

Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Química  
Departamento de Química Inorgânica



**“Oclusão de pares iônicos em espaços interlamelares como  
ferramenta para formação de híbridos luminescentes baseados em  
 $V_2O_5$  e  $MoO_3$ ”**

Dissertação apresentada ao  
Instituto de Química da  
Universidade Estadual de Campinas  
como parte das exigências para a  
obtenção do título de Mestre em  
Química Inorgânica.

**Aluno: Fernando Júnior Quites**  
**Orientadora: Heloise de Oliveira Pastore**

**Campinas, Fevereiro de 2010**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE  
QUÍMICA DA UNICAMP**

Q48o	<p>Qites, Fernando Júnior. Oclusão de pares iônicos em espaços interlamelares como ferramenta para formação de híbridos luminescentes baseados em V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e MoO<sub>3</sub> / Fernando Júnior Qites. -- Campinas, SP: [s.n], 2010.</p> <p style="text-align: center;">Orientadora: Heloise de Oliveira Pastore.</p> <p style="text-align: center;">Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p style="text-align: center;">1. Óxidos metálicos. 2. Intercalação. 3. Troca iônica. 4. Luminescência. I. Pastore, Heloise de Oliveira. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
------	---

**Título em inglês:** Interlayer occlusion of ion pairs as tool for the production of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- and MoO<sub>3</sub>-based luminescent materials

**Palavras-chaves em inglês:** Metal oxides, Intercalation, Ion exchange, Luminescence

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Titulação:** Mestre em Química na área de Química Inorgânica

**Banca examinadora:** Heloise de Oliveira Pastore (orientadora), Fernando Aparecido Sígoli (IQ-UNICAMP), Herenilton Paulino Oliveira (FCCLRP-USP)

**Data de defesa:** 24/02/2010

“A jornada que percorremos é a que nos traz a felicidade. Não o destino final...”

## Agradecimentos

A preparação e o desenvolvimento desta dissertação não poderiam ser realizados sem a contribuição de inúmeras pessoas, às quais eu gostaria de agradecer:

Primeiramente aos meus pais Fernando e Aparecida, por terem sempre me ensinado a percorrer o caminho certo, diante de tantas dificuldades que a vida já nos ofereceu e também por nunca terem poupados esforços para que eu pudesse chegar até aqui;

À professora e minha orientadora, Heloise de Oliveira Pastore, um agradecimento especial pela orientação, confiança, dedicação, discussões e oportunidades;

Ao professor Leonardo Marchese e ao seu grupo de pesquisa (Chiara, Giorgio, Danielle e Fabio) por terem me acolhido em um estágio durante três meses e me ajudado a concluir parte desta dissertação;

À minha irmã Nayara e ao André Varella pela compreensão, carinho e ajuda durante a realização deste trabalho;

Aos meus amigos de laboratório, com os quais aprendi lições que vou levar para o resto da minha vida: Guilherme, Érica, Jean, Mendelsson, Ricardo, Hipássia, Mathias, Milena, Ericson e Fábio.

Aos meus novos amigos que fiz durante a minha estadia em Campinas, em especial: Leonardo, Luiz, Marcelo, Rafael, André, Alane.

Aos técnicos e funcionários do Instituto de Química (IQ-Unicamp) em especial à Raquel, Bel, Rita, Cláudia e Priscila.

Aos professores Fernando Aparecido Sigoli e Tereza Atvars, pela ajuda e interpretação dos espectros de fluorescência molecular;

Ao projeto NANOLED - União Européia e a Região do Piemonte (Alessandria-Itália) pela bolsa concedida durante meu estágio no exterior;

Ao CNPq pela bolsa concedida;

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

# Currículo

---

## 1. Dados pessoais

---

Nome: Fernando Júnior Quites  
Idade: 26 anos - 16/08/1983  
Estados civil: Solteiro  
Endereço: Rua Saldanha Marinho, 615 – Apto 113  
CEP: 13013-080 – Centro – Campinas – SP  
E-mail: nandoop2004@yahoo.com.br; fquites@iqm.unicamp.br

## 2. Formação Acadêmica (Graduação e Pós-Graduação)

---

2008 – 2009: Mestrado em Química Inorgânica, Instituto de Química (IQ), UNICAMP, São Paulo, em andamento, com bolsa de estudos CNPq.  
Início: março de 2008  
Término: fevereiro de 2010  
Palavras-chave: Óxidos metálicos, intercalação, polieletrólitos e luminescência.  
Dissertação: “Oclusão de pares iônicos em espaços interlamelares como ferramenta para formação de híbridos luminescentes baseados em  $V_2O_5$  e  $MoO_3$ ”  
Orientador: Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore.

2004 – 2007: Graduação em Química Industrial  
Universidade Federal de Ouro Preto  
UFOP – Ouro Preto/MG.  
Início: fevereiro de 2004  
Término: dezembro de 2007

## 3. Produção científica

---

### 3.1. Iniciação científica

- ✓ Iniciação Científica em Química Ambiental, Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Ouro Preto, Minas Gerais. Projeto desenvolvido: Modificação química do bagaço de cana de açúcar e da celulose Whatman. Produção de novos materiais com diferentes metodologias. Uso destes materiais na adsorção de metais Cu(II), Pb(II) e Cd(II) em solução aquosa.

Orientador: Laurent Frédéric Gil  
Agência financiadora: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).  
Período: Fevereiro de 2007 a Janeiro de 2008  
Palavras-chave: modificação química, adsorção, metais pesados.

- ✓ Iniciação Científica em Química Ambiental, Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Ouro Preto, Minas Gerais. Projeto desenvolvido (continuação do projeto anterior): Modificação química do bagaço de casa usando ácido etilenodiaminotetraacético. Uso deste material na adsorção de metais pesados em solução aquosa.  
Orientador: Laurent Frédéric Gil  
Agência financiadora: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).  
Período: Fevereiro de 2006 a Janeiro de 2007  
Palavras-chave: modificação química, adsorção, metais pesados.
- ✓ Iniciação Científica em Química Ambiental, Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Ouro Preto, Minas Gerais. Projeto desenvolvido: Modificação química do bagaço de casa usando ácido etilenodiaminotetraacético. Uso deste material na adsorção de metais pesados em solução aquosa.  
Orientador: Laurent Frédéric Gil  
Agência financiadora: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).  
Período: Fevereiro de 2005 a Janeiro de 2006  
Palavras-chave: modificação química, adsorção, metais pesados.

### 3.2. Resumo dos trabalhos científicos apresentados em congresso

- ✓ Intercalation of polyelectrolytes into lamellar vanadium pentoxide  
Autores: Fernando J. Quites e Heloise de Oliveira Pastore  
11th International Conference on Advanced Materials, Rio de Janeiro, Brazil.  
Forma de apresentação: Painel  
Período da apresentação: 20 a 25 de setembro de 2009.
- ✓ Synthesis and Characterization of VO<sub>2</sub> nanocrystalline  
Autores: Fernando J. Quites e Heloise de Oliveira Pastore  
11th International Conference on Advanced Materials, Rio de Janeiro, Brazil.  
Forma de apresentação: Painel  
Período da apresentação: 20 a 25 de setembro de 2009.
- ✓ Síntese e Caracterização do nanocompósito [PDDA]<sub>0.42</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
Autores: Fernando J. Quites e Heloise de Oliveira Pastore  
32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza-CE, Brasil.  
Forma de apresentação: Painel

Período da apresentação: 30 de Maio a 02 de Junho de 2009

Estudo da adsorção de composto orgânico utilizando a torta de pinhão residual de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) proveniente da produção de biodiesel.

Autores: João H. Lopez, Fernando J. Quites, Z. M. Magriotis.

32<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza-CE, Brasil.

Forma de apresentação: Painel

Período da apresentação: 30 de Maio a 02 de Junho de 2009

- ✓ Modificação química do bagaço de cana de açúcar e da celulose Whatman. Produção de novos materiais com diferentes metodologias. Uso destes materiais na adsorção de metais Cu(II), Pb(II) e Cd(II) em solução aquosa. XV Seminário de Iniciação Científica da UFOP, Ouro Preto-MG, Brasil. Autores: Fernando J. Quites e Laurent Frédéric Gil. Forma de apresentação: Oral. Período da Apresentação: 28 a 30 de novembro de 2007
- ✓ Modificação química do bagaço de casa usando ácido etilenodiaminotetraacético. Uso deste material na adsorção de metais pesados em solução aquosa. XIV Seminário de Iniciação Científica da UFOP, Ouro Preto-MG, Brasil. Autores: Fernando J. Quites e Laurent Frédéric Gil. Forma de apresentação: Oral. Período da Apresentação: 29 de novembro a 01 de dezembro de 2006
- ✓ Modificação química do bagaço de casa usando ácido etilenodiaminotetraacético. Uso deste material na adsorção de metais pesados em solução aquosa. XIII Seminário de Iniciação Científica da UFOP, Ouro Preto-MG, Brasil. Autores: Fernando J. Quites e Laurent Frédéric Gil. Forma de apresentação: Oral. Período da Apresentação: 30 de novembro a 02 de dezembro de 2005
- ✓ Adsorção de íons Cr(IV) em solução aquosa pela celulose modificada quimicamente com grupos amônio quaternário. Autores: Fernando J. Quites, Leandro. V. Alves, Bruno C. Silva Ferreira, Laurent Frédéric Gil. XXI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química-Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil. Forma de apresentação: painel. Período da apresentação: 01 a 04 de novembro de 2007
- ✓ Comparação entre celulose mercerizada e não mercerizada modificada quimicamente na adsorção de íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) em solução aquosa.

Autores: Fernando J. Quites, Leandro V. Alves, Bruno C. Silva Ferreira, Laurent Frédéric Gil.  
XXI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química-Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.  
Forma de apresentação: painel  
Período da apresentação: 01 a 04 de novembro de 2007

- ✓ Estuda da influência da mercerização na adsorção em solução aquosa de zinco pela serragem de paraju modificada com anidrido succínico.  
Autores: Flaviane Vilela Ferreira, Bruno C. Silva Ferreira, Fernando J. Quites, Laurent Frédéric Gil.  
XXI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química-Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.  
Forma de apresentação: painel  
Período da apresentação: 01 a 04 de novembro de 2007
- ✓ Adsorção em solução aquosa de cádmio e chumbo pela serragem de paraju mercerizada com anidrido succínico.  
Autores: Flaviane Vilela Ferreira, Bruno C. Silva Ferreira, Fernando J. Quites, Laurent Frédéric Gil.  
XXI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química-Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.  
Forma de apresentação: painel  
Período da apresentação: 01 a 04 de novembro de 2007
- ✓ Estudo da capacidade de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em solução aquosa usando celulose modificada com anidrido succínico.  
Autores: Dalila Chaves Sicupira, Fernando J. Quites, Oswaldo K. Júnior, Leandro V. Alves, Bruno C. Silva, Laurent Frédéric Gil.  
X Encontro Nacional sobre contaminantes inorgânicos e V Simpósio sobre essencialidade de elementos na nutrição humana, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.  
Forma de apresentação: Painel  
Período da apresentação: 03 a 05 de novembro de 2006
- ✓ Adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  de soluções aquosas e de cachaça por bagaço de cana modificado.  
Autores: Oswaldo K. Júnior, Fernando J. Quites, Dalila Chaves Sicupira, Bruno C. Silva, Leandro V. Alves, C. Silva, Laurent Frédéric Gil.  
X Encontro Nacional sobre contaminantes inorgânicos e V Simpósio sobre essencialidade de elementos na nutrição humana, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.  
Forma de apresentação: Painel  
Período da apresentação: 03 a 05 de novembro de 2006

### 3.2 Artigos submetidos a revistas internacionais

- ✓ Quites, F. J.; Pastore, H. O. Hydrothermal synthesis of nanocrystalline VO<sub>2</sub> utilizing poly(diallyldimethylammonium) chloride and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, submetido a revista Materials Research Bulletin em 09 de outubro de 2009.
- ✓ Quites, F. J.; Pastore, H. O. Production of a novel fluorescent hybrid through the creation of exchangeable sites, submetido a revista Journal Physics Chemistry C em 05 de fevereiro de 2010.

#### **4. Outros**

---

##### 4.1. Experiências internacionais

- ✓ Estágio internacional realizado na Università degli Studi del Piemonte Orientale Amadeo Avogadro (UNIPMN), Alessandria (Itália).  
Projeeto: Characterization and Spectroscopy studies of hybrids materials based on oxides metallic (MoO<sub>3</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) and polyelectrolytes.  
Orientador: Leonardo Marchese  
Agência financiadora: União Européia, Projeeto “NANOLEDs”.  
Início: março de 2009  
Término: julho de 2009.

##### 4.2. Experiências nacionais

- ✓ Estágio Profissional na Empresa VDL Siderurgia LTDA, VDL-Brasil, Itabirito, Minas Gerais, Brasil.  
Funções de desenvolvidas: Acompanhamento da produção de ferro-gusa em alto forno e da produção de diferentes aços em processos de fundição.  
Análise de ferro-gusa e aços utilizando técnicas analíticas avançadas, através da espectrometria de emissão óptica. Análise de ferro e escória utilizando métodos de via úmida.  
Área de atuação: mineralogia e química de sólidos inorgânicos  
Período do estágio: Junho 2007 a Outubro de 2007

##### 4.3. Conhecimentos técnicos

- ✓ Operação e conhecimento da técnica de difração de raios X (DRX) utilizando o método do pó.
- ✓ Operação e conhecimento das técnicas espectroscópicas Uv-Vis-NIR e Raman.
- ✓ Operação e conhecimento da técnica empregada para a análise de espectroscopia de luminescência molecular de compostos sólidos e líquidos.
- ✓ Operação e conhecimento da técnica usada para a análise de área superficial de sólidos usando adsorção de nitrogênio a baixas temperaturas.

## Resumo

Na primeira parte deste trabalho, novos materiais híbridos foram desenvolvidos com a intercalação dos polieletrólitos poli(cloreto de dialildimetilamônio) PDDA e poli(cloreto de alilamina) PAH no espaço interlamelar do pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) e do trióxido de molibdênio ( $MoO_3$ ) usando tratamento hidrotérmico. Um estudo sistemático da síntese dos materiais híbridos pela reação direta dos policátions PDDA e PAH com  $V_2O_5$  e com  $MoO_3$  mostrou que o espaço interlamelar destes óxidos expande significativamente após a intercalação destas espécies convidadas. Foi também mostrado que a intercalação dos polieletrólitos ocorre apenas quando alguns íons metálicos da rede inorgânica são reduzidos, ou seja, íons  $V^{5+}$  são reduzidos a  $V^{4+}$  e íons  $Mo^{6+}$  são reduzidos a  $Mo^{5+}$ . Sendo assim, os polieletrólitos atuam como entidades contrabalanceadoras de cargas, pois com a redução são geradas cargas negativas na lamela inorgânica e os polieletrólitos entram nos espaços lamelares destes óxidos para contrabalancear estas cargas e ao mesmo tempo, como esses polímeros possuem alta densidade de carga, eles carregam pares iônicos para dentro do espaço interlamelar. Estes sítios podem ser usados como trocadores aniônicos. Os materiais híbridos produzidos  $[PDDACl]_{0.24}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$  e  $[PAHCl]_{0.28}[PAH]_{0.47}V_2O_5$  exibiram aproximadamente 45,0 e 38,0% de íons cloretos trocáveis e os materiais híbridos  $[PDDACl]_{0.26}[PDDA]_{0.24}MoO_3$  e  $[PAHCl]_{0.18}[PAH]_{0.38}MoO_3$  apresentaram 52,9 e 32,0%, respectivamente de íons cloretos trocáveis que podem ainda ser usados para a troca aniônica.

Na segunda parte deste trabalho, os materiais híbridos produzidos baseados em  $V_2O_5$  e  $MoO_3$ , foram usados para ocluir o corante aniônico cianina Iris 3.5b. Neste caso, os pares iônicos ocluídos no espaço interlamelar foram usados como sítios de troca iônica pela saída de íon cloreto e entrada de cianina. A presença do corante foi evidenciada nos materiais obtidos através de bandas de absorção na região de 520-580 nm e por uma fluorescência significativa relacionada à molécula de corante com uma emissão na região de 600-617nm.

## Abstract

In the first part of this work, novel hybrid materials were developed by insertion of poly(diallylammmonium chloride) PDDA and poly(allylamine hydrochloride) PAH polyelectrolytes into  $V_2O_5$  and  $MoO_3$  interlayer spaces using hydrothermal treatment. A systematic study of the synthesis of hybrids materials by direct *in situ* reaction of PDDA and PAH polycations with  $V_2O_5$  and  $MoO_3$  powders showed that the interlayer space of  $V_2O_5$  and  $MoO_3$  expands significantly upon intercalation using PDDA and PAH polyelectrolytes. Reduction of  $V^{+5}$  to  $V^{+4}$  and  $Mo^{6+}$  to  $Mo^{5+}$  intercalation of the polyelectrolytes as charge balancing entities possible and, consequently, the generation of anionic exchange sites in these oxides layers. The hybrid materials produced,  $[PDDACl]_{0.24}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$  and  $[PAHCl]_{0.28}[PAH]_{0.47}V_2O_5$  exhibited approximately 45.0 % and 38.0 % of chloride ions still available for anionic exchange, respectively. The hybrids  $[PDDACl]_{0.26}[PDDA]_{0.24}MoO_3$  and  $[PAHCl]_{0.18}[PAH]_{0.38}MoO_3$  presented approximately 52,9 % and 32,0 % of chloride ions anionic exchange, respectively.

In the second part of this study, these materials were used to encapsulate the cyanine anionic dye. The presence of the dye was evidenced by significant fluorescence, with emission band centered at 605-620 nm regions.

## Índice Geral

Abreviaturas.....	xiii
Índice de Figuras.....	xiv
Índice de Tabelas.....	xx
<b>Capítulo 1 - Introdução e objetivos.....</b>	<b>01</b>
1. Introdução.....	01
1.2 Base teórica: reações de intercalação e materiais híbridos.....	03
1.2.1 A história da intercalação.....	03
1.2.2 Hospedeiros usados em reações de intercalação.....	06
1.3 Métodos de síntese de compostos de intercalação: reação direta.....	07
1.4 Pentóxido de vanádio: um potencial hospedeiro nas reações de intercalação.....	09
1.5 O pentóxido de vanádio e suas reações de intercalação.....	12
1.6 Óxidos de molibdênio.....	14
1.7 Espécies convidadas: Polieletrólitos.....	16
1.8 Materiais luminescentes baseados em corantes cianinas aniônicos.....	19
1.9 Objetivos.....	23
1.10 Referências bibliográficas.....	23
<b>Capítulo 2- Experimental e Métodos de caracterizações.....</b>	<b>29</b>
2.1 Materiais.....	29
2.2 Parte experimental.....	29
2.2.1 Intercalação do polieletrólito poli(cloreto de dialidimentilamônio) PDDA na rede das matrizes hospedeiras $V_2O_5$ e $MoO_3$ .....	29
2.2.2 Intercalação do polieletrólito poli(cloreto de alilamina) PAH na rede das matrizes hospedeiras $V_2O_5$ e $MoO_3$ .....	30
2.2.3 Determinação da quantidade de grupos trocáveis no interior dos materiais híbridos produzidos.....	31

2.2.4 Introdução do corante aniônico cianina nos materiais híbrido produzidos no item 2.2.3.....	32
2.3 Métodos de caracterizações .....	33
2.3.1 Difractometria de raios X (DRX).....	33
2.3.2 Análise elementar (CHN).....	34
2.3.3 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	34
2.3.4 Espectroscopia Raman.....	34
2.3.5 Espectroscopia de refletância difusa UV-Vis-Nir (DRS) .....	34
2.3.6 Espectroscopia de fluorescência molecular.....	35
2.3.7 Espectroscopia de ressonância nuclear magnética (RMN).....	35
2.3.8 Análise termogravimétrica e diferencial de temperatura (TG/DTG).....	36
2.3.9 Microscopia de varredura eletrônica (MEV).....	36
2.4 Referências bibliográficas.....	36
<b>Capítulo 3 - Materiais híbridos baseados em V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.....</b>	<b>37</b>
3.1. Ordem a longa distância: a manutenção da estrutura lamelar em cada composição.....	37
3.2 Difração de raios X.....	39
3.3 Estudos da reação de intercalação em V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : a transformação em VO <sub>2</sub> ....	41
3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	45
3.5 Organização em distâncias mais curtas: a fase orgânica e os sítios de troca iônica.....	47
3.5.1 Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C.....	47
3.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho.....	48
3.5.3 Espectroscopia Raman.....	52
3.5.4 Espectroscopia de refletância difusa (UV-Vis-Nir).....	56
3.5.5 Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X (XPS).....	62
3.6 Análises termogravimétricas e suas derivadas.....	65
3.7 Materiais híbridos luminescentes baseados em corante cianina.....	69
3.7.1 Espectroscopia na região do Ultra-Violeta e do Visível.....	71
3.7.2 Espectroscopia de fluorescência molecular.....	74

3.8 Conclusões parciais.....	79
3.9 Referências Bibliográficas.....	80
<b>Capítulo 4: Materiais híbridos baseados em MoO<sub>3</sub>.....</b>	<b>83</b>
4.1 Organização em distâncias longas e composição dos híbridos.....	83
4.2 Difração de raios X.....	83
4.3 Cálculo da quantidade de grupos amônio quaternários livres para troca iônica no interior dos materiais híbridos.....	85
4.4 Estudos de intercalação dos polieletrólitos em MoO <sub>3</sub> .....	86
4.5 Microscopia eletrônica de varredura.....	89
4.6 Organização em distâncias mais curtas: a fase orgânica e os sítios de troca iônica.....	90
4.6.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C.....	90
4.6.2 Espectroscopia na região do infravermelho.....	91
4.6.3 Espectroscopia Raman.....	94
4.6.4 Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis-Nir.....	97
4.7 Análises termogravimétricas e suas derivadas.....	98
4.8 Materiais híbridos luminescentes.....	100
4.8.1 Espectroscopia na região do Ultravioleta e do Visível.....	101
4.8.2 Espectroscopia de fluorescência molecular.....	103
4.9 Conclusões parciais.....	107
4.10 Referências bibliográficas.....	108
<b>Capítulo 5: Conclusões e Perspectivas.....</b>	<b>110</b>
<b>Anexo I: Produção de nanocristais de VO<sub>2</sub> usando PDDA e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.....</b>	<b>112</b>

## Abreviaturas

- Cy - Corante aniônico cianina
- CP-MAS-RMN - Ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico e polarização cruzada
- DRX - Difração de raios X
- DRS - Espectroscopia de refletância difusa
- HOMO - Orbital molecular de mais baixa energia ocupado
- FTIR - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
- LED - Dispositivos emissores de luz
- LUMO - Orbital molecular de mais alta energia não ocupado
- PAHCl - Poli(cloreto de alilamina)
- PDDACl - Poli(cloreto de dialildimetilamônio)
- MEV - Microscopia eletrônica de varredura
- TEM – Microscopia eletrônica de transmissão
- TG/DTG - Análise termogravimétrica e sua derivada em relação à temperatura
- TCLM - Transições de carga do ligante para o átomo metálico
- UV-Vis-NIR - Ultravioleta, visível e infravermelho próximo

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.1:</b> Esquema de uma reação de intercalação de uma espécie convidada orgânica em uma matriz hospedeira.....	03
<b>Figura 1.2:</b> Imagens de uma autoclave de aço e seu respectivo recipiente interno feito de Teflon, onde acontecem as reações em ambiente fechado com pressões e temperaturas controladas.....	08
<b>Figura 1.3:</b> Diagrama de fases do sistema vanádio oxigênio em solução aquosa em função do pH.....	11
<b>Figura 1.4:</b> Estrutura cristalina do $V_2O_5$ consistindo de pirâmides de base quadrada de $VO_5$ , com uma ligação apical vanadila $V=O$ mais curta que as outras quatro ligações V-O equatoriais.....	13
<b>Figura 1.5:</b> Ilustração esquemática da estrutura lamelar do $MoO_3$ .....	15
<b>Figura 1.6:</b> Estrutura genérica de um corante pertencente à família das cianinas, onde $n=0$ corresponde a uma cianina simples, $n=1$ a uma carbocianina, $n=2$ a uma dicarbocianina e $n=3$ a uma tricarbocianina.....	20
<b>Figura 1.7:</b> Tipos de agregados que podem ser adotados pelos corantes.....	21
<b>Figura 1.8:</b> Estrutura química do corante aniônico cianina Íris 3.5b (Produzido pela Cyanine Technology ®).....	23
<b>Figura 2.1:</b> Representação esquemática da preparação dos materiais híbridos baseados em $V_2O_5$ e $MoO_3$ produzidos nesta Dissertação.....	33
<b>Figura 3.1:</b> Difractogramas de raios X da (a) matriz pentóxido de vanádio e dos materiais híbridos obtidos: (b) $[PDDACl]_{0.24}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$ e (c) $[PAHCl]_{0.28}[PAH]_{0.47}V_2O_5$ .....	39
<b>Figura 3.2:</b> Difração de raios X dos materiais híbridos (A) do $[PDDACl]_y[PDDA]_xV_2O_5$ e (B) do $[PAHCl]_y[PAH]_xV_2O_5$ obtidos em diferentes tempos de síntese hidrotérmica: (a) 60 h, (b) 96 h (c) 144h e (d) 196 h. Os outros parâmetros de síntese foram mantidos constantes (150 °C e 10 mol de PDDA ou 2,5 mol de PAH para 1 mol de $V_2O_5$ ).....	42
<b>Figura 3.3:</b> Difração de raios X dos materiais híbridos (A) $[PDDACl]_y[PDDA]_xV_2O_5$ e (B) $[PAHCl]_y[PAH]_xV_2O_5$ obtidos a diferentes temperaturas de tratamento	

hidrotérmico: (a) 100 °C, (b) 150 °C, (c) 170 °C e (d) 180 °C. Os outros parâmetros de intercalação foram mantidos constantes (96 h de tratamento hidrotérmico e 10 mol de PDDA ou 2,5 mol de PAH para 1 mol de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Os (\*) correspondem a picos de difração da fase do VO<sub>2</sub>.....43

**Figura 3.4:** Difração de raios X dos híbridos (A) [PDDACl]<sub>y</sub>[PDDA]<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em função da concentração da espécie hospedeira: (a) 1,0 mol; (b) 5,0 mol e (c) 10,0 mol de policação PDDA em relação a 1 mol de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (B) [PAHCl]<sub>y</sub>[PAH]<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em função da concentração da espécie hospedeira: (a) 1,0 mol; (b) 2,5 mol e (c) 5,0 mol de PAH em relação a 1 mol de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os outros parâmetros de intercalação foram mantidos constantes (150 °C e 96 h de tratamento hidrotérmico).....45

**Figura 3.5:** Micrografia eletrônica de varredura da (a) matriz de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e dos materiais híbridos (b) [[PDDACl]<sub>0.24</sub>[PDDA]<sub>0.29</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (c) [PAHCl]<sub>0.28</sub>[PAH]<sub>0.47</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.....46

**Figura 3.6:** Espectros de CP-MAS-RMN do núcleo de <sup>13</sup>C dos híbridos (a) [PAHCl]<sub>0.28</sub>[PAH]<sub>0.47</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (b) [PDDACl]<sub>0.24</sub>[PDDA]<sub>0.29</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.....48

**Figura 3.7:** Espectros de absorção no infravermelho com transformada de Fourier do (a) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e dos materiais híbridos: (b) [PDDACl]<sub>0.24</sub>[PDDA]<sub>0.29</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (c) [PAHCl]<sub>0.28</sub>[PAH]<sub>0.47</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.....48

**Figura 3.8:** Coordenação do átomo de vanádio na rede do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os átomos de oxigênio são representados como participantes em ligações formando pontes (O<sub>B</sub>), cadeias (O<sub>C</sub>) e ligações vanadila (O<sub>V</sub>). As distâncias das ligações são dadas em nanômetros.....49

**Figura 3.9:** Espectros na região do Infravermelho do (a) VO<sub>2</sub> e dos híbridos: (b)[PAHCl]<sub>0.28</sub>[PAH]<sub>0.47</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (c) [PDDACl]<sub>0.24</sub>[PDDA]<sub>0.29</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.....51

**Figura 3.10:** O arranjo das camadas inorgânicas em V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: (a) no plano (ac) e (b) no plano (bc).....53

**Figura 3.11:** Espectros Raman do (a) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e dos materiais híbridos: (b) [PDDACl]<sub>0.24</sub>[PDDA]<sub>0.29</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (c) [PAHCl]<sub>0.28</sub>[PAH]<sub>0.47</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.....55

**Figura 3.12:** Espectroscopia de refletância difusa UV-Vis-Nir do (a) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e dos compostos híbridos: (b) [PDDACl]<sub>0.24</sub>[PDDA]<sub>0.29</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (c) [PAHCl]<sub>0.28</sub>[PAH]<sub>0.47</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.....59

<b>Figura 3.13:</b> Espectros de refletância difusa com temperatura variável na faixa de 25 a 200 °C em vácuo da matriz de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . (Veja legenda para acompanhar a variação da temperatura).....	60
<b>Figura 3.14:</b> Espectros de refletância difusa com temperatura variável na faixa de 25 a 200 °C em vácuo do híbrido [PDDACl] <sub>0.24</sub> [PDDA] <sub>0.29</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	61
<b>Figura 3.15:</b> Espectros de refletância difusa com temperatura variável na faixa de 25 a 200 °C em vácuo do híbrido [PAHCl] <sub>0.28</sub> [PAH] <sub>0.47</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	61
<b>Figura 3.16:</b> Espectro fotoeletrônico de raios X do núcleo de V 2p e O 1s do V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	62
<b>Figura 3.17:</b> Espectro fotoeletrônico de raios X para o núcleo de V 2p e O 1s dos híbridos (a) [PDDACl] <sub>0.24</sub> [PDDA] <sub>0.29</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e (b) [PAHCl] <sub>0.28</sub> [PAH] <sub>0.47</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	64
<b>Figura 3.18:</b> Análise termogravimétrica e sua derivada em relação à temperatura (TG/DTG) para os polieletrólitos (a) PDDA e (b) PAH em atmosfera oxidante.....	66
<b>Figura 3.19:</b> Análise termogravimétrica e sua derivada em relação à temperatura (TG/DTG) do pentóxido de vanádio.....	67
<b>Figura 3.20:</b> Análise termogravimétrica e sua derivada em relação à temperatura (TG/DTG) do híbrido [PDDACl] <sub>0.24</sub> [PDDA] <sub>0.29</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	68
<b>Figura 3.21:</b> Análise termogravimétrica e sua derivada em relação à temperatura (TG/DTG) do híbrido [PAHCl] <sub>0.28</sub> [PAH] <sub>0.47</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	69
<b>Figura 3.2:</b> Difratoograma de raios X dos híbridos (a) [PDDACl] <sub>0.24</sub> [PDDA] <sub>0.29</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e (b) [PDDACy] <sub>0.08</sub> [PDDACl] <sub>0.16</sub> [PDDA] <sub>0.29</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> após a extração com metanol.....	70
<b>Figura 3.23:</b> (a) Processo de intercalação dos polieletrólitos seguida pela (b) oclusão do corante aniônico cianina.....	70
<b>Figura 3.24:</b> Espectro UV-Vis (a) do corante cianina (5x10 <sup>-5</sup> molL <sup>-1</sup> ) dissolvido em metanol e Espectros de refletância difusa dos híbridos (b) [PDDACy] <sub>0.06</sub> [PDDACl] <sub>0.13</sub> [PDDA] <sub>0.34</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e (c) [PAHCy] <sub>0.04</sub> [PAHCl] <sub>0.24</sub> [PAH] <sub>0.47</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	72
<b>Figura 3.25:</b> Espectro de refletância difusa para o material [PDDACy] <sub>0.08</sub> [PDDACl] <sub>0.16</sub> [PDDA] <sub>0.29</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sob vácuo em diferentes temperaturas na faixa de 25 a 200 °C. (Veja a legenda no gráfico para acompanhar a variação da temperatura).....	73

<b>Figura 3.26:</b> Espectro de refletância difusa para o material [PAHCy] <sub>0.04</sub> [PAHCl] <sub>0.24</sub> [PAH] <sub>0.47</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sob vácuo em diferentes temperaturas na faixa de 25 a 200 °C.....	73
<b>Figura 3.27:</b> Análise termogravimétrica e sua derivada em relação à temperatura (TG/DTG) dos materiais híbridos ocluídos com o corante: (a) [PDDACy] <sub>0.08</sub> [PDDACl] <sub>0.16</sub> [PDDA] <sub>0.29</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e (b) [PAHCy] <sub>0.04</sub> [PAHCl] <sub>0.24</sub> [PAH] <sub>0.47</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	74
<b>Figura 3.28:</b> Espectros de (a) excitação e (b-d) emissão do corante cianina em solução metanólica. Os espectros de emissão foram obtidos usando comprimentos de excitação de (b) 520, (c) 540 e (d) 560 nm, respectivamente.....	75
<b>Figura 3.29:</b> Espectros de (a) excitação e (b-d) emissão do híbrido [PDDACy] <sub>0.08</sub> [PDDACl] <sub>0.16</sub> [PDDA] <sub>0.29</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . Os espectros de emissão foram obtidos usando comprimentos de excitação de (b) 520, (c) 540 e (d) 560 nm, respectivamente e (e) espectro de emissão do híbrido [PDDACl] <sub>0.24</sub> [PDDA] <sub>0.29</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sem o corante cianina usando comprimento de excitação de 560 nm.....	77
<b>Figura 3.30:</b> Espectros de excitação (a) e de (b-d) emissão para o material híbrido [PAHCy] <sub>0.04</sub> [PAHCl] <sub>0.24</sub> [PAH] <sub>0.47</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> antes da extração com uma solução de metanol. Os espectros de excitação foram obtidos usando um comprimento de emissão de 603 nm. Os espectros de emissão foram obtidos usando os seguintes comprimentos de excitação (b) 520, (c) 540 e (d) 560 nm, respectivamente.....	78
<b>Figura 3.31:</b> Espectros de excitação (a) e de emissão (b-d) para o material híbrido [PAHCy] <sub>0.04</sub> [PAHCl] <sub>0.24</sub> [PAH] <sub>0.47</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> após a extração com uma solução de metanol. Os espectros de excitação foram obtidos usando um comprimento de emissão de 603 nm. Os espectros de emissão foram obtidos usando os seguintes comprimentos de excitação (b) 520, (c) 540 e (d) 560 nm, respectivamente.....	79
<b>Figura 4.1:</b> Difractogramas de raios X: (a) da matriz trióxido de molibdênio e dos materiais híbridos obtidos (b) [PDDA] <sub>0.50</sub> MoO <sub>3</sub> e (c) [PAH] <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> .....	84
<b>Figura 4.2:</b> Difração de raios X dos híbridos baseados em (A) PDDA e MoO <sub>3</sub> em diferentes tempos de intercalação: (a) da matriz MoO <sub>3</sub> , (b) 24, (c) 48, (d) 72 e (e) 96 h; e (B) PAH e MoO <sub>3</sub> em diferentes tempos de intercalação: (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 h. Os outros parâmetros de síntese foram mantidos constantes.....	87

<b>Figura 4.3:</b> Difração de raios X dos materiais híbridos (A) $[\text{PDDA}]_x\text{MoO}_3$ e (B) $[\text{PAH}]_x\text{MoO}_3$ em diferentes temperaturas de tratamento hidrotérmico (a) 100, (b) 130, (c) 150 e (d) 180 °C. Os outros parâmetros de síntese foram mantidos constantes..88	88
<b>Figura 4.4:</b> Difração de raios X do material híbrido $[\text{PDDA}]_x\text{MoO}_3$ em diferentes concentrações do polieletrólito PDDA: (a) 1,0 mmol; (b) 5,0 mmol e (c) 10 mmol em relação a 1 mmol de $\text{V}_2\text{O}_5$ . Os outros parâmetros de síntese foram mantidos constantes.....88	88
<b>Figura 4.5:</b> Microscopia eletrônica de varredura do (a) $\text{MoO}_3$ e dos materiais híbridos: (b) $[\text{PDDACl}]_{0.26}[\text{PDDA}]_{0.24}\text{MoO}_3$ e (c) $[\text{PAHCl}]_{0.18}[\text{PAH}]_{0.38}\text{MoO}_3$ .....89	89
<b>Figura 4.6:</b> Espectros de CP-MAS-RMN dos híbridos (a) $[\text{PAHCl}]_{0.18}[\text{PAH}]_{0.38}\text{MoO}_3$ e (b) $[\text{PDDACl}]_{0.26}[\text{PDDA}]_{0.24}\text{MoO}_3$ .....91	91
<b>Figura 4.7:</b> Coordenação do átomo de molibdênio na rede do $\text{MoO}_3$ . Os números são atribuídos aos átomos de oxigênio terminais $\text{Mo}=\text{O}_1$ , de átomos de oxigênio em pontes ( $\text{O}_3$ e $\text{O}_3'$ ) ligando dois átomos metálicos e de oxigênio em pontes ( $\text{O}_2$ e $\text{O}_2'$ ) ligando três átomos metálicos.....92	92
<b>Figura 4.8:</b> Estrutura lamelar do $\text{MoO}_3$ e seus oxigênios de coordenação (a) átomos de oxigênio ( $\text{O}_3$ e $\text{O}_3'$ ) coordenados com 3 átomos de molibdênio, (b) átomos de oxigênio ( $\text{O}_2$ e $\text{O}_2'$ ) coordenados com 2 átomos de molibdênio e (c) átomos de oxigênio coordenados com 1 átomo de oxigênio.....92	92
<b>Figura 4.9:</b> Espectros na região do infravermelho do (a) hospedeiro lamelar $\text{MoO}_3$ e dos híbridos: (b) $[\text{PDDACl}]_{0.26}[\text{PDDA}]_{0.24}\text{MoO}_3$ e (c) $[\text{PAHCl}]_{0.18}[\text{PAH}]_{0.38}\text{MoO}_3$ .....93	93
<b>Figura 4.10:</b> Espectros Raman em diferentes regiões de energia (A) em altas energias e (B) em baixas energias do (a) $\text{MoO}_3$ lamelar e dos híbridos: b) $[\text{PDDACl}]_{0.26}[\text{PDDA}]_{0.24}\text{MoO}_3$ e (c) $[\text{PAHCl}]_{0.18}[\text{PAH}]_{0.38}\text{MoO}_3$ .....96	96
<b>Figura 4.11:</b> Espectros de refletância difusa de (a) $\text{MoO}_3$ lamelar e dos materiais híbridos: (b) $[\text{PDDACl}]_{0.26}[\text{PDDA}]_{0.24}\text{MoO}_3$ e (c) $[\text{PAHCl}]_{0.18}[\text{PAH}]_{0.38}\text{MoO}_3$ .....98	98
<b>Figura 4.12:</b> Análise térmica: (A) termogravimétrica e (B) diferencial em relação à temperatura da matriz de (—) $\text{MoO}_3$ e dos compostos híbridos (---) $[\text{PDDACl}]_{0.26}[\text{PDDA}]_{0.24}\text{MoO}_3$ e (....) $[\text{PAHCl}]_{0.18}[\text{PAH}]_{0.38}\text{MoO}_3$ .....99	99

<b>Figura 4.13:</b> Difração de raios X para os materiais híbridos (a) [PAHCl] <sub>0.18</sub> [PAH] <sub>0.38</sub> MoO <sub>3</sub> e (b) [PAHCy] <sub>0.06</sub> [PAHCl] <sub>0.12</sub> [PAH] <sub>0.38</sub> MoO <sub>3</sub> , após a oclusão do corante e extração com metanol.....	100
<b>Figura 4.14:</b> Esquema (a) da intercalação dos polieletrólitos na matriz de MoO <sub>3</sub> e (b) da troca aniônica com o corante cianina.....	101
<b>Figura 4.15:</b> Espectro UV-Vis para (a) o corante cianina em solução de metanol e espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os híbridos (b) [PAHCy] <sub>0.06</sub> [PAHCl] <sub>0.12</sub> [PAH] <sub>0.38</sub> MoO <sub>3</sub> e (c) [PDDACy] <sub>0.06</sub> [PDDACl] <sub>0.21</sub> [PDDA] <sub>0.24</sub> MoO <sub>3</sub> .....	102
<b>Figura 4.16:</b> Espectro de refletância difusa para o híbrido [PAHCy] <sub>0.06</sub> [PAHCl] <sub>0.12</sub> [PAH] <sub>0.38</sub> MoO <sub>3</sub> em diferentes temperaturas (25-200 °C) e em vácuo (veja a legenda na Figura para acompanhar os espectros).....	103
<b>Figura 4.17:</b> Espectros de (a) excitação e (b-d) emissão para o material híbrido [PDDACy] <sub>0.06</sub> [PDDACl] <sub>0.21</sub> [PDDA] <sub>0.24</sub> MoO <sub>3</sub> antes da extração com uma solução de metanol. Os espectros de excitação foram obtidos usando um comprimento de emissão de 616 nm. Os espectros de emissão foram obtidos usando os seguintes comprimentos de excitação (b) 520, (c) 540 e (d) 560 nm, respectivamente.....	104
<b>Figura 4.18:</b> Espectros de (a) excitação e (b-d) emissão para o material híbrido [PDDACy] <sub>0.06</sub> [PDDACl] <sub>0.21</sub> [PDDA] <sub>0.24</sub> MoO <sub>3</sub> após a extração com uma solução de metanol. Os espectros de excitação foram obtidos usando um comprimento de emissão de 603 nm. Os espectros de emissão foram obtidos usando os seguintes comprimentos de excitação (b) 520, (c) 540 e (d) 560 nm, respectivamente.....	105
<b>Figura 4.19:</b> Espectros de excitação (a) e de emissão (b-d) para o material híbrido [PAHCy] <sub>0.06</sub> [PAHCl] <sub>0.12</sub> [PAH] <sub>0.38</sub> MoO <sub>3</sub> antes da extração com uma solução de metanol. Os espectros de excitação foram obtidos usando um comprimento de emissão de 615 nm. Os espectros de emissão foram obtidos usando os seguintes comprimentos de excitação (b) 520, (c) 540 e (d) 560 nm, respectivamente.....	106
<b>Figura 4.20:</b> Espectros de excitação (a) e de emissão (b-d) para o material híbrido [PAHCy] <sub>0.06</sub> [PAHCl] <sub>0.12</sub> [PAH] <sub>0.38</sub> MoO <sub>3</sub> após a extração com uma solução de metanol. Os espectros de excitação foram obtidos usando um comprimento de emissão de	

603 nm. Os espectros de emissão foram obtidos usando os seguintes comprimentos de excitação (b) 520, (c) 540 e (d) 560 nm, respectivamente.....107

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1.1:</b> Exemplos de estruturas lamelares hospedeiras que exibem reações de intercalação.....	07
<b>Tabela 1.2:</b> Exemplos de polieletrólitos aniônicos e catiônicos.....	17
<b>Tabela 2.1:</b> Siglas dos materiais produzidos nesta dissertação.....	31
<b>Tabela 3.1:</b> Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio e relação molar C/N dos polieletrólitos intercalados em $V_2O_5$ .....	37
<b>Tabela 3.2:</b> Resultados da quantidade de grupos trocáveis nos materiais híbridos obtidos.....	38
<b>Tabela 3.3:</b> Distâncias interlamelares e variação do espaçamento lamelar após a inserção dos polieletrólitos em $V_2O_5$ .....	40
<b>Tabela 3.4:</b> Análise de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os materiais híbridos baseados em $V_2O_5$ e PDDA usando diferentes temperaturas.....	43
<b>Tabela 3.5:</b> Transições eletrônicas relatadas na literatura para alguns compostos típicos contendo íons $V^{4+}$ e $V^{5+}$ .....	57
<b>Tabela 3.6:</b> Energias de absorção do V 2p e a área da banda deconvoluída do $V_2O_5$ e dos materiais híbridos.....	63
<b>Tabela 3.7:</b> Fórmulas químicas dos materiais híbridos trocados com corante aniônico cianina.....	71
<b>Tabela 4.1:</b> Análise elementar: de carbono, hidrogênio e nitrogênio, relação molar C/N do compostos híbridos obtidos baseados em $MoO_3$ .....	83
<b>Tabela 4.2:</b> Distâncias interlamelares e variação do espaçamento lamelar após a inserção dos polieletrólitos em $MoO_3$ .....	85
<b>Tabela 4.3:</b> Resultados da quantidade de grupos trocáveis nos materiais híbridos obtidos.....	85
<b>Tabela 4.4:</b> Modos de freqüências Raman e suas atribuições.....	97
<b>Tabela 4.5:</b> Fórmulas químicas dos materiais híbridos ocluído contendo o corante cianina .....	101

## Capítulo 1

### Introdução e objetivos

#### 1. Introdução

A Química do Estado Sólido estuda a preparação e a caracterização dos sólidos, buscando um entendimento de suas propriedades com base na composição, arranjo atômico (estrutura atômica) e estrutura eletrônica <sup>1</sup>.

A preparação dos sólidos é a primeira etapa de um estudo e o sucesso subsequente depende do êxito da preparação. Os sólidos podem ser sintetizados com o intuito de: i) preparar um composto conhecido para investigar suas propriedades estruturais, térmicas, químicas e/ou físicas; ii) preparar um membro desconhecido de uma família de sólidos com estrutura conhecida, de forma que a faixa de relação composição/propriedade possa ser expandida; iii) preparar novos sólidos.

As sínteses podem ser realizadas por diferentes métodos, por exemplo: reações de estado sólido, reações sol-gel, deposição química do vapor, precipitação, tratamentos hidrotérmicos, pirólise, etc <sup>1</sup>. Entretanto, o desenvolvimento de novos métodos de preparação de sólidos e/ou modificações dos já existentes também fazem parte do escopo da Química do Estado Sólido <sup>2</sup>.

Uma classe de materiais muito estudados na Química do Estado Sólido e que tem chamado muita atenção são os compostos lamelares ou bidimensionais, que se caracterizam pelo fato dos átomos que os constituem, ligados por forças de natureza covalente, estarem arranjados de modo a formar camadas ou lamelas <sup>3</sup>. Em alguns compostos estas camadas são eletricamente neutras e estão unidas entre si por forças fracas do tipo van der Waals. Assim sendo, as forças que mantêm as lamelas unidas (forças intermoleculares) são bem mais fracas que as forças existentes entre átomos presentes na lamela (forças intramoleculares), conferindo uma forte

anisotropia ao composto. Tal situação possibilita que espécies como íons, átomos ou moléculas entrem no espaço interlamelar, sendo dado a este fenômeno o nome de intercalação<sup>3,4</sup> a depender da força motriz do processo.

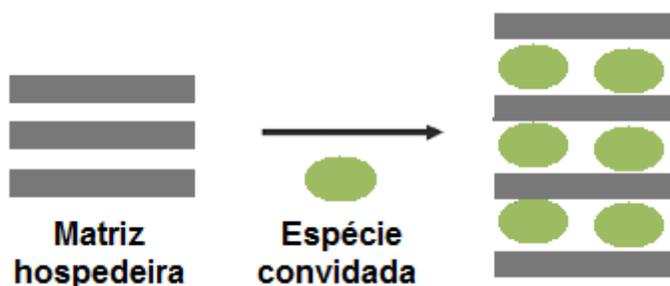
Os materiais híbridos tiveram sua origem no conhecimento dos compósitos, os quais são constituídos de uma ou mais fases descontínuas, embebidas ou dispersas em uma fase contínua (matriz), como por exemplo, a dispersão na forma particulada de um material inorgânico como sílica em uma matriz de um polímero orgânico<sup>2,3,4</sup>.

O termo compósito ou material compósito é bastante abrangente e complexo, tendo sua tradução na expressão inglesa “*composite materials*”, que foi usada para definir a conjugação de materiais para alcançar as propriedades desejadas no produto final, sendo, portanto, utilizada como sinônimo de material conjugado. Embora existam várias definições na literatura com diferentes interpretações, pode-se defini-lo como sendo todo o material obtido por dispersão, mistura física ou reação química entre dois ou mais materiais distintos e com propriedades físicas diferentes, para a obtenção de um novo composto que apresente propriedades únicas e notadamente diferentes daquelas dos materiais constituintes, e que, por ser um material multifásico, exibe uma proporção significativa das propriedades das fases constituintes<sup>4</sup>. Diferentemente de um híbrido, em um compósito a ligação química entre os domínios/fases não é determinante nas propriedades finais dos materiais.

Os materiais híbridos são formados pela combinação de compostos, ou partes, orgânicos e inorgânicos originando um material com características diferenciadas daquelas dos sólidos que lhes deram origem<sup>5,6</sup>. A síntese de materiais híbridos pode ser realizada pela inserção de uma espécie convidada (como agentes tensoativos, polímeros, etc.) entre as lamelas de uma matriz como, por exemplo, em óxidos de metais de transição, resultando em uma mistura de componentes organizados estruturalmente (Figura 1.1)<sup>5,6,7</sup>. Devido ao fato de apresentarem propriedades variadas em relação aos componentes individuais, esses materiais também têm sido objeto de estudo na síntese de novos compostos com novas propriedades químicas interessantes<sup>3,4,8</sup>.

As intercalações são geralmente acompanhadas por um aumento na distância interlamelar da matriz hospedeira, para que haja uma perfeita acomodação da

espécie convidada (Figura 1.1)<sup>9</sup>. O interesse nas reações de intercalação está exatamente no fato de que o novo material formado pode já apresentar a sinergia mencionada anteriormente, de tal forma que suas propriedades são modificadas em relação àquelas dos materiais que o formaram e de sua simples adição. Tais modificações surgem geralmente da alteração na densidade eletrônica das espécies envolvidas. Restrições geométricas e espaciais são importantes para ambas<sup>1,4</sup>. A presença de íons, átomos ou moléculas entre os planos basais da espécie hospedeira certamente terá um impacto sobre suas propriedades físicas incluindo densidade, condutividade, características ópticas, mecânicas e térmicas<sup>4</sup>.



**Figura 1.1:** Esquema de uma reação de intercalação de uma espécie convidada orgânica em uma matriz hospedeira.

## 1.2 Base teórica: reações de intercalação e materiais híbridos

### 1.2.1 A história da intercalação

O fenômeno da intercalação foi descoberto pelos chineses cerca de 600-700 a. C.<sup>4</sup> quando eles conseguiram intercalar íons de metais alcalinos em Kaolinita, um mineral abundante naquela região<sup>10</sup>. O primeiro composto de intercalação foi relatado na literatura científica por *C. Schafhault* em 1840, que descreveu suas observações na tentativa de dissolver grafita em ácido sulfúrico. Contudo, apenas em 1926, foi descrito na literatura um composto de intercalação quando *Karl Fredenhagen* e *Gustav Cadenbach* intercalaram vapor de potássio em grafita<sup>11</sup>. Desde então, reações de intercalações têm fascinado a área da química inorgânica,

orgânica e organometálica e mais recentemente, em ciência e engenharia de materiais.

O conceito atualmente vigente de material híbrido surgiu na década de 80, quando se iniciou o desenvolvimento de materiais mais sofisticados com alto valor agregado. A obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, muitos deles envolvendo espécies poliméricas, tornou-se uma alternativa muito criativa para se obter novos materiais, que combinavam em uma só espécie várias propriedades<sup>5</sup>. Em princípio, os materiais híbridos podem ser considerados como materiais bifásicos, onde as fases orgânicas e inorgânicas são misturadas intimamente em uma escala nanométrica ou sub-micrométrica<sup>12</sup>. Devido ao tamanho reduzido das fases a interface tem uma influência considerável. Portanto, as propriedades dos materiais híbridos estão fortemente relacionadas às propriedades dos domínios individuais, da forma como estes estão distribuídos, da morfologia do sistema e de suas características interfaciais. As aplicações potenciais para esta classe de materiais incluem diversas áreas, desde dispositivos fotovoltaicos<sup>13</sup>, células combustíveis<sup>14</sup>, fotocatalise<sup>15</sup>, membranas inteligentes e dispositivos de separação<sup>16</sup>, novos catalisadores<sup>17</sup>, biosensores<sup>18</sup> até compósitos combinados com polímeros e cerâmicas<sup>19</sup>.

Quando pelo menos uma das fases constituintes do compósito possui dimensões em escala nanométrica, este passa a ser denominado *nanocompósito*<sup>20</sup>. Nanocompósitos podem ser formados pela combinação de diferentes materiais, do tipo inorgânico-inorgânico, orgânico-orgânico ou ainda orgânico-inorgânico (sendo, neste último caso, também chamados de materiais híbridos, e motivo pelo qual o conhecimento dos nanocompósitos originou os materiais híbridos).

Desta forma, a classificação de um material como compósito é muitas vezes baseada em algumas características como a forma de uma das fases (se fibrosa ou lamelar), na fração de volume de uma das fases, ou quando algumas propriedades (como elasticidade, por exemplo) de um dos constituintes é significativamente maior em relação à do outro<sup>4,20</sup>.

Já nos materiais híbridos a dispersão ou mistura dos componentes ocorre em nível molecular, com tamanhos de fases variando de escala nanométrica à

micrométrica, resultando em um material com um tamanho reduzido das fases, o que justifica o interesse na obtenção de materiais híbridos com alto grau de dispersão e homogeneidade. As propriedades finais de um material híbrido são determinadas predominantemente em função da natureza da interface interna entre as fases orgânica-inorgânica, a qual tem sido empregada para classificar estes materiais em duas classes distintas:

**Classe 1** – aquela em que os componentes orgânicos e inorgânicos estão homogeneamente dispersos, existindo apenas ligações fracas entre eles, como ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals, interações hidrofílicas e hidrofóbicas<sup>21</sup>.

**Classe 2** – aquela em que os componentes orgânicos e inorgânicos estão fortemente ligados através de ligações químicas covalentes ou iônicas<sup>22,23</sup>.

Porém, além da natureza das interações químicas na interface do material híbrido, variações nas suas propriedades também são determinadas em função das contribuições individuais de cada componente, expressas pela natureza química das fases orgânicas e inorgânicas e pelo tamanho ou dimensões destas mesmas fases, com conseqüente alteração no comportamento térmico, na reologia, na estabilidade e na morfologia do material híbrido. Sendo assim, a escolha dos componentes orgânicos e inorgânicos torna-se essencial para a definição das propriedades do material híbrido final<sup>21,24</sup>.

Como exemplo de híbridos da Classe 1, tem-se aqueles formados pela inserção de corantes orgânicos em matrizes inorgânicas. Em função da natureza do corante, podem-se obter híbridos com propriedades fluorescentes, fotocromicas e ópticas não lineares<sup>25</sup>. Outro exemplo de híbridos desta classe são os materiais obtidos pela dissolução de polímeros orgânicos em um meio contendo alcóxidos metálicos<sup>24</sup>, que são passíveis de sofrer hidrólise e policondensação, gerando uma matriz do correspondente óxido. Neste caso, as cadeias orgânicas permanecem distribuídas nos interstícios da rede inorgânica. Redes interpenetrantes orgânico-inorgânicas também podem ser classificadas como híbridos da Classe 1<sup>24</sup>.

Assim, de acordo com os exemplos citados anteriormente, é possível obter-se materiais híbridos formados entre polímeros orgânicos e óxidos metálicos. A

combinação destes dois tipos de materiais tem levado ao desenvolvimento de compósitos e/ou materiais híbridos com propriedades superiores às apresentadas por seus componentes individuais<sup>5,21</sup>.

### 1.2.2 Hospedeiros usados em reações de intercalação

Em relação a reações de intercalação elas podem ser realizadas em diversos tipos de materiais, desde aqueles que possuem redes tri-dimensionais passando até mesmo pelos materiais mono-dimensionais<sup>4</sup>. Contudo a intercalação de espécies em redes hospedeiras tem sido mais extensamente investigada empregando compostos lamelares (2D), em vez de compostos que possuem redes tri-dimensionais (3D) ou lineares (1D). Isto acontece devido a maior flexibilidade estrutural de compostos lamelares (2D) que está aliada com sua habilidade para adaptar a geometria de uma espécie convidada inserida pelo livre ajuste de separação interlamelar (veja Figura 1.1). Este fator é responsável pela ampla ocorrência de compostos de intercalação empregando estruturas do tipo lamelares (2D). Também é notável que em relação às diferenças na composição e nos detalhes das unidades de construção das camadas, a reatividade química das lamelas torna se intimamente relacionadas. Estas lamelas podem ser eletricamente neutras, como é o caso de alguns óxidos de metais de transição, ou podem apresentar uma carga líquida que pode ser tanto positiva quanto negativa. Alguns exemplos de materiais lamelares usados como hospedeiros em reações de intercalação são listados na Tabela 1.1, bem como sua respectiva carga estrutural.

Em compostos com camadas neutras, as ligações intermoleculares são freqüentemente descritas como sendo do tipo van der Waals, e o espaço interlamelar é conectado à rede através de sítios vazios e através de interações de uma lamela com a outra. Já em sistemas lamelares que possuem cargas líquidas, as camadas são mantidas unidas através de forças eletrostáticas e os sítios interlamelares são parcialmente ou completamente preenchidos por íons ou pela combinação de íons e moléculas solventes<sup>1,4</sup>.

**Tabela 1.1:** Exemplos de estruturas lamelares hospedeiras que exibem reações de intercalação.

<b>Tipos de rede</b>	<b>Exemplos ilustrativos</b>	<b>Carga da lamela</b>	<b>Referência</b>
Elementar	Grafite	Neutra	<sup>26</sup>
Calcogenetos metálicos	TiS <sub>2</sub>	Neutra	<sup>27</sup>
Óxidos metálicos	MoO <sub>3</sub> e V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Neutra	<sup>28,29</sup>
Argilas minerais	Montmorillonita	Negativa	<sup>30</sup>
Hidróxidos duplos lamelares	Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Positiva	<sup>31</sup>

### 1.3 Métodos de síntese de compostos de intercalação: reação direta

Várias estratégias têm sido utilizadas para a preparação de compostos de intercalação, dentre elas as mais utilizadas são: reação direta, troca iônica e métodos de eletrointercalação<sup>21</sup>. Estes métodos de reações têm permitido a rápida preparação de muitos compostos que tinham sido apenas explorados através de técnicas utilizando longos tempos de preparação usando a técnica convencional de síntese do estado sólido.

Os produtos de reações de intercalação, como muitos outros produtos obtidos em reações do estado sólido, são insolúveis. Além disso, eles não podem ser purificados ou separados por técnicas de separação de fase como a recristalização, cromatografia ou sublimação. Portanto, é extremamente importante que os produtos obtidos nas reações do estado sólido sejam materiais livres de impurezas, não apresentado fases de contaminação.

O método mais simples utilizado para a preparação de compostos de intercalação é a reação direta da espécie convidada com uma rede hospedeira. Este método oferece muitas vantagens como tempo de intercalação e facilidade de síntese, porém ele freqüentemente fornece produtos onde ocorreu a co-intercalação do solvente. As reações diretas são heterogêneas, onde a rede hospedeira é suspensa em um meio contendo a espécie intercalante (convidada). Quando a reação é finalizada, o que pode levar minutos à temperatura ambiente até dias ou semanas, o produto da reação é isolado por filtração, lavado com o solvente puro para remover excesso da espécie que não foi intercalada.

Uma outra alternativa para a preparação de compostos de intercalação é o emprego de tratamentos solvo(hidrotérmicos), utilizando altas temperaturas e a pressão autogerada no interior da auto-clave. Estes métodos solvo(hidro)térmicos são bastantes versáteis e têm sido muito utilizados para a preparação de materiais híbridos com diferentes estruturas, composições e morfologia<sup>32</sup>. Tal método apresenta um custo relativamente baixo e produz grandes quantidades de material. Experimentalmente, trata-se do aquecimento dos reagentes e solventes em um ambiente fechado (Figura 1.2). Quando o solvente é a água o processo chama-se hidrotérmico, quando o solvente é orgânico dá-se o nome de solvotérmico.



**Figura 1.2:** Imagens de uma autoclave de aço e seu respectivo recipiente interno feito de Teflon, onde acontecem as reações em ambiente fechado com pressões e temperaturas controladas.

Em um ambiente fechado, os solventes podem ser aquecidos em temperaturas acima de seu ponto de ebulição causando aumento da pressão

autogerada pelo aquecimento. Baseado no diagrama de fases de um líquido este pode atingir um estágio que é chamado de supercrítico. Para a água, o ponto crítico está em 374 °C e 218 atm. Acima desta temperatura e pressão tal substância é dita em um estado supercrítico. De um modo geral, fluídos supercríticos exibem características de um líquido e de um gás ao mesmo tempo. Entretanto, a maioria dos processos solvotérmicos não envolve solventes em seu estado supercrítico. Contudo, nestas condições as propriedades do solvente como densidade, viscosidade e coeficiente de difusão mudam drasticamente e o solvente se comporta de forma muito diferente do que seria esperado a temperatura ambiente. Conseqüentemente, a solubilidade, a difusão e a reatividade dos reagentes (usualmente sólidos) são aumentadas ou alteradas<sup>33</sup>.

Uma das vantagens dos processos solvotérmicos, por exemplo, é que estes permitem a obtenção de materiais inorgânicos a temperaturas abaixo do que seria necessário em uma reação do estado sólido convencional. Mesmo nos casos dos métodos de co-precipitação e sol-gel, os quais permitem uma substancial redução da temperatura de reação, muitas vezes, é necessário de um tratamento adicional para aumentar a cristalinidade do material final, enquanto, geralmente, os materiais obtidos pelo método solvo(hidro)térmicos apresentam-se mais organizados<sup>4,13</sup>.

Um parâmetro importante quando se utiliza o processo solvotérmico é o preenchimento da autoclave, uma vez que tal parâmetro juntamente com a temperatura de aquecimento será o responsável pela pressão no recipiente. Uma tendência é que em menores temperaturas e menores frações de preenchimento, a pressão também seja menor<sup>33</sup>.

Nesta dissertação fez-se o uso de processos hidrotérmicos para a preparação dos materiais híbridos.

#### **1.4 Pentóxido de vanádio: um potencial hospedeiro nas reações de intercalação**

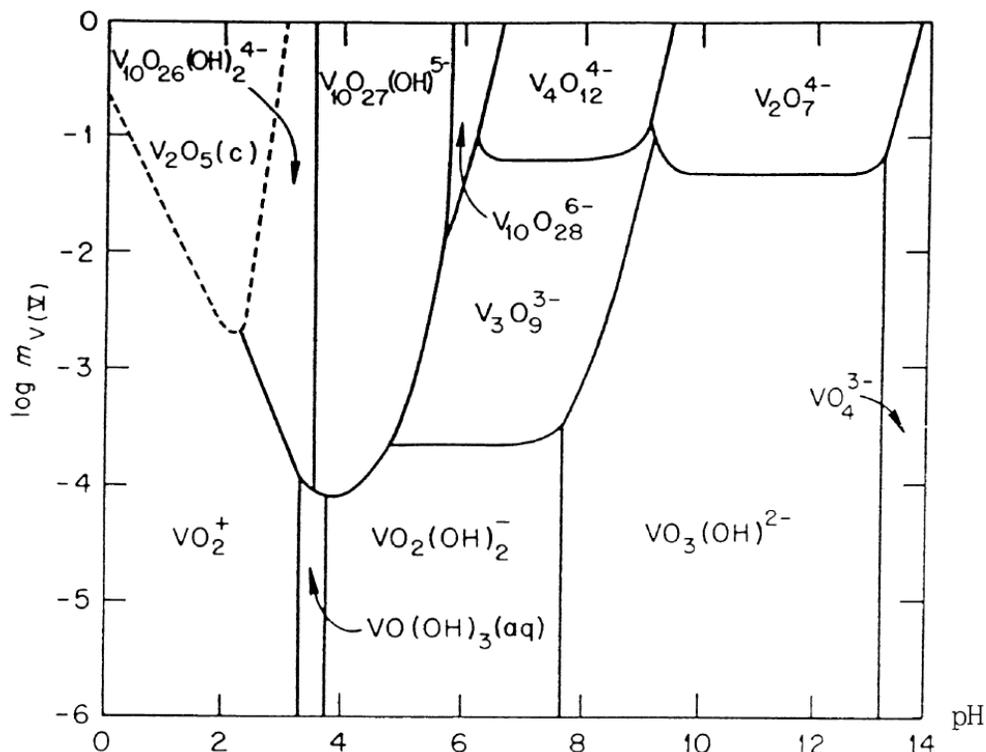
Um considerável número de compostos inorgânicos de características cristalinas, tais como grafita, argilas, fosfatos, óxidos de metais de transição ( $V_2O_5$ ,

TiO<sub>2</sub>, etc), oxicloretos, sulfetos metálicos, etc., têm despertado elevado interesse em virtude das propriedades químicas inerentes à própria estrutura bidimensional, destacando-se dentre elas, os comportamentos relacionados às trocas iônicas de grupos ácidos da superfície de materiais argilosos e o processo de intercalação que ocorre no interior da lamela de óxidos metálicos<sup>34,35</sup>.

É pensando nos aspectos supracitados que os óxidos de vanádio (VO<sub>x</sub>) chamam a atenção devido a possibilidade de modificações superficiais e produção de novos materiais, além de suas características eletrônicas (semicondutores)<sup>4</sup>.

Materiais baseados em óxidos de vanádio incluindo principalmente pentóxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) podem ser usados como catalisadores em diferentes reações químicas industriais bem como na produção de ácido sulfúrico e na oxidação de moléculas orgânicas<sup>36</sup>. Durante os últimos anos, vários estudos têm sido desenvolvidos para a obtenção de materiais híbridos a base de óxidos de vanádio para aplicações como catalisadores<sup>36,37</sup>, eletrodos em baterias de íons lítio<sup>38,39,40</sup>, estocagem de energia<sup>41</sup>, etc. Assim, uma família grande de óxidos de vanádio tem sido preparada pela combinação de processos hidrotérmicos e uso de direcionadores estruturais orgânicos<sup>42,43</sup>.

Devido às peculiaridades de suas propriedades físicas e químicas, os óxidos de vanádio chamam a atenção inicialmente tanto pela sua diversidade estequiométrica como pela quantidade de diferentes estruturas cristalinas que estes compostos podem adotar. São apenas quatro os óxidos de vanádio que formam sólidos onde todos os átomos de vanádio são isovalente: VO → V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → VO<sub>2</sub> → V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, com o íon vanádio em valências +2, +3, +4 e +5 respectivamente<sup>44</sup>. Os demais óxidos formam sólidos em que os átomos de vanádio apresentam valências mistas e surgem como uma série homóloga V<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> (3 ≤ n ≤ 9)<sup>45</sup>. Entre o VO<sub>2</sub> e o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> alguns outros óxidos foram observados. Há propostas de existências de outras séries ou fases (como por exemplo, V<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>), embora este assunto ainda seja controverso na literatura. Na Figura 1.3 está representado o complexo diagrama de fases do sistema vanádio-oxigênio em função do pH<sup>46</sup>.



**Figura 1.3:** Diagrama de fases do sistema vanádio oxigênio em solução aquosa em função do pH <sup>46,47</sup>.

O interesse nesses óxidos do ponto de vista físico está focalizado nas suas transições de fase, mais precisamente em transições de fase em que o material evolui, em função da temperatura, de um semiconductor a um metal <sup>48</sup>. Estas transições foram observadas em pelo menos em oito destes óxidos, em temperaturas que variam de -147 a 68 °C, e que se refletem às vezes de maneira dramática em suas propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e ópticas <sup>48</sup>.

Do ponto de vista químico, alguns óxidos de vanádio ( $V_2O_5$ ,  $V_6O_{13}$ , por exemplo) são excelentes catalisadores usados na fabricação de compostos químicos como o  $SO_3$  e na sua redução ambiental <sup>49</sup>, o que faz com que os óxidos de vanádio sejam os óxidos mais utilizados na catálise com óxidos metálicos. Seu uso como catalisador pode ser associado à variedade de valências que o elemento vanádio pode adotar e a variedade de números de coordenação possível para ele <sup>50</sup>. Estes últimos compreendem geometrias tais como octaedros, bipirâmides pentagonais, pirâmides quadradas e tetraedros que podem ser combinados por compartilhamento

de vértices, arestas ou faces, produzindo uma expressiva variedade de arranjos estruturais <sup>51</sup>. Portanto, as propriedades catalíticas apresentadas pelos óxidos de vanádio estão intimamente ligadas aos fatores eletrônicos e estruturais, pois o vanádio nesses diferentes estados de oxidação tem os orbitais *d* desde vazios até parcialmente preenchidos, conferindo a este átomo uma grande variedade de propriedades eletrônicas, magnéticas e catalíticas <sup>51,52</sup>.

## 1.5 O pentóxido de vanádio e suas reações de intercalação

O pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) é o mais estável entre os óxidos de vanádio e tem sido estudado principalmente devido a seu desempenho eletroquímico <sup>53</sup>. Este é um material largamente usado como cátodo em baterias de lítio de grande capacidade devido a seu alto desempenho na inserção reversível de lítio <sup>54</sup>. Há estudos sobre a sua aplicação potencial na forma de filmes finos em equipamentos de baixo consumo energético e sensores de gases <sup>55</sup> e como um material para o desenvolvimento de atuadores. Foi mostrado que folhas feitas de nanofibras enroladas de pentóxido de vanádio comportam-se como músculos artificiais (atuadores) que se contraem reversivelmente quando é aplicado um sinal elétrico <sup>56,57</sup>.

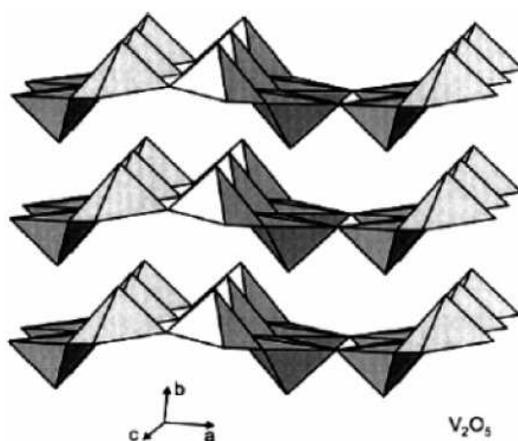
Com relação à composição estrutural da matriz de pentóxido de vanádio, todas as lamelas, ao longo do plano, são caracterizadas por ligações covalentes. As ligações interlamelares incluem as interações de Van der Waals e atrações eletrostáticas. Várias espécies convidadas podem ser incorporadas entre as lamelas, porém, algumas mudanças estruturais podem ocorrer. Essas mudanças entre as camadas da matriz de  $V_2O_5$  após a inclusão da espécie convidada incluem: (i) uma mudança no espaçamento interlamelar, (ii) mudança do modo de organização das lamelas, uma em relação às outras e (iii) formação de fases intermediárias com baixa concentração do convidado, podendo formar estágios diferentes de intercalação <sup>58</sup>.

A estrutura cristalina do pentóxido de vanádio consiste de unidades  $VO_5$  que podem estar presentes na forma de unidades isoladas, dimerizadas ou polimerizadas, como ortovanadatos, pirovanadatos ou metavanadatos,

respectivamente, ou podem também apresentar na forma de unidades de  $\text{VO}_6$  altamente distorcidas e isoladas, como *clusters* ou lâminas<sup>59</sup>.

Os íons oxigênio ligados aos átomos de vanádio podem ser facilmente removidos da rede cristalina do  $\text{V}_2\text{O}_5$  levando a formação de vacâncias na estrutura do cristal e a um rearranjo na esfera de coordenação do metal. Acredita-se que este é o fator principal que permite a inserção de oxigênio nas moléculas orgânicas durante o processo de oxidação seletiva de hidrocarbonetos catalisada pelos óxidos de vanádio<sup>60</sup>.

No pentóxido de vanádio as lamelas são formadas por pirâmides de base quadrada constituídas de quatro ligações V–O equatoriais, de comprimento entre 1,8 e 2,0 Å; e uma ligação V–O apical de comprimento de aproximadamente 1,6 Å (Figura 1.4). O grupo apical, conhecido como vanadila, tem características de dupla ligação (V=O) e o átomo de oxigênio carrega uma maior densidade de carga negativa, e em todas as situações, ela encontra-se apontada para fora das lamelas na direção do espaço interlamelar. A densidade de carga negativa da ligação apical faz com que espécies químicas carregadas positivamente possam ocupar o ambiente interlamelar do  $\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>4,51</sup>.



**Figura 1.4:** Estrutura cristalina do  $\text{V}_2\text{O}_5$  consistindo de pirâmides de base quadrada de  $\text{VO}_5$ , com uma ligação apical vanadila V=O mais curta que as outras quatro ligações V-O equatoriais<sup>51</sup>.

Os compostos de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) são freqüentemente usados como matrizes para intercalação de aminas, cátions amônio quaternário  $[N(CH_3)_4]^+$  ou diaminas  $[H_2N-(CH_2)_n-NH_2]$  ( $n = 2, 3$  ou  $4$ ) como direcionadores orgânicos<sup>57,61</sup>. Eles todos exibem uma estrutura lamelar em que aminas protonadas interagem com o oxigênio do grupo vanadila através de ligações de hidrogênio.

Um outro fato interessante observado recentemente é o crescimento no número de grupos de pesquisa no Brasil e no exterior dedicados aos estudos de reações de intercalação utilizando o óxido de vanádio, principalmente em decorrência de sua versatilidade em aplicações na área de dispositivos eletrônicos, catálise e baterias recarregáveis<sup>39,46,49,51</sup>. Ainda, os catodos de baterias de íons lítio constituídos de pentóxido de vanádio foram provavelmente os mais estudados em razão de suas propriedades eletroquímicas, principalmente a sua alta energia específica.

Nesta dissertação fez-se o uso do  $V_2O_5$  como material hospedeiro, pois como já foi citado acima, este material possui excelentes propriedades que o faz interessante em diversas áreas da ciência. Outro óxido metálico também usado como hospedeiro nas reações de intercalação é o trióxido de molibdênio ( $MoO_3$ ), que será o discutido a seguir.

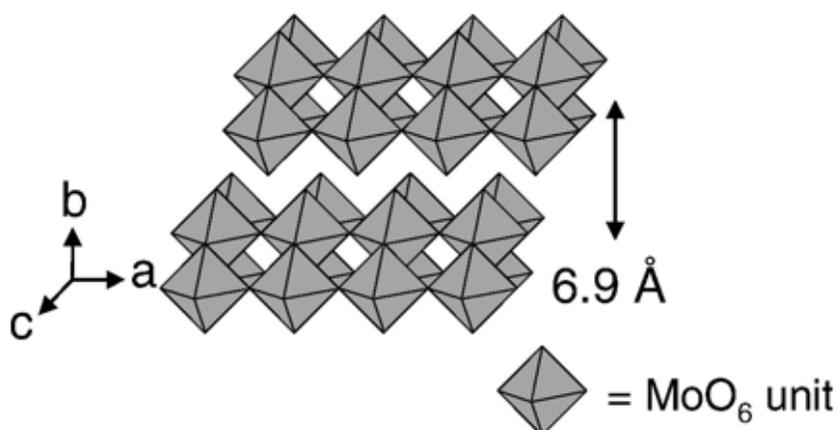
## 1.6 Óxidos de molibdênio

O molibdênio apresenta uma variedade de estados de oxidação e estereoquímicas quando combinado com elementos não metálicos ou coordenado com ligantes inorgânicos ou orgânicos<sup>62,63</sup>.

Na família dos óxidos de molibdênio pode-se destacar o dióxido de molibdênio ( $MoO_2$ ), o pentóxido de molibdênio ( $Mo_2O_5$ ) e o trióxido de molibdênio ( $MoO_3$ ), onde os íons metálicos nestes óxidos têm estados de oxidação IV, V e VI, respectivamente. Estes compostos podem ser considerados como uma série que se inicia no composto  $MoO_2$  e se encerra no  $MoO_3$ , no qual o elemento metálico tem o maior número de oxidação VI.

O trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) tem uma estrutura lamelar composta por octaedros distorcidos<sup>64</sup>, o qual é usado em diversos campos de aplicações de interesse tecnológico como em baterias de íons lítio recarregáveis<sup>65</sup>, janelas eletroquímicas<sup>66</sup>, catálise<sup>67</sup> e sensores de gases<sup>68</sup>. Ele pode existir em duas fases polimorfas, a ortorrômbica ou fase  $\alpha\text{-MoO}_3$  e a monoclinica ou fase  $\beta\text{-MoO}_3$ . A fase ortorrômbica é a mais estável a temperatura ambiente<sup>69</sup>.

Com respeito à estrutura cristalina do  $\text{MoO}_3$ , esta consiste em cadeias onde os octaedros distorcidos compartilham arestas e vértices, cada cadeia ainda divide arestas com duas cadeias similares para formar as lamelas do óxido<sup>64,70</sup>. As camadas do óxido de  $\text{MoO}_3$  são ligadas em um arranjo bidimensional e estão empacotadas em uma estrutura lamelar mantidas por forças de van der Waals (Figure 1.5). Os octaedros de  $\text{MoO}_3$  são distorcidos e constituídos de cinco ligações Mo-O, de comprimento entre 1,67 e 2,33 Å; e uma ligação Mo-O que se encontra apontada para dentro do espaço interlamelar de comprimento de 2,25 Å<sup>71</sup>. Esta última ligação Mo-O tem características de dupla ligação (Mo=O) e o átomo de oxigênio tem uma densidade de carga negativa que faz com que espécies convidadas carregadas positivamente possam entrar no espaçamento lamelar do  $\text{MoO}_3$  e assim possibilita a criação de materiais híbridos com novas propriedades<sup>72</sup>.



**Figura 1.5:** Ilustração esquemática da estrutura lamelar do  $\text{MoO}_3$ .

A intercalação de espécies orgânicas nas matrizes de  $\text{MoO}_3$  é atualmente muito estudada com a intenção de se obter novos materiais com propriedades

eletrônicas e magnéticas melhoradas em relação ao  $\text{MoO}_3$  sem modificação. Neste sentido *Kerr et al.*<sup>73</sup> estudaram a intercalação do monômero anilina, em relação ao  $\text{MoO}_3$  sem modificações, entre as camadas de  $\text{MoO}_3$  seguida pela polimerização da anilina no espaço interlamelar do  $\text{MoO}_3$  usando um agente oxidante externo. Em seus estudos, verificou-se que a intercalação de polímeros condutores no  $\text{MoO}_3$  aumentou o transporte de elétrons e a capacidade de inserção de íons lítio, sendo este material muito promissor para o uso em baterias recarregáveis de íons  $\text{Li}^+$ . Ainda usando a matriz de trióxido de molibdênio, *Wang et al.*<sup>74</sup> prepararam filmes de  $\text{MoO}_3$  intercalados com orto-poli(anilina) e mostrou que o híbrido preparado tem capacidade para ser usado como sensor de gases orgânicos. Diferentes aminas também foram intercaladas em  $\text{MoO}_3$  por *Shukoor et al.*<sup>75</sup> que observaram que grupos amônio quaternários das aminas interagem por ligações de hidrogênio com o oxigênio da ligação mais curta  $\text{Mo}=\text{O}$ .

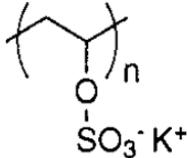
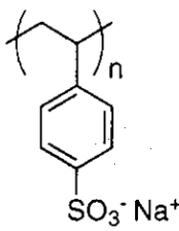
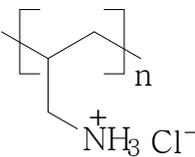
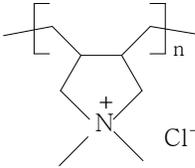
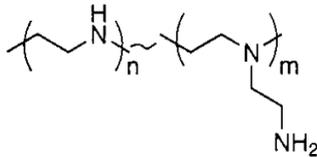
Nesta Dissertação matrizes hospedeiras lamelares baseadas em metais de transição serão usadas para a produção de novos materiais trocadores aniônicos. Assim, os hospedeiros lamelares  $\text{V}_2\text{O}_5$  e  $\text{MoO}_3$  serão usados primeiramente para a intercalação de espécies poliméricas catiônicas (os polieletrólitos) com o objetivo da criação de cargas positivas no interior de suas lamelas. A escolha dos metais de transição está relacionada à suas propriedades eletrônicas.

## 1.7 Espécies convidadas: Polieletrólitos

Os polieletrólitos são compostos orgânicos de alto peso molecular que possuem uma alta densidade de carga em sua estrutura e que podem ter cadeias aniônicas ou catiônicas. Entre os polieletrólitos aniônicos pode-se destacar os poli(vinil sulfonato de potássio) e o poli(estireno sulfonato de sódio) e como exemplos de polieletrólitos catiônicos pode-se destacar o poli(cloreto de dialildimetilamônio) e o poli(cloreto de alilamina). A Tabela 1.2 apresenta as estruturas químicas e siglas de alguns polieletrólitos. Em relação à estrutura química destes polímeros, elas podem ser fortemente dependentes do  $\text{pH}$ <sup>76</sup>, como é o caso do polieletrólito poli(etilenoimina) e do poli(cloreto de alilamina) ou podem ser independentes do  $\text{pH}$

como no caso do poli(cloreto de dialildimetilamônio) que tem em sua estrutura um grupo amônio quaternário.

**Tabela 1.2:** Exemplos de polieletrólitos aniônicos e catiônicos.

Polieletrólitos	Siglas	Estrutura química
Poli(vinil sulfonato de potássio)	PSV	
Poli(estireno sulfonato de sódio)	PSS	
Poli(cloreto de alilamina)*	PAH	
Poli(cloreto de dialildimetilamônio)	PDDA	
Poli(etilenoimina)*	PEI	

\* a protonação da cadeia polimérica é dependente do pH do meio.

Em respeito a suas reações de intercalações, eles podem ser inseridos no espaço interlamelar de compostos argilosos<sup>77</sup>, devido à interação coulombiana que surge entre suas cargas e a dos materiais inorgânicos hospedeiros<sup>78</sup>. Portanto, eles

oferecem uma enorme diversidade em termos de propriedades potenciais ou processabilidade. Já é conhecido que esses compostos orgânicos podem ser depositados em sólidos lamelares e que são capazes de formar multicamadas em que ocorre também a inserção de pares iônicos entre os espaçamentos destes materiais<sup>77,78</sup>.

Essa interação de polieletrólitos com uma matriz inorgânica é considerada com particular ênfase na adsorção de policátions do tipo  $[(\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)_n]^{n+}$ , que são importantes em uma ampla variedade de aplicações que incluem tratamento de água<sup>77</sup> estabilização de estruturas e revestimentos<sup>78</sup> e troca iônica<sup>79</sup>.

Polieletrólitos de várias famílias têm sido usados para a preparação de filmes finos<sup>80</sup>. *Decher*<sup>81</sup> tem produzidos filmes pela técnica “*layer-by-layer*” (camada-por-camada) de poli(cloreto de alilamina), um polieletrólito catiônico, e poli(sulfonato de estireno), um polieletrólito aniônico, através de interações eletrostáticas. Os filmes preparados por *Decher* apresentaram superfície uniforme e espessuras nanométricas. Já *Hata et al.*<sup>82,83</sup> propôs a intercalação de diferentes polieletrólitos catiônicos em fluoromicas sintéticas, que apresentam sítios catiônicos trocáveis que podem ser usados para a troca com vários convidados aniônicos. Neste mesmo sentido, *Mishael et al.*<sup>77</sup> também intercalou um polieletrólito catiônico em uma argila da família da montmorilonita. Os sítios catiônicos criados na argila por *Mishael et al.* foram usados para a oclusão de um herbicida aniônico.

Diante dos aspectos mencionados acima, os materiais funcionais envolvem freqüentemente a combinação sinérgica de componentes orgânicos e inorgânicos. A tendência neste campo então tem sido a preparação de materiais multifuncionais sofisticados, muitos dos quais utilizam uma alta relação superfície-volume de camadas inorgânicas<sup>84</sup>. Assim nesta Dissertação a intercalação dos polieletrólitos em semicondutores lamelares será estudada com a intenção de criar pares iônicos pela introdução dessas espécies convidadas na rede dos hospedeiros ( $\text{V}_2\text{O}_5$  e  $\text{MoO}_3$ ) para a utilização dos materiais híbridos produzidos como trocadores iônicos, onde um composto aniônico entrará na rede do material híbrido orgânico-inorgânico formando assim um novo material com características multifuncionais.

## 1.8 Materiais luminescentes baseados em corantes cianinas aniônicos

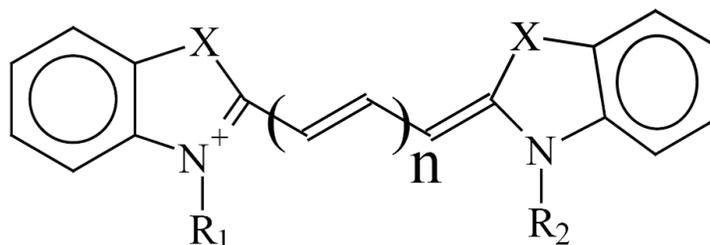
Os corantes são moléculas orgânicas, as quais podem apresentar um ou mais anéis benzênicos em sua estrutura ou apenas ligações  $\pi$  conjugadas, possuindo assim elétrons  $\pi$  que são responsáveis pelas deslocalizações eletrônicas na estrutura, promovendo absorções do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , sendo estas responsáveis pelas cores fascinantes destas moléculas<sup>85</sup>. Eles são amplamente empregados como pigmentos em indústrias de tecidos, madeiras, papéis, são também utilizados para tingir tecidos de animais e vegetais para a elucidação de suas estruturas microscópicas<sup>86</sup>, são usados no ramo da medicina como marcadores biológicos para o acompanhamento de distribuição de drogas e estudos de células cancerígenas<sup>87</sup>. Ainda do ponto de vista biológico, corantes são também importantes em microbiologia uma vez que eles são usados para fazer a distinção microscópica em espécies de diferentes bactérias.

Os corantes pertencentes à família das cianinas são compostos orgânicos que possuem cromóforo com estrutura linear com conjugação de elétrons  $\pi$  e que estão ligados, nas suas extremidades, com átomos de nitrogênio. Este tipo de estrutura possibilita que os elétrons se movam na cadeia com certa liberdade e suas características espectrais podem ser calculadas com boa aproximação usando o modelo do elétron livre numa caixa de potencial<sup>88</sup>. Estes corantes estão entre os corantes sintéticos mais antigos conhecidos, pois eles cobrem uma ampla faixa espectral (absorção e emissão) quando comparados aos outros corantes.

O primeiro corante cianina foi descoberto em 1856<sup>89</sup> e o nome desta classe de compostos derivou do grego *kyanos*, que foi atribuída a sua fascinante cor azul. Historicamente, o termo cianina, carbocianina, dicarbocianina e muitos outros termos empregados eram usados para designar as estruturas com um, dois, três, cinco, etc, átomos de carbono na estrutura destas moléculas, como ilustrado na Figura 1.6.

O uso destas substâncias orgânicas está intimamente relacionado às suas propriedades ópticas, destacando as cores brilhantes e fortemente fluorescentes, o alto coeficiente de extinção molar ( $\epsilon \approx 105 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )<sup>90</sup>, os bons rendimentos quânticos

e os comprimentos de absorção e emissão que são dependentes da organização molecular de suas estruturas. Estas propriedades possibilitam sintetizar corantes que absorvem luz com alta efetividade na região de comprimentos de onda maiores que 600 nm.



**Figura 1.6:** Estrutura genérica de um corante pertencente à família das cianinas, onde  $n=0$  corresponde a uma cianina simples,  $n=1$  a uma carbocianina,  $n=2$  a uma dicarbocianina e  $n=3$  a uma tricarbocianina.

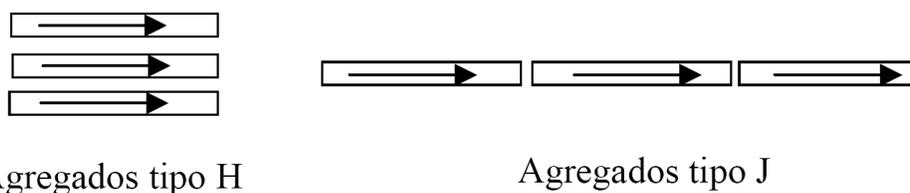
A cor e constituição dos corantes cianinas podem ser entendidas através da consideração detalhada de suas partes estruturais, isto é, sistemas cromóforos, grupos terminais e sensibilidade ao tipo de solvente empregado para sua dissolução, uma vez que estes influenciam nos espectros de absorção, pois geralmente corantes fracamente polares sofrem deslocamentos batocrômicos e apresentam aumento no coeficiente de extinção molar quando se usa solventes mais polares<sup>91</sup>. Outra característica importante que influencia os comprimentos de onda de absorção destes corantes são o comprimento e a extensão da cadeia conjugada e a natureza dos grupos terminais<sup>88</sup>.

Moléculas de cianinas que possuem grandes extensões de conjugações em suas cadeias podem ser descritas pela teoria quântica. As ligações nessas moléculas podem ser entendidas através das formações de orbitais sigma ( $\sigma$ ) e pi ( $\pi$ ), ligantes e antiligantes.

Em relação às características ópticas e eletrônicas das cianinas, elas geralmente apresentam bandas de absorção características, com um proeminente ombro em comprimentos de ondas menores que podem ser associados com os grandes comprimentos de onda das transições eletrônicas. Estes ombros vibracionais incluem um ou dois quanta vibracionais ( $0 \rightarrow 1'$ ,  $0 \rightarrow 2'$ )<sup>89</sup>. Já as bandas

de emissão podem exibir pequeno deslocamento Stokes de fluorescência máxima, e o principal processo não fluorescente das cianinas é a desativação não radiativa ( $S1 \rightarrow S2$ )<sup>89</sup>. Interações entre moléculas de corantes produzem um grande deslocamento espectral e mudanças distintas nas formas das bandas. Estas mudanças são mais evidentes quando a concentração aumenta em soluções aquosas a temperatura ambiente, ou quando a concentração dos corantes aumenta pela adsorção em superfícies de vidros ou sítios poliméricos de cargas opostas<sup>92</sup>. Estas interações incluem os agregados em soluções e sua tendência em direção a agregação é determinada pelas características de seus constituintes: a estrutura rígida do cromóforo molecular e o deslocamento de elétrons  $\pi$  das suas cadeias<sup>91,93</sup>.

A formação de agregados afeta as características espectrais e energéticas dos compostos, mudando seus espectros de absorção e fluorescência e diminuindo os tempos de vida e rendimentos quânticos dos estados excitados, diminuindo assim a eficácia do processo fotodinâmico<sup>94,95</sup>. Os agregados são constituídos pela união de moléculas do mesmo composto, por interações hidrofóbicas, eletrostática, de van der Waals, pontes de hidrogênio e complexos tipo  $\pi$ <sup>93, 95, 96</sup>, dependendo de como é o arranjo e a interação destes corantes podem ocorrer dois tipos de agregação: tipo J e tipo H, onde os agregados do tipo J deslocam os picos de absorção e emissão do corante para menores energias e os de tipo H deslocam estes picos para maiores energias (em direção ao azul). Ainda para os agregados o ângulo entre os dipolos é definido pela direção do campo elétrico resultante da radiação incidente, de modo que os dipolos das configurações tipo H e tipo J podem formar entre si um ângulo de  $0^\circ$  ou  $180^\circ$  (Veja a Figura 1.7). Os agregados com ângulos de  $180^\circ$  são denominados na literatura como do tipo J ou *edge-edge* e os com ângulo de  $0^\circ$  do tipo H ou *face-face* (Figura 1.7).

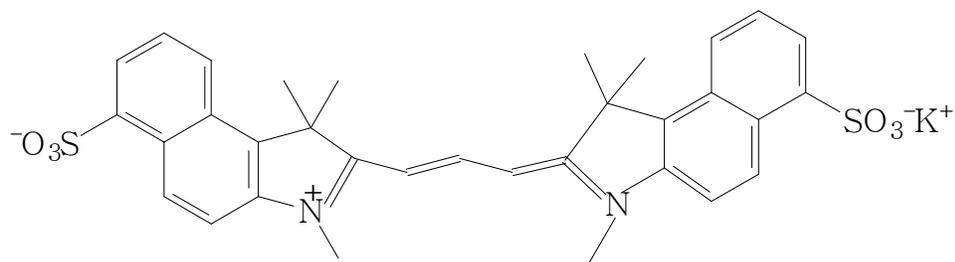


**Figura 1.7:** Tipos de agregados que podem ser adotados pelos corantes.

Algumas cianinas catiônicas foram ocluídas em peneiras moleculares mesoporosas como a SBA-15<sup>96</sup> e MCM-41<sup>97</sup> e os híbridos formados apresentaram mudanças nos espectros de absorção e emissão que foram relacionados à formação de agregados de corantes do tipo J e ao confinamento destas moléculas orgânicas nas cavidades destes materiais mesoporosos.

Em respeito à produção de materiais híbridos luminescentes existe vários trabalhos relacionados na literatura utilizando corantes catiônicos como hóspedes em reações de intercalação, a fim de verificar as novas propriedades eletrônicas e ópticas destes materiais<sup>98,99</sup>. Entretanto, devido à grande dificuldade de se intercalar corantes aniônicos, isto é, devido à escassa oferta de lamelares catiônicos, o que se percebe atualmente é o surgimento de diferentes pesquisas abordando procedimentos alternativos na tentativa de intercalação desta classe em materiais hospedeiros lamelares<sup>100</sup>. Portanto, para a intercalação de corantes aniônicos é necessária que a espécie hospedeira possa ter sítios catiônicos trocáveis para receber essas moléculas. Uma vez os corantes apresentam alta absorção na região visível do espectro eletromagnético e propriedades fluorescentes fascinantes, eles são alvos de estudo para conferir estas propriedades melhoradas em materiais inorgânicos.

Portanto, neste trabalho o corante aniônico cianina Iris 3.5b (Figura 1.8) será usado como espécie convidada para troca aniônica em materiais híbridos produzidos usando  $V_2O_5$  e  $MoO_3$  como matrizes hospedeiras. O uso deste corante está associado à sua estrutura molecular, que possui apenas um sítio de troca iônica, porque o outro sítio está envolvido em interações iônicas intramoleculares. Logo, a intenção é explorar as propriedades ópticas deste corante para a produção de novos compostos híbridos orgânico-inorgânico fluorescentes.



**Figura 1.8:** Estrutura química do corante aniônico cianina Íris 3.5b (Produzido pela Cyanine Technology®).

## 1.9 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral a demonstração do encapsulamento de um corante aniônico pertencente à família das cianinas entre as lamelas de um material híbrido orgânico-inorgânico baseado em óxidos lamelares ( $V_2O_5$  e  $MoO_3$ ) intercalados com um polieletrólito catiônico. O polieletrólito foi usado com a finalidade de criação de sítios de troca iônica no interior do espaço interlamelar das redes inorgânicas. Uma vez intercalados os policátions, os materiais produzidos foram utilizados como trocadores aniônicos frente ao corante aniônico cianina.

## 1.10 Referências bibliográficas

- <sup>1</sup> W. D. Callister Jr. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*, Editora LTC, 5ª Edição, **2002**.
- <sup>2</sup> C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1.
- <sup>3</sup> M. S. Whittingham *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4271.
- <sup>4</sup> D O'Hare *Inorganic Materials*, Ed. by D. W. Bruce and D. O'Hare, John Wiley and Sons, **1992**.
- <sup>5</sup> E. Holder, N. Tessler, A. L. Rogach *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1064.
- <sup>6</sup> M. G. Fonseca, C. Aioldi *Quim. Nova* **2003**, 26, 699.
- <sup>7</sup> K. Shao, S. Liao, H. Luo, M. Wang *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 320, 445.
- <sup>8</sup> M. Ogawa, K. Kuroda *Chem. Rev.* **1995**, 95, 399.

- <sup>9</sup> O. Lev, Z. Wu, S. Bharathi, V. Glezer, A. Modestov, J. Gun, L. Rabinovich, S. Sampath *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2354.
- <sup>10</sup> A. Weis *Angew. Chem.* **1960**, 72, 413.
- <sup>11</sup> K. Fredenhagen, G. Gadenbach *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, 158, 249.
- <sup>12</sup> M. Alexandre, P. Dubois *Mater. Sci. Eng.* **2000**, 28, 1.
- <sup>13</sup> T. Yamase *Chem. Rev.* **1998**, 98, 307.
- <sup>14</sup> H. Zhang, D. Edgar, P. Murray, A. Rak-Raszewska, L. Glennon-Alty, A. I. Cooper *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 222.
- <sup>15</sup> S. M. Paek, H. Jung, Y. J. Lee, M. Park, S. J. Hwang, J. H. Choy *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1134.
- <sup>16</sup> M. Darder, M. Colilla, E. Ruiz-Hitzky *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3774.
- <sup>17</sup> A. Duan, G. Wan, Z. Zhao, C. Xu, Y. Zheng, Y. Zhang, T. Dou, X. Bao, K. Chung *Catal. Today* **2007**, 119, 13.
- <sup>18</sup> T. Itoh, I. Matsubara, W. Shin, N. Izu, M. Nishibori *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, 81, 1331.
- <sup>19</sup> D. Bouazza, H. Miloudi, M. Sassi, A. Boos, G. Goetz, A. Tayeb, A. Bengueddach *J. Phys. Chem. Solids* **2006**, 67, 1032.
- <sup>20</sup> M. Alexandre, P. Dubois *Mater. Sci. Eng.* **2000**, 28, 1.
- <sup>21</sup> C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3559.
- <sup>22</sup> H. Schmidt *J. Non-Crystalline Solids* **1985**, 73, 681.
- <sup>23</sup> C. Sanchez, F. Ribot *New J. Chem.* **1994**, 18, 1007.
- <sup>24</sup> P. Judeinstein, C. Sanchez *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 511.
- <sup>25</sup> S. Guo, D. Li, W. Zhang, M. Pu, D. G. Evans, X. Duan *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 4597.
- <sup>26</sup> Y. Matsuo, K. Watanabe, T. Fukutsuka, Y. Sugie *Carbon* **2003**, 41, 1545.
- <sup>27</sup> D. O'Hare, J. S.O. Evans, A. Fogg, S. O'Brien *Polyhedron* **2000**, 19, 297.
- <sup>28</sup> Y. Li, Y. Xiang, X. Dong, J. Xu, F. Ruan, Q. Pan *J. Solid State Chem.* **2009**, 182, 2041.
- <sup>29</sup> A. Vadivel Murugan, C. W. Kwon, G. Campet, B.B. Kale, T. Maddanimath, K. Vijayamohan *J. Power Sources* **2002**, 105, 1.
- <sup>30</sup> X. Ma, F. Xu, L. Chen, Z. Zhang, Y. Du, Y. Xie *J. Crystal Growth* **2005**, 280, 118.

- <sup>31</sup> C. R. Gordijo, V. R. L. Constantino, D. O. Silva *J. Solid State Chem.* **2007**, 180, 1967.
- <sup>32</sup> S. Zhang, Y. Li, C. Wu, F. Zheng, Y. Xie *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 15058.
- <sup>33</sup> O. P. Ferreira, *Tese de Doutorado*, UNICAMP, **2006**.
- <sup>34</sup> M. Lira-Cantù, P. Gomez-Romero *J. Solid State Chem.* **1999**, 147, 601.
- <sup>35</sup> E. M. Guerra, C. A. Brunello, C. F. O. Graeff, H. P. Oliveira *J. Solid State Chem.* **2002**, 168, 134.
- <sup>36</sup> T. Blasco, P. Concepcìon, J. M. López Nieto, Pérez-Pariente *J. Catal.* **1995**, 152, 1.
- <sup>37</sup> H. Berndt, A. Martin, A. Bruckner, E. Schreier, D. Muller, H. Kosslick, G.-U. Wolf, B. Lucke *J. Catal.* **2000**, 191, 384.
- <sup>38</sup> Ch.V. Subba Reddy, Ai-Ping Jin, Xia Han, Quan-Yao Zhu, Li-Qiang Mai, Wen Chen *Electrochem. Comm.* **2006**, 8, 279.
- <sup>39</sup> H. P. Oliveira, C. F. O. Graeff, C. L. P. S. Zanta, A. C. Galina, P. J. Goncalves *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 371.
- <sup>40</sup> I. Boyano, M. Bengoechea, I. de Meatza, O. Miguel, I. Cantero, E. Ochoteco, H. Grande, M. Lira-Cantù, P. Gomez-Romero *J. Power Sources* **2007**, 174, 1206.
- <sup>41</sup> F. Huguenin, D. S. dos Santos, A. Bassi, F. C. Nart, O. N. Oliveria *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 985.
- <sup>42</sup> Y. Zhang, R. C. Haushalter, A. Clearfield *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4950.
- <sup>43</sup> T. Chirayil, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2629.
- <sup>44</sup> J. Cui, D. Da, W. Jiang *Appl. Surf. Sci.* **1998**, 133, 225.
- <sup>45</sup> M. Demeter, M. Neumann, W. Reichelt, *Appl. Surf. Sci.* **2000**, 454, p. 41.
- <sup>46</sup> J. Livage *Chem. Mater.* **1991**, 3, 578.
- <sup>47</sup> J. Livage *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, 178, 999.
- <sup>48</sup> D. P. Partlow, S. R. Gurkovich, K. C. Radford, L. J. Denes, *J. Appl. Phys.* **1991**, 70, 443.
- <sup>49</sup> X. Tian, L. Chen, Q. Zhang **2006** CN1226185-C.
- <sup>50</sup> E. A. Boylan, T. Chirayil, J. Hinz, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham *Solid States Ionics* **1996**, 90, 1.
- <sup>51</sup> Y. Wang, G. Cao *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2787.

- <sup>52</sup> H. Berndt, A. Martin, A. Bruckner, E. Schreier, D. Muller, H. Kosslick, G.-U. Wolf, B. Lucke *J. Catal.* **2000**, 1991, 384.
- <sup>53</sup> I. Boyano, M. Bengoechea, I. de Meatza, O. Miguel, I. Cantero, E. Ochoteco, J. Rodriguez, M. Lira-Cantú, P. Gómez-Romero *J. Power Sources* **2007**, 166, 471.
- <sup>54</sup> D. W. Murphy, P. A. Christian, F. J. Disalvo, J. V. Waszczak *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2800.
- <sup>55</sup> R. Rellaa, P. Siciliano, A. Cricenti, R. Generosi, M. Girasole, L. Vanzetti, M. Anderle and C. Coluzza *Thin Solid films* **1999**, 349, 254.
- <sup>56</sup> G. Gu *Nature Mater.* **2003**, 2, 316.
- <sup>57</sup> Y. Zhang, C. J. O'Connor, A. Clearfield, R. C. Haushalter *Chem. Mater.* **1996**, 8, 595.
- <sup>58</sup> M. E. Guerra, *Tese de Doutorado*, USP-Ribeirão Preto, **2007**.
- <sup>59</sup> L. F. Nazar, B. E. Koene, J. F. Britten *Chem. Mater.* **1996**, 8, 327.
- <sup>60</sup> B. M. Weckhuysen, D. E. Keller *Catal. Today* **2003**, 78, 25.
- <sup>61</sup> T. Chirayil, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2629.
- <sup>62</sup> F. A. Cotton, G. Wilkinson *Advanced Inorganic Chemistry* Third Edition, Interscience Publishers, **1972**.
- <sup>63</sup> O. F. Oyerinde, C. L. Weeks, A. D. Anbar, T. G. Spiro *Inorganica Chimica Acta* **2008**, 361, 1000.
- <sup>64</sup> M. Epifani, P. Imperatori, L. Mirengi, M. Schioppa, P. Siciliano *Chem. Mater.* **2004**, 16, 5495.
- <sup>65</sup> F. F. Ferreira, T. G. Souza Cruza, M. C. A. Fantini, M. H. Tabacniks, C. S. de Castro J. Morais, A. de Siervo, R. Landers, A. Gorenstein *Solid State Ionics* **2000**, 357, 136.
- <sup>66</sup> T. Ivanova, K. A. Gesheva, M. Ganchev, E. Tzvetkova *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2003**, 14, 755.
- <sup>67</sup> K. R. Reddy, K. Ramesh, K. K. Seela, V. V. Rao, K. V. R. Chary *Catal. Commun.* **2003**, 4, 112.
- <sup>68</sup> T. Itoh, I. Matsubara, W. Shin, N. Izu *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, 80, p. 1011.
- <sup>69</sup> J. Song, X. Ni, L. Gao, H. Zheng *Mater. Phys. Chem.* **2007**, 102, 245.

- <sup>70</sup> K. Hosono, I. Matsubara, N. Murayama, S. Woosuck, N. Izu *Chem. Mater.* **2005**, 17, 349.
- <sup>71</sup> M. Dieterle, G. Weinberg, G. Mestl *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 812.
- <sup>72</sup> G. Wang, Y. Ji, L. Zhang, Y. Zhu, P. I. Gouma, M. Dudley *Chem. Mater.* **2007**, 19, p. 979.
- <sup>73</sup> T. A. Kerr, H. Wu, L. F. Nazar *Chem. Mater.* **1996**, 8, p. 2005.
- <sup>74</sup> J. Wang, I. Matsubara, N. Murayama, S. Woosuck, N. Izu *Thin Solid Films* **2006**, 514, 329.
- <sup>75</sup> M. I. Shukoor, H. A. Therese, L. Gorgishvili, G. Glasser, U. Kolb, W. Tremel *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2144.
- <sup>76</sup> R. N. Smith, M. McCormick, J. C. Barrett, L. Reven, H. W. Spiess *Macrom.* **2004**, 37, 4830.
- <sup>77</sup> A. Radian, Y. G. Mishaël *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 1511.
- <sup>78</sup> G. J. Churchman *Apply. Clay Sci.* **2002**, 21, 177.
- <sup>79</sup> M. Darder, M. Colilla, E. Ruiz-Hitzky *Apply. Clay Sci.* **2005**, 28, 199.
- <sup>80</sup> S. S. Shiratori, M. F. Rubner *Macrom.* **2000**, 33, 4213.
- <sup>81</sup> G. Decher *Science* **1997**, 277, 1232.
- <sup>82</sup> H. Hata, Y. Kobayashi, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 79.
- <sup>83</sup> H. Hata, T. Mallouk, K. Kuroda *Chem. Mater* **2009**, 21, 985.
- <sup>84</sup> M. Darder, M. López-Blanco, P. Aranda, F. Leroux, E. Ruiz-Hitzky *Chem. Mater.* **2005**, 17, 1969.
- <sup>85</sup> T. L. Brown, H. E. Lemay, B. E. Bursten, J. R. Burdge *Química, a ciência central*, São Paulo: Pearson Prentice Hall, **2005**.
- <sup>86</sup> H. J. Conn *Biological Stains- A Handbook on the nature and uses of the dyes employed in the biological laboratory* 9th Ed by Sigma Chemical Company, **1977**, USA.
- <sup>87</sup> A. P. Alivasatos, W. Gu, C. Larabell *Annu. Vev. Biomed. Eng.* **2005**, 7, 55.
- <sup>88</sup> G. M. Shalhoub *J. Chem. Education* **1997**, 74, 1317.
- <sup>89</sup> K.S. Suslick *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* vol 7, 4th Ed, J. Wiley & Sons: New York, **1998**.

- 
- <sup>90</sup> E. Delaey, F. Van Laar, D. De Vos, A. Kamuhabwa, P. Jacobs, P. de Witte *J. Photochem. Photobiol.* **2000**, 55, 27.
- <sup>91</sup> G. G. Guilbault *Practical Fluorescence*, Second Edition: Revised and Expanded, **1990**.
- <sup>92</sup> Y. Masuda, M. Bekki, S. Sonezaki, T. Ohji, K. Kato *Thin Solid Films* **2009**, 518, 845.
- <sup>93</sup> D. Rendell *Fluorescence and Phosphorescence* Ed. by John Wiley & Sons, **1987**.
- <sup>94</sup> T. J. Dougherty, C. Gomer, D. Borcicky, B. W. Henderson, G. Jori, D. Kessel, M. Korbely, J. Moan, Q. Peng, *J. Natl. Cancer Inst.*, **1998**, 12, 889.
- <sup>95</sup> R. Bonnett *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 19.
- <sup>96</sup> W. Xu, D. L. Akins *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 1991.
- <sup>97</sup> H. Guo, X. Zhang, M. Aydin, W. Xu, H. R. Zhu, D. L. Akins *J. Molecul. Struct.* **2004**, 689, 153.
- <sup>98</sup> F. López Arbeloa, M. J. Tapia Estèvez, T. López, Arbeloa, I. López Arbeloa *Langmuir* **1995**, 11, 3211.
- <sup>99</sup> A. A. Teixeira-Neto, A. L. Shiguihara, C. M. S. Izumi, M. A. Bizeto, F. Leroux, M. L. Temperini, V. R. L. Constantino *Dalton Trans.* **2009**, 4136.
- <sup>100</sup> J. Wang, X. Ren, X. Feng, S. Liu, D. Sun *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 318, 337.

## Capítulo 2

### Experimental e Métodos de caracterizações

#### 2.1 Materiais

As matrizes hospedeiras pentóxido de vanádio e trióxido de molibdênio foram obtidas da Merck e utilizadas assim como recebidas sem nenhum tratamento adicional.

Os polieletrólitos PDDA (Mw 100,000-200,000) e PAH (Mw 15,000) foram obtidos da Sigma-Aldrich e foram também utilizados sem nenhum tratamento químico ou físico. O polieletrólito PDDA foi adquirido em uma solução aquosa 20% e o polieletrólito PAH foi adquirido na forma de pó.

O corante aniônico Íris 3.5 b pertencente à família das cianinas foi sintetizado pela Cyanine Technology<sup>®</sup> (Turin – Itália) e fornecido ao Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas para as atividades do projeto NANOLED (Novel Nanostructured Materials for light Emitting Devices).

#### 2.2 Parte experimental

##### 2.2.1 Intercalação do polieletrólito poli(cloreto de dialidimetilamônio) PDDA na rede das matrizes hospedeiras $V_2O_5$ e $MoO_3$

Na intercalação do polieletrólito catiônico, uma amostra de pentóxido de vanádio (1,65 mmol, Merck) foi adicionada a uma solução aquosa de poli (cloreto de dialidimetilamônio) (16,5 mmol, Sigma- Aldrich). A estrutura química deste polímero foi mostrada na Tabela 1.2 no Capítulo 1. A suspensão foi agitada por 2 h à temperatura ambiente e em seguida foi aquecida sob condições hidrotérmicas em uma autoclave de aço revestida por Teflon por 96 h à temperatura de 150 °C. O

recipiente de teflon da autoclave foi preenchido em 70 % da capacidade total de seu volume com a suspensão. O sólido de cor verde obtido foi lavado com água e etanol, filtrado e seco à temperatura ambiente em dessecador.

O mesmo procedimento acima foi realizado com  $\text{MoO}_3$  (2,08 mmol) e uma solução aquosa de PDDA (20,8 mmol). Neste caso o sólido obtido para o híbrido a base  $\text{MoO}_3$  apresentou uma cor azul.

Estas mudanças de cores dos materiais após a intercalação podem ser associadas à redução de sítios metálicos das matrizes inorgânicas. Para facilitar o entendimento e a compreensão do trabalho descrito até este momento, os compostos obtidos por este método foram designados por  $[\text{PDDA}]_x\text{V}_2\text{O}_5$  e  $[\text{PDDA}]_x\text{MoO}_3$ .

### **2.2.2 Intercalação do polieletrólito poli(cloreto de alilamina) PAH na rede das matrizes hospedeiras $\text{V}_2\text{O}_5$ e $\text{MoO}_3$**

A intercalação do polycation PAH foi realizada pela preparação de uma suspensão de pentóxido de vanádio (1,65 mmol) em uma solução de PAH  $0,33 \text{ molL}^{-1}$ , por agitação durante 2 h a temperatura ambiente. Em seguida essa suspensão foi aquecida sob condições hidrotérmicas em uma autoclave de aço revestida por Teflon por 96 h a uma temperatura de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . O recipiente de teflon da autoclave foi preenchido em 70 % da capacidade total de seu volume com a suspensão. O precipitado de cor verde obtido foi lavado com água e etanol, filtrado e seco à temperatura ambiente em dessecador.

O mesmo procedimento foi realizado usando 2,08 mmol de  $\text{MoO}_3$  e  $0,42 \text{ molL}^{-1}$  de uma solução de PAH, obtendo um sólido de cor azul. Os compostos obtidos por este método foram designados por  $[\text{PAH}]_x\text{V}_2\text{O}_5$  e  $[\text{PAH}]_x\text{MoO}_3$ .

### 2.2.3 Determinação da quantidade de grupos trocáveis no interior dos materiais híbridos produzidos

Os materiais produzidos nos itens 2.2.1 e 2.2.2 podem apresentar grupos amônio quaternário livres no interior da lamela dos óxidos que são ainda contrabalanceados por íons cloretos, isto é, pares iônicos não utilizados na intercalação. A fim de verificar a quantidade de íons cloretos trocáveis, foi realizada uma titulação dos materiais híbridos utilizando o método de Mohr. Neste método, 100 mg dos materiais híbridos foram agitados com 50,0 mL de uma solução de  $\text{NaNO}_3$  ( $5.2 \text{ mmolL}^{-1}$ ) para promover a troca iônica dos íons cloreto ainda trocáveis com íons nitrato. A solução resultante, que continha então íons cloreto livres, foi titulada com uma solução de nitrato de prata ( $5,1 \text{ mmolL}^{-1}$ ) usando como indicador uma solução aquosa de cromato de potássio ( $\text{KCrO}_4$ ) 5% m/v. A partir da determinação dos grupos trocáveis no interior da matriz de  $\text{V}_2\text{O}_5$  e no interior da matriz de  $\text{MoO}_3$ , foram dadas novas siglas para os materiais (Tabela 2.1). Os valores de  $(x+y)$  apresentados na Tabela 2.1 foram obtidos pela análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio e  $y$  foi obtido pela titulação do método de Mohr.

**Tabela 2.1:** Siglas dos materiais produzidos nesta dissertação\*.

$[\text{PDDACl}]_y[\text{PDDA}]_x\text{V}_2\text{O}_5$
$[\text{PAHCl}]_y[\text{PAH}]_x\text{V}_2\text{O}_5$
$[\text{PDDACl}]_y[\text{PDDA}]_x\text{MoO}_3$
$[\text{PAHCl}]_y[\text{PAH}]_x\text{MoO}_3$

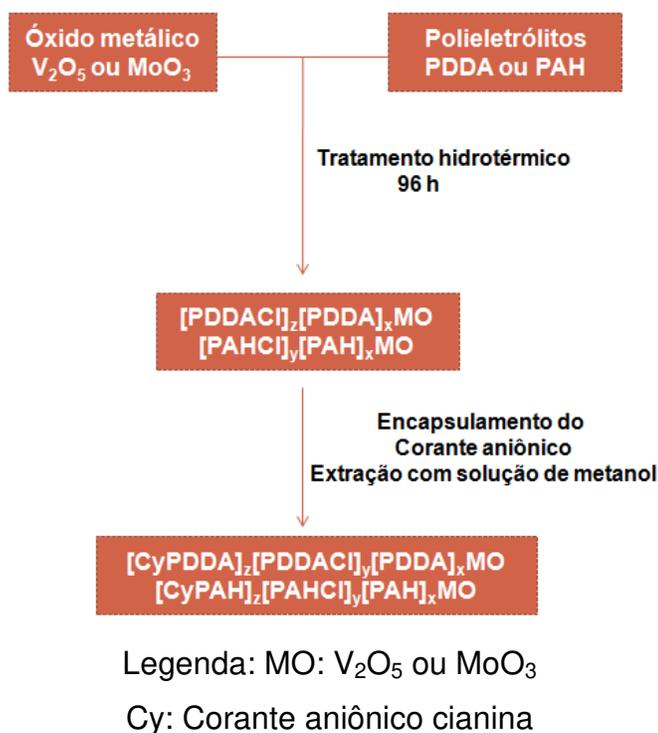
\*Os valores  $(x+y)$  foram calculados pelo conteúdo de carbono, através da análise elementar (CHN) e  $y$  foi calculado pelo método de Mohr.

É importante também enfatizar que a fórmula química foi obtida através da quantidade molar das unidades monoméricas dos policátions, ou seja, para o PDDA a unidade repetitiva é  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl}$  e para o PAH a unidade monomérica repetitiva é  $\text{C}_3\text{H}_8\text{NCl}$ .

## 2.2.4 Introdução do corante aniônico cianina nos materiais híbrido produzidos no item 2.2.3

A introdução do corante cianina Íris 3.5 b foi baseada no seguinte procedimento: nos materiais produzidos no item 2.2.3 foram adicionados uma solução de corante cianina ( $6,71 \mu\text{molL}^{-1}$ ) e a suspensão foi mantida sob agitação constante durante 48 h à temperatura ambiente. Após este período, a suspensão foi centrifugada e o sólido foi lavado com metanol para retirar corante livre. Em seguida, foi feita uma extração com metanol em um aparelho de Soxhlet com a intenção de retirar as moléculas de corante que estavam apenas interagindo fracamente com o material. Após a extração, o material produzido foi caracterizado e designado como:  $[\text{PDDACy}]_z[\text{PDDACI}]_y[\text{PDDA}]_x\text{MO}$  e  $[\text{PAHCy}]_z[\text{PAHCI}]_y[\text{PAH}]_x\text{MO}$  significando a matriz do óxido lamelar (MO) intercalada com  $\text{PDDA}^+$  ou  $\text{PAH}^+$  que faz o contrabalanceamento de cargas estruturais da matriz, mas que ainda contém pares iônicos com cloreto e pares iônicos que foram trocados com a cianina. O teor de corante cianina foi calculado pela diferença do conteúdo de carbono antes e após a extração com metanol, obtido por análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

Para facilitar o entendimento da parte experimental usada nesta dissertação, uma representação esquemática dos procedimentos para a preparação dos diferentes materiais híbridos é mostrada na Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Representação esquemática da preparação dos materiais híbridos baseados em  $V_2O_5$  e  $MoO_3$  produzidos nesta Dissertação.

## 2.3 Métodos de caracterizações

### 2.3.1 Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-7000, à temperatura ambiente, com radiação  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), 40 kV, 30 mA e velocidade de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ , para a determinação das fases obtidas. As fendas utilizadas foram de 0,5 mm; 0,5 mm e  $0,3^\circ$  para divergência, espalhamento e recepção, respectivamente.

Os difratogramas foram obtidos na região de  $1,5$  a  $55^\circ 2\theta$ . As amostras foram preparadas a partir da amostra em pó, prensando o sólido em um porta amostra de vidro.

### 2.3.2 Análise elementar (CHN)

O conteúdo de carbono, hidrogênio e nitrogênio nos híbridos produzidos foram medidos em um Analisador Perkin-Elmer, modelo PE 2400.

### 2.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, modelo Nicolet 6700, na faixa conhecida precisamente de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  em pastilhas de KBr com concentração de 0,5% *m/m* com acumulação de 32 varreduras.

### 2.3.4 Espectroscopia Raman

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos em um aparelho HORIBA Jobin Yvon acoplado a um microscópio com uma fonte de laser de 532 nm (laser vermelho) à temperatura ambiente. A potência do laser usada foi de ~1mW com resolução espectral de 1  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros foram registrados na região de 1600 - 50  $\text{cm}^{-1}$  e foram colhidos em diferentes pontos do leito de pó das amostras para garantir a confiabilidade dos resultados adquiridos.

### 2.3.5 Espectroscopia de refletância difusa UV-Vis-Nir (DRS)

Medidas espectroscópicas na região do ultravioleta-visível e infravermelho próximo (UV-Vis-Nir) foram realizadas usando um espectrômetro UV-Vis-Nir Varian equipado com um acessório de refletância difusa (*praying mantis*, Harrick) para caracterizar a coordenação do vanádio na rede de  $\text{V}_2\text{O}_5$  e do molibdênio na rede do  $\text{MoO}_3$  e também as mudanças nos estados de valência dos centros metálicos após a intercalação dos polieletrólitos. Os espectros foram medidos na região de 1600-200 nm. O espectro de absorção foi convertido na função de Kubelka-Munk  $F(R)$  que é

proporcional ao coeficiente de absorção para baixos valores de  $F(R)$ .  $F(R)$  é chamado de função de reemissão (uma função linear da concentração do absorvente) para refletância difusa e é calculada através da expressão  $F(R) = (1 - R)^2/2R$ . Nesta expressão  $R$  é a refletância difusa, dada por  $R = J_0/I_0$ , onde  $I_0$  é a intensidade incidente da superfície e  $J_0$  é a intensidade da luz refletida para fornecer os espectros de refletância difusa <sup>1,2</sup>.

Para as amostras que foram analisadas em diferentes temperaturas em vácuo, o seguinte procedimento foi executado: as amostras foram tratadas por 2h em diferentes temperaturas na faixa de 25 - 200 °C em uma cela com a sua base feita de quartzo para espectroscopia e o restante da cela feito de vidro Pyrex<sup>®</sup>. Em cada tratamento foi usado um patamar de 120 min em vácuo nas temperaturas de 25 - 50 - 100 - 150 e 200 °C. Após o tratamento o espectro de absorção molecular foi registrado.

### 2.3.6 Espectroscopia de fluorescência molecular

As medidas de espectroscopia de fluorescência das amostras sólidas foram realizadas em um espectrofluorímetro Horida com uma lâmpada de xenônio 150 W como fonte de excitação usando uma cubeta de quartzo como porta-amostra. Os espectros de emissão e excitação do corante aniônico cianina foram obtidos em solução de metanol (0,84  $\mu\text{molL}^{-1}$ ). As amostras sólidas trocadas com corante foram excitadas em 500, 540 e 560 nm, respectivamente e a emissão foi coletada entre 590 a 750 nm a temperatura ambiente. As fendas utilizadas foram de 5,0 nm com um passo de 0,25 nm.

### 2.3.7 Espectroscopia de ressonância nuclear magnética (RMN)

Os espectros de RMN com rotação de ângulo mágico do núcleo de  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em um equipamento Bruker Avance II 300. As amostras foram submetidas a uma rotação de 10 kHz num rotor de zircônia com pausa entre pulsos de 3 s, com

tempo de aquisição de 50 ms e tempo de contato de 4000 ms. As medidas foram usadas com polarização cruzada do núcleo de  $^1\text{H}$  para o núcleo de  $^{13}\text{C}$ .

### **2.3.8 Análise termogravimétrica e diferencial de temperatura (TG/DTG)**

As medidas térmicas foram realizadas através da termogravimetria, porém sua derivada em relação à temperatura também será apresentada (TG/DTG). Foi usada uma balança termogravimétrica TA 5100, TA Instruments, módulo TGA 2950, com aquecimento de 25-1000 °C em uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de oxigênio (50 mLmin<sup>-1</sup>). Cerca de 10 mg das amostras foram introduzidas em um cadinho de alumina para a realização das medidas.

### **2.3.9 Microscopia de varredura eletrônica (MEV)**

A morfologia dos materiais híbridos foi estudada usando um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução modelo JEOL-2010. As amostras foram dispersas em acetona, sonicadas por 30 min e depositadas em um porta-amostra metálico. Uma cobertura fina de ouro foi aplicada sobre as amostras utilizando um Sputter Coater. Esta camada de ouro é essencial para conferir a condutividade elétrica suficiente para a geração de boas imagens.

---

## **2.4 Referências bibliográficas**

<sup>1</sup> P. Kubelka *J. Opt. Soc. Am.* **1948**, 38, 448.

<sup>2</sup> W. Xu, D. L. Akins, D. L. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 1991.

## Capítulo 3:

### Materiais híbridos baseados em $V_2O_5$

#### 3.1. Ordem a longa distância: a manutenção da estrutura lamelar em cada composição

A concentração de componentes orgânicos, ou seja, de polieletrólitos PDDA e PAH intercalados no interior da matriz de  $V_2O_5$  foi obtida por análise elementar e é mostrada na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1:** Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio e relação molar C/N dos polieletrólitos intercalados em  $V_2O_5$ .

Compostos	C (%)	H (%)	N (%)	C/N*
$[PDDA]_{0.53}V_2O_5$	20,0	3,65	2,90	8,04
$[PAH]_{0.75}V_2O_5$	11,5	3,59	4,52	3,04

\* valores de C/N para o PDDA e PAH iniciais são 8 e 3, respectivamente;

Com base nos resultados da Tabela 3.1 deve-se notar que as relações molares C/N do PDDA inicial e do PAH inicial são respectivamente, 8 e 3, e que as relações obtidas da análise elementar do híbridos se aproximam desses valores, confirmando a presença dos polycations dentro do espaço interlamelar sem sofrerem degradação. A técnica de ressonância magnética nuclear de  $^{13}C$  também comprovou a presença e integridade estrutural dos polieletrólitos (ver adiante).

Um dos principais objetivos deste trabalho é a criação de cargas líquidas positivas trocáveis no interior do espaço do óxido de vanádio lamelar, em função da grande dificuldade de se produzir materiais capazes de serem utilizados como trocadores aniônicos. Entre os materiais que possuem capacidade de troca aniônica estão os hidróxidos duplos lamelares (LDHs)<sup>1,2</sup>, porém estes materiais lamelares

possuem certas restrições em relação ao ambiente químico (eles são sensíveis a  $CO_2$  e a temperaturas altas)<sup>1,2</sup>. Portanto a intenção de se intercalar polieletrólitos catiônicos é que estes podem entrar na rede dos hospedeiros lamelares para produção de um novo material que poderá ser utilizado como suporte para receber moléculas aniônicas.

Os grupos amônio quaternários dos polications são contrabalanceados por íons cloretos, os quais foram quantificados pelo método de Morh<sup>3</sup>. O método de Morh baseia-se no equilíbrio de solubilidade do precipitado de cloreto de prata (AgCl) formado, ou seja, a quantidade de íons cloretos de uma amostra pode ser titulada diretamente com uma solução padrão de  $AgNO_3$  usando como indicador o cromato de potássio ( $KCrO_4$ ). Assim a quantidade de íons cloretos trocáveis presentes nos materiais híbridos baseados em  $V_2O_5$  foi calculada por este método; os resultados encontram-se na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2:** Resultados da quantidade de grupos trocáveis em relação ao total de polieletrólitos nos materiais híbridos obtidos.

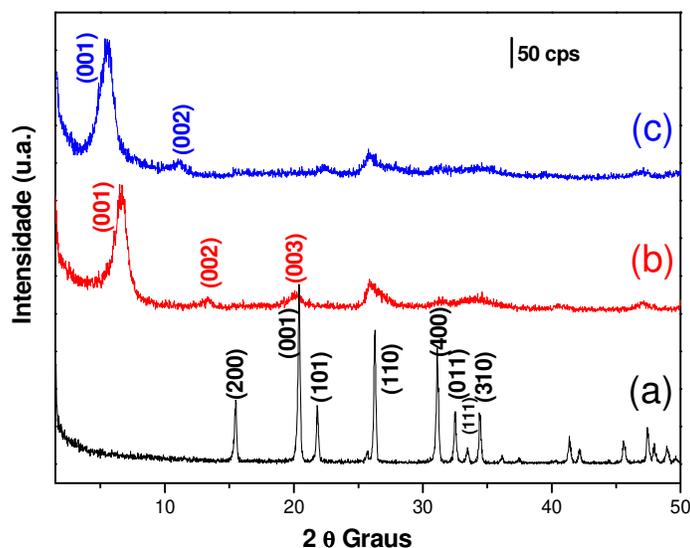
Material Híbrido	% Grupos trocáveis
$[PDDACl]_{0.24}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$	45,0
$[PAHCl]_{0.28}[PAH]_{0.47}V_2O_5$	37,2

É importante comentar que a quantidade de grupos amônio dos polieletrólitos que de fato contrabalanceiam a carga estrutural é de 45,0 % no material com PDDA e 37,2 % no material com PAH. Embora fosse esperado que o material baseado em PAH, ou seja, o híbrido  $[PAHCl]_{0.28}[PAH]_{0.47}V_2O_5$  apresentasse uma maior quantidade de grupos amônio quaternários trocáveis devido ao maior conteúdo de polieletrólito presente no composto, o que se observa é o inverso. Este comportamento pode ser relacionado à estrutura química dos polieletrólitos, uma vez que o grau de protonação dos íons amônio do polieletrólito PAH é dependente do pH da solução, ou seja, o pKa do polieletrólito PAH é de 8,7<sup>4</sup> enquanto a intercalação é realizada em pH neutro. Neste pH o polication PAH apresenta alguns átomos de

nitrogênio desprotonados fazendo com que a quantidade de íons amônio quaternários diminuam, diminuindo conseqüentemente o teor de íons cloreto trocáveis.

### 3.2. Difração de raios X

Os materiais híbridos  $[PDDACl]_{0.24}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$  e  $[PAHCl]_{0.28}[PAH]_{0.47}V_2O_5$  foram caracterizados através da técnica de difração de raios-X, pois esta é uma técnica que fornece evidências diretas da intercalação de uma espécie em uma rede lamelar hospedeira, através do deslocamento de picos de difração a baixo ângulo relacionados com a distância interlamelar do material hospedeiro. Através dos difratogramas dos materiais obtidos e da lei de Bragg foram calculadas as distâncias interlamelares dos compósitos. A Figura 3.1 apresenta o perfil dos difratogramas do material hospedeiro  $V_2O_5$  bem como dos materiais híbridos produzidos.



**Figura 3.1:** Difratogramas de raios X da (a) matriz pentóxido de vanádio e dos materiais híbridos obtidos: (b)  $[PDDACl]_{0.24}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$  e (c)  $[PAHCl]_{0.28}[PAH]_{0.47}V_2O_5$ .

Através dos difratogramas da Figura 3.1 pode-se observar que a matriz utilizada como material hospedeiro, pentóxido de vanádio, apresenta um espaçamento lamelar de aproximadamente 0.44 nm e ela é formada por cadeias de  $V_2O_5$ , onde essas cadeias são separadas por um gap de van der Waals<sup>5</sup>. Em comparação ao  $V_2O_5$  picos de difração dos materiais híbridos obtidos (Figura 3.1 b-c) apresentam alargamento e menores intensidades, sugerindo uma diminuição da cristalinidade do material em relação à matriz original, ou seja, com a entrada dos polieletrólitos no espaçamento lamelar do  $V_2O_5$ , tem-se uma diminuição da cristalinidade em relação ao material de partida. Em adição, o deslocamento das reflexões (001) para menores ângulos  $2\theta$  indica um aumento do espaço interlamelar consistente com a presença da cadeia polimérica no interior da matriz. Pode-se também observar que os planos de famílias 001 são bem definidos, e tomando como posição do pico o valor de  $2\theta$ , de  $6.0^\circ$  e  $4.6^\circ$  para os compostos híbridos  $[PDDAC]_{0.24}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$  e  $[PAHCl]_{0.28}[PAH]_{0.47}V_2O_5$ , respectivamente, as distâncias interlamelares destes materiais foram calculadas através da lei de Bragg e os seus valores obtidos encontram-se na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3:** Distâncias interlamelares e variação do espaçamento lamelar após a inserção dos polieletrólitos em  $V_2O_5$ .

<b>Materiais híbridos</b>	<b>d(001) (nm)</b>	<b><math>\Delta d^*</math></b>
$V_2O_5$	0,44	-
$[PDDA]_{0.53}V_2O_5$	1,40	0,96
$[PAH]_{0.75}V_2O_5$	1,80	1,36

É importante também observar que as variações dos espaçamentos interlamelares sugerem que os polycations se encontram “enovelados”, ou seja, formando mais que uma camada do polímero dentro do espaço interlamelar, como foi observado pelos trabalhos realizados por *Hata et al.*<sup>6,7</sup> com a intercalação de polycations em minerais argilosos do tipo esmectitas, obtendo uma variação de

espaçamento lamelar em torno de 0.64 nm. Os autores sugerem que estes polieletrólitos estão formando camadas duplas no interior do espaço lamelar das argilas e que possuem sítios catiônicos livres para servirem como sítios trocadores de moléculas aniônicas<sup>6,7,8</sup>, consistentes com os resultados aqui apresentados.

Os perfis de difração de raios X dos híbridos produzidos nesta Dissertação também estão em excelente concordância com os trabalhos de inserção do polímero poli(3,4-etilenodioxitiofeno) PEDOT no espaço interlamelar de  $V_2O_5$  realizados por *Murugan et al.*<sup>9,10</sup>. Estes desenvolveram um novo nanocompósito através da intercalação do PEDOT em  $V_2O_5$  utilizando irradiação de microondas, onde foi observado que o espaço interlamelar do  $V_2O_5$  se expande em torno de 1.38 nm e que os picos de difração dos nanocompósitos produzidos são mais largos e consistentes com um material lamelar.

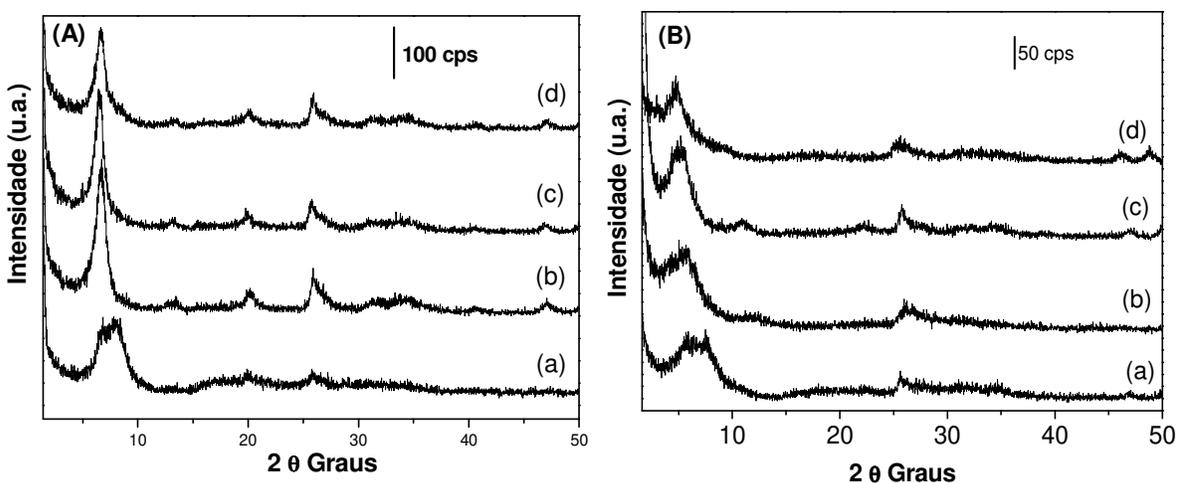
### 3.3. Estudos da reação de intercalação em $V_2O_5$ : a transformação em $VO_2$

Na tentativa de aumentar a concentração de polieletrólitos interagindo com o óxido de vanádio alguns estudos foram realizados variando o tempo de tratamento hidrotérmico e sua temperatura bem como a quantidade de polieletrólito usada. O mesmo procedimento descrito no Capítulo 2 (item 2.2.1) foi utilizado para a preparação dos híbridos de  $V_2O_5$  intercalados com PDDA e PAH, porém variou-se o tempo de tratamento hidrotérmico e a temperatura, para encontrar as melhores condições experimentais.

A Figura 3.2 mostra o perfil dos difratogramas de raios X dos híbridos obtidos em diferentes temperaturas. Como se pode observar pela Figura 3.2A, para o híbrido baseado em PDDA e  $V_2O_5$ , o tempo de tratamento hidrotérmico é muito importante para a produção de um material lamelar organizado, pois quando se utiliza um tempo menor que 96 h é produzido um material com baixa cristalinidade e picos de difração pouco definidos. Já após um tempo de 96 h os materiais apresentaram um perfil de difração bem semelhante; de acordo com os resultados da análise elementar (CHN) estes materiais possuem praticamente a mesma quantidade de polieletrólito PDDA

intercalado, no entanto a intensidade total do difratograma diminui. Portanto, o melhor tempo de intercalação é de 96 h.

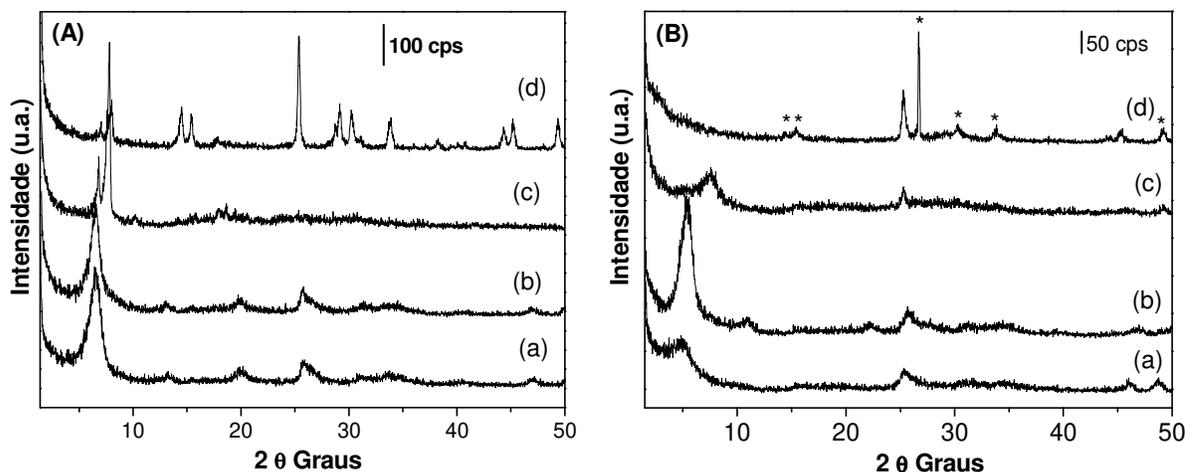
Para o híbrido baseado em PAH e  $V_2O_5$  o tempo de tratamento hidrotérmico também é significativo, pois a partir de 96 h é obtido um material com uma estrutura lamelar bem organizada, devido à organização dos picos relacionados aos planos de família  $001$  e  $002$  com a organização estrutural do material produzido. Quando se usa um tempo inferior a 96 h os materiais obtidos não possuem picos de difração bem definidos. Logo, o melhor tempo para a intercalação de PAH no espaço interlamelar do  $V_2O_5$  é 96 h.



**Figura 3.2:** Difração de raios X dos materiais híbridos (A) do  $[PDDACI]_y[PDPA]_xV_2O_5$  e (B) do  $[PAHCl]_y[PAH]_xV_2O_5$  obtidos em diferentes tempos de síntese hidrotérmica: (a) 60 h, (b) 96 h (c) 144h e (d) 196 h. Os outros parâmetros de síntese foram mantidos constantes ( $150\text{ }^\circ\text{C}$  e 10 mol de PDPA ou 2,5 mol de PAH para 1 mol de  $V_2O_5$ ).

A Figura 3.3 apresenta os perfis de difração dos híbridos obtidos em diferentes temperaturas. Na Figura 3.3A, relacionada ao híbrido  $[PDDACI]_y[PDPA]_xV_2O_5$  é notável que até a temperatura de  $150\text{ }^\circ\text{C}$  os materiais produzidos ainda mantêm a estrutura lamelar do  $V_2O_5$ , porém quando a temperatura é aumentada para  $170\text{ }^\circ\text{C}$  é produzida uma nova fase de óxido de vanádio, o dióxido de vanádio ( $VO_2$ ). Todos os picos de difração da Figura 3.3A-d são pertencentes à fase cristalina do  $VO_2$  monoclinico (JCPDS 31-1438). Os resultados de absorção no infravermelho (ver

adiante) também comprovaram estas observações. Em relação à quantidade de polieletrólito PDDA intercalada, os híbridos produzidos na faixa de temperatura de 100 a 150 °C apresentaram praticamente a mesma quantidade de PDDA (Tabela 3.4), já o material obtido na temperatura de 180 °C apresentou apenas uma quantidade muito pequena de PDDA intercalado, devido à formação da nova fase do dióxido de vanádio ( $VO_2$ ) na qual o polieletrólito não consegue se hospedar. Assim em relação ao material obtido usando uma temperatura de 180 °C (Figura 3.3A-e) pode-se dizer que a formação de  $VO_2$  dá-se devido ao aumento da temperatura de tratamento hidrotérmico, uma vez que nesta temperatura todos os íons  $V^{5+}$  da rede do  $V_2O_5$  são reduzidos a íons  $V^{4+}$  através da oxidação do polieletrólito PDDA <sup>11,12,13</sup>. Este é um novo estudo que abre perspectivas para pesquisas na produção de nanomateriais, pois o produto formado nestas condições apresenta dimensões de cristal na escala nanométrica que foram comprovadas pelas técnicas de MEV e TEM (veja Anexo I).



**Figura 3.3:** Difração de raios X dos materiais híbridos (A)  $[PDDACl]_y[PPDA]_xV_2O_5$  e (B)  $[PAHCl]_y[PAH]_xV_2O_5$  obtidos a diferentes temperaturas de tratamento hidrotérmico: (a) 100 °C, (b) 150 °C, (c) 170 °C e (d) 180 °C. Os outros parâmetros de intercalação foram mantidos constantes (96 h de tratamento hidrotérmico e 10 mol de PDDA ou 2,5 mol de PAH para 1 mol de  $V_2O_5$ ). Os (\*) correspondem a picos de difração da fase do  $VO_2$ .

**Tabela 3.4:** Análise de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os materiais híbridos baseados em  $V_2O_5$  e PDDA usando diferentes temperaturas.

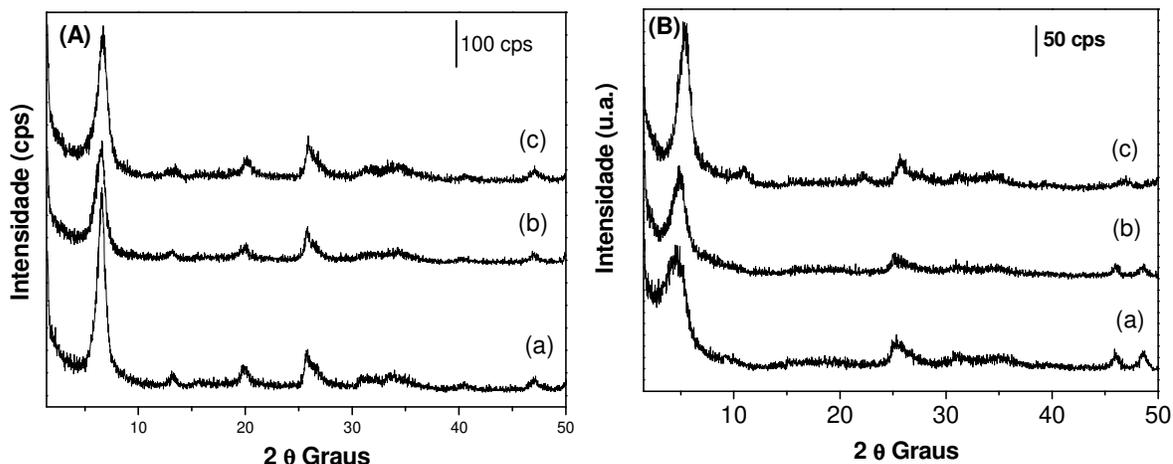
<b>Compostos</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>
[PDDA] <sub>0.49</sub> $V_2O_5$	100	19,0	3,04	3,05
[PDDA] <sub>0.53</sub> $V_2O_5$	150	20,0	3,65	2,90
[PDDA] <sub>0.28</sub> $V_2O_5$	170	12,0	2,80	1,80
[PDDA] <sub>0.14</sub> $V_2O_5$	180	6,37	1,13	1,02

Resultados semelhantes são vistos na Figura 3.3B, para o híbrido baseado em PAH e  $V_2O_5$ . Quando é utilizada uma temperatura de 100 °C o material obtido apresenta baixa cristalinidade e picos alargados. Aumentando a temperatura para 150 °C é obtido um composto híbrido com estrutura lamelar organizada e com picos de difração bem definidos (Figura 3.3B-e). Porém, a partir de 170 °C começam a aparecer picos de difração relacionados à matriz de  $VO_2$ . Diferentemente do híbrido baseado em PDDA e  $V_2O_5$ , quando se usa o polieletrólito PAH não se forma a estrutura cristalina do  $VO_2$ , embora se observe alguns picos de difração relacionados a este óxido.

Conclui-se que a melhor temperatura utilizada para a intercalação é de 150 °C.

A variação da concentração dos polycations PDDA e PAH utilizada na síntese foi também analisada, e os perfis de difração são mostrados na Figura 3.4. Através dos difratogramas da Figura 3.4 verifica-se que independente da quantidade de polycations PDDA e PAH utilizada, o perfil de difração é sempre o mesmo, fato esse que chama atenção, pois reações de intercalação são geralmente acompanhadas de variação da posição do pico de difração do plano da família 001 quando a quantidade de espécie hospedeira é aumentada. Contudo esse aspecto não foi observado, pois como será discutido em breve o polycation só consegue ser intercalado no  $V_2O_5$  lamelar quando este é parcialmente reduzido a íons  $V^{+4}$ . Com a redução é gerada uma carga negativa na lamela inorgânica e o polieletrólito é intercalado com o

objetivo de contrabalancear estas cargas formadas. Portanto, independentemente da quantidade de PDDA e PAH utilizada, a quantidade de polieletrólito introduzida no  $V_2O_5$  lamelar foi praticamente à mesma, pois na temperatura utilizada para a intercalação ( $150^\circ\text{C}$ ) a quantidade de íons vanádio reduzida não deve variar muito.



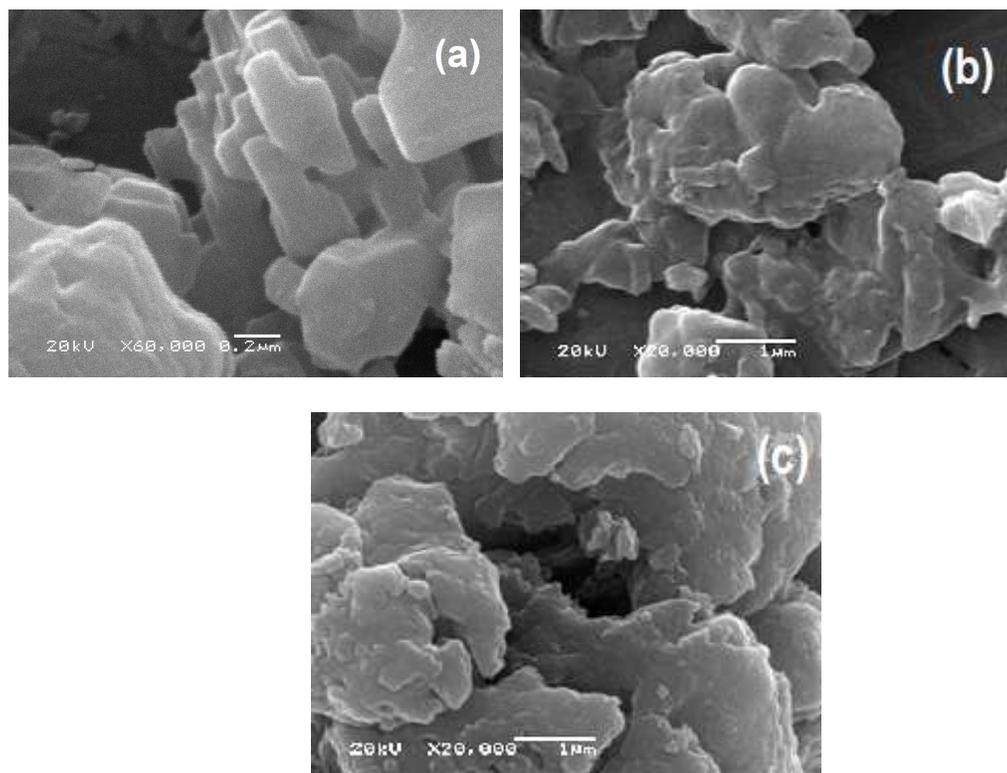
**Figura 3.4:** Difração de raios X dos híbridos (A)  $[PDDACI]_y[PDDA]_xV_2O_5$  em função da concentração da espécie hospedeira: (a) 1,0 mol; (b) 5,0 mol e (c) 10,0 mol de policação PDDA em relação a 1 mol de  $V_2O_5$  e (B)  $[PAHCI]_y[PAH]_xV_2O_5$  em função da concentração da espécie hospedeira: (a) 1,0 mol; (b) 2,5 mol e (c) 5,0 mol de PAH em relação a 1 mol de  $V_2O_5$ . Os outros parâmetros de intercalação foram mantidos constantes ( $150^\circ\text{C}$  e 96 h de tratamento hidrotérmico).

Os resultados apresentados a seguir serão baseados nos materiais híbridos  $[PDDACI]_{0.24}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$  e  $[PAHCI]_{0.28}[PAH]_{0.47}V_2O_5$  obtidos nas melhores condições de intercalação determinadas neste estudo.

### 3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta técnica tem como o objetivo à análise da morfologia dos materiais híbridos sintetizados, pois como há interesse na morfologia laminar do pentóxido de vanádio é importante observá-la após as reações de intercalação com os polieletrólitos.

A Figura 3.5 mostra as imagens de micrografia eletrônica de varredura da matriz e dos compostos híbridos. A matriz de  $V_2O_5$  (Figura 3.5a) apresenta agregados formados por placas paralelas e bem definidas, caracterizando uma morfologia de lâminas.



**Figura 3.5:** Micrografia eletrônica de varredura da (a) matriz de  $V_2O_5$  e dos materiais híbridos (b)  $[PDDACl]_{0.24}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$  e (c)  $[PAHCl]_{0.28}[PAH]_{0.47}V_2O_5$ .

As imagens dos materiais híbridos obtidos (Figura 3.5 b-c) apresentam também uma estrutura em placas, mostrando a formação de um composto em lâminas, porém pode-se verificar a formação de agregados maiores do que o hospedeiro de partida. Em respeito aos híbridos, pode-se verificar que o tratamento térmico e a intercalação dos polycations não afetam a morfologia em lâminas do  $V_2O_5$ , sendo esta conservada após as reações de intercalação ainda que em maiores dimensões. Ainda mais significativamente, as micrografias SEM também sugerem que não há nenhuma deposição do polieletrólito *bulk* na superfície dos híbridos<sup>14</sup>.

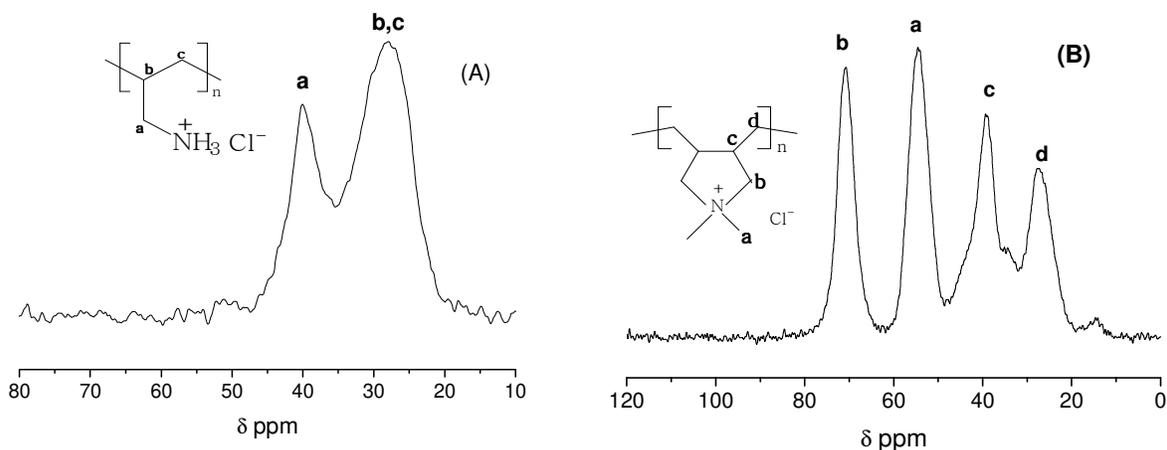
### 3.5. Organização em distâncias mais curtas: a fase orgânica e os sítios de troca iônica

#### 3.5.1 Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}C$

A técnica de ressonância magnética nuclear de sólidos usando o ângulo mágico e polarização cruzada (CP-MAS-RMN) foi empregada para avaliar as estruturas dos polieletrólitos após a intercalação na rede do óxido de vanádio.

A Figura 3.6 apresenta os espectros de RMN do núcleo de carbono para os materiais híbridos produzidos. No espectro da Figura 3.6a podem ser observados picos na região de 50-20 ppm que são atribuídos a átomos de carbono do polieletrólito PAH, onde os sinais com valores de deslocamento químico de 31,5 e 44,0 ppm são atribuídos, respectivamente, ao núcleo de carbono dos grupos CH, CH<sub>2</sub> e CN. Os deslocamentos químicos para os átomos de carbono CH e CH<sub>2</sub> estão muito próximos, por isso se vê uma forte banda na região de 20-35 ppm, que é atribuída a esses dois átomos de carbono em diferentes ambientes químicos. Estes picos estão levemente deslocados para campos altos em relação ao polieletrólito inicial, devido ao confinamento destes na matriz de  $V_2O_5$ . No espectro da Figura 3.6b são observados sinais de deslocamentos químicos do polieletrólito PDDA. Os sinais a 70,8; 54,2; 38,9 e 27,3 ppm podem ser atribuídos a CH<sub>3</sub> (a), CH<sub>2</sub> (b), CH (c) e CH<sub>2</sub> (d) dos átomos de carbono pertencente à cadeia polimérica do PDDA. Vale ressaltar que são observadas apenas quatro bandas de deslocamento químico para a molécula de PDDA, pois essa é uma molécula simétrica.

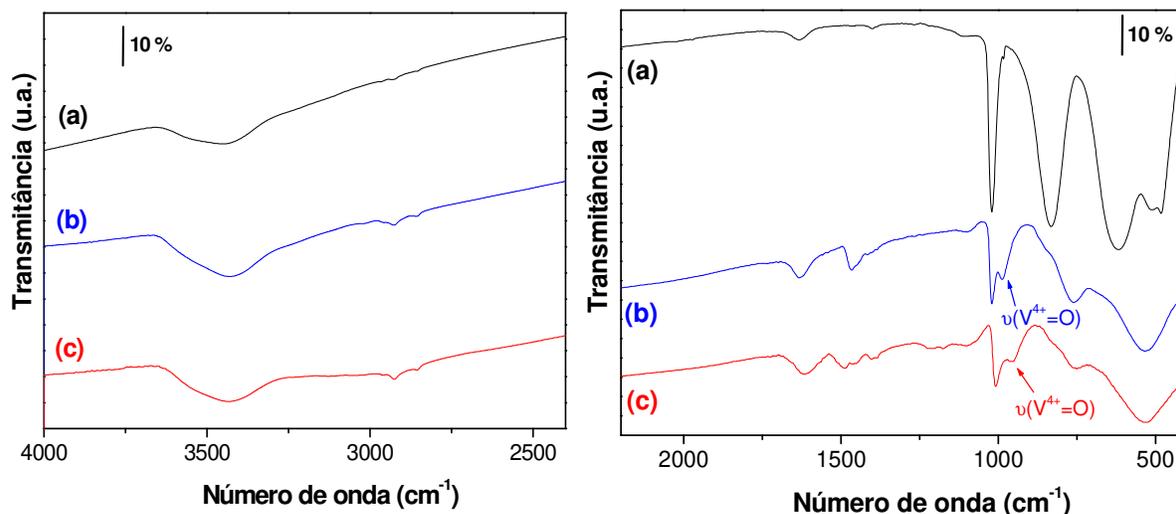
Com estes resultados pode-se mais uma vez inferir que os polieletrólitos são intercalados usando tratamento hidrotérmico e que estes se encontram confinados e estruturalmente intactos no espaço do óxido. Os espectros de CP-MAS-RMN obtidos aqui estão em boa concordância com os trabalhos realizados por *Smith et al.*<sup>15</sup>, que produziram filmes dos polieletrólitos PAH e PDDA.



**Figura 3.6:** Espectros de CP-MAS-RMN do núcleo de  $^{13}\text{C}$  dos híbridos (a)  $[\text{PAHCl}]_{0.28}[\text{PAH}]_{0.47}\text{V}_2\text{O}_5$  e (b)  $[\text{PDDACl}]_{0.24}[\text{PDDA}]_{0.29}\text{V}_2\text{O}_5$ .

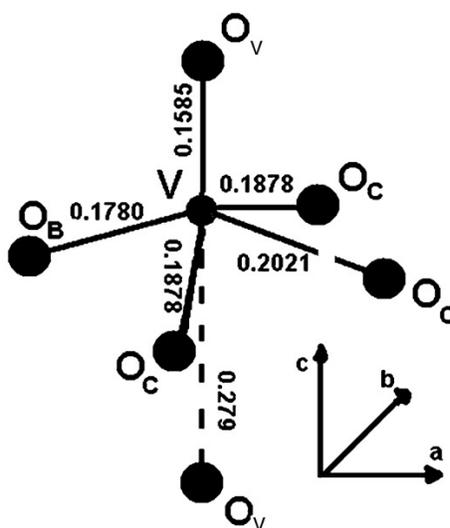
### 3.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 3.7 mostra os espectros na região do infravermelho da espécie hospedeira, neste caso o  $\text{V}_2\text{O}_5$  lamelar e dos materiais híbridos obtidos.



**Figura 3.7:** Espectros de absorção no infravermelho com transformada de Fourier do (a)  $\text{V}_2\text{O}_5$  e dos materiais híbridos: (b)  $[\text{PDDACl}]_{0.24}[\text{PDDA}]_{0.29}\text{V}_2\text{O}_5$  e (c)  $[\text{PAHCl}]_{0.28}[\text{PAH}]_{0.47}\text{V}_2\text{O}_5$ .

O espectro do  $V_2O_5$  (Figura 3.7a) mostra bandas de absorção típicas na região de 1020 a  $600\text{ cm}^{-1}$  relacionada aos estiramentos da rede do óxido inorgânico. A banda na região de  $1020\text{ cm}^{-1}$  está associada ao estiramento da ligação vanadila apical  $\nu_{(V=O)}$ , relacionadas às pirâmides que constituem as unidades lamelares. Já as bandas na região de  $820\text{ cm}^{-1}$  e  $595\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas aos estiramentos no plano e fora do plano das vibrações O- $V_3$  e V-O-V, respectivamente<sup>16</sup>. Os modos de vibração da rede do pentóxido de vanádio presentes na região do infravermelho podem ser entendidas através da coordenação do centro metálico de vanádio com os átomos de oxigênio da rede (Figura 3.8).



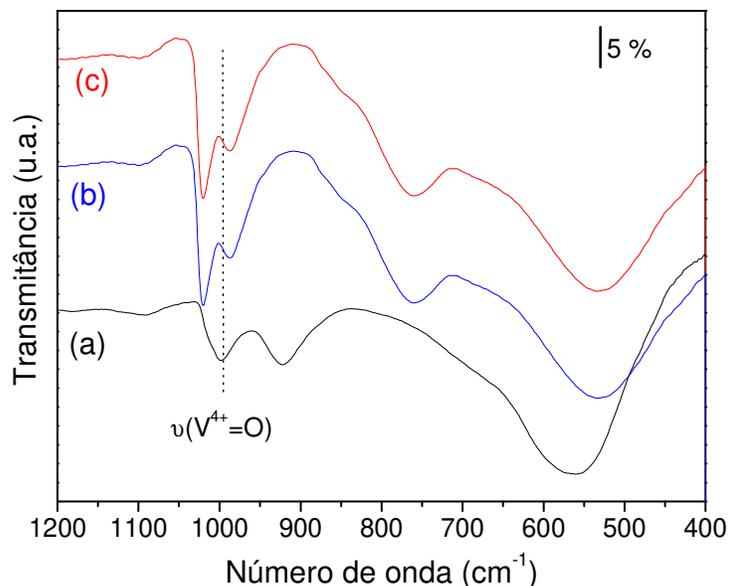
**Figura 3.8:** Coordenação do átomo de vanádio na rede do  $V_2O_5$ . Os átomos de oxigênio são representados como participantes em ligações formando pontes ( $O_B$ ), cadeias ( $O_C$ ) e ligações vanadila ( $O_V$ ). As distâncias das ligações são dadas em nanômetros<sup>17</sup>.

Os compostos de intercalação (Figura 3.7 b-c) apresentam bandas ligeiramente diferentes em relação à matriz. As interações eletrostáticas entre íons oxigênio nas folhas de pentóxido de vanádio e as cadeias de polycátions, levam ao enfraquecimento das ligações vanadila ( $V=O$ ) e  $V-O-V$  do plano, indicando que os polieletrólitos interagem diretamente com o grupo vanadila do  $V_2O_5$ , por interações eletrostáticas e/ou ligações de hidrogênio, fazendo com que diminua a ordem de ligação V-O apical. Estas mudanças na posição e forma das bandas de vibrações em

relação à rede de  $V_2O_5$  são muito significativas e podem ser também atribuídas a criação de centros  $V^{4+}$  presente nos materiais produzidos. Contudo deve-se também notar o aparecimento de uma banda de absorção em torno de  $980\text{ cm}^{-1}$  no híbrido  $[PDDAC]_{0.16}[PDDA]_{0.27}V_2O_5$  e em torno de  $956\text{ cm}^{-1}$  no híbrido  $[PAHCl]_{0.19}[PAH]_{0.30}V_2O_5$  nos espectros dos materiais intercalados (Figura 3.7 b-c). De acordo com os trabalhos realizados por *Lai et al.*<sup>16</sup>, esta nova banda está associada às vibrações de íons  $V^{4+}$ , relacionadas à valências mistas na rede dos materiais híbridos ( $V^{5+}$  e  $V^{4+}$ ). Diante do aparecimento desta nova banda, acredita-se que as intercalações dos polycations se processam através da redução parcial de íons  $V^{5+}$  da rede do pentóxido de vanádio<sup>10,18</sup>, ou seja, a rede inorgânica do óxido de vanádio é parcialmente reduzida e gerando uma mistura de estados de oxidação. A redução de íons  $V^{5+}$  à  $V^{4+}$  possibilita aos polycations entrarem no espaço do óxido, contrabalanceando as cargas geradas. Isto também está de acordo com as cores dos materiais obtidos, pois o pentóxido de vanádio que possui apenas íons  $V^{5+}$  é amarelo; já os materiais híbridos obtidos são verdes indicando a redução de íons  $V^{5+}$  a  $V^{4+}$ <sup>12</sup>.

Através dos resultados de FTIR verifica-se também que a banda relacionada à vanadila é sensível ao estado de oxidação do íon vanádio e que a nova banda na região de  $990\text{ cm}^{-1}$  e  $956\text{ cm}^{-1}$  pode ser relacionada à redução de  $V^{5+}$  a  $V^{4+}$ , pois quando o átomo de vanádio passa de  $V^{5+}$  ( $d^0$ ) para  $V^{4+}$  ( $d^1$ ), seu raio iônico aumenta, implicando em um maior comprimento de ligação e, conseqüentemente, diminui a frequência de vibração da ligação  $V=O$ <sup>19,20</sup>. Estes resultados estão em excelente acordo com os trabalhos de *Murugan et al.*<sup>21</sup> na intercalação em  $V_2O_5$ .

Foi registrado o espectro na região do infravermelho do  $VO_2$  (Figura 3.9), um óxido de vanádio que possui apenas íons  $V^{4+}$ .



**Figura 3.9:** Espectros na região do Infravermelho do (a)  $VO_2$  e dos híbridos: (b)  $[PAHCl]_{0.28}[PAH]_{0.47}V_2O_5$  e (c)  $[PDDACl]_{0.24}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$ .

Foi observada uma banda larga na região de  $990-950\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída ao estiramento  $V^{4+}=O$ . Estas observações também estão de acordo com os resultados obtidos por *Pavasupree et al.*<sup>20</sup>, o qual produziu *nanorods* de  $VO_2$  com alta cristalinidade através de tratamento hidrotérmico usando uma fonte de alcóxido metálico e acetilacetona. Os autores concluíram que bandas na região de  $1000-980\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a óxidos de vanádio com estados de oxidações intermediários entre íons  $V^{5+}$  e  $V^{4+}$ .

Ainda em respeito ao processo de introdução dos polycations na rede do  $V_2O_5$  existe uma grande dificuldade em se conhecer como este ocorre dentro da autoclave, pois a intercalação pode ocorrer em duas etapas diferentes: (i) através da redução passando por um processo seguinte de esfoliação das folhas inorgânicas com conseqüente rearranjo com os polycations dentro destas folhas, como proposto por *Shan et al.*<sup>22</sup> em seus trabalhos de intercalação de compostos orgânicos em  $V_2O_5$ , ou (ii) se a redução de íons  $V^{5+}$  dá-se diretamente com a intercalação de polycations, sem passar pelo processo de esfoliação da rede do  $V_2O_5$ .

Propõe-se neste estudo, que a intercalação dos polieletrólitos ocorre concomitantemente com o processo de redução dos sítios metálicos, pois os polieletrólitos apenas serão intercalados quando há a redução da camada inorgânica.

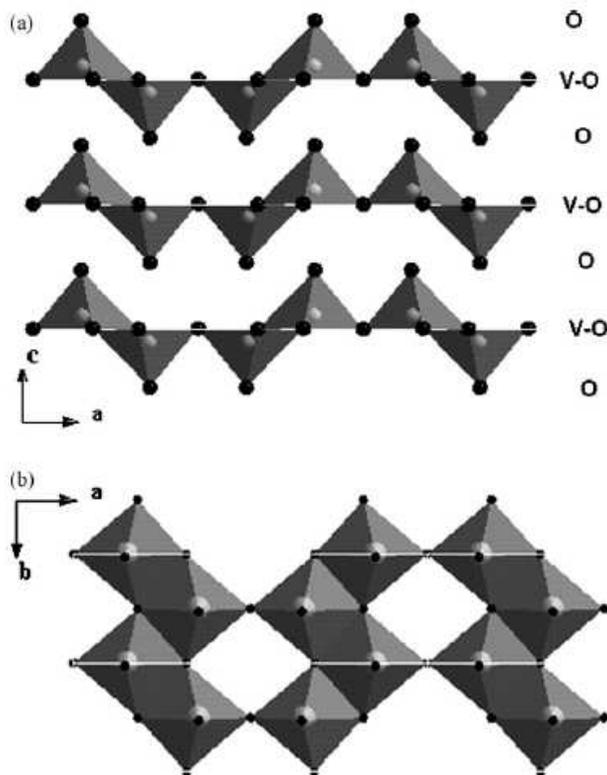
Em adição, os espectros destes novos compostos híbridos (Figura 3.7 b-c) claramente mostraram a presença de modos de vibração característicos atribuídas às fases orgânicas:  $2927\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ),  $1465\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{CH}_2}$ ),  $1380\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{CH}}$ ), que correspondem a vibrações de estiramento simétrico e assimétrico de ligações C-H (Figura 3.7). As vibrações de moléculas de água também podem ser vistas nestes espectros, através das absorções características de estiramento e deformação das ligações H-O-H na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, evidenciando também a presença de água nos híbridos produzidos.

### 3.5.3 Espectroscopia Raman

Segundo Reddy *et al.*<sup>23</sup> a espectroscopia Raman é uma técnica utilizada na elucidação de estruturas de óxidos de metais de transição como o pentóxido de vanádio, bem como detecção de vibrações características de grupos funcionais específicos na superfície dos óxidos metálicos. A espectroscopia Raman também tem sido empregada com o objetivo de complementar os estudos de organização, composição e defeitos em estruturas baseadas em  $V_2O_5$ <sup>17,24</sup>. Nesta Dissertação foram realizados estudos de microscopia Raman em diferentes posições do leito das amostras para a investigação da estrutura e composição das mesmas. Os espectros Raman foram medidos em pontos diferentes das amostras e todos apresentaram as mesmas características confirmando assim a uniformidade das mesmas.

Os modos Raman do  $V_2O_5$  podem ser classificados em vibrações da pirâmide e da rede com respeito à unidade estrutural<sup>17</sup>. Com relação aos modos de vibrações Raman da rede do  $V_2O_5$  estes são considerados como vibrações de uma unidade em relação às outras, isto é, estiramentos e deformações de cadeias muito longas. Estas vibrações ocorrem a baixas frequências porque cada unidade é consideravelmente mais pesada que os átomos constituintes, enquanto as forças das ligações continuam com as mesmas ordens de magnitude. O  $V_2O_5$  pertence ao grupo espacial

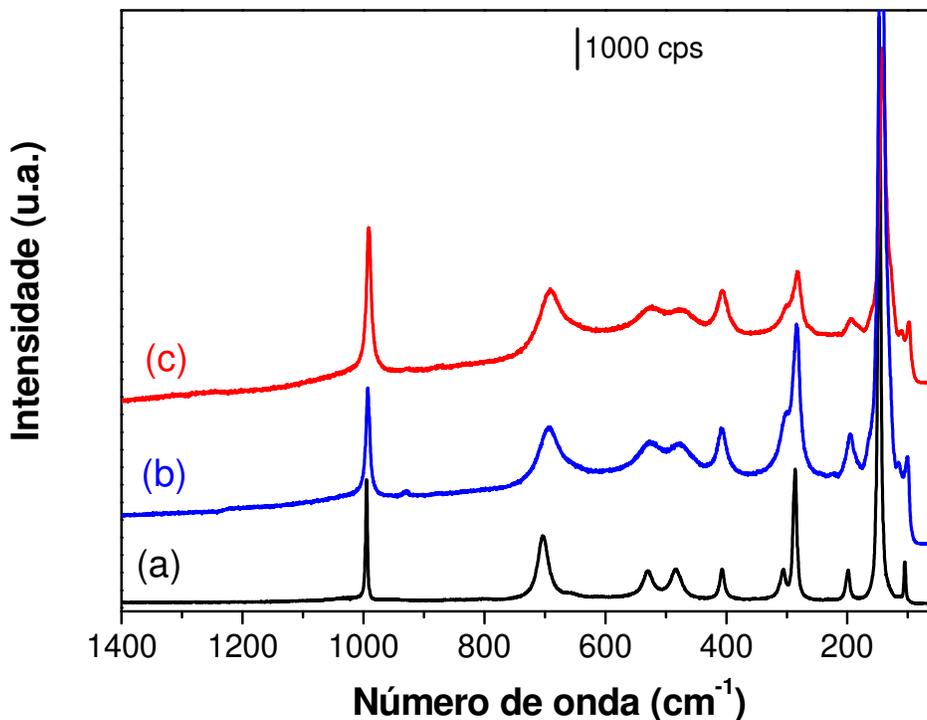
$Pmnm$  com parâmetros de cela  $a = 1,151$  nm,  $b = 0,356$  nm e  $c = 0,437$  nm e sua estrutura pode ser classificada como um empacotamento de camadas  $V_2O_5$  ao longo do eixo  $c$  da cela unitária, cada camada é construída por pirâmides de base quadrada que compartilham arestas para formar cadeias duplas de  $(V_2O_4)_n$  na direção  $[010]$  e ao longo do eixo  $c$   $[100]$  pelo compartilhamento de vértices (Figura 3.10 a-b)<sup>17</sup>. Assim em cada camada o átomo de vanádio é penta coordenado com três ligações V-O envolvendo três átomos de oxigênio coordenados ( $O_C$ ) pertencendo às cadeias de  $(V_2O_4)_n$ ; uma ligação V-O envolvendo dois átomos de oxigênio coordenados ( $O_B$ ) constituindo pontes entre duas cadeias e uma ligação envolvendo oxigênio e a vanadila ( $O_V$ ). A unidade estrutural é mostrada na Figura 3.10. A designação dos vários átomos de oxigênio bem como os comprimentos das ligações envolvidas foram mostrados na Figura 3.8.



**Figura 3.10:** O arranjo das camadas inorgânicas em  $V_2O_5$ : (a) no plano  $(ac)$  e (b) no plano  $(ab)$ <sup>17</sup>.

Através da Figura 3.11, pode-se observar que os modos Raman da rede ocorrem a baixas frequências à 104, 142 e 194  $\text{cm}^{-1}$  e correspondem a vibrações de camadas de  $V_2O_5$ . A intensidade do pico a 104  $\text{cm}^{-1}$  é muito pequena quando comparada à intensidade do pico 144  $\text{cm}^{-1}$ . Os dois picos a 144 e 194  $\text{cm}^{-1}$  são fortemente associados com a estrutura lamelar e apenas aparecem quando há uma ordem estrutural de longo alcance <sup>25</sup>. Os modos da unidade estrutural, que são observados em regiões de alta frequência, são atribuídos a diferentes estiramentos de ligações V-O e deformações V-O-V. O pico Raman a altas frequências a 993  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao modo de estiramento oxigênio-vanadila ( $V=O_V$ ). O segundo pico a 700  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído ao modo de estiramento  $V_2-O_B$  com átomos de oxigênio em arestas compartilhadas por pirâmides comuns. O terceiro pico a 530  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído ao modo de estiramento de  $V_3-O_C$  com o átomo de oxigênio compartilhado por três pirâmides. Os dois picos localizados a 406 e 283  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos a vibrações de ligações  $V=O_V$ . Os picos localizados na região de 480 e 303  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a deformações das ligações V- $O_B$ -V (oxigênio de ligação entre duas pirâmides) e  $V_3-O_C$  (oxigênio de ligação entre três pirâmides).

Os espectros Raman dos materiais híbridos produzidos são mostrados nas Figuras 3.11 b-c.



**Figura 3.11:** Espectros Raman do (a)  $V_2O_5$  e dos materiais híbridos: (b)  $[PDDAC]_{0.24}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$  e (c)  $[PAHCl]_{0.28}[PAH]_{0.47}V_2O_5$ .

Como se pode observar, os picos de vibrações relacionadas à matriz de  $V_2O_5$  nos compostos híbridos produzidos apresentam boa intensidade e encontram-se ligeiramente deslocados para baixas energias (deslocamento batocrômico), deve-se notar que os picos encontram se também levemente alargados. Estas observações podem ser associadas à intercalação dos polieletrólitos PDDA e PAH na rede inorgânica, uma vez que após a intercalação os materiais obtidos apresentam menor cristalinidade (em relação ao  $V_2O_5$  inicial) corroborando com os resultados obtidos por difração de raios X.

Os espectros Raman dos compostos híbridos também apresentaram boa correlação com os espectros Raman obtidos por *Sahana et al.*<sup>17</sup>, os quais fabricaram filmes finos de  $V_2O_5$  pela técnica de *spin coating*. *Sahana et al.* verificaram que a localização do pico referente à vibração vanadila V=O (na região de  $993\text{ cm}^{-1}$ ) pode encontrar levemente deslocado para regiões de mais baixa energia e este deslocamento é associado a defeitos criados na rede de  $V_2O_5$ , devido a saída de

oxigênio ou devido à presença de íons reduzidos ( $V^{4+}$ ). Logo, o deslocamento verificado aqui para essa vibração nos materiais híbridos obtidos também podem ser analisados como alguns defeitos (íons reduzidos) criados na rede do hospedeiro  $V_2O_5$  com a entrada dos polieletrólitos em seu espaço lamelar. Estes sítios reduzidos de  $V^{4+}$  foram estudados pela espectroscopia de absorção na região do Uv-Vis-Nir e serão discutidos em seguida.

Nenhuma banda relacionada à fase orgânica nos materiais híbridos foi observada, uma vez que a espectroscopia Raman é uma técnica de superfície, acreditamos que não há nenhuma fase orgânica na superfície dos materiais comprovando a intercalação dos policátions dentro do espaço lamelar do  $V_2O_5$ . Outra justificativa para a ausência de vibrações da fase orgânica seria o fato de que os polieletrólitos possuem bandas de espalhamento Raman com baixa intensidade, dificultando a sua detecção quando estes estão confinados em matrizes inorgânicas.

### 3.5.4 Espectroscopia de refletância difusa (UV-Vis-Nir)

A espectroscopia molecular é uma ferramenta muito poderosa para o estudo de óxidos metálicos, porque fornece informações sobre coordenação em que os metais se encontram na rede dos óxidos, bem como seus respectivos estados de oxidação<sup>26</sup>. Com base nos óxidos de vanádio, esta técnica fornece informações sobre o ambiente local em que o vanádio se encontra. É conhecido que transições de transferência de carga de oxigênio para vanádio (TCLM) são fortemente influenciadas pelo estado de oxidação, coordenação e dispersão dos íons vanádio em redes cristalinas<sup>27</sup>.

A Tabela 3.5 apresenta alguns dados relevantes adquiridos da literatura mostrando as principais transições eletrônicas de compostos típicos contendo íons  $V^{5+}$  e/ou  $V^{4+}$ .

**Tabela 3.5:** Transições eletrônicas relatadas na literatura para alguns compostos típicos contendo íons  $V^{4+}$  e  $V^{5+}$ .

Amostra	$\lambda$ (nm)	Simetria ambiente*	Natureza da transição**	Ref.
$V_2O_5$ ( $V^{5+}$ )	454-500	O	TCLM (O- $V^{5+}$ )	28
$V_2O_5$ ( $V^{5+}$ )		T	TCLM (O- $V^{5+}$ )	28
$V_2O_5$ ( $V^{5+}$ )	270,350	T		16
$NH_4VO_3$ ( $V^{5+}$ )	290,360	T		29
Géis de ácidos polivanádicos ( $V^{4+}$ )	192	O	TCLM (O- $V^{4+}$ )	30
Géis de ácidos polivanádicos ( $V^{4+}$ )	645,704,781	O	<i>d-d</i>	30
$VO_4$ ( $V^{4+}$ )	625,769	O	<i>d-d</i>	31
$V(OBu)_4$ ( $V^{4+}$ )	719,915	O	<i>d-d</i>	31

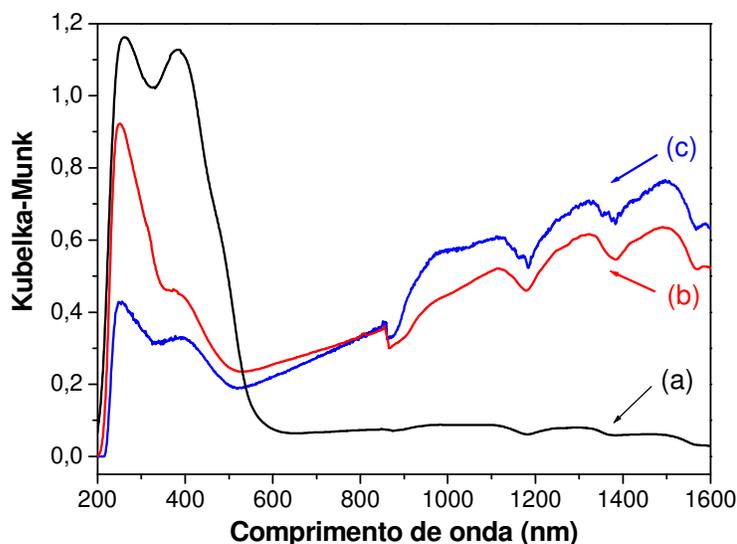
\* O= octaédrica e T= tetraédrica;

\*\* transições de transferência de carga do ligante para o metal (TCLM) e transições eletrônicas *d-d*.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 3.4, as bandas de transferência de cargas (TCLM) envolvendo íons  $V^{5+}$  são observadas na faixa de 260-500 nm, com duas principais regiões correspondendo a íons  $V^{5+}$  em coordenação pirâmide de base quadrada (270-350 nm) ou octaédrica (350-500 nm)<sup>16</sup>. Já as bandas de transferência de cargas associadas a íons  $V^{4+}$  podem ser vistas em regiões mais energéticas (em torno de 190-210 nm)<sup>16,27</sup> e na região do visível relacionadas com transições eletrônicas *d-d* envolvendo o elétron no orbital *d* de íons  $V^{4+}$ .

A Figura 3.12 apresenta os espectros de refletância difusa nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR) do pentóxido de vanádio e dos híbridos  $[PDDACl]_{0.24}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$  e  $[PAHCl]_{0.28}[PAH]_{0.47}V_2O_5$ . É interessante

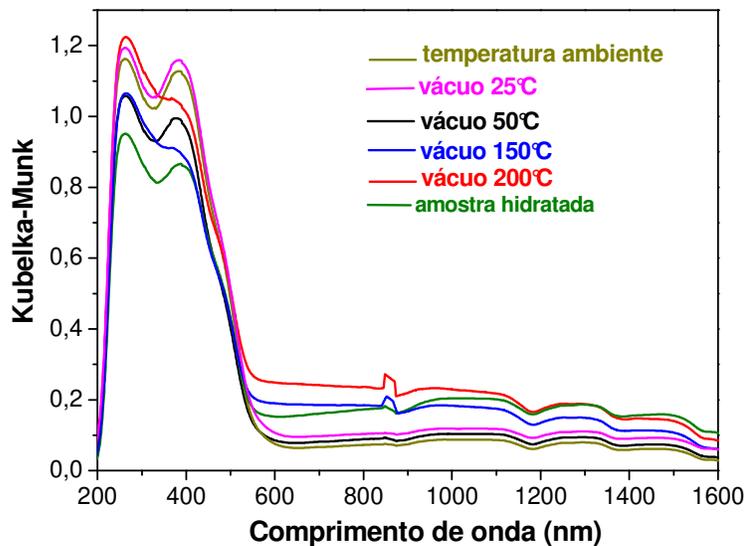
observar na Figura 3.12a, relacionado à matriz de  $V_2O_5$ , que há duas fortes bandas de absorção, uma em 260 nm que é atribuída a transições de transferência de carga, do tipo  $\pi(t)2 \rightarrow d(e)$  do oxigênio para íons vanádio ( $V^{5+}$ ) em coordenação pirâmide de base quadrada<sup>16</sup>. Outra absorção larga e forte em 380 nm com um ombro em 480 nm. A banda a 380 nm é composta de algumas bandas de absorções causadas por diferentes fatores como transições do tipo  $a_2(\pi)$ ,  $b_1(\pi) \rightarrow b_2(xy)$  relacionadas com transferência de carga de oxigênio para o vanádio e o ombro em 480 nm pode ser atribuído à transições de carga do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  relacionada com a dupla ligação vanadila ( $V=O$ )<sup>16,32</sup>. Já os espectros de refletância difusa dos híbridos produzidos (Figura 3.12 b-c) apresentam duas bandas na região do UV-Vis e novas bandas intensificadas aparecem na região do NIR. Com respeito à região do UV-Vis, as bandas dos híbridos sofreram um deslocamento para o azul (de 260 nm no  $V_2O_5$  para 250 nm e 248 nm nos híbridos  $[PDDACl]_{0.24}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$  e  $[PAHCl]_{0.28}[PAH]_{0.47}V_2O_5$ , respectivamente) que pode estar relacionado com a redução de alguns íons  $V^{5+}$  a  $V^{4+}$ <sup>16</sup>. A banda em 380 nm no  $V_2O_5$  tem sua intensidade bastante diminuída após a intercalação dos polieltrólitos. *Anaissi et al.*<sup>33,34</sup> atribuíram esta diminuição de intensidade à redução de íons  $V^{5+}$  da rede inorgânica a íons  $V^{4+}$ . Em adição, aparecem novas bandas no início da região do infravermelho próximo em 920 e 1100 nm que estão associadas a transições de intervalências dos íons  $V^{4+} \rightarrow V^{5+}$ <sup>33,34</sup>, justificando mais uma vez a redução da banda na região de 380 nm.



**Figura 3.12:** Espectroscopia de refletância difusa UV-Vis-Nir do (a)  $V_2O_5$  e dos compostos híbridos: (b)  $[PDDACl]_{0,24}[PDDA]_{0,29}V_2O_5$  e (c)  $[PAHCl]_{0,28}[PAH]_{0,47}V_2O_5$ .

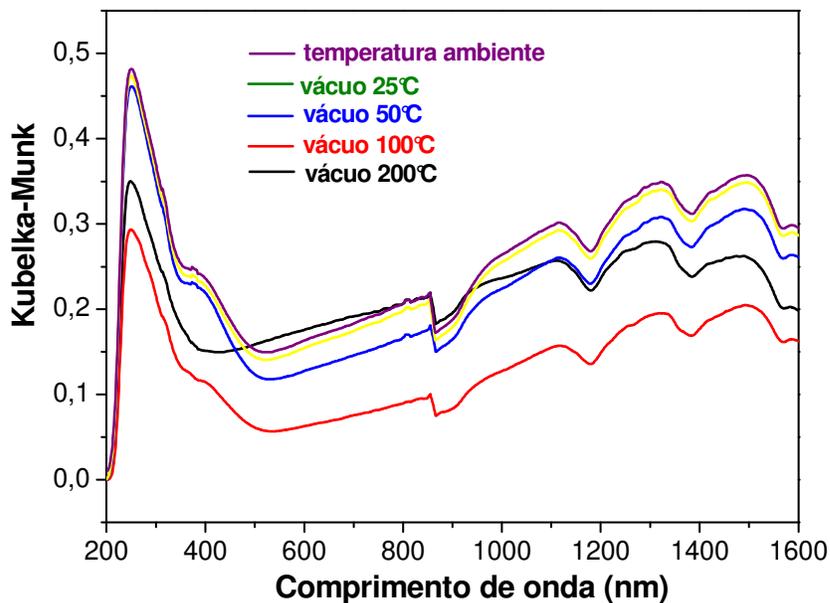
Com a intenção de verificar o comportamento destes sítios no  $V_2O_5$  e nos materiais híbridos produzidos com relação à estabilidade térmica, estudos espectroscópicos em vácuo foram realizados variando a temperatura de aquecimento na faixa de 25-200 °C. A Figura 3.13 apresenta o espectro de refletância difusa na região UV-Vis-Nir do material de partida ( $V_2O_5$ ) em diferentes temperaturas de aquecimento.

Através da Figura 3.13, pôde-se verificar que a banda em 380 nm, atribuída também a coordenação octaédrica de íons vanádio na rede do  $V_2O_5$  é sensível ao tratamento térmico a vácuo. A diminuição da intensidade desta banda pode ser devida à eliminação de moléculas de água que estão ligadas nestes sítios tetraédricos estruturais tornando-os octaédricos. Para confirmar esta observação a amostra aquecida em 150 °C em vácuo foi exposta ao ar e o espectro novamente registrado (Figura 3.13e), a banda em 380 nm tem sua intensidade aumentada. Logo, a mudança observada nos espectros pode ser relacionada à saída de moléculas de água ligadas em sítios estruturais da rede do  $V_2O_5$ .

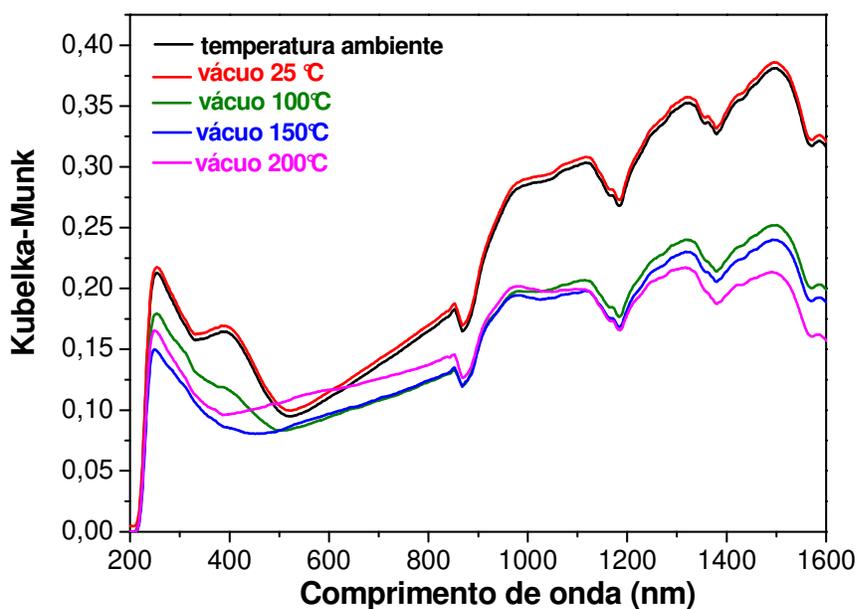


**Figura 3.13:** Espectros de refletância difusa com temperatura variável na faixa de 25 a 200 °C em vácuo da matriz de  $V_2O_5$ . (Veja legenda para acompanhar a variação da temperatura).

Os espectros de refletância difusa em temperatura variada sob vácuo dos materiais híbridos baseados em PDDA e PAH foram também registrados e são apresentados nas Figuras 3.14 e 3.15. Como se pode verificar os materiais híbridos tiveram comportamento semelhante ao  $V_2O_5$  inicial e a banda em 380 nm mais uma vez foi sensível ao tratamento sob vácuo. Acima de 150 °C observa-se que esta banda praticamente desaparece, devido à saída de moléculas de água ligada aos materiais híbridos.



**Figura 3.14:** Espectros de refletância difusa com temperatura variável na faixa de 25 a 200 °C em vácuo do híbrido  $[PDDAC]_{0.24}[PDPA]_{0.29}V_2O_5$ .

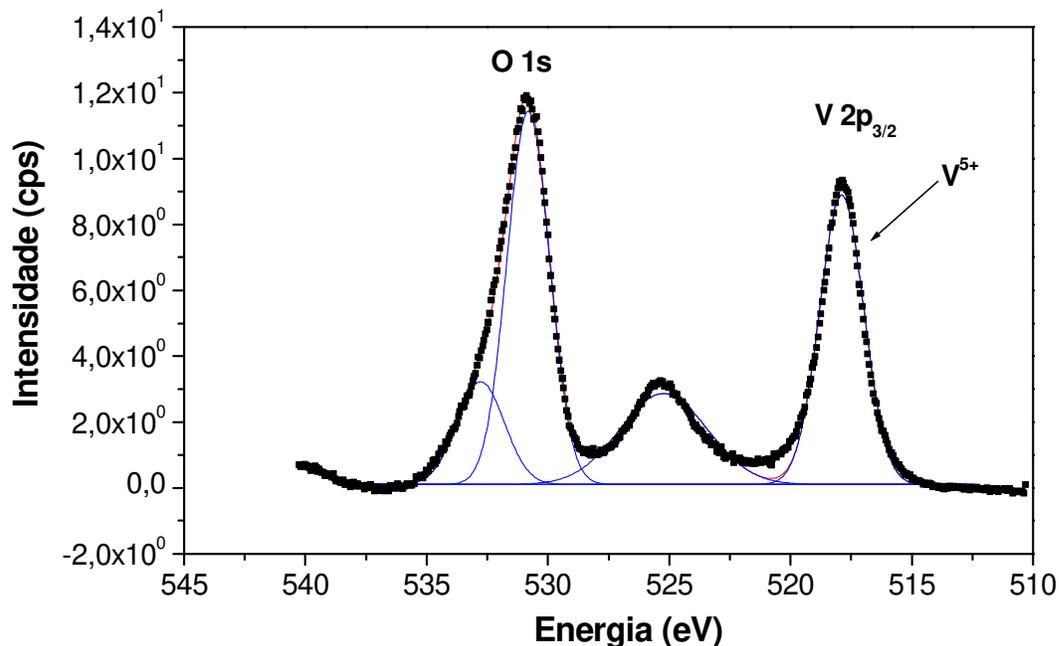


**Figura 3.15:** Espectros de refletância difusa com temperatura variável na faixa de 25 a 200 °C em vácuo do híbrido  $[PAHCl]_{0.28}[PAH]_{0.47}V_2O_5$ .

### 3.5.5 Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X (XPS)

A Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X permite determinar o estado de oxidação e a estrutura química dos materiais híbridos após as reações de intercalação. Ela é uma técnica de superfície que pode ser empregada para estudar a interação vanádio-policátions e os estados de oxidação mistos do vanádio ( $V^{4+}/V^{5+}$ ), além de permitir obter também uma análise semi-quantitativa da concentração de sítios  $V^{5+}$  em relação à  $V^{4+}$  <sup>35</sup>.

Os resultados de XPS para os núcleos de V 2p e O 1s são mostrados na Figura 1 e 2. Estes espectros são apresentados após a remoção do pico satélite do O 1s na região de 518-520 eV. A Figura 3.16 fornece o espectro XPS do material de partida, o  $V_2O_5$ . Ele apresenta um duplete correspondente aos estados  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$ , que são resultados do acoplamento spin-órbita do estado 2p do átomo de vanádio. Estes dois picos são simétricos e suas absorções de energia acontecem em regiões definidas (Tabela 3.6).



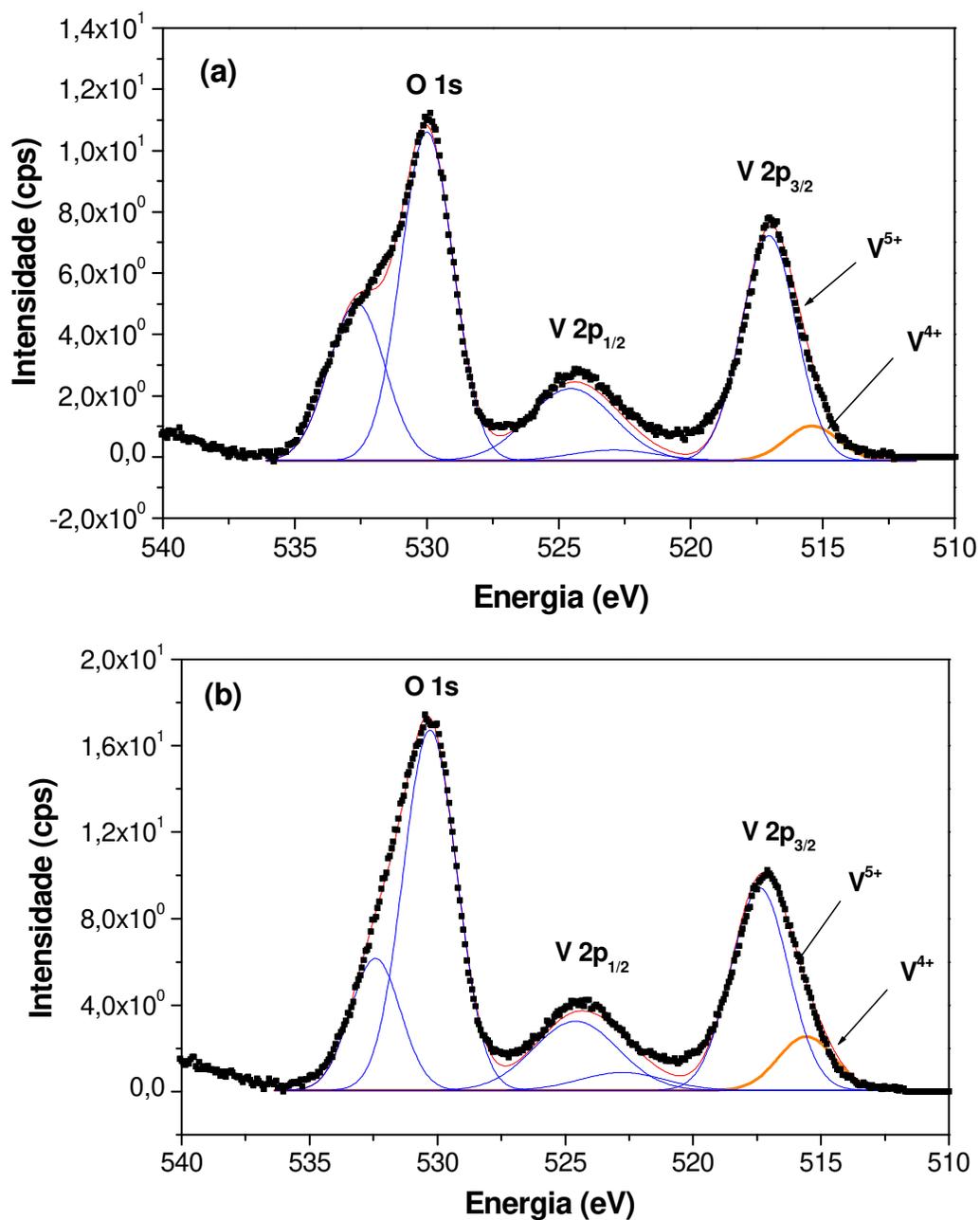
**Figura 3.16:** Espectro fotoeletrônico de raios X do núcleo de V 2p e O 1s do  $V_2O_5$ .

A Tabela 3.6 apresenta as energias de absorção e a área das bandas deconvoluídas do  $V_2O_5$  e dos materiais híbridos. Deve-se salientar que no espectro do  $V_2O_5$  nenhuma banda de absorção de íons  $V^{4+}$  foi observada, todas as energias de absorção são atribuídas a íons  $V^{5+}$ .

**Tabela 3.6:** Energias de absorção do V 2p e a área da banda deconvoluída do  $V_2O_5$  e dos materiais híbridos.

Composto	Energia (eV)		Área da banda deconvoluída	
	$V^{5+}$	$V^{4+}$	$V^{5+}$	$V^{4+}$
$V_2O_5$	517,85	-	20,06	-
$[PDDACl]_{0.24}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$	517,04	515,41	19,02	2,84
$[PAHCl]_{0.28}[PAH]_{0.47}V_2O_5$	517,39	515,56	26,45	6,80

Os espectros XPS dos híbridos são mostrados na Figura 3.17 a-b. Observa-se uma banda de absorção não-simétrica em 517,04 e 517,39 eV dos materiais híbridos  $[PDDACl]_{0.24}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$  e  $[PAHCl]_{0.28}[PAH]_{0.47}V_2O_5$ , respectivamente. A deconvolução destas bandas do núcleo de V 2p, claramente mostra bandas de absorção em 515,41 eV no híbrido com PDDA e 515,56 eV no híbrido com PAH, que são atribuídas a íons  $V^{4+}$ . Estes valores de absorção estão em excelente concordância com os resultados relatados na literatura<sup>9,16</sup>. Usando a área do pico de deconvolução e a seção fotoionizada do nível de V  $2p_{3/2}$ , a quantidade de íons  $V^{4+}$  pôde ser calculada e seu valor é de 13% e 21% em relação à quantidade total de íons  $V^{5+}$  nos materiais híbridos  $[PDDACl]_{0.24}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$  e  $[PAHCl]_{0.28}[PAH]_{0.47}V_2O_5$ , respectivamente.



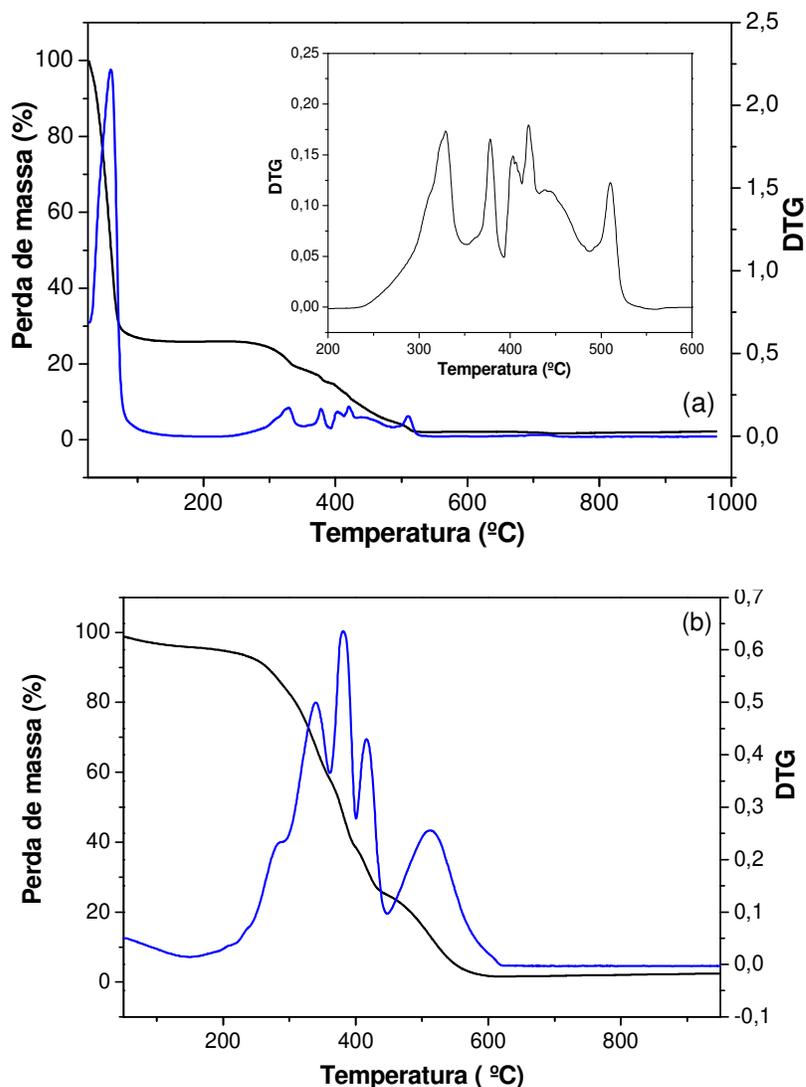
**Figura 3.17:** Espectro fotoeletrônico de raios X para o núcleo de V 2p e O 1s dos híbridos (a)  $[PDDACl]_{0.24}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$  e (b)  $[PAHCl]_{0.28}[PAH]_{0.47}V_2O_5$ .

A Tabela 3.6 também mostra as energias de absorção dos sítios de  $V^{4+}$  e  $V^{5+}$  nos híbridos e as áreas calculadas para cada banda de íons vanádio. Estes resultados claramente indicam uma redução causada pelo polieletrólito sobre o  $V_2O_5$ , permitindo uma efetiva interação entre os policátions e o óxido metálico. Ainda em relação à quantidade de íons  $V^{4+}$  presente nos materiais híbridos e indicada por XPS, pode-se correlacioná-las com os resultados encontrados pela análise elementar e pelo Método de Mohr. Como foi discutido no item 3.5.4 (espectroscopia UV-Vis) a intercalação dos polieletrólitos em  $V_2O_5$  só ocorre quando há a redução do sítio metálico de vanádio. Com as fórmulas dos híbridos calculou-se que no híbrido  $[PDDACl]_{0.24}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$  há aproximadamente 15% de  $PDDA^+$  interagindo com a matriz de  $V_2O_5$ , o que se aproxima dos resultados encontrados pela XPS (13%). No híbrido  $[PAHCl]_{0.28}[PAH]_{0.47}V_2O_5$  a concentração de íons  $V^{4+}$  encontrados por XPS (21%) e o encontrado pela análise elementar e pelo Método de Mohr de íons  $PAH^+$  interagindo com  $V_2O_5$  (19%) são também bastante próximos. Estes resultados também indicam que a composição da superfície observada no XPS é representativa de todo o material.

### 3.6. Análises termogravimétricas e suas derivadas

Análises térmicas dos híbridos foram realizadas para verificar suas estabilidades em relação à temperatura, afinal, qualquer dispositivo luminoso construído com eles pode vir a ser exposto a variações de temperatura importantes.

A Figura 3.18 mostra o comportamento térmico dos polieletrólitos PDDA e PAH em atmosfera oxidante.



**Figura 3.18:** Análise termogravimétrica e sua derivada em relação à temperatura (TG/DTG) para os polieletrólitos (a) PDDA e (b) PAH em atmosfera oxidante.

A Figura 3.18a apresenta a curva termogravimétrica do PDDA a qual apresenta um primeiro pico em torno de 40-110 °C relacionado à saída de moléculas de água presentes no material. A grande quantidade de água observada no polieletrólito PDDA é devido ao fato deste encontrar-se dissolvido em solução aquosa. Além da eliminação de água, observa-se uma perda de massa contínua na região de 250-540 °C atribuída à oxidação da cadeia orgânica do polieletrólito PDDA.

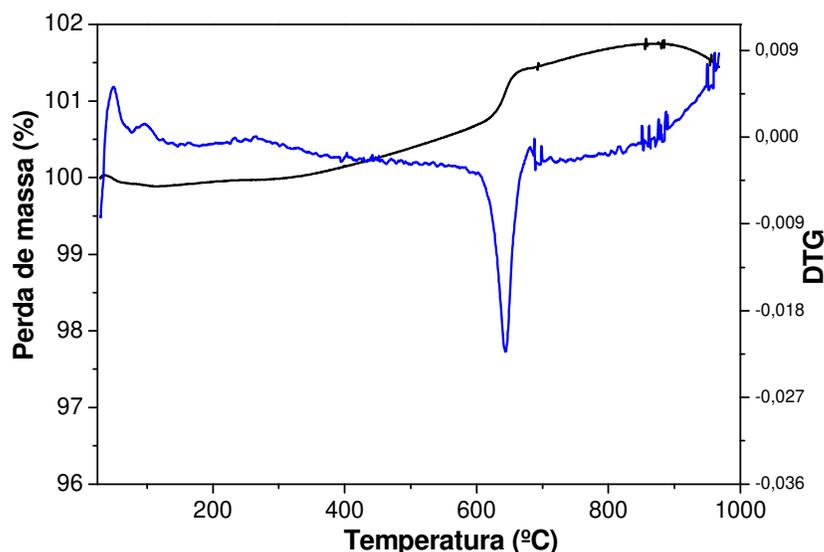
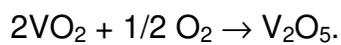
O comportamento térmico do polieletrólito PAH foi também estudado e suas curvas são mostradas na Figura 3.18b. Diferentemente do PDDA, o PAH é um

sólido, portanto observa-se uma perda de massa muito pequena em baixa temperatura. Pode-se verificar perdas de massa suaves e consecutivas na região de 154-630 °C que são relacionadas à decomposição das cadeias orgânicas do PAH.

As curvas de TG/DTG dos polieletrólitos indicam que a decomposição destes é bastante complexa, resultando em estágios diferentes de oxidação/degradação das cadeias orgânicas.

Através desta técnica foi possível acompanhar a decomposição da parte orgânica dos compostos híbridos conforme a variação da temperatura em atmosfera oxidante. A Figura 3.19 apresenta a curva termogravimétrica do  $V_2O_5$  e as Figuras 3.20 e 3.21 dos compostos híbridos.

A curva na Figura 3.19 apresenta o primeiro pico em torno de 90 °C referente à saída de moléculas de água fracamente ligadas, 1,88%; presentes no composto lamelar inicial. Foi também observado um ganho de massa de 1,45%; na região de 600 °C, que é atribuído à oxidação de alguns íons  $V^{+4}$  a íons  $V^{+5}$  através da seguinte reação <sup>36</sup>:



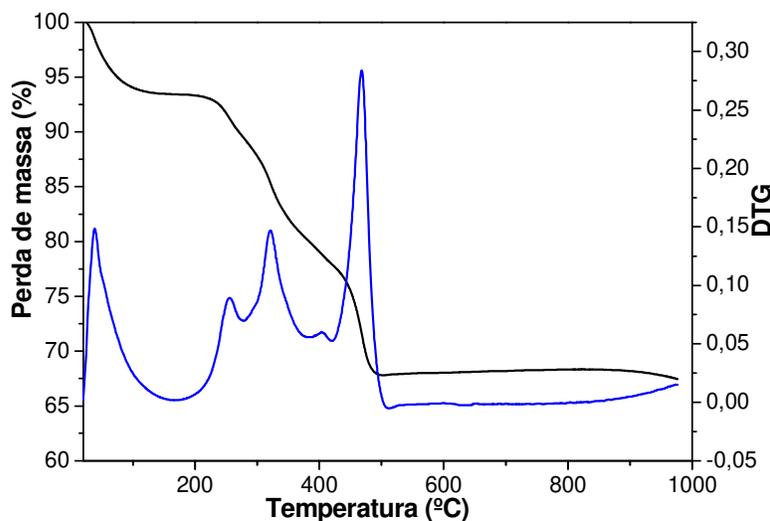
**Figura 3.19:** Análise termogravimétrica e sua derivada em relação à temperatura (TG/DTG) do pentóxido de vanádio.

A curva termogravimétrica do híbrido  $[PDDACl]_{0,24}[PDDA]_{0,29}V_2O_5$  (Figura 3.20) mostra a primeira perda de massa na região de 90-120 °C que foi atribuída à saída de moléculas de água. As demais perdas de massa são observadas na faixa de temperatura de 200-288 °C relacionadas à decomposição/oxidação do PDDA (26,0%).

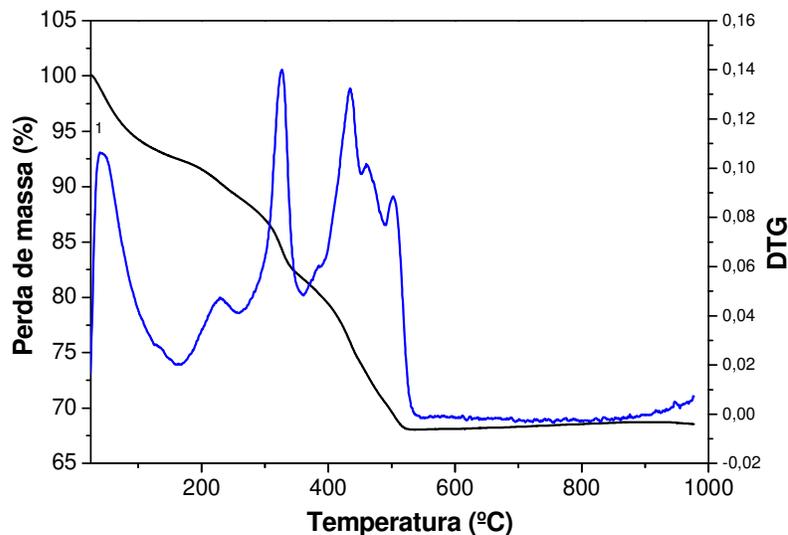
A Figura 3.21 apresenta o comportamento térmico do híbrido  $[PAHCl]_{0,28}[PAH]_{0,47}V_2O_5$ : pode-se notar quatro perdas de massa. A primeira delas na região de 120 °C pode ser atribuída a moléculas de água ligadas no híbrido, e as outras três perdas, na faixa de temperatura de 169-550 °C estão relacionadas à decomposição/oxidação do polycation PAH (25,5%).

É necessário salientar que as decomposições dos polieletrólitos confinados nos espaços interlamelar do  $V_2O_5$  ocorrem a temperaturas inferiores em relação aos polieletrólitos livres, o que está provavelmente relacionado à catálise da reação de oxidação dos polieletrólitos pelos íons vanádios como foi também observado pelos trabalhos realizados por *Kerr et al.*<sup>37</sup>.

Com base no comportamento térmico dos materiais híbridos obtidos pode-se sugerir que sejam aplicados em utilizações e dispositivos que não sejam submetidos à temperaturas superiores a 200 °C, já que nessa temperatura o polieletrólito começa a se degradar.



**Figura 3.20:** Análise termogravimétrica e sua derivada em relação à temperatura (TG/DTG) do híbrido  $[PDDACl]_{0,24}[PDDA]_{0,29}V_2O_5$ .



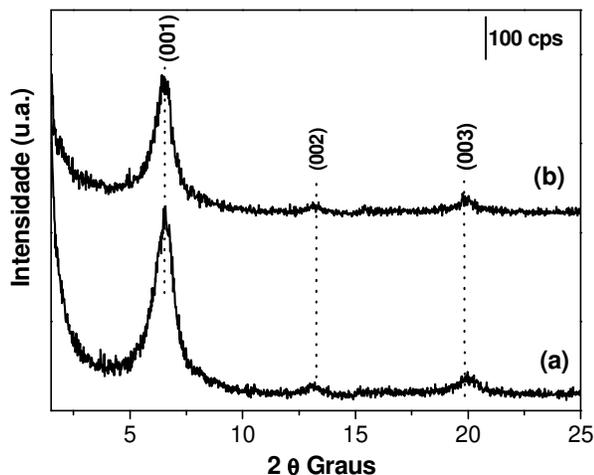
**Figura 3.21:** Análise termogravimétrica e sua derivada em relação à temperatura (TG/DTG) do híbrido  $[PAHCl]_{0.28}[PAH]_{0.47}V_2O_5$ .

### 3.7. Materiais híbridos luminescentes baseados em corante cianina

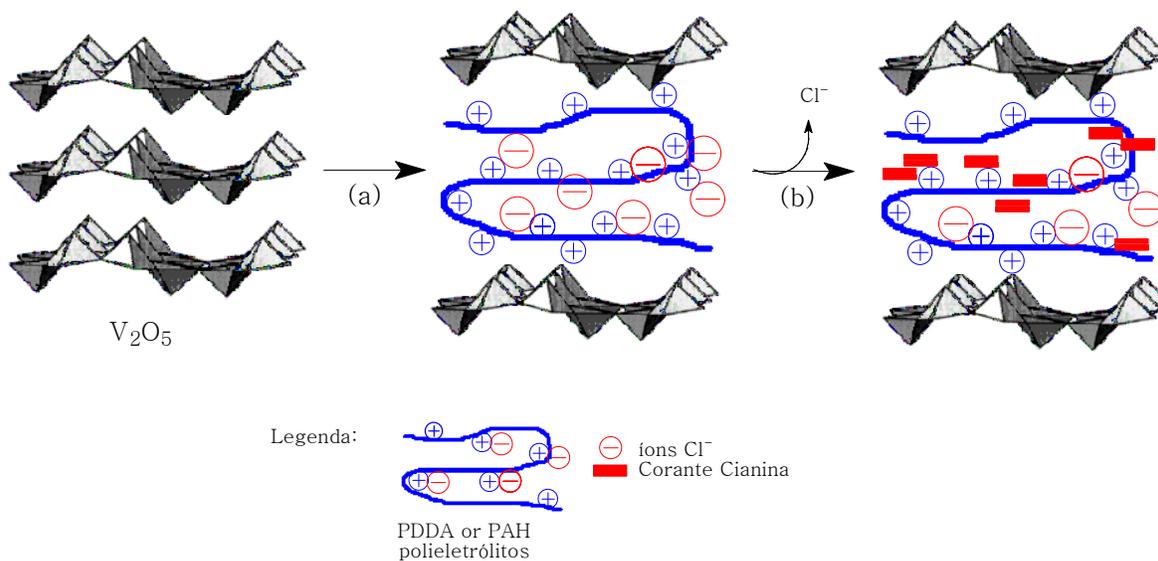
Neste tópico serão apresentados os resultados das reações dos materiais  $[PDDACl]_{0.24}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$  e  $[PAHCl]_{0.28}[PAH]_{0.47}V_2O_5$  trocados com o corante aniônico cianina. A presença do corante foi estudada pela técnica de espectroscopia na região do UV-Vis e pela medida de fluorescência molecular relacionada à fase orgânica. A quantidade de corante encapsulada foi verificada por análise elementar, através da diferença do conteúdo de carbono antes e após a troca aniônica.

Após o encapsulamento do corante aniônico no espaço lamelar dos híbridos  $[PDDACl]_{0.24}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$  e  $[PAHCl]_{0.28}[PAH]_{0.47}V_2O_5$  o material foi inicialmente caracterizado pela técnica de difração de raios X empregando o método do pó. Os perfis dos difratogramas antes e após o encapsulamento do corante cianina não apresentaram mudanças significativas (Figura 3.22), sugerindo que a quantidade de corante inserida nos híbridos não causou variação no espaçamento interlamelar dos óxidos. Após isso foi feita uma extração em Soxhlet com a finalidade de retirar todo o corante que não estava interagindo quimicamente com os híbridos. Neste sentido, como a molécula do corante aniônico cianina é planar, é conveniente também

assumir que os grupos sulfônicos do corante interagem com os íons de amônio quaternário dentro do espaço interlamelar e que a orientação das moléculas do corante são paralelas às cadeias de  $V_2O_5$ , como proposto na Figura 3.23.



**Figura 3.22:** Difratoograma de raios X dos híbridos (a)  $[PDDACl]_{0.24}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$  e (b)  $[PDDACy]_{0.08}[PDDACl]_{0.16}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$  após a extração com metanol.



**Figura 3.23:** (a) Processo de intercalação dos polieletrólitos seguida pela (b) oclusão do corante aniônico cianina.

A Tabela 3.7 apresenta as fórmulas químicas dos materiais trocados com corante aniônico cianina. Mais uma vez é importante ressaltar que o conteúdo de corante ocluído nos materiais híbridos, após a extração com solução de metanol, foi calculado pela diferença da quantidade de carbono antes e após a troca do corante.

**Tabela 3.7:** Fórmulas químicas dos materiais híbridos trocados com corante aniônico cianina.

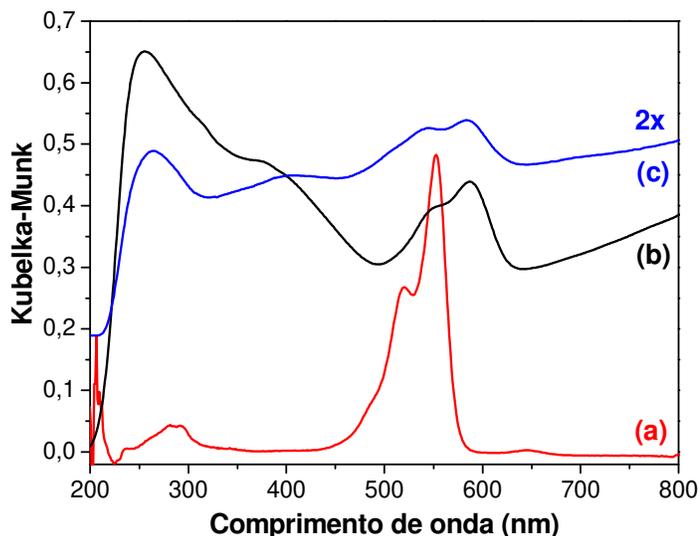
$[PDDACy]_{0.08}[PDDACI]_{0.16}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$
$[PAHCy]_{0.04}[PAHCI]_{0.24}[PAH]_{0.47}V_2O_5$

### 3.7.1 Espectroscopia na região do Ultra-Violeta e do Visível

Os espectros de refletância difusa dos híbridos  $[PDDACy]_{0.08}[PDDACI]_{0.16}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$  e  $[PAHCy]_{0.04}[PAHCI]_{0.24}[PAH]_{0.47}V_2O_5$  e da solução de metanol do corante livre são mostrados na Figura 3.24.

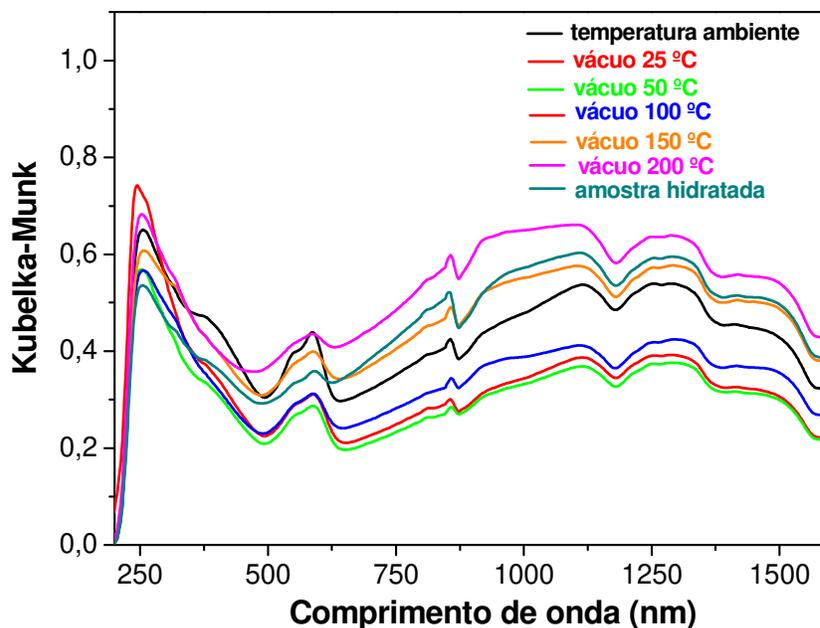
A Figura 3.24a mostra a faixa de absorção na região do visível do corante aniônico cianina em solução de metanol. Este corante apresenta uma forte absorção do monômero em 540 nm com um ombro em torno de 520 nm que são atribuídas a deslocalização de elétrons  $\pi$  (grupos cromóforos) presentes na molécula do corante<sup>38</sup>. Estas bandas também estão presentes no espectro dos materiais híbridos  $[PDDACy]_{0.08}[PDDACI]_{0.16}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$  e  $[PAHCy]_{0.04}[PAHCI]_{0.24}[PAH]_{0.47}V_2O_5$  (Figura 3.24 b-c), porém ela encontra-se deslocada batocromicamente (*red-shift*) em relação ao corante em solução metanólica. Este deslocamento para maiores comprimentos de onda da banda espectral é geralmente uma conseqüência da menor separação entre as energias dos orbitais HOMO e LUMO do corante quando este encontra-se ocluído em matrizes sólidas<sup>39</sup>. É também bem conhecido que os corantes têm facilidade para formar agregados em soluções ou quando estes estão confinados em matrizes sólidas<sup>40</sup>. Logo, o deslocamento sofrido pela banda do monômero do corante nos materiais híbridos pode ser atribuído às interações corante-corante dentro do espaço interlamelar da rede do  $V_2O_5$ , conhecidos como

interações do tipo J<sup>41,42</sup>, bem como ao novo ambiente que o corante se encontra ligado<sup>43</sup>.

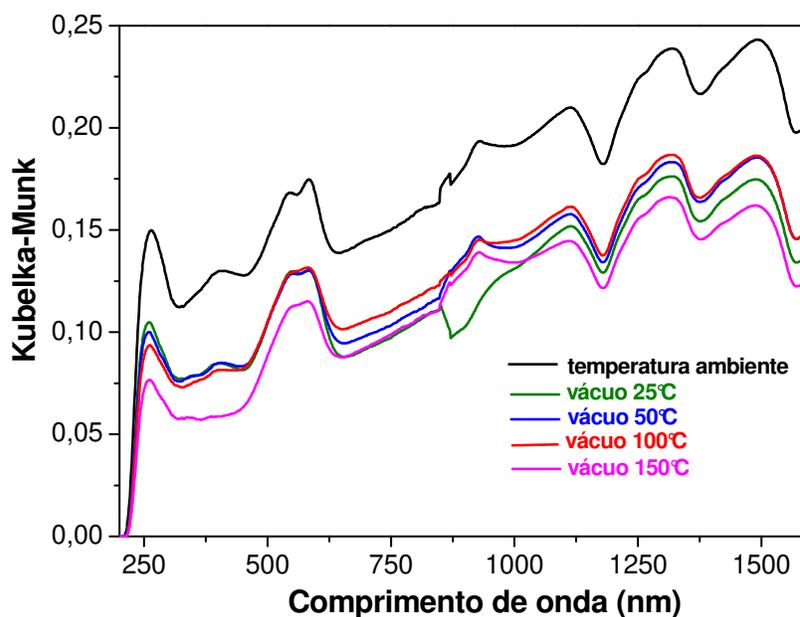


**Figura 3.24:** Espectro UV-Vis (a) do corante cianina ( $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) dissolvido em metanol e Espectros de refletância difusa dos híbridos (b)  $[PDDACy]_{0.08}[PDDACI]_{0.16}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$  e (c)  $[PAHCy]_{0.04}[PAHCl]_{0.24}[PAH]_{0.47}V_2O_5$ .

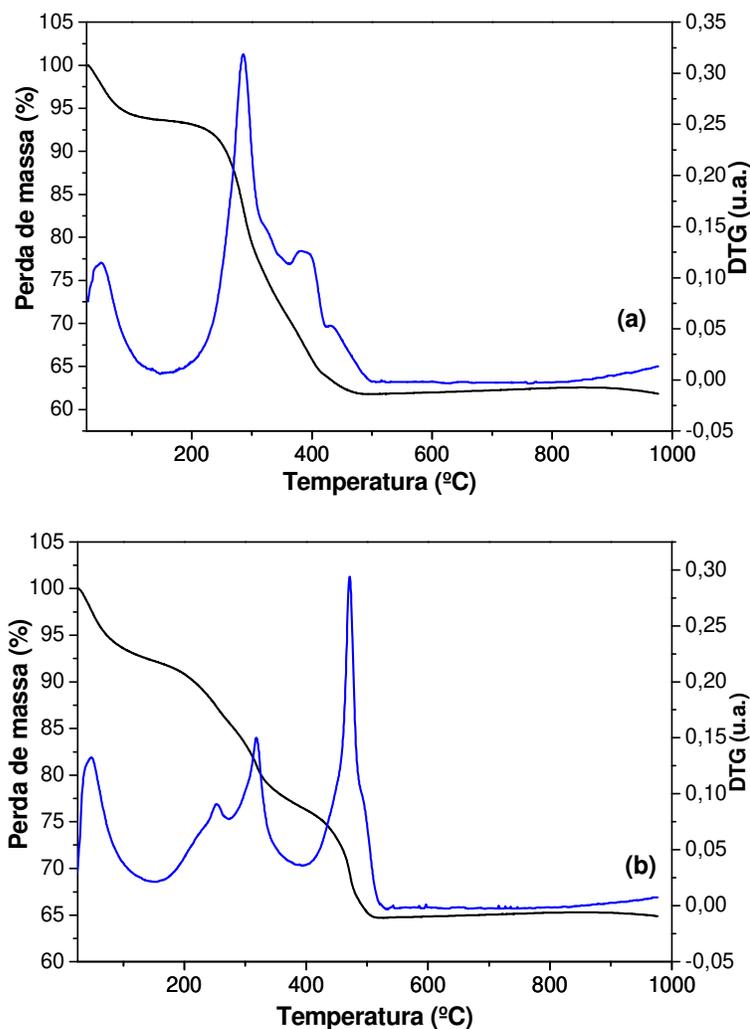
As Figuras 3.25 e 3.26 mostram o comportamento térmico através de estudos usando os espectros de refletância difusa dos híbridos sob vácuo com variação de temperatura de 25 a 200 °C. Como se pode verificar a banda na região a 300-500 nm é bastante sensível ao tratamento e sua presença/intensidade está relacionada à saída de moléculas de água coordenadas ao vanádio como já descrito no item 3.4 deste capítulo. É interessante observar que a banda de absorção do corante não sofre nenhuma variação até a temperatura de 150 °C (veja a legenda colorida nos espectros), acima desta temperatura a banda de absorção do corante muda devido ao aumento da temperatura que pode ocasionar a degradação da molécula de corante dentro do espaço lamelar, como foi também visto pela análise termogravimétrica dos híbridos ocluídos com o corante, a qual mostra uma perda de massa na região de 180 °C (veja Figura 3.27). Portanto, estes resultados sugerem que o corante ocluído nos materiais híbridos é estável até uma temperatura de aproximadamente 150 °C.



**Figura 3.25:** Espectro de refletância difusa para o material  $[PDDACy]_{0,08}[PDDACl]_{0,16}[PDDA]_{0,29}V_2O_5$  sob vácuo em diferentes temperaturas na faixa de 25 a 200 °C. (Veja a legenda no gráfico para acompanhar a variação da temperatura).



**Figura 3.26:** Espectro de refletância difusa para o material  $[PAHCy]_{0,04}[PAHCl]_{0,24}[PAH]_{0,47}V_2O_5$  sob vácuo em diferentes temperaturas na faixa de 25 a 200 °C.



**Figura 3.27:** Análise termogravimétrica e sua derivada em relação à temperatura (TG/DTG) dos materiais híbridos ocluídos com o corante: (a)  $[PDDACy]_{0,08}[PDDACl]_{0,16}[PDDA]_{0,29}V_2O_5$  e (b)  $[PAHCy]_{0,04}[PAHCl]_{0,24}[PAH]_{0,47}V_2O_5$ .

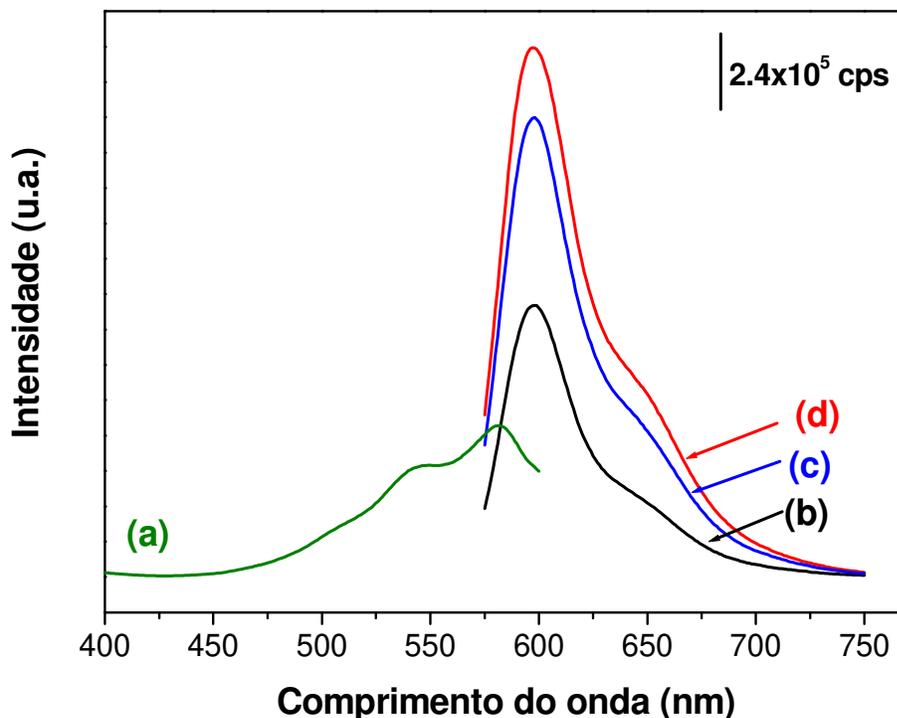
### 3.7.2 Espectroscopia de fluorescência molecular

Para completar as medidas experimentais neste estudo, foi investigada a fotoluminescência dos materiais híbridos trocados com o corante aniônico cianina.

O espectro de luminescência do híbrido  $[PDDACy]_{0,08}[PDDACl]_{0,16}[PDDA]_{0,29}V_2O_5$  e do corante cianina em solução de

metanol foi também analisado; os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 3.28 e 3.29.

A Figura 3.28 mostra o espectro de excitação e emissão do corante cianina em solução metanólica com uma concentração de  $8,4 \mu\text{molL}^{-1}$ . Estes espectros mostram o comportamento de emissão do corante em solução metanólica. A concentração da solução de corante obedece a um compromisso entre a obtenção de um bom espectro e a minimização de formação de agregados. Através deste espectro é verificado que o corante apresenta uma banda de emissão máxima na região de 598 nm com um ombro na região de 623 nm e bandas de excitação na região de 520-580 nm, estas bandas de excitação foram também verificadas pela técnica de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. O ombro da banda de emissão na região de 623 nm pode estar associado com a presença de pequenos agregados de corante na solução de metanol.

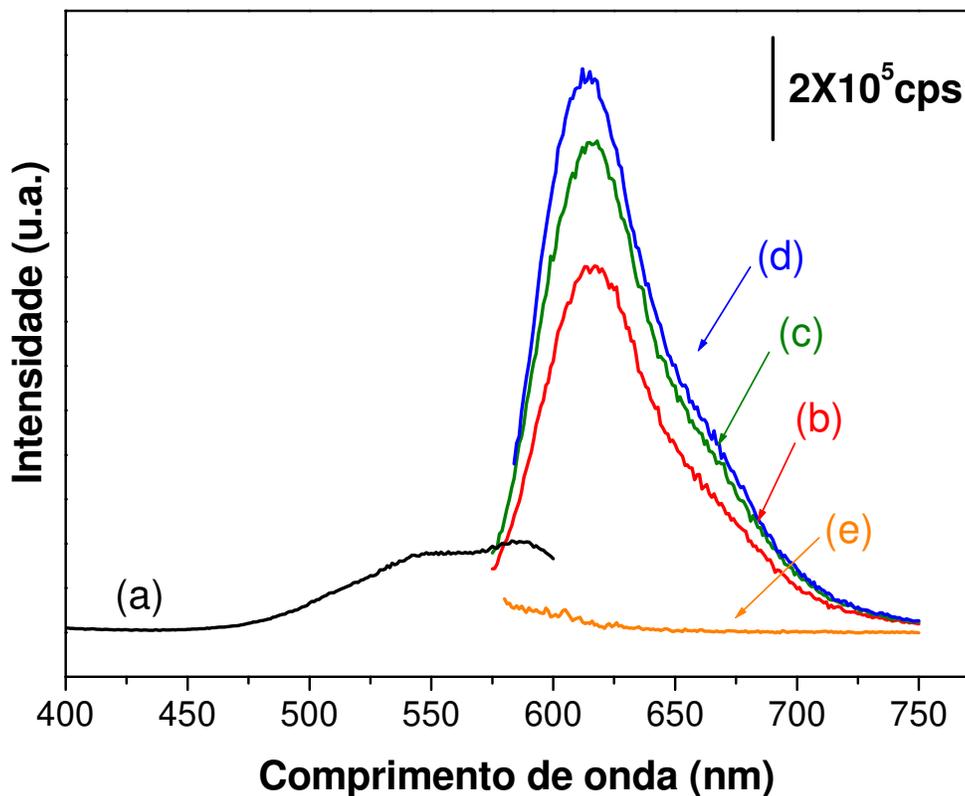


**Figura 3.28:** Espectros de (a) excitação e (b-d) emissão do corante cianina em solução metanólica. Os espectros de emissão foram obtidos usando comprimentos de excitação de (b) 520, (c) 540 e (d) 560 nm, respectivamente.

Já o composto híbrido apresentou uma banda de emissão máxima na região de 617 nm (Figura 3.29) que é relacionado ao corante orgânico presente no híbrido produzido e esta banda está deslocada batocromicamente em relação ao corante em solução de metanol. Este deslocamento pode estar associado a diversos fatores, uma vez que é bem conhecido que a fotofísica de moléculas confinadas em matrizes inorgânicas pode depender de vários parâmetros.

Para o sistema aqui estudado, este deslocamento de emissão pode ser atribuído à restrição espacial causada pelo espaço interlamelar do óxido o qual resulta em restrições do movimento de moléculas de corantes excitadas às quais perdem energia rapidamente pelo processo de relaxação e conversão interna<sup>44,45</sup>. Outro fator importante relacionado ao deslocamento batocrômico da banda de emissão máxima do corante no material híbrido pode ser associado à polaridade do composto, uma vez que a presença do polycation PDDA e de moléculas de água (de acordo com a termogravimetria) no espaço lamelar do híbrido [PDDACl]<sub>0.24</sub>[PDDA]<sub>0.29</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> confere uma maior polaridade em relação à solução de metanol em que o corante encontrava disperso. Portanto, o aumento da polaridade estabiliza o estado excitado dos corantes o que conseqüentemente desloca o pico de emissão para mais baixas energias<sup>44,45</sup>.

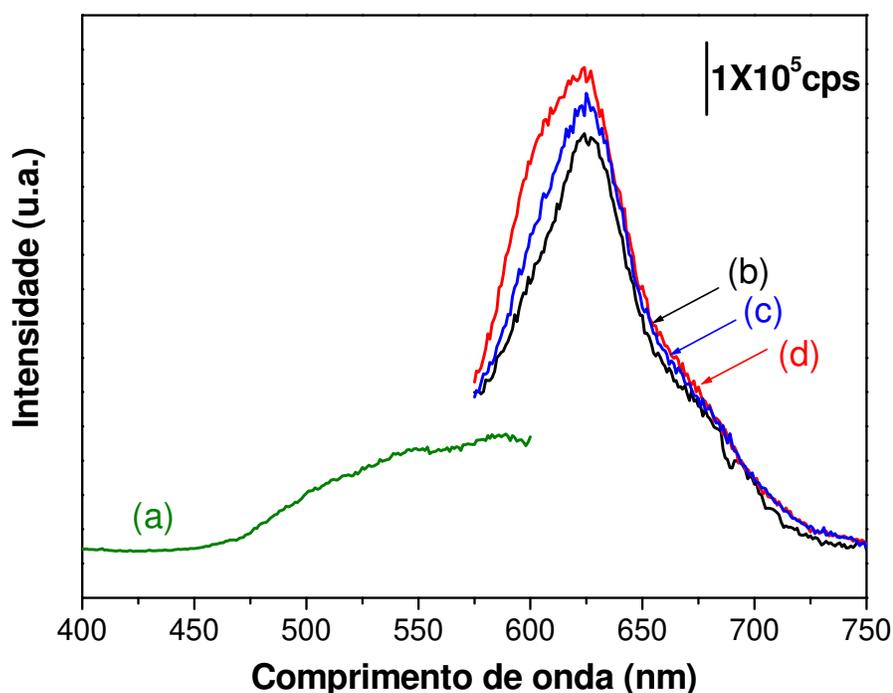
Vale a pena também ressaltar que a molécula de corante no estado excitado em solução metanólica tem praticamente a mesma geometria da molécula do corante excitada no material híbrido, pois a banda de emissão do corante não muda sua forma após a oclusão deste no material híbrido<sup>46</sup>.



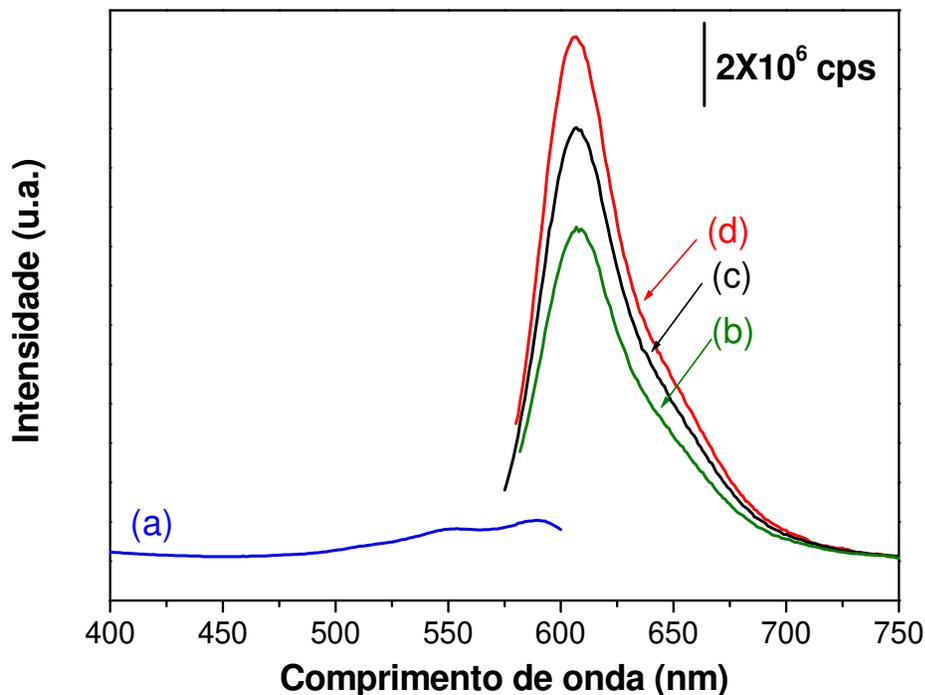
**Figura 3.29:** Espectros de (a) excitação e (b-d) emissão do híbrido  $[PDDACy]_{0.08}[PDDACl]_{0.16}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$ . Os espectros de emissão foram obtidos usando comprimentos de excitação de (b) 520, (c) 540 e (d) 560 nm, respectivamente e (e) espectro de emissão do híbrido  $[PDDACl]_{0.24}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$  sem o corante cianina usando comprimento de excitação de 560 nm..

As Figuras 3.30 e 3.31 apresentam o espectro de excitação e emissão do híbrido  $[PAHCy]_{0.04}[PAHCl]_{0.24}[PAH]_{0.47}V_2O_5$  antes e após a extração com a solução de metanol em Soxhlet, respectivamente. O espectro de luminescência antes da extração (Figura 3.30) apresenta uma banda de emissão na região de 620 nm. Este grande deslocamento batocrômico da banda de emissão em relação ao corante em solução metanólica (598 nm) pode ser atribuído à formação de agregados de corantes, os quais também deslocam a emissão para maiores comprimentos de onda<sup>47</sup>. Após a extração com metanol (Figura 3.31) a banda de emissão máxima do corante no híbrido foi deslocada para 506 nm, ou seja, com a extração são retiradas as moléculas de corante que não estavam interagindo com o material híbrido

diminuindo a formação de agregados e deslocando o pico de emissão máxima para menores comprimentos de onda (deslocamento hipsocrômico). É interessante também comentar que a intensidade da emissão aumenta após a extração, que mais uma vez comprova a diminuição de agregados de corante. A banda de emissão do corante no híbrido  $[PAHCy]_{0.04}[PAHCl]_{0.24}[PAH]_{0.47}V_2O_5$  após a extração com metanol também encontra-se deslocada batocromicamente em relação ao corante puro em solução de metanol onde as mesmas explicações feitas para o híbrido  $[PDDACy]_{0.08}[PDDACl]_{0.16}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$  podem ser tomadas aqui também: o novo ambiente que o corante encontra-se ligado bem como a maior polaridade devido as moléculas de PAH deslocam a banda de emissão do corante para menores energias.



**Figura 3.30:** Espectros de excitação (a) e de (b-d) emissão para o material híbrido  $[PAHCy]_{0.04}[PAHCl]_{0.24}[PAH]_{0.47}V_2O_5$  antes da extração com uma solução de metanol. Os espectros de excitação foram obtidos usando um comprimento de emissão de 603 nm. Os espectros de emissão foram obtidos usando os seguintes comprimentos de excitação (b) 520, (c) 540 e (d) 560 nm, respectivamente.



**Figura 3.31:** Espectros de excitação (a) e de emissão (b-d) para o material híbrido  $[PAHCy]_{0.04}[PAHCl]_{0.24}[PAH]_{0.47}V_2O_5$  após a extração com uma solução de metanol. Os espectros de excitação foram obtidos usando um comprimento de emissão de 603 nm. Os espectros de emissão foram obtidos usando os seguintes comprimentos de excitação (b) 520, (c) 540 e (d) 560 nm, respectivamente.

### 3.8. Conclusões parciais

Para a obtenção dos híbridos  $[PDDACl]_{0.24}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$  e  $[PAHCl]_{0.28}[PAH]_{0.47}V_2O_5$ , foram utilizados como reagentes de partida o pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ), um hospedeiro lamelar, os polieletrólitos PDDA e PAH (espécies convidadas) e água como solvente. Na primeira etapa da reação ocorre a redução de alguns íons  $V^{5+}$  a íons  $V^{4+}$ , provavelmente via oxidação de polieletrólitos. Esta redução do vanádio cria uma distribuição de cargas nas lamelas formando  $[V_2O_5]^-$ . Uma forma de se compensar as cargas geradas seria a interação, e conseqüente intercalação, de grupos amônio quaternário presentes na estrutura dos polieletrólitos, ocorrendo concomitantemente o afastamento das lamelas inorgânicas, como foi comprovado por difração de raios-X. Pelas condições de intercalação e pelos

difratogramas de raios X conclui-se que a melhor rota sintética para a preparação dos híbridos  $[PDDACl]_{0.24}[PDDA]_{0.29}V_2O_5$  e  $[PAHCl]_{0.28}[PAH]_{0.47}V_2O_5$  é através da utilização de um tratamento hidrotérmico a uma temperatura de 150 °C, em um tempo de 96 h com uma relação molar de pentóxido de vanádio e polieletrólitos de 1:10 para o PDDA e 1:2,5 para o PAH.

Os materiais trocados com o corante aniônico apresentaram uma forte absorção na região do visível, em 540-580 nm, e mostraram também uma intensa banda de emissão na região de 605-620 nm. Os deslocamentos da banda de emissão máxima do corante para regiões de menor energia podem ser associados à formação de agregados de corante e no caso da emissão dos híbridos pode também estar associado com a polaridade do ambiente onde o corante se encontra confinado. Logo estes materiais híbridos produzidos apresentam forte emissão na região do visível e eles são grandes promissores para o uso em dispositivos emissores de luz (LED).

---

### 3.9. Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> S. Mandal, D. Tichit, D. A. Lerner, N. Marcotte *Langmuir* **2009**, 25, 10980.
- <sup>2</sup> T. Hibino, H. Ohya *Applied Clay Sci.* **2009**, 45, 123.
- <sup>3</sup> N. Baccan, J. C. Andrade, O. E. S. Godinho and J. S. Barone, *Química Analítica Quantitativa Elementar*, Editora Edgard Blucher LTDA, 3 edição, **2001**.
- <sup>4</sup> R. N. Smith, M. McCormick, C. J. Barrett, L. Reven, H. W. Spiess *Macrom.* **2004**, 37, 4830.
- <sup>5</sup> Y. Wang, G. Cao *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2787.
- <sup>6</sup> H. Hata, Y. Kobayashi and T. E. Mallouk *Chem. Mater.* **2007**, 19, 79.
- <sup>7</sup> H. Hata, K. Kuroda, T. Mallouk *Chem. Mater* **2009**, 21, 985.
- <sup>8</sup> H. Hata, Y. Kobayashi, M. Salama, R. Malek, T. E. Mallouk *Chem. Mater.* **2007**, 19, 6588.
- <sup>9</sup> A. Vadivel Murugan *J. Power Source* **2006**, 159, 312.
- <sup>10</sup> A. Vadivel Murugan, C. W. Kwon, G. Campet, B. B. Kale, A. B. Mandale, S. R. Sainker, C. S. Gopinath, K. Vijayamohanan *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 10736.

- 
- <sup>11</sup> W. Chen, J. Peng, L. Mai., H. Yu, Y. Qi *Solid State Commun.* **2004**, 132, 513.
- <sup>12</sup> F. Sediri, N. Gharbi *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, 68, 1821.
- <sup>13</sup> L. Mao, C. Liu *Mater. Res. Bull.* **2008**, 43, 1384.
- <sup>14</sup> A. Vadivel Murugan, B. B. Kale, Chai-Won Kwon, Guy Campet, K. Vijayamohanan *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2470.
- <sup>15</sup> R. N. Smith, M. McCormick, C. J. Barrett, L. Reven, H.W. Spiess *Macrom.* **2004**, 37, 4830.
- <sup>16</sup> K. Lai, A. Kong, F. Yang, B. Chen, H. Ding, Y. Shan, S. Huang *Inorganica Chimica Acta* **2006**, 359, 1050.
- <sup>17</sup> M. B. Sahana, C. Sudakar, C. Thapa, G. Lawes, V. M. Naik, R. J. Baird, G. W. Auner, R. Naik, K. R. Padmanabhan *Mater. Sci. Eng. B* **2007**, 143, 42.
- <sup>18</sup> C. W. Kwon, A. Vadivel Murugan, G. Campet, J. Portier, B. B. Kale, K. Vijaymohanam, J. H. Choy *Electrochem. Commun.* **2002**, 4, 384.
- <sup>19</sup> A. G. Souza Filho, O. P. Ferreira, E. J. G. Santos, J. Mendes Filho, O. L. Alves *Nano Lett.* **2004**, 4, 2099.
- <sup>20</sup> S. Pavasuree, Y. Suzuki, A. Kitiyanan, S. Pivsa-Art, S. J. Yodhikawa, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 2152.
- <sup>21</sup> A. Vadivel Murugan, C. W. Kwon, G. Campet, B. B. Kale, T. Maddanimath, K. Vijayamohanan, *J. Power Sources* **2002**, 105, 1.
- <sup>22</sup> Y. Shan, R. H. Huang, S. D. Huang *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1751.
- <sup>23</sup> B. M. Reddy, P. Lakshmanan. A. Khan *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 16855.
- <sup>24</sup> C. Moisii, L. J. Van de Burgt, A. E. Stiegman *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3927.
- <sup>25</sup> S. H. Lee, H. M. Cheong, M. J. Seong, P. Liu, C. E. Tracy, A. Mascarenhas, J. Roland Pitts, S. K. Debs *Solid State Ionics* **2003**, 165, 111.
- <sup>26</sup> F. A. Cotton, G. Wilkinson *Advanced Inorganic Chemistry* Third Edition, Interscience Publishers, **1972**.
- <sup>27</sup> El-Mekki El-Malki, P. Massiani, M. Che *Res. Chem. Intermd.* **2007**, 33, 749.
- <sup>28</sup> G. Centi, F. Trifiro, J. R. Ebner, V. M. Franchetti *Chem. Rev.* **1988**, 88, 85.
- <sup>29</sup> T. Blasco, P. Concepcion, J. M. Lopez Nieto, J. Perez-Pariente *J. Catal.* **1995**, 152, 1.

- <sup>30</sup> N. Guarbi, C. Sanchez, J. Livage, J. Lemerle, L. Nejem, J. Lefebvre *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2758.
- <sup>31</sup> J. Selbin *Chem. Rev.* **1965**, 65, 153.
- <sup>32</sup> G. Li, S. Pang, L. Jiang, Z. Guo, Z. Zhang *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 9386.
- <sup>33</sup> F. J. Anaissi, G. J. F. Demets, R. A. Timm, H. E. Toma *Mater. Sci. Eng. A* **2003**, 347, 374.
- <sup>34</sup> F. J. Anissi, G. J. F. Demets, H. E. Toma, *Electrochem. Commun.* **1999**, 1, 332.
- <sup>35</sup> Ch.V. Subba Reddy, A. P. Jin, X. Han, Q. Y. Zhu, L. Q. Mai, W. Chen *Electrochem. Commun.* **2006**, 8, 279.
- <sup>36</sup> F. Sediri, N. Gharbi *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, 68, 1821.
- <sup>37</sup> T. A. Kerr, F. Leroux, L. F. Nazar *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2588.
- <sup>38</sup> N. Miyamoto, R. Kawai, K. Kuroda, M. Ogawa *Appl. Clay Sci.* **2000**, 16, 161.
- <sup>39</sup> A. A. Teixeira-Neto, A. L. Shiguihara, C. M. S. Izumi, M. A. Bizeto, F. Leroux, M. L. Temperini, V. R. L. Constantino *Dalton Trans.* **2009**, 4136.
- <sup>40</sup> H. Fukumoto, Y. Yonezawa *Thin Solid Films* **1998**, 327, 748.
- <sup>41</sup> M. Ogawa, R. Kawai, K. Kuroda *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16218.
- <sup>42</sup> W. Xu, H. Guo, D L. Akins *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 1543.
- <sup>43</sup> G. G. Guilbault *Practical Fluorescence*, Second Edition: Revised and Expanded, **1990**.
- <sup>44</sup> H. Guo, X. Zhang, M. Aydin, W. Xu, H. R. Zhu, D. L. Akins *J. Mol. Struct.* **2004**, 689, 153.
- <sup>45</sup> G. Wang, J. Zhao, X. Li, C. Li, W. Yuan *Synthetic Metals* **2009**, 159, 366.
- <sup>46</sup> Profa. Dra. Teresa Atvars, comunicação pessoal.
- <sup>47</sup> D. Rendell *Fluorescence and Phosphorescence* Ed by John Wiley & Sons, **1987**.

## Capítulo 4

### Materiais híbridos baseados em MoO<sub>3</sub>

#### 4.1. Organização em distâncias longas e composição dos híbridos

A presença das fases orgânicas nos híbridos de MoO<sub>3</sub> foi verificada pela análise elementar; os resultados encontram-se na Tabela 4.1. De acordo com os resultados da Tabela 4.1 verifica-se que a relação molar C/N dos polieletrólitos intercalados é bem próxima daquelas dos polieletrólitos livres, evidenciando assim que os polieletrólitos encontram-se nos espaços interlamelares sem sofrerem degradação química. Estes resultados foram também comprovados pela técnica de espectroscopia de RMN de <sup>13</sup>C (ver adiante).

**Tabela 4.1:** Análise elementar: de carbono, hidrogênio e nitrogênio, relação molar C/N do compostos híbridos obtidos baseados em MoO<sub>3</sub>.

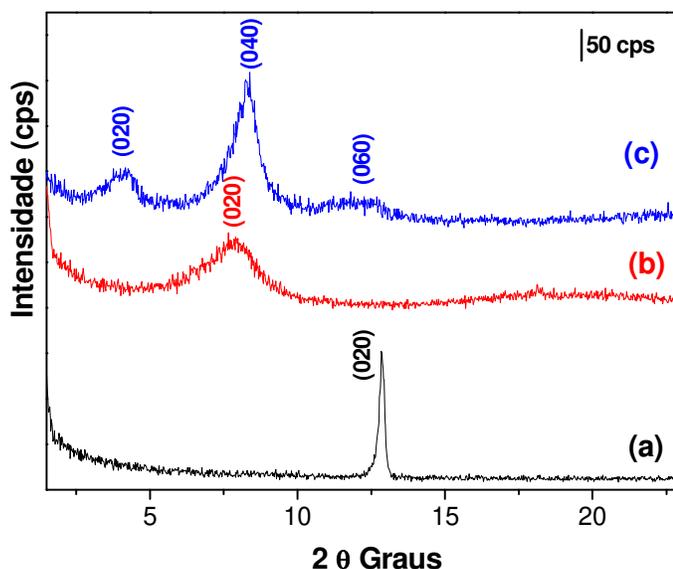
Compostos	C (%)	H (%)	N (%)	C/N*
[PDDA] <sub>0.50</sub> MoO <sub>3</sub>	23,02	4,09	3,41	7,9
[PAH] <sub>0.56</sub> MoO <sub>3</sub>	11.56	2.29	4.07	3,3

\* valores de C/N para o PDDA e PAH iniciais são 8 e 3, respectivamente.

#### 4.2. Difração de raios X

Os materiais híbridos [PDDA]<sub>0.50</sub>MoO<sub>3</sub> e [PAH]<sub>0.56</sub>MoO<sub>3</sub> foram caracterizados primeiramente através da técnica de difração de raios-X, na região de 1,5 a 20° 2θ para acompanhar a mudança de difração de picos relacionados a famílias de planos 020 do óxido de molibdênio. Através dos difratogramas dos materiais obtidos e da lei de Bragg foram calculadas as distâncias interlamelares dos compósitos.

A Figura 4.1 e a Tabela 4.2 apresentam os resultados para a intercalação dos polielectrolitos PDDA e PAH em  $\text{MoO}_3$ . O espaço interlamelar da matriz de  $\text{MoO}_3$  é aproximadamente 0,68 nm quando se toma como referência o pico de plano de famílias 020. Este pico foi tomado como referência porque os planos de famílias 001 ou 010 do  $\text{MoO}_3$  não aparecem nos difratogramas por uma questão de simetria<sup>1</sup>. Com a intercalação dos polieletrólitos PDDA e PAH houve um deslocamento do pico referente ao plano 020 para ângulos de difração menores evidenciando a intercalação da fase orgânica. O espaço interlamelar no híbrido  $[\text{PDDA}]_{0.50}\text{MoO}_3$  final foi de 1,15 nm. No híbrido  $[\text{PAH}]_{0.56}\text{MoO}_3$  foi verificado o aparecimento de difrações extras, uma na região de  $3,94^\circ$  ( $2\theta$ ) e o outro na região de  $7,84^\circ$  ( $2\theta$ ) correspondentes às difrações de primeira e segunda ordens. Tomando como referência o pico na região de  $3,94^\circ$  ( $2\theta$ ) o espaço interlamelar do material é de 2,26 nm. Estes perfis de difração de raios-X estão em boa concordância com os resultados obtidos pelos trabalhos de intercalação de polímeros condutores em matriz de  $\text{MoO}_3$  realizados por *Murugan et al.*<sup>2,3</sup>.



**Figura 4.1:** Difratogramas de raios X: (a) da matriz trióxido de molibdênio e dos materiais híbridos obtidos (b)  $[\text{PDDA}]_{0.50}\text{MoO}_3$  e (c)  $[\text{PAH}]_x\text{MoO}_3$ .

**Tabela 4.2:** Distâncias interlamelares e variação do espaçamento lamelar após a inserção dos polieletrólitos em MoO<sub>3</sub>.

<b>Materiais híbridos</b>	<b>d(001) (nm)</b>	<b>Δd*</b>
MoO <sub>3</sub>	0,64	-
[PDDA] <sub>0.50</sub> MoO <sub>3</sub>	1,15	0,51
[PAH] <sub>0.56</sub> MoO <sub>3</sub>	2.26	1,62

Em relação às variações dos espaçamentos interlamelares, pode-se dizer que todos os resultados sugerem que os polications se encontram “enovelados”, ou seja, formando mais que uma camada do polímero no espaço interlamelar, como já observado nos trabalhos realizados por *Hata et al.*<sup>4</sup>.

### 4.3. Cálculo da quantidade de grupos amônio quaternários livres para troca iônica no interior dos materiais híbridos

Da mesma forma como observado nos híbridos preparados com V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, após a inserção dos polieletrólitos no óxido de molibdênio, alguns grupos amônio quaternários dos polications são ainda contrabalanceados por íons cloretos, isto é, não foram utilizados para interação com as lamelas. Esses íons cloreto ainda trocáveis foram quantificados pelo método de Mohr como descrito no Capítulo 2 no item 2.2.3. Os resultados encontram-se na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3:** Resultados da quantidade de grupos trocáveis em relação ao total de polieletrólitos nos materiais híbridos obtidos.

<b>Material Híbrido</b>	<b>% Grupos trocáveis</b>
[PDDACl] <sub>0.26</sub> [PDDA] <sub>0.24</sub> MoO <sub>3</sub>	52,9
[PAHCl] <sub>0.18</sub> [PAH] <sub>0.38</sub> MoO <sub>3</sub>	32,0

A partir deste momento os materiais híbridos passam a receber a notação apresentada na Tabela 4.3, enfatizando a quantidade de grupos aniônicos trocáveis.

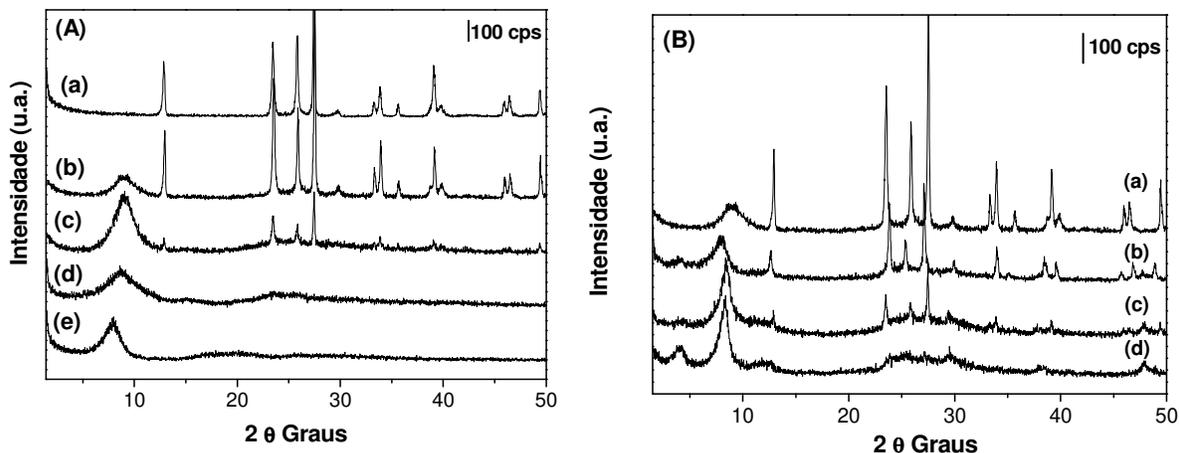
#### 4.4. Estudos de intercalação dos polieletrólitos em $\text{MoO}_3$

Com a intenção de aumentar a quantidade de grupos amônio quaternários trocáveis no interior das lamelas do  $\text{MoO}_3$ , alguns estudos foram realizados variando o tempo de tratamento hidrotérmico e sua temperatura bem como a quantidade de polieletrólito usada.

A Figura 4.2 apresenta o perfil de difração de raios X dos materiais baseados em  $[\text{PDDA}]_x\text{MoO}_3$  e  $[\text{PAH}]_x\text{MoO}_3$  usando diferentes tempos de tratamento hidrotérmico. O perfil de difração do  $\text{MoO}_3$  é mostrado na Figura 4.2A-a onde picos de difração bem definidos são vistos identificando uma cristalinidade significativa do óxido. Já o difratograma do material intercalado com PDDA usando um tempo de tratamento hidrotérmico de 24 h (Figura 4.2A-b) apresenta um pico na região de baixos ângulos relacionado aos planos de difração da família  $(020)$ , porém deve-se observar que ainda há praticamente todos os picos de difração da matriz de  $\text{MoO}_3$ , o que indica que a intercalação aconteceu parcialmente, ou seja, apenas uma parte do óxido  $\text{MoO}_3$  foi intercalada. Quando o tempo de intercalação foi aumentado (Figura 4.2A b-e) observa-se que os picos relacionados à difração do  $\text{MoO}_3$  são diminuídos e a intensidade do pico  $020$  aumenta indicando que todo o material foi intercalado com o polycation PDDA. Portanto, diante destes resultados percebe-se que o melhor material é obtido a partir de 72 h.

Resultados semelhantes foram obtidos para a intercalação do PAH na rede do  $\text{MoO}_3$ ; os difratogramas de raios X são mostrados na Figura 4.2B. Com 24 h de intercalação do PAH, pôde-se ainda observar que o material possui grande quantidade da fase do  $\text{MoO}_3$  sem sofrer intercalação. Aumentando o tempo de intercalação, observa-se que os picos de difração indexados ao  $\text{MoO}_3$  vão diminuindo de intensidade até desaparecerem quase completamente; picos de difração relacionados com a estrutura lamelar do híbrido são vistos na região de  $3,94^\circ$  ( $2\theta$ ) e o outro na região de  $7,84^\circ$  ( $2\theta$ ) correspondendo ao plano da família  $020$  e  $040$ ,

respectivamente (Figura 4.2B-d). Portanto, o melhor tempo de tratamento hidrotérmico para a intercalação de PAH em  $\text{MoO}_3$  é 96 h.

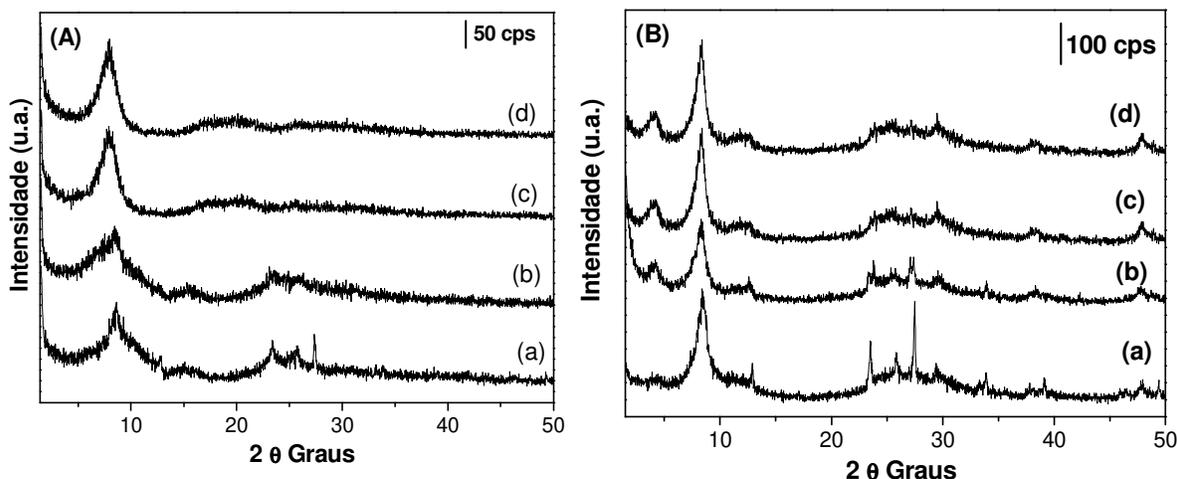


**Figura 4.2:** Difração de raios X dos híbridos baseados em (A) PDDA e  $\text{MoO}_3$  em diferentes tempos de intercalação: (a) da matriz  $\text{MoO}_3$ , (b) 24, (c) 48, (d) 72 e (e) 96 h; e (B) PAH e  $\text{MoO}_3$  em diferentes tempos de intercalação: (a) 24, (b) 48, (c) 72 e (d) 96 h. Os outros parâmetros de síntese foram mantidos constantes (150 °C e 10 mol de PDDA ou 2,5 mol de PAH para 1 mol de  $\text{V}_2\text{O}_5$ ).

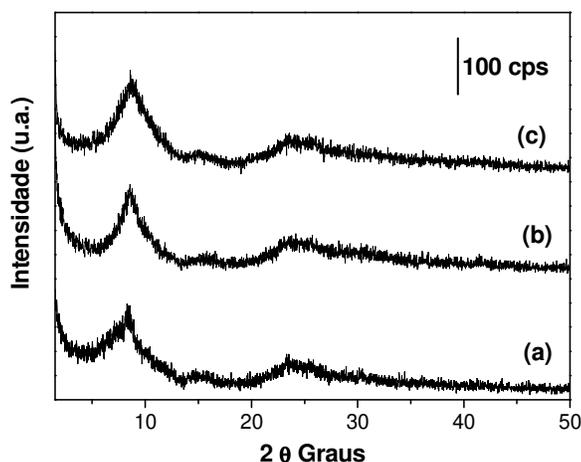
A Figura 4.3A mostra o perfil de difração de raios X dos materiais intercalados com PDDA usando diferentes temperaturas de tratamento hidrotérmico na faixa de 100-180 °C. Quando o material foi produzido usando uma temperatura de tratamento hidrotérmico de 100 °C verificou-se ainda a presença de picos de difração do  $\text{MoO}_3$ . Quando a temperatura foi aumentada (a partir de 150 °C, Figura 4.3A b-c) os picos relacionados ao  $\text{MoO}_3$  desaparecem indicando que todo o material foi intercalado. Assim, o melhor material foi obtido já a 150 °C.

A Figura 4.3B apresenta os resultados para a intercalação do PAH em  $\text{MoO}_3$ . Nas temperaturas de 100 e 130 °C observa-se ainda pico de difração do óxido metálico. Acima de 150 °C os picos do  $\text{MoO}_3$  praticamente desapareceram, embora se veja ainda fracos sinais na região de 22 a 32°  $2\theta$  que são atribuídos ao  $\text{MoO}_3$  inicial.

Estudos envolvendo diferentes concentrações de polieletrólito PDDA foram também realizados. O perfil de difração não apresentou nenhuma mudança significativa (Figura 4.4), logo a concentração de PDDA usada para a preparação do melhor material foi de 10 mmol de PDDA para cada 1 mmol de  $\text{MoO}_3$ .



**Figura 4.3:** Difração de raios X dos materiais híbridos (A)  $[\text{PDDA}]_x\text{MoO}_3$  e (B)  $[\text{PAH}]_x\text{MoO}_3$  em diferentes temperaturas de tratamento hidrotérmico (a) 100, (b) 130, (c) 150 e (d) 180 °C. Os outros parâmetros de síntese foram mantidos constantes (96 h de tratamento hidrotérmico e 10 mol de PDDA ou 2,5 mol de PAH para 1 mol de  $\text{V}_2\text{O}_5$ ).



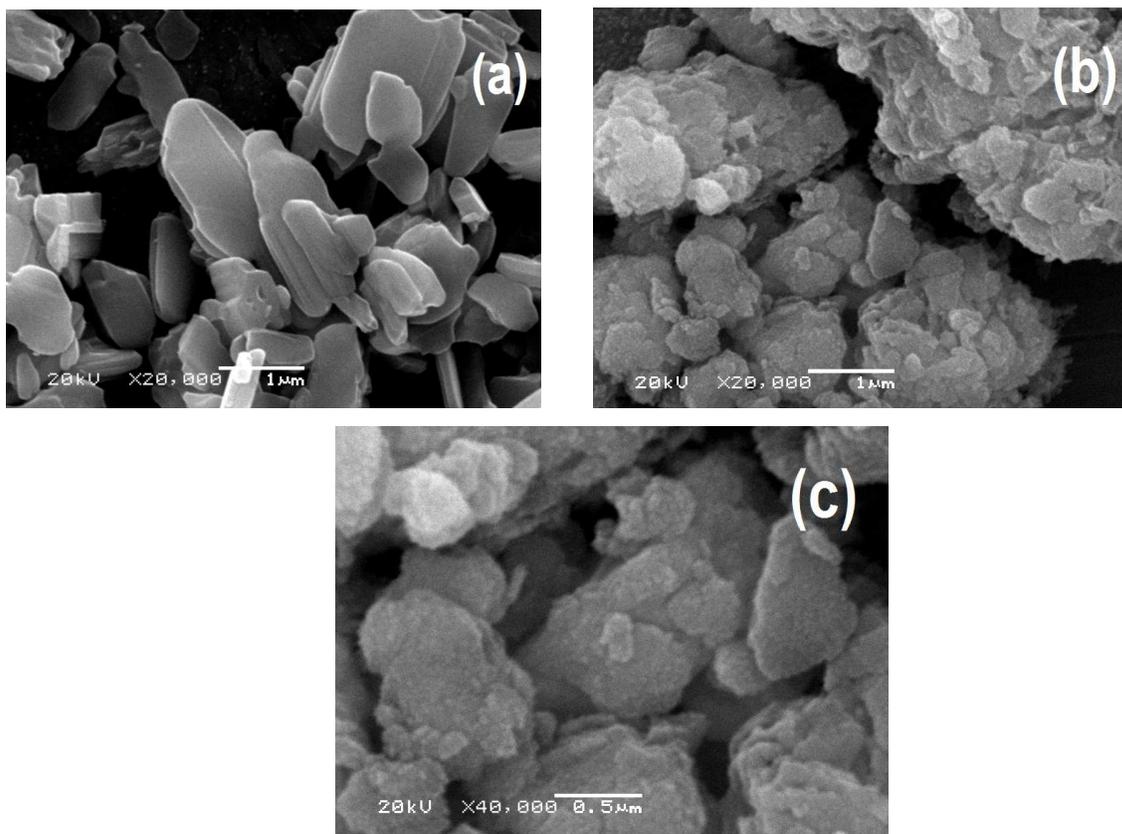
**Figura 4.4:** Difração de raios X do material híbrido  $[\text{PDDA}]_x\text{MoO}_3$  em diferentes concentrações do polieletrólito PDDA: (a) 1,0 mmol; (b) 5,0 mmol e (c) 10 mmol em relação a 1 mmol de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Os outros parâmetros de síntese foram mantidos constantes (96 h de tratamento hidrotérmico e 150 °C).

Diante dos estudos realizados para a intercalação do PDDA e PAH em  $\text{MoO}_3$ , conclui-se que o melhor tempo de intercalação usando tratamento hidrotérmico é de 96 h a uma temperatura de 150 °C e uma relação molar de 1 mol de  $\text{MoO}_3$  para 10 mols de PDDA e 2,5 mmol de PAH.

#### 4.5. Microscopia eletrônica de varredura

Da mesma forma como realizado para o  $\text{V}_2\text{O}_5$  e seus híbridos, os materiais baseados em  $\text{MoO}_3$  foram analisados por microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 4.5 mostra as imagens de micrografia eletrônica de varredura da matriz e dos compostos híbridos baseados em  $\text{MoO}_3$ . A matriz de  $\text{MoO}_3$  (Figura 4.5a) apresenta uma estrutura formada por placas paralelas e bem definidas, caracterizando uma morfologia de lâminas.



**Figura 4.5:** Microscopia eletrônica de varredura do (a)  $\text{MoO}_3$  e dos materiais híbridos: (b)  $[\text{PDDACl}]_{0.26}[\text{PDDA}]_{0.24}\text{MoO}_3$  e (c)  $[\text{PAHCl}]_{0.18}[\text{PAH}]_{0.38}\text{MoO}_3$ .

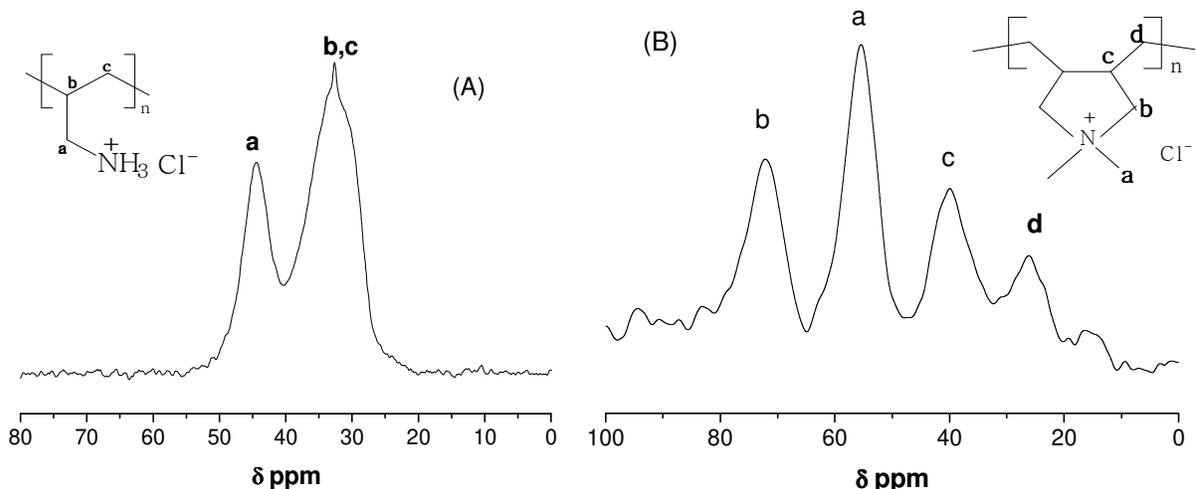
As imagens dos materiais híbridos obtidos (Figura 4.5 b-c) apresentam também uma estrutura em placas, reforçando a formação de um composto laminar, porém pode-se verificar que os agregados são maiores que aqueles formados pelo hospedeiro de partida. Também em respeito aos híbridos formados, pode-se verificar que o tratamento térmico e a intercalação dos polícatíons não afetam a morfologia laminar do MoO<sub>3</sub>, porém as placas não são bem definidas provavelmente devido a menor cristalinidade dos materiais híbridos em relação ao MoO<sub>3</sub> inicial, corroborando os resultados encontrados na difração de raios X.

É importante comentar ainda que não há deposição de *bulk* de polieletrólitos na superfície dos materiais<sup>5</sup>.

## 4.6. Organização em distâncias mais curtas: a fase orgânica e os sítios de troca iônica

### 4.6.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup>C

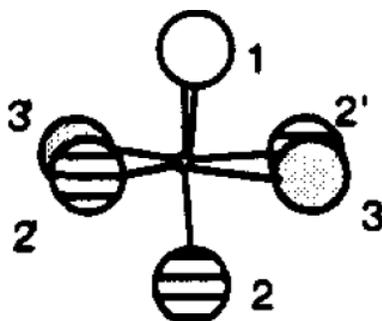
A Figura 4.6a-b mostra os espectros de ressonância nuclear do estado sólido no ângulo mágico dos polieletrólitos PDDA e PAH intercalados em MoO<sub>3</sub>, respectivamente. Os sinais de deslocamento químico na Figura 4.6a na região de 44 e 33 ppm, podem ser atribuídos aos núcleos de carbonos dos grupos CN e CH, respectivamente, da cadeia do PAH. Já os sinais de deslocamento químico para a Figura 4.6b em 71, 55, 39 e 27 ppm podem ser atribuídos aos núcleos CH<sub>3</sub> (a), CH<sub>2</sub> (b), CH (c) e CH<sub>2</sub> (d), respectivamente do polícatíon PDDA. Portanto, pelos espectros obtidos pode-se concluir que os polieletrólitos estão intercalados na matriz inorgânica e que eles encontram-se confinados sem sofrerem modificações estruturais, como já havia sido deduzido pela relação molar C/N obtida da análise elementar.



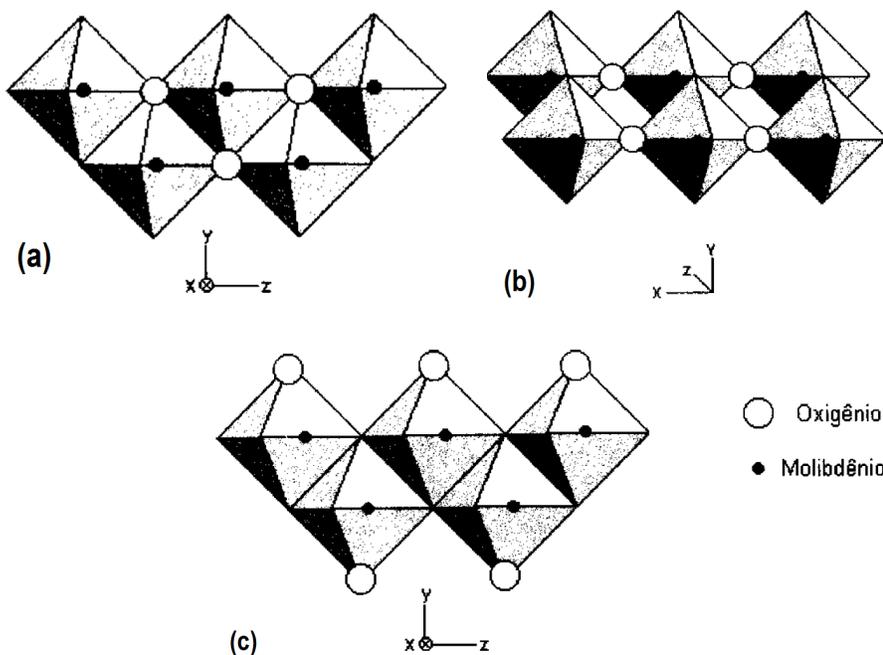
**Figura 4.6:** Espectros de CP-MAS-RMN dos híbridos (a)  $[\text{PAHCl}]_{0.18}[\text{PAH}]_{0.38}\text{MoO}_3$  e (b)  $[\text{PDDACl}]_{0.26}[\text{PDDA}]_{0.24}\text{MoO}_3$ .

#### 4.6.2 Espectroscopia na região do infravermelho

As vibrações na região de absorção do infravermelho relacionadas com o hospedeiro lamelar  $\text{MoO}_3$  podem ser entendidas analisando a estrutura química do óxido. A Figura 4.7 apresenta a coordenação do átomo de molibdênio na rede do  $\text{MoO}_3$ <sup>6</sup>. Como o átomo de molibdênio é aproximadamente seis vezes mais pesado que o átomo de oxigênio, as vibrações do sistema se supõe envolver principalmente os átomos de oxigênio<sup>6</sup>. Além disso, a estrutura particular do  $\text{MoO}_3$  é feita com octaedros de  $\text{MoO}_3$  distorcidos com comprimentos de ligação Mo-O na faixa de 1,67 a 2,33 Å; que leva a uma marcada diferenciação dos átomos de oxigênio individuais em termos dos seus sítios simétricos. *Beattie e Gilson*<sup>7</sup> descreveram separadamente as vibrações de ligações de oxigênio terminais  $\text{Mo}=\text{O}_1$ , ligações de átomos de oxigênio em pontes ( $\text{O}_3$  e  $\text{O}_3'$ ) ligando dois átomos metálicos de molibdênio e ligações de átomos de oxigênio em pontes ( $\text{O}_2$  e  $\text{O}_2'$ ) ligando três átomos metálicos de molibdênio (veja Figura 4.7 e 4.8 para melhor entendimento desta discussão).



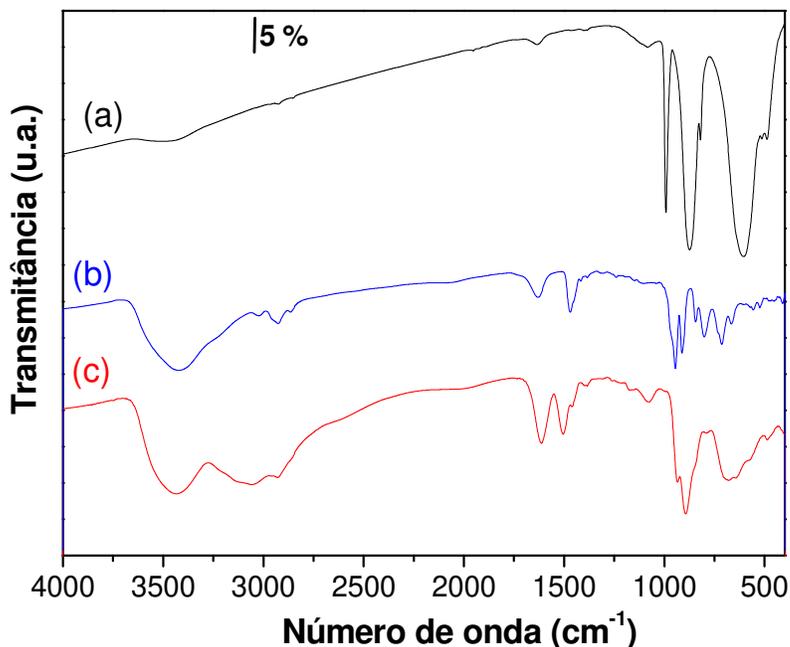
**Figura 4.7:** Coordenação do átomo de molibdênio na rede do  $\text{MoO}_3$ . Os números são atribuídos aos átomos de oxigênio terminais  $\text{Mo}=\text{O}_1$ , de átomos de oxigênio em pontes ( $\text{O}_3$  e  $\text{O}_3'$ ) ligando dois átomos metálicos e de oxigênio em pontes ( $\text{O}_2$  e  $\text{O}_2'$ ) ligando três átomos metálicos.



**Figura 4.8:** Estrutura lamelar do  $\text{MoO}_3$  e seus oxigênios de coordenação (a) átomos de oxigênio ( $\text{O}_3$  e  $\text{O}_3'$ ) coordenados com 3 átomos de molibdênio, (b) átomos de oxigênio ( $\text{O}_2$  e  $\text{O}_2'$ ) coordenados com 2 átomos de molibdênio e (c) átomos de oxigênio coordenados com 1 átomo de molibdênio<sup>8</sup>.

Portanto na região do infravermelho, entre  $1050$  e  $400 \text{ cm}^{-1}$ , é possível distinguir três padrões principais de vibrações de estiramento da rede do  $\text{MoO}_3$  (Figura 4.9a): uma banda de absorção bem definida a  $1020 \text{ cm}^{-1}$ , devido ao

estiramento  $\nu_{(\text{Mo}=\text{O})}$  e outras duas bandas principais na região de  $595 \text{ cm}^{-1}$  e  $820 \text{ cm}^{-1}$ , que são atribuídas aos estiramentos  $\nu_{(\text{Mo}-\text{O})}$ , relacionados aos átomos de oxigênio  $\text{O}_3$  e  $\text{O}_3'$  e  $\nu_{(\text{O}-\text{Mo})}$ , relacionados aos átomos de oxigênio  $\text{O}_2$  e  $\text{O}_2'$ , respectivamente <sup>6,9</sup>.



**Figura 4.9:** Espectros na região do infravermelho do (a) hospedeiro lamelar  $\text{MoO}_3$  e dos híbridos: (b)  $[\text{PDDAC}]_{0.26}[\text{PDDA}]_{0.24}\text{MoO}_3$  e (c)  $[\text{PAHCl}]_{0.18}[\text{PAH}]_{0.38}\text{MoO}_3$ .

Os espectros dos materiais híbridos (Figura 4.9 b-c) mostram que após a intercalação dos policátions as vibrações moleculares da rede de  $\text{MoO}_3$  foram significativamente perturbadas. De acordo com os trabalhos realizados por *Zhou et al.* <sup>10</sup> esta grande diferença nas vibrações relacionadas a rede inorgânica de  $\text{MoO}_3$  nos compostos híbridos produzidos é devido a geração de centros reduzidos no material (criação de sítios  $\text{Mo}^{5+}$ ). Assim as vibrações na região do infravermelho são bastante sensíveis aos estados de oxidação dos centros de Mo existentes no material causando uma significativa modificação nos espectros destes compostos. Contudo podem ser observadas bandas na região de  $947 \text{ cm}^{-1}$  que são relacionadas aos estiramentos  $\nu_{(\text{Mo}=\text{O})}$  e bandas nas regiões de  $844 \text{ cm}^{-1}$  e  $645 \text{ cm}^{-1}$  relacionadas aos estiramentos simétricos  $\nu_{(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})}$  e  $\nu_{(\text{O}-\text{Mo}-\text{O})}$ , respectivamente.

É verificado também que nos espectros dos híbridos produzidos, há bandas relacionadas às vibrações da fase orgânica na região de  $3000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$  e na região de  $1500\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ . No material híbrido  $[\text{PAHCl}]_{0.18}[\text{PAH}]_{0.38}\text{MoO}_3$  (Figura 4.9c) podem também ser observadas bandas de estiramentos na região de  $3000\text{ cm}^{-1}$  que são relacionadas ao estiramento  $\text{N-H}_2$  dos grupos não protonados do polieletrólito PAH, estas vibrações também comprovam os resultados obtidos pelo método de Morh, uma vez que o material baseado em PAH possui uma quantidade menor de grupos trocáveis devido ao fato da estrutura química do PAH depender do pH <sup>11</sup>. É importante salientar também que uma banda de absorção na região de  $2080\text{ cm}^{-1}$  foi verificada nos espectros de FTIR dos híbridos, de acordo com os trabalhos realizados por *Mishael et al.* <sup>12</sup> esta banda é relacionada às vibrações  $\text{N-H/N-C}$  influenciadas pela presença do íon cloreto confirmando mais uma vez que estas bandas encontram-se livres nos materiais produzidos as quais podem ser usadas como trocadores aniônicos.

Seguindo o mesmo raciocínio usado para os materiais baseados em  $\text{V}_2\text{O}_5$ , a intercalação dos polieletrólitos na rede de  $\text{MoO}_3$  se dá primeiramente por um processo de redução de íons  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{5+}$ , seguida pela intercalação dos polieletrólitos, onde estes agem como entidades contrabalanceadoras de cargas.

Para comprovar estas observações os sítios reduzidos do átomo metálico de molibdênio foram estudados pela técnica de espectroscopia na região do UV-Vis-Nir que será discutida mais adiante.

### 4.6.3 Espectroscopia Raman

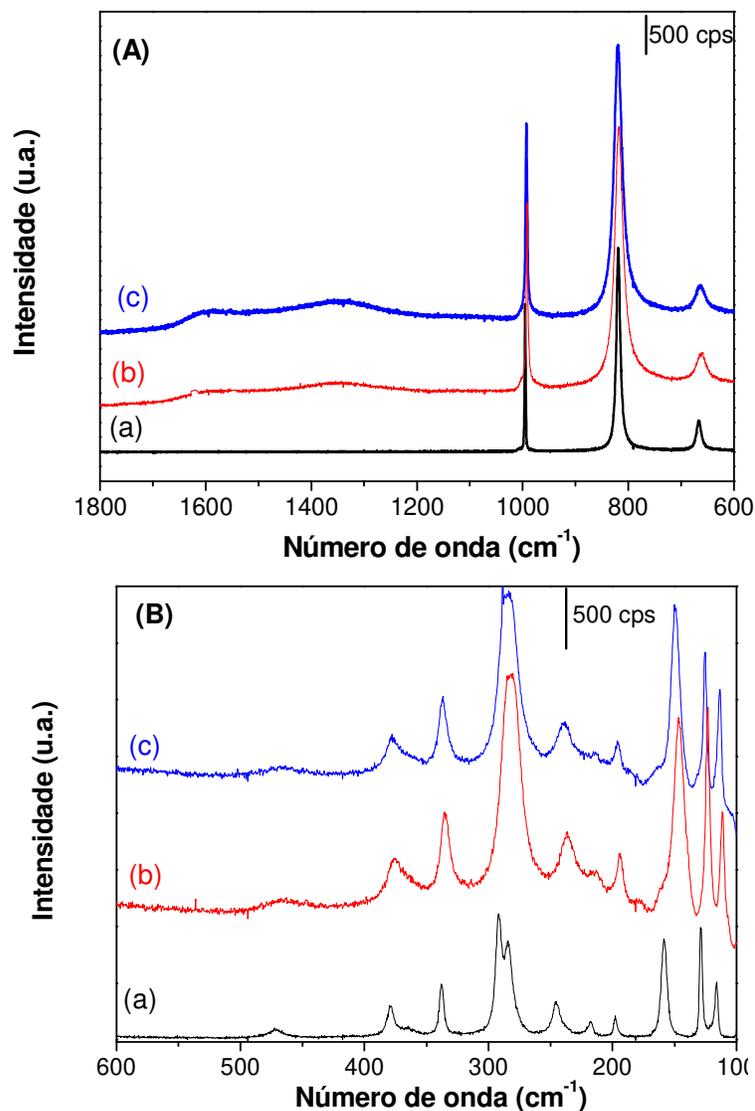
Da mesma forma que no  $\text{V}_2\text{O}_5$ , a espectroscopia Raman foi utilizada para verificar as vibrações da rede inorgânica na região de  $1600\text{ a }50\text{ cm}^{-1}$ . Esta técnicas nos fornece informações sobre as ligações das lamelas inorgânicas da rede de  $\text{MoO}_3$  após a intercalação.

A Figura 4.10a apresenta o espectro Raman do material hospedeiro, o  $\text{MoO}_3$ . Ele apresenta picos bem definidos que são atribuídos a diferentes modos de vibração das ligações oxigênio-molibdênio na rede do  $\text{MoO}_3$ . Estes picos indicam que

os modos vibracionais correspondentes são devidos a uma estrutura altamente organizada<sup>13</sup>. As frequências das vibrações<sup>14</sup> do MoO<sub>3</sub> são mostradas na Tabela 4.4. Em particular, na região entre 600 e 1200 cm<sup>-1</sup>, o pico Raman a 996 cm<sup>-1</sup> é atribuído ao modo de estiramento da ligação terminal Mo=O. O pico a 819 cm<sup>-1</sup> é devido ao modo de estiramento de oxigênio duplamente coordenado que resulta de dois octaedros de MoO<sub>6</sub> compartilhando oxigênios<sup>6,14</sup>. O pico a 666 cm<sup>-1</sup> deve-se ao estiramento de oxigênio triplamente coordenado (Mo-O<sub>3</sub>) que resulta do compartilhamento de oxigênios em três octaedros (veja as Figuras 4.7 e 4.8 para visualizar estas vibrações). Estas atribuições baseiam-se nos trabalhos realizados por *Py et al*<sup>15</sup>.

A Figura 4.10 (b-c) apresenta os espectros Raman para os materiais híbridos produzidos. Como se pode observar os mesmos picos Raman do trióxido de molibdênio foram também observados para os materiais híbridos, porém estes encontram-se mais alargados e ligeiramente deslocados para regiões de mais baixas energias (veja também a Tabela 4.4). Estes fatores podem ser atribuídos a intercalação dos polieletrólitos no espaço lamelar do MoO<sub>3</sub>, os quais diminuem a cristalinidade do óxido lamelar (como verificado pela difração de raios X) e perturbam as vibrações da rede do MoO<sub>3</sub><sup>16</sup>. A vibração  $\delta(\text{Mo}=\text{O})$  no MoO<sub>3</sub> (Figura 4.8a) possui dois picos de espalhamento, um em 292 cm<sup>-1</sup> e o outro em 284 cm<sup>-1</sup>, porém este último pico é sobreposto junto ao pico na região de 292 cm<sup>-1</sup> nos espectros Raman dos materiais híbridos (Figura 4.10 b-c). Esta sobreposição de picos pode ser associada à menor cristalinidade dos híbridos obtidos bem como a interação dos polieletrólitos com a ligação Mo=O. Vale a pena também ressaltar que os deslocamentos para menores energias são mais pronunciados com os picos Raman a baixa frequência, ou seja, relacionados às vibrações da rede como um todo. As vibrações do octaedro da rede do MoO<sub>6</sub> (altas frequências) foram muito pouco perturbadas. Estes resultados estão em excelente acordo com as reações de intercalação, uma vez que estas acontecem apenas no espaço interlamelar do óxido afetando principalmente as vibrações da rede. Porém não são apenas estas mudanças observadas, pode-se ver ainda bandas alargadas na região de 1600-1400 cm<sup>-1</sup> nos materiais híbridos que são atribuídas as vibrações de deformação dos

grupos C-H e N-H dos polycations nos híbridos. Estas bandas possuem baixa intensidade devido ao pequeno espalhamento que estas moléculas orgânicas apresentam na espectroscopia Raman <sup>17</sup>.



**Figura 4.10:** Espectros Raman em diferentes regiões de energia (A) em altas energias e (B) em baixas energias do (a)  $\text{MoO}_3$  lamelar e dos híbridos: b)  $[\text{PDDAC}]_{0.26}[\text{PDDA}]_{0.24}\text{MoO}_3$  e (c)  $[\text{PAHCl}]_{0.18}[\text{PAH}]_{0.38}\text{MoO}_3$ .

**Tabela 4.4:** Modos de frequências Raman e suas atribuições.

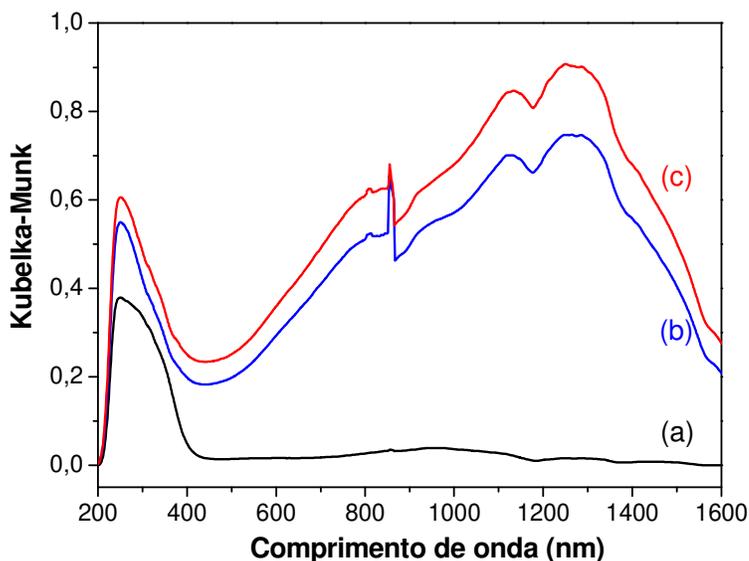
Vibrações	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )		
	MoO <sub>3</sub>	PDDACl] <sub>0.26</sub> [PDDA] <sub>0.24</sub> MoO <sub>3</sub>	[PAHCl] <sub>0.18</sub> [PAH] <sub>0.38</sub> MoO <sub>3</sub>
$\nu(\text{Mo}=\text{O})$	996	991	993
$\nu(\text{O}-\text{Mo}_2)$	819	816	818
$\nu(\text{O}-\text{Mo}_3)$	666	661	663
$\nu(\text{O}-\text{Mo}_3)$	476	465	465
$\delta(\text{Mo}=\text{O})$	378	374	376
$\delta(\text{O}-\text{Mo}_3)$	337	335	336
$\delta(\text{Mo}=\text{O})$	284	281	282
	292		
$\delta(\text{O}-\text{Mo}_2)$	246	236	238
$\delta(\text{O}-\text{Mo}_2)$	198	193	194
Vibrações de	159	146	149
rede	128	122	125
	115	111	113

#### 4.6.4 Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis-Nir

A Figura 4.11 apresenta os espectros de refletância difusa do MoO<sub>3</sub> e dos compostos produzidos a partir dele. O espectro do MoO<sub>3</sub> (Figura 4.11a) exibe uma forte banda de absorção em 266 nm com um ombro em 336 nm, que se originam da banda de transferência de carga da ligação Mo-O em octaedros MoO<sub>6</sub><sup>6-</sup><sup>18</sup>. Estas mesmas bandas foram detectadas nos híbridos produzidos (Figura 4.11 b-c); em contraste, uma nova banda de absorção na região do visível a 700-900 nm pode ser vista a qual é atribuída a transições *d-d* relacionadas aos centros Mo<sup>5+</sup> criados na rede do MoO<sub>3</sub><sup>19,20</sup>.

De acordo com os resultados da espectroscopia UV-Vis-Nir é adequado afirmar então que a intercalação dos polieletrólitos nas redes dos óxidos metálicos é obtida por um processo de redução dos sítios metálicos (Mo<sup>6+</sup> → Mo<sup>5+</sup>), confirmando

a presença de centros reduzidos de  $\text{Mo}^{5+}$  e mais uma vez em concordância com os resultados obtidos pela espectroscopia na região do infravermelho discutidos anteriormente.

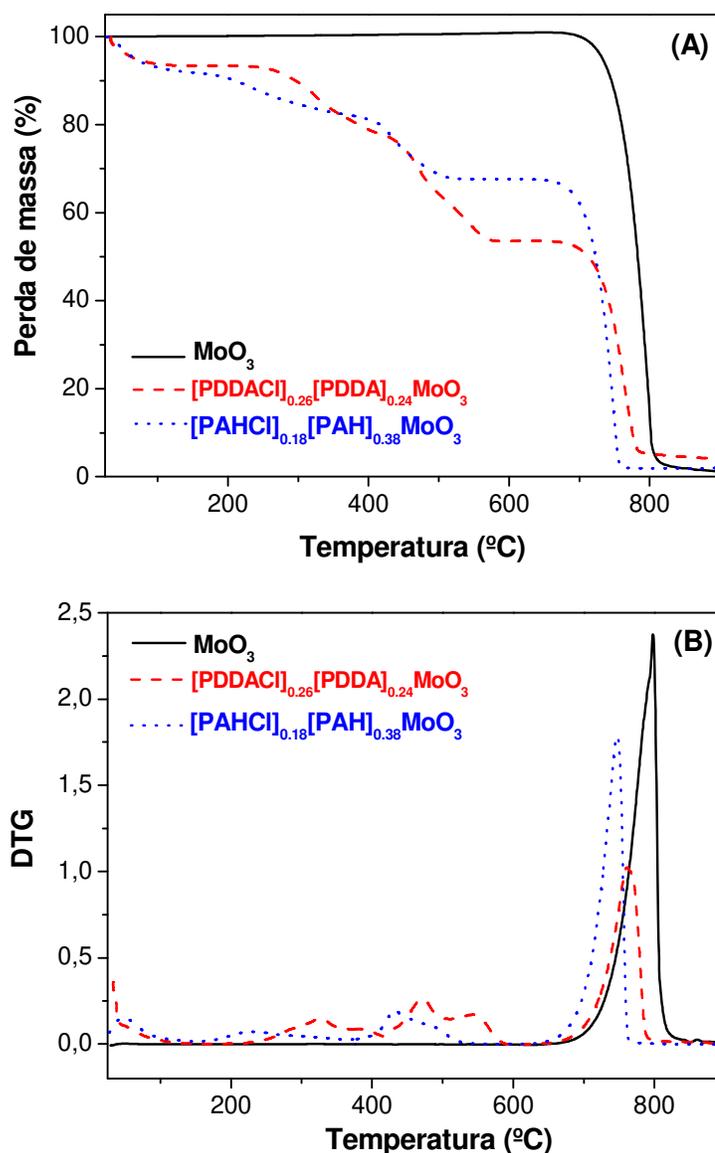


**Figura 4.11:** Espectros de refletância difusa de (a)  $\text{MoO}_3$  lamelar e dos materiais híbridos: (b)  $[\text{PDDACl}]_{0.26}[\text{PDDA}]_{0.24}\text{MoO}_3$  e (c)  $[\text{PAHCl}]_{0.18}[\text{PAH}]_{0.38}\text{MoO}_3$ .

#### 4.7. Análises termogravimétricas e suas derivadas

A Figura 4.12 mostra o comportamento térmico do  $\text{MoO}_3$  e dos seus compostos híbridos na faixa de 25-1000 °C em atmosfera oxidante. A curva termogravimétrica do  $\text{MoO}_3$  apresenta uma perda de massa total na região de 668-830 °C que é atribuída à sublimação do óxido ( $\text{MoO}_{3(s)} \rightarrow \text{MoO}_{3(g)}$ )<sup>21</sup>. Já os compostos híbridos (veja legenda na Figura 4.12) apresentaram comportamento térmico diverso mostrando uma primeira perda de massa na região de 50-120 °C que pode ser relacionada à saída de moléculas de água adsorvidas nos híbridos. Outras perdas de massas consecutivas na região de 225-550 °C são também observadas nas curvas termogravimétricas dos híbridos as quais podem ser atribuídas à decomposição dos polieletrólitos na rede dos compostos de  $\text{MoO}_3$ . A decomposição dos polieletrólitos

nos materiais híbridos mais uma vez ocorre em uma temperatura mais baixa que os polieletrólitos livres (veja Figura 3.16, Capítulo 3), ou seja, a lamela do óxido de molibdênio pode catalisar a decomposição/oxidação destes polícatíons<sup>22</sup>. Uma última perda de massa total nos híbridos é observada na região de 650-800 °C que pode ser atribuída à sublimação do  $\text{MoO}_3$ , esta sublimação pode ser tomada como a impressão digital do óxido de molibdênio nos materiais híbridos.

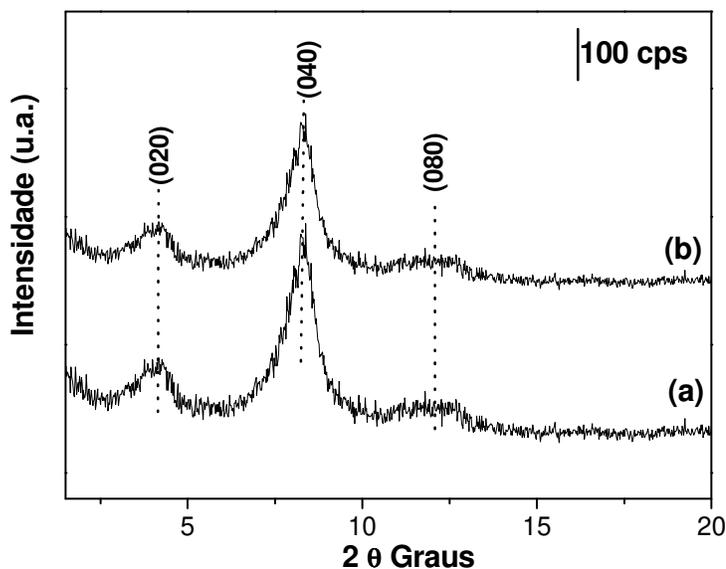


**Figura 4.12:** Análise térmica: (A) termogravimétrica e (B) diferencial em relação à temperatura da matriz de (—)  $\text{MoO}_3$  e dos compostos híbridos (---)  $[\text{PDDACI}]_{0.26}[\text{PDDA}]_{0.24}\text{MoO}_3$  e (····)  $[\text{PAHClI}]_{0.18}[\text{PAH}]_{0.38}\text{MoO}_3$ .

## 4.8. Materiais híbridos luminescentes

Os materiais intercalados com PDDA e PAH na matriz de  $\text{MoO}_3$  foram também usados como trocadores aniônicos frente ao corante aniônico cianina Irís 3.5b. Neste tópico serão apresentados os resultados obtidos após a oclusão do corante nos híbridos  $[\text{PDDACl}]_{0.26}[\text{PDDA}]_{0.24}\text{MoO}_3$  e  $[\text{PAHCl}]_{0.18}[\text{PAH}]_{0.38}\text{MoO}_3$ .

Os compostos foram caracterizados por difração de raios X usando o método do pó, onde nenhuma mudança foi observada após a encapsulação do corante aniônico (Figura 4.13). Portanto, acredita-se que os espaços interlamelares dos híbridos foram suficientes para acomodar as moléculas de cianina. Ainda de acordo com os resultados de DRX pode-se também supor que as moléculas de corante encontram-se paralelas à rede de  $\text{MoO}_3$  da mesma forma como observado no caso do  $\text{V}_2\text{O}_5$ . A Figura 4.14 apresenta um esquema da intercalação dos polieletrólitos em  $\text{MoO}_3$  seguida pela troca aniônica com o corante cianina.

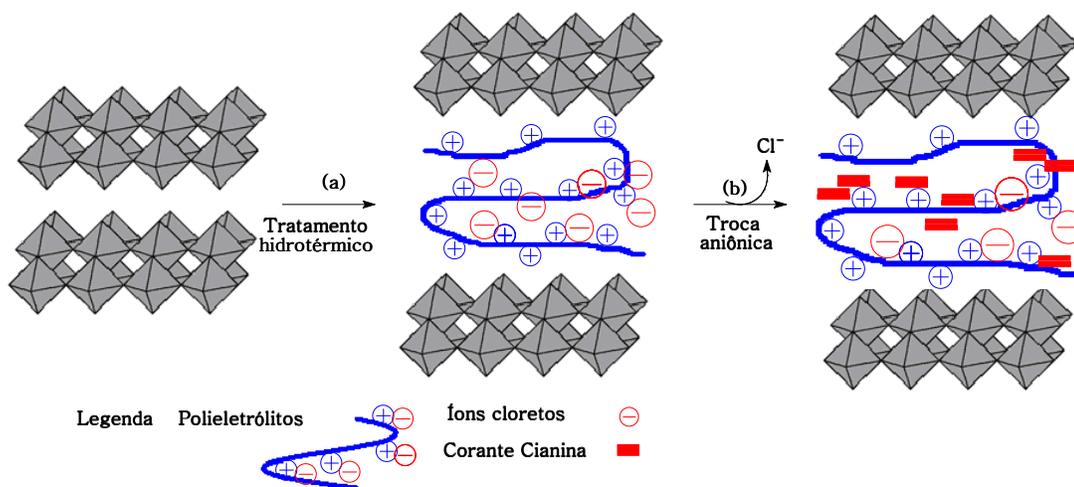


**Figura 4.13:** Difração de raios X para os materiais híbridos (a)  $[\text{PAHCl}]_{0.18}[\text{PAH}]_{0.38}\text{MoO}_3$  e (b)  $[\text{PAHCy}]_{0.06}[\text{PAHCl}]_{0.12}[\text{PAH}]_{0.38}\text{MoO}_3$ , após a oclusão do corante e extração com metanol.

A extração usando metanol em um aparelho Soxhlet também foi realizada, com o objetivo de extrair todo o corante que não estava interagindo com a matriz híbrida. Após a extração com metanol, os materiais foram caracterizados por análise elementar (CHN) e a diferença de conteúdo de carbono foi usada para calcular a quantidade de corante trocada. Após a quantificação do conteúdo de carbono, os materiais apresentaram nova fórmula química (Tabela 4.5).

**Tabela 4.5:** Fórmulas químicas dos materiais híbridos ocluído contendo o corante cianina.

$[\text{PDDACy}]_{0.06}[\text{PDDACl}]_{0.21}[\text{PDDA}]_{0.24}\text{MoO}_3$
$[\text{PAHCy}]_{0.06}[\text{PAHCl}]_{0.12}[\text{PAH}]_{0.38}\text{MoO}_3$

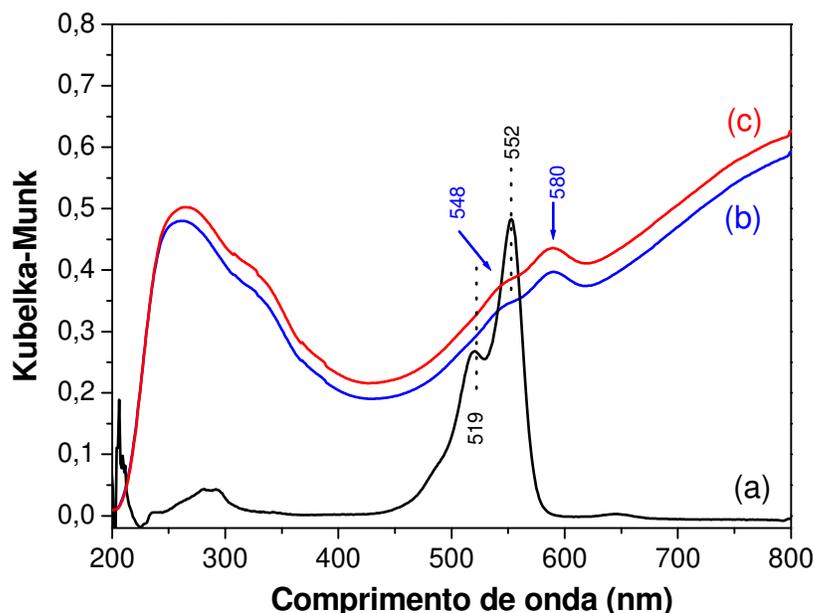


**Figura 4.14:** Esquema (a) da intercalação dos polieletrólitos na matriz de  $\text{MoO}_3$  e (b) da troca aniônica com o corante cianina.

#### 4.8.1 Espectroscopia na região do Ultravioleta e do Visível

A fim de se observar as propriedades óticas destes materiais produzidos, técnicas espectroscópicas na região do UV-Vis e de fluorescência molecular foram analisadas.

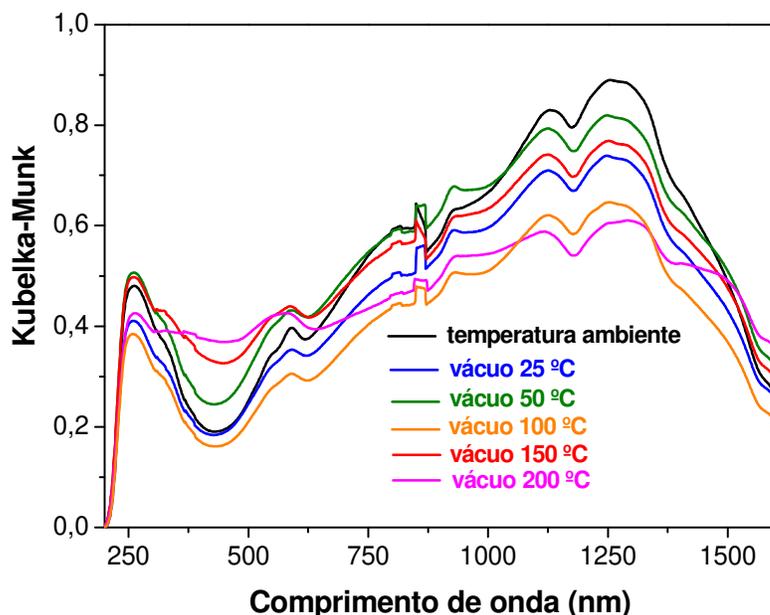
A Figura 4.15 apresenta os espectros na região do ultravioleta e do visível para os híbridos com o corante cianina. É evidente que as bandas na região de 500-580 nm são atribuídas à presença do corante nos híbridos. Estas bandas encontram-se deslocadas para regiões de baixas energias (deslocamento batocrômico) devido ao novo ambiente que o corante encontra-se ligado e pode também ser devida a formações de agregados do tipo J formados por estas moléculas quando ocluídas nos materiais híbridos<sup>23,24</sup>. Resultados semelhantes foram também observados por *Ogawa*<sup>25</sup> o qual intercalou um corante catiônico derivado da família dos azobenzenos em argilas do tipo montmorilonita e assemelham-se ao que foi observado no caso do  $\text{V}_2\text{O}_5$ .



**Figura 4.15:** Espectro UV-Vis para (a) o corante cianina em solução de metanol e espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para os híbridos (b)  $[\text{PAHCy}]_{0.06}[\text{PAHCl}]_{0.12}[\text{PAH}]_{0.38}\text{MoO}_3$  e (c)  $[\text{PDDACy}]_{0.06}[\text{PDDACl}]_{0.21}[\text{PDDA}]_{0.24}\text{MoO}_3$ .

Com a intenção de verificar o comportamento térmico dos materiais híbridos ocluídos com o corante aniônico, estudos usando a técnica de espectroscopia de absorção molecular das amostras tratadas em vácuo e em diferentes temperaturas foram feitos e os resultados são apresentados na Figura 4.16. Através deste estudo,

percebe-se que o corante não apresenta variação no perfil de absorção até 100 °C, acima desta temperatura a banda começa a sofrer variação o que pode ser devido ao aquecimento que causa a degradação do corante dentro do espaço interlamelar.

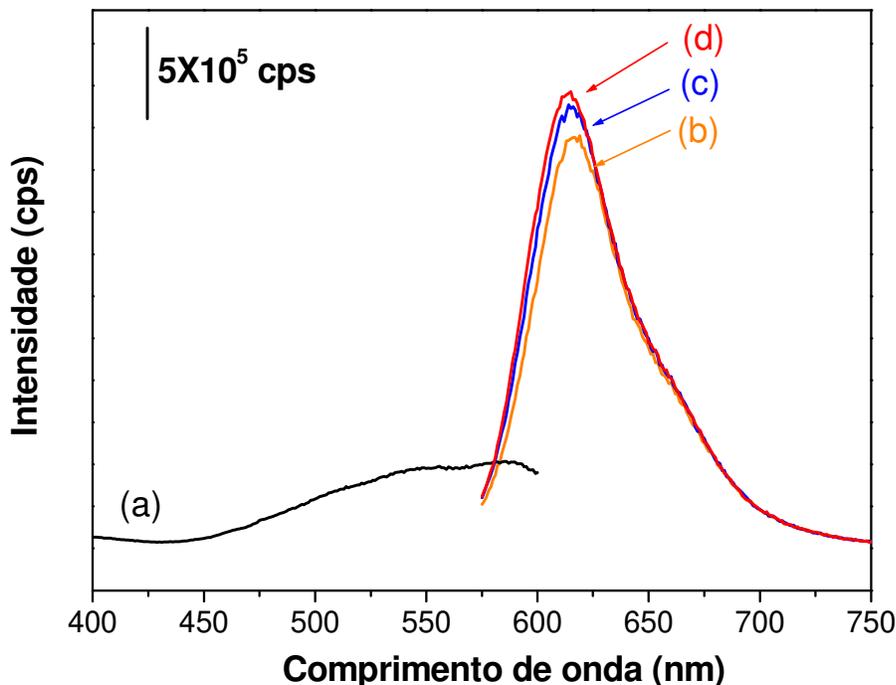


**Figura 4.16:** Espectro de refletância difusa para o híbrido  $[\text{PAHCy}]_{0.06}[\text{PAHCl}]_{0.12}[\text{PAH}]_{0.38}\text{MoO}_3$  em diferentes temperaturas (25-200 °C) e em vácuo (veja a legenda na Figura para acompanhar os espectros).

#### 4.8.2 Espectroscopia de fluorescência molecular

A fim de verificar as propriedades luminescentes dos materiais híbridos encapsulados com corante cianina os espectros de luminescência foram também registrados e os dados obtidos são mostrados nas Figuras 4.17 e 4.18. O espectro de emissão e excitação para o corante em solução de metanol foi apresentado e discutido no Capítulo 3, Figura 3.26.

A Figura 4.17 apresenta os resultados da espectroscopia de fluorescência do híbrido  $[\text{PDDACy}]_{0.06}[\text{PDDACl}]_{0.21}[\text{PDDA}]_{0.24}\text{MoO}_3$  antes da extração com a solução de metanol, ou seja, o espectro do material com moléculas de corante adsorvidas em toda a superfície do híbrido.

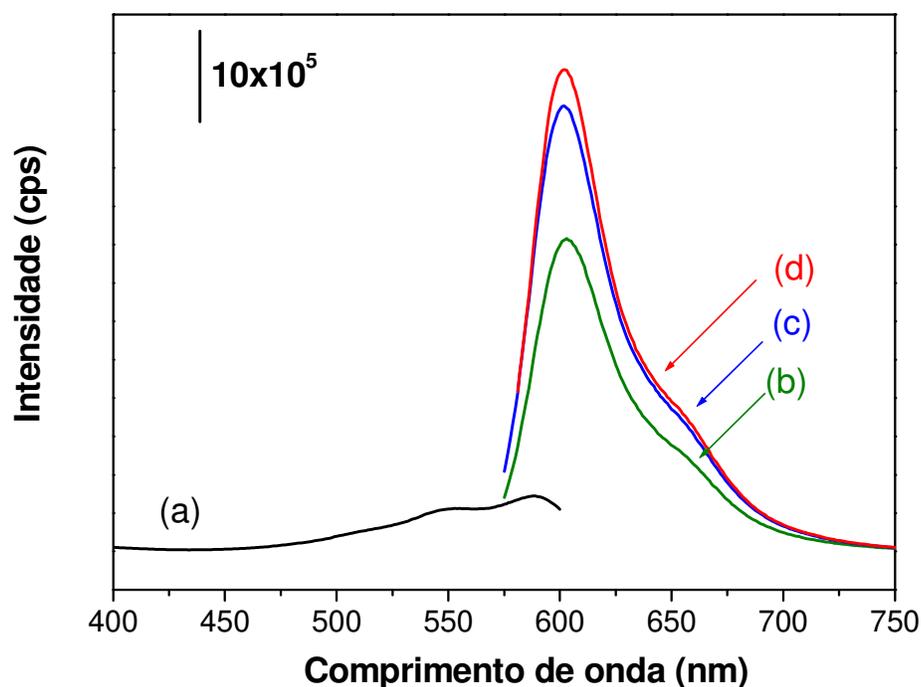


**Figura 4.17:** Espectros de (a) excitação e (b-d) emissão para o material híbrido  $[\text{PDDACy}]_{0.06}[\text{PDDACl}]_{0.21}[\text{PDDA}]_{0.24}\text{MoO}_3$  antes da extração com uma solução de metanol. Os espectros de excitação foram obtidos usando um comprimento de emissão de 616 nm. Os espectros de emissão foram obtidos usando os seguintes comprimentos de excitação (b) 520, (c) 540 e (d) 560 nm, respectivamente.

Em relação ao espectro da Figura 4.17 nota-se que o corante tem uma banda de emissão na região de 616 nm com um ombro em 658 nm. Já o espectro da Figura 4.18 apresenta os resultados de emissão após a extração com a solução de metanol, o qual mostra uma banda de emissão na região de 604 nm. Portanto, diante destes resultados pode-se concluir que antes da extração o corante encontra-se formando agregados do tipo J em grande extensão devido ao grande deslocamento da banda de emissão máxima para menores energias (616 nm) em relação à banda de emissão máxima do corante em solução de metanol (598 nm). Todavia, após a extração notou-se que a banda de emissão do corante no híbrido deslocou-se para maiores energias (deslocamento hipsocrômico) em 604 nm, ou seja, a extração retirou as moléculas de corante que estavam formando agregados e/ou adsorvidos na superfície dos híbridos resultando neste deslocamento hipsocrômico, pois é

conhecido que os agregados de corantes tem muita influência nos espectros de emissão dos mesmos <sup>23</sup>. Verificou-se também que a intensidade da emissão do corante após a extração aumenta significativamente (Figura 4.18).

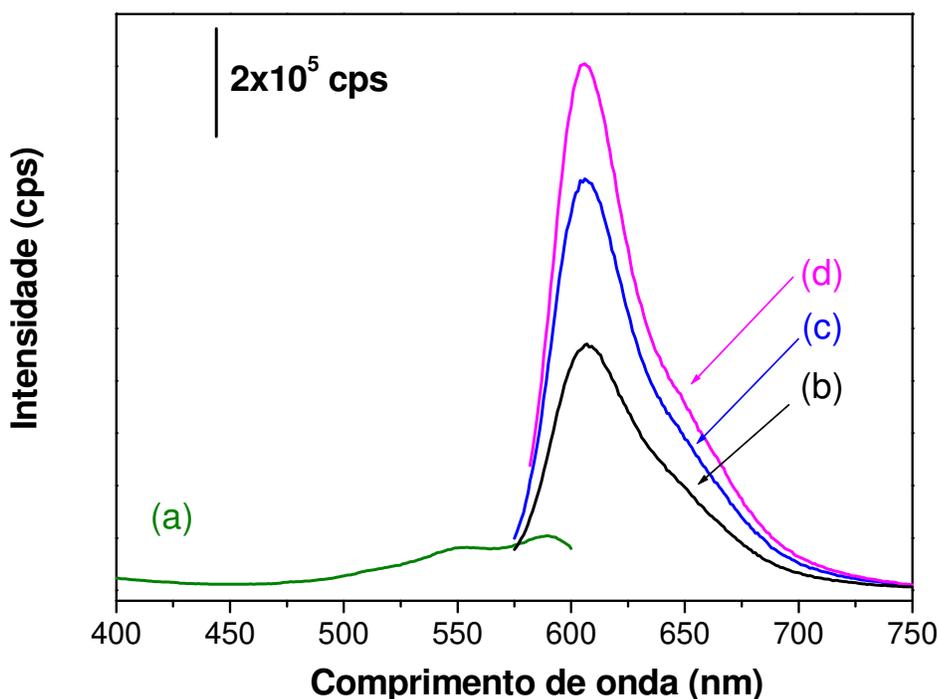
Ainda em relação às bandas de emissão do corante em solução de metanol (598 nm) e no material híbrido após a extração com metanol (608 nm) foi verificado que após a extração estas bandas sofrem um deslocamento batocrômico (para menores energias) que pode ser atribuído a nova polaridade do ambiente que o corante encontra-se confinado, uma vez que nos materiais híbridos as moléculas de PDDA no espaço lamelar causam um aumento da polaridade em relação à solução de metanol, esse aumento pode estabilizar o estado excitado do corante no momento da sua emissão e esta estabilização faz com que o corante emita em uma região de menor energia <sup>26,27</sup>.



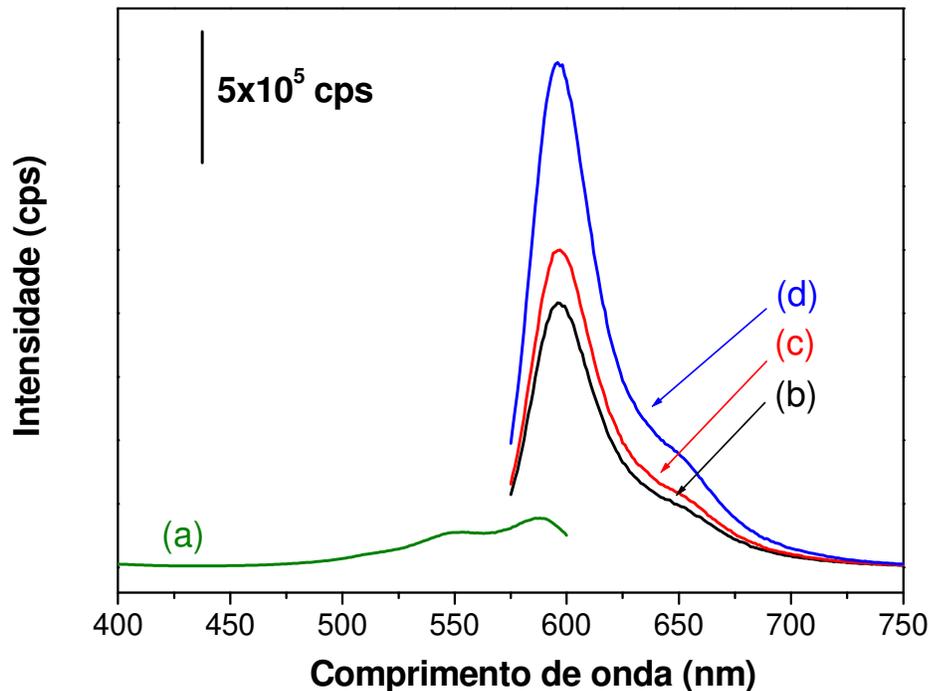
**Figura 4.18:** Espectros de (a) excitação e (b-d) emissão para o material híbrido  $[\text{PDDACy}]_{0.06}[\text{PDDACl}]_{0.21}[\text{PDDA}]_{0.24}\text{MoO}_3$  após a extração com uma solução de metanol. Os espectros de excitação foram obtidos usando um comprimento de emissão de 603 nm. Os espectros de emissão foram obtidos usando os seguintes comprimentos de excitação (b) 520, (c) 540 e (d) 560 nm, respectivamente.

Estes resultados estão em boa concordância com os trabalhos realizados por *Akins et al.*<sup>26,27</sup> os quais ocluíram corantes nas cavidades de materiais do tipo MCM-41 e zeólito Y.

Resultados semelhantes também foram observados para o material baseado em  $[\text{PAHCy}]_{0.06}[\text{PAHCl}]_{0.12}[\text{PAH}]_{0.38}\text{MoO}_3$  e os espectros de excitação e emissão antes e após a extração com metanol para este híbrido são mostrados na Figura 4.19 e 4.20.



**Figura 4.19:** Espectros de excitação (a) e de emissão (b-d) para o material híbrido  $[\text{PAHCy}]_{0.06}[\text{PAHCl}]_{0.12}[\text{PAH}]_{0.38}\text{MoO}_3$  antes da extração com uma solução de metanol. Os espectros de excitação foram obtidos usando um comprimento de emissão de 615 nm. Os espectros de emissão foram obtidos usando os seguintes comprimentos de excitação (b) 520, (c) 540 e (d) 560 nm, respectivamente.



**Figura 4.20:** Espectros de excitação (a) e de emissão (b-d) para o material híbrido  $[\text{PAHCy}]_{0.06}[\text{PAHCl}]_{0.12}[\text{PAH}]_{0.38}\text{MoO}_3$  após a extração com uma solução de metanol. Os espectros de excitação foram obtidos usando um comprimento de emissão de 603 nm. Os espectros de emissão foram obtidos usando os seguintes comprimentos de excitação (b) 520, (c) 540 e (d) 560 nm, respectivamente.

#### 4.9. Conclusões parciais

Os polieletrólitos PDDA e PAH foram intercalados com sucesso na matriz hospedeira de  $\text{MoO}_3$ . Pelas condições experimentais, o melhor tempo de intercalação foi de 96 h usando uma temperatura de 150 °C. Após a intercalação o espaço lamelar do  $\text{MoO}_3$  sofreu significativo aumento, indicando assim a presença da fase orgânica no  $\text{MoO}_3$ .

A análise térmica mostrou que estes materiais têm uma estabilidade térmica até 200 °C aproximadamente.

As espectroscopias na região do Infravermelho e na região do UV-Vis mostraram que a intercalação dos polieletrólitos acontece apenas quando alguns

sítios reduzidos são criados nos materiais (sítios de Mo<sup>5+</sup>), os quais geram uma carga negativa na rede inorgânica e os polieletrólitos são intercalados com a intenção de contrabalancear estas cargas negativas e ao mesmo tempo eles criam cargas positivas trocáveis no interior das lamelas de MoO<sub>3</sub>.

Os materiais híbridos produzidos foram ocluídos com o corante aniônico cianina, os quais mostraram forte absorção na região do visível e apresentaram significativa emissão na região de 600 - 620 nm.

---

#### 4.10. Referências bibliográficas

- <sup>1</sup> L. Smart, E. Moore *Solid State Chemistry: An Introduction*, **2005**, Third Edition, Taylor & Francis.
- <sup>2</sup> A. Vadivel Murugan *J. Power Sources* **2006**, 159, 312.
- <sup>3</sup> A. Vadivel Murugan, Chinnakonda S. Gopinath, K. Vijayamohanam *J. Appl. Phys.* **2006**, 100, 74319.
- <sup>4</sup> H. Hata, Y. Kobayashi and T. E. Mallouk *Chem. Mater.* **2007**, 19, 79.
- <sup>5</sup> A. Vadivel Murugan, B. B. Kale, Chai-Won Kwon, Guy Campet, K. Vijayamohanam *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2470.
- <sup>6</sup> L. Seguin, M. Figlarz, R. Cavagnat, J. C. Lassègues *Spectrochimica Acta Part A* **1995**, 51, 1323.
- <sup>7</sup> I. R. Beattie, T. R. Gilson *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2322.
- <sup>8</sup> T. G. S. Cruz, *Tese de Doutorado*, UNICAMP, **1998**.
- <sup>9</sup> I. P. Silva Filho, J. C. O. Santos, M. M. Conceição, L. M. Nunes, I. M. G. Santos, A. G. Souza *Mater. Lett.* **2005**, 59, 2510.
- <sup>10</sup> C. X. Zhou, Y. X. Wang, L. Q. Yang, J. H. Lin *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1521.
- <sup>11</sup> R. N. Smith, M. McCormick, C. J. Barrett, L. Reven, H. W. Spiess *Macrom.* **2004**, 37, 4830.
- <sup>12</sup> A. Adianand, Y. G. Mishael *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 1511.
- <sup>13</sup> T. Siciliano, A. Tepore, E. Filippo, G. Micocci, M. Tepore *Mater. Chem. Phys.* **2009**, 114, 687.
- <sup>14</sup> K. A. Gesheva, T. Ivanova *Chem. Vap. Deposition* **2006**, 12, 231.

- 
- <sup>15</sup> M.A. Py, Ph.E. Schmid, J.T. Vallin *Il Nuovo Cimento* **38 B** **1977**, 271.
- <sup>16</sup> C. V. Subba Reddy, Z. R. Deng, Q. Y. Zhu, Y. Dai, J. Zhou, W. Chen, S. I. Mho *Appl. Phys. A* **2007**, 89, 995.
- <sup>17</sup> W. Chen, L. Mai, J. Peng, Q. Xu, Q. Zhu *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 377.
- <sup>18</sup> T. Xia, Q. Li, X. Liu, J. Meng, X. Cao *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 2006.
- <sup>19</sup> V. Hornebecq, Y. Mastai, M. Antonietti, S. Polarz *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3586.
- <sup>20</sup> A. Siokou, G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis *Surface Science* **2001**, 482, 294.
- <sup>21</sup> S. Hu, X. Wang *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 26, 8126.
- <sup>22</sup> T. A. Kerr, F. Leroux, L. F. Nazar *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2588.
- <sup>23</sup> S. Kirstein, S. Daehne *International J. Photoenergy* **2006**, 1.
- <sup>24</sup> H. Fukumoto, Y. Yonezawa *Thin Solids Films* **1998**, 327, 748.
- <sup>25</sup> M. Ogawa *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1347.
- <sup>26</sup> W. Xu, D. L. Akins *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 1991.
- <sup>27</sup> H. Guo, X. Zhang, M. Aydin, W. Xu, H. R. Zhu, D. L. Akins *J. Mol. Struc.* **2004**, 689, 153.

## Capítulo 5

### Conclusões e Perspectivas

Os materiais híbridos baseados em óxido de vanádio e em óxido de molibdênio intercalados com os polieletrólitos PDDA e PAH foram sintetizados de forma satisfatória utilizando tratamentos hidrotérmicos. Alguns íons metálicos da matriz foram reduzidos, o que permitiu a interação com os policátions. Essa interação ocorre com somente alguns grupos amônio nos polieletrólitos, permitindo que outros grupos catiônicos fiquem disponíveis para futuras trocas aniônicas no interior do espaço interlamelar dos óxidos.

A presença da espécie convidada (a fase orgânica) foi confirmada por diferentes técnicas. Ela se mantém estável e preservada até aproximadamente 200 °C, acima disso os polieletrólitos começam a se decompor.

Em relação ao uso dos óxidos metálicos de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ , ambos mostraram comportamento semelhante frente a intercalação dos polieletrólitos. Sendo assim o uso de um ou de outro óxido como hóspede será determinado diante das aplicações futuras.

O teor de grupos trocáveis foi calculado em todos os híbridos produzidos, e estes foram utilizados como trocadores iônicos para o corante aniônico cianina Íris 3.5 b. Os materiais híbridos apresentaram excelente capacidade para serem utilizados como trocadores aniônicos onde a oclusão da cianina no espaço interlamelar do  $\text{V}_2\text{O}_5$  e do  $\text{MoO}_3$  foi confirmada pelo aparecimento de bandas na região do Visível correspondentes aos grupos cromóforos após a troca e de bandas devida à emissão do corante confirmada pela espectroscopia de fluorescência molecular. A emissão máxima de fluorescência da cianina ocluída no interior dos espaços interlamelares dos óxidos metálicos se desloca para maiores energias em relação àquela observada para a cianina em metanol, provavelmente associada ao efeito da maior polaridade do espaço interlamelar que contém os policátions e moléculas de água.

A partir do estudo desenvolvido nesta Dissertação, novos trabalhos envolvendo matrizes inorgânicas hospedeiras e polieletrólitos podem ser produzidos. Particularmente, o estudo das propriedades elétricas, eletroquímicas e ópticas dos materiais híbridos sintetizados pode possibilitar a aplicação dos mesmos em diversas áreas como, por exemplo, na preparação de dispositivos eletrocromáticos e sensores. Portanto, para isso é necessário processar os materiais híbridos na forma de filmes finos e verificar o comportamento físico-químico dos filmes produzidos baseados em materiais híbridos orgânico-inorgânicos.

Ainda em relação aos materiais intercalados com os polieletrólitos, estes poderão ser avaliados como potenciais materiais para a inserção e intercalação do par redox iodeto/triiodeto *in situ* para serem aplicados como transportadores eletrônicos em células solares.

## **Anexo I**

### **Hydrothermal synthesis of nanocrystalline VO<sub>2</sub> using poly(diallyldimethylammonium) chloride and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

**Fernando J. Quites and Heloise O. Pastore\***

Micro and Mesoporous Molecular Sieves Group, Institute of Chemistry, University of  
Campinas (UNICAMP) POB 6154, 13083-970, Campinas-SP, Brazil

Submitted to:

**Materials Research Bulletin**

\* Corresponding author. Tel.: 0055-19-35213001; fax: +55-19-35213023, e-mail

address: [gpmmm@iqm.unicamp.br](mailto:gpmmm@iqm.unicamp.br)

## Abstract

Novel vanadium dioxide nanorods were fabricated from  $V_2O_5$  in the presence of a reducing agent, the poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) via a hydrothermal method at  $180^\circ\text{C}$  for 48 h. The samples produced were characterized by powder X-rays diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), infrared spectroscopy (FTIR), nitrogen adsorption (BET) and thermogravimetry (TG/DTG). The nanorods obtained are approximately 50 nm wide and from 300 to 500 nm long and presents high surface area ( $42\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). The nanocrystalline B phase  $VO_2$  is not produced by hydrothermal treatment in the absence of the PDDA polyelectrolyte.

Keywords: A. nanostructures, B. chemical synthesis, C. X-ray diffraction

## 1. Introduction

Monodimensional systems such as nanorods, nanotubes, nanowires and nano-needles are very important building blocks for constructing novel nanotechnological devices [1,2,3]. Size-induced quantum confinement in these systems leads to the observation of new phenomena and striking physical properties that are being intensively studied in the field of nanosciences [4]. The optical and electronic behaviors of these materials are strongly dependent on sample size and

morphology; these properties can now be engineered using hybrid nanoarchitectures such as nanospheres hierarchically made of different materials [5].

Among nanostructured compounds, materials based on vanadium oxides appear to be a particularly attractive goal, owing to their excellent properties for various important applications, such as in lithium batteries [6], as actuators [7] and sensors [8], and in catalysis [9], to name but a few. Vanadium forms a series of binary oxides with the general formula  $\text{VO}_{2+x}$ , for example  $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{V}_2\text{O}_3$ . In this family  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{V}_4\text{O}_9$  and  $\text{V}_3\text{O}_7$  ( $x = 0, 0.17, 0.27$  and  $0.33$ , respectively) are well-known. The  $\text{VO}_{2+x}$  phase consists of distorted  $\text{VO}_6$  octahedra sharing both corners and edges and can be described as shear structures derived from a hypothetical  $\text{VO}_3$  with the  $\text{ReO}_3$  structure [10,11]. This shear structure has been designated as  $\text{VO}_2(\text{B})$  [10,11].  $\text{VO}_2(\text{B})$  is one of the metastable phases and is of great interest owing to its layered structure and promising properties when prepared in the nanometer region [12].

So far, bulk rutile-type  $\text{VO}_2$  has been prepared by the traditional solid-state reduction process, but the size and morphology-controlled synthesis of nanophase  $\text{VO}_2(\text{B})$  via soft chemistry approaches is limited and still called for. The hydrothermal method with the use of alkylammonium compounds as templates and reducing agent is a traditional method for the preparation of nanocrystals of the vanadium oxides [13,14,15,16]. Tsang *et al.* [17] prepared spherical particles of  $\text{VO}_2(\text{B})$  with average sizes of about 100-150 nm by reducing alkali metal vanadate with borohydrides in aqueous solution, and subsequent crystallization below 300 °C. Until now a number of nanostructured monodimensional  $\text{VO}_2$  have been fabricated by low-temperature heat treatments under vacuum. Broadly speaking, vanadium sources are vanadyl triisopropoxide [18] or  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  which react with hydrazine [19], followed by heat

treatment [20]. Alkali treatment of  $VCl_4$  in the presence of aqueous NaOH [21] has also been employed for the formation of a novel polymorph vanadium dioxide with C phase. Chen *et al.* [22] fabricated vanadium dioxide nanorods with B phase via surfactant-assisted hydrothermal method in the presence of a cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and  $V_2O_5$  at 180 °C for 48 h.  $VO_2(B)$  was produced by Sediri *et al.* [23] using hydrothermal strategies via one-step synthesis with  $V_2O_5$  as vanadium source and 2-phenylethylamine as structure-directing agent. Recently, metastable  $VO_2(B)$  nanorods were also synthesized using different hydrothermal approach [24, 25, 26].

In this work, a facile approach for the synthesis of nanostructured  $VO_2(B)$  composed of nanorods was carried out by a reduction reaction between vanadium pentoxide and poly(diallyldimethylammonium chloride) polyelectrolyte (PDDA). A phase-transition from layered orthorhombic  $V_2O_5$  to monoclinic  $VO_2(B)$  is observed during the reduction process.

## 2. Experimental

### 2.1 Materials

All reagents were analytical grade and used without further purification. Vanadium pentoxide ( $V_2O_5$ ) was purchased from Merck, a 20.0 wt % aqueous solution of high molar mass (Mw 100000-200000) poly(diallyldimethylammonium chloride) polyelectrolyte (PDDA) was obtained from Sigma-Aldrich.

## 2.2 Synthesis

The nanocrystalline phase of vanadium dioxide was hydrothermally synthesized from a mixture of orange commercial orthorhombic  $V_2O_5$  powder (1.60 mmol) and an aqueous solution of PDDA polyelectrolyte (16.0 mmol). The resulting suspension was stirred for 2 h at room temperature and introduced into a Teflon-lined stainless steel autoclave. The hydrothermal treatment was performed at 180 °C for different reaction times. The black powder obtained was washed with water and ethanol to remove residual polyelectrolytes and then dried at room temperature. The color of the product suggests that the  $V^{5+}$  species were reduced to  $V^{4+}$  species by decomposition of the PDDA polycation.

## 2.3 Characterization

The materials obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD) using a Shimadzu XRD7000 diffractometer (monochromated Cu  $K_{\alpha 1}$ , 40 mA, 30 kV) at room temperature over the range  $1.5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ . Fourier-transform infrared spectra (FTIR) were recorded from 2000 to 400  $cm^{-1}$  on a Nicolet 6700 spectrometer in pellets of samples dispersed in KBr with concentrations of 0.5%. The thermogravimetry and derivative thermogravimetry (TG/DTG) measurements were recorded on a Thermal Analyses model 5100-TA instrument. The samples were heated from ambient temperature to 1000°C at a heating rate of 10 °C  $min^{-1}$  under oxygen (50 mL  $min^{-1}$ ). The scanning electron microscopy (SEM) was performed in a Jeol 6360-LV, operating

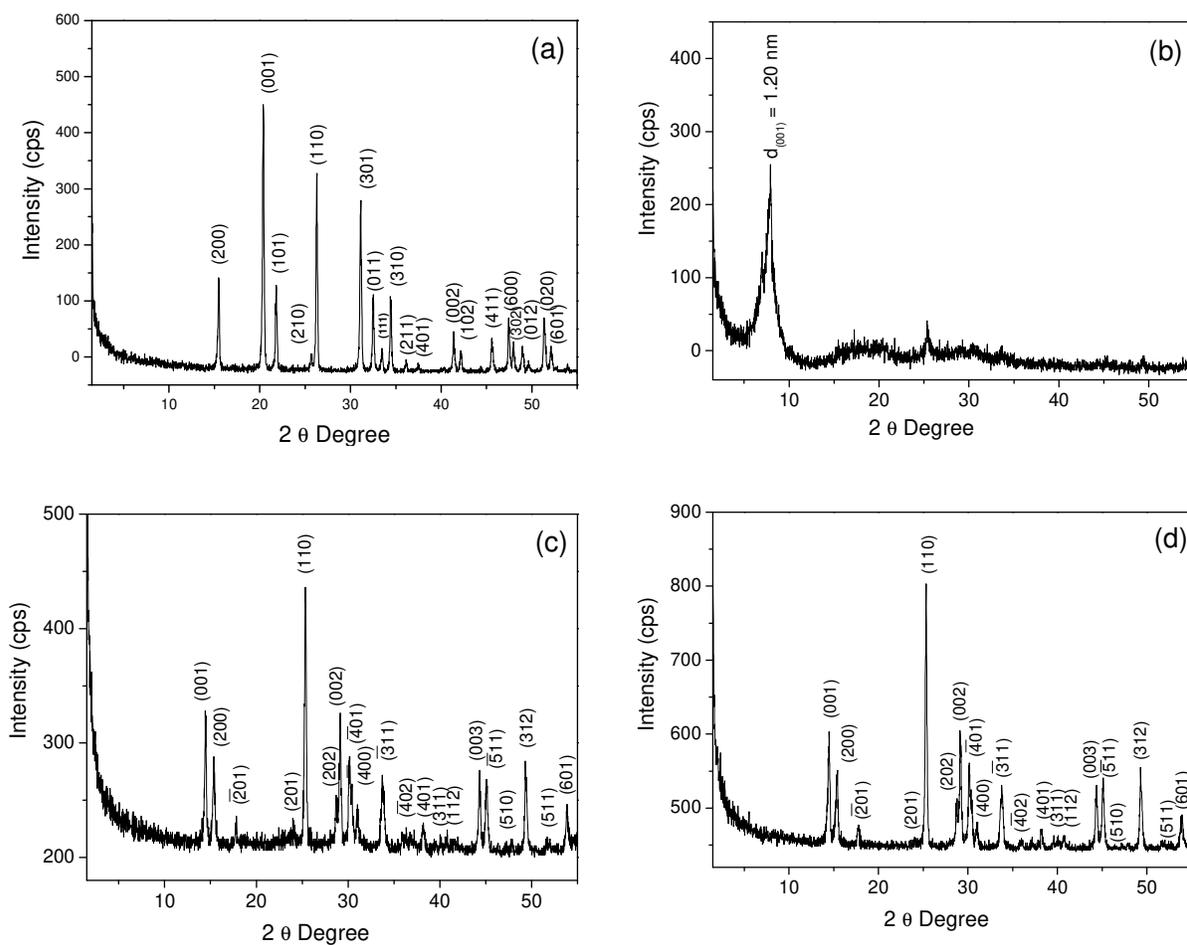
at 20 kV with the sample coated with carbon. Transmission electron microscope (TEM) images were obtained using a Carl Zeiss CEM-902. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) specific surface area was obtained by nitrogen adsorption (Quantachrome Analysis) at cryogenic temperatures.

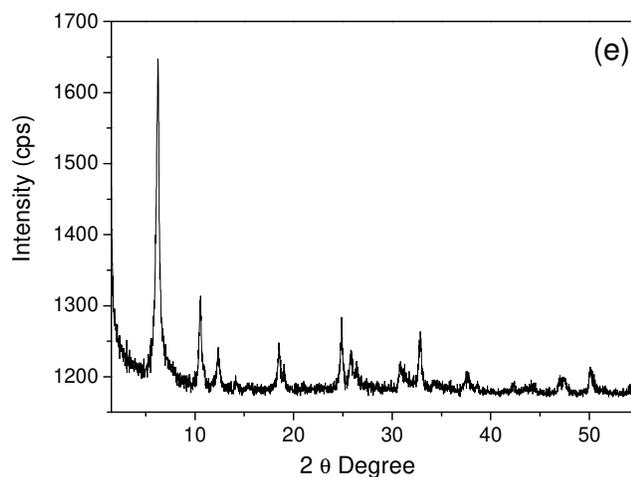
### **3. Results and Discussion**

#### **3.1 Powder X-ray diffraction**

To investigate the process of formation of VO<sub>2</sub> nanocrystalline, time-dependent experiments were carried out at 180 °C for different reaction times. Fig. 1 a shows the XRD patterns of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (JCPDS data base, card 41-1426), the material used as precursor to form VO<sub>2</sub>(B), it has a lamellar structure and belongs to an orthorhombic system [1]. Fig. 1b-d show the XRD patterns of the resulting products synthesized with PDDA polyelectrolyte using 24, 36 and 48 h respectively, and the compound produced without the reducing reagent (PDDA) after 48 h of reaction time (Fig. 1e). As displayed in Fig. 1, VO<sub>2</sub>(B) began to form after 36 h (Fig. 1c-d). The product of Figure 1b present a lamellar structure, probably with water and PDDA in the interlamellar region resulting in the larger d<sub>001</sub> spacing of 12.0 Å. With increasing reaction time, after 36 h, diffraction peaks can be seen and can be indexed to monoclinic crystalline phase VO<sub>2</sub> (JCPDS data base, card 31-1438), suggesting that the V<sup>5+</sup> ions in the layered compound have been further reduced to V<sup>4+</sup> ions by PDDA polyelectrolyte during the reaction. These results indicate that the formation of nanocrystalline VO<sub>2</sub> passes through a layered intermediate. When the synthesis was

performed in the absence of the PDDA polyelectrolyte no  $\text{VO}_2$  related phase was obtained (Fig. 1e). The diffraction peaks of the material shown in Figure 1e can be indexed to  $\text{V}_{10}\text{O}_{24}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , a bariandite-like phase, also a layered structure [27]. Therefore, PDDA acts as reducing agent in the production of the B phase of nanocrystalline  $\text{VO}_2$ .

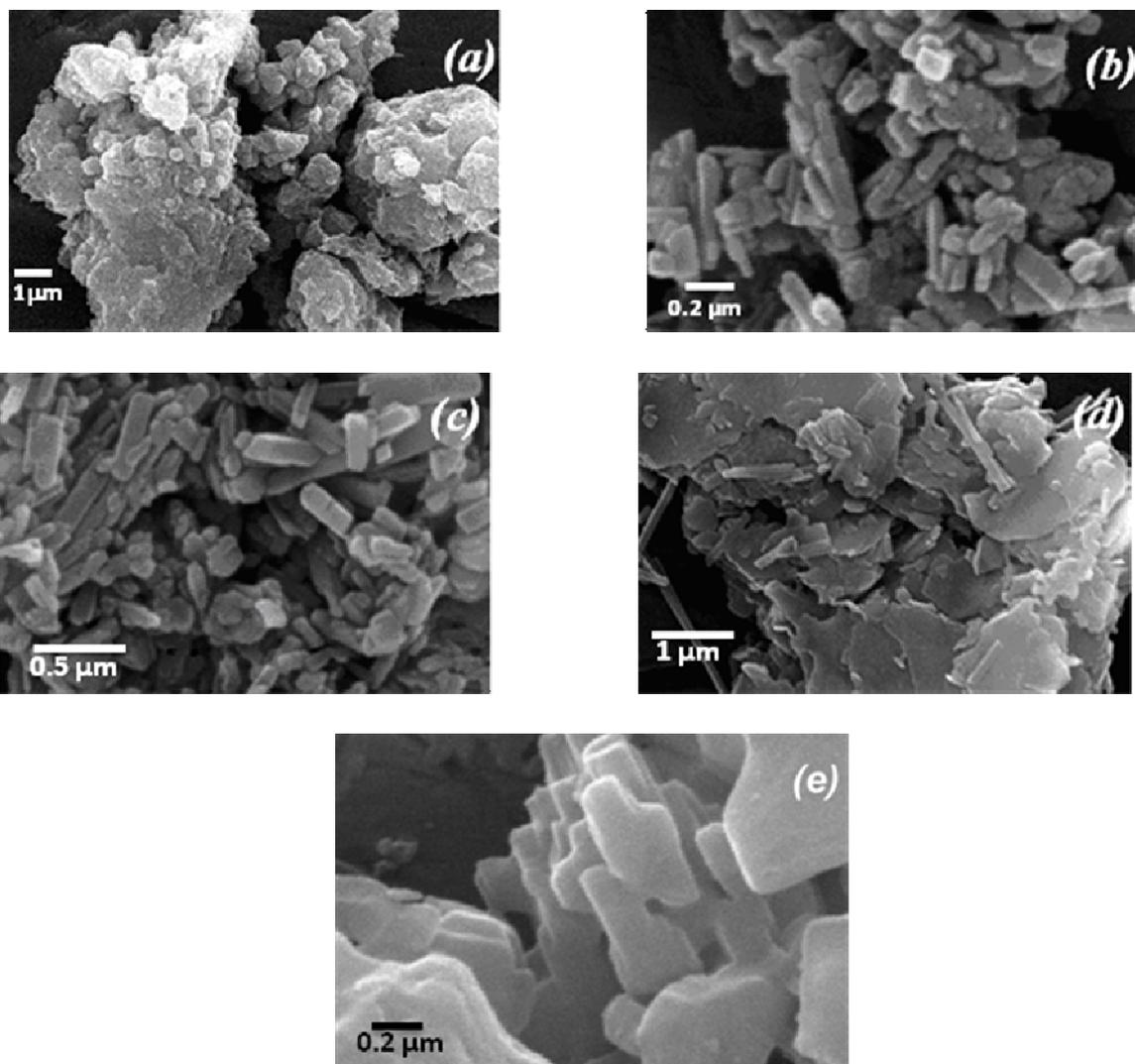




**Fig. 1. Powder** X-rays diffraction patterns of pristine  $V_2O_5$  (a) and of the resulting products synthesized at 180 °C with PDDA polyelectrolyte for different reaction times: 24 h (b), 36 h (c), 48 h (d) and 48 h without the reducing reagent (PDDA) (e).

### 3.2 SEM and TEM images

Fig. 2 (a-c) presents typical SEM images of materials synthesized with PDDA polyelectrolyte at 180 °C for 24, 36 and 48 h of reaction, respectively. It is clear in Figure 3a that the image is quite different from the products observed with longer times of reactions (Fig. 2b-c): only a layered morphology was observed supporting the results of XRD (Fig. 1a). Increasing the reaction time significantly changes the product morphology. As shown in Fig. 2b-c, the  $VO_2(B)$  synthesized are made of particles with rod-like morphology. This nanorod morphology cannot be obtained without use of the reducing agent (Fig. 2d), reaffirming the important role played by the polyelectrolyte in the transformation of  $V^{5+}$  to  $V^{4+}$  ions. A SEM image of the starting material ( $V_2O_5$ ) is shown in Fig. 2e for comparison; the presence the plates reflects the lamellar structure of this oxide.

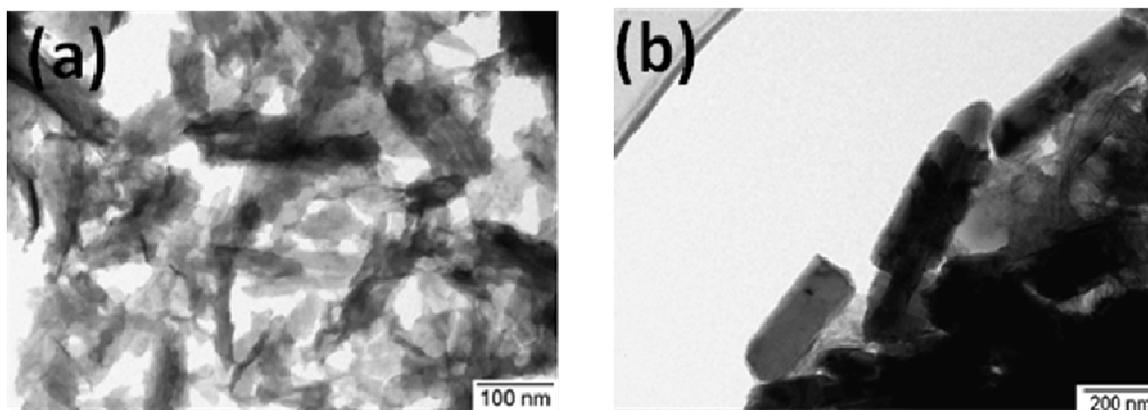


**Fig. 2.** Scanning electron microscopy images of materials synthesized with PDDA and  $V_2O_5$  at 180 °C for different reaction times: 24 h (a), 36 h (b), 48 h (c); of the compound synthesized in the absence of PDDA polyelectrolyte at 180°C for 48 h (d); and of pristine  $V_2O_5$  (e).

It was observed that the production of  $VO_2(B)$  depends strongly on the chemical reaction conditions (reducing agent and time of synthesis). In fact X-ray diffraction and scanning electron microscopy showed that optimal conditions for

formation of the best nanocrystalline B phase of VO<sub>2</sub> is the use of hydrothermal treatment at 180 °C for 48 h with PDDA polyelectrolyte acting as reducing agent.

Typical TEM images (Fig. 3) show that the sample obtained with 48 h of hydrothermal treatment under the best experimental conditions displays nanorod-like shape and that these nanorods are approximately 300 to 500 nm long and with 50 nm width. Banfield *et al.* [28] recently pointed out that organic molecules such as surfactants have the ability to control the shape and size of the particles of ZnS; thus it is possible that PDDA plays a critical role in the process of nanorod formation because the rod-like morphology cannot be obtained under hydrothermal conditions with the presence of other organic polymers such as PAH poly(allylamine chloride).

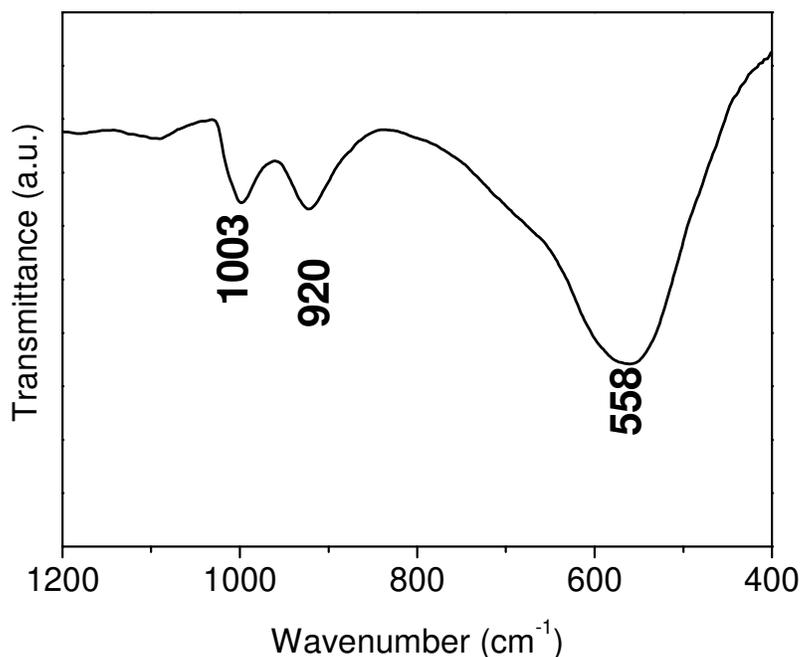


**Fig. 3.** Transmission electron microscopy (TEM) images (a and b) of rod-like VO<sub>2</sub>(B).

### 3.3 FTIR spectroscopy and thermal analyses

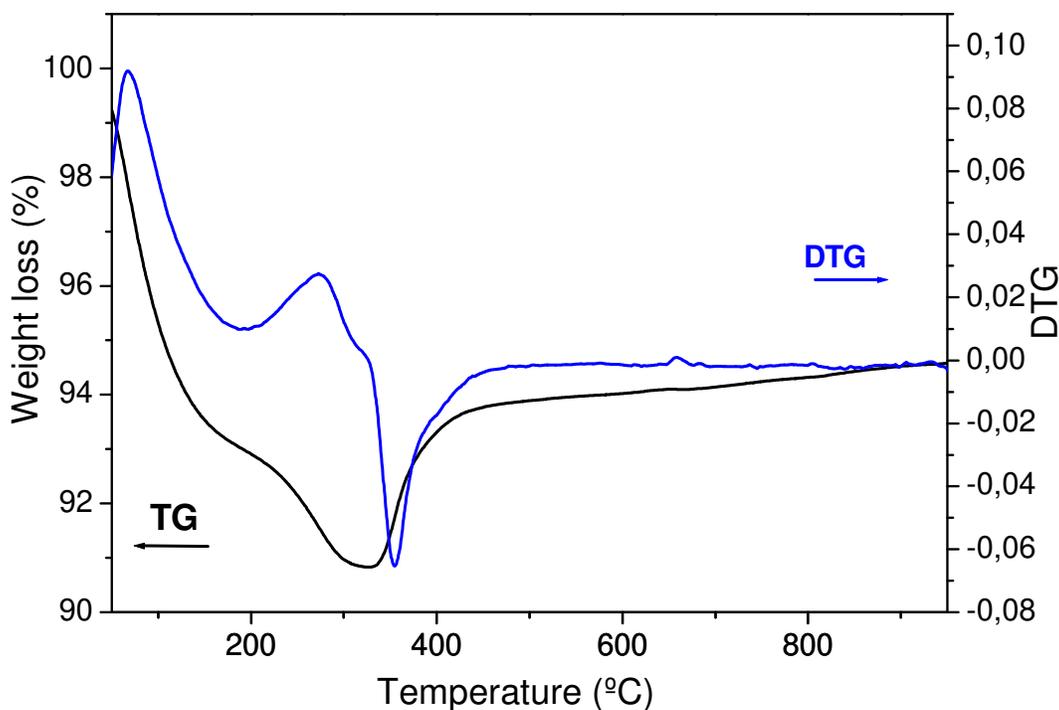
Fourier transformed infrared spectroscopy was also performed to investigate chemical bonding between vanadium and oxygen atoms in nanostructured VO<sub>2</sub>. In Fig. 4, the band at 1003 cm<sup>-1</sup> is assigned in many vanadium oxide compounds to the stretching of short V=O (vanadyl) bonds involving vanadium ions in the intermediate

oxidation state between  $V^{5+}$  and  $V^{4+}$  ions [29] that are also present in the B phase of  $VO_2$ . The band at  $920\text{ cm}^{-1}$  was assigned to the V=O and V-O-V coupled vibration while the absorption band at  $534\text{ cm}^{-1}$  can be associated with bending modes of the V-O-V moieties between octahedra. Compared with the FTIR spectrum of crystalline  $VO_2(B)$  powder [22,30]; the bands at  $1000$  and  $880\text{ cm}^{-1}$  disappear, while a new broad and weak band at  $920\text{ cm}^{-1}$  appears [31]. This new band may be related to some disordering in the initial  $VO_2(B)$  octahedral arrangement. The modes associated with the corner and edge sharing of octahedra are broadened, giving rise to intermediate vibration states, mixing the  $1000$  and  $880\text{ cm}^{-1}$  modes. Due to the numerous boundaries of crystals and a huge specific surface area, FTIR spectra of nanocrystals are quite different from those of the microcrystals [22].



**Fig. 4.** Fourier Transformed Infrared spectrum of nanocrystalline  $VO_2(B)$ .

Fig. 5 shows the thermal behavior of nanocrystalline  $\text{VO}_2(\text{B})$  obtained under oxidizing atmosphere. According to the results, below 300 °C there are two weight losses, one at 60-150 °C that corresponds to the release of adsorbed water and another at 180-300 °C that corresponds to the decomposition of residual polyelectrolyte used for the production of the vanadium oxide. Weight gain is observed at around 315-480 °C which can be ascribed to the formation of  $\text{V}_2\text{O}_5$  [23] by the oxidation of  $\text{V}^{4+}$  to  $\text{V}^{5+}$  ions.



**Fig. 5.** Thermogravimetry and its derivative (TG/DTG) for nanocrystalline  $\text{VO}_2(\text{B})$  under oxidizing atmosphere.

### 3.4 Nitrogen adsorption

The specific surface areas ( $S_{\text{BET}}$ ) of nanocrystalline  $\text{VO}_2(\text{B})$  were also measured by physisorption of nitrogen. The results obtained are shown in the Table 1. Owing to their nanostructures, high crystallinity, and high surface area, distinct properties could be expected from the nanocrystalline  $\text{VO}_2(\text{B})$  obtained [23]. The high surface area ( $42 \text{ m}^2/\text{g}$ ) of  $\text{VO}_2(\text{B})$  produced may be beneficial for lithium intercalation between the layers of  $\text{VO}_2(\text{B})$  for application in batteries, for instance.

**Table 1.** Comparisons of BET surface area of  $\text{VO}_2$ .

Oxides	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2\text{g}^{-1})$	Ref.
nanocrystalline $\text{VO}_2$	42	This work
$\text{VO}_2$ (Aldrich)	1	21
nanocrystalline $\text{VO}_2$	40	21
nanocrystalline $\text{VO}_2$	35	18

#### 4. Conclusions

In the present work, we have developed a new facile route to synthesize rod-like nanocrystalline  $\text{VO}_2$  in the B phase, with high purity of phase as confirmed by XRD analysis. There are apparently some advantages of the proposed experimental approach over the traditional ones for the preparation of rod-like nanomaterials. The hydrothermal process using PDDA polyelectrolyte enables production of nanocrystalline vanadium oxide with controlled morphology. The rod-like structures obtained in this study present high crystallinity with approximately 50 nm width and from 300 to 500 nm length with high surface area ( $42 \text{ m}^2/\text{g}$ ). When the synthesis was

performed without the polyelectrolyte a material with bariandite-like structure was obtained. To the best of our knowledge, this is the first report of VO<sub>2</sub>(B) preparation using PDDA polyelectrolyte as reducing agents.

**Acknowledgements:** The authors are deeply indebted to the Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo for the financial support of this work. Fernando J. Quites acknowledges the Conselho de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for a fellowship.

## References

- [1] N. Asim, S. Radiman, M.A. Yarmo, M.S.B. Banaye Golriz, *Micropor. Mesopor. Mater.* 120 (2009) 397.
- [2] G.C. Li, K. Chao, C.Q. Zhang, Q.S. Zhang, H.R. Peng, K.Z. Chen, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 1168.
- [3] L.J. Mao, C.Y. Liu, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 1384.
- [4] D.W. Murphy, P.A. Christian, F.J. Disalvo, J.N. Carides, *Electrochem. Soc.* 126 (1979) 497.
- [5] M. Asnani, J. Thomas, P. Sen, A. Ramanan, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 686.
- [6] N. Ding, S.H. Liu, X.Y. Feng, H.T. Gao, X. Fang, J. Xu, W.G. Tremel, I. Lieberwirth, C.H. Chen, *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 1723.
- [7] G. Gu, M. Schmid, P.W. Chiu, A. Minett, J. Fraysse, G.T. Kim, S. Roth, M. Kozlov, E. Muñoz, R.H. Baughman, *Nat. Mater.* 2 (2003) 316.
- [8] J. Desilvestro, O. Haas, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 520.

- [9] H.L. Fei, H.J. Zhou, J.G. Wang, P.C. Sun, D.T. Ding, T.H. Chen, *Solid State Sci.* 10 (2008) 1276.
- [10] Y. Oka, T. Yao, N. Yamamoto, *J. Mater. Chem.* 1 (1991) 815.
- [11] Y. Oka, T. Yao, N. Yamamoto, Y. Ueda, A. Hayashi, *J. Solid. State Chem.* 105 (1993) 271.
- [12] W. Li, J.R. Dahn, D.S. Wainwright, *Science* 264 (1994) 1115.
- [13] L.Q. Mai, W. Chen, Q. Xu, Q.Y. Zhu, C.H. Han, J.F. Peng, *Solid State Commun.* 126 (2003) 541.
- [14] F. Krumeich, H.J. Muhr, M. Niederberger, F. Bieri, B. Schnyder, R. Nesper, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 8324.
- [15] C.M. Zheng, X.M. Zhang, J.H. Zhang, K.R. Liao, *J. Solid State Chem.* 156 (2001) 274.
- [16] G.C. Li, K. Chao, H.R. Peng, K.Z. Chen, Z.K. Zhang, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 5787.
- [17] C. Tsang, A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 520.
- [18] E. Baudrin, G. Sudant, D. Larcher, B. Dunn, J.M. Tarascon, *Chem. Mater.* 18 (2006) 4369.
- [19] Z. Gui, R. Fan, X.H. Chen, Y.C. Wu, *J. Solid State Chem.* 157 (2001) 250.
- [20] Z. Gui, R. Fan, W.Q. Mo, X.H. Chen, L. Yang, S.Y. Zhang, Y. Hu, Z.Z. Wang, W.C. Fan, *Chem. Mater.* 14 (2002) 5053.
- [21] D. Hagrman, J. Zubieta, C. J. Warren, L. M. Meyer, M. M. J. Treacy, R. C. Haushalter, *J. Solid State Chem.* 138 (1998) 178.
- [22] W. Chen, J.F. Peng, L.Q. Mai, H. Yu, Y.Y. Qi, *Solid State Commun.* 132 (2004) 513.

- [23] F. Sediri, N. Gharbi, J. Phys. Chem. Solids 68 (2007) 1821.
- [24] S.A. Corr, M. Grossman, Y.F. Shi, K.R. Heier, G.D. Stucky, R. Seshadri, J. Mater. Chem. 19 (2009) 4362.
- [25] K. C. Kam, A. K. Cheetham, Mater. Res. Bull. 41 (2006) 1015.
- [26] F. Zhou, X.M. Zhao, H. Xu, C.G. Yuan, Chem. Lett. 35 (2006) 1280.
- [27] W.G. Menezes, D.M. Reis, T.M. Benedetti, M.M. Oliveira, J.F. Soares, R.M. Torresi, A.J.G. Zarbin, J. Colloid Interface Sci. 337 (2009) 586.
- [28] F. Huang, H. Zhang, J. F. Banfield, Nano Lett. 3 (2003) 373.
- [29] S. Pavasupree, Y. Suzuki, A. Kitiyanan, S. Pivsa-Art, S. Yoshikawa, J. Solid State Chem. 178 (2005) 2152.
- [30] J.C. Valmalette, J.R. Gavarri, Mater. Sci. Eng. B 54 (1998) 198.
- [31] F. Sediri, N. Gharbi, Mater. Lett. 63 (2009) 15.