliméricas não exibem preferência em relação à orientação na camada, e a distância entre as camadas é dependente da quantidade de água presente. Ou seja, o espaçamento basal entre as lamelas de V_2O_5 aumentam quando aumenta a quantidade de água, $d = 8,8 \text{ \AA}$ para $n = 0,5$ e $d = 11,5 \text{ \AA}$ para $n = 1,8$. A variação de $\Delta d \approx 2,8 \text{ \AA}$ corresponde à intercalação de uma camada de água entre as fitas. [76]. Um segundo modelo foi proposto por Oka e colaboradores [77], na qual difere do proposto por Livage devido às fitas do V_2O_5 estarem faceadas uma a outra à distância de $2,8 \text{ \AA}$ (Figura 7(b)). Este segundo modelo foi confirmado por estudos realizados por Giorgetti e colaboradores [78]. Em estudo mais recente, publicado por Kanatzidis [79], também foi investigada a estrutura do xerogel de V_2O_5 . Estes estudos

confirmaram o modelo proposto por Oka e colaboradores no qual, ao contrário do V_2O_5 cristalino em que se observam camadas simples de do óxido, a estrutura do xerogel apresenta-se realmente disposto em camadas bilamelares de V_2O_5 , separadas por uma distância de 2,9 Å.

Figura 7: Figura esquemática dos modelos estruturais do V_2O_5 : a) Modelo de camada simples proposta por Livage [76], b) modelo de camada dupla proposta por Oka [77] e (c) modelo de camada dupla proposta por Kanatzidis [79].

Estas bicamadas arranjam-se paralelamente, lado a lado, devido as ligações V—O, que ocorrem entre as camadas, compartilhando os vértices do octaedro formados por espécies VO_6 .

O xerogel obtido durante a realização deste trabalho apresenta uma estrutura lamelar caracterizada pela repetição dos picos basais (001 até 005), sendo o primeiro localizado em $2\theta = 6,6^\circ$, como mostrado no difratograma da figura 8. O espaço interlamelar obtido foi de aproximadamente $13,2 \text{ \AA}$.

Figura 8: Difratograma de raios-X no pó do xerogel de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

A análise termogravimétrica acoplada a análise térmica diferencial (ATG/ATD), foi realizada com o intuito de avaliar a estabilidade térmica e a composição, no que se refere à quantidade de água presente no material. As curvas de decomposição térmicas e de sua derivada são apresentadas na figura 9.

Figura 9: Análise termogravimétrica do xerogel de pentóxido de vanádio.

A partir da curva de análise termogravimétrica, pode-se verificar que o xerogel pentóxido de vanádio não é termicamente estável, pois apresentou uma queda de 14% em relação à massa inicial. A curva também mostra dois estágios distintos e bem definidos de perda de massa. O primeiro (cerca de 8,0%) é atribuído à perda da água adsorvida entre as lamelas e estende-se até a temperatura de 120°C. No segundo estágio de perda de massa (3,0%) é observado até a temperatura em torno de 270°C e é atribuído à liberação de moléculas de água coordenadas ao grupo vanadila e moléculas presentes no plano da lamela [80]. Acima de 270°C há também a liberação da água fortemente ligada (1,5%) com a formação do pentóxido de vanádio cristalino. A partir da curva de TGA pode-se afirmar que o xerogel de pentóxido de vanádio pode ser representado por $V_2O_5 \cdot 2,1H_2O$.

O xerogel também foi caracterizado por espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR). As principais bandas de absorção do xerogel $V_2O_5 \cdot 2,1H_2O$ são:

1620, 1020, 916, 767 e 530 cm^{-1} que correspondem as vibrações δ (H-O-H); ν (V=O); δ (V-O-H); δ (V-O-V) e δ (V-O), respectivamente, como mostrado na figura 10 [81].

Figura 10: Espectro de FTIR obtido com o xerogel de pentóxido vanádio.

IV.2. A matriz de sílica

A sílica foi obtida através de rota não aquosa, ou seja, utilizando alcóxidos metálicos do tipo (MOR) como precursores. Estes precursores são compostos formados pela combinação de um metal M com um grupo alcóxido OR, onde R é o grupo alquila (R = metil, etil, propil, isopropil, butil, terc-butil, etc), além disso, apresentam uma ligação covalente polar M-O [82]. O precursor mais utilizado na síntese da sílica é o tetraetilortosilicato (TEOS), o qual apresenta estrutura mostrada na figura 11.

Figura 11: Fórmula estrutural do TEOS.

A hidrólise do TEOS em solvente orgânico como álcool, conduz à formação de grupos silanóis, de acordo com a reação abaixo:

Estes grupos desencadeiam as reações de condensação e levam à formação do sol e, finalmente ao gel:

A ocorrência de vários estágios de condensação produz reações de policondensação, que acarreta na formação de uma rede $(\text{SiO})_n$. A água e o álcool liberados da reação permanecem geralmente nos poros desta rede [52].

II.2.a. Silicatos organicamente modificados

Há ainda, uma outra classe de materiais, também obtida por método sol-gel, que utiliza alcóxidos organicamente modificados. Estes alcóxidos possuem um componente orgânico ligado covalentemente ao metal. Um precursor alcóxido organicamente

modificado apresenta fórmula geral $R'_n(\text{SiOH})_{4-n}$, onde n pode ser 1 ou 2 e R' é um grupo orgânico (alquil, aril, etc). Este tipo de precursor propicia a formação de uma rede rígida com o composto orgânico ligado quimicamente na estrutura inorgânica [57, 83].

Em precursores organicamente modificados trifuncionais, como o metiltrietoxissilano (MTES), por exemplo, os três grupos metóxi do monômero do precursor passam por etapas de hidrólise e condensação similares as do TEOS, como mostrado abaixo:

(a) Hidrólise

(b) Condensação

A esta classe de materiais dá-se o nome de “ormosil”, proveniente do termo inglês “Organically Modified Silicates”. Um ormosil é, portanto, um material híbrido inorgânico-orgânico em escala molecular, também conhecido como “ormocer” (Organically Modified Ceramers) [84].

Após a formação da rede polimérica, a superfície do material estará recoberta por grupos Si-CH_3 . A presença destes grupos afeta as propriedades físico-químicas na superfície reduzindo a tensão mecânica durante o processo de secagem e, conseqüentemente o risco de ocorrer rachaduras até a formação do xerogel. Ou seja, a

utilização de um precursor trifuncional diminui o grau de conectividade da rede formada, aumentando assim, a plasticidade da matriz obtida [83]. A substituição de H dos grupos Si-OH por grupos CH₃ também inibem a adsorção de água, aumentando a hidrofobicidade do material [85].

De uma maneira geral, alcóxidos de silício apresentam baixa reatividade tornando necessária a utilização de catalisadores, que podem ser ácidos (HCl, HNO₃) ou bases (NaOH, NH₄OH). A utilização de ácido ou base interfere diretamente nas características finais do material obtido [52]. Estes catalisadores atuam diretamente na velocidade das reações de:

- ❖ hidrólise do grupo alcóxido para formar silanóis;
- ❖ condensação destes grupos para formar polímeros e;
- ❖ formação da rede polimérica para formar o gel.

A reação catalisada por um ácido apresenta uma velocidade de reação de condensação dos grupos silanóis, sendo muito maior que a produção destes grupos pelo processo de hidrólise. Segundo Brinker e colaboradores [86], a presença de um ácido promove a rápida dissociação da água em ânions hidroxilas nucleofílicos, em seguida ocorre o ataque deste ânion no átomo de silício. O mecanismo da reação de hidrólise do alcóxido a partir de catálise ácida é mostrado na figura 12.

Figura 12: Mecanismo da hidrólise do alcóxido utilizando catálise ácida [87, 88].

Posteriormente, as reações de condensação ocorrem, preferencialmente, entre grupos silanóis localizados em monômeros ou no final das cadeias poliméricas. Há, então, a formação de géis compostos de cadeias poliméricas lineares entrelaçadas, as quais após a secagem, formam um material com baixo volume de poro como ilustrado na figura 13.

Figura 13: Estrutura final do xerogel obtido mediante catálise ácida [89].

Quando a síntese é realizada mediante catalise básica, a reação de hidrólise ocorre mais rápido que a reação de condensação. Neste caso não há mais grupos alcóxido ligado ao metal, apenas grupos hidroxila (OH^-), quando se inicia a etapa de condensação. A reação de hidrólise envolve a protonação do grupo alcóxido, seguida pelo ataque nucleofílico da água, para formar um intermediário penta-coordenado. A carga positiva sobre o grupo alcóxido confere a ele um caráter de um grupo de saída melhor (*leaving group*) [84].

Acredita-se que o mecanismo de hidrólise envolva o ataque nucleofílico sobre o átomo de silício pelo ânion OH^- para formar um intermediário penta-coordenado carregado negativamente, seguido pela saída de um ânion alcóxido como ilustra a figura 14.

Figura 14: Mecanismo da hidrólise do alcóxido utilizando catálise básica [87].

O mecanismo de condensação proposto para esta etapa do processo baseia-se no ataque nucleofílico ao átomo de silício:

onde R = H ou (RO)₃Si.

Neste caso, a condensação ocorre preferencialmente entre oligômeros altamente ramificados, os quais levam à formação de géis particulados, que após a secagem, produzem materiais com alta porosidade. A figura 15 ilustra a estrutura final do xerogel obtido mediante catálise básica [89].

Figura 15: Mecanismo da hidrólise do alcóxido utilizando catálise [89].

Devido a possibilidade de obtenção de materiais altamente porosos, os materiais estudados durante a realização deste trabalho foram obtidos a partir da utilização de hidróxido de amônio (NH_4OH) e hidróxido de sódio (NaOH) como catalisadores.

As amostras de sílica sintetizada com TEOS ou com MTES (mediante catálise básica) foram caracterizadas por técnicas de PXRD e FTIR. Esta matrizes apresentaram um perfil de difratograma característico da sílica amorfa, com o aparecimento de um pico largo em 2θ próximo de 21° (figura 16 (a) e (b)). Contudo, o difratograma as sílica obtida com MTES apresentou também um pico de difração característico do precursor, localizado em $2\theta = 11,3^\circ$. Este pico aparece devido à presença dos grupamentos $-\text{CH}_3$ na superfície da matriz de sílica, o que confere a matriz um certo grau de organização [83].

Figura 16: Difração de raios-X da sílica obtida com (a) TEOS e (b) MTES.

O espectro de absorção na região do infravermelho é mostrado na figura 17. Observam-se estiramentos assimétricos Si-O-Si localizados em 1080 cm^{-1} , além de um ombro em 1180 cm^{-1} . Os modos vibracionais da rede estão presentes em 548 cm^{-1} e 460 cm^{-1} , e os modos vibracionais atribuídos ao grupo Si-OH podem ser observados em 954 cm^{-1} , em concordância com a literatura [59, 63, 90]. Além disso, o espectro obtido com a sílica sintetizada com MTES apresenta bandas atribuídas aos modos vibracionais do grupamento metila [91, 83].

Figura 17: Espectro de FTIR da matriz de sílica pura obtido com (a) TEOS e (b) MTES.

IV.3. Os compósitos obtidos $TENH_41$ e $MTNH_41$

IV.3.a. Compósito $TENH_41$

Alguns artigos publicados citam a importância do período de pré-hidrólise no processo de síntese, pois este intervalo de tempo é necessário para que haja a substituição de grupos alcóxidos (OR) por grupos hidroxil (OH). Geralmente o solvente (álcool) também é adicionado na etapa de pré-hidrólise para prevenir a separação de fase líquido-líquido, pois os precursores utilizados (TEOS e MTES) são imiscíveis em água. Contudo, esta técnica foi utilizada pela primeira na década de 70 como objetivo de se obter materiais multicomponentes com distribuição homogênea, ou seja, sem separação de fases [92]. No caso do material estudado neste trabalho, a etapa de pré-hidrólise foi realizada para que houvesse a formação dos grupos silanóis (Si-OH) antes da adição do gel de V_2O_5 .

Foram coletadas várias amostras do material, uma imediatamente antes da adição do gel e as outras após um período de 3, 24 e 48 horas e foram chamadas de TEN1-T0, TEN1-T3, TEN1T-24, e TEN1T-48, respectivamente.

Após a adição do gel, ao observar o progresso da reação foi possível notar mudança de coloração de vermelha para esverdeada após as primeiras 24 horas. Esta mudança de cor ficou ainda mais evidente após 48 horas. Este fenômeno foi acompanhado da formação de pequenos grânulos, já observados após 3 horas, que também foram aumentando gradualmente. Ao final de 48 horas foi possível observar

uma mudança total na cor do gel de V_2O_5 para verde pálida. Estas variações foram fotografadas e podem ser visualizadas claramente na figura 18.

Figura 18: Imagens do material após diferentes intervalos de tempo

IV.3.a.1. Difração de raios-X no pó (PXRD)

As amostras também foram caracterizadas por técnica de PXRD e os difratogramas obtidos são mostrados na figura 19. É possível notar que a amostra TEN1-T0 apresenta um pico largo localizado em $2\theta = 23,0^\circ$, o qual é característico da sílica amorfa, e não se observam os picos de difração referente ao V_2O_5 xerogel. O mesmo padrão de difratograma se mantém na alíquota TEN1-T3. No difratograma da alíquota TEN1-T24 já é possível observar um pico de difração de baixa intensidade referente ao pico basal (001) do xerogel de V_2O_5 , localizado em $2\theta = 7,1^\circ$.

Figura 19: Difratomogramas de raios-X no pó das amostras (a) TEN1-T0, (b) TEN1-T3, (c) TEN1-T24 e (d) TEN1-T48.

No difratograma da amostra TEN1-T48 se observa o pico de difração de pentóxido de vanádio também localizado em $2\theta = 7,1^\circ$. Este valor de 2θ caracteriza uma distância interlamelar (Δd) igual a 12,4 Å.

Apesar da presença do pico de difração 001 referente ao pentóxido de vanádio, este apresenta baixa intensidade quando comparado ao pico observado no difratograma do óxido puro (figura 8), o que indica uma diminuição na organização lamelar do V_2O_5 na presença da rede de sílica.

IV.3.a.2. Espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR)

Todas as alíquotas foram analisadas por técnica de FTIR e os espectros obtidos são mostrados na figura 20. Os espectros são similares ao obtido com a sílica pura (figura 17) e apresentam bandas localizadas em 795 cm^{-1} , 940 cm^{-1} , $1060\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$, e 1210 cm^{-1} atribuídas aos modos vibracionais dos grupamentos Si—OH e Si—O—Si. Além disso, a variação do tempo de condensação não alterou os espectros, que são similares em todas as amostras.

Figura 20: Espectros de FTIR das amostras: (a) TEN1-T0, (b) TEN1-T3, (c) TEN1-T24 e (d) TEN1-T48.

Contudo, não são observadas as bandas relacionadas aos modos vibracionais das ligações V—O—V, que estariam localizadas em 763 cm^{-1} e 515 cm^{-1} . A banda localizada em 1012 cm^{-1} atribuída a ligação V=O também não é evidente, porém pode

estar sobreposta às bandas relacionadas ao estiramento assimétrico da sílica (Si—O—Si).

Com base nestas informações, há evidências de que houve a fragmentação da rede polimérica de pentóxido de vanádio, formando espécies isoladas de vanadatos (VO_4^{3-}). Este processo pode ter ocorrido devido ao aumento do valor do pH da solução, provocada pela presença da base (NH_4OH) [1, 8].

IV.3.6. Compósito MTNH₄1

Este material foi obtido com a utilização de MTES com precursor e NH_4OH como catalisador. Durante o período de condensação também foram retiradas em intervalos de tempo semelhantes ao do compósito TENH₄1. Contudo não se observou mudança no aspecto do gel com o decorrer da reação. O conteúdo reacional manteve sua coloração avermelhada e homogênea e não foi observada a formação de aglomerados desde a adição do gel de V_2O_5 , como observado na síntese do compósito TENH₄1.

IV.3.6.1. Difração de raios-X no pó (PXRD)

Após a formação do xerogel, as amostras foram caracterizadas por difração de raios-X no pó e os difratogramas pós a adição do gel estão apresentados na figura 21. Nestes difratogramas, os pico de difração (001) do xerogel de pentóxido de vanádio, localizado em $2\theta = 7,9^\circ$, também é pouco pronunciado. No difratograma da amostra MTN1-T0 não foi possível observar seu pico de difração. Este só fica mais evidente na amostra MTN1-T3. Porém, mesmo após 48 horas o pico apresenta-se pouco intenso,

quando comparado com a intensidade do material lamelar não disperso em sílica. Por outro lado, o pico de difração localizado em $2\theta = 10,8^\circ$, característico da matriz de sílica é discreto na amostra MTN1-T0, mas vai se tornando mais evidente com o decorrer da condensação. No difratograma da alíquota MTN1-T48 este pico é mais intenso.

Figura 21: Difratogramas de raios-X das amostras (a) MTN1-T0, (b) MTN1-T3, (c) MTN1-T24 e (d) MTN1-T48.

O aumento na intensidade do pico à medida em que a reação se prossegue pode ser um indício de que o material torna-se mais organizado à medida que a rede polimérica é formada. Esta possibilidade é reforçada a partir do cálculo do tamanho do microcristalito (D), o qual apresenta um aumento gradativo com o decorrer do tempo de condensação [74, 75]. Os valores de D obtidos para cada uma das alíquotas estão relacionados na tabela VII.

Tabela VII: Tamanho do microcristalito calculado para cada uma das amostras.

<i>Amostra</i>	<i>Tamanho do Cristalito (D) / (Å)</i>
MTN1-T0	139
MTN1-T3	160
MTN1-T24	168
MTN1-T48	179

IV.3.6.2. Espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR)

Os compósitos também foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Os espectros vibracionais da sílica pura e dos compósitos são mostrados na figura 21.

As bandas localizadas em 570 cm^{-1} , 1042 cm^{-1} e 1127 cm^{-1} estão relacionadas com os modos vibracionais da rede polimérica de sílica (Si-O-Si) [90], já as bandas localizadas em 780 cm^{-1} , 1270 cm^{-1} e 1410 cm^{-1} são atribuídas às ligações Si-C do grupo metil terminal [83]. Os modos vibracionais do xerogel de pentóxido de vanádio podem ser observados em 450 cm^{-1} , 522 cm^{-1} e 762 cm^{-1} , porém as bandas são pouco intensas. Além disso a banda atribuída aos modos vibracionais do grupo vanadila (V=O), localizadas em 1012 cm^{-1} podem estar sobrepostas as bandas largas características da matriz de sílica. A banda observada em 407 cm^{-1} está presente apenas nos espectros dos compósitos e sua intensidade aumenta com o decorrer do tempo de reação, contudo, não está relacionada com nenhum dos “reagentes”, ou componentes, utilizados para a obtenção do compósito.

Figura 22: Espectros de FTIR das amostras: (a) matriz de sílica pura, (b) MTN1-T0, (c) MTN1-T24 e (d) MTN1-T48.

IV.3.c. Voltametria Cíclica (VC) dos compósitos $TENH_4$ 1 e $MTNH_4$ 1

A atividade eletroquímica dos compósitos obtidos após as 48 horas de reação (MTN1T-48 e TEN1T-48) foi avaliada por técnica de voltametria cíclica. Os voltamogramas obtidos encontram-se na figura 23.

- Resultados e Discussão -

(a)

(b)

Figura 23: Voltamogramas cíclicos dos compósitos (a) TEN1-T48 e (b) MTN1-T48 utilizando LiClO_4 01 mol.L⁻¹ em acetonitrila a uma velocidade de varredura de 30mV/s.

Foi observada a mudança de coloração do filme durante variação de potencial. Em potencial igual a +1,0V o filme apresentou-se alaranjado, com a diminuição do potencial, este passou a apresentar cor verde e finalmente, em potencial negativo, o filme tornou-se azul. Este fato é atribuído à manutenção das propriedades

eletrocromicas do V_2O_5 , que é definida como a mudança de coloração de um material causada por um campo elétrico aplicado ou a uma corrente [93]. No caso do pentóxido de vanádio, a mudança de cor está diretamente relacionada com o processo reversível de redução/oxidação acompanhado pela inserção/deinserção de íons lítio e elétrons [94]. Ou seja, a mudança de cor de laranja para azul acontece à medida que íons vanádio sofrem processo de redução [8].

Nestes voltamogramas, não se observa os dois pares de picos de oxidação e redução característicos do xerogel de pentóxido de vanádio, indicando que o processo de inserção/deinserção de íons lítio ocorreu em pequena quantidade.

A baixa atividade eletroquímica apresentada por estes compósitos pode ser relacionada com o colapso da estrutura lamelar do xerogel de V_2O_5 , observado nos difratogramas de raios-X (figuras 19(d) e 20(d)). A falta de organização da estrutura eletroativa dificulta a difusão dos íons lítio, e conseqüentemente diminui a resposta eletroquímica. Outro fator que deve ser considerado é que falta de organização da estrutura lamelar prejudica também o processo de “eletron hopping” que ocorre entre as camadas do xerogel de V_2O_5 [95]. Este processo baseia-se na transferência de elétrons desemparelhados entre os centro metálicos em diferentes estados de oxidação (V^{IV} e V^V), que pode ocorrer tanto ao longo das lamelas, como entre as lamelas.

A partir destes estudos, observou-se que, a adição do gel de pentóxido de vanádio após 1 hora de reação não possibilitou a obtenção de um material com características estruturais e eletroquímicas similares às do xerogel de pentóxido de vanádio. Como a utilização de catalisadores básicos favorecem as reações de hidrólise, talvez o tempo de uma hora foi suficiente para que ocorresse a etapa de hidrólise dos monômeros. Após este período, as reações de condensação, responsáveis pela formação

dos grupos siloxanos (Si-O-Si) começaram a ocorrer mais rapidamente. Neste caso, a rede polimérica de sílica estaria sendo formada em detrimento da rede polimérica do gel de V_2O_5 , proporcionando um colapso da estrutura, e conseqüentemente diminuindo a cristalinidade do material.

Devido a estes fatores, foi alterado o tempo de adição do gel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ durante o processo de síntese, como descrito no item III.2.c.. Os materiais discutidos a partir deste ponto foram obtidos adicionando-se o gel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ após um período de 24 horas de reação.

IV.4. Os compósitos $TENH_4$ e $TENa$

IV.4.a. Análise termogravimétrica (TGA) acoplada a análise térmica diferencial (DTA)

As curvas de análise termogravimétrica dos compósitos $TENH_4$ e $TENa$ são similares (figuras 24 e 25). Ambas mostram que a perda de massa ocorre em duas etapas. A primeira e mais intensa, cerca de 19%, ocorre até a temperatura de 120°C, a qual pode ser atribuída à remoção de moléculas de água fracamente ligadas (adsorvidas) e, provavelmente, ao álcool presente nos poros do xerogel. A curva mostra também que há uma perda de massa contínua até a temperatura próxima de 500°C (cerca de 4%), que

corresponderia à saída de moléculas de água fortemente ligadas ao pentóxido de vanádio, e à decomposição de grupos alcóxidos que não reagiram [80].

A curva de DTA mostra um pico próximo à 100°C referente ao processo endotérmico de perda de água de hidratação em concordância com estudos realizados por Dutoit e colaboradores [96]. Os autores também apontam a presença de processos exotérmicos em temperatura próxima de 480°C correspondente à saída de CO₂ proveniente de grupos alcóxidos que não reagiram, porém este pico não foi observado em nossos estudos.

Figura 24: Curvas de análise termogravimétrica e térmica diferencial do composto TENH₄

Figura 25: Curvas de análise termogravimétrica e térmica diferencial do compósito TENa.

IV.4.6. Difração de raios-X no pó (PXRD)

De acordo com o difratograma do compósito TENa mostrado na figura 26 (a), o pico basal (001) localizado em $2\theta = 6,4^\circ$ é pouco intenso, indicando que a estrutura lamelar do pentóxido de vanádio não foi preservada, ou seja, o compósito TENa apresenta uma estrutura pouco organizada. Por outro lado, no difratograma do compósito TENH₄ podem-se observar claramente os picos de difração (001) e (003) característicos do xerogel de V₂O₅ localizados em $2\theta = 7,5^\circ$ e em $2\theta = 23,0^\circ$. As posições destes picos indicam um espaçamento interlamelar (Δd) de aproximadamente 12,2 Å, ou seja, um valor menor que o observado no xerogel do pentóxido de vanádio puro ($\Delta d = 13,2$ Å).

Figura 26: Difratomogramas de raios-X no pó de TENa (a) e TENH_4 (b).

Esta variação valor de Δd observada pode ser uma consequência da contração que ocorre no material durante o processo de secagem. Ou seja, a liberação de moléculas de álcool que ocorre durante a transição da fase de gel para xerogel proporciona uma diminuição de volume, favorecendo assim a deformação da estrutura lamelar do xerogel do V_2O_5 .

IV.4.c. Espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR)

Os compósitos, na forma de xerogel, também foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e os espectros vibracionais dos compósitos TENH_4 e TENa estão mostrados na figuras 27(a) e 27 (b), respectivamente. Estes dois espectros são similares e apresentam, predominantemente, os modos

vibracionais correspondentes à matriz de sílica. Os modos vibracionais atribuídos ao V_2O_5 são pouco intensos. Observa-se também um ombro localizado em 1015 cm^{-1} que é provocado pelo estiramento vibracional do grupo vanadil ($V=O$) [97,98]. Este ombro é visualizado no espectro da figura 27 (a), mas no espectro obtido com o compósito TENa este ombro pouco pronunciado.

A partir destes espectros não é possível afirmar se houve, ou não, a formação de ligações $V-O-Si$. De acordo com estudos publicados na literatura [63, 66], a banda atribuída a estas ligações encontra-se localizada na região entre 900 cm^{-1} e 960 cm^{-1} . Nos espectros obtidos, a região em questão apresenta bandas intensas relacionadas as ligações dos grupos silanóis

Figura 27: Espectros de FTIR dos compósitos (a) $TENH_4$ e (b) $TENa$.

Devido a este fato, os compósitos foram aquecidos em diferentes temperaturas, , com o intuito de remover água do material e, conseqüentemente diminuir a intensidade destas bandas. Os compósitos foram aquecidos à temperatura de 200°C, 400°C e 600°C, as quais foram selecionadas com base nas curvas de TGA. Os espectros de FTIR obtidos com os compósitos TENH₄ e TENa após o tratamento térmico são mostrados nas figura 28 e 29, respectivamente.

Figura 28: Espectros de FTIR do compósito TENH₄ antes (a) e após tratamento térmico a 200°C (b), a 400°C (c) e a 600°C (d).

Figura 29: Espectros de FTIR do compósito TENa antes (a) e após tratamento térmico a 200°C (b), a 400°C (c) e a 600°C (d).

A diminuição da quantidade de água proporcionou uma redução na intensidade das bandas relacionadas aos modos vibracionais dos grupos silanóis, principalmente após aquecimento a 600°C. Porém, apesar da realização deste procedimento não foi possível a visualização de bandas que poderiam ser atribuídas às ligações V–O–Si.

Neste contexto, é possível a coexistência tanto de espécies de vanádio isoladas evidenciada pela presença de uma banda na região entre 980 cm⁻¹ e 1020 cm⁻¹ [81,97], como ligadas à rede de sílica (V–O–Si), porém estas podem estar sobrepostas à banda atribuída ao modo vibracional do grupo silanol. Desta maneira, a partir destes espectros não é possível afirmar que houve a formação de ligações V–O–Si, embora elas possam existir em pequena quantidade.

IV.4.d. Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (FTIR)

Os espectros eletrônicos obtidos com o xerogel de V_2O_5 e com os compósitos TENa e $TENH_4$ são mostrados na figura 30. Considerando a configuração eletrônica $3d^0$ do vanádio no estado oxidado (V^V), o espectro (figura 30 (a)) é caracterizado por transições eletrônicas observadas em 265 nm e 385 nm, as quais são atribuídas às transições de transferência de carga de um elétron do oxigênio do orbital π para o nível d do vanádio (transição $\pi(b_1) \rightarrow b_2(xy)$ envolvendo oxigênio equatorial e a transição $\pi(e) \rightarrow b_2(xy)$ entre o átomo de oxigênio axial e o átomo de vanádio do grupo vanadil, respectivamente), que são típicos do pentóxido de vanádio com simetria octaédrica distorcida [99, 100].

Os espectros eletrônicos dos compósitos obtidos (figura 30 (b)) têm um perfil semelhante ao do xerogel de V_2O_5 , com a presença de duas bandas localizada em 270 nm e 388 nm.

Figura 30: Espectro na região do Uv/Vis (a) do xerogel de pentóxido de vanádio e (b), dos compósitos $TENH_4$ e TENa

A primeira banda (270 nm) apresenta-se um pouco deslocada, em relação ao xerogel de pentóxido de vanádio puro, e pode ser atribuída a transições de transferência de carga $\pi(t_2) \rightarrow d(e)$ do óxido com simetria pseudo-tetraédrica, que pode ser observada entre 270 nm e 350 nm [100]. Em contrapartida, a banda localizada em 385 nm não apresentou nenhum deslocamento. Nota-se, então, que a imobilização deste óxido pode ter ocasionado uma distorção na sua estrutura devido à interação com a matriz de sílica, porém pouco pronunciada. Stucky e colaboradores [100] reportaram a obtenção de um material V/MCM-48 a partir do método de impregnação. Seus estudos mostraram distorções de simetria do óxido de vanádio após impregnação, indicando que a interação $V \cdots O \cdots V$ neste material é significativamente diferente do que na oxido puro.

IV.4.e . Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

Os materiais compósitos foram estudados por EPR com o intuito de obter informações a respeito do estado de oxidação do metal, pois a presença de íons V^{4+} paramagnética pode ser facilmente detectada. Os espectros obtidos com os compósitos $TENH_4$ e $TENa$ encontram-se na figura 31.

Segundo estudos publicados na literatura [101, 102], os espectros de EPR do pentóxido de vanádio (não mostrado) são compostos pela sobreposição de dois espectros: um espectro hiperfino resolvido, característico de íons V^{IV} em simetria axial definido e, um sinal largo que se desenvolve progressivamente à medida que a concentração de íons V^{IV} aumenta. Este alargamento é pouco visível no início, porém fica mais evidente quando sua concentração está entre 2% e 3%.

Os espectros de RPE obtidos com os compósitos sintetizados com TEOS são similares ao do pentóxido de vanádio, constituídos principalmente por linhas devido ao acoplamento hiperfino de um elétron desemparelhado no orbital 3d.

Figura 31: Espectros de EPR de (a) TENH_4 e (b) TENa .

De um modo geral, a partir dos resultados obtidos pelas técnicas de PXRD e FTIR, provavelmente, o xerogel de pentóxido de vanádio mantém sua estrutura lamelar após sua dispersão na matriz de sílica. Entretanto, a diminuição da intensidade do pico de difração (001) do xerogel de V_2O_5 e a variação na localização das bandas observadas nos espectros de FTIR podem estar relacionadas com interações fracas entre o V_2O_5 e o SiO_2 durante a formação do compósito. A contração que ocorre durante o processo de secagem e formação do xerogel também pode ocasionar distorções nas pontes V—O—V e os átomos de vanádio dos grupos V=O podem ser afetados pela interação intermolecular com grupos hidroxila da matriz de sílica [103].

Os resultados obtidos por FTIR e Uv-Vis também revelaram que não houve grandes variações na estrutura após a imobilização. Além disso, os espectros de EPR

mostraram que a imobilização do óxido na matriz de sílica não provocou um aumento na concentração de íons V^{IV} .

IV.4.f. Voltametria Cíclica (CV)

O comportamento eletroquímico do compósito $TENH_4$ foi avaliado por voltametria cíclica e a figura 32 mostra o 1º e 50º ciclos dos voltamogramas obtidos. Estes voltamogramas indicam que durante o processo redox a inserção e deinservação dos íons do lítio ocorrem em um só potencial. Este comportamento eletroquímico é diferente do observado com a matriz de V_2O_5 pura, que apresenta duas etapas de inserção/deinserção, evidenciada pela presença de dois picos catódicos e dois anódicos. Por outro lado, observou-se também a presença das propriedades eletrocromáticas com a variação do potencial, similares ao xerogel de V_2O_5 (laranja/ V^V (1.0V), verde/ V^V/IV (0.2V), azul/ V^{IV} (-0.5V)), contudo as mudanças de cor foram menos evidentes após o 40º ciclo.

Figura 32: Voltamogramas cíclicos dos compósitos TENH₄ em acetonitrila (0,1 mol L⁻¹ LiClO₄), potencial entre +1,00 V e -0,70 V (ECS) e $v = 50$ mV/s.

Durante o processo da inserção de Li⁺ ocorre um aumento no volume do material que provoca um aumento da pressão mecânica no filme. Este fato contribui para a instabilidade eletroquímica sob ciclos consecutivos e conseqüentemente a uma diminuição na carga total. Uma explicação possível para a variação do comportamento eletroquímico seria a maior rigidez do filme proporcionada pela presença da matriz de sílica, que torna o filme menos suscetível às mudanças estruturais. Assim, a imobilização do pentóxido de vanádio na matriz de sílica limita as mudanças estruturais provocadas pela inserção/deinserção de Li⁺ solvatado. Além disso, estes resultados sugerem que o xerogel de V₂O₅ encontra-se fortemente imobilizado na matriz de sílica e não se observou sua solubilização na solução do eletrólito, como evidenciado pelo espectro eletrônico obtido por UV-vis (não mostrado).

Embora o voltamograma do compósito TENa (figura 33) não apresente a resposta esperada, quando comparado com o voltamograma obtido com o compósito TENH_4 , há transições redox no estado sólido, pois observou-se a mudança de coloração durante a variação do potencial.

Figura 33: Voltamogramas cíclicos dos compósitos TENa em acetonitrila, (0,1 mol L^{-1} LiClO_4), potencial entre +1,00 V e -0,50 V (ECS) e $v = 50 \text{ mV/s.}$

Como mencionado acima, este comportamento eletroquímico discreto pode ser associado com a diminuição da cadeia polimérica devido à diminuição de volume proporcionada pela polimerização da rede de sílica. Considerando que no processo sol-gel, utilizando catálise básica, os precursores da sílica reagem com os grupos do OH^- , seguindo o mecanismo de substituição nucleofílica, produzindo polímeros altamente ramificados. O uso de uma base forte como catalisador (NaOH) em vez de NH_4OH promove uma polimerização rápida da sílica, podendo causar variações na rede polimérica do pentóxido de vanádio tendo como produto um material com cadeias

poliméricas não contínuas. Por outro lado, a cadeia polimérica de V_2O_5 pode coexistir com a rede polimérica de sílica e estas podem estar dispersas homogeneamente nos materiais obtidos pela reação catalisada com NH_4OH .

A respeito do comportamento eletroquímico, outros óxidos mistos que contêm V_2O_5 exibem uma reversibilidade melhor do que V_2O_5 sozinho foram reconhecidos como potenciais materiais a serem utilizados em dispositivos eletrocromicos ou em baterias do íon do lítio. Farcy e colaboradores [104] prepararam o óxido misto $Fe_{0.11}V_2O_{5.16}$ pelo método sol-gel e investigaram suas propriedades eletroquímicas. Os autores verificaram que os íons férricos levam à produção de pequenos clusters do ferro formando cadeias ao longo do eixo c. Soudan e colaboradores demonstraram que a adição de íons Cr^{3+} , além de átomos de oxigênio adicionais, diminuem as variações estruturais do V_2O_5 melhorando, assim, sua resposta eletroquímica em termos de capacidade de carga e ciclo de vida [105].

Recentemente foi demonstrado que o compósito xerogel $V_2O_5-SiO_2$ obtido por polimerização simultânea dos componentes inorgânicos poliméricos (Si-O e V-O) sob catálise ácida apresentou resposta eletroquímica satisfatória, ou seja, foi observada uma melhora nas propriedades eletroquímicas, principalmente em relação a eletroinserção de lítio na matriz de óxido de vanádio com pequena diminuição da carga total durante vários ciclos redox [106].

IV.4.g. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens dos compósitos obtidas por microscopia são mostradas na figura 34 e ambas mostram materiais aparentemente homogêneos, que não apresentam uma separação visível entre a fase de sílica e de pentóxido de vanádio. Contudo, na imagem

do compósito TENH_4 (figura 34 (a)) é possível notar, em algumas regiões o aparecimento de planos empilhados, que podem ser responsáveis pela organização do material evidenciada por PXRD. Em contrapartida, estes planos não são visíveis na imagem do compósito TENa .

Figura 34: Imagens dos compósitos (a) TENH_4 e (b) TENa .

IV.4.f. Isotermas de adsorção (Brunauer-Emmett-Teller (BET))

A técnica de BET tem sido normalmente utilizada para obtenção da área superficial específica. No entanto, a análise e interpretação mais profunda das isotermas permitem a obtenção de diversas informações sobre a morfologia do material.

O primeiro passo na análise destes resultados é a comparação das isotermas obtidas com os cinco tipos de isotermas de adsorção classificados por S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming e E. Teller [107]. Esta classificação recebe o nome de BDDT, e as isotermas são denominadas por tipos I, II, III, IV e V; além de um tipo VI introduzido posteriormente. Uma ilustração destes diferentes tipos de isotermas é mostrada na Figura 35 (esquerda).

Figura 35: Tipos de isotermas e tipos de histereses, segundo a classificação BDDT (Brunauer, Deming, Deming e Teller).

As curvas das isotermas são obtidas a partir dos valores de volume de nitrogênio adsorvido no material (em condições normais de temperatura e pressão – CNTP) em função da pressão relativa P/P_0 . Através do perfil das isotermas de adsorção/dessorção pode-se obter informações sobre as propriedades estruturais dos materiais analisados [107] Quanto à porosidade, os poros podem ser classificados em (i) microporos – poros com diâmetro menor que aproximadamente 2 nm; (ii) mesoporos – poros com diâmetro aproximado entre 2 e 50 nm; e (iii) macroporos – poros maiores que 50 nm.

As isotermas de adsorção e dessorção obtidas apenas com o composto $TENH_4$ estão mostradas na figura 36.

Figura 36: Isotermas de adsorção e dessorção do composto TENH₄.

Por comparação, as isotermas obtidas enquadram-se no perfil de isotermas do tipo I em regiões de baixa pressão, característica de um material microporoso. Em contrapartida, à medida que se aumenta a pressão, o perfil das isotermas é parecido com as isotermas do tipo IV, as quais são características de materiais mesoporosos.

De modo a realizar um estudo mais aprofundado das características dos materiais analisados pela adsorção de nitrogênio, foi utilizado o chamado método-*t*. Este método consiste na construção de um gráfico do volume de gás adsorvido *vs* a espessura estatística de um filme adsorvido. As curvas obtidas pelo método-*t* são mostradas na figura 37. A interpretação destas curvas envolve a sua comparação com uma curva linear mostrada em linha tracejada. Os desvios da curva *t*, em relação a linha tracejada, são então analisados em função de processos de preenchimento de microporos e condensação capilar.

Um material que seja completamente não-poroso, deve apresentar uma curva t linear com a extrapolação coincidindo com a origem (0;0). Observando-se as curvas da figura 37, nota-se que o composto $TENH_4$ possui a linha tracejada cortando o eixo coordenadas (volume adsorvido) acima da origem (0;0). Este fato é uma indicação da existência de microporos nesta amostra.

Figura 37: Curvas obtidas pelo método- t da amostra $TENH_4$.

Uma outra indicação da existência de microporos seria um desvio da linearidade da curva- t para valores menores na região de baixa pressão relativa (menor espessura estatística) que ocorre devido a um processo de preenchimento de microporos seguido de uma adsorção multicamada em uma pequena área superficial externa. O material apresentou uma área superficial total (A.S.E.) de 324,8 m²/g, área de microporo de 272,0 m²/g e volume de poro de 0,134 cc/g. Contudo, com o aquecimento do $TENH_4$ a 600°C por 30 minutos, a A.S.E. obtida foi de 34,6 m²/g.

Este alto valor de A.S.E. antes da calcinação era esperado devido à utilização de NH_4OH como catalisador. Segundo Alfaya e Kubota [84], a utilização catálise básica proporciona a formação de um gel particulado, resultado da agregação linear de partículas primárias. O esquema de transição sol-gel sob catálise básica formando uma rede particulada é mostrado na figura 38.

Figura 38: Esquema de transição sol-gel sob catálise básica.

De acordo com os resultados obtidos, pode-se afirmar que a incorporação do xerogel de pentóxido de vanádio em matriz de sílica, a partir de uma mistura de dois polímeros inorgânicos (Si—O e V—O) possibilita a obtenção de um material multicomponente homogêneo, no qual as propriedades estruturais e eletroquímicas do xerogel de pentóxido de vanádio são preservadas. Talvez a presença de ligações Si—O—V , mesmo que em pequena quantidade, as interações de van der Waals e as ligações de hidrogênio desempenhem um papel importante na miscibilidade mútua de ambos os componentes. Além disso, durante a preparação dos compósitos, a policondensação do alcóxido de silício ocorreu na presença do gel de V_2O_5 , formando a rede Si—O—Si interpenetrada com as cadeias poliméricas V—O—V e V—OH—V ,

previamente formadas através de reações de olação e oxolação. Este método possibilitou, então, a preparação de um sistema bi-componente, no qual supõe-se que a mistura de polímeros inorgânicos apresenta disposta como ilustrado na figura 39.

Figura 39: Esquema da suposta estrutura dos compostos TENH₄ e TENa [104] .

Como o composto TENH₄ apresentou as propriedades estruturais e eletroquímicas do xerogel de pentóxido de vanádio, além da alta área superficial, este foi utilizado como catalisador na reação de oxidação do estireno e do cicloocteno.

IV.4.1. Atividade Catalítica

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

O processo de oxidação de substratos orgânicos é muito complexo, além de apresentar certa dificuldade de se controlar ou parar a reação na etapa desejada. Por essas razões, a oxidação catalítica seletiva é um campo ativo para a pesquisa. A oxidação catalítica seletiva de compostos orgânicos é de interesse tanto catalítico quanto industrial devido: (1) a formulação de novos catalisadores; (2) redução de números de etapas do processo; (3) eliminação de efluentes e (4) desenvolvimento de novos processos [108].

A atividade catalítica do TENH_4 foi investigada utilizando-se inicialmente o iodosilbenzeno (PhIO) como doador de oxigênio. Este é um oxidante que possui dois elétrons, é freqüentemente utilizado em sistemas metaloporfirínicos, além de ser incapaz de oxidar alcenos na presença do catalisador [109].

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) também foi utilizado como oxidante. Este oxidante é considerado ambientalmente limpo, pois seu subproduto direto da reação é a água e, por este motivo, sua utilização em reação de oxidação utilizando catalisadores tem atraído muita atenção.

As olefinas apresentam um interesse particular como substratos para estudos de oxidação, pois os epóxidos podem ser convertidos em poliéteres e dióis. Cada uma dessas classes de compostos possui aplicações nas indústrias de química fina e farmacêutica. Eles também são amplamente utilizados como matéria-prima para a produção de compostos comercialmente importantes como pesticidas, resinas, tintas, lubrificantes e detergentes [110]. A epoxidação direta de alcenos tem sido o principal meio na preparação de epóxidos.

A atividade catalítica do sistema em questão foi investigada utilizando-se como substratos o (z)-cicloocteno, por ser um composto bastante reativo além de formar, geralmente, como único produto o epóxido correspondente (reação 1), além do estireno (reação 2), que será discutido posteriormente.

Reação 1. Epoxidação do cicloocteno formando ciclooctenóxido.

Vale salientar que, para todos os sistemas foi feita uma reação sem catalisador, chamado “branco”. Não foi observada a formação dos produtos na ausência do catalisador. Os resultados de oxidação catalítica do cicloocteno foram medidas em porcentagem de rendimento e são mostrados na Tabela VIII.

Para a reação de oxidação do cicloocteno, o maior rendimento foi obtido à temperatura de 60° C, apresentando um rendimento de 26% para o ciclooctenóxido. As análises mostraram que a epoxidação ocorre também à temperatura ambiente, tendo como único produto o epóxido de cicloocteno, porém com rendimento inferior quando comparado a outros sistemas similares [111].

Tabela VIII: Rendimentos obtidos (%do cicloocteno) em função das condições reacionais.

Ensaio	Oxidante	Temperatura (°C)	Catalisador	Ciclooctenóxido
				Rendimento (%)
1	PhIO ^a	25 °C	TENH ₄ ^b	10
2	PhIO	60 °C	TENH ₄	26
3	PhIO	100 °C	TENH ₄	14
4	PhIO	25 °C	TENH ₄ Cal ^c	8
5	PhIO	60 °C	TENH ₄ Cal	10
6	PhIO	100 °C	TENH ₄ Cal	11
7	H ₂ O ₂	25 °C	TENH ₄	12
8	H ₂ O ₂	25 °C	TENH ₄ Cal	< 1

^a – Iodosilbenzeno;

^b – Compósito xerogel recém preparado;

^c – Compósito xerogel calcinado à temperatura de 600°C.

O catalisador calcinado apresentou um rendimento inferior ao não calcinado em todas as temperaturas, provavelmente devido à diminuição da área superficial específica observada. O gráfico apresentado na figura 40 mostra o rendimento de cada um dos produtos obtidos em diferentes temperaturas de reação.

A atividade catalítica do xerogel V₂O₅/SiO₂ preparado pelo método sol-gel também foi estudada por Neumann e colaboradores [111]. Suas pesquisas mostraram que o compósito obtido a partir de TEOS e VOTIP é um catalisador ativo para uma variedade de reações como oxidação de alcenos, oxidação de álcoois secundários a cetonas e hidroxilação do fenol. Para a reação de epoxidação do (z)-cicloocteno

utilizando como oxidante H_2O_2 , terc-butanol como solvente e temperatura reacional de 80°C , o rendimento da reação foi 35% tendo o óxido de cicloocteno como único produto.

Por outro lado, em estudos realizados com material similar desenvolvido por nosso grupo, não se detectou a presença do ciclooctenóxido na reação realizada à 60°C , porém quando a reação foi realizada a temperatura de 100°C foi observado um rendimento de 10% [112].

Uma grande variedade de óxidos mistos mesoporosos pode ser preparada pelo método sol-gel pela chamada rota da amina neutra e são matrizes importantes utilizadas em estudos catalíticos. Farias e colaboradores [113], por exemplo, utilizaram como estudo o Al_2O_3 e óxidos mistos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ e $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ em reações de epoxidação do (z)-cicloocteno. Todas as amostras foram calcinadas a 600°C resultando em materiais amorfos.

Para os óxidos mistos foi determinado que a área superficial estava entre $100\text{--}160\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e Al_2O_3 $343\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. A atividade catalítica foi testada utilizando a reação de epoxidação do (z)-cicloocteno utilizando como oxidante o terc-butil hidroperóxido (TBHP) e a reação foi feita a 80°C . Todos os catalisadores tiveram o epóxido como único produto. O rendimento obtido após 24 horas de reação foi: Al_2O_3 23%; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 21%; $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 26%; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 37% e $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 45%. A baixa atividade catalítica do $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ pode ser atribuída a menor área superficial e este resultado sugere que as moléculas do (z)-cicloocteno reagem dentro do poro. Entretanto para a alumina que possui maior área e apresenta o menor rendimento relativo por apresentar sítios ácidos de Lewis. A presença de sítios ácidos de Brönsted é importante para a reação fato confirmado pelo alto rendimento relativo do óxido misto $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

Em relação à oxidação do estireno, três tipos de produtos são formados: fenilacetaldeído, óxido de estireno e benzaldeído, (reação 2) sendo que, este último pode ser obtido tanto por processo catalítico como por processo radicalar.

Reação 2. Oxidação do estireno utilizando como oxidante peróxido de hidrogênio formando óxido de estireno, fenilacetaldeído e benzaldeído.

Os rendimentos obtidos para esta reação estão mostrados na tabela IX e, neste caso observou-se um rendimento alto do óxido de estireno (83%) quando o oxidante utilizado foi o PhIO, porém este rendimento diminuiu à temperatura de 100° C. Além disso, não foi possível a detecção do fenilacetaldeído em nenhuma das reações.

Tabela IX: Rendimentos obtidos (% de óxido de estireno e benzaldeído) em função das condições reacionais.

Ensaio	Oxidante	Temperatura (°C)	Catalisador	Óxido de estireno Rendimento (%)	Benzaldeído
					Rendimento (%)
1	PhIO ^a	25 °C	TENH ₄ ^b	7	32
2	PhIO	60 °C	TENH ₄	83	51
3	PhIO	100 °C	TENH ₄	15	42
4	PhIO	25 °C	TENH ₄ Cal ^c	2	3
5	PhIO	60 °C	TENH ₄ Cal	6	43
6	PhIO	100 °C	TENH ₄ Cal	7	7

7	H ₂ O ₂	25 °C	TENH ₄	< 1	7
8	H ₂ O ₂	25 °C	TENH ₄ Cal	< 1	< 1

^a – Iodosilbenzeno; ^b – Compósito xerogel recém preparado; ^c – Compósito xerogel calcinado à temperatura de 600°C

A partir destes resultados pode-se afirmar que o compósito TENH₄ não calcinado apresenta bons resultados catalíticos à temperatura de 60° C na presença de PhIO. Além disso, a calcinação do compósito não proporcionou um maior rendimento, como observado em material similar [112]. Este fato pode estar relacionado com a diminuição acentuada da área superficial após a calcinação, como discutido no item anterior. A figura 40 mostra um gráfico do rendimento obtido de óxido de estireno e benzaldeído em função do tempo.

Figura 40: Rendimentos de estireno óxido e benzaldeído em função do tempo, em diferentes temperaturas, na oxidação do estireno.

IV.5. Intercalação de n-alquilaminas

O xerogel de pentóxido de vanádio apresenta uma organização lamelar resultando de um empilhamento de camadas de V_2O_5 , as quais são separadas por moléculas de água, resultando em um espaçamento interlamelar de 11,6 Å. Esta estrutura viabiliza a intercalação de diferentes espécies (íons metálicos, porfirinas, polianilina, etc) mantendo sua integridade estrutural após a intercalação [80, 114]. A intercalação de polímeros condutores tem sido estudada, resultando em um material híbrido eletroativo, permitindo sua utilização em dispositivos eletroquímicos. Dependendo da natureza da molécula orgânica, diferentes processos como reações redox, protonação ou adsorção dipolar são envolvidos nas reações de intercalação.

A reação de intercalação entre óxido de vanádio lamelar (V) com aminas foi estudada por Cheng e colaboradores [115]. A síntese foi realizada em temperatura ambiente por agitação de uma mistura de V_2O_5 , alquilamina e uma pequena quantidade de água e os produtos obtidos possuíam estrutura bi-dimensional e espaçamento interlamelar d_{001} = 13,8, 16,4 e 19,6 Å para butilamina, hexilamina e octilamina, respectivamente. O aumento do espaçamento interlamelar é uma forte indicação que houve intercalação sendo que a estrutura da matriz nesse caso foi mantida.

Reações de intercalação com alquilaminas em fase gasosa também foram estudadas utilizando outras matrizes lamelares. Por exemplo, Espina e colaboradores [116] utilizaram como matrizes $Ti_2O_3(H_2AsO_4).2H_2O$ e $Zr_2O_3(HAsO_4).3H_2O$. Neste trabalho o processo de intercalação foi controlado por difusão e a taxa de reação de intercalação diminuiu com o aumento da cadeia da amina cadeia. Utilizando alquilaminas com diferentes tamanhos ($C_nH_{2n+1}NH_2$ ($n = 3-6$)) de observou que a distância interlamelar aumentou com o aumento do número de átomos de carbono da

cadeia alquila. Contudo, a intercalação de etilamina e metilamina resultou em materiais híbridos amorfos.

A intercalação de n-alquilaminas no domínio interlamelar do composto $TENH_4$ foi realizado com o intuito de aumentar este espaçamento e, posteriormente, por meio de calcinação, retirar a n-alquilamina intercalada, proporcionando um aumento na área superficial para utilização em testes de catálise. Os produtos das reações de intercalação do xerogel de $TENH_4$ por exposição do sólido a diferentes n-alquilaminas (na forma de vapor) foram caracterizadas por técnicas de TG-DTA, PXRD, FTIR e BET.

IV.5.a. Análise termogravimétrica acoplada a análise térmica diferencial

(TG-DTA)

Após 48 horas de exposição a cada uma das aminas (butilamina, hexilamina e octilamina), os compostos TNbut-48, TNhex-48 e TNoct-48 foram submetidos à análise termogravimétrica e análise térmica diferencial. As curvas de ATG dos compostos são apresentadas na figura 41. Nestas curvas pode-se observar que os compostos apresentam comportamento semelhante, com diversos eventos distintos de perda de massa entre 25°C e 400°C, seguida por uma perda contínua até a temperatura de 600°C. A primeira etapa de perda de massa, cerca de 4%, é observada até a temperatura de 70°C e ocorre devido à remoção de água, presente no domínio interlamelar. Além disso, nesta faixa de temperatura, observa-se também o início da dessorção de moléculas de amina. A segunda etapa é atribuída ao álcool presente nos poros do xerogel e a liberação das moléculas de butilamina que é observada a temperatura de 150°C. Há ainda uma terceira etapa de perda de massa observada em

torno de 300°C. Esta pode ser atribuída a dessorção de moléculas de amina intercaladas. Além disso, nota-se uma perda contínua de massa até 600°C, a qual corresponde à saída de moléculas de água fortemente ligadas e provavelmente à decomposição de grupos alcóxido que não reagiram.

Figura 41: Curvas de análise térmica obtidas após 48 horas de reação de TENH_4 com butilamina (preto), hexilamina (vermelho) e octilamina (azul).

Devido à perda constante de água e álcool existente na matriz de sílica do compósito é difícil estimar a quantidade de amina presente no espaço interlamelar. A tabela X mostra a porcentagem de massa perdida por cada uma das amostras até a temperatura de 600°C.

Tabela X: Porcentagem de massa perdida por cada um dos compósitos até a temperatura de 420°C.

<i>Compósito</i>	<i>% Perda de massa</i>	<i>% Perda de massa</i>	<i>% Perda de massa</i>
	<i>entre 25-70°C</i>	<i>entre 70-200°C</i>	<i>entre 200-420°C</i>
TNbut-48	3,4	15,5	23,8
TNhex-48	2,4	13,5	24,9
TNoct-48	2,1	9,9	22,7

Com base nos valores mostrados na tabela, pode-se afirmar que o compósito obtido após a intercalação de butilamina apresentou uma perda de massa maior em todos os intervalos de temperatura, quando comparado aos compósitos intercalados com hexilamina e octilamina. Provavelmente, a intercalação de butilamina durante o período de 48 horas foi mais efetiva, quando comparada com as aminas de cadeias mais longas.

IV.5.6. Difração de raios-X no pó (PXRD)

A Figura 42 apresenta o perfil dos difratogramas de raios-X obtidos após 1, 24 e 48 horas de reação com butilamina. A partir destes difratogramas pode-se observar a presença de um pico basal (001) pouco pronunciado após 1 hora de reação, caracterizando uma distancia interlamelar de 13,2 Å. Esta distância se manteve inalterada até 24 horas de reação, porém houve um aumento significativo na intensidade do pico, além do aparecimento do pico (002), indicando a formação de um material mais cristalino.

Figura 42: Difratomogramas de raios-X dos compósitos (a) TNbut-1, (b) TNbut-24 e (c) TNbut-48.

Após 48 horas de exposição (figura 42(c)) observou-se um aumento tanto na distância interlamelar, a qual passou de 13,2Å para 14,6Å, como na cristalinidade do material, evidenciada por um pico mais intenso.

Os difratogramas de raios-X obtidos após 1, 24 e 48 horas de reação com hexilamina são apresentados na figura 43.

No difratograma obtido após 1 hora de reação não se observa o pico basal (001), sugerindo que a estrutura lamelar do compósito não foi preservada. Após 24 horas (figura 26(b)) um pico basal já é observada indicando uma distância interlamelar de 14,9 Å. Após 48 horas de exposição (figura 20 (c)) observou-se um aumento tanto na

distância interlamelar. Neste caso a distância interlamelar aumentou de 14,9 Å para 16,5 Å, porém a intensidade do pico (001) se manteve constante.

Figura 43: Difratogramas de raios-X dos compósitos (a) TNhex-1, (b) TNhex-24 e (c) TNhex-48.

A presença dos picos basais (001) observados nestes difratogramas indica a manutenção da estrutura lamelar após a inserção de butilamina e hexilamina. Pode-se afirmar que, o tempo de exposição do filme à amina (na forma gasosa) proporciona uma variação na estrutura do material, evidenciada através do aumento da distância interlamelar. Observa-se também que o tempo de reação influencia na cristalinidade do material. Uma evidência é o aparecimento de picos basais intensos e finos, principalmente quando se utiliza butilamina e hexilamina.

A partir dos difratogramas foi possível calcular o tamanho dos microcristalitos fazendo uso da equação de Scherrer: $L = (0,9 \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta)$. A tabela XI mostra o

espaçamento interlamelar (Δd) e o tamanho do microcristalito (L) calculados para o compósito TENH_4 antes e após a intercalação de butilamina e hexilamina.

Tabela XI: Espaçamento interlamelar e tamanho do cristalito após 48 horas de reação.

<i>Compósito</i>	<i>Δd (Å)</i>	<i>L (Å)</i>
TENH ₄	12,2	92
TNbut-48	14,6	661
TNhex-48	16,5	695

Baseando-se no fato de que cristalitos pequenos causam o alargamento dos picos de difração [74], quando se compara a largura do pico de difração (001) do TENH_4 antes da intercalação e após a inserção de alquilaminas pode-se notar que a presença deste composto orgânico promoveu um aumento significativo do microcristalito.

Vale salientar que o espaçamento basal lamelar (001) aumenta de 12,0 Å para 14,6 Å e 16,5 Å com o aumento da cadeia carbônica butil e hexilamina, respectivamente.

Levando em consideração o comprimento aproximado das moléculas de butilamina (6,1 Å) e hexilamina (9,4 Å) pode-se afirmar que, as espécies convidadas estão arranjadas perpendicularmente ao plano da lamela, com possibilidade de formação de camadas duplas, como observada no trabalho de Espina e colaboradores [116].

Nos difratogramas obtidos após a reação com octilamina (figura 44) nota-se também a ausência do pico basal (001) característico do compósito TENH_4 . Contudo,

observa-se a presença de novos picos pouco intensos. Neste caso, pode-se afirmar que o tempo de 48 horas não foi suficiente para que fosse obtido um material organizado intercalado com octilamina.

Figura 44: Difratomogramas de raios-X dos compósitos (a) TNoct-1, (b) TNoct-24 e (c) TNoct-48.

De acordo com os resultados obtidos, a inserção de n-alquilaminas na matriz de pentóxido de vanádio foi realizada com êxito, sem prejuízo na estrutura lamelar do óxido.

Como o objetivo destes estudos foi aumentar o espaço interlamelar através da inserção de aminas, e posteriormente retirá-las preservando a distância interlamelar, o compósito TNhex-48 foi submetido a tratamento térmico a uma temperatura de 170° C por 30 minutos.

Infelizmente, após este processo, obteve-se um difratograma de raios-X com ausência de picos de difração (não mostrado), ou seja, a deinservação das moléculas de

hexilamina proporcionou um colapso da estrutura anteriormente organizada, resultando em um material totalmente amorfo.

IV.5.c. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR da butilamina pura, do TENH₄, e dos compósitos obtidos após 1, 24 e 48 horas de reação são mostrados na figura 45. O espectro da figura 46 (a) apresenta bandas localizadas em 1401 cm⁻¹, 1460 cm⁻¹ e 1598 cm⁻¹ atribuídas à deformação angular da ligação C—N, ao estiramento assimétrico do grupo CH₃, e ao estiramento simétrico do grupo NH₂, respectivamente. Outras bandas são ainda observadas na região de 2900 cm⁻¹, atribuídas ao estiramento simétrico do grupo CH₃ [115, 117].

Estas bandas típicas da butilamina aparecem com pouca intensidade no espectro do compósito TNbut-1, porém com o decorrer da reação, tornam-se mais evidentes. Este fato indica que a inserção da butilamina é inserida gradativamente no compósito.

Figura 45: Espectros de FTIR de (a) butilamina, (b) TENH₄, (c) TNbut-1, (d) TNbut-24 e (e) TNbut-48.

Para uma melhor visualização das bandas presentes na região entre 500 cm⁻¹ e 1300 cm⁻¹, os mesmos espectros são mostrados na figura 46. Nesta figura observa-se também a ausência da banda característica do grupo vanadila localizada em 1009 cm⁻¹ (ν(V=O)) com concomitante aparecimento de duas bandas que não estavam presentes no espectro do composto TENH₄. A primeira localizada em 920 cm⁻¹ e a segunda em 635 cm⁻¹.

A banda em 920 cm⁻¹ pode ser uma evidência de que a molécula de amina está ligada, covalentemente, a matriz de V₂O₅. Neste caso a formação de uma nova ligação, entre os átomos de nitrogênio e vanádio, proporciona um deslocamento da banda atribuída à dupla ligação do grupo vanadila para valores de número de onda menores

[118]. Já a banda localizada em 635 cm^{-1} está relacionada com a deformação angular simétrica da ligação N—H [119].

O aparecimento destas novas bandas pode ser um indício de que há interações fortes entre as moléculas de butilamina e a matriz hospedeira (xerogel de pentóxido de vanádio). Resultados semelhantes foram observados nos estudos de Dasgupta e colaboradores [118]. Neste trabalho, a hexadecilamina (solução aquosa) foi utilizada como *template* na síntese de fosfato de vanádio mesoestruturado. Após a intercalação foi observada uma banda localizada em 940 cm^{-1} , que foi atribuída ao estiramento da do grupo vanadila ($\nu(\text{V}=\text{O})$) ligados covalentemente as moléculas de hexadecilamina.

Figura 46: Espectros de FTIR de (a) TENH_4 , (b) butilamina, (c) TNbut-1, (d) TNbut-24 e (e) TNbut-48 observados entre 500 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} .

Um comportamento similar é observado após a intercalação com hexilamina, mostrados nas figuras 47 e 48. Novamente observou-se a ausência da banda característica do grupo vanadila (1009 cm^{-1}), contudo a banda que pode ser atribuída a ligação $\text{O}=\text{V}-\text{N}$, localizada em 900 cm^{-1} , aparece com menor intensidade, quando comparada a banda observada no espectro do composto TNbut-48.

Figura 47: Espectros de FTIR de (a) hexilamina, (b) TENH₄, (c) TNhex-1, (d) TNhex-24 e (e) TNhex-48 observados entre 500 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} .

Figura 48: Espectros de FTIR de (a) hexilamina, (b) TENH₄, (c) TNhex-1, (d) TNhex-24 e (e) TNhex-48 observados entre 500 cm⁻¹ e 1300 cm⁻¹.

Finalmente, nos espectros obtidos após reação com octilamina, mostrados na figura 49, apesar da ausência da banda do grupo vanadila, não é possível notar a formação de novas bandas na região de 900 cm⁻¹, mesmo após 48 horas de reação.

Apesar da necessidade de estudos mais esclarecedores sobre este sistema, estes resultados preliminares apontam a possível ocorrência da formação de uma ligação química entre os átomos de vanádio e de nitrogênio. Esta ligação seria formada a partir de reação de alquilaminas, na fase de vapor, com o pentóxido de vanádio inserido na matriz de sílica. Neste caso, as moléculas de água presentes no domínio interlamelar (por interações fracas) estariam sendo substituídas por moléculas de alquilaminas, as quais se ligariam covalentemente ao vanádio.

Figura 49: Espectros de FTIR de (a) octilamina, (b) TENH₄, (c) TNoct-1, (d) TNoct-24 e (e) TNoct-48

A figura 50 mostra as moléculas de butilamina, que podem estar arranjadas perpendicularmente ao plano da lamela.

Figura 50: Estruturas propostas para os compostos intercalados com butilamina e hexilamina.

Porém, provavelmente o período de 48 horas não foi suficiente para que a reação de intercalação fosse completa. Segundo Espina e colaboradores [117] o tempo de equilíbrio da reação depende diretamente do comprimento da cadeia. Este tempo varia entre 3 dias para propilamina e 40 dias no caso de hexilamina.

IV.5.d. Isotermas de adsorção (Brunauer-Emmett-Teller (BET))

Após horas de intercalação com hexilamina, esta foi submetida à análise de BET. As isotermas de adsorção e dessorção destas amostras estão ilustradas na figura 51. Comparando-se as isotermas obtidas com os cinco tipos de isotermas de adsorção classificada por BDDT [120], observa-se que elas se enquadram nas isotermas do tipo II. Este tipo de isoterma é característica de materiais macroporosos, apresentando uma A.S.E. de $100,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Figura 51: Isotermas de adsorção e dessorção do composto TNhex-48.

A figura 52 mostra a extrapolação da curva obtido através do método-*t*. A partir desta curva pode-se afirmar que este material apresenta pequena quantidade de microporos, pois a extrapolação da linha tracejada passa pouco acima da origem (0,0).

Figura 52: Curvas obtidas pelo método-*t* da amostra TNhex-48.

A inserção de hexilamina alterou a morfologia do material, provocando uma diminuição acentuada na área superficial específica, a qual diminuiu de $324,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para $100,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, provavelmente devido ao aumento do tamanho dos poros.

IV.6. Os compósitos MTNH4 e MTNA

Partículas coloidais monodispersas que apresentam forma, tamanho e composição uniformes têm grande aplicação na área industrial incluindo pigmentos, fármacos, cromatografia, cerâmica, catálise, entre outros [121]. Além disso, a demanda por nanopartículas de sílica com alto grau de pureza tem sido alta devido ao aumento na produção industrial de alta tecnologia (na área de computação e biotecnologia) [122].

Kolbe foi o primeiro pesquisador a observar a formação de partículas esféricas de sílicas monodispersas a partir de reações de hidrólise e condensação do TEOS em uma mistura de álcool, água e amônia. Posteriormente, Stöber e Fink [123] iniciaram uma série de estudos sobre a influência da variação de alguns parâmetros da reação como: utilização de diferentes alcóxidos de silício, quantidade de água e solvente. Eles observaram que o solvente utilizado influenciava o tamanho das partículas formadas, pois a adição de metanol proporcionou a obtenção de partículas menores que as obtidas com butanol. Além disso, na ausência de amônia as partículas de sílica apresentavam formas irregulares ao invés de esféricas. Desde então, vários pesquisadores passaram a estudar este sistema, denominado método de Stöber, com o intuito de obter partículas esféricas cada vez mais uniformes no que diz respeito ao tamanho e forma além de apresentar alto grau de dispersão, além de elucidar o mecanismo físico e/ou químico da formação e crescimento das partículas [124, 125, 126]. Alguns estudos apontam que ocorre simplesmente uma adição de monômeros [127, 128], enquanto outros pesquisadores defendem o modelo de agregação controlada [129].

O modelo de adição de monômeros, propõe que a formação e o crescimento das partículas é governado pela equação cinética que descreve a equação química. Neste

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

O segundo modelo, proposto por Zukoski e colaboradores, propõe que os eventos de nucleação e crescimento são resultado de um mecanismo de agregação controlada de subpartículas de dimensões nanométricas produzidas lentamente durante o decorrer da reação e não por colisão com partículas maiores. Neste caso a etapa determinante é a de condensação e não de hidrólise [124]. Contudo, apesar de inúmeros estudos, ainda não há um consenso sobre o mecanismo de formação, crescimento e dispersão destas partículas.

Na última década, alguns pesquisadores obtiveram partículas esféricas de sílica em meio ácido, utilizando ácido acético [130], tartárico [131] e nítrico [132]. Posteriormente, Karmakar e colaboradores prepararam microesferas de sílica mediante a hidrólise de TEOS na presença de diversos ácidos (fortes e fracos) usando uma variação de pH entre 1,35 e 2,25. Os resultados indicaram que o processo de formação destas esferas independe da origem do contra-íon [133].

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

[134, 135]. Nestes estudos, as partículas esféricas são obtidas através da adição do precursor diretamente em água, na ausência de solvente. A agitação da mistura forma uma emulsão na qual a fase orgânica é dispersa em gotículas formando uma interface com a água, as quais tendem a desaparecerem após certo tempo (alguns segundos). A agitação facilita a ocorrência das reações de hidrólise e condensação que formam as esferas de sílica organomodificadas.

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

IV.6.a. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A imagem obtida com a matriz de sílica pura obtida apresentou a formação de partículas esféricas de sílica de dimensões variáveis, ou seja, puderam-se observar esferas pequenas, medindo cerca de $2\mu\text{m}$, até partículas bem maiores ($30\mu\text{m}$ aproximadamente), como mostrado na figura 53.

Figura 53: Imagem da matriz de sílica obtida com MTES.

Posteriormente, foram obtidas imagens do compósito MTNH₄, as quais são mostradas nas figuras 54 e 55. A imagem mostrada na figura 54 (a), mostra esferas similares às obtidas com a sílica pura, porém com pequenos fragmentos sobre sua superfície. Com o aumento da magnitude para 10.000 vezes (figura 52 (b)) nota-se que estas esferas estão recobertas, ou envolvidas por xerogel de pentóxido de vanádio.

Figura 54: Imagens do compósito MTNH₄.

A imagem ilustrada na figura 55 foi obtida com a mesma amostra do compósito MTNH₄, porém sua superfície foi levemente desbastada com uma lixa. Ao se observar esta figura é possível notar que, as esferas de sílicas estão totalmente envolvidas por xerogel de pentóxido de vanádio, porém provavelmente não há ligações químicas entre os dois óxidos inorgânicos, formando assim, duas fases distintas. Pode-se afirmar então que, ao contrário do observado com os compósitos TENH₄ e TENa, não houve a formação de um material com redes poliméricas interpenetradas, e sim uma separação de fases.

Figura 55: Imagens do compósito MTNH₄ com superfície desbastada.

As imagens obtidas com o compósito MTNa mostram que este apresenta a mesma morfologia do compósito MTNH₄ e são apresentadas nas figuras 56 e 57.

(a)

(b)

Figura 56: Imagens do compósito MTNa.

Figura 57: Imagens do compósito MTNa com superfície desbastada.

Medidas de EDX foram realizadas para ambos os compósitos, antes e após o desbaste da superfície e a quantidade de vanádio em relação ao silício (em porcentagem) é mostrada na tabela XII.

Tabela XII: Porcentagem de vanádio em relação ao silício.

<i>Compósito</i>	<i>Superfície</i>	<i>Interior</i>
	<i>% Silício - Vanádio</i>	<i>% Silício - Vanádio</i>
MTNH ₄	96 – 3	28 – 71
MTNa	95 – 4	27 – 72

A partir destes valores pode-se afirmar que os compósitos apresentam-se quase que totalmente recobertos por partículas de sílica, e a parte interna é composta principalmente pelo xerogel de V₂O₅, porém com uma quantidade significativa de óxido de silício.

IV.6.6. Análise termogravimétrica (TGA) acoplada a análise térmica diferencial (DTA)

As curvas de TG-DTA de ambos os compósitos obtidos com MTES apresentaram-se similares, com discretas variações de perda de massa. Devido a este fato apenas uma figura das curvas de TG-DTA está mostrada na figura 58.

Nesta curva, nota-se que a perda de massa em três faixas de temperaturas. A primeira perda ocorre até a 100°C e está relacionada com remoção de moléculas de água fracamente ligada, além do álcool, resultando em uma redução de 3% do peso total do material. A segunda etapa de perda de massa e os picos exotérmicos observados em 250°C podem ser atribuídos à remoção dos grupos O-C₂H₅, correspondente a 4% da massa total e continua até a temperatura de 600 °C, atribuída à remoção dos grupamentos -CH₃, ou ainda à polimerização de grupos silanóis residuais no gel [136]. Vale salientar que, a perda de massa apresentada até a temperatura de 600 °C foi de 12%, em relação à massa inicial para ambos os compósitos obtidos com MTES. Esta quantidade é inferior ao observado na curva de TGA obtidas com os compósitos TENH₄ e TENa, os quais apresentaram uma diminuição de massa de 25%. Deste valor total, cerca de 17% de perda foi observada até a temperatura de 120 °C, relacionada à saída de moléculas de água. Este fato está, possivelmente, relacionado com o caráter hidrofóbico dos compósitos MTNH₄ e MTNa devido à presença dos grupamentos -CH₃ na superfície da sílica, como reportado por Rao e colaboradores [137].

Figura 58: Curvas de análise termogravimétrica e térmica diferencial do composto MTNH₄.

IV.6.d. Difração de raios-X no pó (PXRD)

Os difratogramas de raios-X dos compostos obtidos com MTES são mostrados na figura 57. O difratograma obtido com o composto MTNH₄ apresenta os picos basais (001) e (002) característicos do xerogel de V₂O₅, localizados em $2\theta = 6,5^\circ$ e $13,1^\circ$, respectivamente, caracterizando uma distância interlamelar de 13,6 Å. No difratograma obtido com o composto MTNa observa-se os mesmos picos acima mencionados, contudo há um discreto deslocamento para valores de 2θ menores (cerca de $0,5^\circ$). Neste caso a distância interlamelar observada foi de 14,9 Å.

Figura 59: Difratomogramas de raios-X no pó de (a), MTNH_4 e (b) MTNa .

Em ambos os difratogramas, há também um pico localizado em $2\theta = 10,6^\circ$ característico de sílica obtida com este precursor, pois a presença de grupos metila na superfície da sílica, confere a rede polimérica um certo grau de organização entre os planos [138], como apresentado anteriormente (figura 16.). Segundo Wada e colaboradores esta organização ocorre devido ao arranjo de unidades tetracoordenadas do silício como ilustrado na figura 60.

Figura 60: (a) Modelo proposto para o arranjo dos anéis de siloxano, (b) e (c) Arranjo espacial das unidades formadas a partir de MTES [141].

Provavelmente, o aumento no valor da Δd observado para os compósitos em relação ao obtido com xerogel de pentóxido de vanádio puro é uma evidência da substituição das moléculas de água interlamelares por moléculas do álcool.

O aparecimento de picos pouco definidos nos difratogramas pode ser um resultado do mecanismo da catálise básica, isto é, a reação envolve a substituição nucleofílica que conduz a formação de uma rede polimérica densa, porém com alta porosidade. Além disso, a sílica obtida é altamente ramificada e a interconecção das partículas é pequena. Outro fator que pode influenciar na diminuição da cristalinidade é

a contração do material durante o processo de secagem, favorecendo a deformação da estrutura lamelar do xerogel do V_2O_5 .

IV.6.e. Espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR)

Nos espectros obtidos com os compósitos preparados com MTES, mostrados nas figuras 61 e 62, além das bandas já mencionadas atribuídas a matriz de sílica e ao pentóxido de vanádio, observa-se também as bandas localizadas em 780 cm^{-1} e 1275 cm^{-1} atribuídas ao estiramento vibracional e angular da ligação C-H, respectivamente. A banda larga localizada entre 1000 cm^{-1} e 1150 cm^{-1} , pode ser atribuída tanto ao estiramento assimétrico da sílica (Si-O-Si) como também ao estiramento dos grupos vanadila (V=O).

A diminuição da quantidade de água, através de aquecimento, proporcionou uma redução na intensidade das bandas relacionadas aos modos vibracionais dos grupos silanóis, localizadas em torno de 900 cm^{-1} , principalmente após aquecimento a 600°C . As bandas atribuídas aos modos vibracionais do grupo metila também não foram mais observadas no espectro obtido após esta temperatura.

Contudo, nestes espectros, em nenhum momento foi possível notar a presença de bandas na região próxima de 950 cm^{-1} , marcada com linha contínua nas figuras 59 e 60, que poderiam ser atribuídas às ligações V-O-Si.

Figura 61: Espectros na região do infravermelho de MTNH₄.

Figura 62: Espectros na região do infravermelho de MTNa.

IV.6.f. Voltametria Cíclica (VC)

O comportamento eletroquímico destes compósitos foi avaliado por voltametria cíclica, sendo que o compósito MTNH₄ exibe um par de picos entre os potenciais - 0,50V a +1,00V (ECS), em solução 0,1 M LiClO₄ em acetonitrila (figura 63). Estes picos podem ser atribuídos ao par redox de V^V/V^{IV} com concomitante inserção dos íons do lítio a fim manter a eletroneutralidade interlamelar. Neste material também se notou a propriedade eletrocromica similares às do compósito TENH₄, (laranja/V^V (1.0V), verde/V^V/V^{IV} (0.2V), azul/V^{IV} (-0.5V)).

A estabilidade eletroquímica do compósito foi avaliada a partir de vários ciclos redox sucessivos (figura 63). Neste caso observa-se que, a cada ciclo, os picos anódicos e catódicos foram gradualmente deslocados para potenciais mais negativos, este deslocamento foi próximo de 0,1 V entre o 1º e o 40º ciclos, porém se verificou variação na intensidade dos picos.

O deslocamento dos pares redox para potenciais mais negativos, sugere que o sistema se torna menos reversível a cada ciclo. Neste caso, após 50 ciclos voltamétricos nota-se que o decréscimo na carga total observada foi de 23,5%, este fato pode estar associado à produção de fases cristalinas estáveis Li_xV₂O₅, tornando mais difícil à liberação dos íons lítio para a solução do eletrólito suporte.

Figura 63: Voltamogramas cíclicos do compósito MTNH₄ (1^o, 10^o, 20^o, 30^o e 40^o ciclos).

Foi estudado também o comportamento eletroquímico do material variando-se o cátion metálico a ser intercalado no material e os voltamogramas obtidos são mostrados na figura 64. Neste caso foram utilizados o perclorato de sódio e o perclorato de tetraetilamônio, além do perclorato de lítio. Estes sais foram escolhidos devido à variação do tamanho do cátion, pois, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. A utilização de solução de NaClO₄ como eletrólito suporte provocou uma diminuição da intensidade dos picos de oxidação e redução, seguido de um pequeno deslocamento destes picos para potenciais inferiores.

Figura 64: Voltamogramas cíclicos do composto MTNH₄ em: perclorato de lítio 0,1 mol·L⁻¹; perclorato de sódio 0,1 mol·L⁻¹ e perclorato tetrabutilamônio 0,1 mol·L⁻¹.

Estas variações sugerem uma maior dificuldade de inserção/desinserção dos cátions Na⁺ quando comparado à inserção/desinserção dos cátions Li⁺, provavelmente provocada pelo aumento do tamanho do íon. No caso da utilização do tetraetilamônio como eletrólito suporte, o observa-se uma grande variação no perfil do voltamograma cíclico, evidenciado pela ausência do par de picos redox.

Apesar da resposta eletroquímica dos compostos do xerogel de TENH₄ e MTNH₄ serem diferentes do composto V₂O₅-SiO₂ obtidos por catálise ácida [139], a estabilidade eletroquímica observada após diversos ciclos consecutivos é atrativa e este pode ser útil como cátodo para a bateria recarregável de lítio.

Por outro lado, o composto MTNa não apresentou resposta eletroquímica importante e o voltamograma obtido com este material está mostrado na figura 65.

Figura 65: Voltamograma cíclico do compósito MTNa.

A partir dos estudos realizados com estes compósitos pode-se afirmar que, a utilização de um precursor de sílica organicamente modificado, induz a obtenção de um compósito com uma morfologia diferente do material obtido com TEOS. Neste material observa-se claramente uma separação entre as fases da sílica e do V_2O_5 , como mostrados nas imagens de MEV. Apesar deste fato, as características estruturais e eletroquímicas do xerogel de V_2O_5 são preservadas após a formação do xerogel.

V. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A partir dos estudos realizados durante este trabalho, pode-se afirmar que os materiais multicomponentes foram obtidos por uma rota sintética simples empregando processo sol-gel mediante catálise básica. Este método mostrou-se eficiente na imobilização do xerogel de pentóxido de vanádio na matriz de sílica, utilizando TEOS como precursor, sem prejuízo da estrutura lamelar. Além disso, uso do NH_4OH como catalisador proporcionou a obtenção de um material com um comportamento eletroquímico similar ao V_2O_5 . A presença da matriz de sílica proporciona uma melhor estabilidade eletroquímica, principalmente em relação a eletroinserção de lítio na matriz do óxido, com um pequeno decréscimo na carga total durante vários ciclos redox.

Outro fator a ser considerado foi o bom resultado catalítico do TENH_4 , apresentado um rendimento de 26% na oxidação do cicloocteno e 83% na oxidação do estireno. Estes resultados foram obtidos com o material seco à temperatura ambiente, o qual apresentou uma área superficial próxima de $325\text{m}^2/\text{g}$. Após a calcinação não foram observados bons resultados catalíticos, fato que pode estar diretamente relacionado com a diminuição acentuada da área superficial (cerca de $46\text{ m}^2/\text{g}$). Neste caso, o material obtido é constituído, provavelmente, por redes poliméricas interpenetradas de vanádio e sílica, as quais podem estar ligadas entre si ($\text{Si}-\text{O}-\text{V}$), porém não foi possível identificá-las em nossos estudos.

A intercalação de aminas no xerogel de TENH_4 proporcionou um aumento tanto no espaçamento interlamelar como na cristalinidade do material. Contudo, a deinserção das aminas promoveu um colapso da estrutura lamelar do compósito e, conseqüentemente, promoveu decréscimo significativo de área superficial específica ($100,0\text{ m}^2/\text{g}$).

O material obtido com a utilização de MTES como precursor de sílica, também apresentou uma estrutura organizada, indicando a preservação da estrutura lamelar do xerogel de V_2O_5 . Além disso, o compósito apresentou resposta eletroquímica similar ao xerogel de pentóxido de vanádio.

Contudo, ao contrário dos compósitos obtidos com TEOS, o emprego do MTES proporcionou a formação de um compósito com duas fases bem distintas. Houve a formação de partículas esféricas de sílica que são envolvidas pelo xerogel de pentóxido de vanádio. Neste caso, a formação de ligações Si—O—V é pouco provável.

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

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

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

VI. BIBLIOGRAFIA

- 1 - Greenwood N.N., Earnshaw A., *Chemistry of the elements*, Boston:Oxford, 2^a ed., **1997**.
- 2 - Weckhuysen B. M., Keller D. E., *Catal. Today*, **2003**, 78, 25.
- 3 - *Inorganic Chemistry Concepts, Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Pope M.T., vol. 8, Springer: Berlin, **1983**.
- 4 - *Rocks and minerals*, Pough F.H., Boston: Houghton Mifflin Company, 4^a ed., **1988**.
- 5 - Concepción P., Botella P., López Nieto J.M., *Appl. Catal. A Gen.*, **2004**, 278(1), 45.
- 6 - Rulkens R., Tilley D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 9959.
- 7 - Oliveira H.P., Graeff C.F.O., Rosolen J.M., *Mater. Res.Bull.*, **1999**, 34, 1891.
- 8 - Livage J., *Chem. Mater.*, **1991**, 3, 578.
- 9 - Curran M.D., Gredis T.E., Stiegman A.E., *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 1120.
- 10 - Zakharova G. S., Volkov V. L., *Russ. Chem. Rev.*, **2003**, 72(4) 311.
- 11 - Baddour R., Pereira-Ramos J. P., Messina R., Perichon J., *J. Eletrochem. Soc.*, **1991**, 314, 81.
- 12 - Zakharova G. S., Volkov V. L., *Russ. Chem. Rev.*, **2003**, 72(4), 311.
- 13 - Wang H.C., Yi X.J., Lai J.J., Li Y., *Chin. Phys. Lett*, **2005**, 22(7), 1746.
- 14 - Xu G., Jin P., Tazawa M., Yoshimura K., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2004, 83(1), 29.
- 15 - Maranhão S. L. A., Torresi R. M., *Quim. Nova*, **1998**, 21(3), 284.
- 16 - Livage J., *Solid State Ionics*, **1996**, 86-88, 935.
- 17 - Malta M., Louarn G., Erriren N., Torresi R.M., *J. Power Source*, **2006**, 156 (2), 533.
- 18 - Chen X., Sun X., Li Y., *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4524.

- 19 - Livage J., Chandrappa G. T., Steunou N., Cassaignon S., Bauvais C., *Catal. Today* **2003**, 78, 85.
- 20 - Doble A., Ngala K., Yang S. F., Zavalij P. Y., Whittingham M. S., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 4382.
- 21 - Haber, J., Witko, M., Tokarz, R., *Appl. Catal A-Gen.*, 157, 3, **1997**.
- 22 - *Insights into Especiality Inorganic Chemicals*, Royal Society Chemistry: Cambridge, **1995**
- 23 - *Heterogenous Catalysis: Principles and Applications*, G.C. Bond, Oxford:New York, **1987**.
- 24 - *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*, Marcel Dekker: New York, **1996**.
- 25 - Wachs I.E., *Catal. Today*, **2005**, 100 (1-2), 79.
- 26 - Rodella C. B., Nunes L. A. O., Saeki M. J., Padilla P. M., Florentino A. O., *Quim. Nova*, **2002**, 25(2), 209.
- 27 - *Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry*, Iler, R.K., John Wiley & Sons: NewYork, **1979**.
- 28 - Bond G. C., *Appl. Catal. A*, **1997**, 157, 91.
- 29 - Wachs I. E., Briand N. E., Jenhg J-M., Burcham L., Gao X., *Catal. Today*, **2000**, 57, 323.
- 30 - *Handbook of Chemical Technology and Pollution Control*, Hocking M.B., Academic Press, **1998**.
- 31 - *Insights into speciality inorganic chemicals*, Thompson D., Royal of Society Chemistry, **1995**.

- 32 - Chary K.V.R., Kishan G., Kuma C.P., Sagar G.V., *Appl. Catal. A-Gen.*, **2003**, 246, 335.
- 33 - Concepción P., Navarro M. T., Blasco T., Nieto J. M. L., Panzacchi B., Rey F., *Catal. Today*, **2004**, 96, 179.
- 34 - Gervasinia A., Carnitia P., Keränenb J., Niinisto L., Aurouxb A., *Catal. Today*, **2004**, 96, 187.
- 35 - Enache D., Bordes-Richard E., Ensueque A., Bonzon-Verduraz F., *Appl. Catal. A-Gen.*, **2004**, 278, 93.
- 36 - Shimamura T., Okumura K., Nakagawa K., Ando T., Ikenga N., Suzuki T., *J. Molec. Catal. A Chem.*, **2004**, 211, 97.
- 37 - Bruyere V. I. E., Rodenas L. A. G., Morando P. J., Blesa M. A., *Dalton Trans.* **2001**, 3593.
- 38 - Van der Voort P., Baltes M., Vansant E. F., *Catal. Today* , **2001**, 68, 119.
- 39 - Santacesaria E., Cozzolino M., Serio M., Venecia., Tesser R., *Appl. Catal. A Gen.*, **2004**, 270, 177.
- 40 - Harber J., Koslowska A., *J. Catal.* **1986**, 102, 52.
- 41 - Kandi H., Yoshikawa T., Sone T., Nishimura Y., *React.Kinet.Catal.Lett.*, **2002**, 75(2), 213.
- 42 - Inumaru K., Misono M., Okuhara T. , *Appl. Catal. A Gen.*, **1997**, 149, 133.
- 43 - Baltes M., Kytokivi A., Weckuysen B.M., Schoonheydt R.A., Van der Voort P., Vansant E.F., *J.Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 6211.
- 44 - Chary K.V.R., Kishan G., Kumar C.P., Sagar G.V., *Appl. Cat. A Gen.*, **2003**, 246 , 335.

- 45 - Martínez-Huerta, Gao X., Tian H., Wachs I.E., Fierro J.L.G., Bañares M.A., *Catal. Today*, **2006**, *118*, 279.
- 46 - Allcock H.R., *Science*, **1992**, *255*, 1106.
- 47 - G.M. Whitesides, J.P. Mathias, C.T. Seto, *Science*, **1991**, *254*, 1312.
- 48 - A. Ghosh, D. Chakravorty, *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, *59*(7), 855.
- 49 - Livage J., *Solid State Ionics*, 86-88, **(1996)**, 935
- 50 - Rulkens R., Male J.L., Terry Olthof B., Bell A.T., Iglesia E., Tilley D., *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 2966.
- 51 - Rulkens R., Tilley D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 9959.
- ⁵² - *Sol-gel science – The physics and chemistry of sol-gel processing*, Brinker C.J., Scherer G.W., Academic Press: California, **1990**.
- 53 - Hench, L.L., West, J.K., *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 33.
- 54 - Dutoit, D.C.M., Schneider, M., Fabrizioli, P., Baiker, A., *Chem. Mater.*, **8**, 734, **1996**.
- 55 - Gonzalez, R.D., Lopez, T., Gomez, R., *Catal. Today*, **35**, 293, **1997**.
- 56 - Schneider, M., Maciejewski, M., Tschudin, S., Wokaun, A., Baiker, A., *Journal Catal.*, **149**, 326, **1994**.
- 57 - Pierre A.C., Pajonk G.M., *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 4243
- 58 - Miller J.B., Ko E. I., *Catal. Today*, **1997**, *35*, 279.
- 59 - Curran M.D., Stiegman A.E., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 8338.
- 60 - Wang C-B., Herman R.G., Shi C., Sun Q., Roberts J.E., *Appl. Catal. A Gen.*, **2003**, *247*, 321.
- 61 - Keltt U., Fricke J., *J. Non-Cryst. Solids*, **1998**, *225*, 188.

- ⁶² - Murgia V., Torres E.M.F., Gottifredi J.C., Sham E.L., *Appl. Cat. A Gen.*, **2006**, 312, 134.
- 63 - Curran M.D., Gredis T.E., Stiegman A.E, Plett G.A., *Chem.Mater.*, **1999**, 11, 1120.
- 64 - Baiker A., Dollenmeier P., Glinski M., Reller A., Sharma V.K., *J. Catal.*, **1998**, 111, 273.
- 65 - Wang C. -B., Deo G., Wachs I.E., *J. Catal*, **1998**, 178, 640.
- 66 - Curran M.D., Pooré D.D., Stiegman A.E., *Chem. Mater*, **1998**, 10, 3156
- 67 - *Polímeros como Materiais de Engenharia*, Eloisa Biasotto Mano, Edgard Blücher: São Paulo, **2003**.
- 68 - Tsumura M., Ando K., KotaniJ., HiraishiM., Iwahara T., *Macromolecules*, **1998**, 31, 2716.
- 69 - Ogoshi T., Itoh H., Kim K-M., Chujo Y., *Macromolecules*, **2002**, 35, 334.
- 70 - Jackson C.L., Bauer BJ., nakatani A.I., Barnes J.D., *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 727.
- 71 - *Polymer Blends – Processing, Morphology and Properties*, Plenum Press: New York, **1979**.
- 72 - Bonilla G., Martínez M., Mendonza A.M., Widmaier J-M., *Eur. Polim. Journal.*, **2006**, 42, 2977.
- 73 - Gharbi N., Sanchez C., Livage J., Lemerle J., Néjem L., Lefebvre J., *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 7.
- 74 - *X- Ray Diffraction Procedures* Klug H. P., Alexander L. E., , 2a Edição, John Wiley & Sons, **1974**.
- 75 - *Wild State Chemistry and its applications*, John Wiley & Sons: Chichester, 1987.
- 76 - Livage J., *Solid State Ionics*, **1996**, 86-88, 935.
- 77 - Oka Y., Yao T., Yamamoto N., *Mat. Res. Bull.*, **1992**, 27, 669.

- 78 - Giorgetti M., Passerini S., Smyrl W. H., *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1514.
- 79 - Petkov V., Pantelis N.T., Bozin E.M., Billinge S., Vogt T., Kanatzidis M.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 10157.
- 80 - Oliveira H.P., Graeff C.F.O., Rosolen J.M., *Mater. Res. Bull.*, **1999**, 34, 1891
- 81 - Repelin Y., Husson E., Abello L., Lucazeau G., *Spectrochim. Acta*, **1985**, A 41, 993.
- 82 - Pierre A.C., Pajonk G.M., *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 4243.
- 83 - Rao A. V., Kalesh R. R., Amalnerkar D. P., Seth T., *J. Porous Mater.*, **2003**, 10, 23.
- 84 - Alfaya A. A. S., Kubota L. T., *Quim. Nova*, **2002**, 25 (5), 835.
- 85 - Gallardo J., Galliano P., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2000**, 19, 393.
- 86 - Brinker, C. J.; Keefer, K. D.; Schaefer, D. W.; Ashley, C. S. *J. Non-Cryst. Solids*, **1982**, 48, 47.
- 87 - Nassar E.J., Massaddeq Y., Ribeiro S.J.L., *Quim. Nova*, **2002**, 25(1), 27.
- 88 - Buckley, A. M.; Greenblatt, M.; *J. Chem. Educ.*, **1994**, 71, 599
- 89 - Brinker C.J., Scherer G.W., *J. Non-Cryst. Solids*, **1985**, 70, 301.
- 90 - Rulkens R., Male J.L., Terry K.W., Olthof B., Khodakov A., Bell A.T., Iglesia H., Tilley T.D., *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 2966.
- 91 - Zhang Z., Tanigami Y., Terai R., Wakabayashi, *J. Non-Cryst. Solids*, **1995**, 189, 212.
- 92 - Brinker C.J., Keefer K.D., Schaefer D.W., Assink R.A., Kay B.D., Ashley C.S., *J. Non-Cryst. Solids*, **1984**, 63, 45.
- 93 - Lampert C.M., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1984**, 11, 1.
- 94 - Wangu Z., Chen J., Hu X., *Thin Solid Films*, **2000**, 375, 238.

- 95 - Bullo J., Gallais O., Gauthier M., Livage J., *Appl Phys. Lett.*, **1980**, 36, 986.
- 96 - Dutoit D.C.M., Schneider M., Fabrizioli P., Baiker A., *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 734.
- 97 - Sanchez C., Livage J. e Lucazeau G., *J. Raman Spect.*, **1982**, 12 (1), 68 .
- 98 - Abello L., Lucazeau G., *J. Chim. Phys.*, **1984**, 81 (9), 539.
- 99 - Gharbi N., Sanchez C., Livage J., Lemerle J., Néjem L., Lefebvre J., *Inorg. Chem.*, **1982**, 212, 758.
- 100 - Morey M., Davidson A., Eckert H., Stucky G., *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 486.
- 101 - Livage J., *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 178–180, 999.
- 102 - Babonneau F., Barboux P., Josien F.A., Livage J., *J. Chim. Phys.*, **1985**, 82, 761.
- 103 - Barbosa G.N., Oliveira H.P., *J. Non-Cryst. Solids*, **2006**, 352, 3009
- 104 - Farcy J., Maingot S., Pereira-Ramos, Baffier N., *Solid State Ionics*, **1997**, 99, 61.
- 105 - Soudan P., Pereira-ramos J.P., Farcy J., Grégoire G., Baffier N., *Solid State Ionics*, **2000**, 135, 291.
- 106 - Barbosa G.N., Lassali T.A.F., Oliveira H.P., *Solid State Ionics*, **2004**, 169, 15.
- 107 - Gregg S.J., Sing K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, **1982**.
- 108 - Hulea V., Dumitriu E., *Appl. Catal. A Gen.*, **2004**, 277, 99.
- 109 - Meunier B., *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 129.
- 110 Mandelli D., Vliet M. C. A., Arnold U., Sheldon R. A., Schuchardt U., *J. Molec. Catal. A Chem.*, **2001**, 168, 165.
- 111 - Neumann R., Leavin-Elad M., *Appl. Catal. A-Gen.* **1995**, 122, 85.
- 112 - Alves Figueiredo M., Faria A. L., Das Dores Assis M., Oliveira H.P., *J. Non-Cryst. Solids*, **2005**, 351, 3624.

- 113 - Farias R. F., Arnold U., Schuchardt U., Jannini M. J. D. M., Airoidi C., *J. Phys. Chem. Solids*, **2003**, 64, 2385.
- 114 - Kanatzidis M.G., Wu C.G., Marcy H.O., Kannewurf C.R., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4139.
- 115 - Cheng, S., Hwang H.e Maciel G. E., *J. Mol. Struct.* **1998**, 470, 135.
- 116 - Espina A, Trobajo C., Khainakov S. A., Garcia J. R., Bortun A. I., *Dalton Trans.*, **2001**, 753.
- 117 - Nakato T., Furumi Y., Terao N., Okuhara T., *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 737.
- 118 - Dasgupta S., Agarwal M, Datta A., *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 162.
- 119 - *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press: London, 3^a ed., **1990**.
- 120 - Brunauer S., Deming L.S., Deming W.S., Teller E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1940**, 62, 1723.
- 121 - Zhang J.H., Zhan P., Wang Z.L., Zhang W.Y., Ming N.B., *Mater. Res. Soc.*, **2003**, 18(3), 649.
- 122 - Green D.L., Lin J.S., Lam Yui-Fai, Hu M.Z.-C., Schaefer D. W., Harris M.T., *J. Colloid and Interf. Sci.*, **2003**, 266, 346.
- 123 - Stöber W., Fink A., *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, 26, 62.
- 124 - Van Helden A.K., Jansen J.W., V rij A., *J. Colloid Interf. Sci.*, **1981**, 81, 354.
- 125 - Bogush G.H., Zukoski C.F., *J. Colloid Interf. Sci.*, **1990**, 142, 19.
- 126 - Okudera H., Hozumi A., *Thin Solid Films*, **2003**, 434, 62.
- 127 - Matsoukas T., Gulari E., *J. Colloid Interf. Sci.*, **1989**, 132, 13.
- 128 - Matsoukas T., Gulari E., *J. Colloid Interf. Sci.*, **1991**, 145, 557.
- 129 - Bogush G.H., Zukoski V., *J. Colloid Interf. Sci.*, **1991**, 142, 19.

- 130 - Karmakar B., De G., Kundu D., Ganguli D., *J. Non-Cryst. Solids*, **1991**, 135, 29.
- 131 - Izutsu H., Mizukami F., Nair P.K., Kiyozumi Y., Maeda K., *J. Mater. Chem.*, **1997**, 767.
- 132 - Kawaguchi T., Ono K., *J. Non-Cryst. Solids*, **1990**, 121, 383.
- 133 - Karmakar B., De G., Ganguli D., *J. Non-Cryst. Solids*, **2000**, 272, 119.
- 134 - Arkhireeva A., Hay J.N., *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 3122.
- 135 - Choi J.Y., Kim C.H., Kim D.K., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**, 1184
- 136 - Zhang Z., Tanigmi Y., Terai R., Wakabayashi H., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1995**, 198, 212.
- 137 - Rao A.V., Kulkarni M.M., Amalnerkar D.P., Seth T., *J. Non-Cryst. Solids*, **2003**, 330, 187.
- 138 - Wada M., Kamiya K., Nasu H., *Phys. Chem. Glasses*, **1992**, 33(2), 56.
- 139 - Barbosa G. N., Brunello C.A., Graeff C.F.O., Oliveira H. P., *J. Solid State Chem.*, **2003**, 177, 960.