

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Jeferson do Rosário Almeida

“Síntese sonoquímica de novos nanohíbridos de óxido de vanádio/polímero condutor”

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Bahia, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Dr. Marcos Malta dos Santos

VIRTUTE SPIRITUS

1808

SALVADOR-BA

Setembro de 2013

Sistema de Bibliotecas - IQ/UFBA

Almeida, Jerferson do Rosário

Síntese sonoquímica de novos nanohíbridos de óxido de vanádio/polímero condutor./ Jerferson do Rosário Almeida. Salvador, 2014.

106 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Malta dos Santos

Dissertação(mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2013.

1. Físico química. 2. Vanádio. 3. Polímeros condutores. 4.Sonoquímica .
I. Santos, Marcos Malta dos. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. III. Título.

CDD – 541.3

CDU – 544:546.881

TERMO DE APROVAÇÃO

JEFERSON DO ROSÁRIO ALMEIDA

SÍNTESE SONOQUÍMICA DE NOVOS NANOHÍBRIDOS DE ÓXIDO DE
VANÁDIO/POLÍMERO CONDUTOR

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química,
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Marcos Malta dos Santos



Doutorado em Química (Físico-Química)

Universidade de São Paulo (USP)

Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall' Antonia

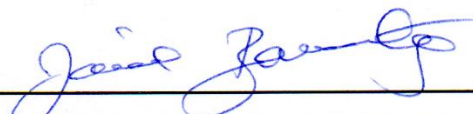


Doutorado em Química (Físico-Química)

Universidade de São Paulo/Université de Sherbrooke

Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr. Jaime Soares Boaventura



Doutorado (Ph.D.) em Chemical Engineering - University of Delaware

Universidade Federal da Bahia

Salvador, 27 de setembro de 2013.

Dedico este trabalho aos meus pais Valdemiro (in memória) e Luiza, à minha esposa Renata e a todos os meus irmãos e sobrinhos, que sempre me apoiaram e me acompanharam em todos os momentos da minha vida, inclusive na realização deste trabalho.

“Coragem, Eu venci o mundo.”

JESUS CRISTO

Evangelho de João 16, 33.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as coisas que têm feito na minha vida e por me sustentar nos momentos mais difíceis que vivi durante o mestrado, principalmente neste ano de 2013 com o falecimento do meu pai.

A minha família: Valdemiro (meu pai), Luiza (minha mãe), Wanessa (minha irmã), Renata (esposa), aos meus primos e primas pelo apoio e incentivo em todos os momentos.

Ao Professor Dr. Marcos Malta, pelo orientador que ele é, muito simples, dedicado, competente, compreensivo e paciente. Características que fazem dele, não só um grande cientista e professor, mas também um pai.

Ao programa de Pós-graduação em Química da UFBA e ao corpo docente, pela oportunidade de crescimento científico.

Ao Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Campus I, da Universidade do Estado da Bahia (UNEB), por disponibilizar a infraestrutura para preparação dos materiais e suporte nas técnicas de espectroscopia de infravermelho e análise térmica.

Um agradecimento especial é direcionado ao Prof. Dr. Arnaud Victor dos Santos, Professor Adjunto da Universidade do Estado da Bahia (UNEB), que se responsabilizou por todos os trabalhos realizados na UNEB.

Ao Laboratório de Materiais Eletroativos do Instituto de Química da Universidade Estadual de São Paulo (USP), na pessoa do Prof. Dr Roberto Manuel Torresi e da Pós-doutoranda Tânia Machado Benedetti pelo suporte com as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, análise elementar e ensaios eletroquímicos.

Ao Centro de Pesquisas Gonçalo Muniz, da Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ) pelo serviço de microscopia eletrônica, nas pessoas de Maria Lúcia Vieira Moreno, Adriana Lanfredi Rangel e Cláudio Pereira Figueira.

Aos amigos que fazem parte do LBQM: Ailton, Hênia, Luiz Henrique, Leonardo, Felipe, Ícaro. Um agradecimento especial à Verônica e Adriana, pela amizade sincera e apoio, principalmente nesse ano. Amo muito vocês!

Ao Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica da UFBA (LAMUME), pela realização de algumas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Ao contribuinte brasileiro, que com os pagamentos dos impostos viabilizou a criação de órgãos fomentadores de pesquisa, no meu caso a CAPES, que através do suporte financeiro concedido possibilitou a execução desse trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE ABREVIATURAS	XI
RESUMO	12
ABSTRACT	13
1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS	17
2.1 GERAL	17
2.2 ESPECÍFICOS.....	17
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	18
3.1 NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS	18
3.2 PENTÓXIDO DE VANÁDIO	21
3.3 POLIPIRROL E POLITIOFENO	24
3.4 NANOCOMPÓSITOS DE V ₂ O ₅ /PPy E V ₂ O ₅ /PTh.....	30
3.5 ULTRASSOM.....	32
3.5.1 Aspectos físicos do ultrassom	32
3.5.2 Cavitação acústica	35
3.5.3 Tipos de sistemas irradiados pelo ultrassom	39
3.5.4 Equipamentos de ultrassom	41
4. EXPERIMENTAL	43
4.1 PROCEDIMENTO.....	43
5.0 CARACTERIZAÇÕES	46
6.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
6.1 Nanocompósitos de V ₂ O ₅ /PPy	53
6.2 Nanocompósitos de V ₂ O ₅ /PTh	70
6.3 Mecanismo de formação dos nanofios	85

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	91
8.0 ANEXO I.....	93
9.0 ANEXO II	94
10. REFERÊNCIA	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Estrutura do pentóxido de vanádio cristalino.....	21
Figura 02 - Diferentes tipos de ligação do oxigênio no pentóxido de vanádio.....	22
Figura 03 - Sistema π -conjugado do polipirrol politiofeno.....	24
Figura 04 - Estrutura molecular e distribuição do pirrol e tiofeno.....	26
Figura 05 - Polimerização química do pirrol e do tiofeno.....	27
Figura 06 - Mecanismo de polimerização química e eletroquímica de PPy e PTh.....	28
Figura 07 - Reação de polimerização do tiofeno catalisada por metal.....	29
Figura 08 - Ciclo de compressão e expansão das bolhas de cavitação.....	36
Figura 09 - Regiões reacionais de sistemas de líquidos puros irradiados por ultrassom.....	39
Figura 10 - Representação esquemática de uma sonda (a) e um banho (b) ultrassônico.....	41
Figura 11 - Reação de intercalação oxidativa de monômeros de pirrol e 2,2-bitiofeno.....	49
Figura 12 - Difratoograma de raios X do c-V ₂ O ₅ (a) das amostras de V ₂ O ₅ /PPy com (b) 0,72, (c) 1,44 (d) 3,60, (e) 7,20, (f) 14,40 e (g) 26,00 mmols de pirrol.....	53
Figura 13 - Espectros de FTIR de (a) c-V ₂ O ₅ , (b) V ₂ O ₅ /PPy (0,72 mmol), (c) V ₂ O ₅ /PPy (1,44 mmol), (d) V ₂ O ₅ /PPy (3,60 mmol), (e) V ₂ O ₅ /PPy (7,20 mmol), (f) V ₂ O ₅ /PPy (14,40 mmol e (g) V ₂ O ₅ /PPy (26,00 mmol).....	59
Figura 14 - Representação esquemática da interação entre PPy e o V ₂ O ₅	61
Figura 15 - FTIR dos nanocompósitos de V ₂ O ₅ /PPy (a) 0,72 mmol, (b) 1,44 mmol, (c) 3,60 mmol, (d) 7,20 mmol, (e) 14,40 mmol e (f) 26,00 mmol de pirrol.....	62
Figura 16 - Curva TG das amostras de V ₂ O ₅ /PPy.....	63
Figura 17 - Microscopia Eletrônica de Varredura de c-V ₂ O ₅	67
Figura 18 - Imagens de Microscopia eletrônica de Varredura dos nanocompósitos V ₂ O ₅ /PPy. (a) V ₂ O ₅ /PPy (0,72 mmol), (b) V ₂ O ₅ /PPy (1,44 mmol), (c) V ₂ O ₅ /PPy (3,60 mmol), para o aumento de 20 000 vezes.....	68
Figura 19 - Imagens de Microscopia eletrônica de Varredura dos nanocompósitos V ₂ O ₅ /PPy. (a) V ₂ O ₅ /PPy (7,20 mmol), (b) V ₂ O ₅ /PPy (14,40 mmol), (c) V ₂ O ₅ /PPy (26,00 mmol), para os aumentos de 5 000, 20 000 e 50 000 vezes para (a) e 5 000, 50 000 e 100 000 vezes, para (b) e (c).....	69
Figura 20 - Difratoograma de raios X de (a) c-V ₂ O ₅ , (b) V ₂ O ₅ /PTh (0,72 mmol), (c) V ₂ O ₅ /PTh (1,44 mmol), (d) V ₂ O ₅ /PTh (3,60 mmol), (e) V ₂ O ₅ /PTh (7,20 mmol) e (f) V ₂ O ₅ /PTh (14,40 mmol) e (g) V ₂ O ₅ /PTh (26,00 mmol).....	70
Figura 21 - Espectros de FTIR de (a) c-V ₂ O ₅ , (b) V ₂ O ₅ /PTh (0,72 mmol), (c) V ₂ O ₅ /PTh (1,44 mmol), (d) V ₂ O ₅ /PTh (3,60 mmol), (e) V ₂ O ₅ /PTh (7,20 mmol), (f) V ₂ O ₅ /PTh (14,40 mmol) e (g) V ₂ O ₅ /PTh (26,00 mmol).....	75
Figura 22 - Representação esquemática da interação entre PTh e o V ₂ O ₅	77
Figura 23 - Curvas TGA dos nanocompósitos de V ₂ O ₅ /PTh.....	79

Figura 24 - Imagens de Microscopia eletrônica de Varredura dos nanocompósitos V ₂ O ₅ /PTh (a) 0,72 mmol, (b) 1,44 mmol e (c) 3,60 mmol de 2,2-bitiofeno para os aumentos de 20 000 vezes.....	83
Figura 25 - Imagens de Microscopia eletrônica de Varredura dos nanocompósitos V ₂ O ₅ /PTh (a) 7,20 mmol com aumento de 20 000 vezes, (b) 14,40 mmol e (c) 26,00 mmol de 2,2-bitiofeno com aumentos de 100 000 vezes.	84
Figura 26 - Estados de oxidação da PANI.....	87
Figura 27 - Automontagem dos cadeias inorgânicas e orgânicas do V ₂ O ₅ /PPy (PTh).....	88
Figura 28 - Reação de oxolação e olação e o crescimento das cadeias do óxido.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - PCC's mais estudados	25
Tabela 02 - Potencial de redução	50
Tabela 03 - Picos de difração dos nanocompósitos de V_2O_5/PPy	54
Tabela 04 - Valores das distâncias dos planos rotacionais lamelares.....	56
Tabela 05 - Tamanhos dos cristalitos em relação ao plano basal.....	57
Tabela 06 - Número estimado de lamelas	58
Tabela 07 - Bandas de absorção dos nanocompósitos de V_2O_5/PPy	60
Tabela 08 - Processos de perda de massa e suas temperaturas nos híbridos.....	65
Tabela 09- Composição dos nanocompósitos de V_2O_5/PPy	65
Tabela 10 - Rendimento do processo de intercalação.....	66
Tabela 11 – Distância e variação interlamelar dos híbridos de V_2O_5/PTh	71
Tabela 12 - Valores das distâncias dos planos rotacionais lamelares para os nanocompósitos de V_2O_5/PTh	72
Tabela 13 - Tamanho de cristalitos dos híbridos de V_2O_5/PTh na direção 001.	73
Tabela 14 - Número de lamelas estimado nos híbridos de V_2O_5/PTh Erro! Indicador não definido.	
Tabela 15 - Bandas de absorção dos nanocompósitos de V_2O_5/PTh	76
Tabela 16 - Bandas característica do Politiofeno	78
Tabela 17 - Processos de perda de massa e suas temperaturas nos híbridos de V_2O_5/PTh	81
Tabela 18 - Composição dos nanocompósitos de V_2O_5/PTh	81
Tabela 19 - Relação entre S%/C% e a eficiência da intercalação	82

LISTA DE ABREVIATURAS

c-V₂O₅ – Pentóxido de vanádio cristalino

DRX – Difração de raios X

DTA – Análise térmica diferencial

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MHS – Movimento harmônico simples

PCC's – Polímeros conjugados condutores

PPy – Polipirrol

PTh – Politiofeno

TGA – Análise termogravimétrica

THF – Tetrahidrofurano

RESUMO

Nanocompósitos híbridos inéditos compostos por nanofitas de óxido de vanádio/polipirrol e óxido de vanádio/politiofeno, foram preparados aplicando ultrassom de alta-intensidade durante um período de 6 horas. Nanocompósitos são materiais em que os componentes interagem em nível molecular, permitindo com isso o surgimento de novas propriedades, fruto do sinergismo proporcionado pela combinação dos precursores. Os precursores dos nanocompósitos utilizados nessa dissertação foram o pentóxido de vanádio cristalino ($c\text{-V}_2\text{O}_5$), que possui uma estrutura lamelar capaz de acomodar outras espécies, e os monômeros de pirrol e dímeros de 2,2-bitiofeno, que são oxidados pelo $c\text{-V}_2\text{O}_5$ e polimerizam no interior do mesmo. Seis amostras de cada monômero foram preparadas mantendo-se a quantidade de $c\text{-V}_2\text{O}_5$ constante e variando o número de mols dos monômeros. As técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizadas para caracterizar os materiais produzidos. A análise conjunta das técnicas de investigação mostrou a formação de materiais fibrilares (largura média de 40,0 nm) em que o polímero se encontra inserido nas lamelas do óxido, acarretando numa uma expansão média de 10,0 Å. A composição dos materiais tratados sonoquimicamente foi determinada com o auxílio das medidas de TGA e análise elementar. As imagens de MEV indicaram que a morfologia do material final é fibrilar. Assim, um mecanismo de formação dos fibras híbridas foi proposto com o objetivo de explicar a morfologia final.

ABSTRACT

Hybrid nanocomposites consisting of the nanoribbons polypyrrole/vanadium oxide and polythiophene / vanadium oxide have been prepared by applying high-intensity ultrasonic during a period of 6 hours. The nanocomposites are characterized as materials in which the components interact at the molecular level, thereby allowing the emergence of new properties, due to the synergy provided by the combination of precursors. The precursors of nanocomposites used in this dissertation are crystalline vanadium pentoxide ($c\text{-V}_2\text{O}_5$), which has a lamellar structure capable of accommodating other species and monomers pyrrole and 2,2-bithiophene, which are oxidized by $c\text{-V}_2\text{O}_5$ and polymerize inside the same. Six samples of each monomer were prepared by keeping the amount of $c\text{-V}_2\text{O}_5$ constant and varying the number of moles of the monomers the pyrrole and 2,2-bithiophene. Techniques of X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy with Fourier transform (FT-IR), elemental analysis of carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur, thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize the materials produced. The joint analysis of the technical investigation showed the formation of fibrillar material (average width of 8.0 nm) in which the polymer is inserted in the lamella oxide with an average increase of 10.0 Å. The composition of sonochemically treated materials were determined with the aid of the measures TGA and elemental analysis. The SEM images showed that the morphology of the final material is fibrillar. Thus, a mechanism for the formation of hybrid fibers was proposed in order to explain the final morphology.

1. INTRODUÇÃO

Materiais avançados estão provocando mudanças significativas no modo de viver do ser humano e, dentre eles, uma classe de materiais denominada de nanomateriais tem se destacado na atualidade por uma série de fatores. Os materiais nanométricos, são assim chamados porque exibem, em pelo menos uma de suas dimensões, a escala de tamanho variando de 1 a 100 nm ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$)^[1; 2; 3]. Esses novos materiais vêm colaborando com a melhoria na qualidade de vida do homem, pois têm sido empregados em vários produtos que fazem parte do cotidiano, tais como constituintes de embalagens de alimentos, protegendo e conservando-os por mais tempo^[4; 5]; garrafas, pneus e raquetes, proporcionando maior resistência e leveza^[6]; em produtos farmacêuticos (controlando a cinética de liberação e estabilidade)^[6-7; 8; 9] e em revestimentos (conferindo propriedades auto-limpantes à superfície de tecidos e pinturas)^[6].

A descoberta e o emprego dos nanomateriais são frutos de uma revolução na ciência que ocorreu no início do século XX, chamada de mecânica quântica^[10]. A sua elaboração e consolidação teve a contribuição de muitos cientistas, como por exemplos, Planck, Bohr, Schrödinger, Heisenberg, entre outros, os quais apresentaram outra maneira de se compreender a relação entre matéria e energia. Eles começaram a observar que partículas de massa muito pequena, como por exemplo, os elétrons, possuem características e propriedades tão complexas que a Física Newtoniana não conseguia explicar^[11,12]. Nesse contexto, de transformações tão drásticas, os fundamentos da física quântica foram alicerçados e, com isso, as novas propriedades dependentes do tamanho dos materiais começaram a ser entendidas.

Os nanomateriais mesmo sendo considerados uma “invenção da atualidade”, já eram sintetizados a vários séculos atrás. Como exemplo, pode ser citado a utilização de ouro e da prata para produção de vitrais de cores vermelho e amarelo,

respectivamente, utilizados nas igrejas medievais da Europa. Nos vitrais, os átomos metálicos formam nanopartículas metálicas em solução que apresentam propriedades ópticas que dependem do tamanho. O primeiro a perceber a relação entre propriedades e tamanho de partículas foi Michael Faraday no século XIX^[6; 13; 14].

Diferente das nanopartículas, os materiais “convencionais” apresentam dimensões capazes de serem perceptíveis aos olhos humanos. Com dimensões que variam de micro à macroescala, esses materiais possuem propriedades que são decorrentes das interações que ocorrem em níveis eletrônicos, atômicos e moleculares^[10]. As propriedades dos materiais “convencionais” se manifestam a partir de um determinado tamanho, chamado de tamanho crítico^[3]. Por exemplo, um pedaço de ouro possui cor amarela e é geralmente inerte. Quando os homólogos desses materiais estão abaixo do tamanho crítico, ou seja, na escala nanométrica, as propriedades ópticas, elétricas, magnéticas, de transporte, catalíticas, entre outras inerentes a essa substância, se tornam completamente diferenciadas. A diferença tão significativa das propriedades encontrados nos materiais nanométricos quando comparadas com aquelas do material “convencional” são devido à existência de um grande número de átomos superficiais por unidade de volume, que em função das forças atuantes sobre eles, são mais ativos do que aqueles localizados no interior do material^[3; 13; 15].

Em virtude do impacto gerado pelos nanomateriais, se desenvolveram duas novas áreas: a nanociência que estuda as propriedades dos materiais nanométricos e a nanotecnologia, que foca na aplicação desses materiais. A nanotecnologia mobiliza o conhecimento de forma multi e interdisciplinar^[13], pois é baseada na produção e aplicação dos mais diversificados tipos de materiais que incluem nanopartículas, nanofios, nanofitas, nanotubos, e nanocompósitos^[1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 13; 16; 17; 18].

A preparação dos nanomateriais ocorre através da aplicação de três técnicas básicas: top-down (de cima para baixo), bottom-up (de baixo para cima) e

automontagem (em inglês self-assemble)^[10]. Na abordagem top-down, parte-se de um objeto macroscópico que é reduzido até atingir dimensões nanométricas. Por outro lado, a metodologia baseada na técnica bottom-up permite a produção de materiais nanométricos, partindo do arranjo controlado de espécies ainda menores, como átomos e moléculas^[10]. A técnica de automontagem está na fronteira entre as abordagens top-down e bottom-up, ligando ambas as metodologias na obtenção de materiais nanoescalares^[10]. O processo de automontagem, como o próprio nome inferi, envolve a montagem espontânea de materiais nanoestruturados, altamente ordenados, devida à interação química e física entre um ou mais componentes, os quais determinarão as propriedades e as estruturas desses novos materiais^[10].

Dentre os materiais produzidos a partir da automontagem, os nanocompósitos têm recebido considerável atenção nos últimos anos devido à várias características que serão abordadas nesta dissertação. Neste trabalho, foi utilizada uma inédita rota sonoquímica para produção de nanocompósitos de óxido de vanádio/polipirrol e óxido de vanádio/politiofeno. Essa rota permitiu a produção rápida e eficiente de nanocompósitos com interessante morfologia nanofibrilar, que é inviável pela rota sol-gel. Além disso, foi utilizado como precursor o pentóxido de vanádio cristalino, mais barato e fácil de manusear do que os alcóxidos de vanádio comumente utilizados nessa síntese.

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

O objetivo central dessa dissertação de mestrado foi realizar a síntese e caracterização de materiais nanocompósitos híbridos compostos de pentóxido de vanádio e polímeros condutores utilizando a rota sonoquímica.

2.2 ESPECÍFICOS

- a. Utilizar o ultrassom no processo de formulação de nanocompósitos de V_2O_5 /POLIPIRROL e V_2O_5 /POLITIOFENO;
- b. Investigar a estrutura cristalina dos produtos obtidos via ultrassom, utilizando a técnica de difração de raios-X (DRX).
- c. Examinar as interações entre a cadeia polimérica e as redes do óxido pelas técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR),
- d. Analisar a morfologia dos híbridos sintetizados com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- e. Avaliar as propriedades térmicas dos nanocompósitos com base na estabilidade térmica e variações de perda de massa empregando a Termogravimetria (TG).

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS

As tecnologias mais recentes têm buscado materiais capazes de combinar propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Os nanocompósitos híbridos fazem parte desses materiais, já que eles são produzidos pela combinação de dois ou mais componentes dando origem a um novo material com propriedades completamente diferentes das dos precursores. Isso ocorre em virtude da sinergia gerada pela combinação dos componentes, somada ao fator de nanoescala em que um dos materiais se encontra, o que contribui para maximizar uma ou várias propriedades dos materiais precursores no nanocompósito formado, além de originar novas propriedades^[19-20].

Os compósitos, de um modo geral, podem ser obtidos através da dispersão, mistura física ou reação química dos componentes precursores. Nos nanocompósitos híbridos têm se observado a formação de materiais homogêneos, como consequência da mistura dos componentes ocorrer em nível molecular^[21; 22; 23]. Um dos componentes (fase ou bloco) é a matriz na qual as partículas do outro componente se encontram dispersas. A matriz pode ser de natureza orgânica ou inorgânica. Assim, os nanocompósitos produzidos podem ser classificados, em função da classe química dos componentes utilizados em: nanocompósitos inorgânico/inorgânico, orgânico/orgânico e orgânico/inorgânico^[22]. O último grupo apresenta características peculiares devido à interação entre componentes da natureza tão diferentes^[24].

Os nanocompósitos híbridos orgânico-inorgânicos foram primeiramente produzidos pela natureza há milhões de anos atrás. De fato, a natureza possui uma habilidade impressionante de combinar componentes orgânicos e inorgânicos em

nanoescala, sob condições de pressão e temperatura ambientes. Por exemplo, o nacre (revestimento das pérolas) é um material composto de lamelas nanométricas de aragonite (CaCO_3) distribuída em uma mistura de proteínas e polissacarídeos, e possui propriedades mecânicas extraordinárias^[22]. Os materiais nanocompósitos possuem uma hierarquia molecular fascinante e elevados níveis de integração que estão associados a vários aspectos importantes, como a miniaturização que permite ao material acomodar um máximo de funções elementares em um pequeno volume e a hibridização entre os componentes orgânicos e inorgânicos que otimiza as possibilidades complementares. Então, a soma de todos esses fatores contribui para o êxito das funcionalidades a que eles se dispõem^[20].

Os materiais nanocompósitos orgânico-inorgânicos obtidos, apresentam propriedades mecânicas, química, ópticas, térmicas, elétricas, magnéticas entre outras, que os tornam iminente multifuncionais com atraentes aplicações comerciais^[21; 25; 26; 27]. As propriedades desses materiais nanocompósitos refletem a natureza química dos blocos pelas quais foram formados, e sendo fruto do sinergismo obtido pela combinação dos componentes, dependem da natureza dos componentes orgânicos e inorgânicos, das contribuições individuais desses componentes e também do tamanho e morfologia dos correspondentes precursores. Além disso, as fases constituintes interagem através de suas interfaces, provocando uma significativa influência nas propriedades do material final. Dessa forma, a natureza da interação entre as interfaces vem sendo utilizada para classificar os nanocompósitos híbridos em três classes distintas: I, II e III. Na classe I se enquadra os componentes orgânicos e inorgânicos que interagem por forças de van der Waals e ligações de hidrogênio. Na classe II estão os materiais em que os componentes interagem através de ligações covalentes e iônicas. E, a classe III combina as interações que ocorrem na classe I e II^[21; 22; 28; 29].

Os nanocompósitos híbridos, de uma forma geral, podem ser divididos em função da matriz, em três tipos^[21; 30]:

- a) Os isomodais, são aqueles em que as três dimensões estão na escala de nanômetros, como é o caso das nanopartículas esféricas;
- b) Os monodimensionais, são aqueles em que duas dimensões se encontram na escala nanométrica, como é o caso dos nanotubos;
- c) E os bidimensionais que possuem apenas uma dimensão na escala nanométrica, como é o caso dos materiais lamelares.

Os nanocompósitos híbridos orgânico-inorgânicos bidimensionais apresentam algumas características estruturais que os tornam atrativos como materiais. Eles são formados por substâncias inorgânicas que possuem uma estrutura em que os átomos constituintes, ligados covalentemente, estão arranjados de tal maneira a formar pilhas de camadas ou lamelas^[19; 31]. Esses sistemas podem sofrer reações chamadas de reações de intercalação. Isso acontece porque eles exibem uma estrutura lamelar flexível, uma vez que, as camadas podem ser separadas a grandes distâncias para acomodar a espécie convidada, mantendo uma estabilidade suficiente para evitar a desintegração, pelo menos para separações moderadas das lamelas^[19; 32; 33]. A reação de intercalação pode ser comprovada a partir das modificações no espaçamento interlamelar da matriz hospedeira. Essa modificação é monitorada facilmente através da difratometria de raios X, uma vez que, os compostos lamelares possuem um padrão de raios X bem característicos^[31; 34; 32 33; 35].

3.2 PENTÓXIDO DE VANÁDIO

O pentóxido de vanádio cristalino apresenta um conjunto de características que o torna adequado para ser utilizado como uma matriz hospedeira na síntese de nanocompósitos híbridos orgânico-inorgânicos. Ele se enquadra na classe dos semicondutores inorgânicos e possui uma estrutura composta de camadas bidimensionais com grande potencial para a realização de troca e inserção de espécies^[36].

O pentóxido de vanádio cristalino ($c\text{-V}_2\text{O}_5$) é um isolante diamagnético à temperatura ambiente com um band gap de cerca de 2,35 eV, energia de ionização e a afinidade eletrônica de 4,7-5,6 e 2,4 eV, respectivamente^[37]. A estrutura do $c\text{-V}_2\text{O}_5$ pode ser descrita através do empacotamento de camadas de V_2O_5 ao longo do eixo c da célula unitária, como mostrado na Figura 01^[37; 38; 39].

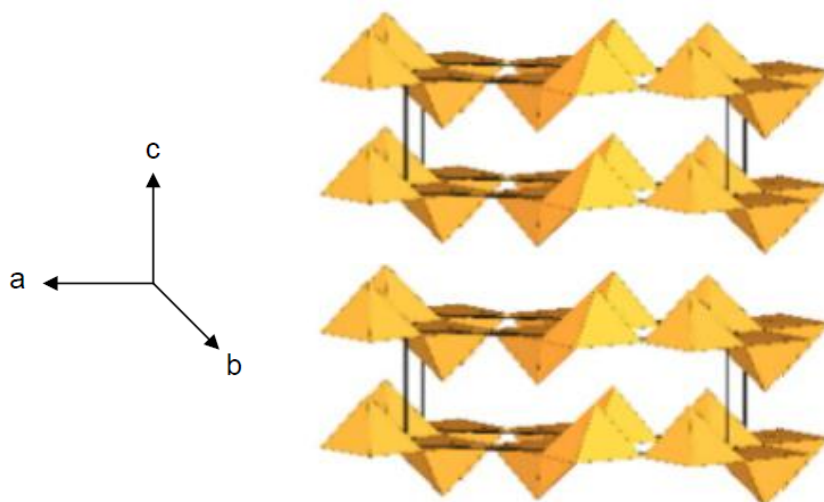


Figura 01 - Estrutura do pentóxido de vanádio cristalino.

Seu cristal é um retículo lamelar ortorrômbico com 14 átomos na célula unitária com parâmetros de rede $a = 11,512$, $b = 3,564$ e $c = 4,368 \text{ \AA}$ (espaçamento interlamelar)^[38];

^{40]}. O padrão de raios X obtido para este óxido, indica que a sua geometria de coordenação é do tipo pirâmide de base quadrada e cada fita (ou camada) é constituída por duas camadas de pirâmide distorcidas de unidades VO₅. As cadeias duplas são unidas pelas arestas das pirâmides, levando a uma configuração estrutural do tipo zig-zag. As camadas adjacentes são unidas através de interações de van der Waals, que conduz ao caráter bidimensional do V₂O₅^[38].

Dentro da pirâmide de base quadrada dois tipos de ligações covalentes V-O podem ser observadas: uma ligação dupla V=O (1,58 Å) e uma ligação simples V-O (1,86 Å). As pirâmides VO₅ adjacentes apresentam ligações V-O (2,81 Å) mais longas^[39; 40; 38]. As camadas estão com a direção normal ao longo do parâmetro c, composto de pirâmides de VO₅ compartilhando arestas e vértices. Isso resulta em uma unidade de óxido de vanádio que consiste de um grupo VO₆ octaedricamente coordenados^[38; 41]. Além disso, pode-se observar, com o auxílio da Figura 02, a existência de três tipos diferentes de centros de oxigênio no V₂O₅: o oxigênio terminal duplamente ligado a um átomo de vanádio (vanadila), indicado por O (1), oxigênio ligado covalentemente a dois átomos de vanádio, indicado por O (2) e o oxigênio coordenado a três átomos de vanádio, O (3).

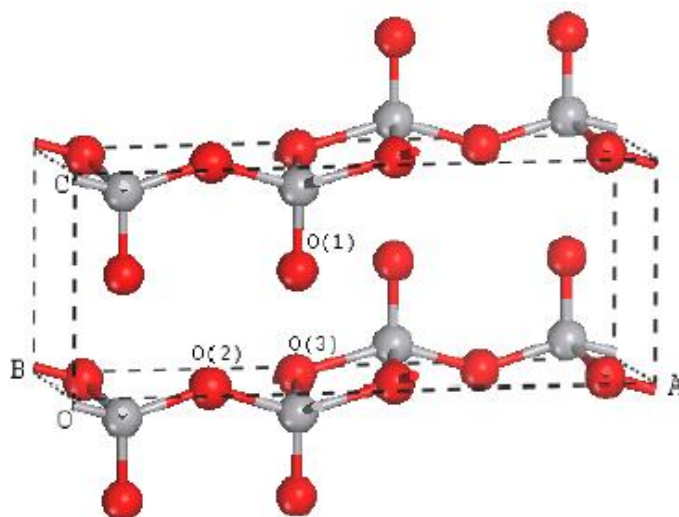
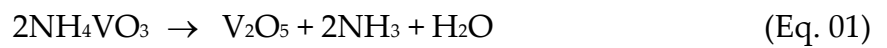


Figura 02 - Diferentes tipos de ligação do oxigênio no pentóxido de vanádio^[40].

As ligações interatômicas do $c\text{-V}_2\text{O}_5$ têm contribuições tanto de caráter iônico quanto covalente, sendo que a carga negativa está concentrada nos oxigênios, os quais são mais nucleofílicos do que as vanadilas terminais na superfície do V_2O_5 contribuindo para a realização de processos de oxidação.

O $c\text{-V}_2\text{O}_5$ é largamente obtido empregando-se o método de decomposição térmica do metavanadato de amônio, de acordo com a reação abaixo^[36]:



O pentóxido de vanádio cristalino é ligeiramente solúvel em água, resultando em uma solução amarela com alguma característica coloidal. Ele é solúvel em hidróxido de sódio gerando uma solução incolor contendo íons vanadatos, VO_4^{3-} . Já em meio ácido, uma série muito complexa de reações ocorrem envolvendo a formação de hidroxianions e poliânions^[36; 38].

3.3 POLIPIRROL E POLITIOFENO

A humanidade vive hoje na era digital e os polímeros conjugados condutores (PCC's) contribuem para que esse mundo se desenvolva com mais facilidade^[42]. Os PCC's têm sido utilizados na confecção de vários dispositivos eletrônicos, tais como: baterias e *display* utilizados em computadores, *ipod*, *iphone*, *tablet* e celulares; processadores de sinais ópticos e fios plásticos; armazenadores de energia e conversores de energia solar^[42; 43]. A importância do emprego dos polímeros condutores se deve ao fato deles apresentarem características condutoras semelhantes à dos metais, em temperatura ambiente, sendo por isso, potenciais substitutos de metais e semicondutores^[42; 44; 45].

Os polímeros conjugados condutores (PCC's), grupo do qual o polipirrol e politiofeno fazem parte, apresentam uma estrutura que se baseia na alternância de ligações simples (uma ligação sigma) e duplas (uma ligação sigma e uma ligação π) ao longo da cadeia hidrocarbônica^[42; 44; 45]. As ligações sigmas, formada por ligações covalentes entre átomos de carbono da cadeia polimérica, são fixas e imóveis, e por isso elas mantêm a integridade do polímero. Por outro lado, as ligações π , oriundas da sobreposição de orbitais p, formam um sistema que permite o fluxo de elétrons em condições específicas^[45]. Isso significa que nos PCC's os elétrons π estão livres para se mover e conseqüentemente conduzir corrente elétrica. A Figura 03 mostra a estrutura conjugada do polipirrol (PPy) e do politiofeno (PTh).

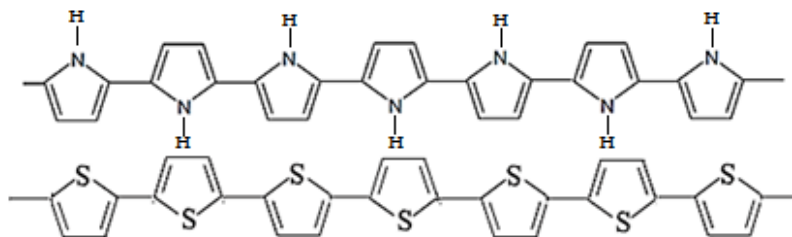


Figura 03 - Sistema π -conjugado do polipirrol politiofeno.

O primeiro polímero condutor foi descoberto em 1976, de forma acidental, no laboratório de Hideki Shirakawa no Instituto de Tecnologia de Tóquio. Esse fato inesperado e, ao mesmo tempo surpreendente, ocorreu quando um estudante de Shirakawa utilizou uma quantidade de catalizador 1000 vezes maior do que a necessária para produzir o poliacetileno^[42]. O resultado foi à obtenção de um filme prateado, ao invés de um pó de cor escura. Shirakawa continuou estudando o poliacetileno com a colaboração de outros pesquisadores, Alan Hegger, físico de materiais da Universidade da Califórnia, e Alan McDiarmid, químico da Universidade da Pensilvânia. No desenvolvimento da ciência, a colaboração de pesquisadores de diferentes áreas quase sempre contribui para uma maior compreensão de um sistema em estudo. Shirakawa e seus colaboradores observaram que na presença de um halogênio, por exemplo, vapor de bromo, a condutividade do poliacetileno aumentava mais de 10 mil vezes em poucos minutos^[42; 44].

A descoberta do poliacetileno estimulou o desenvolvimento da ciência dos polímeros e, com isso outros PCC's começaram a ser sintetizados. A Tabela 01 apresenta os polímeros condutores mais estudados juntamente com informações como ano de descoberta, estrutura e condutividade, considerando as primeiras publicações desses materiais como PCC's^[24; 45].

Tabela 01 - PCC's mais estudados^[24; 45]

PCC's (Ano de descoberta)	Estrutura	Condutividade (S.cm ⁻¹)
Poliacetileno (1977)		10 ³ – 1.7×10 ⁵
Polipirrol (1979)		10 ² – 7.5×10 ³
Politiofeno (1981)		10 – 10 ³
Polifenileno e analogos Poli(p-fenileno) (1979)		10 ² – 10 ³
Poli(p-fenileno vinileno) (1979)		3 – 5×10 ³
Polianilina (1980)		30 – 200

O interesse nos PCC's se deve ao fato deles reunirem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas dos metais e semicondutores e por isso, são muitas vezes chamados de "metais sintéticos", aliada às características inerentes dos polímeros, como, baixa densidade, flexibilidade, facilidade de síntese, processabilidade e baixo custo^[42; 44; 45].

O PPy e o PTh são formados pela repetição de unidades monoméricas de pirrol e tiofeno, respectivamente. A Figura 04 mostra a fórmula estrutural do pirrol e do tiofeno. Tanto o pirrol quanto o tiofeno consistem de um anel de cinco membros, formando um pentágono regular, no qual um dos átomos de carbono é substituído por um átomo de nitrogênio e enxofre, respectivamente. Eles obedecem à regra elaborada pelo Físico alemão Erich Hückel em 1931, chamada de regra de Hückel, que avalia a aromaticidade de uma determinada molécula a partir de parâmetros, como planaridade da molécula e sistemas monocíclicos conjugados que contém um número total de $4n + 2$ elétrons π (n é um número inteiro). Portanto, somente moléculas com 2, 6, 10, 14... elétrons π são aromáticas^[46]. O pirrol e tiofeno apresentam os requisitos necessários para serem compostos aromáticos, pois os mesmos são planares e possuem um sistema de conjugação contendo seis elétrons π : 4 elétrons dos orbitais híbridos sp^2 dos carbonos e o par de elétrons livre do orbital p do nitrogênio, para o pirrol e do orbital sp^2 para o enxofre.

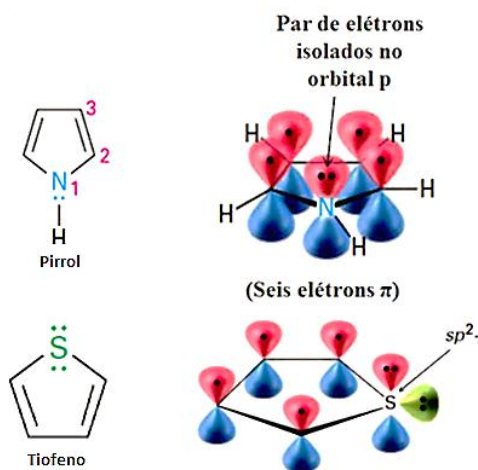


Figura 04 - Estrutura molecular e distribuição do pirrol e tiofeno^[46].

O polipirrol e o politiofeno podem ser sintetizados através de métodos químicos ou eletroquímicos^[47; 48]. O PPy foi produzido quimicamente em 1978, como mostrado na Tabela 01, por Diaz et al^[24; 45]. Enquanto que a síntese do politiofeno, obtido quimicamente, ocorreu em 1984 através do método desenvolvido por Yashino e colaboradores^[49].

A polimerização química é um processo simples e rápido que ocorre com o emprego de agentes oxidantes em solventes aquosos ou não. A síntese química do pirrol ocorre geralmente em solventes aquosos^[48], enquanto a do politiofeno acontece em solventes não aquosos devido à baixa solubilidade deste polímero na água^[49]. Oxidantes como o bromo (Br_2), o iodo (I_2), cloreto de cobre (CuCl_2), persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), cloreto férrico (FeCl_3) e persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) são utilizados na polimerização do pirrol. Dentre os agentes oxidantes citados os mais usados são o FeCl_3 e o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ^[43; 50; 51].

As reações de polimerização do pirrol e do tiofeno com o FeCl_3 em meio aquoso e em clorofórmio, respectivamente, são mostradas na Figura 05. A razão molar monômeros de pirrol ou tiofeno/cloreto de férrico afeta a qualidade do polímero obtido. Alguns estudos têm mostrado que a razão molar igual a 2,33 é a ideal para a obtenção desses polímeros^[52,53]. Durante o processo de síntese os ânions cloretos são incorporados na matriz polimérica, mantendo a eletroneutralidade do sistema.

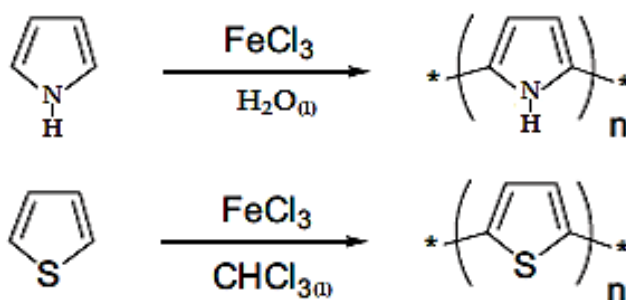


Figura 05 - Polimerização química do pirrol e do tiofeno.

Adaptado das referências [43; 52].

Um mecanismo proposto para a reação de polimerização química mostra que na etapa inicial um cátion radical, ($C_4XH_4^+$), onde $X = NH$ ou S , é formado pela oxidação química do monômero^[45]. Na segunda etapa, dois cátions radicais reagem levando a formação do dímero, que em seguida sofre uma desprotonação. O dímero desprotonado também é oxidado e reage com outro cátion radical. O processo é propagado até ser finalizado através do ataque nucleofílico de moléculas de água ou de impurezas na cadeia polimérica. A Figura 06 apresenta o mecanismo de polimerização dos heterocíclicos de 5 membros.

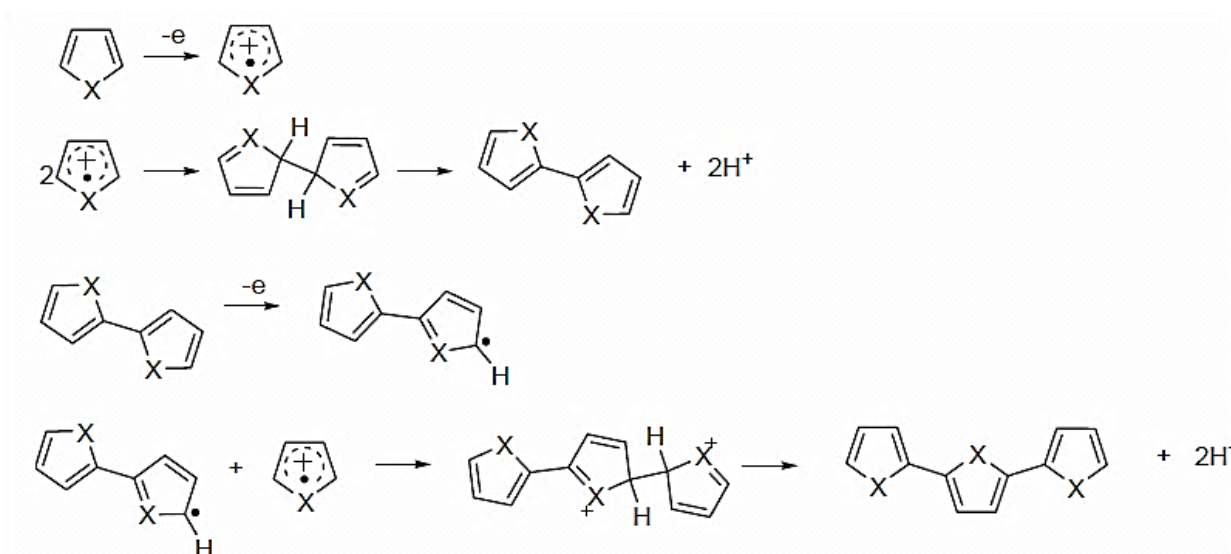


Figura 06 - Mecanismo de polimerização química e eletroquímica de PPy e PTh^[45; 52].

O politiofeno também é obtido através da policondensação catalisada por metal desenvolvida pelos grupos de Yamamoto e o de Lin e Dudek^[43; 49]. Ambos realizaram uma polimerização de policondensação catalisada por metal do 2,5-dibromotiofeno. Na primeira rota, desenvolvida por Yamamoto e colaboradores, o 2,5-dibromotiofeno é tratado com magnésio (Mg) em tetrahydrofurano (THF) na presença do catalisador dicloreto (bipiridina) de níquel. Inicialmente o Mg reage com os átomos de bromo do 2,5-dibromotiofeno para formar o 2-bromo-5-magnésio bromotiofeno. Em seguida, o catalisador contendo o níquel II promove a dimerização do tiofeno contendo MgBr em

uma extremidade e um Br na outra. A reação de condensação é propagada e PTh com menor massa molecular é obtido. O PTh produzido por esse processo é insolúvel no THF e precipita nesse meio. Já na metodologia desenvolvida por Lin e Dudek, o 2,5-dibromotiofeno reage com o magnésio gerando o 2-magnésio-bromo-5-bromotiofeno que na presença do Ni(bipy)Cl₂ ou de acetilacetonas, M(acac)_n, origina o PTh. Os dois processos são mostrados na Figura 07. O PTh produzido por esse método contém de 1-3% de impurezas^[43; 49]. Além disso, variação das quantidades de Mg, solvente, tipo de halogênio no monômero, temperatura, tempo de reação e tipo de catalizador usado, influenciam na reação de polimerização do PTh.

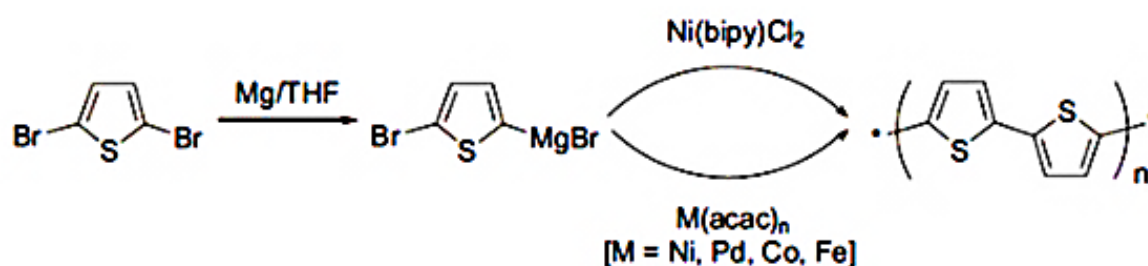


Figura 07 - Reação de polimerização do tiofeno catalisada por metal^[43].

3.4 NANOCOMPÓSITOS DE V₂O₅/PPy E V₂O₅/PTh

Os nanocompósitos constituídos por V₂O₅/PPy e V₂O₅/PTh têm sido produzidos, a vários anos, através da utilização de diferentes métodos de síntese, envolvendo^[54]: polimerização intercalativa de monômeros *in situ*; intercalação de monômeros com subsequente polimerização sob o efeito de agente oxidante; aplicação de calor ou irradiação de micro-ondas; intercalação direta de polímeros dentro da matriz hospedeira. Uma das principais rotas de obtenção desses materiais é a síntese sol-gel. Os géis poliméricos são formados a partir de soluções nas quais ocorrem reações de hidrólise e condensação. Essa rota permite que materiais, formados pela mistura dos componentes orgânicos e inorgânicos, sejam sintetizados em baixas temperaturas, evitando com isso, a degradação dos polímeros. Além disso, os materiais obtidos por esse método apresentam alto grau de pureza e homogeneidade.

Nazar *et al.* (1998), um dos primeiros grupos a utilizarem o xerogel de V₂O₅ com monômeros de pirrol, prepararam compósitos aerogéis de xerogel de V₂O₅ e polipirrol de acordo com três diferentes métodos sol-gel. Eles obtiveram materiais híbridos com elevada área superficial e com as propriedades eletroquímicas dependentes da rota de síntese. Outros pesquisadores, tais como, S.K. De *at al.* (2006), Fritz Huguenin e Roberto M. Torresi (2002), Zhang *et al.* (2012) entre outros, tem estudado as propriedades desses materiais para aplicações como cátodos de baterias de íon lítio^[54; 55; 56; 57; 58; 59; 60]. Nesses trabalhos foi verificado que o ciclo de inserção/desinserção de íons lítio aumenta no material compósito quando comparado com o xerogel de V₂O₅.

Outro método de síntese, recentemente utilizado, é o mecânico-químico^[54; 61; 62]. Neste método, as reações químicas e transformações de fase ocorrem através da aplicação de energia mecânica. Além disso, reações de oxidação e redução são promovidas durante a aplicação do método. O método mecânico-químico é muito

vantajoso porque é simples, barato, possui alto rendimento e é também ecologicamente limpo, pois não precisa de uso de solventes. Posudievskya *et al.* (2011) utilizaram o método mecânico-químico para obter nanocompósitos de V_2O_5/PPy e V_2O_5/PTh partindo do xerogel de V_2O_5 . Eles produziram materiais nanocompósitos com condutividades maiores do que a do xerogel de V_2O_5 ^[54].

Embora, as rotas sol-gel e mecânico-química sejam bem estabelecidas na síntese de nanocompósitos híbridos de V_2O_5/PPy e V_2O_5/PTh , elas apresentam algumas limitações. A produção de nanocompósitos de V_2O_5/PPy e V_2O_5/PTh pelo método sol-gel necessita de até sete dias para a conclusão da síntese, além disso, a reprodutibilidade das características dos materiais obtidos não é boa. A rota mecânico-química ocorre com um tempo menor, em torno de 9 horas. Porém, ambos os métodos utilizam o xerogel de V_2O_5 como precursor, que portanto, para a sua obtenção outras etapas, tais como, passagem de um sal de vanádio por uma coluna de troca iônica ou até mesmo o tratamento do $c-V_2O_5$ com peróxido de hidrogênio, são necessárias.

Na presente dissertação foi desenvolvido uma metodologia alternativa bastante rápida e eficiente na síntese de nanocompósitos de V_2O_5/PPy e V_2O_5/PTh utilizando ondas ultrassônicas e partindo do $c-V_2O_5$, um precursor inorgânico muito mais barato e fácil de manusear. Vale ressaltar que a reação do $c-V_2O_5$ com o pirrol ou 2,2-bitiofeno não ocorre na água sem adição de um ácido^[54]. As características desta rota empregada serão vistas a seguir.

3.5 ULTRASSOM

O tratamento ultrassônico na produção de nanocompósitos de V_2O_5/PPy e V_2O_5/PTh pode constituir um método de síntese muito promissor em virtude das características oferecidas por esse tipo de energia.

3.5.1 Aspectos físicos do ultrassom

O som é uma onda mecânica que se propaga em um meio elástico (sólido, líquido ou gás)^[63; 64], e pode ser dividido em três regiões, com intervalos de frequências característicos^[64; 65]: o infrassom com frequências menores que 20 Hz; o ultrassom com frequências maiores do que 16 kHz; e os sons audíveis, aqueles percebidos pelos ouvidos humanos, compreendidos no intervalo de 20 Hz a 16 kHz. Dos três tipos de ondas citados acima, o ultrassom apresenta características que permite o seu uso em sistemas químicos e físicos.

A aplicação do ultrassom em sistemas físicos e químicos depende da frequência escolhida, já que a magnitude da mesma é inversamente proporcional à potência de saída. Por isso, dois tipos de ultrassom são considerados: o de baixa-intensidade e alta-frequência (na faixa dos mega-hertz) e o de alta-intensidade e baixa-frequência (na faixa dos quilo-hertz)^[66; 67]. Quando o ultrassom de baixa-intensidade e alta-frequência é utilizado o estado do meio elástico, no qual a onda viaja, não é alterado e, portanto, ele é comumente empregado em avaliação não-destrutiva e diagnósticos médicos^[64; 66; 67]. Por outro lado, o ultrassom de alta-intensidade e baixa-frequência modifica o estado do meio, se configurando no tipo de ultrassom usado em aplicações sonoquímicas, ou seja, a irradiação de ultrassom que provoca alterações químicas no meio^[64; 66; 67].

A dinâmica do ultrassom está baseada na propagação da onda no meio irradiado^[63; 64; 65; 66; 67; 68]. Onda de som, ao se propagar no meio, desloca as espécies químicas que constituem o meio, de uma região do sistema para outra. Para os líquidos e gases, o movimento oscilatório das partículas ocorre na direção da onda, classificada como ondas longitudinais^[63; 64]. Quando o movimento é repetitivo ou periódico, as partículas que constituem o meio elástico executam um movimento periódico à medida que a onda se propaga, resultando em uma onda periódica^[63].

Qualquer movimento ondulatório periódico pode ser caracterizado por uma amplitude de deslocamento (x), frequência da onda (f), comprimento de onda (λ), frequência angular (ω) e período (T). Como as partículas do meio executam um ciclo e, portanto, um movimento harmônico simples (MHS), as funções seno ou cosseno são usadas para descrever esse tipo de movimento^[63; 64]. Considerando o movimento periódico longitudinal de um fluido, por exemplo, o ar, a função de onda que descreve a posição (x) de uma molécula individual é dada pela Equação 02^[63; 64]

$$x = x_0 \text{ sen } 2\pi ft \quad (\text{Eq. 02})$$

Em que x é a amplitude de deslocamento ou o máximo de deslocamento da partícula e f é a frequência da onda de som (>16 kHz para o ultrassom). A diferenciação da equação acima conduz a expressão da velocidade da partícula dada na Equação 03^[63; 64]:

$$v = \frac{dx}{dt} = v_0 \text{ cos } 2\pi ft \quad (\text{Eq. 03})$$

Além da variação da posição das moléculas, os ciclos periódicos de compressão e expansão provocam variações de pressão. Assim como acontece com o deslocamento da partícula, a variação da pressão, chamada de pressão acústica (P_a), pode ser monitorada em qualquer instante pela Equação 04^[64; 65]:

$$P_a = P_A \text{ sen } 2\pi ft \quad (\text{Eq. 04})$$

em que P_A é a amplitude da pressão.

Quando o fluido é um líquido, a pressão total (P) sentida pelo meio em qualquer tempo é dada pela Equação 05.

$$P = P_h + P_a \quad (\text{Eq. 05})$$

onde P_h é a pressão hidrostática presente no líquido.

Outra característica que completa o estudo da onda é a intensidade^[64; 65; 68]. Ela é a medida da energia produzida pelo som. Quando as partículas do meio adquirem o movimento ondulatório, elas possuem uma quantidade de energia cinética (K). Considerando uma onda de som no ar, é possível observar que a massa (m) de ar move-se com uma velocidade média (v) então, a intensidade da onda é^[64; 65; 68]:

$$I = \frac{K}{t.A} \quad (\text{Eq. 06})$$

Ou seja, a intensidade da onda representa a quantidade de energia por unidade de tempo (geralmente em segundos), por unidade de área (medida em cm^2). Isso significa que a intensidade do som é a potência média por unidade de área.

No meio líquido, a intensidade está relacionada com a pressão acústica e pode ser expressa pela Equação 07^[64]:

$$I = \frac{P_A^2}{2\rho c} \quad (\text{Eq. 07})$$

O termo ($\rho.c$) é conhecido como impedância (z) do meio.

A intensidade da onda decresce à medida que a onda se afasta da fonte de produção do som e a Equação 08 estabelece a relação entre intensidade e distância^[64].

$$I = I_0 e^{(-2\alpha d)} \quad (\text{Eq. 08})$$

onde α é o coeficiente de absorção (atenuação). A atenuação da onda surge como consequência de reflexões, refrações, difrações ou espalhamentos da onda, ou pode ser resultado da conversão de parte da energia mecânica da onda em calor.

O uso da irradiação do ultrassom no meio líquido possui promissoras aplicações químicas em virtude da ocorrência de um fenômeno conhecido como cavitação acústica^[65; 66; 67; 68; 69].

3.5.2 Cavitação acústica

A cavitação acústica se baseia no processo de formação, aumento e implosão de cavidades de vapor e gases em um líquido com tempo de vida da ordem de microssegundos. O colapso das bolhas de vapor e gases funciona como um eficiente meio de concentrar a energia do som, pois durante a implosão da cavidade uma grande quantidade de energia é liberada, permitindo a criação de condições físicas e químicas extraordinárias para transformação da matéria.

As bolhas de cavitação, como são conhecidas as cavidades de vapor e gases, são criadas através de ciclos periódicos de compressão e expansão, que durante a propagação da onda, origina uma variação de pressão, fazendo com que a bolha cresça até um tamanho crítico e, em seguida, imploda, liberando grande quantidade de calor e pressão num curto período de tempo e em pontos localizados do líquido. A Figura 08 mostra esse processo. Isso acontece porque existe uma conversão da energia cinética do movimento do líquido em calor. Os pontos de calor (hot spots) gerados podem atingir temperaturas de aproximadamente 5000 K e pressões de até 1000 atm. Além disso, observa-se que a taxa de aquecimento e resfriamento é da ordem de $10^{10} \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ ^{[64;}

^{65; 66; 67; 68; 70; 71]}.

As bolhas de cavitação podem ser divididas em dois tipos: bolhas transientes e bolhas estáveis^[64; 65; 67; 68]. As bolhas estáveis são formadas e oscilam a partir de um raio médio em um campo de ultrassom existindo por muitos ciclos acústicos antes de colapsar ou não. Já as cavidades transientes que existem somente em poucas etapas acústicas, são mais importantes para as aplicações sonoquímicas.

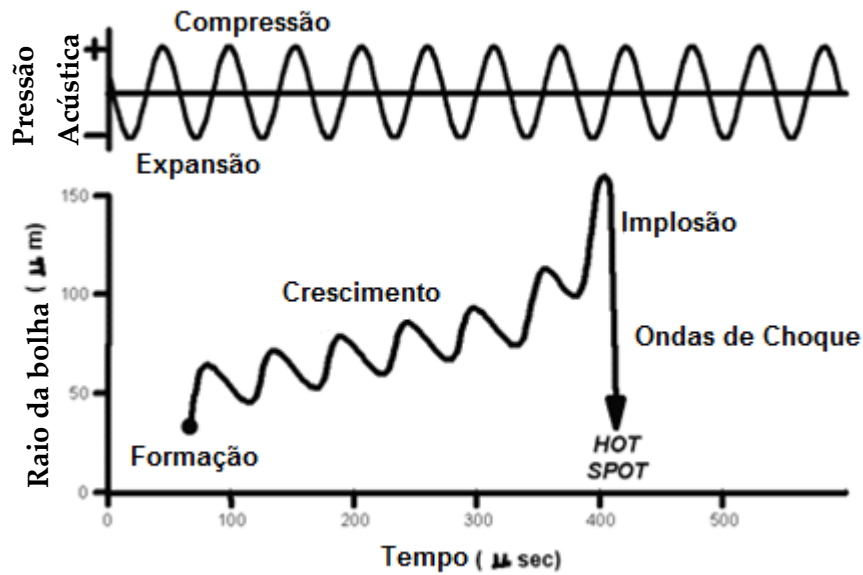


Figura 08 - Ciclo de compressão e expansão das bolhas de cavitação.

Adaptado da referência[65].

As bolhas transientes crescem até alcançar um tamanho crítico e implodem produzindo elevadas temperaturas e pressões. O movimento da parede da bolha transiente pode ser descrita pela Equação de Rayleigh, Plesset, Noltingk, Neppiras, e Poritsky apresentada abaixo^[64; 67; 68; 71]:

$$\frac{d\dot{R}}{dt} = \frac{1}{\rho} \left[P_{go} \left(\frac{R^{3\alpha}}{R^{3\alpha+1}} \right) + \frac{P_V}{R} - \frac{2\sigma}{R^2} - \frac{(P_b - P_A \sin \omega t)}{R} \right] - \frac{3\dot{R}^2}{2R} \quad (\text{Eq.09})$$

que em condições iniciais $t = 0$, $R = R_o$, e $\dot{R} = 0$, onde R é o raio instantâneo da bolha, \dot{R} é a velocidade da parede da bolha, P_b é a pressão atmosférica, P_{go} é pressão inicial do gás dentro da bolha, σ é a viscosidade do bulk do fluido e α é o índice politrópico do gás saturado que varia com γ (razão dos calores específicos C_v/C_p) para condições adiabáticas até 1 para condições isotérmicas. A Equação 09 tem sido utilizada para estimar a magnitude do raio e da pressão e, também a história da bolha em uma variedade de condições. Além disso, a Equação 09 também é usada para analisar efeitos sonoquímicos de cavitação.

O colapso da bolha pode ser dividido em duas partes: a etapa de expansão isotérmica e a etapa adiabática^[64; 67; 70; 72]. A fase isotérmica considera que a cavidade está saturada de gás e vapor e, portanto, a pressão no interior da bolha (P_i), admitindo que a mistura de vapor e gás se comporta como um gás ideal, é dada pela Equação 10.

$$P_i = \left(P_o + \frac{2\sigma}{R_o} \right) \left(\frac{R_o}{R} \right)^3 \quad (\text{Eq. 10})$$

onde P_o é a pressão inicial e R_o é raio inicial. A fase adiabática inicia quando R é igual ao raio máximo alcançado pela bolha. Isso indica que a pressão dentro da bolha é igual à pressão antes do colapso (P_{min}). Com isso a pressão dentro da cavidade em qualquer instante durante o colapso adiabático pode ser estimada através da Equação 11.

$$P_i = P_{min} \left(\frac{R_{max}}{R} \right)^{3\gamma} \quad (\text{Eq. 11})$$

A temperatura e a pressão máximas que podem ser alcançadas no momento do colapso das bolhas transientes são previstas por soluções aproximadas da Equação 09 e são apresentadas abaixo^[64; 67; 68; 71].

$$T_{max} = T_o \left[\frac{R_o}{R_{min}} \right]^{3\gamma-1} \quad (\text{Eq. 12})$$

$$P_{max} = P \left[\frac{P_m(\gamma-1)}{P} \right]^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (\text{Eq. 13})$$

onde T_o é a temperatura do bulk da solução, R_{min} é o raio da bolha no colapso, $P = P_v + P_{go}$ e $P_m = P_h + P_a$ é o pico de pressão no momento do colapso da bolha transiente.

O tamanho de uma bolha de cavitação depende da densidade do líquido, da frequência aplicada, da pressão hidrodinâmica e da pressão acústica, e pode ser expresso pela Equação 14.

$$R_{max} = \frac{4}{3\omega_a} (P_A - P_h) \left[\frac{2}{\rho P_A} \right]^{0,5} \quad (\text{Eq. 14})$$

onde ω_a é a frequência acústica. A razão entre o raio máximo e mínimo da bolha pode ser obtido através da Equação 15.

$$\frac{R_o}{R_{max}} \approx \left[\frac{P}{P_m(\gamma-1)} \right]^{\frac{1}{3(\gamma-1)}} \quad (\text{Eq. 15})$$

O raio máximo da bolha está relacionado com o tempo de colapso através da expressão 16^[64; 67; 68; 70]:

$$\tau = 0,915 R_{max} \left[\frac{\rho}{P_m} \right] \left(1 + \frac{P}{P_m} \right) \quad (\text{Eq.16})$$

A energia que é requerida para aumentar a população de bolhas em solução pode ser estimada pela Equação 17^[64; 68; 70]:

$$E = \frac{4}{3} \pi R_{max}^3 P_m N \quad (\text{Eq. 17})$$

onde N é o número de bolhas em solução. A Equação 17 indica que o número de bolhas aumentará linearmente com o aumento da intensidade.

3.5.3 Tipos de sistemas irradiados pelo ultrassom

Os efeitos químicos provocados no meio pela irradiação do ultrassom dependem da constituição do sistema trabalhado. O sistema pode ser formado por líquidos puros, por misturas heterogêneas líquido-líquido e líquido-sólido^[64; 65; 67; 70].

O sistema formado por líquidos puros segue uma dinâmica de reação que pode ser dividido em três diferentes regiões ou zonas, como mostrado na Figura 09. A região 1 é o interior da bolha de cavitação^[66; 67; 68]. Nela, verifica-se que durante o crescimento da bolha de cavitação, moléculas do líquido podem entrar nas cavidades e, no momento do colapso, reações induzidas pela energia liberada podem ser iniciadas com a ativação e/ou sonólise das espécies presentes na fase gasosa. As espécies químicas geradas nessa fase podem reagir com outras espécies da mesma fase, bem como, com as espécies químicas que se encontram na região 2, a interface gás-líquido ou ainda, com aquelas que estão presentes no líquido em temperatura ambiente, região 3.

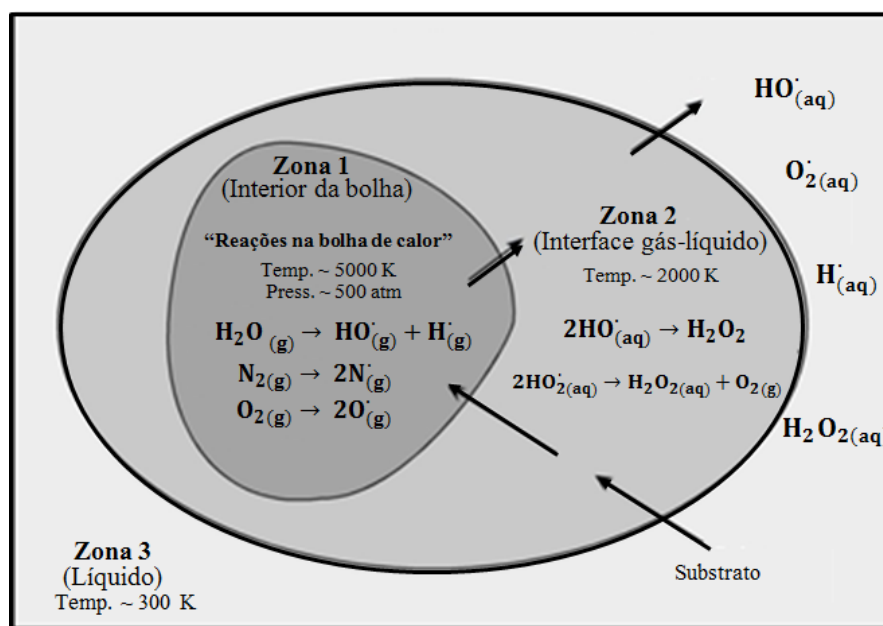


Figura 09 - Regiões reacionais de sistemas de líquidos puros irradiados por ultrassom.

Adaptado das referências [67; 68].

Essas reações devem levar à formação de espécies químicas mais estáveis do que aquelas formadas na sonólise das moléculas na fase gasosa. Na Figura 09 ainda é possível verificar que as espécies químicas formadas dependem também do tipo de gás dissolvido no líquido.

Considerando a irradiação ultrassônica acontecendo na água, é possível observar que a sonólise leva à formação de radicais H^\bullet e HO^\bullet , gerada pela quebra homolítica de ligações O–H das moléculas de água^[64; 65; 66; 67; 68; 73]. Os radicais formados podem interagir para produzir água ou sofrerem arranjos para formar outras espécies como, por exemplo, o hidrogênio (H_2) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), como mostrado na Figura 09.

A magnitude das reações em cada região apresentada na Figura 09 depende das condições ultrassônicas, tais como, frequência, intensidade e amplitude das ondas, bem como, das características do sistema reacional, como pressão de vapor do solvente, presença e natureza dos gases dissolvidos, presença de partículas sólidas, temperatura do sistema e solvente^{[[64; 65; 66; 67; 68; 73]}. Todas essas variáveis influenciam significativamente no fenômeno da cavitação acústica e nas temperaturas geradas no colapso.

Nos sistemas heterogêneos líquido-líquido, a irradiação de ultrassom no meio formado por dois líquidos imiscíveis é capaz de gerar emulsificações^[67; 74; 75]. Quando as finas emulsificações são formadas, a área superficial disponível para reação nas duas fases aumenta significativamente, favorecendo, portanto, o aumento na taxa de reação na interface das fases. Já nos sistemas heterogêneos líquido-sólido, as partículas sólidas estão dispersas no líquido e, quando o ultrassom é irradiado nesse meio, efeitos mecânicos de grande importância como transferência de massa, ativação da superfície sólida e melhor dispersão do material particulado, são prontamente observados^[64; 65; 66; 67; 68; 76; 77; 78]. Além disso, as partículas contribuem para a diminuição da força de coesão

do líquido, contribuindo, dessa maneira, para o aumento da quantidade do solvente disponível para encher as bolhas de cavitação.

3.5.4 Equipamentos de ultrassom

Os equipamentos utilizados em sínteses sonoquímicas são basicamente de dois tipos: as sondas e os banhos ultrassônicos mostrados na Figura 10. Esses aparelhos possuem como fonte de energia ultrassônica, uma cerâmica piezoelétrica, que se encontra entre duas chapas metálicas, formando um transdutor piezoelétrico planar. Na sonda ultrassônica, o transdutor se encontra na extremidade superior do corpo da mesma^[64; 66; 67; 78]. Já no banho ultrassônico, os transdutores estão localizados no fundo da cuba do aparelho^[64; 66; 67; 78], como sinalizado na Figura 10.

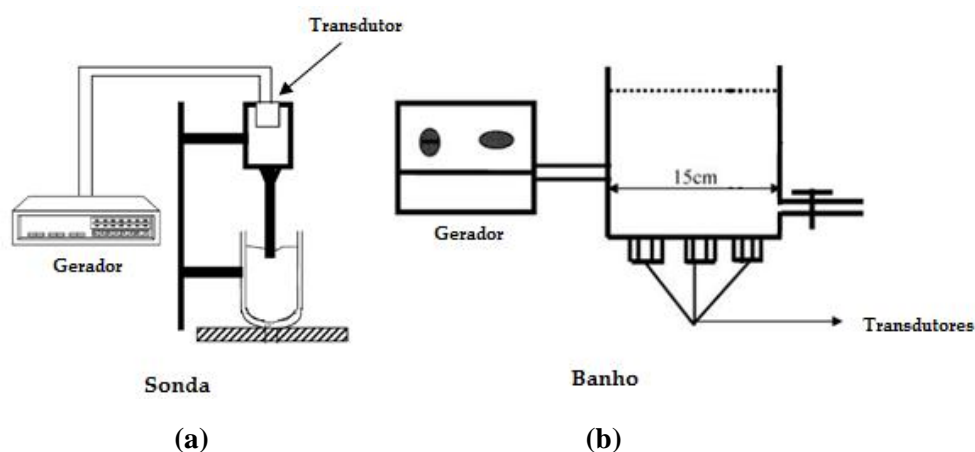


Figura 10 - Representação esquemática de uma sonda (a) e um banho (b) ultrassônico.

Adaptado da referência[77].

Cada aparelho trabalha em uma frequência fixa que depende da espessura invariável do transdutor. A frequência do sinal máximo é dada pela Equação 18^[61,63,64,74].

$$f = \frac{c}{2e} \quad (\text{Eq. 18})$$

onde c é a velocidade do som na água e e é a espessura do transdutor. Outros tipos de sistemas, como, por exemplo, reatores ultrassônicos, têm sido desenvolvidos para aumentar a eficiência da síntese.

4. EXPERIMENTAL

4.1 PROCEDIMENTO

4.1.1 Reagentes

O pirrol (Aldrich) foi destilado, através de um processo simples, antes de ser usado. Já o pentóxido de vanádio cristalino (Aldrich) e o 2,2-bitiofeno (Aldrich) foram utilizados sem nenhum tratamento prévio.

4.1.2 Síntese de nanocompósitos de V_2O_5 /PPy

Seis amostras de materiais compostos de pentóxido de vanádio e polipirrol foram sintetizadas. Volumes de 50, 100, 250, 500, 1000 e 1800 microlitros de pirrol foram utilizados, os quais correspondem 0,72, 1,44, 3,60, 7,20, 14,40 e 26,00 mmols, respectivamente.

Para a amostra 01, inicialmente mediu-se 0,5 g de c- V_2O_5 , com auxílio de uma balança analítica. Depois, os 0,5 g (2,75 mmol) de c- V_2O_5 foram introduzidos em um erlenmeyer de 50 mL. Ao sistema (erlenmeyer + c- V_2O_5) acrescentou-se 50 mL de água ultrapura obtida através do sistema purificador de água GEHAKA, com condutividade da água igual a 0,05 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Em seguida, com o auxílio de uma micropipeta, foram adicionados 50 μL de pirrol destilado ao sistema (erlenmeyer + c- V_2O_5 + 50 mL de água ultrapura). Depois, o sistema foi submetido ao tratamento ultrassônico, utilizando a sonda Sonics Vibra Cell de 20 kHz, por 6 horas, sendo que

a cada 20 minutos o tratamento era interrompido para a realização do resfriamento do sistema.

O procedimento descrito acima foi repetido para as amostras 02, 03, 04, 05 e 06, utilizado os volumes de 100, 250, 500, 1000 e 1800 microlitros de pirrol, respectivamente. Os produtos, de cor verde escuro, foram isolados por centrifugação e, em seguida, lavados com álcool etílico várias vezes para remover os monômeros que não reagiram. As amostras lavadas foram secas através de liofilização com o Liofilizador K₂O₂ (LIOTIP).

4.1.3 Síntese de nanocompósitos de V₂O₅/PTh

Seis amostras de nanocompósitos de pentóxido de vanádio/politiofeno foram sintetizadas. Massas de 0,060, 0,12, 0,30, 0,60, 1,20 e 2,16 g de 2,2-bitiofeno foram utilizados, as quais correspondem 0,72, 1,44, 3,60, 7,20, 14,40 e 26,00 mmols, respectivamente.

Para a amostra 07, composta por 0,060 mmol de 2,2-bitiofeno, inicialmente mediu-se 0,5 g de c-V₂O₅, com auxílio de uma balança analítica. Depois, os 0,5 g de c-V₂O₅ foram introduzidos em um erlenmeyer de 50 mL. Ao sistema (erlenmeyer + c-V₂O₅) acrescentou-se 0,060 g de 2,2-bitiofeno. Em seguida adicionou-se 50 mL de água ultrapura ao sistema obtida através do sistema purificador de água GEHAKA, com condutividade da água igual a 0,05 µS.cm⁻¹. Depois, o sistema (erlenmeyer + c-V₂O₅ + 2,2-bitiofeno + 50 mL de água ultrapura) foi submetido ao tratamento ultrassônico, a sonda Sonics Vibra Cell de 20 kHz, por 6 horas, sendo que a cada 20 minutos o tratamento era interrompido para a realização do resfriamento do sistema.

O procedimento descrito acima foi repetido para as amostras 08, 09, 10, 11 e 12, utilizando as massas de 0,12, 0,30, 0,60, 1,20 e 2,16 g de 2,2-bitiofeno, respectivamente. Os produtos foram isolados por centrifugação e, em seguida, lavados com álcool etílico várias vezes para remover os monômeros que não reagiram. As amostras lavadas foram secas através de liofilização com o Liofilizador K₂O₂ (LIOTIP).

5.0 CARACTERIZAÇÕES

Os materiais nanocompósitos híbrido constituídos de V₂O₅/PPy e V₂O₅/PTh foram caracterizados utilizando as seguintes técnicas:

5.1 Difração de Raios X - DRX

Estudos de difração de raios X foram realizados através do método de pó, usando um Difratorômetro Rigatu Miniflex com radiação Cu K α (1,5406 Å) 30 kV e velocidade de varredura de 0,01 deg.min⁻¹.

A técnica de difração é adequada para a determinação da estrutura de um material e, no caso dos materiais lamelares, como é o do c-V₂O₅, a distância interlamelar pode ser monitorada com o uso dessa técnica. O espaçamento interlamelar foi avaliado utilizando-se a lei de Bragg:

$$2d_{001} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{Eq. 19})$$

em que d_{001} é a distância interlamelar, n é um número inteiro que corresponde à ordem de reflexão e λ é o comprimento de onda do raios X usado durante a medida. Além da determinação da distância interlamelar, os dados obtidos no difratograma de raios X foram usados para calcular o tamanho dos cristalitos, através da equação de Scherrer:

$$L_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{Eq. 20})$$

em que L_{hkl} é chamado por Kanatzidis^[79] de comprimento de coerência, ou tamanho de cristalitos. O termo β é a largura do pico à meia altura, o ângulo θ medido em radianos e o termo 0,9 é o valor da constante de Scherrer.

5.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

Espectros de infravermelho com transformada de Fourier dos nanocompósitos, sob a forma de pastilhas composta com KBr, foram obtidos usando um espectrômetro de FTIR Perkin-Elmer-100. A região de 400-4000 cm^{-1} foi utilizada para a realização das medidas.

A espectroscopia de infravermelho é baseada na excitação de uma molécula com radiação eletromagnética de comprimento de onda na faixa do infravermelho, que provoca transições vibracionais (estiramentos das ligações) na mesma. Os modos vibracionais são característicos de uma determinada molécula. Então, a espectroscopia na região do infravermelho auxilia na identificação da espécie estudada, quando a mesma é sensível à essa radiação.

5.3 Análise Elementar

Análise elementar para medidas de porcentagens de massa de C, N, H e S foi feita usando um analisador Perkin-Elmer-2400 série II.

A técnica de análise elementar é utilizada para inferir a composição dos materiais produzidos. As amostras que contém nitrogênio, carbono, hidrogênio e enxofre são aquecidas até 900 °C sob atmosfera de oxigênio e uma mistura de dióxido de carbono, monóxido de carbono, água, nitrogênio, óxidos de nitrogênio e enxofre é produzida. A mistura obtida é analisada por um série de detectores que quantifica a porcentagem em massa de hidrogênio, carbono, nitrogênio e enxofre.

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura JEOL FIELD EMISSION, modelo JSM 7401F, no serviço da central analítica da Universidade Estadual de São Paulo-USP.

O procedimento de preparação das amostras para a realização das imagens foi o que se segue: 1 mL de amostras líquidas dos nanocompósitos foram diluídas acrescentando-se 9 mL de água ultrapura. A mistura foi submetida ao tratamento ultrassônico durante 3 minutos para homogeneizar o produto final. Em seguida, uma gota da mistura diluída foi colocada no porta amostra. As amostras preparadas foram secas à vácuo durante um dia e depois submetidas a um banho de ouro com o intuito de melhorar a condutividade dos nanocompósitos e, assim, obter melhores imagens. No interior do equipamento as amostras foram incididas por um feixe de elétrons com tensão de 7 Kv. Imagens com aumentos de 5 000, 10 000, 20 000, 50 000 e 100 000 vezes foram obtidas.

5.5 Análises térmicas TGA e DTA

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada com o sistema simultâneo TG/DTA da Shimadzu, modelo TGA-60H (Laboratório do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada (PGQA) da UNEB). A fim de monitorar o comportamento térmico, os materiais sintetizados foram submetidos a uma curva de aquecimento controlada até 800 °C com taxa de aquecimento de 10 °C.m⁻¹, em fluxo de nitrogênio.

6.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo investigado na presente dissertação está relacionado à reação de intercalação de monômeros de pirrol e 2,2-bitiofeno no interior das lamelas do $c\text{-V}_2\text{O}_5$ com posterior polimerização oxidativa via tratamento ultrassônico. A reação de interesse é mostrada na Figura 11.

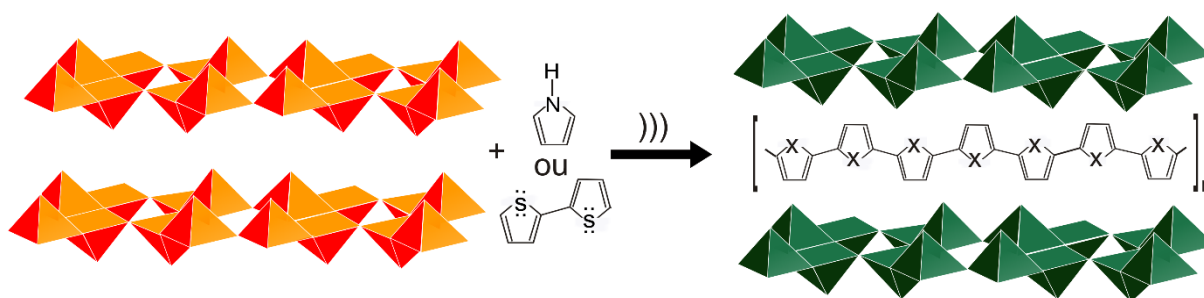


Figura 11 - Reação de intercalação oxidativa de monômeros de pirrol e 2,2-bitiofeno.

A cinética desta reação, para os métodos convencionais, como é o caso do sol-gel, é muito lenta e, por isso, um longo tempo de síntese é requerido^[71]. De acordo com Suslick e Price (1999), a utilização de ondas ultrassônicas em reações de intercalação pode aumentar a velocidade do processo em até 200 vezes^[80]. Esse aumento, tão significativo, ocorre porque durante a irradiação no meio reacional sólido-líquido, tanto as moléculas do líquido quanto as partículas sólidas são aceleradas à altíssimas velocidades (≈ 730 m/s), o que acaba provocando inúmeras colisões que viabilizam a inserção da espécie hospedeira no interior das lamelas^[81]. Durante as colisões, processos como transporte de massa, fragmentações e mudanças na morfologia do material particulado estão ocorrendo de forma turbulenta^[80; 81]. Os dois primeiros efeitos seriam, portanto, os responsáveis pelo aumento da velocidade de intercalação, uma vez que, com a fragmentação, um número maior de partículas de pequeno

tamanhos pode ser obtido, favorecendo com isso, um transporte mais eficiente do material convidado.

Porém, para o pentóxido de vanádio, acredita-se que ocorra uma dissolução da estrutura cristalina em virtude do tratamento ultrassônico. Nesse processo, imagina-se que a rede do V_2O_5 se reorganiza à medida em que ocorre a oxidação do componente orgânico e sua posterior polimerização (mais detalhe será discutido na seção 7.3).

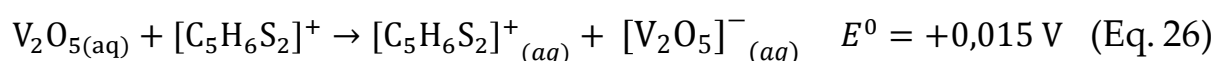
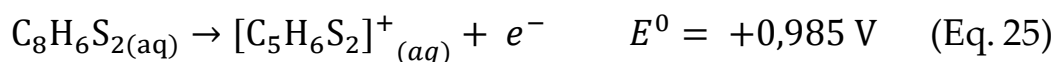
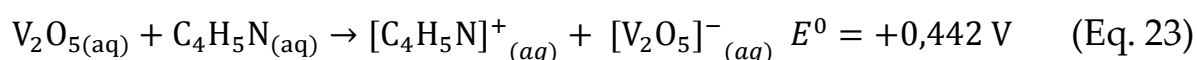
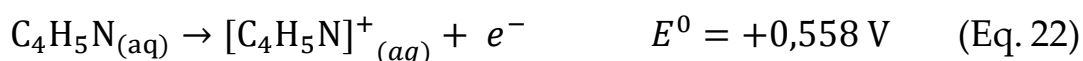
Durante a aplicação do ultrassom no meio reacional contendo $c-V_2O_5$, monômeros e água, um indicativo de que a reação de formação dos nanocompósitos pode estar ocorrendo é a mudança de coloração observada no sistema após alguns minutos sob tratamento ultrassônico, como indicado na Figura 11. A cor do meio reacional passa de amarelo-alaranjado para verde, devido a redução dos sítios de vanádio (V) para vanádio(IV)^[60;82]. Para os nanocompósitos à base de pirrol, a mudança de cor acontece nos primeiros 10 minutos de aplicação do ultrassom, enquanto que, para o 2,2-bitiofeno a transformação se dá após 80 minutos. Essa diferença de tempo de formação dos nanohíbridos está provavelmente relacionada com a facilidade de os monômeros orgânicos serem oxidados pelo pentóxido de vanádio em meio aquoso. A Tabela 02 apresenta os potenciais de redução dos monômeros^[83] e do pentóxido^[36] de vanádio com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH).

Tabela 02 - Potencial de redução

Reagentes	Potencial de redução (V)
V_2O_5	+ 1,00
Pirrol*	- 0,558
Tiofeno*	-1,358
2,2-bitiofeno*	-0,958

* Potenciais medidos a partir do eletrodo de calomelano saturado (SCE) e convertidos para o EPH através da relação: Potencial do monômero no SCE - 0,242 V = Potencial do monômero no EPH.

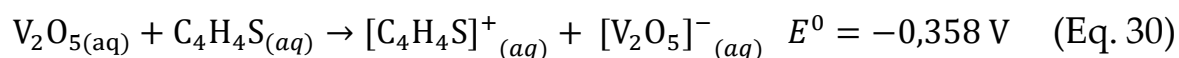
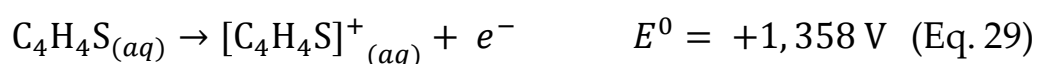
Como pode ser visto na Tabela 02, o potencial de redução do pirrol é menos negativo do que o potencial de redução do 2,2-bitiofeno. Esse resultado pode ser melhor avaliado verificando o potencial padrão do processo de oxidação dos monômeros de pirrol e 2,2-bitiofeno pelo pentóxido de vanádio. As Equações de 21 a 26, nas quais a redução do pentóxido de vanádio é representado de forma simples como $[V_2O_5]^-$, indicam que o potencial padrão obtido durante a oxidação do pirrol é maior do que aquele do 2,2-bitiofeno. Uma vez que, a variação da energia de Gibbs padrão para uma reação redox é diretamente proporcional ao negativo do potencial (Equação 27) ^[84], pode se verificar que o valor de ΔG^0 para oxidação do pirrol é quase 30 vezes mais negativo do que aquele para o 2,2-bitiofeno. Em outras palavras, a oxidação do pirrol pelo pentóxido de vanádio é termodinamicamente mais favorável. Por isso, que um tempo menor é requerido para a mudança de cor do sistema quando se trata do pirrol quando comparado com o 2,2-bitiofeno.



$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (\text{Eq. 27})$$

A Tabela 03 também mostra o potencial de redução do tiofeno. Acoplando as equações de redução do pentóxido de vanádio e oxidação do tiofeno, Equações 28 e

29, é possível verificar que o potencial padrão do processo é negativo, como pode ser visto na Equação 30, que representa a reação redox global. O valor de ΔG^0 para essa reação é positivo, ou seja, o pentóxido de vanádio não é um oxidante forte o suficiente para promover a oxidação dos monômeros de tiofeno e, portanto, a reação de polimerização não ocorre. É por isso, que o 2,2-bitiofeno é empregado no lugar do tiofeno.



Estudos têm mostrado que o menor potencial de redução do 2,2-bitiofeno, quando comparado com o do tiofeno, é fruto do aumento do sistema π -conjugado à medida em que o comprimento da cadeia cresce^[85]. Essa tendência também observada em outros monômeros, como por exemplo, o pirrol.

Todos os produtos finais da síntese de $c\text{-V}_2\text{O}_5$ + pirrol e $c\text{-V}_2\text{O}_5$ + 2,2-bitiofeno tratados sonoquimicamente foram estudados e os resultados obtidos são discutidos a seguir.

6.1 Nanocompósitos de V_2O_5/PPy

As reações de intercalação podem ser acompanhadas através do aumento da distância basal do material lamelar, para isso utiliza-se a lei de Bragg. A Figura 12 apresenta os difratogramas de raios X obtidos do $c-V_2O_5$ ortorrômbico e das amostras híbridas compostas com pentóxido de vanádio e pirrol. O difratograma (a) mostra os picos característicos do material precursor tendo em destaque o pico 001 referente à distância lamelar; os difratogramas de (b) a (e) apresentam os picos do nanocompósito com 0,72, 1,44, 3,60, 7,20, 14,40 e 26,00 mmol de pirrol, respectivamente.

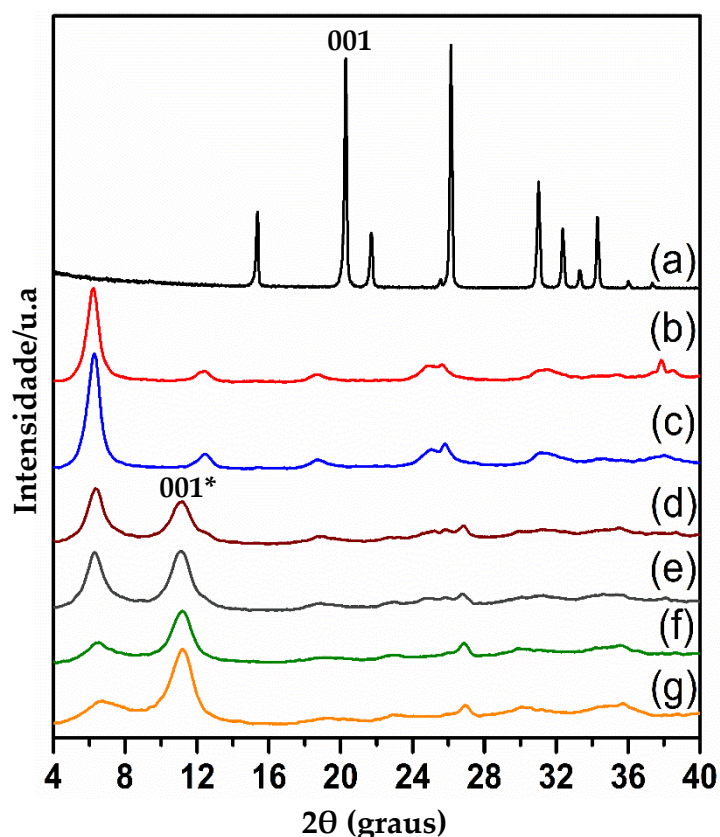


Figura 12 - Difratograma de raios X do $c-V_2O_5$ (a) das amostras de V_2O_5/PPy com (b) 0,72, (c) 1,44 (d) 3,60, (e) 7,20, (f) 14,40 e (g) 26,00 mmols de pirrol.

A reação de intercalação é confirmada, como mostrado na Figura 12, observando o deslocamento do pico 001 para ângulos menores nos materiais híbridos.

O pico do c-V₂O₅ inicialmente localizado em $2\theta = 20,3^\circ$ (4,37 Å) move-se para ângulos iguais a $2\theta = 6,21^\circ, 6,31^\circ, 6,33^\circ, 6,21^\circ, 6,31^\circ, 6,33^\circ$ nas amostras V₂O₅/PPy 0,72, 1,44, 3,60, 7,20, 14,40 e 26,00 mmol, respectivamente. A medida da distância interlamelar e a variação da mesma, provocada pela inserção dos monômeros de pirrol, é calculada através da lei de Bragg. A Tabela 03 apresenta os valores de $d(\text{Å})$ e $\Delta d(\text{Å})$. Os valores de distância encontrados sugerem a formação de uma monocamada de polipirrol acomodada na estrutura interlamelar do óxido. Esses resultados estão de acordo com aqueles obtidos via método sol-gel^[24; 60; 86].

Tabela 03 - Distância e expansão lamelar dos nanocompósitos de V₂O₅/PPy

Picos	c-V ₂ O ₅	V ₂ O ₅ /PPy (0,72 mmol)	V ₂ O ₅ /PPy (1,44 mmol)	V ₂ O ₅ /PPy (3,60 mmol)	V ₂ O ₅ /PPy (7,20 mmol)	V ₂ O ₅ /PPy (14,40 mmol)	V ₂ O ₅ /PPy (26,00 mmol)
2θ (001)	20,3°	6,17°	6,20°	6,32°	6,30°	6,47°	6,76°
d(Å)	4,37	14,30	14,23	13,97	14,01	13,63	13,06
Δd(Å)	-	11,5	11,34	11,14	11,27	10,89	10,15

Como pode ainda ser visto na Tabela 03, as distâncias interlamelares dos nanocompósitos de V₂O₅/PPy, de um modo geral, diminuem com o aumento da quantidade de monômeros de pirrol. Tal comportamento difere completamente daquele descrito para os híbridos de xerogel de V₂O₅/PPy obtidos pelo método sol-gel. Nos trabalhos reportados por De e colaboradores^[60], verifica-se o aumento da distância basal com o aumento do número de monômeros de pirrol que passa a substituir moléculas de água localizadas no espaço interlamelar. Porém, para os nanocompósitos obtidos via tratamento ultrassônico, o processo de formação dos mesmos não ocorre com a substituição de moléculas localizadas no espaço basal. O precursor cristalino não contém água intercalada, então acredita-se que aconteça uma reorganização da

estrutura do óxido, que de alguma forma acaba acomodando as espécies monoméricas de maneira diferente daquela descrita para o xerogel de V_2O_5/PPy .

Outro aspecto verificado no difratograma da Figura 12 é o surgimento de um pico, chamado aqui de pico 001*, para os híbridos a partir da quantidade de 3,60 mmols de pirrol. O aparecimento desse pico, que aumenta de intensidade à medida em que a quantidade de pirrol aumenta, está provavelmente relacionado com a formação de nanocompósitos com o espaçamento lamelar menor, como indicado na Tabela 04.

Tabela 04 - Distância interlamelar obtida a partir do pico 001*

Picos	V_2O_5/PPy (3,60 mmol)	V_2O_5/PPy (7,20 mmol)	V_2O_5/PPy (14,40 mmol)	V_2O_5/PPy (26,00 mmol)
2θ (001*)	11,08°	11,08°	11, 11°	11,13°
d(Å)	7,97	7,97	7,96	7,94

Os difratogramas individuais dos nanocompósitos mostrando as ordens de reflexões dos planos equivalentes ao plano 001, ou seja, os picos 002, 003, 004 e 005, que compõem a estrutura lamelar do óxido são encontrados no Anexo I. A Tabela 05 mostra o valor de distância interlamelar para cada pico. Quando os valores apresentados na Tabela 05 são multiplicados por n (a ordem de reflexão da lei de Bragg) igual a 2, 3, 4 e 5, respectivamente, verifica-se que os resultados são muito próximos daquele referente à distância encontrada para o plano 001, já que esses planos são equivalentes. Entretanto, a diferença obtida nessas medidas faz com os picos e, portanto, os planos equivalentes, não sejam equidistantes. Esse resultado indica que os nanocompósitos de V_2O_5/PPy possui uma estrutura lamelar ligeiramente distorcida. Além disso, a falta de uma maior ordem de reflexão, ou seja, o desaparecimento dos picos 003, 004 e 005 quando se aumenta a quantidade de pirrol sugere a formação de um material final menos ordenado.

Tabela 05 - Valores das distâncias dos planos lamelares equivalentes dos V₂O₅/PPy

Picos	V ₂ O ₅ /PPy (0,72 mmol)	V ₂ O ₅ /PPy (1,44 mmol)	V ₂ O ₅ /PPy (3,60 mmol)	V ₂ O ₅ /PPy (7,20 mmol)	V ₂ O ₅ /PPy (14,40 mmol)	V ₂ O ₅ /PPy (26,00 mmol)
2θ (001)	6,17°	6,20°	6,32°	6,30°	6,47°	6,76°
d(Å)	14,30	14,23	13,97	14,01	13,63	13,06
2θ (002)	12,37°	12,40°	12,51°	-	-	-
d(Å)	7,15	7,13	7,07	-	-	-
2θ (003)	18,66°	18,61°	19,02°	18,90°	19,26°	-
d(Å)	4,75	4,76	4,66	4,69	4,60	-
2θ (004)	24,86°	25,13°	25,82°	25,79°	26,78	26,89°
d(Å)	3,58	3,54	3,44	3,45	3,32	3,31
2θ (005)	31,42°	31,36°	-	-	-	-
d(Å)	2,84	2,85	-	-	-	-

Com os dados de difração de raios X, o comprimento do empilhamento das lamelas, também chamado de comprimento de coerência, que compõem o material híbrido, considerando a direção basal ou interlamelar, pode ser medidos através da equação Scherrer. A Tabela 06 apresenta o valores obtidos para os materiais à base de pirrol. A Tabela 06 aponta para a diminuição do tamanho médio dos cristalitos híbridos à medida em que a quantidade pirrol aumenta. Como indicativo da

diminuição do tamanho dos cristalitos observa-se a diminuição da intensidade e o aumento da largura do pico 001 (ver Figura 12). Isso significa que o aumento da quantidade de monômeros de pirrol conduz à formação de uma população de cristalitos com diferentes tamanhos (que diminuem com o acréscimo de monômeros de pirrol), implicando com isso, na diminuição da cristalinidade dos híbridos sintetizados. Esses resultados estão de acordo com aqueles reportados para os nanocompósitos de V_2O_5/PPy obtidos via rota sol-gel e mecânico-química^[54; 57; 86; 87].

Tabela 06 - Tamanhos dos cristalitos dos nanocompósitos de V_2O_5/PPy

V_2O_5/PPy (mmol)	Tamanho (nm)
0,72	10,11
1,44	9,49
3,60	8,41
7,20	8,44
14,40	7,40
26,00	5,38

A partir dos resultados mostrados na Tabela 06 obtém-se o número de lamelas que compõem os híbridos, estimado dividindo o tamanho de cristalitos pela distância interlamelar (ver Tabela 03). A Tabela 07 apresenta os valores calculados, destacando o fato da diminuição da regularidade de empilhamento das lamelas como resultado do aumento da quantidade de pirrol. É por isso, que alguns planos, por exemplo, 003, 004 e 005, equivalentes ao plano 001, deixam de existir à medida em que aumenta-se o conteúdo de pirrol no nanocompósito.

Tabela 07 - Número estimado de lamelas para os nanocompósitos de V₂O₅/PPy

V ₂ O ₅ /PPy (mmol)	Número de lamelas (nm)
0,72	6,38
1,44	6,00
3,60	5,42
7,20	5,40
14,40	5,88
26,00	3,70

Assim, a partir dos dados de difração de raios X verificar-se uma completa modificação na estrutura cristalina do c-V₂O₅ após o tratamento ultrassônico na presença dos monômeros de pirrol, com uma notável diminuição do ordenamento cristalino à medida em que a quantidade de monômeros de pirrol é acrescida. As alterações observadas podem estar relacionadas à formação dos nanocompósitos, obtida através processo de intercalação e concomitante polimerização do monômeros.

A interação entre o polímero e o óxido de vanádio pode ser analisada através de dados de infravermelho. Na Figura 13 é mostrado o espectro de FTIR do c-V₂O₅ e das amostras híbridas de V₂O₅/PPy. As bandas apresentadas para essas amostras estão dentro da faixa esperada para as vibrações da ligação V–O (entre 400-1100 cm⁻¹) e, também observa-se o aparecimento de bandas relacionadas às ligações do polímero (1050-1550 cm⁻¹), porém, de baixa intensidade.

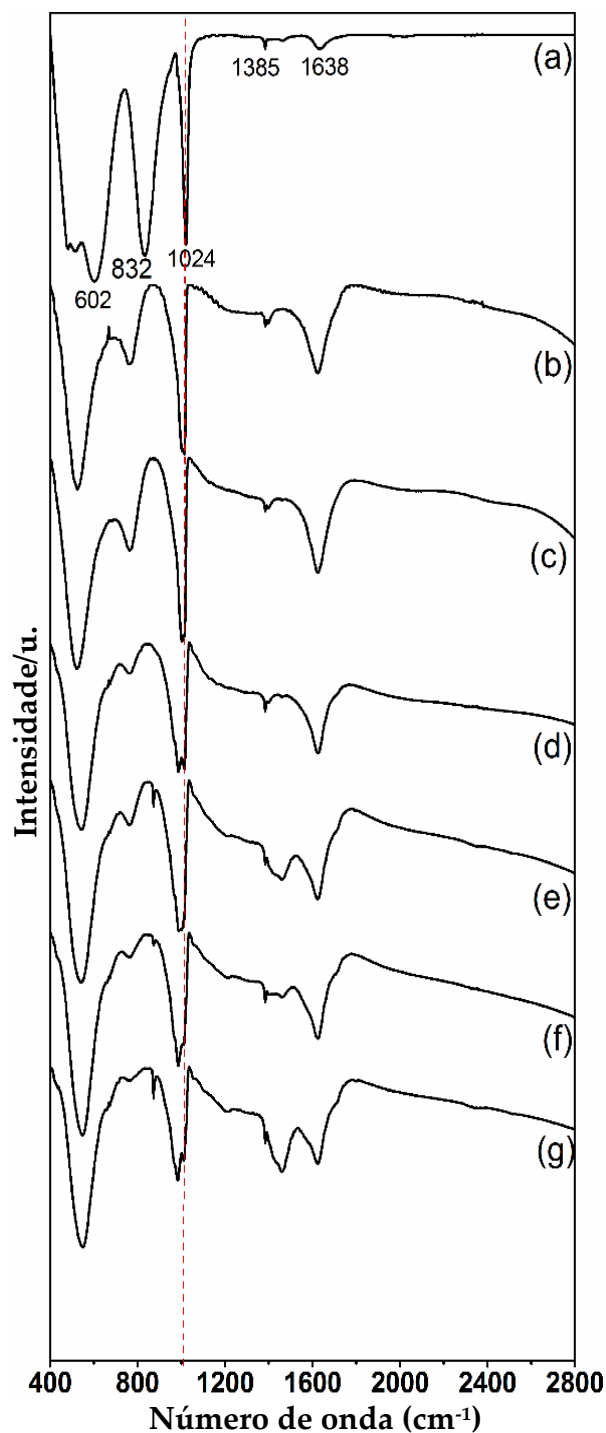


Figura 13 - Espectros de FTIR de (a) $c\text{-V}_2\text{O}_5$, (b) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PPy}$ (0,72 mmol), (c) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PPy}$ (1,44 mmol), (d) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PPy}$ (3,60 mmol), (e) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PPy}$ (7,20 mmol), (f) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PPy}$ (14,40 mmol) e (g) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PPy}$ (26,00 mmol).

A Figura 13 evidencia a diferença do perfil dos espectros de FTIR dos materiais híbridos quando comparado com o do $c\text{-V}_2\text{O}_5$. As bandas de absorção padrão do $c\text{-V}_2\text{O}_5$

V₂O₅ recebem as seguintes atribuições: o estiramento da vanadila (V=O) em 1024 cm⁻¹, o estiramento assimétrico da ligação V–O–V em 831 cm⁻¹, o estiramento simétrico da ligação V–O–V em 600 cm⁻¹ e o estiramento angular da ligação V–O–V em 485 e 517 cm⁻¹[56]. Os números de onda referentes às vibrações encontradas nos híbridos sintetizados são mostrados na Tabela 08.

Tabela 08 - Bandas de absorção dos nanocompósitos de V₂O₅/PPy

Bandas	c-V₂O₅	V₂O₅/PPy (0.72 mmol)	V₂O₅/PPy (1.44 mmol)	V₂O₅/PPy (3.60 mmol)	V₂O₅/PPy (7.20 mmol)	V₂O₅/PPy (14.40 mmol)	V₂O₅/PPy (26.00 mmol)
V=O (cm⁻¹)	1024	1009	1005	997	994	988	986
vas V-O-V (cm⁻¹)	831	758	758	757	762	762	762
vs V-O-V (cm⁻¹)	602	524	523	537	542	548	548
δ V-O-V (cm⁻¹)	485 517						

Através da análise da Tabela 08 verifica-se que os estiramentos das ligações V=O e V-O-V estão deslocados para números de ondas menores nos nanocompósitos de V₂O₅/PPy (ver também a Figura 13). Essas mudanças podem ocorrer devido à dois fatores. O primeiro estaria relacionado às interações de hidrogênio entre o hidrogênio do polipirrol e o oxigênio duplamente ligado ao vanádio das lamelas do óxido, sugerindo a presença de unidades do tipo V=O...H, como mostrado na Figura 14^[56; 82; 88]. Esta nova ligação formada é capaz de promover um deslocamento na posição do íon vanádio em direção ao plano basal VO₄, como representado na Figura 13.

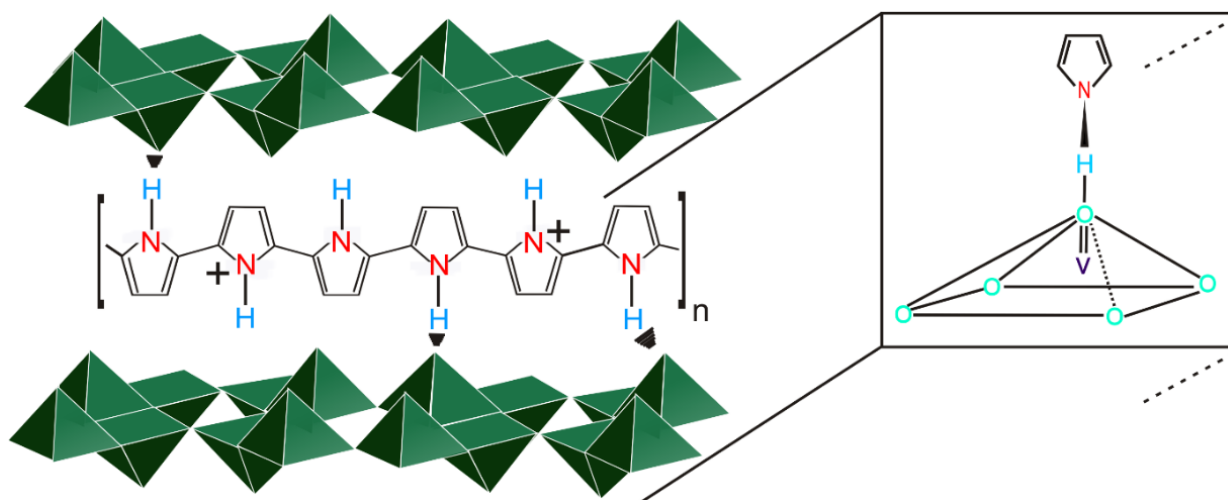


Figura 14 - Representação esquemática da interação entre PPy e o V_2O_5 .

Adaptado da referência [89].

O segundo fator para o deslocamento das ligações $V=O$ e $V-O-V$ é a maior quantidade de centros de íons vanádio (IV) nos híbridos produzidos, que intensifica a força da ligação $V-O-V$, aumentando com isso, o comprimento da ligação $V=O$ ^[56; 90]. A Figura 13 juntamente com a Tabela 08 ainda revelam que as bandas referentes às vibrações de estiramento simétrico e das deformações angulares da ligação $V-O-V$ se tornam uma única banda nos híbridos.

As bandas de absorção características do polipirrol são apresentadas na Figura 15, um recorte da Figura 13 restringida à região 1050 até 1550 cm^{-1} . As bandas destacadas em 1396 , 1399 e 1402 cm^{-1} são referentes ao estiramento do anel pirrólico. Como pode ser visto, essas banda são muito discretas nos nanocompósitos sintetizados. Já as bandas em 1461 , 1462 e 1487 cm^{-1} são devidas ao estiramento da ligação $C-N$ do polipirrol. Para os nanocompósitos de V_2O_5/PPy ($7,20\text{ mmol}$ de pirrol) e V_2O_5/PPy ($26,00\text{ mmol}$ de pirrol), bandas em 1544 cm^{-1} , de baixíssima intensidade, correspondem ao esqueleto carbônico do polipirrol. Portanto, esses dados confirmam a formação do polipirrol, indicando uma íntima e forte interação dos componentes orgânico e inorgânico nos materiais nanocompósitos.

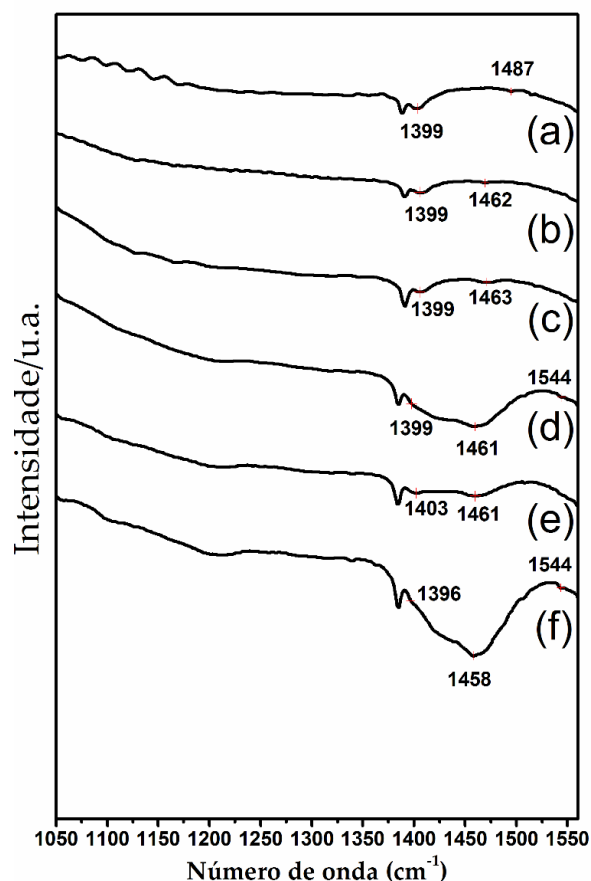


Figura 15 - FTIR dos nanocompósitos de V_2O_5/PPy (a) 0,72 mmol, (b) 1,44 mmol, (c) 3,60 mmol, (d) 7,20 mmol, (e) 14,40 mmol e (f) 26,00 mmol de pirrol.

O comportamento térmico dos materiais nanocompósitos de V_2O_5/PPy foram analisados através da termogravimetria. A Figura 16 mostra as curvas TG para os nanocompósitos de V_2O_5/PPy . A análise das curvas indica que para todos os híbridos, três eventos de perda de massa podem ser destacados. Além dos eventos de perda de massa, um evento de ganho de massa também é observado nas curvas após a decomposição do polímero. Esse ganho de massa pode estar associado com a oxidação de sítios V^{4+} do óxido de vanádio por produtos gerados durante a decomposição do polipirrol.

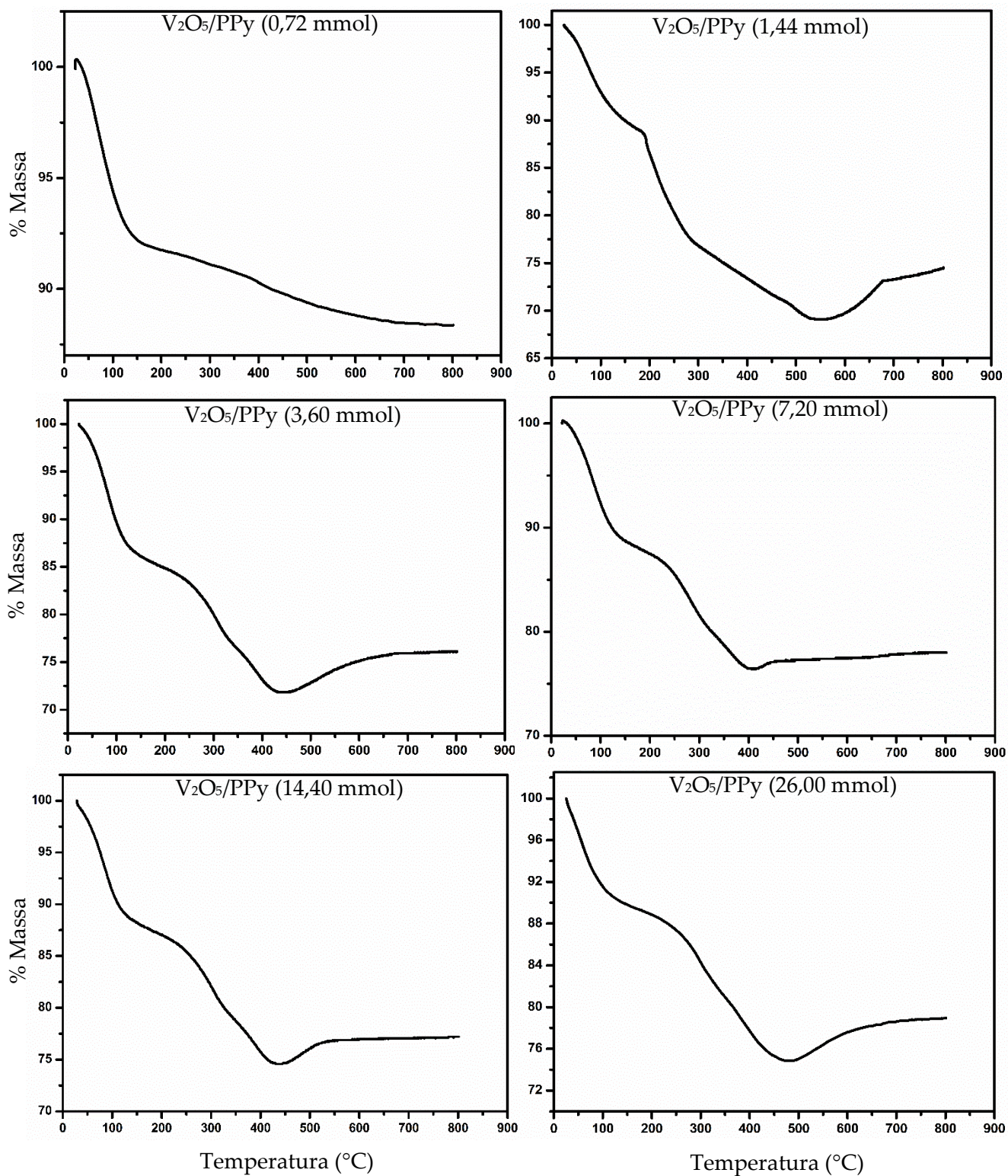


Figura 16 - Curva TG das amostras de V_2O_5/PPy .

O primeiro processo refere-se à perda de água superfície dos nanocompósitos iniciando em 25 °C e finalizando por volta de 200 °C [59; 91]. O segundo evento, começando em torno de 200 °C, é atribuído à perda de água intercalada no interior dos híbridos^[59]. Como a água está confinada no espaço basal do óxido de vanádio, a quantidade de energia requerida para a liberação dessa porção é muito maior e, é por isso, que esse processo ocorre em uma temperatura maior. Após 250 °C, acontece uma perda combinada de água e polipirrol^[56]. A temperatura final, em que toda água intercalada é retirada do material depende da quantidade do material orgânico, diminuindo à medida em que o conteúdo de polipirrol aumenta.

É possível verificar, a partir das curvas TG, que a estabilidade térmica do polipirrol aumenta após o processo de intercalação, aumentando de 250 °C (temperatura do PPy puro)^[92] para aproximadamente 300 °C nos híbridos. Esse aumento está, provavelmente, relacionado às ligações de hidrogênio estabelecidas entre o polipirrol e as redes do óxido de vanádio^[92].

O terceiro evento se refere apenas à decomposição do polipirrol. Esse processo ocorre em torno de 400 °C e diminui a partir desse valor à medida em que a quantidade de polipirrol aumenta. Esse comportamento está coerente com os resultados obtidos através do comprimento de coerência. Ou seja, à medida em que o conteúdo do material orgânico aumenta, os nanocompósitos são formados por um número cada vez menor de lamelas, acarretando com isso, numa propagação de calor mais eficiente. Por isso, a queima do polímero acontece em temperaturas menores. Tabela 09 resume as três etapas de perda de massa, indicando a faixa de temperaturas dos processos destacados que ocorrem durante o tratamento térmico dos nanocompósitos de V₂O₅/PPy.

Tabela 09 - Processos de perda de massa e suas temperaturas nos híbridos de V₂O₅/PPy.

V ₂ O ₅ /PPy (mmol)	Desidratação	Decomposição	
		1ª Etapa (°C)	2ª Etapa (°C)
0,72	25 – 200	200 – 400	400 – 600
1,44	25 – 200	200 – 480	480 – 550
3,60	25 – 200	200 – 370	370 – 440
7,20	25 – 200	200 – 340	340 – 413
14,40	25 – 200	200 – 315	315 – 430
26,00	25 – 200	200 – 314	314 – 480

A porcentagem de átomos de carbono, nitrogênio e hidrogênio que formam os materiais nanocompósitos é mostrada na Tabela 10. Ela indica o aumento da quantidade de polímero à medida em que o conteúdo de pirrol aumenta. Com isso é possível inferir a composição química dos nanocompósitos a partir da seguinte fórmula (PPy)_xV₂O₅, onde os valores de x determina a “quantidade estequiométrica” de polímero intercalado nas lamelas do c-V₂O₅.

Tabela 10 - Composição dos nanocompósitos de V₂O₅/PPy

V ₂ O ₅ /PPy (mmol)	C%	N%	H%	x
0,72	2,58	0,71	1,89	0,04
1,44	2,79	0,81	1,97	0,05
3,60	3,93	1,01	1,51	0,06
7,20	4,79	1,11	1,68	0,08
14,40	6,51	1,79	1,52	0,10
26,00	6,91	1,81	1,59	0,11

A Tabela 11 apresenta os valores calculados para o rendimento do processo de intercalação dos nanocompósitos sintetizados. Os resultados indicam que o rendimento da intercalação diminui muito à medida em que a quantidade de pirrol aumenta. Ou seja, a maior parte dos monômeros de pirrol não são intercalados. Uma maneira de entender esse fato seria admitir que as espécies altamente reativas produzidas no tratamento ultrassônico, como mostrado na Figura 10, degradariam parcialmente o polipirrol. De acordo com Martines *et al.* (1999) a degradação ocorre como consequência do aumento das forças de fricção devido ao rápido movimento das moléculas grandes e com menor mobilidade^[65]. Além disso, durante a sonicação, o aumento da temperatura do sistema permite que algumas moléculas do solvente passem do estado líquido para o estado de vapor e nesse processo moléculas de pirrol também são arrastadas e retiradas do sistema.

Tabela 11 - Rendimento do processo de intercalação dos nanocompósitos de V₂O₅/PPy

V ₂ O ₅ /PPy (mmol)	Eficiência (%)
0,72	44%
1,44	26%
3,60	14%
7,20	8%
14,40	5%
26,00	3%

Ressalta-se também que à medida em que a quantidade de monômeros de pirrol aumenta, o número de espécies vanádio (V) passam a não serem suficientes para oxidar todos os monômeros encontrados no meio reacional. Por exemplo, para os

híbridos de V_2O_5 /PPy com 3,60, 7,20, 14,40, 26,00 mmol de pirrol, as quantidades dos monômeros de 3,60, 7,20, 14,40, 26,00 mmol, em termos de massa, são maiores do que aquela do c- V_2O_5 . Isso por si só, já inviabilizaria a intercalação integral dos monômeros de pirrol e o comportamento esperado seria a incorporação do pentóxido de vanádio na matriz polimérica do polipirrol. Contudo, não é isso que indica os resultados de análise elementar.

A morfologia dos materiais nanocompósitos foi investigada através da técnica de microscopia de varredura - MEV. A Figura 17 apresenta a imagem de MEV do c- V_2O_5 com um aumento de 30 000 vezes.

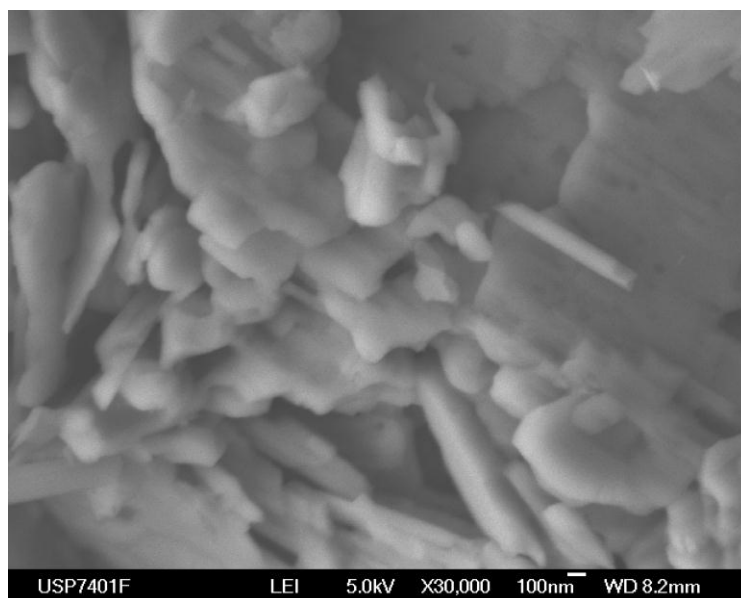


Figura 17 - Microscopia Eletrônica de Varredura de c- V_2O_5 .

A Figura 18 mostra as imagens de MEV dos nanocompósitos híbridos de V_2O_5 /PPy com aumento de 20 000 vezes, para as amostras com 0,72, 1,44, 3,60 mmol de pirrol. As imagens revelam que os materiais sintetizados via tratamento ultrassônico apresentam uma morfologia completamente diferente do c- V_2O_5 . Um aspecto interessante observado nos híbridos é a estrutura fibrilar adquirida em virtude da rota de síntese. Para os híbridos acima citados, as fibras estão, como pode visto muito agregadas.

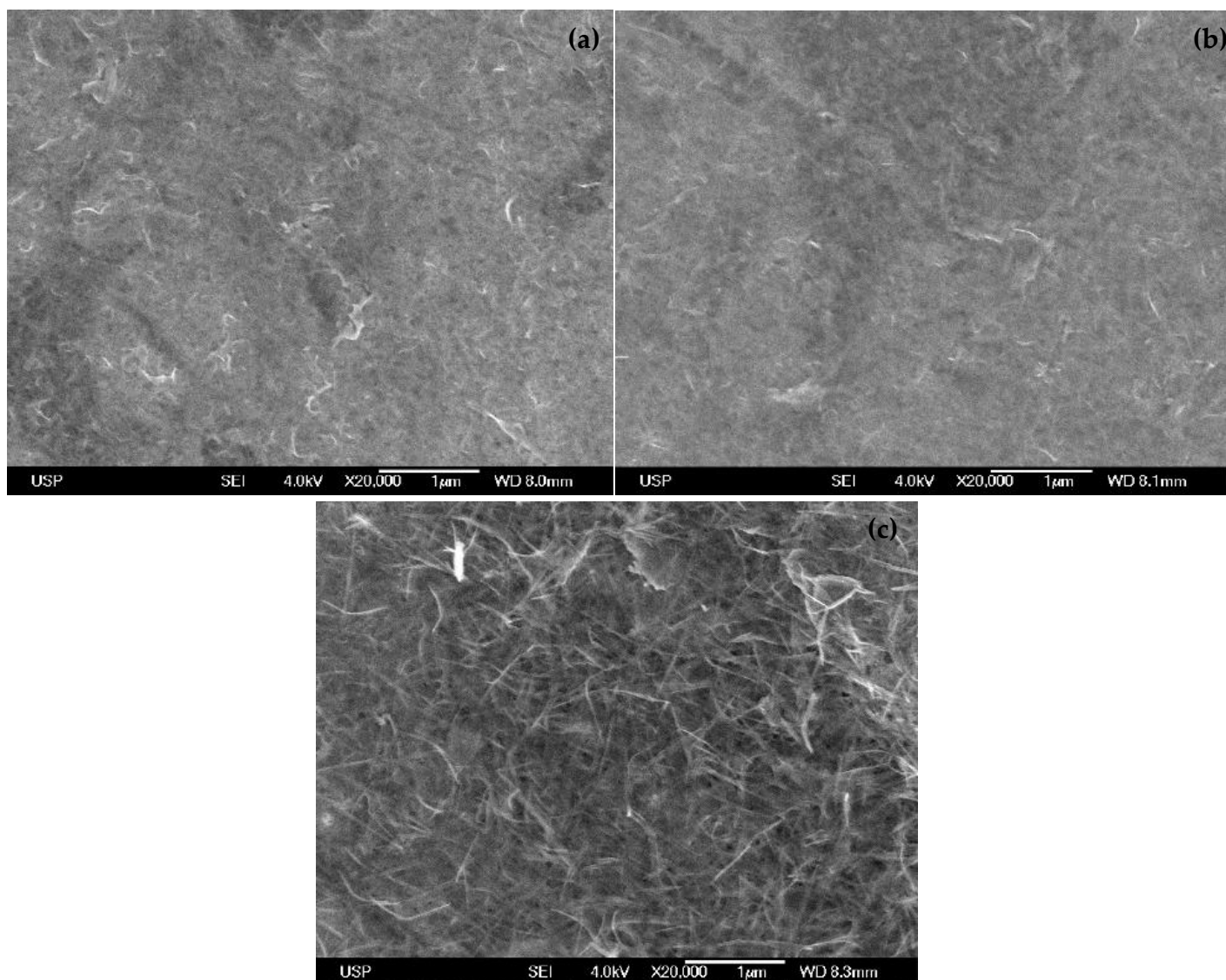


Figura 18 - Imagens de Microscopia eletrônica de Varredura dos nanocompósitos V_2O_5/PPy . (a) V_2O_5/PPy (0,72 mmol), (b) V_2O_5/PPy (1,44 mmol), (c) V_2O_5/PPy (3,60 mmol), para o aumento de 20 000 vezes.

Na Figura 19 são apresentadas as imagens de MEV para os nanocompósitos de V_2O_5/PPy com 7,20, 14,40 e 26,00 mmols de pirrol. A análise das imagens indicam que o aumento do conteúdo de material orgânico provoca um aumento na quantidade de fibras, que se tornam mais individualizados, com consequência da menor regularidade lamelar desses nanocompósitos. Esses resultados apontam para uma maior interação

alcançada entre o polipirrol e o óxido de vanádio à medida em que o número de mols do polipirrol cresce.

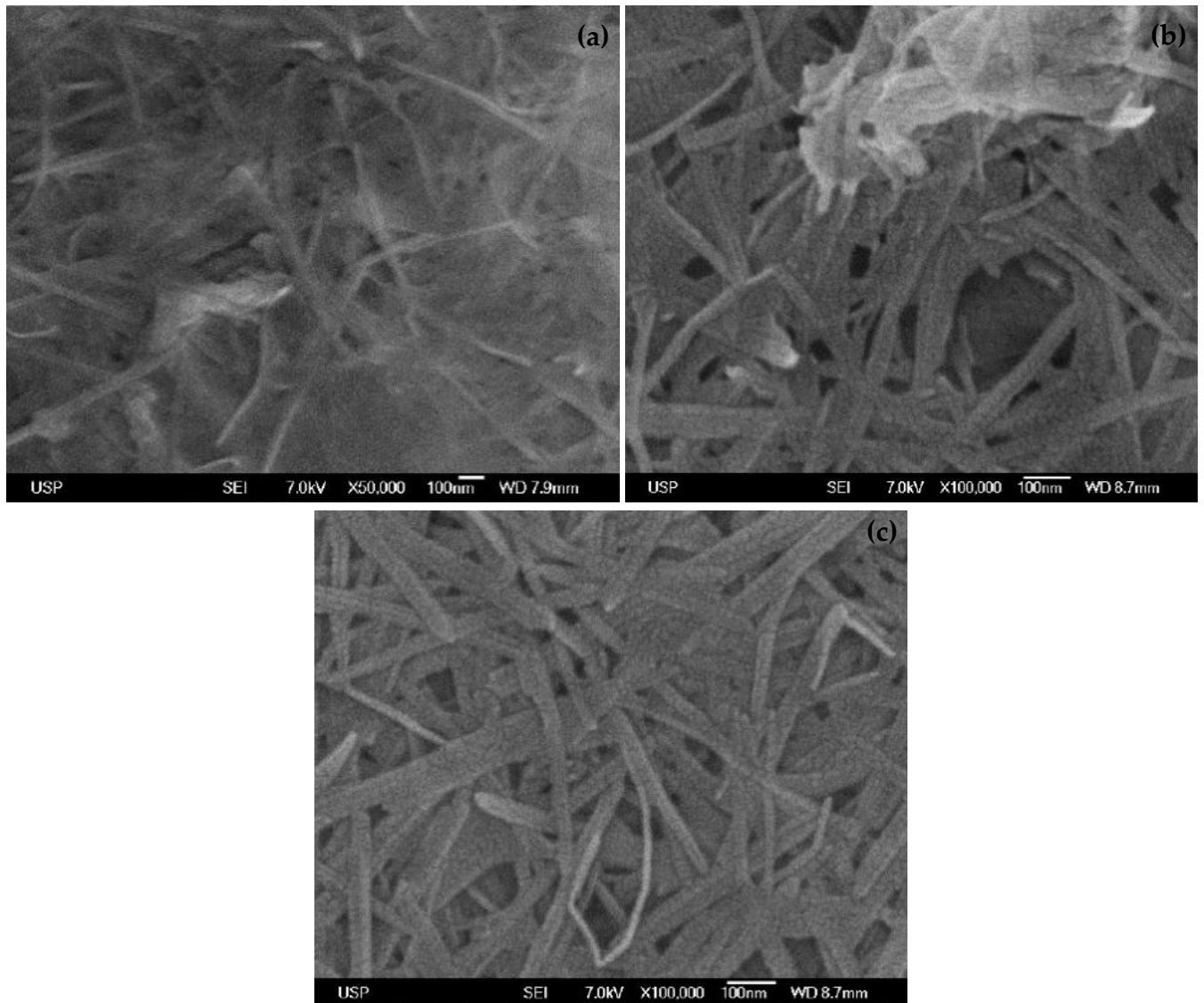


Figura 19 - Imagens de Microscopia eletrônica de Varredura dos nanocompósitos V_2O_5/PPy . (a) V_2O_5/PPy (7,20 mmol), (b) V_2O_5/PPy (14,40 mmol), (c) V_2O_5/PPy (26,00 mmol), para os aumentos de 5 000, 20 000 e 50 000 vezes para (a) e 5 000, 50 000 e 100 000 vezes, para (b) e (c).

6.2 Nanocompósitos de V_2O_5 /PTh

Para os nanocompósitos de V_2O_5 /PTh, a Figura 20 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos para o c- V_2O_5 e para os nanocompósitos preparadas com 0,72, 1,44, 3,60, 7,20, 14,40 e 26,00 mmols de 2,2-bitiofeno. O difratograma (a) apresenta os picos do c- V_2O_5 ; os difratogramas de (b) a (g) apresentam os picos do nanocompósito com 0,72, 1,44, 3,60, 7,20, 14,40 e 26,00 mmol de 2,2-bitiofeno, respectivamente.

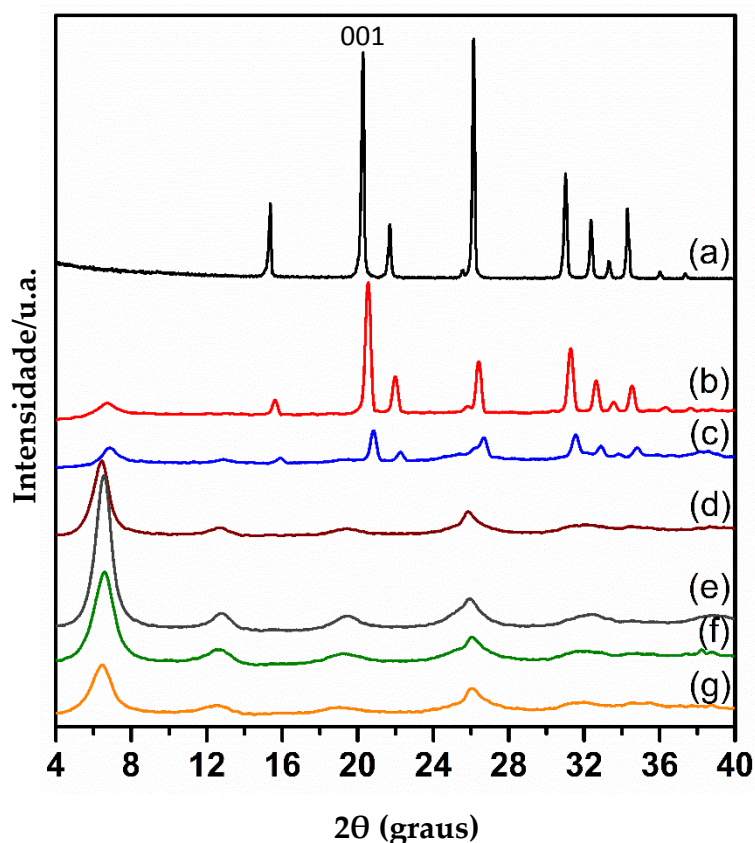


Figura 20 - Difratograma de raios X de (a) c- V_2O_5 , (b) V_2O_5 /PTh (0,72 mmol), (c) V_2O_5 /PTh (1,44 mmol), (d) V_2O_5 /PTh (3,60 mmol), (e) V_2O_5 /PTh (7,20 mmol) e (f) V_2O_5 /PTh (14,40 mmol) e (g) V_2O_5 /PTh (26,00 mmol).

A Figura 20 revela a mudança gradativa do pentóxido de vanádio cristalino à medida em que a quantidade de dímeros de 2,2-bitiofeno aumenta. Para o híbrido

contendo 0,72 mmol de 2,2-bitiofeno, a menor quantidade de material orgânico, a estrutura cristalina do $c\text{-V}_2\text{O}_5$ se mantém quase que completamente preservada, apresentando uma diminuição da intensidade dos picos referentes ao óxido. O difratograma (b) ainda indica o aparecimento de um pico em torno de $2\theta = 6,75^\circ$, que pode estar relacionado à formação de uma quantidade muito pequena. Na segunda amostra, composta com 1,44 mmol de 2,2-bitiofeno, os picos da estrutura cristalina do $c\text{-V}_2\text{O}_5$ diminuem ainda mais de intensidade ao mesmo tempo em que o pico em torno de $2\theta = 6,75^\circ$ aumenta de intensidade. Para os nanocompósitos com 3,60, 7,20, 14,40 e 26,00 mmol de 2,2-bitiofeno, os padrões de difração obtidos diferenciam-se completamente do precursor cristalino, exprimindo, dessa forma, a completa formação de um novo material.

A expansão das lamelas do óxido, provocada pela intercalação dos dímeros de 2,2-bitiofeno, pode ser inferida através do deslocamento do pico 001. Como indicado na Figura 20, o pico 001 se desloca para ângulos menores em todos os híbridos de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PTh}$, da mesma forma que acontece para os nanocompósitos de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PPy}$. Assim, o pico localizado em $2\theta = 20,3^\circ$ (4,37 Å) do $c\text{-V}_2\text{O}_5$ se desloca para ângulos iguais a $2\theta = 6,75^\circ, 6,85^\circ, 6,45^\circ, 6,54^\circ, 6,59^\circ, 6,47^\circ$ nas amostras $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PTh}$ 0,72, 1,44, 3,60, 7,20, 14,40 e 26,00 mmol, respectivamente. A distância interlamelar obtida pelo deslocamento do pico 001 em todos os híbridos é apresentada na Tabela 12.

Tabela 12 – Distância e variação interlamelar dos híbridos de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PTh}$

	$c\text{-V}_2\text{O}_5$	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{PTh}$ (0,72 mmol)	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{PTh}$ (1,44 mmol)	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{PTh}$ (3,60 mmol)	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{PTh}$ (7,20 mmol)	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{PTh}$ (14,40 mmol)	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{PTh}$ (26,00 mmol)
2θ	20,3	6,72°	6,84°	6,39°	6,47°	6,52°	6,41°
d (Å)	4,37	13,13	12,93	13,81	13,64	13,52	13,77
$\Delta d(\text{Å})$	-	8,76	8,56	9,44	9,27	9,15	9,40

Os valores de distância encontrados indicam a formação de uma monocamada de politiofeno localizada na estrutura lamelar do óxido. Esses resultados estão de acordo com aqueles obtidos via método sol-gel^[24].

Os difratogramas individuais dos nanocompósitos à base de 2,2-bitiofeno sinalizando a estrutura lamelar dos mesmos são mostradas na Figura 01 do Anexo II. Os picos 002, 003, 004 e 005, associados aos planos harmônicos do plano 001 são sinalizados nos difratogramas. A distância interlamelar para cada uma desses picos são mostradas na Tabela 13.

Tabela 13 - Valores das distâncias dos planos lamelares equivalentes dos nanocompósitos de V₂O₅/PTh

Picos	V ₂ O ₅ /PTh (0,72 mmol)	V ₂ O ₅ /PTh (1,44 mmol)	V ₂ O ₅ /PTh (3,60 mmol)	V ₂ O ₅ /PTh (7,20 mmol)	V ₂ O ₅ /PTh (14,40 mmol)	V ₂ O ₅ /PTh (26,00 mmol)
2θ (001)	6,72°	6,84°	6,39°	6,47°	6,52°	6,41°
d(Å)	13,13	12,90	13,81	13,64	13,52	13,77
2θ (002)	-	-	12,64°	12,74	12,65	12,80
d(Å)	-	-	6,99	6,94	6,99	6,91
2θ (003)	-	-	19,43°	19,47	19,36	-
d(Å)	-	-	4,56	4,55	4,31	-
2θ (004)	-	-	25,87°	25,90	26,10	-
d(Å)	-	-	3,44	3,43	3,41	-
2θ (005)	-	-	32,24°	32,44	32,86	-
			2,77	2,75	2,72	-

Como indicado na Tabela 13, os valores calculados para cada plano quando multiplicados pelas ordens de reflexão características, ou seja, 2, 3, 4 e 5, respectivamente, são muito próximos da distância medida para o plano 001. Dessa forma, encontra-se um resultado semelhante àquele descrito para os híbridos de V_2O_5/PPy , ou seja, os materiais formados possui uma estrutura lamelar porém, ligeiramente distorcidas.

Os comprimentos de coerência dos nanocompósitos de V_2O_5/PTh , considerando a direção basal ou interlamelar são mostrados na Tabela 14. Um resultado evidente mostrado na Tabela 14 é a diminuição do tamanho dos cristalitos à medida em que a quantidade de 2,2-bitiofeno é aumentada, tal como ocorreu com os híbridos de V_2O_5/PPy . Ou seja, os híbridos com maior conteúdo de material orgânico, apresentam uma diminuição gradual do tamanho das partículas, sendo esse fato confirmado pela diminuição da intensidade do pico 001 (ver Figura 20). Esse resultado também sinaliza para uma maior desordem da estrutura lamelar do óxido como consequência da maior quantidade de polímero intercalado.

Tabela 14 - Tamanho de cristalitos dos híbridos de V_2O_5/PTh na direção 001.

V_2O_5/PPy (mmol)	Tamanho (nm)
0,72	8,50
1,44	10,50
3,60	7,87
7,20	7,85
14,40	6,40
26,00	6,30

O número de lamelas que compõem os nanocompósitos é mostrado na Tabela 14. Os valores obtidos, de um modo geral, indicam a diminuição do números de lamelas como resultado do aumento da quantidade do 2,2-bitiofeno. Esse resultado é corroborado pelos dados de difração que aponta para a ausência de alguns planos de reflexão associados ao pico 001.

Tabela 15 - Número de lamelas estimado nos híbridos de V₂O₅/PTh

V ₂ O ₅ /PTh (mmol)	Número de lamelas (nm)
0,72	6,47
1,44	8,12
3,60	5,70
7,20	5,75
14,40	4,75
26,00	4,60

Na Figura 21 é mostrado o espectro de FTIR do c-V₂O₅ e das amostras híbridas de V₂O₅/PTh. As bandas apresentadas para híbridos estão dentro da faixa esperada para as vibrações da ligação V–O (entre 1100-400 cm⁻¹) e para as vibrações do politiofeno (900-1600 cm⁻¹).

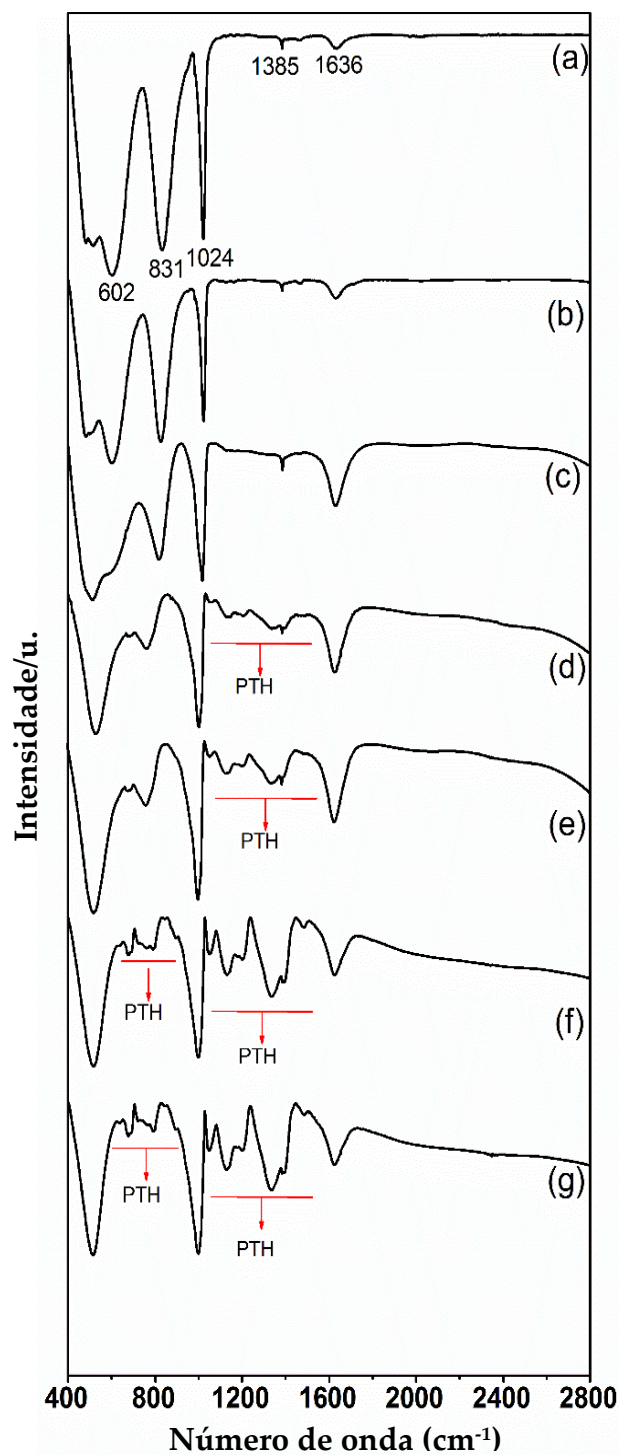


Figura 21 - Espectros de FTIR de (a) $c\text{-V}_2\text{O}_5$, (b) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PTh}$ (0,72 mmol), (c) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PTh}$ (1,44 mmol), (d) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PTh}$ (3,60 mmol), (e) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PTh}$ (7,20 mmol), (f) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PTh}$ (14,40 mmol) e (g) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PTh}$ (26,00 mmol).

O perfil dos espectros dos híbridos é visivelmente diferente daquele do $c\text{-V}_2\text{O}_5$, exceto para o $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PTh}$ (0,72 mmol), que possui as mesmas bandas do pentóxido de

vanádio cristalino. Esse resultado para V₂O₅/PTh (0,72 mmol) está de acordo com as medidas de difração de raios X, que mostraram a preservação da estrutura cristalina do c-V₂O₅ juntamente com formação de uma pequena quantidade de nanocompósito. As bandas de absorção padrão do c-V₂O₅ e aquelas obtidas dos nanocompósitos de V₂O₅/PTh são resumidas na Tabela 16. É possível verificar que o comportamento desses híbridos é semelhante àquele observado para os nanocompósitos de V₂O₅/PPy.

Tabela 16 - Bandas de absorção dos nanocompósitos de V₂O₅/PTh

Bandas	c-V ₂ O ₅	V ₂ O ₅ /PTh (0,72 mmol)	V ₂ O ₅ /PTh (1,44 mmol)	V ₂ O ₅ /PTh (3,60 mmol)	V ₂ O ₅ /PTh (7,20 mmol)	V ₂ O ₅ /PTh (14,40 mmol)	V ₂ O ₅ /PTh (26,00 mmol)
V=O (cm ⁻¹)	1024	1024	1017	1003	1002	998	997
vas V-O-V (cm ⁻¹)	831	827	817	758	758	791	791
vs V-O-V (cm ⁻¹)	602	602	599	525	523	515	512
V-O-V (cm ⁻¹)	485	485	512				

A banda referente ao estiramento da ligação V=O está deslocada para números de ondas menores em todos os híbridos de V₂O₅/PTh, exceto para o V₂O₅/PTh (0,72 mmol), como indicado na Tabela 16. As alterações observadas, tanto na banda de absorção da ligação V=O quanto das ligações simétrica, assimétrica e delta, são devidas ao aumento do número de sítios V⁴⁺, que como já foi indicado, aumentaria a força da ligação V-O-V. É possível observar que os homólogos de V₂O₅/PPy apresentam um maior deslocamento no estiramento da ligação V=O. Esse maior deslocamento quando comparado com os nanocompósitos de V₂O₅/PTh é devido ao aumento do número de íons V(IV) somada à contribuição das ligações de hidrogênio que ocorrem entre o hidrogênio ligado ao nitrogênio do polipirrol com o oxigênio do grupo vanadila.

A Figura 22 apresenta um esquema da disposição do politiofeno no espaço interlamelar do óxido. Como indicado na figura, a cadeia polimérica apresenta uma densidade de carga positiva, enquanto que o óxido de vanádio, com densidade de carga negativa, atua como o contra íon, comportamento semelhante ao observado durante uma dopagem química dos polímeros conjugados condutores^[24; 57].

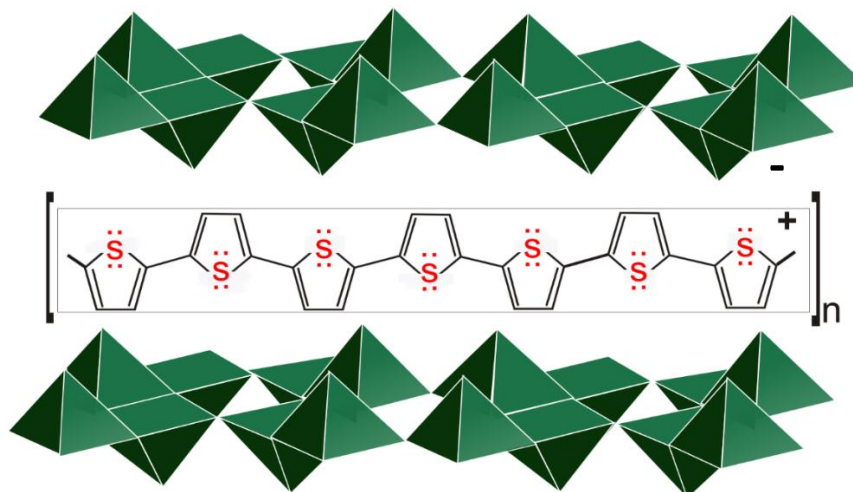


Figura 22 - Representação esquemática da interação entre PTh e o V_2O_5 .

Adaptado da referência [89].

Para os nanocompósitos com 3,60, 7,20, 14,40 e 26,00 mmol de 2,2-bitiofeno, pode-se verificar, também, que os estiramentos assimétrico e delta da ligação V–O–V do $c\text{-}V_2O_5$ se tornam uma única banda da mesma forma que acontece com os híbridos de V_2O_5 /PPy. Esses resultados apontam para a íntima relação entre o pentóxido de vanádio e o politiofeno no material produzido.

As bandas do politiofeno sinalizadas na Figura 21 são mostradas na Tabela 17. Elas são características das ligações encontradas no politiofeno^[49]. Assim, para os nanocompósitos de V_2O_5 /PTh de 0,72 e 1,44 mmol nenhuma das bandas de politiofeno é observada, pois houve um pequena quantidade de material formado. Além disso, constata-se que à medida em que a quantidade de politiofeno aumenta, todas as banda, C-S, C=C, C-H, C-C, mostradas na tabela, são observadas – o que acontece para os

nanocompósitos de V_2O_5/PTh 14,40 e 26,00 mmol de 2,2-bitiofeno. Isso indica que quanto maior a quantidade de polímero, maior é a possibilidade das ligações que formam o politiofeno vibrarem. Uma vez que, o polímero se encontra limitado em um espaço relativamente curto, esse fato acaba impedindo a ocorrência de algum estado vibracional, como acontece com os nanocompósitos composto inicialmente com 3,60 e 7,20 mmol de 2,2-bitiofeno que não apresentam as bandas referentes aos estiramentos C-H fora do plano e a vibração das ligações C-S-C e C-C em fase.

Tabela 17 - Bandas característica do Politiofeno

Bandas (cm-1)	V_2O_5/PTh (0,72 mmol)	V_2O_5/PTh (1,44 mmol)	V_2O_5/PTh (3,60 mmol)	V_2O_5/PTh (7,20 mmol)	V_2O_5/PTh (14,40 mmol)	V_2O_5/PTh (26,00 mmol)
C=C	-	-	1476	1486	1484	1485
C-S	-	-	683	684	679	679
C-H NO PLANO	-	-	1055	1056	1051	1050
C-H FORA PLANO	-	-	-	-	791	793
C-C	-	-	1205	1205	1202	1202
C-S-C + C-C	-	-	-	-	1391	1391

Os nanocompósitos de V_2O_5/PTh , da mesma forma que os híbridos de V_2O_5/PPy , também foram submetidos a tratamentos termogravimétricos. A Figura 23 mostra as curvas TG para os nanocompósitos de V_2O_5/PTh . Análise das curvas apresentam o mesmo comportamento discutido para os híbridos de V_2O_5/PPy , ou seja, a existência de três eventos de perda de massa.

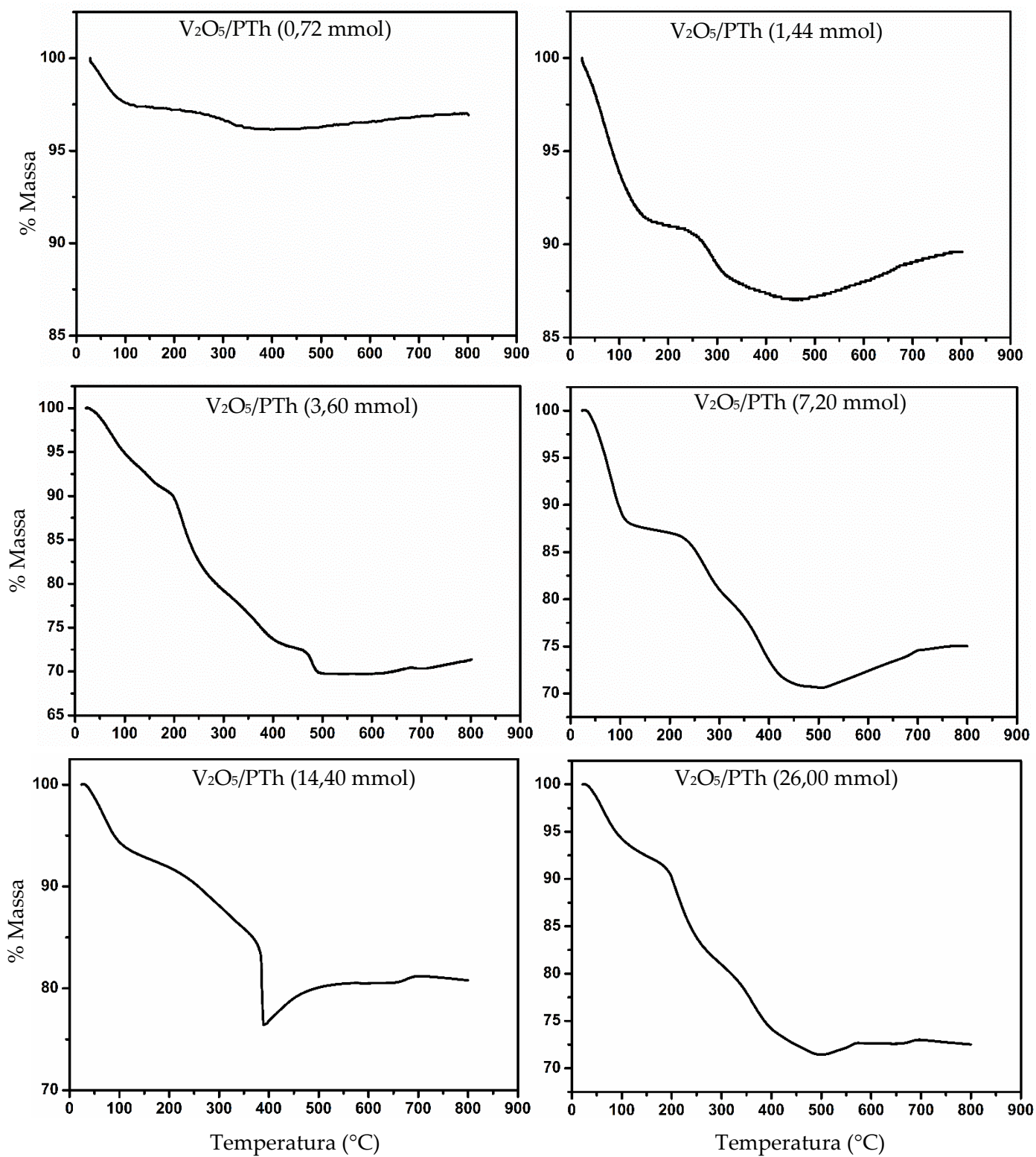


Figura 23 - Curvas TGA dos nanocompósitos de V₂O₅/PTh.

O primeiro processo refere-se à perda de água fracamente ligada na superfície nanocompósitos na faixa de temperatura de 25 - 200°C^[59;91]. Já o segundo processo de diminuição de massa, ocorrendo no intervalo de 200 – 400°C, é característico da perda de combinada de água e do politiofeno intercalados no espaço interlamelar do óxido de vanádio^[56].

A temperatura em que a decomposição do politiofeno puro inicia está em torno de 430 °C^[49;93]. Então, após o processo de intercalação do PTh verifica-se a diminuição da estabilidade térmica do polímero. Isso deve ocorrer, provavelmente, devido à formação de uma cadeia polimérica mais linear, uma vez que o crescimento da cadeia acontece em um espaço limitado. Diferente do comportamento do politiofeno convencionalmente preparado, o qual necessariamente apresenta um maior número de defeitos e reticulações que contribuem para o aumento da temperatura de decomposição^[94].

O terceiro evento é atribuído somente à queima do politiofeno que ocorre em torno de 400 °C. Variações observadas em torno desse valor de temperatura são esperados, uma vez que, os resultados de DRX apontam para a diminuição do números de lamela com ao aumento da quantidade de 2,2-bitiofeno como acontece com os híbridos de V₂O₅/PPy. A Tabela 18 resume as três etapas de perda de massa indicando a faixa de temperaturas dos processos destacados que ocorrem durante o tratamento térmico dos nanocompósitos de V₂O₅/PTh.

Além dos eventos já citados, um quarto evento, relacionado a um ganho de massa também é observado nas curvas após as temperatura final indicada na Tabela 18. Esse evento também foi verificado nos nanocompósitos de V₂O₅/PPy e como já foi dito pode estar associado com a oxidação de sítios V⁴⁺.

Tabela 18 - Processos de perda de massa e suas temperaturas nos híbridos de V₂O₅/PTh.

V ₂ O ₅ /PTh (mmol)	Desidratação	Decomposição	
		1ª Etapa (°C)	2ª Etapa (°C)
0,72	25 – 200	200 – 280	280 – 370
1,44	25 – 200	200 – 320	320 – 453
3,60	25 – 200	200 – 410	410 – 500
7,20	25 – 200	200 – 400	400 – 507
14,40	25 – 200	200 – 380	380 -390
26,00	25 – 200	200 – 314	400 – 500

A Tabela 19 apresenta a porcentagem de átomos de carbono, enxofre e hidrogênio que formam os materiais nanocompósitos. Comparando os resultados de TGA com os dados de análise elementar é possível constatar a concordância dos mesmos. A partir do tratamento desses dados a composição química dos nanocompósitos, que segue a fórmula (PTh)_xV₂O₅, pode ser determinada na presente dissertação, onde x representa a quantidade de polímero intercalado em um mol de V₂O₅. A Tabela 19 mostra o aumento gradativo das quantidades de átomos de carbono e enxofre na composição dos nanocompósitos, resultado esse, já esperado.

Tabela 19 - Composição dos nanocompósitos de V₂O₅/PTh

V ₂ O ₅ /PTh (mmol)	C%	S%	H%	X
0,72	0,31	0,13	0,43	0,005
1,44	1,04	0,42	1,12	0,017
3,60	4,85	2,47	1,71	0,100
7,20	5,87	3,26	1,76	0,120
14,40	11,22	6,37	1,57	0,250
26,00	12,86	7,42	1,56	0,300

O rendimento do processo de intercalação é indicada na Tabela 20 e relaciona a quantidade de politiofeno encontrado no interior lamelar com a quantidade inicial dos monômeros utilizada na síntese. Os resultados apresentados na Tabela 20 apontam para o aumento do rendimento da intercalação até a amostra de V_2O_5/PTh com 3,60 mmol de 2,2-bitiofeno. Depois verifica-se a diminuição do rendimento à medida em que quantidade de 2,2-bitiofeno aumenta. Da mesma forma que ocorreu com os híbridos de V_2O_5/PPy , constata-se, pelos valores de rendimento encontrados, que a maior parte dos monômeros de 2,2-bitiofeno não foram intercalados. As mesmas justificativas descritas para os nanocompósitos de V_2O_5/PPy cabem para os híbridos de V_2O_5/PTh .

Tabela 20 - Rendimento do processo de intercalação nos híbridos de V_2O_5/PTh

V_2O_5/PTh (mmol)	Rendimento (%)
0,72	4%
1,44	7%
3,60	14%
7,20	10%
14,40	10%
26,00	7%

A Figura 24 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos híbridos com 0,72, 1,44 e 3,60 mmol com aumentos de 5 000, 10 000 e 20 000 vezes. É possível notar que a morfologia dos nanocompósitos compostos com PTh, da mesma forma que acontece com o PPy, também apresentam a morfologia fibrilar com fios de diferentes tamanhos, exceto para o híbrido com a menor quantidade de 2,2bitiofeno. Nesse caso, foi verificado, através dos dados de difração

de raios X, que houve a produção de uma pequena quantidade de nanocompósito dispersa no pentóxido de vanádio cristalino. A Figura 24 (a) confirma esse resultado.

Para os três híbridos sinalizados ainda é possível ver, com o auxílio das imagens, a presença de algumas partículas de óxido, que diminuem, ao passo em que, o conteúdo de 2,2-bitiofeno aumenta.

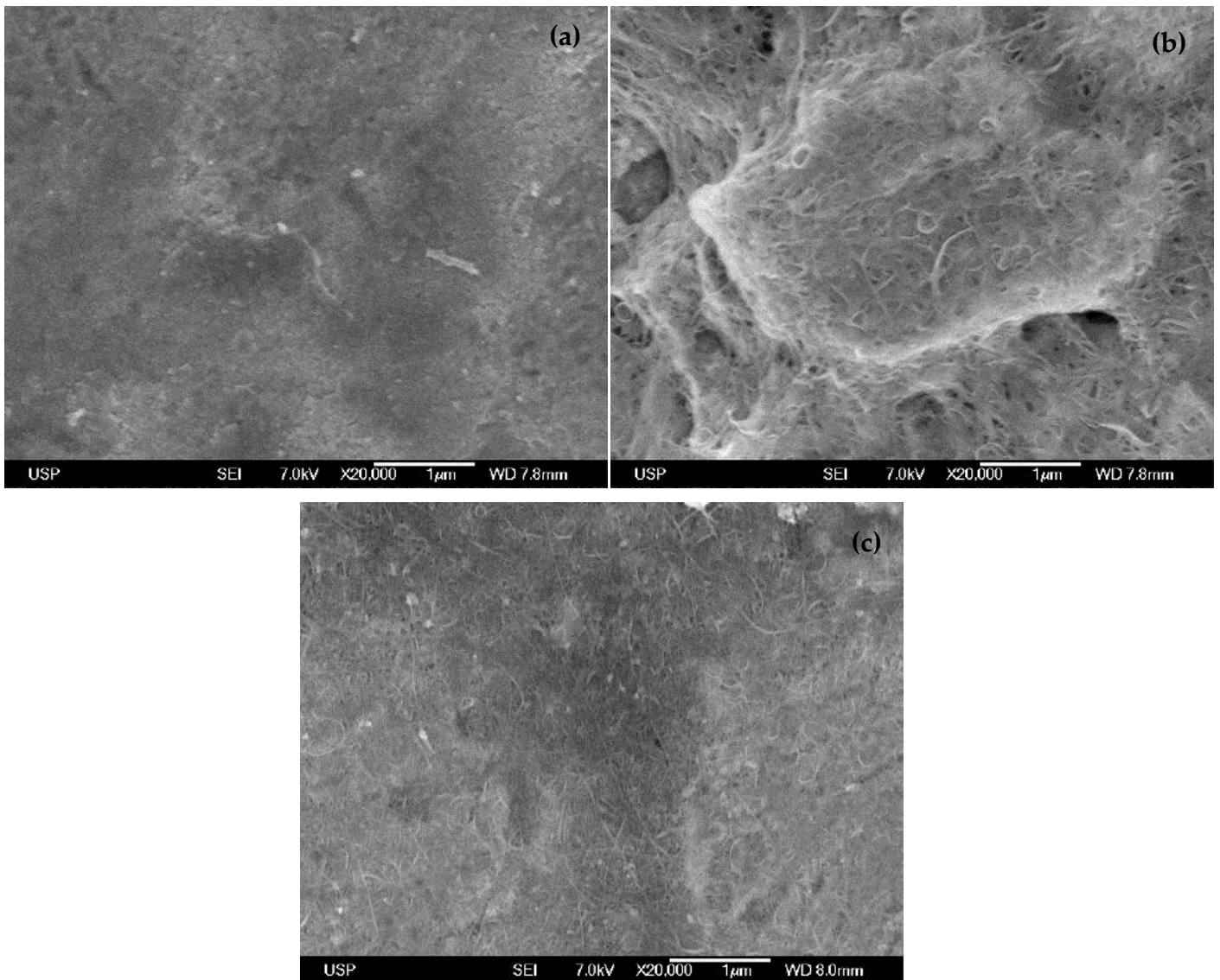


Figura 24 - Imagens de Microscopia eletrônica de Varredura dos nanocompósitos V_2O_5 /PTh (a) 0,72 mmol, (b) 1,44 mmol e (c) 3,60 mmol de 2,2-bitiofeno para os aumentos de 20 000 vezes.

As imagens da Figura 25, referente aos híbridos de V_2O_5 /PTh 7,20, 14,40 e 26,00 mmol, indicam que aumento do conteúdo de material orgânico está diretamente relacionado ao aumento das fibras. Ou seja, a maior quantidade de monômeros no meio reacional proporciona uma maior interação entre as redes do óxido de vanádio e do polímero formado, garantindo com isso, a produção de mais fibras no material final. Tal resultado também foi observado para os híbridos de V_2O_5 /PPy.

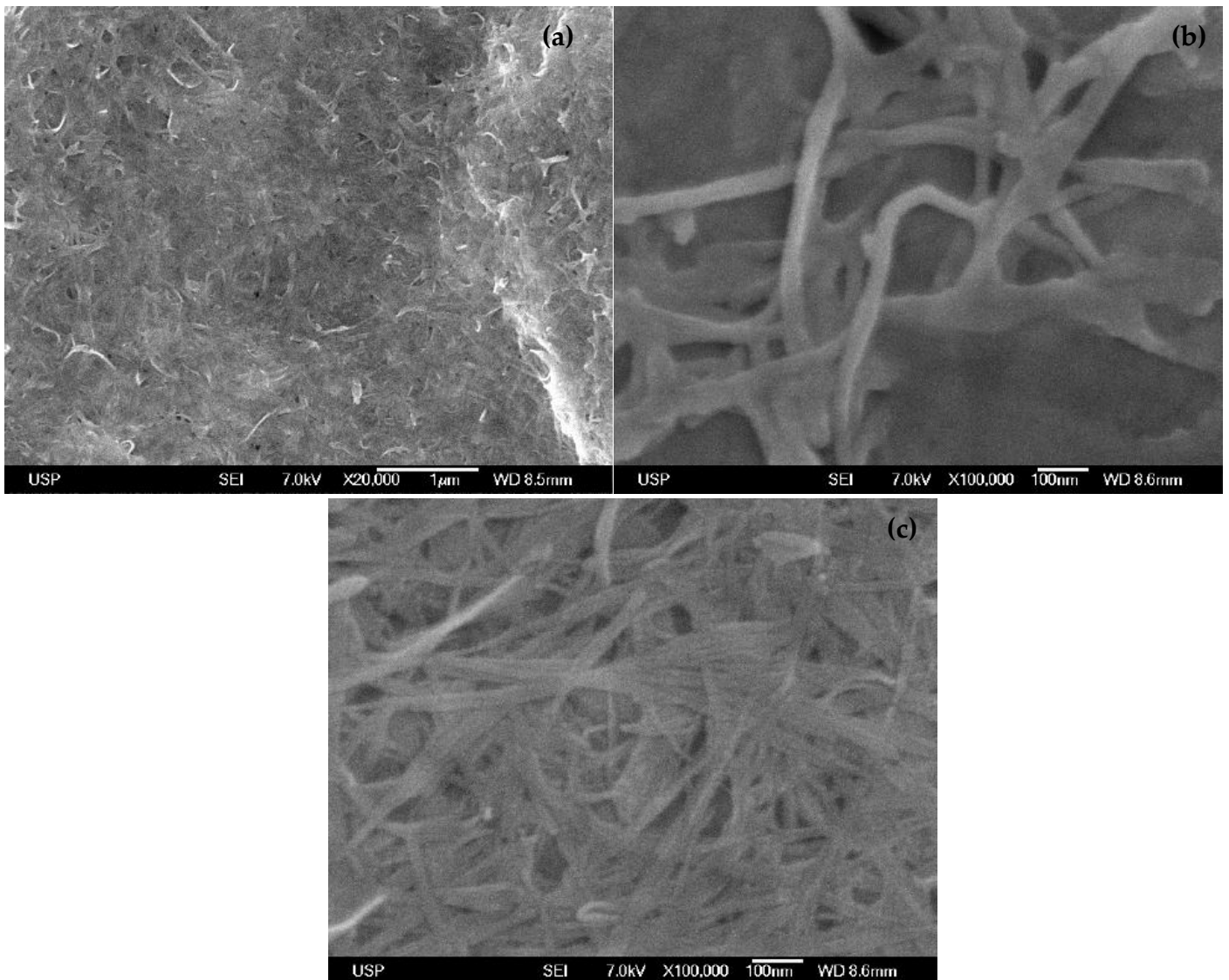
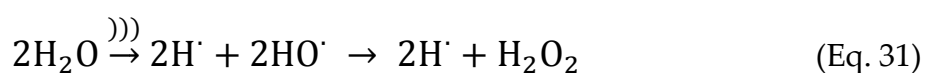


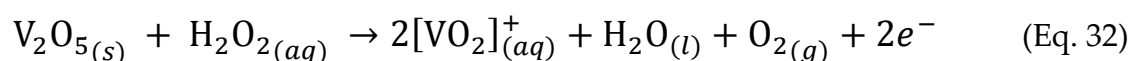
Figura 25 - Imagens de Microscopia eletrônica de Varredura dos nanocompósitos V_2O_5 /PTh (a) 7,20 mmol com aumento de 20 000 vezes, (b) 14,40 mmol e (c) 26,00 mmol de 2,2-bitiofeno com aumentos de 100 000 vezes.

6.3 MECANISMO DE FORMAÇÃO DOS NANOFIOS

As imagens de microscopia de varredura dos materiais híbridos, discutidas nessa dissertação, mostraram que os nanocompósitos sintetizados apresentam uma morfologia fibrilar. A maneira como esses materiais adquirem essa organização não é muito fácil de responder, uma vez que, as espécies químicas produzidas no meio aquoso submetido ao tratamento ultrassônico são diversas, como é sugerido na Figura 11. A proposta de mecanismo apresentada, no presente trabalho, está de certo modo, vinculada a um processo de dissolução do *c*-V₂O₅ na presença dos monômeros de pirrol e dímeros de 2,2-bitiofeno, pela ação do peróxido de hidrogênio, formado através da recombinação de radicais hidroxila, durante a sonólise da água, de acordo com a Equação 31:



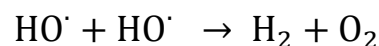
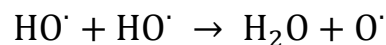
A ideia de que durante a irradiação ultrassônica no meio ocorre a dissolução do *c*-V₂O₅ é considerada porque o espaçamento interlamelar das cadeia do pentóxido de vanádio cristalino é muito menor do que a espessura dos monômeros de pirrol e dímeros de 2,2-bitiofeno. Assim, acredita-se que aconteça um processo semelhante àquele que origina o xerogel de V₂O₅, a partir da reação do *c*-V₂O₅ e peróxido de hidrogênio. De acordo com Alonso e Livage^[95], que fizeram um estudo detalhado desse processo, o peróxido de hidrogênio em excesso dissolve o *c*-V₂O₅ levando à formação do cátion dioxovanádio [VO₂]⁺ solvatado. A formação dessa espécie é mostrada na Equação 32:



Na verdade, como explicado por Alonso e Livage, o peróxido de hidrogênio consegue coordenar o vanádio (V) gerando complexos peroxo, como por exemplo, o

ânion diperoxo $[\text{VO}(\text{O}_2)_2]^-$, que em solução tem cor laranja. Os complexos formados se decompõem lentamente originando duas espécies estáveis em solução: o íon dioxovanádio $[\text{VO}_2]^+$ e o ácido decavanádico $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$. De acordo com Alonso e Livage, os íons $[\text{VO}_2]^+$ e o $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$ são os reagentes precursores da formação do xerogel de V_2O_5 .

Quando se trata da síntese dos nanocompósitos de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PPy}$ e $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PTh}$, a quantidade de peróxido de hidrogênio produzido na sonólise da água é muito menor do que aquela utilizada na síntese do xerogel, em virtude das reações que podem impedir a formação do H_2O_2 , como mostrado na Equação 33. Dessa forma, acredita-se que a dissolução do óxido é alcançada a partir de uma ação conjunta entre o peróxido de hidrogênio, oligômeros de pirrol ou tiofeno e até mesmos pelos radicais formados durante o tratamento ultrassônico, com por exemplo, o radical hidroxila. Além disso, efeitos mecânicos, gerado pelos choques entre as partículas do meio, permitem que transformações físico-químicas como excitação eletrônica e vibracional, deformação da ligação, clivagem ou migração do átomo, ocorram e induzam processos de transferência de elétrons de uma espécie para outra, o que também contribui para a destruição da estrutura cristalina do pentóxido de vanádio^[96].



A ideia de que a formação de oligômeros viabiliza a dissolução do óxido é baseada no estudo da polianilina (PANI). É sabido que a PANI possui três estados de oxidação: a leucoesmeraldina (forma totalmente reduzida), o sal esmeraldina (forma

parcialmente oxidada) e a pernigranilina (forma totalmente oxidada)^[97;98;99], mostradas na Figura 26. A espécie mais estável é o sal esmeraldina. Se a espécie altamente oxidada é formada, então um etapa de redução é requerida para que a forma mais estável seja produzida. É no momento em que acontece a redução da espécie altamente oxidada que o V₂O₅ é dissolvido.

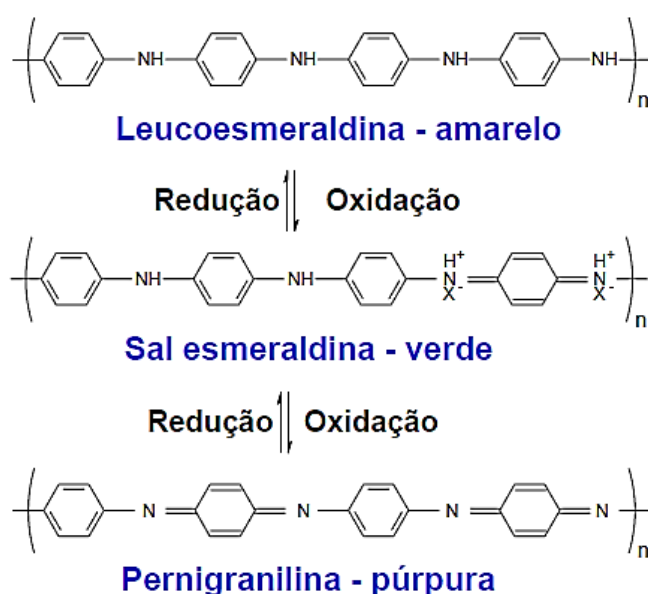
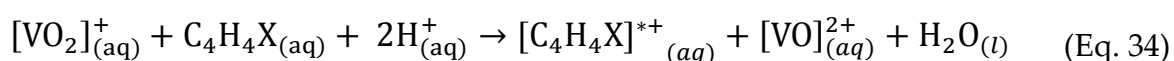


Figura 26 - Estados de oxidação da PANI.

Além da atuação do peróxido de hidrogênio, espécies radicalares, oligômeros com potencial de oxidação elevado, a dissolução do c-V₂O₅ também é realizada em virtude do meio reacional dispor de grande quantidade de energia, uma vez que, durante a implosão das bolhas de cavitação, calor é liberado. Assim, imagina-se que quando as espécies [VO₂]⁺ são formadas, elas oxidam os monômeros de pirrol e 2,2-bitiofeno, dando origem às espécies [VO]²⁺ e radicais dos componentes orgânicos, como mostrado na Equação 34, onde X = NH ou S. A equação química que representa o processo de redução do [VO₂]⁺ em [VO]²⁺ é dado na Equação 34:



De acordo com Livage, os íons VO^{2+} são os iniciadores das fitas no xerogel^[100]. Os íons $[\text{VO}]^{2+}$, em que o vanádio se encontra no estado de oxidação 4+, comportam-se como catalisadores, promovendo o processo de polimerização das cadeias do óxido.

No caso dos nanocompósitos, imagina-se que as espécies $[\text{VO}]^{2+}$ iniciam a polimerização das fitas do óxido, concomitante à polimerização do pirrol e do 2,2-bitiofeno. Acredita-se que a interação eletrostática estabelecida entre as espécies orgânicas e inorgânica leva à formação de um sistema híbrido automontado, como pode ser esquematicamente visto na Figura 27. Vale ressaltar que durante a formação dos híbridos, as forças de van der Waals que mantêm a estrutura lamelar do óxido antes do tratamento ultrassônico, vão sendo gradativamente substituídas por interações mais fortes como, por exemplo, ligações de hidrogênio (no caso dos nanocompósitos de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PPy}$). Dessa forma, a interação entre as placas inorgânicas e orgânicas formadas garantem a espontaneidade do processo de formação de nanocompósitos sintetizados.

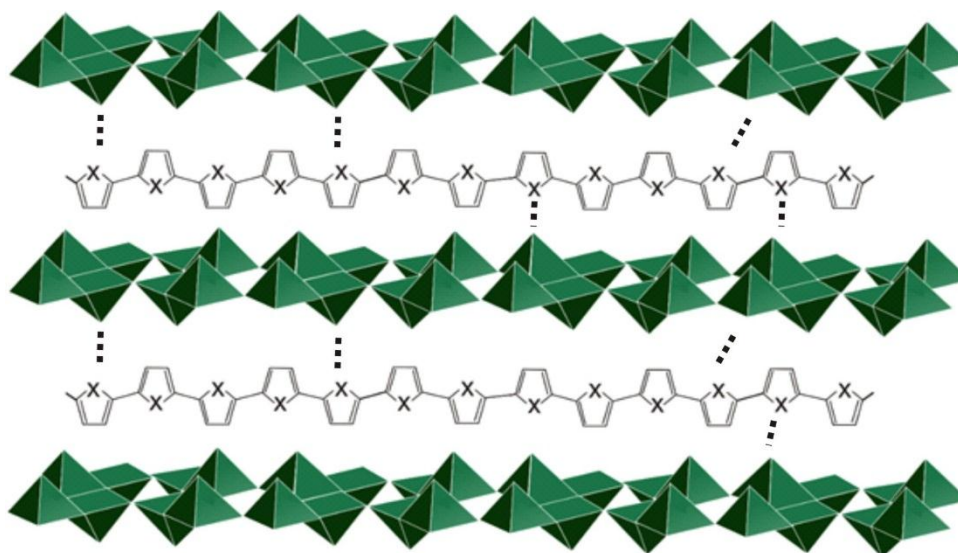


Figura 27 - Automontagem dos cadeias inorgânicas e orgânicas do $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PPy}$ (PTh).

Cada íon $[VO]^{2+}$ pode ser um sítio iniciador da polimerização das cadeias do óxido. Então, o aumento do número de íons $[VO]^{2+}$, fruto do aumento do número de monômeros passíveis de serem oxidados, permite a iniciação de várias fitas de nanocompósitos, como pôde ser visto nas imagens de MEV dos nanocompósitos sintetizados. Como consequência, verifica-se o aumento das quantidades de fitas à medida em que o conteúdo de monômeros aumenta. Além disso, os híbridos formados contém na sua estrutura íons V^{4+} e V^{5+} .

Como os íons $[VO_2]^+$ e $[VO]^{2+}$ estão solvatados, reações de oxolação e olação, com acontece com o xerogel, produzem o crescimento da cadeia ao longo do plano xy. De acordo com Livage, as reações de olação, em virtude do melhor grupo de saída (a água) durante a reação de condensação das redes do óxido, são mais rápidas do que as reações de oxolação (o grupo de saída é a hidroxila que precisa ser protonado antes de ser liberado como água)^[101]. Nos nanocompósitos híbridos, situação semelhante pode estar ocorrendo e, pela formação das nanofitas, verifica-se que as reações de olação são aceleradas ainda mais no ambiente químico exposto às ondas ultrassônicas. Isso é levado em consideração pois, observa-se um crescimento preferencial em uma direção como pode ser observado. A Figura 28 esquematiza tal situação.

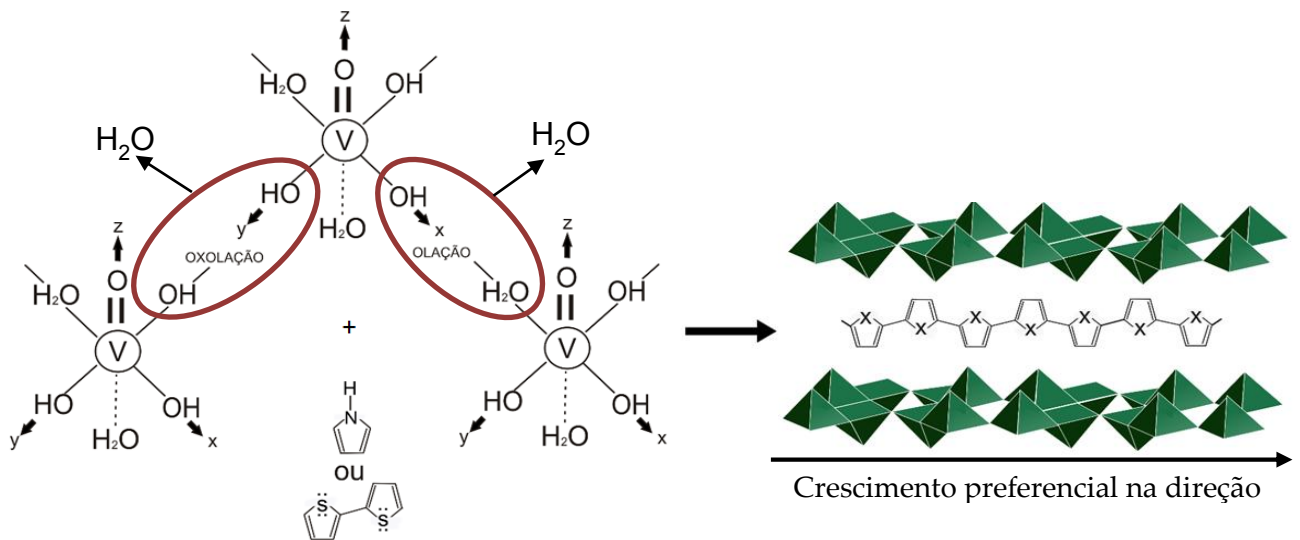


Figura 28 - Reação de oxolação e olação e o crescimento das cadeias do óxido.

Vale ressaltar que a formação das nanofitas só ocorre na presença dos monômeros orgânicos e além disso, também depende do potencial de oxidação dos mesmos. Alguns teste realizados por Malta *et al.* (2008) têm mostrado que quando o c-V₂O₅ é sonicado em meio aquoso, na ausência dos componentes orgânicos passíveis de oxidação, nenhuma morfologia fibrilar é obtida. O que apenas se observa é a diminuição do tamanho de partículas do c-V₂O₅ provocada pelo ação do ultrassom^[88].

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta dissertação foi descrita a produção de nanocompósitos híbridos constituídos com V_2O_5/PPy e V_2O_5/PTh a partir dos precursores: $c-V_2O_5$ e, monômeros de pirrol e dímeros de 2,2-bitiofeno. A síntese destes materiais foi alcançada por meio de uma metodologia alternativa que usa a irradiação ultrassônica de baixa-intensidade e alta-frequência como promotora de todo o processo com tempo de duração de 6 horas.

Em todas as amostras sintetizadas o número de mols do $c-V_2O_5$ foi mantido constante e igual a 2,75 mmol, enquanto que o número de mols das espécies orgânicas foi variado como se segue: 0,72, 1,44, 3,60, 7,20, 14,40, e 26,00 mmol. Durante a tratamento ultrassônico, uma mudança de coloração do sistema, de amarelo-alaranja para verde escuro, foi observado indicando a redução dos do vanádio (V) para vanádio (IV), fruto da oxidação dos monômeros orgânicos.

As técnicas de análises utilizadas (DRX, FTIR, TG, análise elementar e MEV) ajudaram a caracterizar os materiais sintetizados. Através dos dados de difração de raios-X (DRX), verificou-se que o pico 001, referente à distância interlamelar, se deslocou para ângulos menores em todos híbridos produzidos. O que significa que houve o aumento da distância interlamelar, que na média passou de 4.37 Å para 13.66 Å após a intercalação e polimerização dos monômeros de pirrol e 2,2-bitiofeno. A distância obtida indica a formação de uma monocamada de polímero no espaço interlamelar do óxido de vanádio. Para os nanocompósitos de V_2O_5/PPy constatou-se que, de uma maneira geral, a expansão lamelar diminuiu com o aumento do conteúdo de pirrol, como consequência de uma maior interação entre os constituintes formadores dos nanocompósitos. No caso do V_2O_5/PTh , o aumento do espaçamento ocorreu, porém, nenhum comportamento padrão foi observado.

A aplicação do equação de Scherrer, no destacado plano 001, mostrou que os nanocompósitos apresentaram tamanho de cristalitos ou comprimento de coerência na faixa de 3.5-10.6 nm. Além disso, verificou-se que a quantidade de lamelas que compunha os híbridos diminuía com o aumento da quantidade dos monômeros.

Os resultados de FT-IR comprovaram as presenças do PPy e PTh. Além disso, os deslocamentos das bandas de referentes aos estiramentos V=O e V-O-V, indicou a forte interação entre o polímero e o óxido de vanádio. Para o polipirrol, o deslocamento das bandas sinalizadas foi maior do que para o politiofeno. Esses resultado foi alcançando em virtude de ligações de hidrogênio que podem ocorrer entre o hidrogênio ligado ao nitrogênio do polipirrol e o oxigênio duplamente ligado ao vanádio, o que não ocorre com o politiofeno.

A análise das medidas de TGA indicou, tanto para os híbridos de V₂O₅/PPy quanto para os de V₂O₅/PTh, a existência de três eventos de perda de massa: perda de água ligada superficialmente, perda combinada de água intercalada e polímeros e degradação do polímero, respectivamente. Foi possível observar também, que a estabilidade térmica do polipirrol no interior do óxido aumento devido às contribuições das ligações de hidrogênio estabelecidas entre os componentes. Enquanto que a estabilidade do politiofeno diminuiu em virtude da formação de uma cadeia polimérica mais linear. Os resultados de análise térmica, em conjunto com aqueles de análise elementar, permitiram identificar a composição dos nanocompósitos híbridos.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura revelaram que todos híbridos, exceto o V₂O₅/PTh (0.72 mmol), possuíam uma morfologia fibrilar. Um mecanismo de formação das fitas foi proposto, levando em consideração a dissolução da matriz do c-V₂O₅. Assim, reações de redox objetivaram o processo de polimerização da parte orgânica e inorgânica, que por um processo de automontagem, viabilizou o crescimento das nanofitas híbridas.

8.0 ANEXO I

Difratogramas de raios e os picos de reflexão do pico 001 para o V_2O_5/PPy

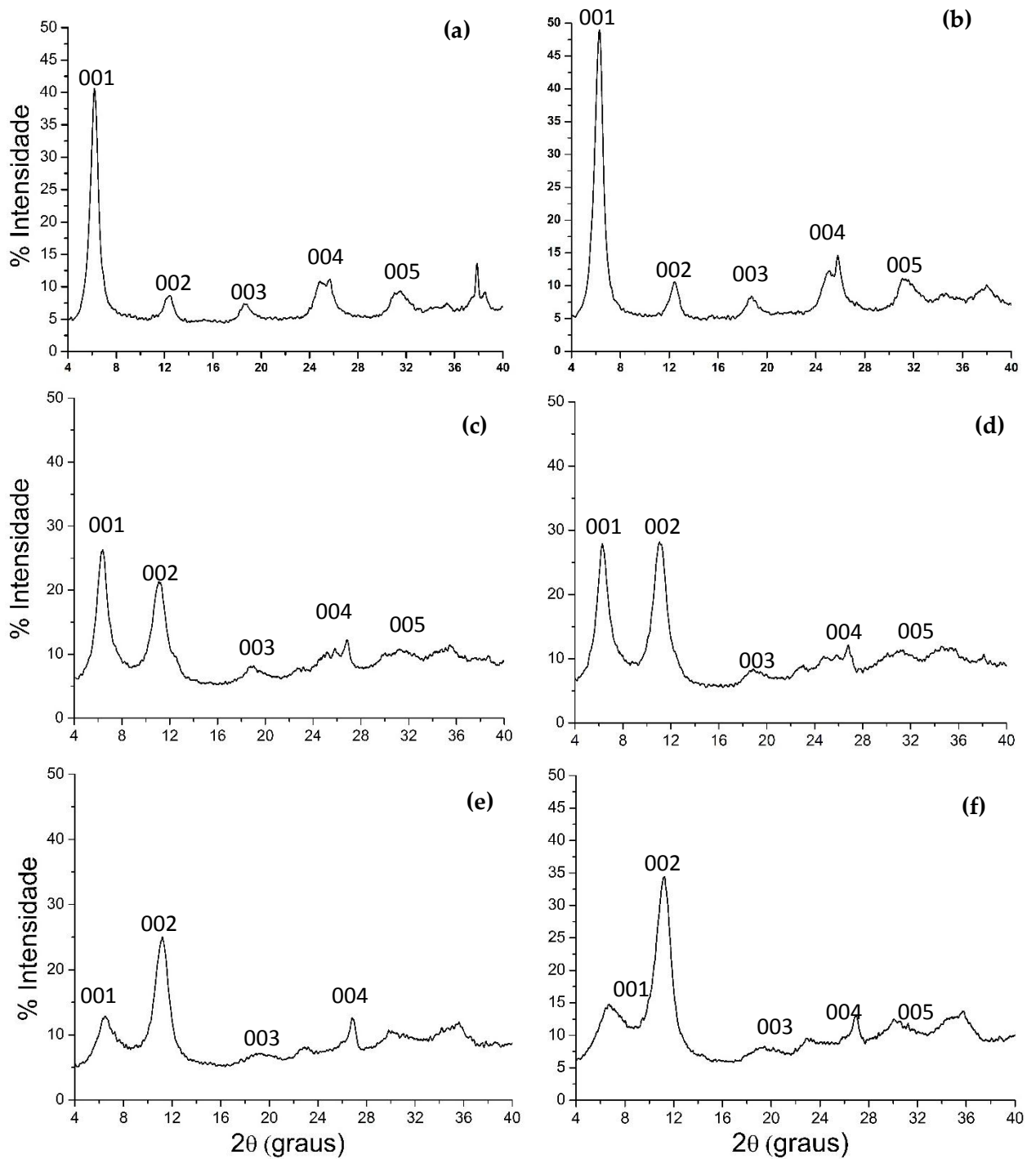


Figura 01 – Difratograma de raios-X dos nanocompósitos de V_2O_5/PPy com (a) 0,72, (b) 1,44, (c) 3,60, (d) 7,20, (e) 14,40, (f) 26,00 mmol de pirrol.

9.0 ANEXO II

Difratogramas de raios e os picos de reflexão do pico 001 para o V_2O_5/PTb

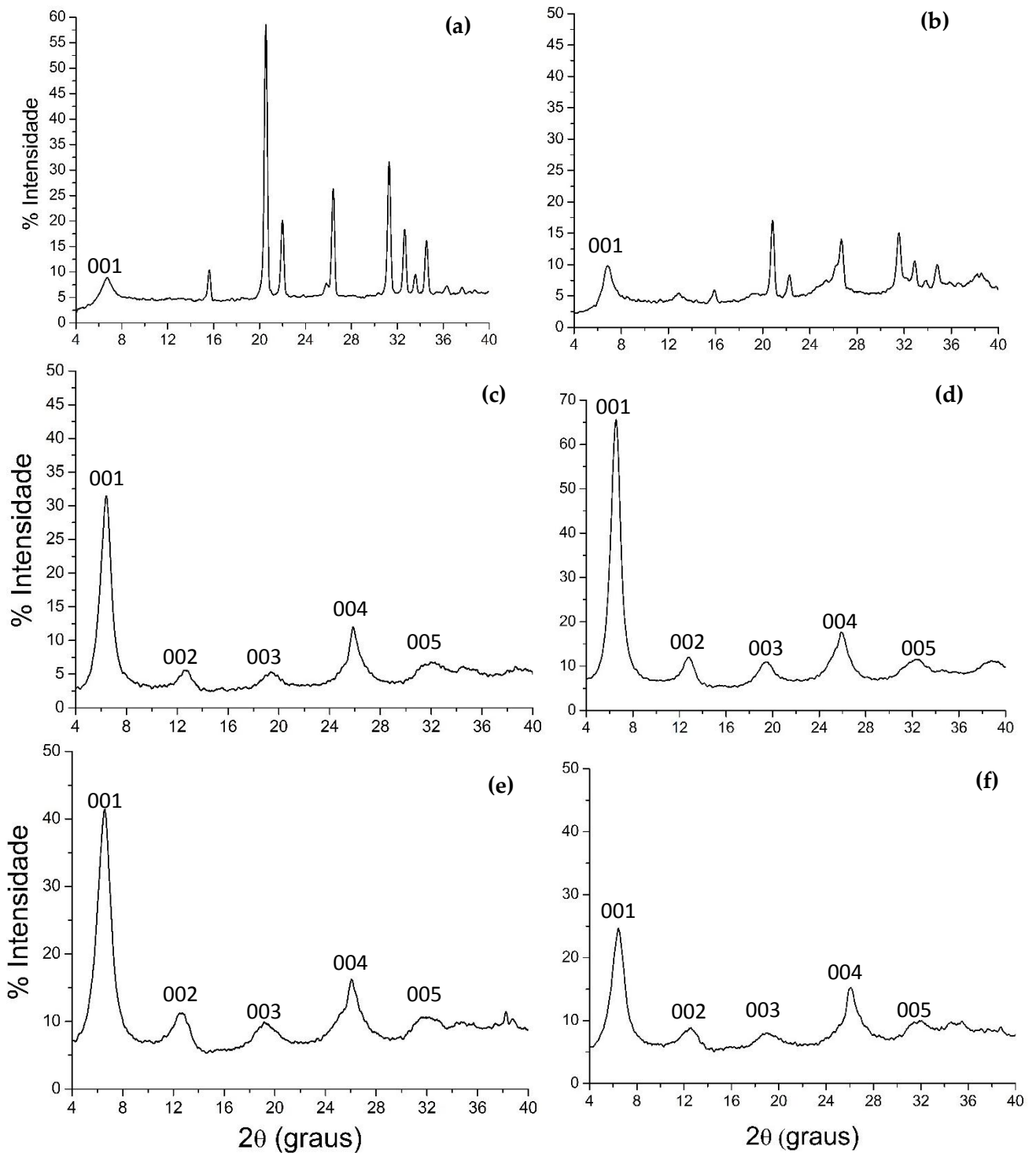


Figura 01 – Difratograma de raios-X dos nanocompósitos de V_2O_5/PTb com (a) 0.72, (b) 1.44, (c) 3.60, (d) 7.20, (e) 14.40, (f) 26.00 mmol de 2,2-bitiofeno.

10. REFERÊNCIA

- 1 MAYNARD, A. D. Nanotechnology: The next big thing, or much ado about nothing? **Annals of Occupational Hygiene**, v. 51, n. 1, p. 1-12, 2007.
- 2 MACIEL, A. P., LONGO, E., LEITE, E. R. **Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas**. *Química Nova*, Vol. 26, No. 6, 855-862, 2003.
- 3 ZARBIN, A. J. G. **(Nano) materials chemistry**. *Química Nova*, Vol. 30, No. 6, p. 1469-1479, 2007.
- 4 DUNCAN, T. V. **Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors**. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 363, No. 1, p. 1-24, 2011.
- 5 SILVESTRE, C.; DURACCIO, D.; CIMMINO, S. **Food packaging based on polymer nanomaterials**. *Progress in Polymer Science*, Vol. 36, No. 12, p. 1766-1782, 2011.
- 6 TOMA, H. E. **O mundo nanométrico: a dimensão do novo século**. São Paulo: *Oficina de Textos*, 2004.
- 7 BUTOESCU, N.; JORDAN, O.; BURDET, P.; STADELMANN, P.; PETRI-FINK, A.; HOFMANN, H.; DOELKER, E. **Dexamethasone-containing biodegradable superparamagnetic microparticles for intra-articular administration: Physicochemical and magnetic properties, in vitro and in vivo drug release**. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, Vol. 72, p. 529–538, 2009.
- 8 CHEOW, W. S.; HADINOTO, K. **Factors affecting drug encapsulation and stability of lipid-polymer hybrid nanoparticles**. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, Vol. 85, No. 2, p. 214-220, 2011.
- 9 ABEYSINGHE, D. C.; CHEN, W.; ZHAN, Q.; NELSON, R. E. **Polymer underlayer assisted dewetting of a top metal nanofilm**. *Nanotechnology*, Vol. 20, p. 475301-475310, 2009.
- 10 ATKINS, P. W., OVERTON, ROURKE, J.P., WELLER, M.T., ARMSTRONG, F.A. **Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry**. 5ª ed. New York: *W. H. Freeman and Company*, 2010.

- 11 ATKINS, P., FRIEDMAN, R. **Molecular quantum mechanics**. New York: *Oxford University Press*, 2005.
- 12 MORTIMER, R. G. **Physical Chemistry**. 3^a ed. San Diego: *Elsevier Academic Press*, 2008.
- 13 FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. D. C. **Nanotechnology: general aspects and potential applications in catalysis**. *Química Nova*, Vol. 32, No. 7, p. 1860-1870, 2009.
- 14 FARADAY, M. **Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light**. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London: The Royal Society*, Vol. 147, p. 145-181, 1857.
- 15 MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. **Nanomaterials and the discovery of new worlds at the chemist's bench**. *Química Nova*, Vol. 35, No. 7, p. 1434-1446, 2012.
- 16 MIHRANYAN, A.; FERRAZ, N.; STROMME, M. **Current status and future prospects of nanotechnology in cosmetics**. *Progress in Materials Science*, Vol. 57, No. 5, p. 875-910, 2012.
- 17 ABDELLAH, A. BAIERL, D.; FABEL, B.; LUGLI, P.; SCARPA, G. **Exploring Spray Technology for the Fabrication of organic devices based on Poly(3-hexylthiophene)**. 9th IEEE Conference on Nanotechnology, 2009.
- 18 CHEN, H.; YADA, R. **Nanotechnologies in agriculture: New tools for sustainable development**. *Trends in Food Science & Technology*, Vol. 22, n. 11, p. 585-594, 2011.
- 19 POMOGAILO, A. D. **Hybrid intercalative nanocomposites**. *Inorganic Materials*, Vol. 41, p. S47-S74, 2005.
- 20 SANCHEZ, C.; JULIÁN, B.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M. **Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites**. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 15, No. 35-36, p. 3559-3592, 2005.
- 21 JOSE, N. M.; PRADO, L. **Hybrid organic-inorganic materials: Preparation and some applications**. *Química Nova*, Vol. 28, No. 2, p. 281-288, 2005.

- 22 ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. **Polymer based nanocomposites: Synthetic strategies for hybrid materials.** *Química Nova*, Vol. 27, No. 5, p. 798-806, 2004.
- 23 LEBEAU, B.; SANCHEZ, C. **Sol-gel derived hybrid inorganic-organic nanocomposites for optics.** *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, Vol. 4, No. 1, p. 11-23, 1999.
- 24 GOMEZ-ROMERO, P. **Hybrid organic-inorganic materials - In search of synergic activity.** *Advanced Materials*, Vol. 13, n. 3, p. 163-174, 2001.
- 25 CHUJO, Y. **Organic inorganic hybrid materials.** *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, Vol. 1, No. 6, p. 806-811, 1996.
- 26 JEON, I. Y.; BAEK, J. B. **Nanocomposites Derived from Polymers and Inorganic Nanoparticles.** *Materials*, Vol. 3, No. 6, p. 3654-3674, 2010.
- 27 HALDORAI, Y.; SHIM, J. J.; LIM, K. T. **Synthesis of polymer-inorganic filler nanocomposites in supercritical CO₂.** *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 71, p. 45-63, 2012.
- 28 FERMEGLIA, M.; MALY, M.; POSOCCO, P.; PRICL, S. **Multiscale molecular modeling of hybrid organic-inorganic nanocomposites of type I and II.** *Smart Materials & Micro/Nanosystems*, Vol. 54, p.265-269, 2009.
- 29 BRIK, M. E.; TITMAN, J. J.; BAYLE, J. P.; JUNDEINSTEIN, P. **Mapping of motional heterogeneity in organic-inorganic nanocomposite gels.** *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, Vol. 34, No. 15, p. 2533-2542, 1996.
- 30 THOSTENSON, E. T.; LI, C. Y.; CHOU, T. W. **Nanocomposites in context.** *Composites Science and Technology*, Vol. 65, No. 3-4, p. 491-516, 2005.
- 31 CARDOSO, W. D.; GUSHIKEM, Y. **Preparation of lamellar compounds: synthesis of the crystalline zirconium hydrogenphosphate and its intercalation with amines. An experiment for undergraduate students.** *Química Nova*, v. 28, n. 4, p. 723-726, 2005.
- 32 MCKELVY, M. J.; GLAUNSINGER, W. S. **Molecular intercalation reactions in lamellar compounds.** *Annual Review of Physical Chemistry*, Vol. 41, p. 497-523, 1990 .

- 33 PARRY, G. S. **Intercalation reactions.** *Physica B & C*, Vol. 105, No. 1-3, p. 261-267, 1981.
- 34 MCKELVY, M. J.; SHARMA, R.; CHIZMESHYA, A. V. G. **Lamellar reaction phenomena: from intercalation to nanomaterials formation.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 67, No. 5-6, p. 888-895, 2006.
- 35 LERF, A. **Different modes and consequences of electron transfer in intercalation compounds.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 65, No. 2-3, p. 553-563, 2004.
- 36 LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa.** 5^a ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.
- 37 MEYER, J.; ZIBERBERG, K.; RIEDL, T.; KAHN, A. **Electronic structure of Vanadium pentoxide: An efficient hole injector for organic electronic materials.** *Journal of Applied Physics*, Vol. 110, No. 3, 2011.
- 38 WECKHUYSEN, B. M.; KELLER, D. E. **Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis.** *Catalysis Today*, Vol. 78, No. 1-4, p. 25-46, 2003.
- 39 HOUSECROFT, C. E., ALAN, G. **Inorganic Chemistry.** 2^a ed. London: Pearson Education Limited, 2005.
- 40 ZHOU, B.; HE, D. **Raman spectrum of vanadium pentoxide from density-functional perturbation theory.** *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 39, No. 10, p. 1475-1481, 2008.
- 41 RAMIREZ, R.; CASAL, B.; UTRERA, L.; RUIZ-HITZKY, E. **Oxygen reactivity in vanadium pentoxide - electronic-structure and infrared-spectroscopy studies.** *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 94, No. 26, p. 8960-8965, 1990.
- 42 HALL, N. **Twenty-five years of conducting polymers.** *Chemical Communications*, No. 1, p. 1-4, 2003.
- 43 PEREPICHKA, I. F.; PEREPICHKA, D. F.; MENG, H.; WUDL, F. **Light-emitting polythiophenes.** *Advanced Materials*, Vol. 17, No. 19, p. 2281-2305, 2005.
- 44 ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M. A. **Aplicações Tecnológica de Polímeros Intrinsecamente Condutores: Perspectivas Atuais: Química Nova**, No. 16, 1993.

- 45 DAI, L. **Intelligent Macromolecules for Smart Devices: From Materials Synthesis to Device Applications**: *Springer*: 496 p. 2004.
- 46 MCMURRY, J. *Organic Chemistry*. 8^a ed. Brooks/Cole Cengage Learning, 2010.
- 47 PATIL, A. O.; HEEGER, A. J.; WUDL, F. **Optical-properties of conducting polymers**. *Chemical Reviews*, Vol. 88, No. 1, p. 183-200, 1988.
- 48 KUMAR, D.; SHARMA, R. C. **Advances in conductive polymers**. *European Polymer Journal*, Vol. 34, No. 8, p. 1053-1060, 1998.
- 49 LIU, R.; LIU, Z. **Polythiophene: Synthesis in aqueous medium and controllable morphology**. *Chinese Science Bulletin*, Vol. 54, No. 12, p. 2028-2032, 2009.
- 50 FAEZ, R., REIS, C., FREITAS, P. S., KOSIMA, O. K., RUGGERI, G., PAOLI, M. A. **Polímeros Condutores: Química Nova na Escola**, 2000.
- 51 NALWA, H. S. **Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices**. *Academic Press*, 2000.
- 52 ANSARI, R. **Polypyrrole Conducting Electroactive Polymers: Synthesis and Stability Studies**: *E-Journal of Chemistry*, No 3, p. 186-201, 2006.
- 53 SATOH, M.; ISHIKAWA, H.; AMANO, K.; HASEGAWA, E.; YOSHINO, K. **Highly conducting polypyrrole prepared from homogeneous mixtures of pyrrole oxidizing-agent and its applications to solid tantalum capacitors**. *Synthetic Metals*, Vol. 65, No. 1, p. 39-44, 1994.
- 54 POSUDIEVSKY, O. Y.; KOZARENKO, O. A.; DYADYUN, V. S.; JORGENSEN, S. W.; SPEAROT, J. A.; KOSHENCHKO, V. G.; POKHODENKO, V. D. **Characteristics of mechanochemically prepared host-guest hybrid nanocomposites of vanadium oxide and conducting polymers**. *Journal of Power Sources*, Vol. 196, No. 6, p. 3331-3341, 2011.
- 55 FRITZ, H.; TORRESI, R. M. **Investigation of the Electrical and Electrochemical Properties of Nanocomposites from V₂O₅, polypyrrol, and polyaniline**. *J. Phys. Chem. C*, p. 2202-2209, 2008.
- 56 WONG, H. P. DAVE, B. C.; LEROUX, F.; HARRELD, J.; DUNN, B.; NAZAR, L. F. **Synthesis and characterization of polypyrrole vanadium pentoxide**

- nanocomposite aerogels.** *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 8, No. 4, p. 1019-1027, 1998.
- 57 GOWARD, G. R.; LEROUX, F.; NAZAR, L. F. **Poly(pyrrole) and poly(thiophene)/vanadium oxide interleaved nanocomposites: positive electrodes for lithium batteries.** *Electrochimica Acta*, Vol. 43, No. 10-11, p. 1307-1313, 1998.
- 58 POSUDIEVSKY, O. Y.; KOZARENKO, O. A.; DYADYUN, V. S.; JORGENSEN, S. W.; SPEAROT, J. A.; KOSHENCHKO, V. G.; POKHODENKO, V. D. **Effect of host-guest versus core-shell structure on electrochemical characteristics of vanadium oxide/polypyrrole nanocomposites.** *Electrochimica Acta*, Vol. 58, p. 442-448, 2011.
- 59 REN, X.; SHI, C.; ZHANG, P.; JIANG, Y.; LIU, J.; ZHANG, Q. **An investigation of V₂O₅/polypyrrole composite cathode materials for lithium-ion batteries synthesized by sol-gel.** *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*, Vol. 177, No. 12, p. 929-934, 2012.
- 60 DE, S.; DEY, A.; DE, S. K. **Characterization and transport properties of intercalated polypyrrole-vanadium pentoxide xerogel nanocomposite.** *Solid State Communications*, Vol. 137, No. 12, p. 662-667, 2006.
- 61 IVANOV, E.; SURYANARAYANA, C. **Materials and process design through mechanochemical routes.** *Journal of Materials Synthesis and Processing*, Vol. 8, No. 3-4, p. 235-244, 2000.
- 62 POSUDIEVSKY, O. Y.; GONCHARUK, O. A.; POKHODENKO, V. D. **Mechanochemical preparation of conducting polymers and oligomers.** *Synthetic Metals*, Vol. 160, No. 1-2, p. 47-51, 2010.
- 63 YOUNG, H. D., FREEDMAN, R. A. **Física II: Termodinâmica e ondas.** São Paulo: Addison Wesley, 2003.
- 64 MASON, T. J., LORIMER, J. P. **Applied Sonochemistry: The use of power ultrasound in chemistry and processing.** 1^a ed. Wiley-VCH, 2002.
- 65 MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI, M. **The ultrasound effect on chemistry reactions.** *Química Nova*, Vol. 23, No. 2, p. 251-256, 2000.
- 66 BARBOSA, J. C. S.; SERRA, A. A. **Ultra-som(I): a influência da ultra-som na química: Química Nova**, p. 302-315, 1992.

- 67 THOMPSON, L. H.; DORAISWAMY, L. K. **Sonochemistry: Science and engineering.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 38, No. 4, p. 1215-1249, 1999.
- 68 ADEWUYI, Y. G. **Sonochemistry in environmental remediation. 1. Combinative and hybrid sonophotochemical oxidation processes for the treatment of pollutants in water.** *Environmental Science & Technology*, Vol. 39, No. 10, p. 3409-3420, 2005.
- 69 LANIN, V. L.; DEZHKUNOV, N. V.; KOTUKHOV, A. V. **Application of Ultrasonic Effects in Liquid Media for Fabrication of Nanomaterials.** *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, Vol. 46, No. 3, p. 223-229, 2010.
- 70 FENG, H.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; WEISS, J. **Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing.** Springer, 2010.
- 71 BANG, J. H.; SUSLICK, K. S. **Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials.** *Advanced Materials*, Vol. 22, No. 10, p. 1039-1059, 2010.
- 72 VICHARE, N. P.; SENTHILKUMAR, P.; MOHOLKAR, V. S.; GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. **Energy analysis in acoustic cavitation.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 39, No. 5, p. 1480-1486, 2000.
- 73 YASUI, K.; TUZIUTI, T.; SIVAKUMAR, M.; LIDA, Y. **Theoretical study of single-bubble sonochemistry.** *Journal of Chemical Physics*, Vol. 122, No. 22, 2005.
- 74 LIM, K. S.; BARIGOU, M. **Ultrasound-assisted generation of foam.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 44, No. 9, p. 3312-3320, 2005.
- 75 SKRABALAK, S. E. **Ultrasound-assisted synthesis of carbon materials.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 11, No. 25, p. 4930-4942, 2009 2009.
- 76 TUULMETS, A; Cravotto, G.; Salmar, S.; JARV, J. **Sonochemistry of Homogeneous Ionic Reactions.** *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, Vol. 7, No. 3, p. 204-211, 2010.
- 77 KUMAR, A.; GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B.; DELMAS, H.; WIHELM, A. M. **Gas-liquid mass transfer studies in sonochemical reactors.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 43, No. 8, p. 1812-1819, 2004.

- 78 ROES, M. G. L.; DUARTE, J. L.; HENDRIX, M. A. M.; LOMONOVA, E. A. **Acoustic Energy Transfer: A Review.** *Ieee Transactions on Industrial Electronics*, Vol. 60, No. 1, p. 242-248, 2013.
- 79 LIU, Y. J. SCHINDLER, J. L.; DEGROUT, D. C.; KANNEWURF, C. R.; HIRPO, W.; KANATZIDIS, M. G. **Synthesis, structure, and reactions of poly(ethylene oxide) V₂O₅ intercalative nanocomposites.** *Chemistry of Materials*, Vol. 8, No. 2, p. 525-534, 1996.
- 80 SUSLICK, K. S.; PRICE, G. J. **Applications of ultrasound to materials chemistry.** *Annual Review of Materials Science*, Vol. 29, p. 295-326, 1999.
- 81 PROZOROV, T.; PROZOROV, R.; SUSLICK, K. S. **High velocity interparticle collisions driven by ultrasound.** *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 126, No. 43, p. 13890-13891, 2004.
- 82 WU, C. G.; DEGROUT, D. C.; MARCY, H. O.; SCHINDLER, J. L.; KANNEWURF, C. R.; LIU, Y. J.; HIRPO, W.; KANATZIDIS, M. G. **Redox intercalative polymerization of aniline in V₂O₅ xerogel. The postintercalative intralamellar polymer growth in polyaniline/metal oxide nanocomposites is facilitated by molecular oxygen.** *Chemistry of Materials*, Vol. 8, No. 8, p. 1992-2004, 1996.
- 83 LEGER, J.; BERGGREN, M.; CARTER, S. **Iontronics: Ionic Carriers in Organic Electronic Materials and Devices.** *Taylor & Francis*, 2010.
- 84 BALL, D. W. **Físico-Química**, Vol. 1, São Paulo: *Pioneira Thomson Learning*, 2005.
- 85 CAMARADA, M. B. JAQUE, P.; DÍAZ, F. R.; DEL VALLE, M. A. **Oxidation potential of thiophene oligomers: theoretical and experimental approach.** *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, Vol. 49, No. 24, p. 1723-1733, 2011.
- 86 HUGUENIN, F. GIROTTO, E. M.; RUGGERI, G.; TORRESI, R. M. **Structural and electrochemical properties of nanocomposites formed by V₂O₅ and poly(3-alkylpyrroles).** *Journal of Power Sources*, Vl. 114, No. 1, p. 133-136, 2003.
- 87 HUGUENIN, F.; GIROTTO, E. M.; TORRESI, R. M.; BUTTRY, D. A. **Transport properties of V₂O₅/polypyrrole nanocomposite prepared by a sol-gel alkoxide route.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 536, No. 1-2, p. 37-45, 2002.

- 88 MALTA, M.; SILVA, L. H.; GALEMBECK, A.; KORN, M. **Ultrasound-assisted synthesis of hybrid vanadium oxide/polyaniline nanowires.** *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 29, No. 14, p. 1221-1225, 2008.
- 89 POSUDIEVSKY, O. Y.; POKHODENKO, V. D. **Physicochemical properties of hybrid guest-host nanocomposites based on polyaniline.** *Russian Chemical Bulletin*, Vol. 54, No. 3, p. 654-659, 2005.
- 90 TRIKALITIS, P. N.; PETKOV, V.; KANATZIDIS, M. G. **Structure of redox intercalated $(\text{NH}_4)_{(0.5)}\text{V}_2\text{O}_5$ center dot $m\text{H}_2\text{O}$ xerogel using the pair distribution function technique.** *Chemistry of Materials*, Vol. 15, No. 17, p. 3337-3342, 2003.
- 91 LIU, J.; XUE, D. **Cation-Induced Coiling of Vanadium Pentoxide Nanobelts.** *Nanoscale Research Letters*, Vol. 5, No. 10, p. 1619-1626, 2010.
- 92 SAHOO, S.; DHIBAR, S.; DAS, C. K. **Facile synthesis of polypyrrole nanofiber and its enhanced electrochemical performances in different electrolytes.** *Express Polymer Letters*, Vol. 6, No. 12, p. 965-974, 2012.
- 93 GOK, A.; OMASTOVA, M.; YAVUZ, A. G. **Synthesis and characterization of polythiophenes prepared in the presence of surfactants.** *Synthetic Metals*, Vol. 157, No. 1, p. 23-29, 2007.
- 94 MAIA, D. J.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S. **Conductive polymer synthesis in solid host matrices.** *Química Nova*, Vol. 23, No. 2, p. 204-215, 2000.
- 95 ALONSO, B.; LIVAGE, J. **Synthesis of vanadium oxide gels from peroxovanadic acid solutions: A V-51 NMR study.** *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 148, No. 1, p. 16-19, 1999.
- 96 CRAVOTTO, G.; CINTAS, P. **Harnessing mechanochemical effects with ultrasound-induced reactions.** *Chemical Science*, Vol. 3, No. 2, p. 295-307, 2012.
- 97 KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L. **Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states.** *Progress in Polymer Science*, Vol. 23, No. 2, p. 277-324, 1998.
- 98 STEJSKAL, J.; SAPURINA, I.; TRCHOVA, M. **Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation.** *Progress in Polymer Science*, Vol. 35, No. 12, p. 1420-1481, 2010.

- 99 TAN, K. L.; TAN, B. T. G; KANG, E. T.; NEOH, K. G. **The chemical nature of the nitrogens in polypyrrole and polyaniline: a comparative-study by x-ray photoelectron-spectroscopy.** *Journal of Chemical Physics*, Vol. 94, No. 8, p. 5382-5388, 1991.
- 100 LIVAGE, J. **Interface properties of vanadium pentoxide gels.** *Materials Research Bulletin*, Vol. 26, No. 11, p. 1173-1180, 1991.
- 101 LIVAGE, J. **Vanadium pentoxide gels.** *Chemistry of Materials*, Vol. 3, No. 4, p. 578-593, 1991.