

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

Luiz Henrique Silva

“Estudos físico-químicos sobre interação de nanopartículas metálicas com óxido inorgânico de estrutura unidimensional”

VIRTUTE SPIRITUS

1808
SALVADOR-BA

Setembro de 2015

Luiz Henrique Silva

“Estudos físico-químicos sobre interação de nanopartículas metálicas com óxido inorgânico de estrutura unidimensional”

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

Orientador: Dr. Marcos Malta

VIRTUTE SPIRITUS

SALVADOR-BA

Setembro de 2015

1808

Sistema de Bibliotecas da UFBA

Silva, Luiz Henrique.

Estudos físico-químicos sobre interação de nanopartículas metálicas com óxido inorgânico de estrutura unidimensional. / Luiz Henrique Silva. - 2015.

168 f.: il.

Inclui anexos.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Malta.

Tese (doutorado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2015.

1. Físico química. 2. Vanádio. 3. Nanopartículas de ouro. 4. Sonoquímica. 5. Dendrimeros. I. Malta, Marcos. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. III. Título.

CDD – 541.3

CDU – 544:546.881

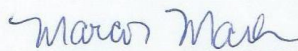
TERMO DE APROVAÇÃO

LUIZ HENRIQUE SILVA

“Estudos físico-químicos sobre a interação de nanopartículas metálicas com óxido inorgânico com estrutura unidimensional”

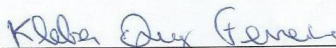
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Marcos Malta dos Santos



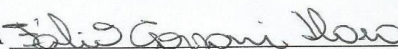
Doutorado em Química, Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Kleber Queiroz Ferreira



Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Fabio Gorzoni Doro (UFBA)



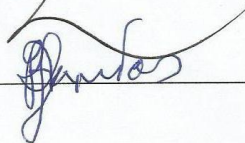
Doutorado em Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (USP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Silvio Cesar de Oliveira

Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

Prof. Dr. Arnaud Victor dos Santos

Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Estadual da Bahia



Salvador, 18 de setembro de 2015.

AGRADECIMENTOS

- ◆ A Deus;
- ◆ Ao Professor Marcos Malta pela orientação, apoio, preocupação, amizade, paciência e confiança desde a iniciação científica;
- ◆ A Professora Regina Geris pelo apoio, preocupação e também por disponibilizar o espaço em seu laboratório LBQM para que desenvolvêssemos a parte experimental;
- ◆ Um agradecimento especial aos amigos e colegas do LBQM: Ícaro, Jeferson, Verônica, Letícia, Maurício, Messias, Adriana, Leonardo, “dona” Hênia, Ailton, Ivan, Hiter, Jorge, Carine, pelos momentos inesquecíveis de descontração, principalmente no bom e velho cafezinho;
- ◆ A Grazielle Araujo Carvalho pela contribuição no estudo dos Nanofios de óxido de vanádio e polianilina;
- ◆ Ao Professor Arnaud Victor dos Santos, da Universidade do Estado da Bahia (UNEB), por disponibilizar a infraestrutura para caracterização dos materiais e suporte nas técnicas de espectroscopia de infravermelho e análise térmica. e difração de raios X;
- ◆ Aos Professores Dr. Silvio Cesar de Oliveira da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (UFMS), Dr. Kleber Queiroz Ferreira e Dr. Fábio Gorzoni Doro ambos da Universidade Federal da Bahia (UFBA) e Arnaud Victor dos Santos, da Universidade do Estado da Bahia (UNEB), por participarem da minha banca dando importantes contribuições ao meu trabalho;
- ◆ A Antônia da Universidade do Estado da Bahia (UNEB) pelo apoio a difração de raios X, FTIR e TG/DTA;
- ◆ Ao Centro de Pesquisas Gonçalo Muniz, da Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ) pelo serviço de microscopias eletrônicas, nas pessoas de Maria Lúcia Vieira Moreno, Adriana Lanfredi Rangel e Cláudio Pereira Figueira;
- ◆ Ao Professor Robert Scott da University of Saskatchewan no Canadá por me receber em seu grupo para um estágio durante 4 meses durante este Doutorado;

- ◆ Ao Professor Ariel Zanini e Valdinei do Departamento de Engenharia Química pelo apoio nas análises de difração de raios X;
- ◆ LAS- Instituto de Química, UFBA – pelo apoio na análise por XPS coordenado pela Professora Dr. Maria da Graça M. Carneiro da Rocha e Pascal Bargiela;
- ◆ A Professora Zenis Novais da Rocha Instituto de Química, UFBA – pelo apoio também na análise de caracterização por FTIR e UV-Vis;
- ◆ Aos Professores do Instituto de Física Marcus Vinícius Santos da Silva e Antônio Ferreira pelo apoio também na parte de caracterização;
- ◆ Ao programa de Pós-graduação em Química da UFBA e ao corpo docente, pela oportunidade e contribuição dada na minha formação;
- ◆ A CAPES, que através do suporte financeiro concedido possibilitou a execução desse trabalho;
- ◆ A meus Grandes amigos Robervaldo (Ró), Tereza (Teca) e familiares;
- ◆ Ao amigo Paulo Nobre pelo apoio dado sempre;
- ◆ A meus Grandes amigos Magu, Candinha e familiares;
- ◆ Tia Zenóbia e familiares;
- ◆ A meu Padrinho Pedro Guimarães e familiares;
- ◆ A toda a minha grande família, para não correr o risco de esquecer alguém;

Meu muito obrigado a todos.

SUMÁRIO

<u>AGRADECIMENTOS</u>	IV
<u>LISTA DE FIGURAS</u>	IX
<u>LISTA DE TABELAS</u>	XV
<u>LISTA DE ABREVIATURAS</u>	XVII
<u>RESUMO</u>	XVIII
<u>ABSTRACT</u>	XIX
<u>1. INTRODUÇÃO</u>	20
<u>2. OBJETIVOS</u>	25
2.1 Geral	25
2.2 Específicos	25
<u>3. REVISÃO DE LITERATURA</u>	26
3.1 Nanomateriais	26
3.2 Nanomateriais unidimensionais	29
3.2.1 Nanotubos	31
3.2.2 Nanofios	37
3.2.3 Compósitos de NTs-VO _x e nanopartículas metálicas	41
3.2.4 Compósitos nanoestruturados de Pani-Au ⁰	44
<u>4. EXPERIMENTAL</u>	51
4.1 Sumário da síntese dos Materiais Nanotubulares	51
4.2 Descrição dos Reagentes utilizados	51
4.3 Síntese de nanotubos de VO _x /Dodecilamina	51
4.3.1 Fluxograma: Síntese dos nanotubos de NT-VO _x /Dodecilamina	52
4.4 Intercalação de nanopartículas de ouro em dendrímeros	53
4.4.1 Fluxograma: Síntese das nanopartículas de Au ⁰ encapsuladas utilizando em dendrímeros (DEN-Au ₆₄)	53
4.5 Reação de troca iônica	54

4.5.1 Reação de troca do “template” presente nos nanotubos por íons Na ⁺ (Teste Controle)	54
4.5.2 Fluxograma: Reação de troca com íons Na ⁺ (Teste Controle)	54
4.5.3 Reações de troca catiônica para obtenção de nanotubos de NTs-VOx/Den-(Au ⁰ ₆₄);	55
4.5.4 Fluxograma: Reações de troca catiônica para obtenção de nanotubos de NTs-VOx/Den-(Au ⁰ ₆₄);	55
4.6 Sumário da síntese de Materiais Nanofibrilares utilizando ultrassom	56
4.7 Descrição dos Reagentes utilizados	56
4.8 Equipamento de ultrassom utilizado	56
4.9 Teste controle	57
4.9.1 Experimental 1	57
4.9.2 Fluxograma: Experimento 1	57
4.9.3 Experimento 2	58
4.9.4 Fluxograma: Experimento 2	58
4.10 Síntese dos nanofios NF-VOx/Pani utilizando ultrassom	59
4.10.1 Fluxograma: Síntese dos nanofios NF-VOx/Pani utilizando ultrassom	59
4.11 Síntese dos nanofios NF-VOx/Pani com nanopartículas de ouro utilizando ultrassom	60
4.11.1 Fluxograma: Síntese dos nanofios NF-VOx/Pani com nanopartículas de ouro utilizando ultrassom	60
4.12 Técnicas e Instrumentação	61
4.12.1 Fluxograma: Técnicas utilizadas na caracterização dos materiais	61
4.12.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	62
4.12.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	62
4.12.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	62

4.12.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	63
4.12.6 Análise Espectrofotométrica na Região UV-Visível	63
4.12.7 Análise Termogravimétrica e Análise Termogravimétrica Diferencial (TG/DTA)	64
4.12.8 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS)	64
<u>5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	65
5.1 Nanotubos - NTs-VO _x /Dodecilamina e NTs-VO _x -Na ⁺	66
5.2 Nanotubos - NTs-VO _x -DEN-(Au ⁰)	84
5.3 Nanofios – NFs-VO _x /Pani	102
5.3.1 Mecanismo de formação dos NFs-VO _x /Pani	125
5.4 Nanofios – NFs-VO _x /Pani-NPs-(Au ⁰)	130
<u>6.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS</u>	141
<u>7.0 ETAPAS FUTURAS</u>	144
<u>8.0 REFERÊNCIA</u>	145
<u>9.0 APÊNDICE</u>	158
<u>10.0 ANEXO</u>	164

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Modelo de formação dos de nanotubos de carbono multicamadas com Den-(Au ⁰) i) Nanotubos não oxidados p-(MWNTs)-Den-(Au ⁰) ii) Nanotubos oxidados c-(MWNTs)-Den-(Au ⁰). Adaptadas da referência [3]	21
Figura 2 Proposta de formação de nanocompósitos entre NT-VO _x /DEN-(Au ⁰)	23
Figura 3 Classificação estrutural dos nanomateriais. Adaptada da referência [33]	28
Figura 4 Formação de nanotubos de TiO ₂ . Adaptada da referência [54]	32
Figura 5 Modelo bidimensional de formação dos NT-VO _x -Dodecilamina. Adaptada da referência [63]	34
Figura 6 Modelo de intercalação de alquilaminas em V ₂ O ₅ . Adaptada da referência [65]	35
Figura 7 Modelo dos nanotubos de óxido de vanádio com dodecilamina (C ₁₂ -NT-VO _x). Adaptada da referência [66]	36
Figura 8 Tipos diferentes de nanofios de carbono. Adaptada da referência [69]	37
Figura 9 Diagrama para ilustrar o crescimento de nanofios de silício pelo método de VLS. Adaptada da referência [35]	39
Figura 10 Esquema para formação de nanofios usando “template” de membranas porosas. Adaptada da referência [52]	40
Figura 11 Estrutura química do dendrímeros PAMAM de 4 ^a geração (G4). Adaptada da referência [80].	43
Figura 12 Mecanismo de intercalação de nanopartículas em dendrímeros. Adaptada da referência [82]	44
Figura 13 Processo de transição da cavitação acústica. Adaptada da referência [92]	48

Figura 14 Formação de nanocompósitos de Polianilina/TiO ₂ com estrutura core-shell. Adaptada da referência [88]	49
Figura15 Estrutura dos nanohíbridos de VO _x /PAni obtidos a partir da rota sonoquímica.	49
Figura16 Estrutura de nanocompósitos de grafeno-NPs-Au ⁰ obtidos a partir da rota sonoquímica. Adaptada da referência [96]	50
Figura 17 Difração de Raios X (DRX) a) c-V ₂ O ₅ b) NTs-VO _x -Dodecilamina (com adição do mesmo difratograma com sinal ampliado a partir de 12°) a partir de c) NTs-VO _x -Na ⁺ (com adição do mesmo difratograma com sinal ampliado a partir de 12°)	67
Figura 18 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) a) NTs-VO _x -Dodecilamina b) NTs-VO _x -Na ⁺	71
Figura 19 Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) dos NT-VO _x -Dodecilamina e NT-VO _x -Na ⁺ a) 1000X b) 3000X e c) 10000X	74
Figura 20 Microscopias Eletrônicas de Transmissão (MET) dos NT-VO _x -Dodecilamina a)150000X b) 300000X	75
Figura 21 Microscopias Eletrônicas de Transmissão (MET) dos NT-VO _x -Na ⁺ a) 20000X b) 85000X	76
Figura 22 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) dos constituintes dos NTs-VO _x -Dodecilamina	77
Figura 23 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) dos constituintes dos NTs-VO _x -Na ⁺	77
Figura 24 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) dos constituintes de NTs-VO _x -Dodecilamina a) deconvolução dos picos de C (1s) b) deconvolução dos picos de V (2p) e O (1s) c) deconvolução dos picos de N (1s)	80

Figura 25 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) dos constituintes de NT-VO _x -Na ⁺ . a) deconvolução dos picos de C (1s) b) deconvolução dos picos de V (2p) e O (1s) c) deconvolução dos picos de N (1s)	81
Figura 26 Espectro UV/Vis a) DEN-AuCl ₄ ⁻ b) DEN-Au ₆₄ em metanol 99%	86
Figura 27 Difração de Raios X (DRX) a) NTs-VO _x -Dodecilamina b) NTs-VO _x -DEN-(Au ⁰) c) NTs-VO _x -Metanol com espectros amplificados (em regiões de 2θ maiores) para mostrar os principais picos que caracterizam as reflexões da rede do óxido de vanádio	88
Figura 28 Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) a) NTs-VO _x -Dodecilamina b) NTs-VO _x -DEN-(Au ⁰)	90
Figura 29 Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) dos NTs-VO _x -Den-(Au ⁰) a)1000X b) 3000X c) 10000X d) 15000X	91
Figura 30 Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) dos NT-VO _x -Metanol . a)1000X .b) 3000X..c) 10000X d) 15000X	92
Figura 31 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) com cortes transversais “cross-section”:a) NT-VO _x em metanol b) NT-VO _x -Den-(Au ⁰)	92
Figura 32 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) dos NTs-VO _x -Den-(Au ⁰) a) 80000X b) 150000X c) 200000X d) 250000X	94
Figura 33 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) dos NT-VO _x -DEN-(Au ⁰) com cortes transversais “cross-section” a) 200000X b) 250000X c) 300000X d) 400000X e) 500000X f) 600000X	96
Figura 34 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do porta amostras utilizado para análise dos NT-VO _x -DEN-(Au ⁰)	98
Figura 35 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) dos constituintes de NT-VO _x -DEN-(Au ⁰)	98

Figura 36 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) dos constituintes de NT-VO _x -DEN-(Au ⁰)	100
Figura 37 Difração de raios X (DRX) (a) c-V ₂ O ₅ (b) Controle 1 e (c) Controle 2	105
Figura 38 Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR): (a) c-V ₂ O ₅ (b) Controle 1 e (c) Controle 2.	107
Figura 39 Análise termogravimétrica e termogravimétrica diferenciada (TG/DTA): NFs-VO _x /Pani a) 50 μL de anilina b) 100 μL de anilina c) 250 μL de anilina d) 500 μL de anilina e) 1000 μL de anilina	110
Figura 40 Difração de Raios X (DRX): a) V ₂ O ₅ cristalino (precursor utilizado) b) 60 min de sonicação c) 90 min de sonicação d) 120 min de sonicação e) 180 min de sonicação	113
Figura 41 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR): c-V ₂ O ₅ e anilina em meio aquoso a) V ₂ O ₅ cristalino (precursor utilizado) b) 60 min de sonicação c) 90 min de sonicação d) 120 min de sonicação e) 180 min de sonicação	115
Figura 42 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV): c-V ₂ O ₅ e anilina em meio aquoso a) V ₂ O ₅ cristalino (precursor utilizado) b) 60 min de sonicação c) 90 min de sonicação d) 120 min de sonicação e) 180 min de sonicação	117
Figura 43 Microscopia eletrônica de transmissão (MET): c-V ₂ O ₅ e anilina em meio aquoso a) após 120 min de sonicação b) após 180 min de sonicação	118
Figura 44 Análise termogravimétrica e termogravimétrica diferenciada (TG/DTA): c-V ₂ O ₅ e anilina em meio aquoso a) V ₂ O ₅ cristalino (precursor utilizado) b) 90 min de sonicação c) 120 min de sonicação d) 180 min de sonicação	120

Figura 45 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) dos constituintes de NFs-VOxPani a) deconvolução dos picos de C (1s) b) deconvolução dos picos de V (2p) e O (1s) c) deconvolução dos picos de N (1s)	123
Figura 46 Esquema que resume o comportamento do V ₂ O ₅ cristalino frente ao ultrassom	126
Figura 47 Investigação do pH durante a síntese dos NFs-VOx/Pani	127
Figura 48 Esquema que resume a etapa de hidrólise do V ₂ O ₅ cristalino e o processo de polimerização a anilina.	128
Figura 49 Esquema que resume o processo de condensação via o mecanismo de olação e oxolação do óxido de vanádio para a formação dos NF-VOx-Pani	129
Figura 50 Difração de raios X (DRX): Nanofios a) VOx/Pani b)VOx/Pani-(Au ⁰)	131
Figura 51 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Nanfios VOx/Pani-Au ⁰ a) MEV por eletrons secundários (ES) b) MEV por elétrons retroespalhados (ERE)	132
Figura 52 Microscopia eletrônica de Transmissão (MET) Nanofios de VOx/Pani-Au ⁰ a) 80000X b) 100000X c) 200000X d) 400000X	134
Figura 53 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) dos constituintes dos NFs-VOx-Pani/Au ⁰	135
Figura 54 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) dos constituintes de NFs-VOxPani/Au ⁰ a) deconvolução dos picos de C (1s) b) deconvolução dos picos de V (2p) e O (1s) c) deconvolução dos picos de N (1s) d) deconvolução dos picos Au	139
Figura 55 variação da temperatura em função do tempo causado por ultrassom de baixa frequência	160

Figura 56 X-Powder: Estimativa do tamanho de partículas referentes ao $\text{c-V}_2\text{O}_5$	162
Figura 57 X-Powder: Estimativa do tamanho de partículas referentes ao óxido de vanádio do teste Controle 1	163
Figura 58 X-Powder: Estimativa do tamanho de partículas referentes às nanopartículas de ouro presentes nos NFs-VO _x /Pani	163
Figura 59 Mapa elementar dos NT-VO _x /Dodecilamina obtido por Microscopia Eletrônica de Varredura em modo de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)... a) imagem da superfície a ser analisada... b) mapa elementar do C (K)...c) mapa elementar do O (K) d) mapa elementar de V (K)	164
Figura 60 Mapa elementar dos NT-VO _x -Na ⁺ obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura em modo de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) a) imagem da superfície a ser analisada b) mapa elementar do C (K) c) mapa elementar do O (K) d) mapa elementar de V (K) e) mapa elementar do Na (K)	165
Figura 61 Mapa elementar dos NT-VO _x -DEN-(Au ⁰) obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura em modo EDS a) imagem da superfície a ser analisada b) mapa elementar do C (K) c) mapa elementar do O (K) d) mapa elementar de V (K) e) mapa elementar do Au ⁰ (K)	166
Figura 62 Mapa elementar dos NT-VO _x -Dodecilamina obtido por Microscopia Eletrônica de Varredura em modo de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) a) imagem da superfície a ser analisada b) mapa elementar do C (K) c) mapa elementar do O (K) d) mapa elementar de V (K) e) mapa elementar de Au (L)	167

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Distanciamentos interlamelares do c-V ₂ O ₅ , NT-VO _x -Dodecilamina e NTs-VO _x /Na ⁺ (* dados obtidos nesta Tese) (** observada em PDF # 850601 – anexo)	69
Tabela 2 Bandas referentes aos números de ondas dos NTs-VO _x -Dodecilamina e NTs-VO _x -Na ⁺ (* dados obtidos nesta Tese)	72
Tabela 3 Percentual dos elementos constituintes dos NT-VO _x -Dodecilamina por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	78
Tabela 4 Percentual dos elementos constituintes dos NT-VO _x -Na ⁺ por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	78
Tabela 5 Percentual dos elementos constituintes dos NTs-VO _x -Dodecilamina por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	83
Tabela 6 Percentual dos elementos constituintes dos NTs-VO _x -Na ⁺ por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	84
Tabela 7 Distanciamento basal dos NTs-VO _x -DEN-(Au ⁰) e NTs-VO _x -Metanol	88
Tabela 8 Percentual dos elementos constituintes dos NT-VO _x -DEN-(Au ⁰) por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	99
Tabela 9 Percentual dos elementos constituintes dos NT-VO _x -DEN-(Au ⁰) por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	102
Tabela 10 Grau de ordenamento do óxido de vanádio cristalino c-V ₂ O ₅ e mostras controle.	105
Tabela-11 Valores dos principais picos do V ₂ O ₅ com estrutura ortorrômbica (PDF 85-0601 localizado em anexo)	106
Tabela 12 Percentual de perdas de massa referentes a decomposição da polianilina nos NFs-VO _x /Pani, utilizando quantidades diferentes de anilina no processo de síntese	111

Tabela 13 Distanciamento interlamelar do c-V ₂ O ₅ e dos nanocompósitos de VO _x /Pani formados a partir 3 horas de sonicação	113
Tabela 14 Principais bandas observadas nos espectros de FTIR do e VO _x /polianilina	116
Tabela 15 Percentual de perdas de massa referentes a decomposição da polianilina nos NF-VO _x /Pani	120
Tabela 16 Nanofios de VO _x /Pani: analisados por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	124
Tabela 17 Percentual dos elementos constituintes dos NFs-VO _x -Pani-Au ⁰ por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	136
Tabela18 Percentual dos elementos constituintes dos NFs-VO _x /Pani/Au ⁰ por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	140
Tabela 19 Ficha cristalográfica do óxido de vanádio cristalino (c-V ₂ O ₅)	168

LISTA DE ABREVIATURAS

DRX – Difração de raios X

DTA – Análise térmica diferencial

TG – Termogravimetria

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva

MET – Microscopia eletrônica de varredura

TGA – Análise termogravimétrica

FTIR – Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X

c-V₂O₅ – Pentóxido de vanádio cristalino

DEN - Dendrímeros

PICs – Polímeros intrinsecamente condutores

Pani – Polianilina

OMT – Óxidos de metais de transição

RESUMO

Nas últimas décadas tem sido crescente o interesse pelo estudo do comportamento de materiais em escala nanométrica. Esse interesse ocorre devido a alguns materiais apresentarem novas propriedades físico-químicas tais como óticas, magnéticas, de transporte, catalíticas, etc quando são produzidos nessa escala de tamanho. Assim, o presente trabalho foi baseado no estudo físico-químico de materiais a partir da interação de nanopartículas de ouro (Au^0) com óxido de vanádio com estruturas unidimensionais, sintetizados por reações de troca e utilizando a rota sonoquímica. Na reação de troca foi escolhida como referência uma solução de NaCl, onde se constatou, pelas análises de DRX, FTIR, MEV, MET e XPS, uma substituição das moléculas de dodecilamina ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{NH}_2$), presentes na região entre as camadas dos nanotubos de óxido de vanádio (NTs-VOx), por íons Na^+ . Enquanto que as análises por UV/Vis, DRX, MEV, MET, EDS e XPS comprovaram a formação de um material unidimensional na forma nanotubular contendo nanopartículas Au^0 estabilizada em dendrímeros (NT-VOx-DEN-(Au^0)), onde as nanopartículas Au^0 apresentaram diâmetros homogêneos de aproximadamente 3,0 nm e monodispersas na superfície dos nanotubos. Por fim as análises por DRX, FTIR, MEV, MET e XPS dos materiais utilizando a rota sonoquímica, indicaram a formação de nanofios de óxido de vanádio NFs-VOx contendo nanopartículas Au^0 , sintetizadas “in situ”. Estas nanopartículas possuem tamanho médio de 9,0 nm e encontram-se agrupadas na forma de aglomerados ou “ilhas” sobre a superfície dos nanofios.

Palavras chave: Nanotubos de vanádio, dendrímeros, nanopartículas Au^0 , nanofios VOx/Pani, sonoquímica

ABSTRACT

In the last decades it has been growing interest in the study of the behavior of materials at the nanometer scale. This interest is due to some materials present new properties such as optical, magnetic, transport, catalytic, etc when are produced on this scale of size. Thus, this work was based on the physical chemistry study materials from the interaction of gold nanoparticles with one-dimensional vanadium oxide, synthesized by exchange reactions and using the sonochemical route. For the exchange reaction was selected as reference NaCl solution, where it was found, from the analysis by XRD, FTIR, SEM, TEM and XPS, a substitution of dodecylamine molecules ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{NH}_2$) in the region between the layers of vanadium oxide nanotube (NTs-VO_x) by Na⁺ ions. While the analysis by UV / Vis, XRD, SEM and TEM and EDS XPS confirmed the formation of a one-dimensional on the form nanotubular material containing gold nanoparticles encapsulated in dendrimers (NTs-VO_x-DEN-(Au⁰)) where, the gold nanoparticles presented homogeneous diameter of approximately 3.0 nm and monodispersed on the surface of nanotube. Finally the analysis by XRD, FTIR, SEM, TEM and XPS materials obtained from the sonochemical route, indicated the formation of vanadium oxide VO_x nanowires NFS-containing gold nanopáticas, synthesized "in situ".

Key words: vanadium nanotubes, dendrimers, gold nanoparticles, nanowires VO_x / Pani, sonochemistry

1. INTRODUÇÃO

É crescente o interesse por materiais nanoestruturados constituídos por nanotubos inorgânicos contendo nanopartículas metálicas, como por exemplo, nanopartículas de Au⁰ ^{1, 2}. Herrero *et al.*³ sintetizou materiais nanoestruturados baseados em nanotubos de carbono multicamadas não oxidados e oxidados representados respectivamente por p-(MWNTs) e c-(MWNTs), com o intuito de investigar a funcionalização da superfície desses nanotubos de carbono em presença dos Den-(Au⁰)³. Segundo esses autores, quando os Den-(Au⁰) são colocados em contato com os p-(MWNTs), estes formam agregados na superfície hidrofóbica dos p-(MWNTs) como pode ser visto na **Figura 1-i**³. Contudo, quando os nanotubos p-(MWNTs) são submetidos previamente a um tratamento ácido, os grupos carboxílicos presentes na superfície desses nanotubos são oxidados, adquirindo assim, cargas negativas, formando o c-(MWNTs)³. A presença de cargas negativas na superfície dos nanotubos c-(MWNTs) atraem eletrostaticamente os Den-(Au⁰), cuja estrutura periférica possui vários grupamentos NH₃⁺. Logo, essa atração eletrostática forma um material nanotubular constituído de c-(MWNTs) com Den-(Au⁰) monodisperso na superfície, como mostra a **Figura 1-ii**³.

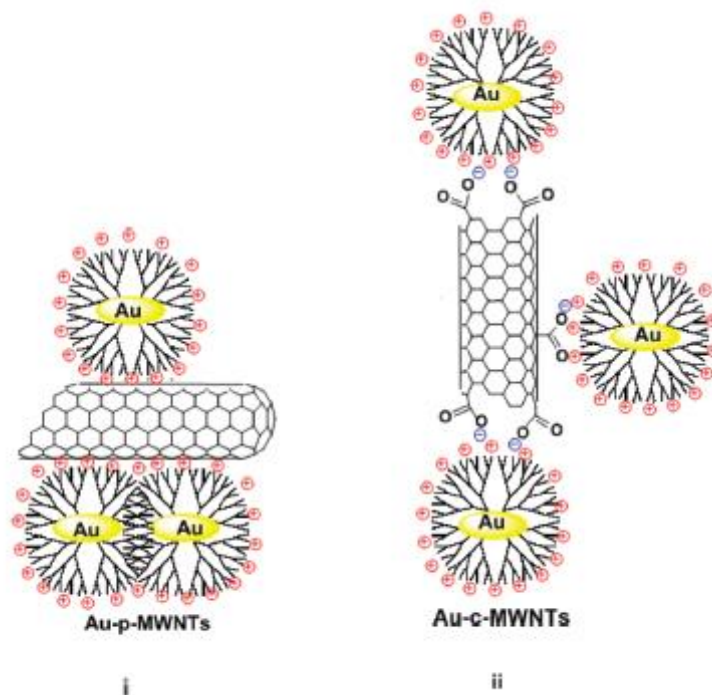


Figura 1 Modelo de formação dos nanotubos de carbono multicamadas com Den-(Au⁰)
 i) Nanotubos não oxidados p-(MWNTs)-Den-(Au⁰) ii) Nanotubos oxidados c-(MWNTs)-Den-(Au⁰). Adaptadas da referência [3]

A proposta desse trabalho foi realizar um estudo físico-químico sobre interação e funcionalização de nanopartículas de Au⁰ com materiais de estruturas unidimensionais constituídos de óxidos de vanádio. Basicamente as pesquisas se concentraram em duas vias de síntese: a primeira foi baseada na obtenção de nanotubos de óxido de vanádio (NTs-VOx) decorados com nanopartículas de ouro encapsuladas em dendrímeros - para a síntese das nanopartículas de ouro foi utilizada uma concentração de Au³⁺ 64 vezes maior que os dendrímeros - (Den-Au⁰₆₄) enquanto que, na segunda, foram obtidos nanofios de óxido de vanádio/polianilina/NPs de ouro (NF-VOx-Pani-Au⁰) obtidos via sonoquímica.

A escolha de estudar nanotubos de óxido de vanádio (NT-VOx) decorados com nanopartículas de ouro encapsuladas em dendrímeros (Den-(Au⁰₆₄)) foi motivada pelas seguintes razões:

a) NTs de óxido de vanádio tem sido estudado por diferentes grupos de pesquisa, como suporte para deposição de nanopartículas metálicas a exemplo de nanopartículas de (Au^0) para aplicação em catálise^{4,6};

b) os dendrímeros tem se mostrado excelentes agentes estabilizantes de nanopartículas metálicas permitindo, sobretudo, um controle preciso no tamanho das nanopartículas^{7,8}.

A contribuição desse trabalho foi utilizar de forma inédita NPs de Au^0 estabilizadas em dendrímeros, associadas a NTs de vanádio, a partir de reações de troca catiônicas.

Conceitualmente, a reação de troca catiônica entre as moléculas ou íons alquilamônios (templates) por outras espécies carregadas positivamente, como dendrímeros, seria possível devido, principalmente a:

(a) Forte caráter ácido do óxido de vanádio, esses compostos apresentam alta afinidade com compostos nitrogenados através da interação entre os grupos NH_3^+ --- $\text{O}=\text{V}$;

(b) Flexibilidade estrutural dos dendrímeros permite que essa macromolécula possa ser comprimida ocupando um volume menor que 4,5 nm de diâmetro para moléculas de 4^a geração;

(c) Aumento do componente entrópico devido à reação de troca.

Outra possibilidade investigada neste trabalho, caso não houvesse a reação de troca catiônica, entre Den- Au_{64} e "template", seria a interação das macromoléculas de Den- Au_{64} , com sítios de vanádio representados pelos ápices das pirâmides quadradas, formadas pelos grupos vanadatos, expostos também nas regiões externas das camadas dos NTs.

Alguns fatores importantes foram investigados neste trabalho, no que se referiam às interações entre os NT- VO_x e o Den- Au_{64} :

a) Aspectos morfológicos e estruturais, principalmente referentes ao espaçamento basal dos NTs com a presença dos Den- Au_{64} ;

b) Possíveis reações de troca entre os Den-Au₆₄ por íons alquilamônios presentes nos sítios superficiais internos dos NTs-VO_x, como pode ser visto na **Figura 2**;

c) A possibilidade de interação na região externa dos NTs, entre os Den-Au₆₄ e sítios ativos de vanádio formando um híbrido com estrutura unidimensional com nanopartículas incrustadas em sua superfície **Figura 2**;

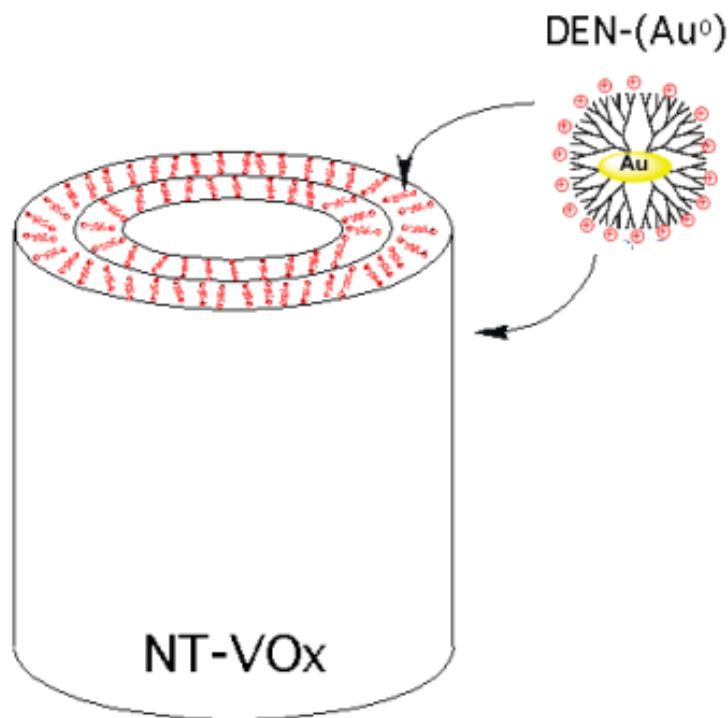


Figura 2 Proposta de formação de nanocompósitos entre NT-VO_x/DEN-(Au⁰).

A segunda linha de estudo proposta nesta tese baseou-se nos trabalhos desenvolvidos por Malta *et al.*⁹. De acordo com esses trabalhos, é possível sintetizar NF-VO_x/Pani a partir da exposição, por 4 horas, ao ultrassom de baixa frequência utilizando óxido de vanádio cristalino (V₂O₅) em meio aquoso (o V₂O₅ cristalino é um precursor muito mais barato que o triisopróxido de vanádio comumente utilizado para a síntese desses nanocompósitos) e anilina destilada⁹.

Dessa forma, coube nesta tese desenvolver também um estudo inédito envolvendo o comportamento dos precursores V_2O_5 e anilina desde o início do processo de sonicação até a formação dos NF-VO_x/Pani. Dessa forma, foram investigados nesse sistema:

- a) O comportamento, dos precursores V_2O_5 cristalino e anilina destilada submetida a diferentes tempos de sonicação;
- b) A influência da concentração dos compostos orgânicos (anilina destilada) frente à formação dos NF-VO_x/Pani;
- c) O mecanismo de formação dos NF-VO_x/Pani baseado nos resultados encontrados neste trabalho de doutorado;

Também foi estudado o comportamento dos NF-VO_x/Pani em meio ultrassônico com H₂AuCl₄. Este estudo foi motivado pelas seguintes observações:

- a) O H₂AuCl₄ pode influenciar na morfologia de derivados da anilina a partir de reações redox^{10, 11}. K. Mallick *et al.*¹⁰ e Y. Wang *et al.*¹¹ relataram respectivamente, a facilidade da formação de nanoesferas e nanofibras de polianilina usando H₂AuCl₄ como agentes oxidantes, e consequente formação de NPs de Au⁰ na superfície dessas nanoestruturas;
- b) Segundo J. A. Smith¹², nanocompósitos de polianilina e NPs de Au⁰ apresentam um alto potencial de aplicações na área de catálise, células solares, sensores, e dispositivos eletrocrômicos;
- c) A síntese de nanocompósitos constituídos de óxidos de vanádio e polianilina (VO_x/Pani) tem sido importantes devido aos altos potenciais de aplicação, por exemplo como: catodos de baterias Li-ion, dispositivos electrocrômicos, suportes catalíticos em reações de eletrocatalise¹³⁻¹⁵;
- d) Não existem estudos sobre o comportamento de NPs de Au⁰ geradas concomitantemente com nanocompósitos de óxidos de vanádio e polianilina VO_x/Pani/NPs de Au⁰;

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Este trabalho de tese teve como objetivo central estudar e sintetizar nanomateriais unidimensionais baseados em nanotubos e nanofios utilizando óxidos de vanádio como matriz inorgânica. Nesse contexto, foi realizado um estudo físico-químico sobre a interação e funcionalização de nanopartículas de Au⁰ frente a esses materiais de estruturas unidimensionais. Basicamente as pesquisas se concentraram em duas vias de síntese: a primeira foi baseada na obtenção de nanotubos utilizando a rota proposta por Nierderberger *et al.*¹⁶ enquanto que, na segunda foram estudados nanofios utilizando a rota proposta por Malta *et al.*⁹

2.2 Específicos

- a) Sintetizar materiais unidimensionais baseados em nanotubos híbridos de NTs-VO_x/Dodecilamina e nanopartículas de Au⁰ estabilizadas em dendrímeros - utilizando uma concentração de Au³⁺ 64 vezes maior que os dendrímeros- (DEN-Au₆₄);
- b) Estudar detalhadamente NFs-VO_x/Pani enfatizando o mecanismo de formação e propriedades destes nanomateriais unidimensionais;
- c) Sintetizar materiais unidimensionais baseados em NFs-VO_x/Pani e nanopartículas de Au⁰ sintetizadas “in situ” a partir da rota sonoquímica e em meio aquoso;
- d) Investigar os produtos obtidos, utilizando as técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Espectrofotometria na Região do UV-Vis, Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), e ou Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS).

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Nanomateriais

Nas últimas décadas tem sido crescente o interesse pelo estudo do comportamento de materiais em escala nanométrica. Esse interesse ocorre devido a alguns materiais apresentarem novas propriedades óticas, magnéticas, de transporte, catalíticas, etc, quando são produzidos nessa escala de tamanho¹⁷⁻¹⁹.

A síntese e o desenvolvimento de novos materiais apresentam vários desafios para os químicos. Um desses desafios consiste na busca de um controle preciso sobre a morfologia da matéria, uma vez que, esse controle, possibilita o domínio sobre as propriedades físico-químicas, ampliando o campo de aplicações do material^{17, 20}. Nesse contexto surge a nanociência que é o ramo da ciência que busca estudar sistemas e estruturas com novas ou modificadas propriedades químicas, físicas e biológicas que surgem devido à manipulação em escala nanométrica²⁰. A nanociência engloba quase todas as áreas do conhecimento, destacando-se na medicina, biologia, computação, engenharias, física e química^{21, 22}. Nessas áreas tem-se explorado propriedades tais como: a variabilidade de cores, as alterações da reatividade química a condutividade elétrica, etc^{20, 23, 24}.

O termo “nano” originou-se do grego “návoç”, que significa “anão” e corresponde a um bilionésimo do metro (1×10^{-9} m)²⁰. Esse termo vem sendo empregado nos últimos anos como prefixo de materiais manipulados em escala nanométrica sendo chamados de “nanomateriais”²⁰. Uma definição de nanomateriais foi proposta pela Comissão da União Europeia, em 18 de outubro de 2011, como sendo estruturas naturais ou fabricadas, seja na forma de agregados ou dissociados, com uma ou mais dimensões externas com tamanhos entre 1 a 100 nm, cujo percentual desses materiais sejam maiores que 50%²⁵. Além disso, segundo essa

comissão os grafenos, fulerenos e nanotubos de carbono de parede simples, com uma ou mais dimensões externas inferiores a 1 nm também são considerados nanomateriais²⁵.

Quando um material possui uma de suas dimensões com tamanho de 1 a 100 nm, o comportamento desses materiais é caracterizado por efeitos quânticos e de superfície^{24, 26}. Nesse caso, o movimento dos elétrons é explicado pela teoria quântica, causados pelo confinamento quântico que restringe o movimento desses elétrons²⁶. O confinamento quântico é o responsável por novos fenômenos de natureza eletrônica e óptica, observado em alguns materiais semicondutores^{27, 28}. Por outro lado, a diminuição do tamanho das partículas leva a um aumento da área superficial (e da quantidade de átomos superficiais), assim os efeitos de superfície causados pela variação do tamanho e forma dos nanomateriais, passam a apresentar características específicas e adequadas para determinadas aplicações²⁹. Um exemplo de aplicação é na área de catálise, visto que o aumento da superfície específica do material catalisador pode implicar em maior eficiência catalítica durante uma reação, devido à maior disponibilidade do número de sítios ativos expostos²⁹. O efeito de superfície também pode ser responsável por mudanças das propriedades magnéticas, ópticas e condutividade^{9, 24, 30}.

Os nanomateriais podem ser classificados de duas formas: primeiro quanto a sua composição, nesse caso são divididos em inorgânicos e orgânicos. O termo nanomateriais inorgânicos descreve nanoestruturas contendo unicamente átomos de carbono ou nanoestruturas sem a presença de átomos carbono³¹. São encontrados nessa classe os fulerenos, nanotubos de carbono, nanofios de materiais inorgânicos, semicondutores, nanocristais e nanopartículas metálicas³¹. Enquanto que o termo nanomateriais orgânicos referem-se à nanoestruturas contendo átomos de carbono combinados a outros elementos³¹. Exemplos desses nanomateriais são nanoestruturas complexas, como filamentos de DNA artificiais e dendrímeros³². A segunda forma de classificação dos nanomateriais é quanto a sua dimensão. Nesse caso, os

nanomateriais são divididos em nanoestruturas com dimensão zero (0D), unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D) como mostra a **Figura 3**³³.

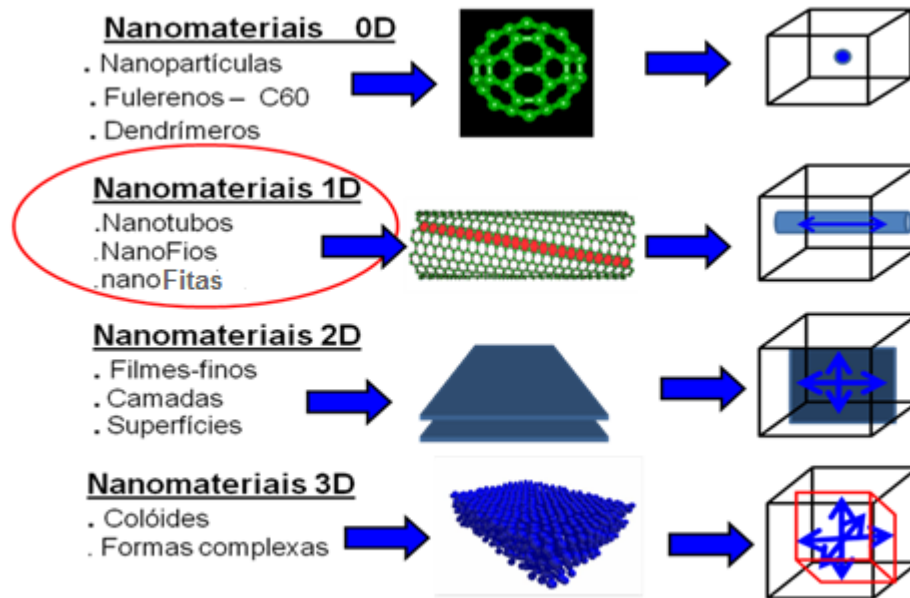


Figura 3 Classificação estrutural dos nanomateriais. Adaptada da referência [33]

O conhecimento da estrutura dos nanomateriais é de fundamental importância para o entendimento das propriedades devido, a diferentes maneiras, com que os elétrons se comportam nas nanoestruturas 0D, 1D, 2D e 3D³¹. Os nanomateriais de dimensão zero (0D) caracterizam-se por apresentar todas as suas dimensões na escala nanométrica, nesse caso, os elétrons encontram-se confinados em todas as três dimensões^{31, 32}. Nessa categoria são encontradas as nanopartículas, “pontos quânticos”, fullerenos e dendrímeros^{31, 33}. Nos nanomateriais unidimensionais (1D) os elétrons encontram-se confinados em duas dimensões e, “estendido” em uma direção: os elétrons fluem quase que exclusivamente ao longo desta dimensão estendida³¹. Exemplos de nanomateriais unidimensionais são nanotubos, nanofios e “nanowhiskers”^{9, 31-34}. Já nos nanomateriais bidimensionais (2D), os elétrons estão

confinados em uma direção e, possuem duas dimensões estendidas por onde os elétrons movimentam-se livremente³¹. Como exemplos tem-se as nanoestruturas na forma de filmes finos, e superfícies^{31, 32}. E por fim, os nanomateriais tridimensionais (3D) que se caracterizam por possuírem todas as três dimensões estendidas, permitindo que os elétrons movimentem-se facilmente em todas as três direções³². Os exemplos presentes nessa classe são nanomateriais coloidais e complexos³².

Embora, os precursores utilizados neste trabalho, como dendrímeros e nanopartículas de ouro, enquadrem-se respectivamente nas classes de dimensões 0D, os produtos obtidos enquadram-se na classe dos nanomateriais unidimensionais, constituídos de óxido de metal de transição (OMT) com estruturas nanotubulares e nanofibrilares.

3.2 Nanomateriais unidimensionais

Nanomateriais unidimensionais vêm despontando como materiais de alto potencial para aplicação em nanotecnologias^{17, 35}. Esse potencial de aplicação deve-se ao fato das cargas elétricas moverem-se apenas em uma direção, possibilitando um transporte de cargas elétricas mais rápidas³⁶, e conseqüentemente ocorre um aumento da condutividade elétrica ou iônica^{35, 37}. A possibilidade de melhorar propriedades, como a condutividade, através do controle da morfologia tem levado grupos de pesquisas a buscar novos materiais, com composição e/ou estruturas inéditas, ou ainda compósitos inéditos, formados por combinações binárias ou ternárias como, por exemplo, nanomateriais híbridos formados por óxidos de metais de transição e polímeros condutores (OMT/PCE)^{38, 39, 40}. Em geral, a formação de OMT/PCE tem como objetivo a obtenção de nanocompósitos com propriedades melhoradas devido ao efeito sinérgico ou complementar da fração inorgânica e do polímero. Define-se nanocompósitos como sendo nanomateriais, formados a partir das combinações binárias ou ternárias de compostos, cujas propriedades são

diferentes (melhoradas pelo efeito sinérgico) das encontradas em seus compostos precursores²⁰. As propriedades dos nanocompósitos dependerão da combinação das características dos compostos utilizados na sua síntese²⁰.

Os OMTs constituem uma das mais importantes classes de materiais que vem sendo utilizados para a síntese de nanomateriais 1D. Materiais unidimensionais constituídos de OMTs vem sendo empregados como cátodos de baterias de íons Li⁺ encontradas comercialmente⁴¹⁻⁴³. Nesse tipo de baterias, os cátodos servem como suportes para inserção de íons Li⁺ entre seus espaços interlamelares. Segundo Varela *et al.*¹⁴ o processo de intercalação de íons Li⁺ nesses óxidos, envolvem três etapas: primeiro a difusão e migração dos íons solvatados no eletrólito; em seguida a desolvatação e injeção dos íons Li⁺ dentro da vacância estrutural e, por fim, difusão dos íons Li⁺ dentro da rede hospedeira¹⁴.

Dentre os OMTs empregados em cátodos de baterias de íons Li⁺ destacam-se o LiCoO₂ e LiNiO₂ por apresentarem altas voltagens e altas energias específicas¹⁴. Porém existe um grande interesse em substituir esses materiais por outros mais baratos e com desempenhos semelhantes. Nesse sentido, tem-se estudado óxidos como LiMn₂O₄, LiFePO₄ e o LiV₂O₅^{14, 44, 45}. Esses óxidos normalmente possuem valências mistas, porque conservam as ligações metal-oxigênio (graças a sua alta energia de ligação)^{44, 45}. A valência mista deve-se ao processo de eletroneutralização efetuado pela intercalação de cátions na rede hospedeira^{44, 45}.

Na maioria dos estudos envolvendo OMTs, para aplicação em cátodos de baterias de íons Li⁺, estão estrategicamente associados a aspectos como: formação de materiais nanoestruturados na forma de compósitos; utilização de dopantes; e modificação da morfologia^{41, 46, 47}. Além disso, os materiais nanoestruturados na forma de compósitos, mais estudados para esses tipos de aplicação são os nanotubos e nanofios.

3.2.1 Nanotubos

Em geral materiais nanotubulares podem apresentar quatro diferentes regiões de contato: abertura do tubo, superfícies interna e externa e espaçamento intralamelar implicando em maior área superficial específica que podem ser exploradas em sistemas catalíticos⁴⁸.

Os nanotubos de carbono descobertos por Sumio Iijima em 1991, são os mais conhecidos entre os nanotubos⁴⁹. A síntese desses nanotubos revolucionou a área de materiais, porque, abriu novos questionamentos como, por exemplo, se os compostos com estruturas 2D semelhantes ao grafite poderiam formar nanotubos ou nanofibras³³. O grafite possui ligações em suas periferias, conhecidas como ligações “insatisfeitas” que provocam uma instabilidade energética quando a sua estrutura planar é reduzido a alguns nanômetros⁴⁸. Essa instabilidade energética faz com que, a estrutura do grafite sofra um enrolamento, levando a formação de nanotubos ou fulerenos, a depender do método de síntese⁴⁸.

Outra classe de nanotubos que merece destaque são os nanotubos sintetizados com OMTs, como exemplos, o WO_3 , MoO_3 , MoO_2 , RuO_2 , TiO_2 e V_2O_5 e “templates”⁵⁰,⁵¹. Templates são moléculas cuja função é direcionar a morfologia do sistema, assim essas estruturas são usadas como suportes para deposição dos materiais de interesse⁵². Satishkumar *et al.*⁵⁰ sintetizaram nanotubos de SiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 e MoO_3 usando nanotubos de carbono como templates⁵⁰. Nesse trabalho, o procedimento de síntese consistiu na deposição dos óxidos metálicos sobre a superfície de nanotubos de carbono, em seguida, promoveu-se a calcinação desses nanotubos com o intuito de retirar a matriz carbônica restando apenas os componentes inorgânicos na forma de nanotubos de óxidos metálicos⁵⁰.

Outra via de síntese de nanotubos consiste na utilização do método sol-gel, envolvendo precursores inorgânicos (sal metálico ou moléculas organometálicas) que são submetidos a reações de hidrólise e condensação para formar um material com

estrutura tridimensional que, por sua vez, leva a formação de nanotubos de óxidos metálicos⁵³. Wang *et al.*⁵⁴ sintetizaram nanotubos de TiO₂ partindo do método sol-gel cujo mecanismo proposto parte, inicialmente, do TiO₂ na fase anatase com estrutura cristalina tridimensional (3D) (**Figura 4-A**). Em seguida esta fase reage com uma solução de NaOH levando a formação de uma fase lamelar bidimensional (2D) do TiO₂, (**Figura 4-B**). Segundo Wang *et al.*⁵⁴ a fase lamelares do TiO₂ é essencial para a formação dos nanotubos, devido a presença de ligações “insatisfeitas” nas periferias das lamelas, que possuem energias suficientes para desestabilizar a estrutura 2D (**Figura 4-B**)⁵⁴. Assim, as lamelas se enrolam para compensar as ligações “insatisfeitas” levando a formação de nanotubos com estrutura unidimensional (1D) (**Figura 4-C**)⁵⁴. Este sistema é mostrado na **Figura 4**.

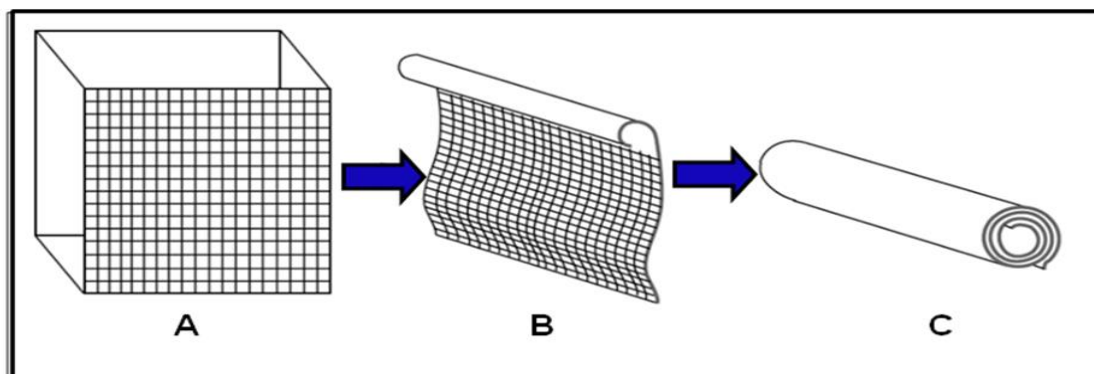


Figura 4 Formação de nanotubos de TiO₂. Adaptada da referência [54]

Dentre os óxidos utilizados para este tipo de síntese de nanotubos destaca-se V₂O₅^{16, 55-58}. Os nanotubos de óxido de vanádio (NTs-Vox) têm sido estudados desde a década de 90 e são caracterizados por apresentar valência mista V⁴⁺/V⁵⁺ e camadas separadas por moléculas de amins alifáticas ou aromáticas (“template”)^{55, 58, 59}.

A aplicação dos óxidos de vanádio na área de materiais se deve também a dois fatores: o primeiro diz respeito à variedade de estados de oxidação possíveis do vanádio variando de 2+ a 5+; e o segundo é devido à variabilidade de geometrias de coordenação possíveis em relação ao vanádio que pode ser octaédrica, bipirâmide

pentagonal, pirâmide de base quadrada e tetraédrica⁶⁰. Assim sendo, existe um grande número de estruturas possíveis de serem encontradas para estes óxidos, fornecendo características importantes para as propriedades físicas e químicas do material final⁶⁰. O V₂O₅ cristalino é mantido unido por interações intercamadas relativamente fracas, conhecidas como interações de van der Waals⁶¹. Essas interações fornecem maior flexibilidade estrutural para efetuar reações de intercalação no óxido, porque as camadas podem ser separadas por grandes distâncias, de forma a acomodar espécies “hóspedes” no espaçamento intralamelar (ou gap de van der Waals)⁶¹.

Nierderberger *et al.*¹⁶ sintetizaram NTs-VO_x utilizando V₂O₅ cristalino e diferentes aminas alifáticas C_nH_{2n+1} com 10 < n < 17, como precursores em soluções aquosas ou hidroalcoólica¹⁶. Nessas sínteses os precursores, V₂O₅ cristalino e as aminas alifáticas são submetidos a duas etapas: Na primeira etapa os precursores são misturados, sob agitação magnética por 2 horas, com ou sem a presença de etanol, em seguida acrescenta-se água para que o material passe pelo processo conhecido como “envelhecimento”¹⁶. Esse processo de envelhecimento é crucial para a formação dos compósitos de V₂O₅ com aminas alifáticas (template), e varia de 1 a 3 dias dependendo do tipo de aminas, por exemplo, a dodecilamina intercala na região interlamelar do óxido mais rápido que a hexadecilamina¹⁶.

A segunda etapa para a síntese dos NTs-VO_x consiste em submeter os compósitos de óxido de vanádio e aminas alifáticas a um tratamento hidrotérmico⁶². Nessa etapa os compósitos são colocados em autoclaves a uma temperatura de 180 °C durante 7 a 14 dias, onde ocorrerá a redução parcial do óxido, de V⁵⁺ a V⁴⁺ que, por sua vez, provoca a protonação do grupamento amina presente na molécula de alquilamina⁵⁵. Além disso, o tratamento hidrotérmico permite a compensação das ligações “insatisfeitas” presentes nas extremidades dos nanocompósitos de óxidos de vanádio e alquilaminas, bem como favorecer a esfoliação das camadas desses nanocompósitos^{55, 57, 62}. A compensação de ligações insatisfeitas e a esfoliação das

camadas são responsáveis pelo enrolamento da estrutura a partir das extremidades formando “(nano)rolos” de óxido de vanádio separados por moléculas de alquilaminas (**Figura 5**)^{55, 57, 63}.

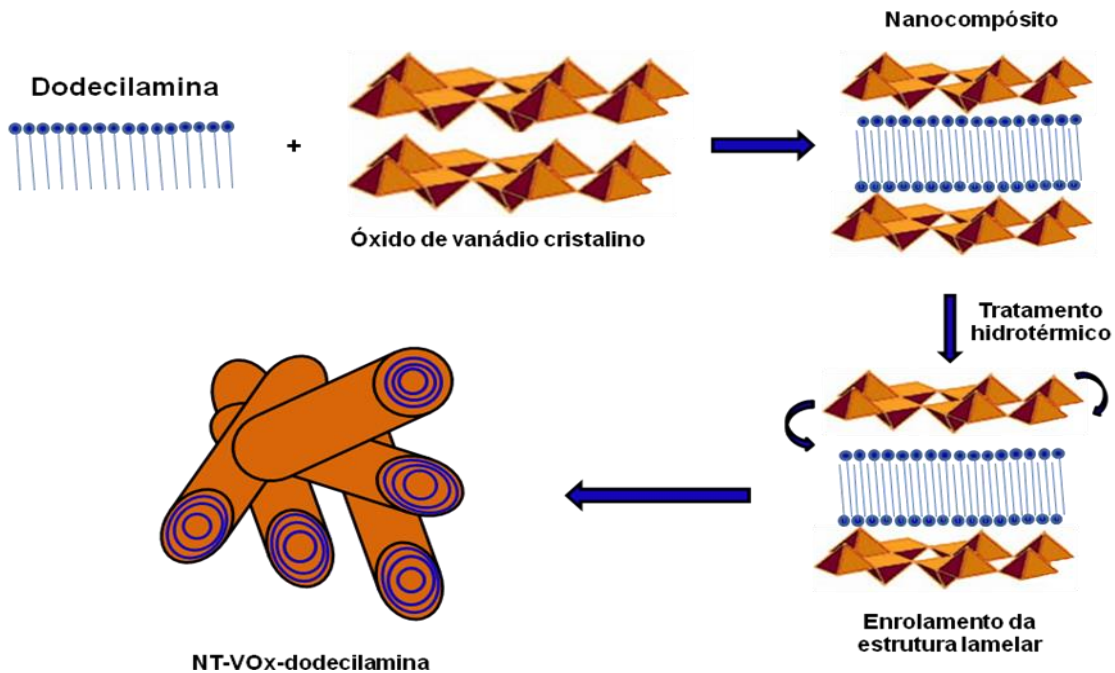


Figura 5 Modelo bidimensional de formação dos NT-VOx/Dodecilamina. Adaptada da referência [63]

De acordo com Nesper et.al. existem alguns pontos relevantes para o estudo envolvendo a formação dos NTs-VOx como¹⁶:

- 1) Os NTs-VOx de mais alta qualidade são sempre formados se a razão molar de metal: surfactante for 2:1;
- 2) A formação dos NTs-VOx ocorre independentemente do tamanho da cadeia das alquilaminas usadas como surfactantes. O Tamanho das cadeias do surfactante é responsável apenas pela variação das distâncias entre as camadas das paredes do tubo. As cadeias das alquilaminas podem variar de 4 a 22 átomos de carbonos;
- 3) O álcool não é um agente essencial na síntese do VOx-NTs;

A incorporação de alquilaminas (ou dialquilaminas) entre as lamelas do óxido mudam as propriedades estruturais significativamente⁶⁴. São encontradas alquilaminas cuja cadeia carbônica varia de 4 à 22 permitindo um espaçamento interlamelar nos óxidos de vanádio entre 1,66 a 3,80 nm^{16, 55, 64}. A orientação de íons alquilamônio depende das interações eletrostáticas entre as camadas do óxido e as cadeias alquílicas. Assim, de acordo com Bouhaouss *et al.*⁶⁵ cadeias alquílicas pequenas com $n < 7$, ficam paralelas ao plano lamelar e a distância entre as lamelas do óxido de vanádio está em torno de 12,9 Å (**Figura 6-I**), cadeias alquílicas entre $7 \leq n \leq 11$ se encontram inclinadas com uma angulação (α) que varia de aproximadamente 42° a 53° (**Figura 6-II**) enquanto que cadeias alquílicas maiores ($n \geq 12$) permanecem paralelas umas com as outras e perpendiculares (ângulo $\alpha = 90^\circ$) ao plano lamelar do óxido de vanádio (**Figura 6-III**)⁶⁵.

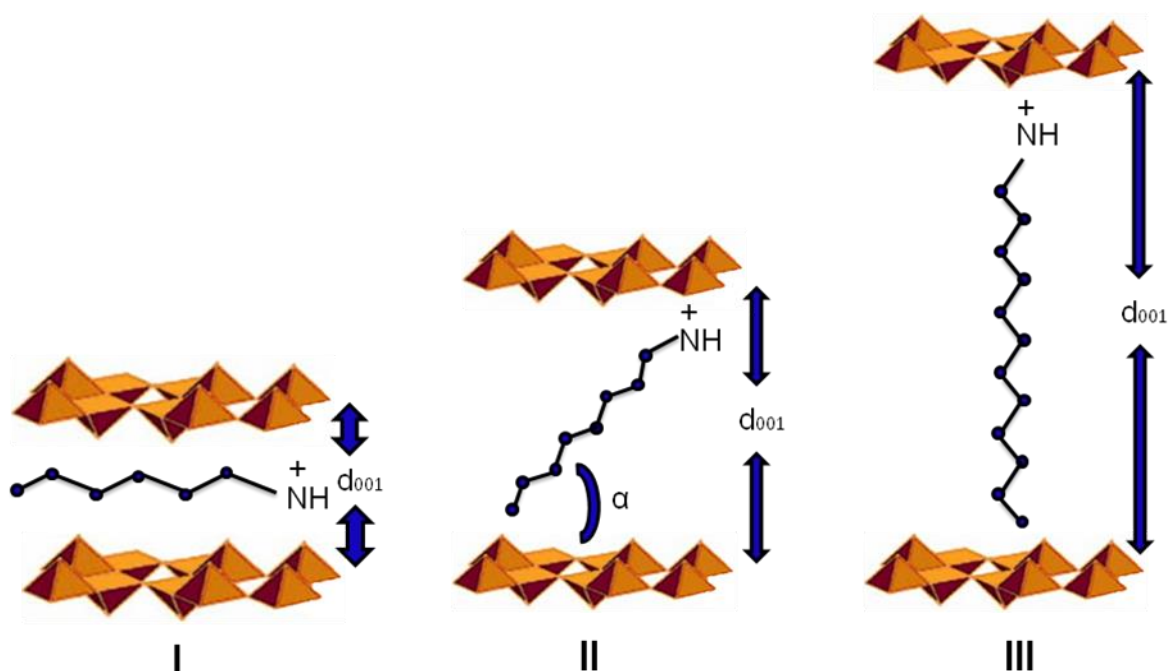


Figura 6 Modelo de intercalação de alquilaminas em V_2O_5 . Adaptada da referência [65]

Worle *et al.*⁶⁶ propôs um modelo para explicar os parâmetros estruturais dos nanotubos de óxido de vanádio sugerindo que as camadas destes nanotubos são

formadas por um conjunto de estruturas do tipo $V_7O_{16}^{6-}$. Estas estruturas são formadas por duas “folhas” de pirâmides quadradas VO_5 com os ápices apontados em direções opostas como mostra a **Figura 7**. Estas “folhas” de pirâmides quadradas VO_5 são combinadas via tetraedros VO_4 para construir as camadas $V_7O_{16}^{6-}$.

Todos os ápices das pirâmides quadradas estão expostos nas camadas, tanto para região interlamelar quanto para a região externa, permitindo interações com os grupos vanadatos das camadas $V_7O_{16}^{6-}$. Neste caso, as trocas catiônicas podem ocorrer com o “template” dentro da região interlamelar e/ou com interações com o vanadato da região externa do nanotubo^{47, 67, 68}. Para os nanotubos, usando dodecilamina como surfactante, o grupo amino desta molécula é protonado e interage com o vanadato da região interlamelar como mostra a **Figura 7**⁶⁶.

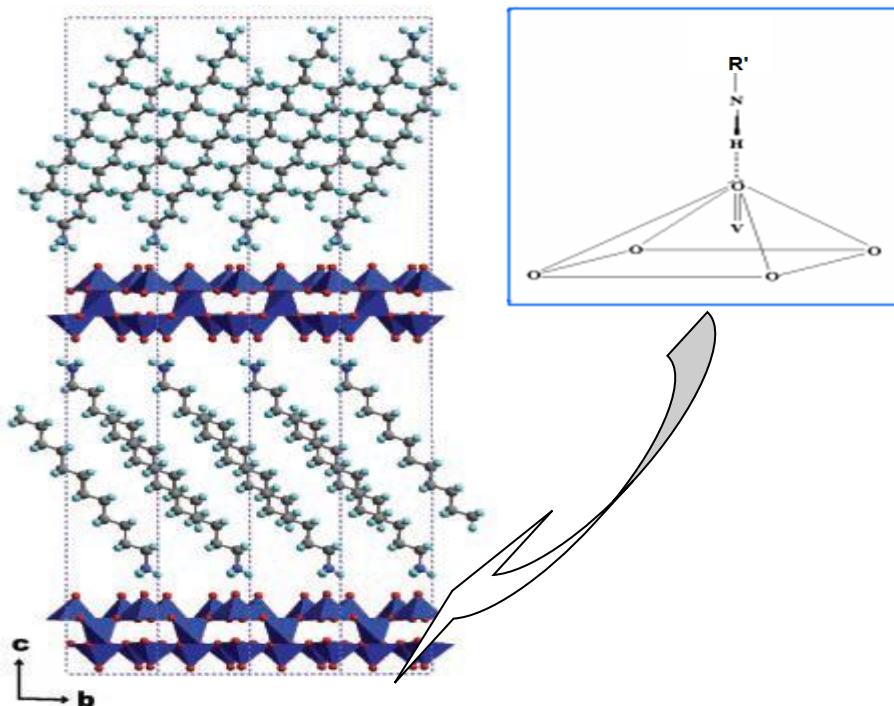


Figura 7 Modelo dos nanotubos de óxido de vanádio com dodecilamina (C_{12} -NT- VO_x). Adaptada da referência [66]

3.2.2 Nanofios

Assim como nanotubos, os nanofios são materiais unidimensionais (1D) que vem sendo largamente estudado, devido ao seu potencial de aplicações em diversos dispositivos, tais como, eletrônicos, estocagem de energia, reforço de polímeros e catalisadores⁶⁹. A ausência de cavidade interna nos nanofios consiste na principal diferença comparada aos nanotubos, além disso, os diâmetros dos nanofios podem alcançar facilmente 500 nm sendo, em geral, maiores que os nanotubos⁶⁹. Os nanofios podem ser de diferentes tipos, dependendo da disposição dos planos de suas camadas⁶⁹. O exemplo mais conhecido para explicar os tipos desses materiais é observado nos nanofios de carbono, onde as camadas de carbono podem estar dispostas da seguinte forma⁶⁹:

- Em forma de plaquetas (GNF-P, plaquets-like), nestes casos as camadas de carbono são perpendiculares ao eixo de crescimento;
- Em forma de fita (GNF-R, ribbon-like GNF) - nestes casos as camadas são paralelas ao eixo de crescimento;
- Em forma de espinha (GNF-H, herringbone nanofibers), onde possuem camadas empacotadas obliquamente em relação ao eixo de crescimento.

Estes três tipos de nanofios de carbono podem ser vistos na **Figura 8**.

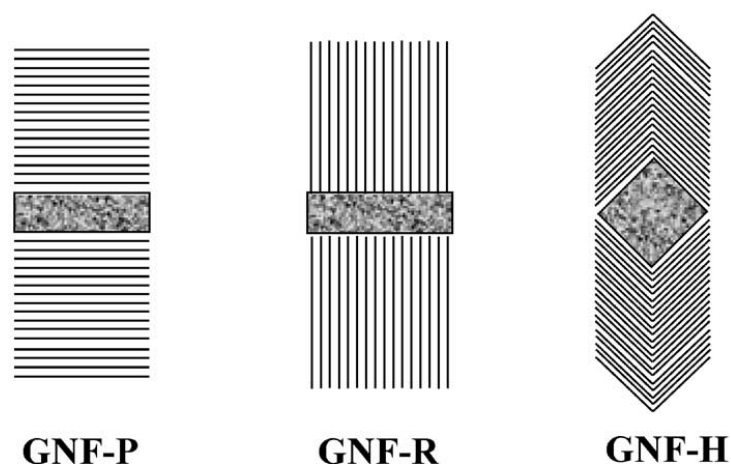


Figura 8 Tipos diferentes de nanofios de carbono. Adaptada da referência [69]

Existem diversos métodos para síntese de nanofios, desde rotas que envolvem crescimento espontâneo^{35, 70-73}, sínteses assistidas por templates^{52, 74-76} e sínteses envolvendo o método sol-gel^{39, 46, 77}.

As rotas que relacionam o crescimento espontâneo são conduzidas por processos que envolvem a redução da energia livre de Gibbs ou potencial químico⁷⁰. A redução da energia livre de Gibbs, no caso para formação de nanofios, está comumente relacionada com crescimento por transformação de fase, reação química e indução de stress⁷⁰. Para que ocorra a formação de nanofios nesse tipo de rota, é necessário um crescimento anisotrópico (ou seja, o material irá crescer mais rápido em uma direção que em outra)^{70, 71}. Assim, os nanofios podem ser obtidos quando o crescimento, dos materiais precursores, ocorre ao longo de apenas uma direção⁷¹. Dentro da rota que caracteriza o crescimento espontâneo, destacam-se a técnica sólido-líquido-vapor (VLS) que foi inicialmente proposta para o crescimento de nanocristais de silício na forma de “whiskers”⁷². Comumente, o crescimento espontâneo é resultante da utilização de uma espécie que se comporta como catalisador para controlar e limitar o crescimento dos nanofios⁷².

Inicialmente, o material de crescimento evapora, em seguida difunde-se e depois se dissolve dentro de uma gota de líquido, que pode ser apenas da espécie que age como catalisador ou de uma liga formada entre o catalisador e o material de interesse para o crescimento⁷². A gota de líquido funciona como uma espécie de armadilha durante o processo de crescimento dos nanofios^{35, 72}. O aumento da concentração do material dentro da gota de líquido leva a uma nucleação que favorece a precipitação na interface entre o substrato e o líquido^{35, 72}. Esse ponto de nucleação serve como lugar preferencial para novas deposições de materiais promovendo o alongamento que gera os nanofios. Este mecanismo pode ser observado na **Figura 9**.

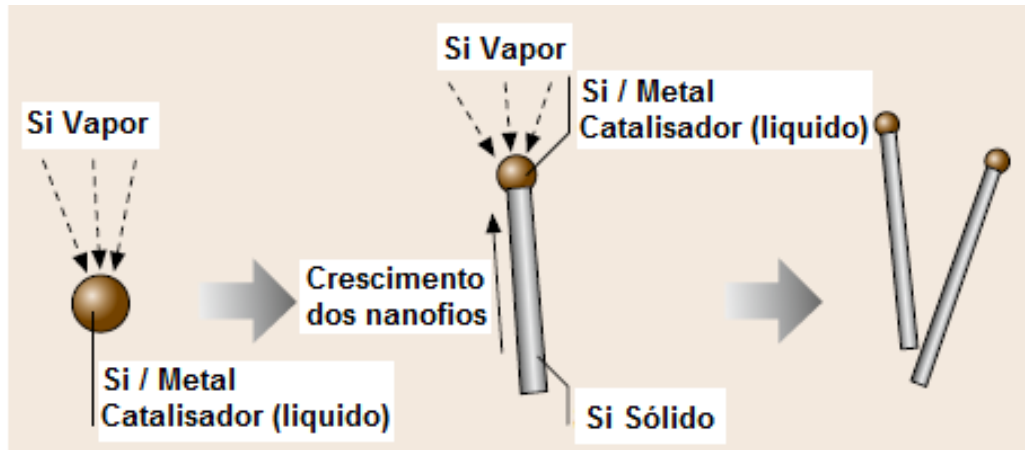


Figura 9 Diagrama para ilustrar o crescimento de nanofios de silício pelo método de VLS. Adaptada da referência [35]

Cheng *et al.*⁷³ relatam a formação de nanofios de bismuto com tamanhos de 30 a 200 nm partindo de uma rota de crescimento induzida por stress ou recristalização. Neste caso, esses nanofios são gerados a partir de filmes finos de Bi e Cromo-Nitreto, onde a força motriz para a síntese foi à alta tensão de compressão sob esses materiais³⁵.

Uma das maneiras mais simples e intuitivas para síntese de nanofios é a utilização de “template”. Esses “templates”, normalmente são materiais que contém poros cilíndricos muito pequenos ou espaços vazios no seu interior, que serão preenchidos com o precursor escolhido, com o intuito de adotar a morfologia dos poros, para formar nanofios⁵². Este método pode ser observado na **Figura 10**.

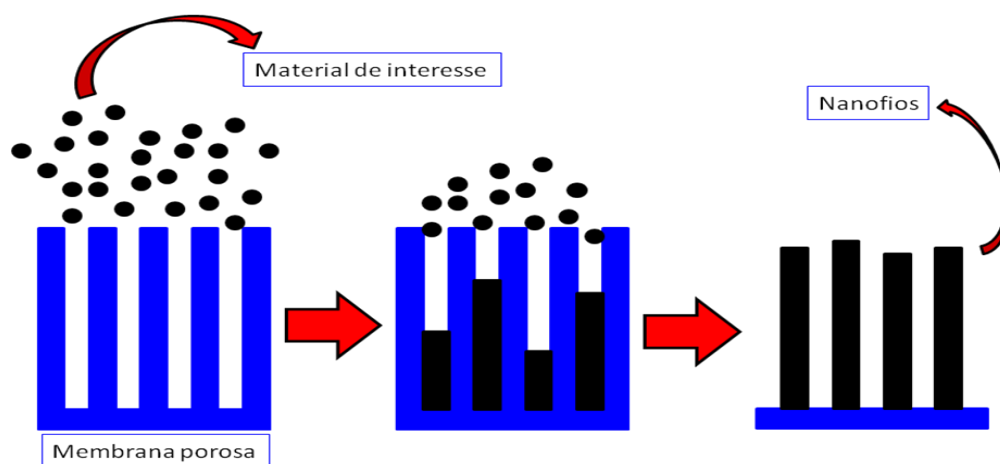


Figura 10 Esquema para formação de nanofios usando template de membranas porosas. Adaptada da referência [52]

Os materiais encontrados como templates, na maioria dos trabalhos, incluem membranas anódicas de alumina (Al_2O_3)⁷⁴, vidros com poros nanométricos⁷⁵, membranas poliméricas ou mica⁵², placas de silício e nanotubos de carbono⁷⁶.

Lira-Cantú *et al.*³⁹ e Malta *et al.*⁴⁶ relatam à síntese de V_2O_5 /Polianilina nanofibrilar, utilizando os métodos sol-gel. Estes materiais tem apresentado alto potencial para aplicação como cátodos em baterias de íons lítio, devido à presença da polianilina, intercalada no óxido de vanádio^{46 77 78}. Segundo esses trabalhos, a presença da polianilina intercalada no óxido de vanádio melhora a capacidade de armazenamento bem como a durabilidade do material após o processo sucessivo de carga e descarga, quando comparado com óxido sem este polímero. Ponzio *et al.*⁷⁷ mostraram que nanofibras de V_2O_5 /polianilina, contendo 30% em quantidade de matéria de polianilina, proporcionam uma capacidade específica estável cerca de 300 mAh/g, sendo que não ocorrem alterações na morfologia do material ao longo de 10 ciclos de carga e descarga. Enquanto que os testes com nanofios de V_2O_5 mostram que, além de apresentar uma capacidade menor esses não suportaram 10 ciclos de carga e descarga, alterando sua morfologia⁷⁷.

A síntese de nanocompósitos contendo óxido de vanádio tem sido objeto de estudo de vários grupos de pesquisa. O interesse por nanocompósitos de óxidos de vanádio surge pelo alto potencial de aplicação nas áreas de eletroquímica e catálise.

Esse interesse tem motivado a síntese de nanotubos e nanofios desse óxido associado à nanopartículas metálicas.

3.2.3 Compósitos de NTs-VOx e nanopartículas metálicas

Os NTs-VOx vêm sendo estudados em reações de troca catiônicas devido a certa flexibilidade de suas camadas que permite uma substituição parcial ou total das moléculas usadas como “templates” (a exemplo das alquilaminas), que separam essas camadas, por cátions metálicos. Este tipo de troca catiônica pode ou não preservar a morfologia dos nanotubos^{40, 47, 67, 68}.

Utilizando NTs-VOx/Dodecilamina com distanciamento interlamelar 28 nm, Nesper *et al.*⁶⁷ estudaram o efeito da troca catiônica envolvendo diferentes cátions metálicos onde foi constatado que algumas soluções contendo cátions Sr²⁺, Ag⁺, Ba²⁺, Rb⁺ e Cs⁺ destruíam completamente a morfologia tubular. Também foi observado que outros cátions como o Pb²⁺ não foram trocados. Por outro lado, espécies como Ni²⁺, Na⁺, K⁺, Mn²⁺, Ca²⁺ e Co²⁺ puderam ser facilmente trocadas pela dodecilamina presente entre as camadas do NT-VOx, preservando a morfologia tubular^{67, 79}. Estes resultados demonstram que os NTs-VOx apresentam seletividade no processo de troca catiônica, além disso esse trabalho propôs um novo método para funcionalização de nanotubos de NTs-VOx com estrutura altamente anisotrópica com potencial para aplicações em células solares, supercapacitores e baterias⁶⁷. Saleta *et al.*^{40, 47} estudaram reações de troca catiônicas envolvendo NT-VOx/Hexadecilamina onde foi observado uma substituição parcial da hexadecilamina presente na região interlamelar do NT-VOx por íons Cu²⁺, Ni²⁺ e Fe²⁺^{40, 47}. Neste estudo, todos materiais preservaram a morfologia tubular e foram constatados que os NTs-VOx com Ni²⁺ e Fe²⁺ apresentaram propriedades paramagnéticas e ferromagnéticas respectivamente^{40, 47}.

Dwyer e colaboradores⁵ propuseram a incorporação de nanopartículas de Au⁰ em NTs-VO_x através da substituição parcial de moléculas de dodecilamina por n-dodecanotiol. Segundo esses autores, devido à alta afinidade tiol-Au⁰, nanopartículas de Au⁰ com 0,9 nm de diâmetro seriam incorporadas no espaçamento basal dos nanotubos com manutenção da morfologia tubular⁵.

Fraga *et al.*⁶ mostraram que espécies iônicas de sais de platina apenas são adsorvidas na superfície de NTs-VO_x/Hexadecilamina, permanecendo as cadeias da hexadecilamina inseridas no espaçamento interlamelar.

No contexto envolvendo reações de troca com NTs-VO_x, foi proposto nesta tese investigar o comportamento de interações de nanopartículas de Au⁰ (estabilizadas estericamente em dendrímeros), com esses nanotubos. Esta investigação visa verificar a viabilidade de se trocar, moléculas de “template” localizadas no interior dos nanotubos por nanopartículas de Au⁰ encapsuladas em dendrímeros, bem como, investigar possíveis interações entre as moléculas dendríméricas com sítios ativos de vanádio localizados na superfície dos nanotubos. O que se espera, em princípio, desses híbridos é que o efeito sinérgico contribua para obtenção de novas propriedades, eletroquímicas, térmicas e catalíticas comparadas aos seus precursores isolados com conservação da morfologia nanotubular.

A escolha por dendrímeros, como agentes estabilizantes das nanopartículas de Au⁰, ocorreu devido a sua alta capacidade de estabilizar nanopartículas metálicas além de permitir um controle do tamanho dessas nanopartículas⁸⁰.

O termo dendrímero deriva do grego “dendron” e “meros” que significa, respectivamente árvore e parte ou fração. Estas estruturas são formadas por um núcleo que, são moléculas ligadas a várias ramificações de forma altamente simétrica⁸⁰. Além de proporcionar estabilidade à nanopartículas, os dendrímeros apresentam algumas particularidades como: grande uniformidade em sua estrutura (o que permite réplicas idênticas); servem como cápsula para nanopartículas, fazendo com que estas fiquem confinadas por “efeito estérico”; servem como porta

seletiva para controlar o acesso de pequenas moléculas e os grupos terminais periféricos nos dendrímeros podem ser adaptados para controlar a solubilidade de materiais híbridos ou permitir uma ligação com outro polímero⁸¹.

Os dendrímeros mais conhecidos são os poli(amido-aminas) (PAMAM) e que são produzidos em escala industrial e distribuídos comercialmente. É possível encontrar no mercado diferentes tipos de dendrímeros do tipo PAMAMs classificados desde a geração zero até a décima geração (G0, G1, G2, G3...G10), cujos grupos terminais podem ser grupos NH₂ ou OH⁸¹. Este tipo de classificação difere pelo número de ramificações formadas por átomos de carbono ligados tanto a aminas terciárias quanto aminas primárias, como mostrada na **Figura 11**⁸⁰.

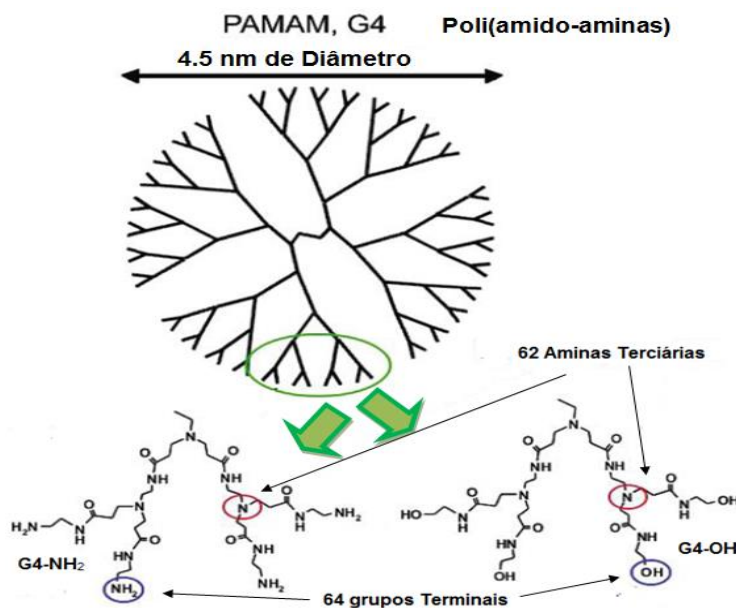


Figura 11 Estrutura química do dendrímeros PAMAM de 4ª geração (G4). Adaptada da referência [80]

A estrutura dos dendrímeros permitem uma protonação seletiva, devido a presença de aminas primárias (menos básicas $pK_a=9,5$) localizadas nas periferias dos dendrímeros, e aminas terciárias (mais básicas $pK_a=5,5$) localizadas no interior destas estruturas^{7, 82}. Essas estruturas dendriméricas atraem íons metálicos como Cu²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺, Ni²⁺, Au³⁺ e Ru³⁺ para sua região interna onde a partir de um agente redutor

adequado, essas espécies são reduzidas formando nanopartículas metálicas dentro das moléculas^{7, 80, 82}. Este mecanismo pode ser mostrado na **Figura 12**.

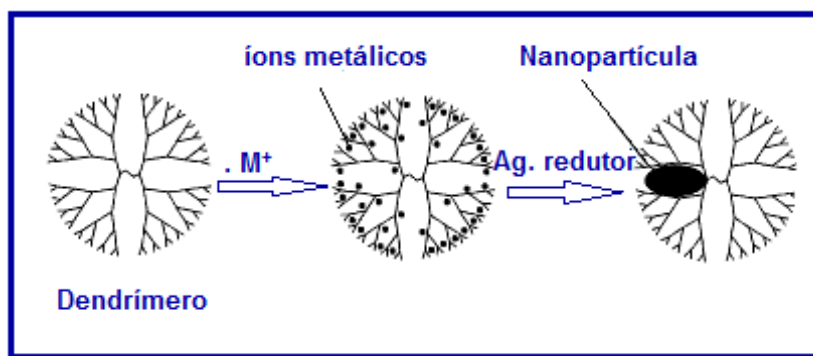


Figura 12 Mecanismo de intercalação de nanopartículas em dendrímeros. Adaptada da referência [82]

Moléculas de dendrímeros PAMAM G4 atraem eletrostaticamente íons como Au^{3+} para o seu interior devido à presença de aminas terciárias polarizadas, onde posteriormente esses íons Au^{3+} serão reduzidos por meio de agentes redutores como NaBH_4 ⁸⁰. Assim, é possível encontrar diversos estudos envolvendo atração eletrostática, redução e estabilização de nanopartículas de Au^0 utilizando moléculas orgânicas que contem grupos aminas^{83, 84}. Um exemplo desse tipo de síntese é a utilização da anilina ou polianilina (Pani) para formar compósitos nanoestruturados de Pani-Au^0 , buscando explorar propriedades elétricas, fotoelétricas e fotocatalíticas^{11, 85, 86}.

3.2.4 Compósitos nanoestruturados de Pani-Au^0

Xu *et al.*⁸⁵ sintetizaram nanocompósitos de Polianilina/nanopartículas de Au^0 (Pani/Au^0) a partir do método de automontagem, usando a polivinil pirrolidina como estabilizante. Esse compósito mostrou-se bastante promissor como sensor para detecção de ácido ascórbico (AA), observando que, em 0,1 mM desse ácido, os eletrodos formados com a Pani/Au^0 apresentaram boa estabilidade e

reprodutibilidade⁸⁵. Segundo Blanchard *et al.*⁸³ o mecanismo que envolve a formação de nanopartículas de Au⁰ utilizando aminas como agentes redutores, consistem da seguinte forma: redução do HAuCl₄ devido à transferência de elétrons a partir da amina para os íons Au³⁺, resultando na formação de Au⁰, que será então submetido a nucleação e crescimento para formar nanopartículas de Au⁰^{83, 84}. A reação está descrita genericamente da seguinte forma:



Do ponto de vista termodinâmico, a ocorrência dessa reação dependerá do potencial de oxidação das aminas. Nesse sistema, para que a reação seja permitida e ocorra a formação das nanopartículas Au⁰, o potencial de oxidação das aminas deve estar entre o potencial de redução (0,888 V redução do HAuCl₄ para Au⁰ em acetonitrila) e o potencial de oxidação (1,555 V oxidar Au⁰ para Au¹⁺ em acetonitrila)⁸³. Vem sendo reportada na literatura a utilização de anilina (1,183 V em acetonitrila) para formar nanopartículas de Au⁰, onde são observados potenciais de oxidação, nessas aminas, capazes de formar essas nanopartículas de forma irreversível⁸³. Porém, embora essa formação seja permitida do ponto de vista termodinâmico, o crescimento das nanopartículas Au⁰, usando essas aminas possui uma cinética lenta e não é observado facilmente⁸³.

Segundo Mallick *et. al.*^{10, 87} é possível sintetizar com facilidade compósitos de polianilina-Au⁰, com morfologia de nanoesferas e filmes finos, utilizando anilina dissolvida em tolueno e metanol respectivamente e HAuCl₄, onde após 1h ocorre a precipitação de nanopartículas de Au⁰. Wang *et. al.*¹¹ por sua vez, sintetizaram nanofios de polianilina-Au⁰ partindo de anilina em solução de HCl e HAuCl₄, onde se observa uma precipitação lenta de nanopartículas Au⁰ após 24 horas¹¹.

O HAuCl₄ em alguns estudos comporta-se com agente oxidante para formar a polianilina em compósitos com diferentes morfologias. Os elétrons, disponibilizados

no processo de oxidação desses polímeros, serão responsáveis além da redução dos íons Au^{3+} formando nanopartículas de Au^0 como também da estabilização dessas nanopartículas, cujos diâmetros podem variar entre 10 a 50 nm^{10, 11, 87}. Estes trabalhos demonstram a total influência do meio reacional no tipo de morfologia que compõe os nanocompósitos de Pani- Au^0 .

Alguns trabalhos relatam a possibilidade de formar nanocompósitos com diferentes morfologias contendo Pani produzida em situ a partir da anilina em meio aquoso utilizando a rota sonoquímica^{9, 88}. Essa possibilidade de sintetizar novos materiais tem atraído diferentes grupos de pesquisas a utilizarem a rota sonoquímica nas últimas décadas^{89, 90-92}.

O ultrassom é uma onda mecânica que se propaga longitudinalmente em meios materiais pela indução de movimentos vibracionais alternados de expansão e compressão⁹³. De acordo com J. Timothy Mason⁹⁴ o som abrange uma frequência audível ao ouvido humano que varia de 20 Hz a 20 KHz e uma frequência não audível que varia de 20 KHz a 10 MHz⁹⁴. A frequência não audível ao ouvido humano pode ser classificada em duas principais classes: ultrassom de baixa potência cuja frequência varia de 5 a 10 MHz (e que normalmente são empregadas em diagnósticos médicos) e ultrassom alta potência cuja frequência varia de 20 KHz (20000 ciclos por segundo) a 2 MHz (2000000 ciclos por segundo) (aplicada para produzir reações químicas – reações sonoquímicas)⁹⁴. O ultrassom de alta potência pode ser responsável por fenômenos químicos e físicos como: microfluxos nos líquidos, instabilidade na interface de sistemas líquido-líquido e sólido-líquido, aquecimento e rupturas em sólidos e efeito de cavitação acústica em meio líquido^{89, 91, 94}.

Segundo Y. G. Adewuyi⁹¹ quando ultrassom de alta potência é submetido em líquido, 1/3 da sua energia ($W \text{ cm}^2$) é transferida para esse meio líquido fazendo com que a fase de expansão gere uma pressão negativa, provocando a formação de cavidades no líquido. Nestas cavidades, irão migrar algumas moléculas de gases

dissolvidos no meio e vapores de solventes, levando à nucleação de bolhas no seio do líquido⁹⁰⁻⁹². Com o tempo, os processos de expansão e compressão levam a um crescimento do diâmetro das bolhas, até que esta atinja um tamanho crítico⁹¹.

Segundo Kenneth. S. Suslick⁹⁰, o tamanho crítico de uma bolha de cavitação gerada a partir de um ultrassom de 20 KHz em meio aquoso, pode chegar a diâmetros de aproximadamente 170 μm durante um tempo de 0,42 ms. A partir do tamanho crítico, a fase seguinte de compressão, leva à implosão da bolha, devido à pressão externa ser maior que a pressão interna neste ponto⁹². Este fenômeno de implosão é conhecido como cavitação acústica e ocorre, predominantemente, em sistemas líquidos submetidos a ultrassons de baixas frequências (20 KHz a 2 MHz)⁹⁴.

O fenômeno de cavitação acústica envolve três etapas: formação do núcleo de cavitação (as bolhas são formadas próximas às superfícies irregulares de pequenas partículas sólidas presentes no meio), crescimento das bolhas e implosão violenta^{91, 92}. No momento da implosão da bolha, ocorre a formação de ondas de choque que convertem energia cinética em energia térmica no interior da bolha. Na cavidade interior destas bolhas a temperatura pode chegar ~ 5000 K, pressões maiores que 1000 atm, porém a uma taxa de resfriamento de 10^{10} K/s^{91, 92}. Essas altas temperaturas e pressões, combinadas com um rápido resfriamento, além de uma grande quantidade de energia liberada no momento do colapso da bolha, fornecem condições únicas para reações químicas, que segundo Kenneth S. Suslick⁹² são divididas em reações sonoquímicas primárias (reações que envolvem fase gás - ocorrem dentro da bolha), reações sonoquímicas secundárias (reações que envolvem sistemas sólidos-líquidos - ocorrem fora da bolha a partir de radicais gerados próximos à interfase da bolha) e modificações físicas (causada pela alta velocidade de microjatos de líquido gerados no processo de implosão das bolhas de cavitação)⁹². Durante o fenômeno de cavitação acústica pode ocorrer a sonólise da água e formação de vários radicais incluindo HO_2^\bullet , H^\bullet , HO^\bullet , bem como produzir em meio aquoso, moléculas de H_2 , N_2 , NO , O_2 e H_2O_2 ⁸⁹.

A **Figura 13** ilustra esquematicamente o processo de cavitação acústica, abordando: a formação, crescimento e colapso por um processo de implosão das bolhas quando o ultrassom de alta intensidade é irradiado em meio líquido⁹².

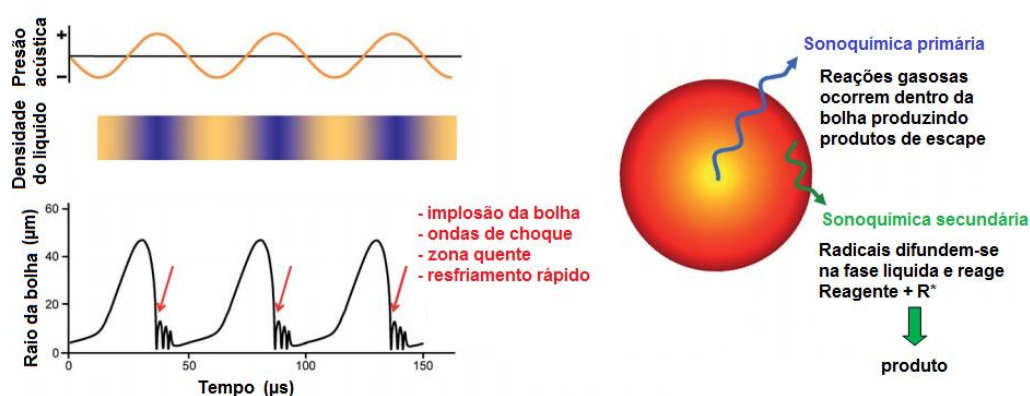


Figura 13 Processo de transição da cavitação acústica. Adaptada da referência [92]

Outros fatores além da frequência irão influenciar no efeito de cavitação tais como: pressão de vapor e condutividade térmica do solvente, presença de sólidos no meio ultrassônico, temperatura, pressão externa, viscosidade e tensão superficial⁹⁴.

O efeito sonoquímico pode ser uma excelente via para a síntese de nanomateriais híbridos orgânicos e inorgânicos^{9, 88, 95}. Wang *et al.*⁸⁸ demonstraram a síntese de nanocompósitos Polianilina/TiO₂, usando ultrassom, e cujas características físico-químicas deste material mostram-se distintas quando comparado com nanocompósitos semelhantes obtidos por agitação convencional. Nesta síntese, o ultrassom age dispersando nanocristais de TiO₂ (fase anatase com diâmetros de 27 nm) favorecendo a deposição de polianilina (formada pela oxidação da anilina a partir do persulfato de amônio (NH₄)₂S₂O₈) na superfície desses nanocristais formando estruturas “Core-shell” conforme mostra a **Figura 14**⁸⁸.

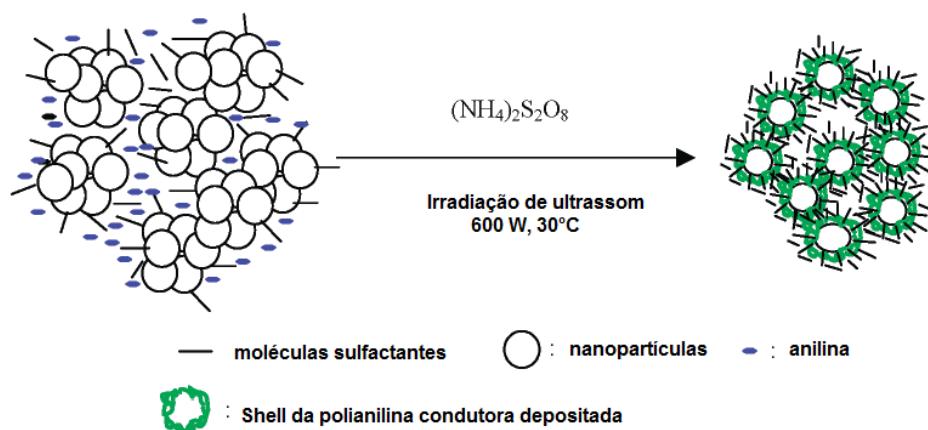


Figura 14 Formação de nanocompósitos de Polianilina/TiO₂ com estrutura core-shell. Adaptada da referência [88]

Utilizando a rota sonoquímica em meio aquoso Malta *et al.*⁹ sintetizaram NF-VO_x/Pani usando como precursores a anilina e V₂O₅ cristalino. A estrutura desse material nanofibrilar é mostrada na **Figura 15**. Esses nanofios foram obtidos a partir de 4 horas de sonicação e foram caracterizados pela intercalação da polianilina na região interlamelar do V₂O₅ levando a um nanocompósito com propriedades diferentes dos seus precursores (propriedade como a condutividade foi melhorada pelo efeito sinérgico)⁹. Contudo, embora se observe a formação desses compósitos nanofibrilares, a partir da rota sonoquímica, não é possível ainda encontrar na literatura um mecanismo que descreva com detalhes este tipo de síntese.

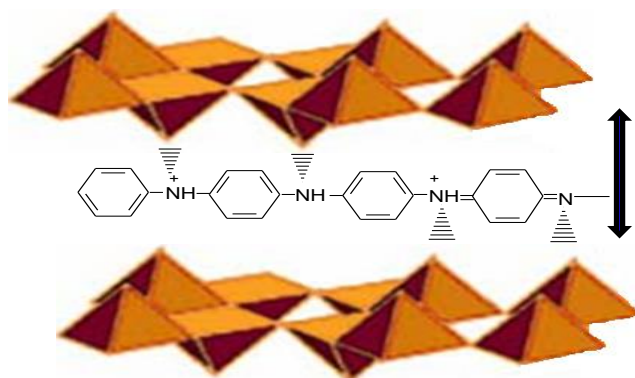


Figura 15 Estrutura dos nanohíbridos de VO_x/Pani obtidos a partir da rota sonoquímica.

Outra linha de pesquisa desenvolvida nesta tese, foi estudar a formação de NF-VOx/Pani em meio ultrassônico com HAuCl₄. Este estudo envolveu a síntese de compósitos nanoestruturados (com morfologia nanofibrilar) contendo nanopartículas de Au⁰ produzidas “in situ”, a partir de produtos gerados, nesse sistema, durante a irradiação por ultrassom como foi o caso da Pani.

Vinodgopal *et al.*⁹⁶ relataram a formação de nanocompósitos de grafeno-Au⁰ utilizando ultrassom de baixa frequência (211 KHz) em uma solução aquosa contendo 2% de etileno glicol, destacando-se a vantagem da não utilização de reagentes externos para promover a redução simultânea de íons como Au³⁺ e óxidos de grafeno, além de promover uma melhor dispersão das nanopartículas sobre folhas esfoliadas de grafeno, como mostra a **Figura 16**⁹⁶.



Figura 16 Estrutura de nanocompósitos de grafeno-NPs-Au⁰ obtidos a partir da rota sonoquímica. Adaptada da referência [96]

4. EXPERIMENTAL

4.1 Sumário da síntese dos Materiais Nanotubulares

- I- Síntese de nanotubos NT-VO_x/Dodecilamina;
 - II- Síntese de nanopartículas metálicas no interior de dendrímeros (DEN-Au₆₄);
- Reações de troca:**
- III- Reação de troca do “template”, presente nos nanotubos, por íons Na⁺
 - IV- Reações de troca catiônica para obtenção de nanotubos de NTs-VO_x/Den- (Au⁰₆₄);
 - V- Caracterização dos produtos;

4.2 Descrição dos Reagentes utilizados:

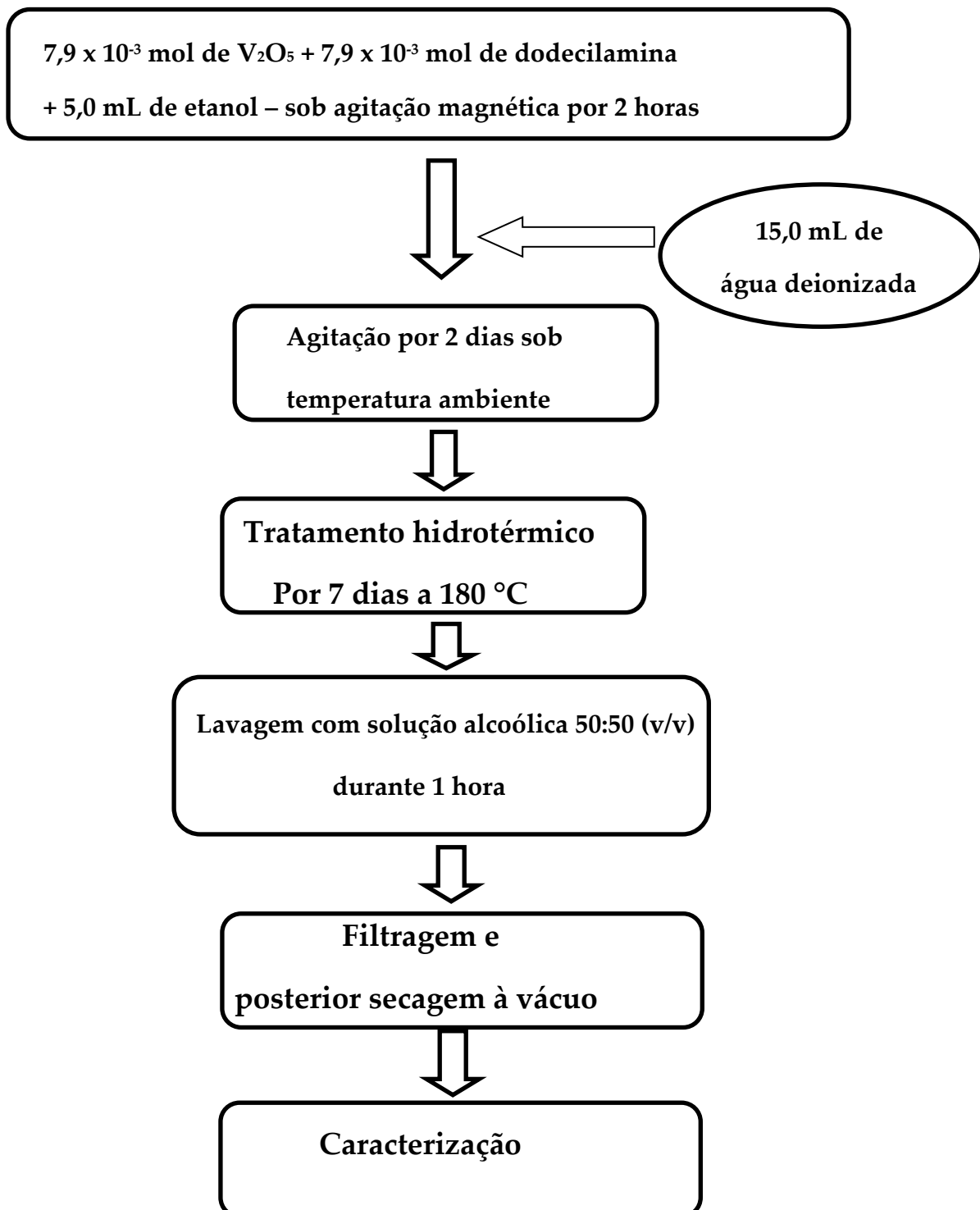
Foi utilizada água deionizada (Milli-Q, Millipure) em todos os sistemas proposto neste trabalho. Foram utilizados o óxido de vanádio cristalino (c-V₂O₅, pureza ≥ 98%, Sigma Aldrich) dodecilamina (CH₃(CH₂)₁₀CH₂NH₂, pureza 98%, Sigma Aldrich), Etanol absoluto-PA (CH₃CH₂OH, pureza 99,5%, QHEMIS), metanol-PA (CH₃OH, pureza 99,8% QHEMIS), dendrímero PAMAM G4 ([NH₂(CH₂)₄NH₂]_{G=4}), 10% em metanol, Sigma Aldrich), ácido tetracloroáurico (HAuCl₄, pureza 99,99%, Sigma Aldrich), Borohidreto de sódio (NaBH₄, pureza 90%, Sigma Aldrich), hidróxido de sódio (NaOH, pureza 97%, Fmaia) e cloreto de sódio (NaCl, PA-ACS, Synth).

4.3 Síntese de nanotubos de VO_x/Dodecilamina

A síntese de nanotubos de VO_x/Dodecilamina foi feita, segundo o método descrito por Nierderberger *et al*¹⁶. Inicialmente, preparou-se uma suspensão contendo c-V₂O₅ e dodecilamina com proporção molar 1:1 (7,9 × 10⁻³ mol) em meio etanólico (5,0 mL), sob agitação constante durante 2 horas. Posteriormente, foi adicionada 15,0 mL

de água, mantendo a amostra em envelhecimento, sob agitação constante, durante 2 dias sob temperatura ambiente. Por fim, foi realizada uma reação hidrotérmica usando um autoclave a 180 °C por 7 dias. O produto final foi lavado em uma solução hidroalcoólica 50:50 (v/v) durante uma hora e em seguida filtrado e seco sob vácuo.

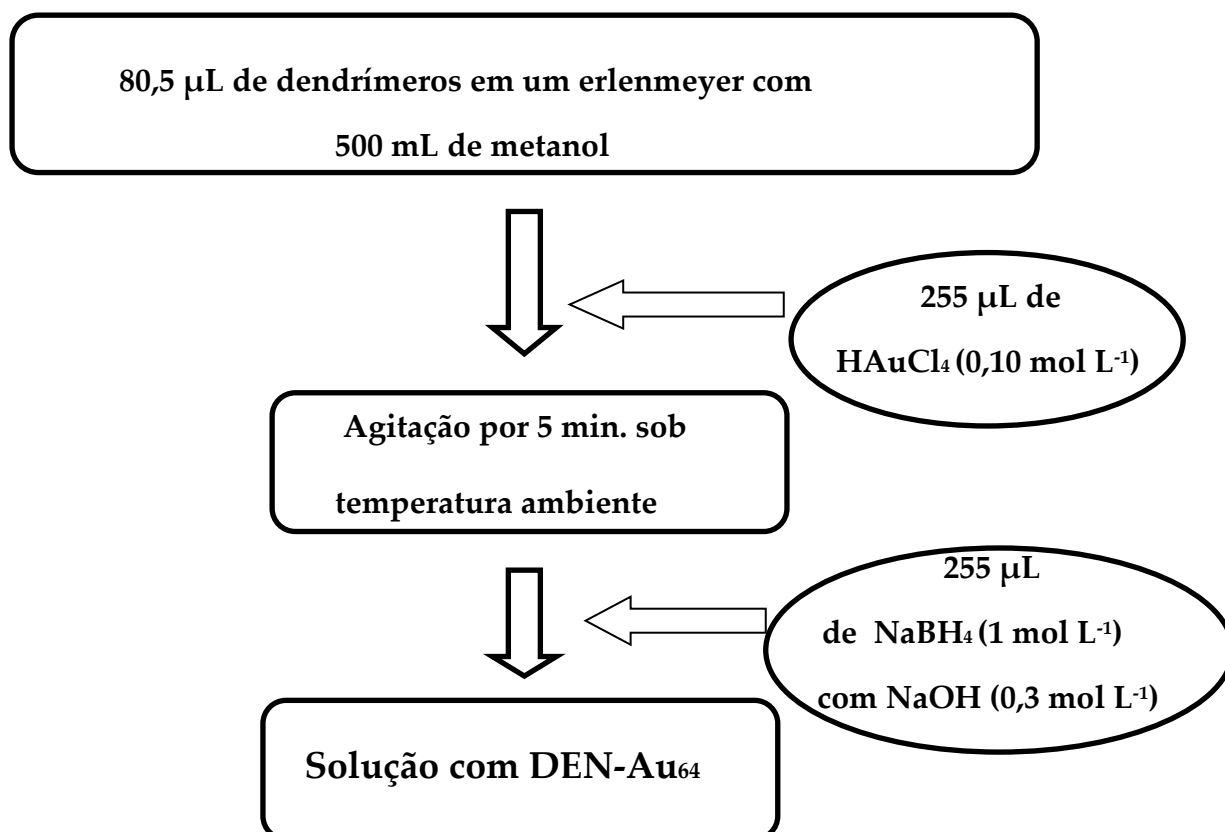
4.3.1 Fluxograma: Síntese dos nanotubos de NT-VOx/Dodecilamina



4.4 Intercalação de nanopartículas de ouro em dendrímeros

A síntese de nanopartículas de ouro encapsuladas em dendrímeros (Den(Au⁰)₆₄) foi feita, segundo o método descrito por Scott *et al.*⁹⁷. Inicialmente adicionou-se 80,5 µL de uma solução metanólica de 500 mL, contendo dendrímero (0,92 x 10⁻⁶ mol L⁻¹). Em seguida, foi acrescentado 255 µL de uma solução estoque de HAuCl₄ (0,10 mol L⁻¹) sob agitação por 5 min. Finalmente, foi adicionado 255 µL de uma solução de NaBH₄ (1 mol L⁻¹) e NaOH (0,3 mol L⁻¹). A metodologia utilizada por Scott *et al.*⁹⁷ prever uma concentração de Au³⁺ 64 vezes maior quando comparada aos dendrímeros.

4.4.1 Fluxograma: Síntese das nanopartículas de Au⁰ encapsuladas utilizando em dendrímeros (DEN-Au₆₄)

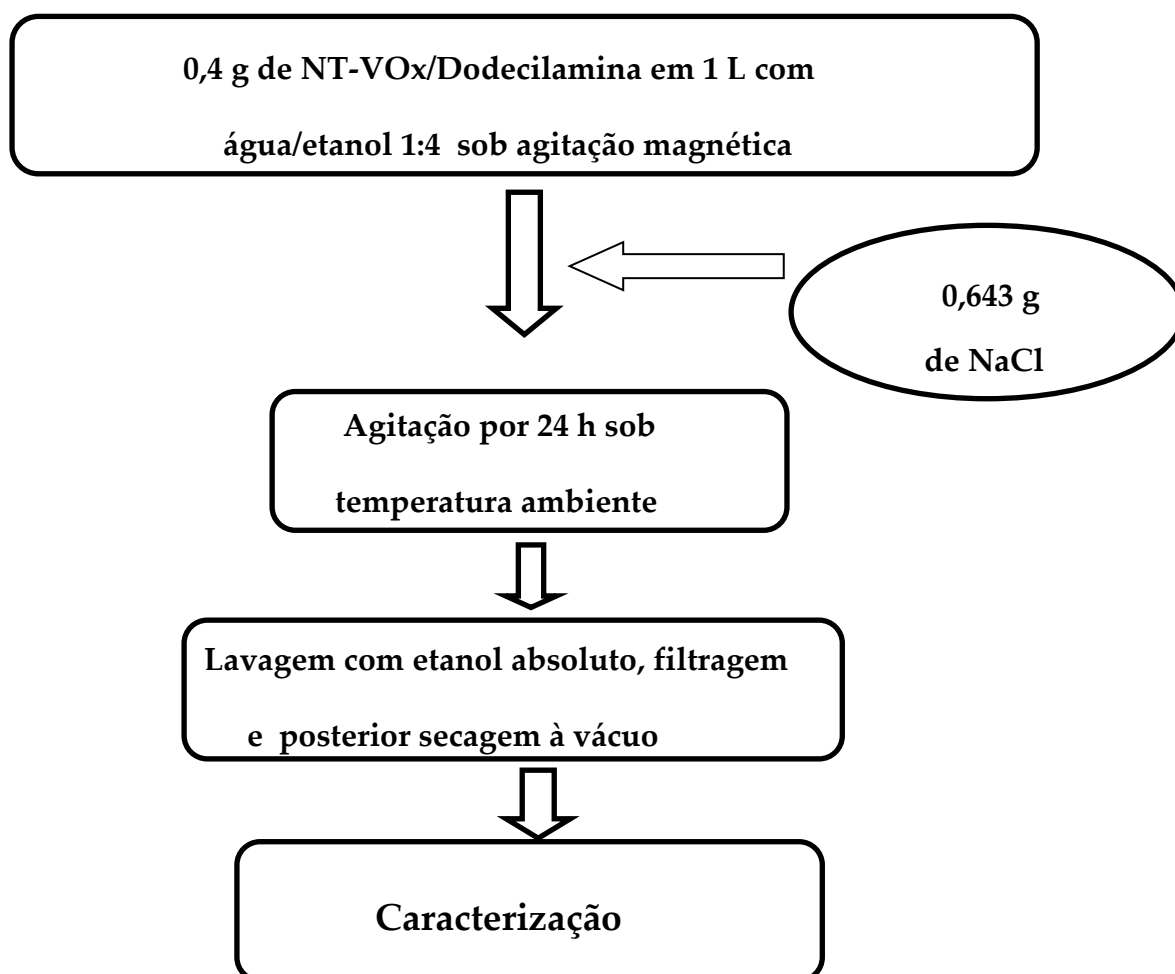


4.5 Reação de troca iônica

4.5.1 Reação de troca do “template” presente nos nanotubos por íons Na⁺ (Teste Controle)

A obtenção dos nanotubos de óxido de vanádio com sódio (NT-VO_x/Na⁺) foi realizada através da reação de troca catiônica baseada no método de Reinoso *et al.*⁶⁷. Para isso, adicionou-se 0,643 g de NaCl a uma suspensão contendo 0,4 g de NTs-VO_x/Dodecilamina e 1 litro de solução água/etanol 1:4, mantendo sob agitação magnética por 24 horas. As quantidades de matérias (mols) utilizadas equivalem uma relação 1:5 de NT-VO_x-Docecilamina e NaCl. Após esse período, o material foi filtrado, lavado com etanol absoluto e seco a vácuo.

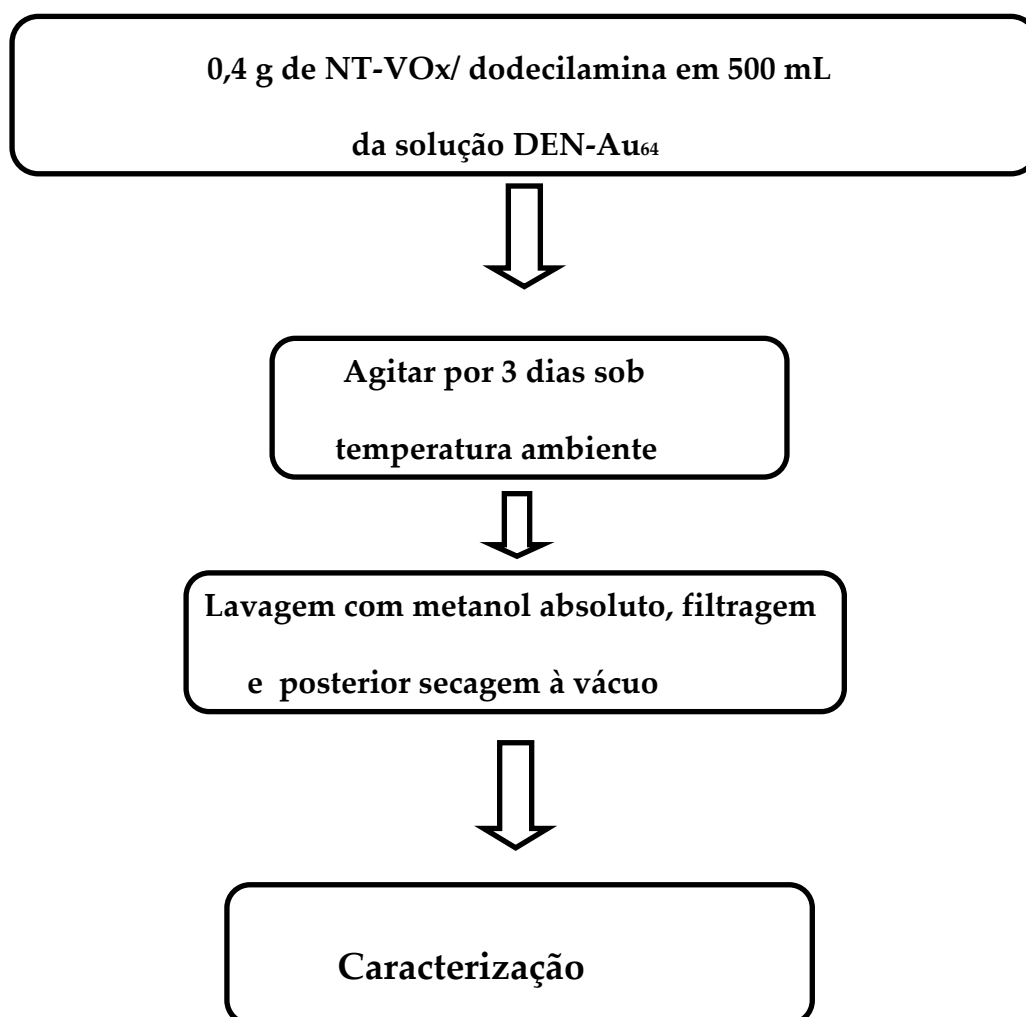
4.5.2 Fluxograma: Reação de troca com íons Na⁺ (Teste Controle)



4.5.3 Reações de troca catiônica para obtenção de nanotubos de NTs-VO_x/Den-(Au⁰₆₄);

A obtenção dos nanotubos de NTs-VO_x/Den(Au⁰) também foram realizadas através de reação de troca catiônica. Para isso, foi adicionado 0,4 g de NT-VO_x-Dodecilamina em 500 mL da solução DEN-Au₆₄ (descrita no ítem 3.2). As amostras foram mantidas sob agitação magnética durante 3 dias, em temperatura ambiente, e após esse período o material foi filtrado, lavado com metanol absoluto e seco a vácuo.

4.5.4 Fluxograma: Reações de troca catiônica para obtenção de nanotubos de NTs-VO_x/Den-(Au⁰₆₄);



4.6 Sumário da síntese de materiais nanofibrilares utilizando ultrassom

- I- Síntese de nanofios NF-VO_x/Pani, utilizando a rota sonoquímica;
- II- Investigação da síntese de nanofios NF-VO_x/Pani utilizando diferentes tempos de sonicação;
- III- Sintetizar nanofios NF-VO_x/Pani com nanopartículas de ouro utilizando ultrassom;
- IV- Caracterização dos produtos;

4.7 Descrição dos reagentes utilizados:

Foi utilizada água deionizada (Milli-Q, Millipore) em todos os sistemas proposto neste trabalho. Foram utilizados o óxido de vanádio cristalino (c-V₂O₅, pureza ≥ 98%, Sigma Aldrich), anilina (C₆H₆NH₂, pureza ≥ 98%, Merck) e ácido tetracloroáurico (HAuCl₄, pureza 99,99%, Sigma Aldrich). A anilina foi previamente destilada na presença de zinco metálico em pó (PA Merck). Este procedimento foi feito para garantir que as anilinas estivessem livres de impurezas oxidadas. Após a destilação, a anilina foi armazenada em recipiente escuro, em seguida, colocada na geladeira para garantir melhor conservação.

4.8 Equipamento de ultrassom utilizado:

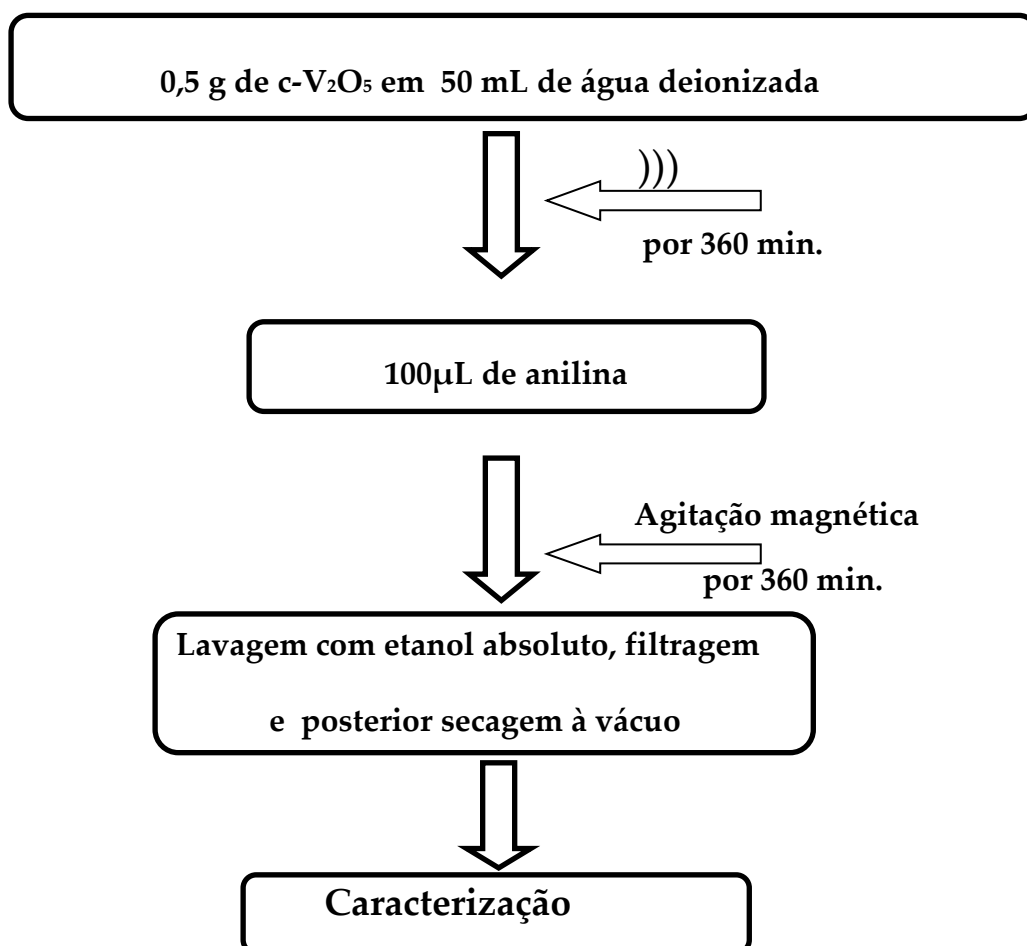
O equipamento de ultrassom, utilizado neste trabalho, foi um homogeneizador ultrassônico Vibracell VC130 (20 kHz) US generator (Sonics Instruments USA). Este equipamento possui uma sonda com ponta de titânio de 6 mm de diâmetro, que ficou imersa cerca de 2,5 a 3,0 cm nos sistemas contendo os precursores. A potência dissipada pelo sistema foi de 20,78 W. Detalhes do procedimento experimental podem ser consultados no **Apêndice (pag. 158)**.

4.9 Teste controle

4.9.1 Experimental 1

Uma amostra, contendo 50 mL de água deionizada e 0,5 g ($2,75 \times 10^{-3}$ mol) de $c\text{-V}_2\text{O}_5$ foi submetida à irradiação ultrassônica por 360 min.. Em seguida foi acrescentada, 100 μL ($1,10 \times 10^{-3}$ mol) de anilina e submeteu-se à agitação magnética por mais 360 min., a temperatura ambiente. Por fim, o produto foi filtrado, lavado com etanol, e seco a vácuo para posterior caracterização.

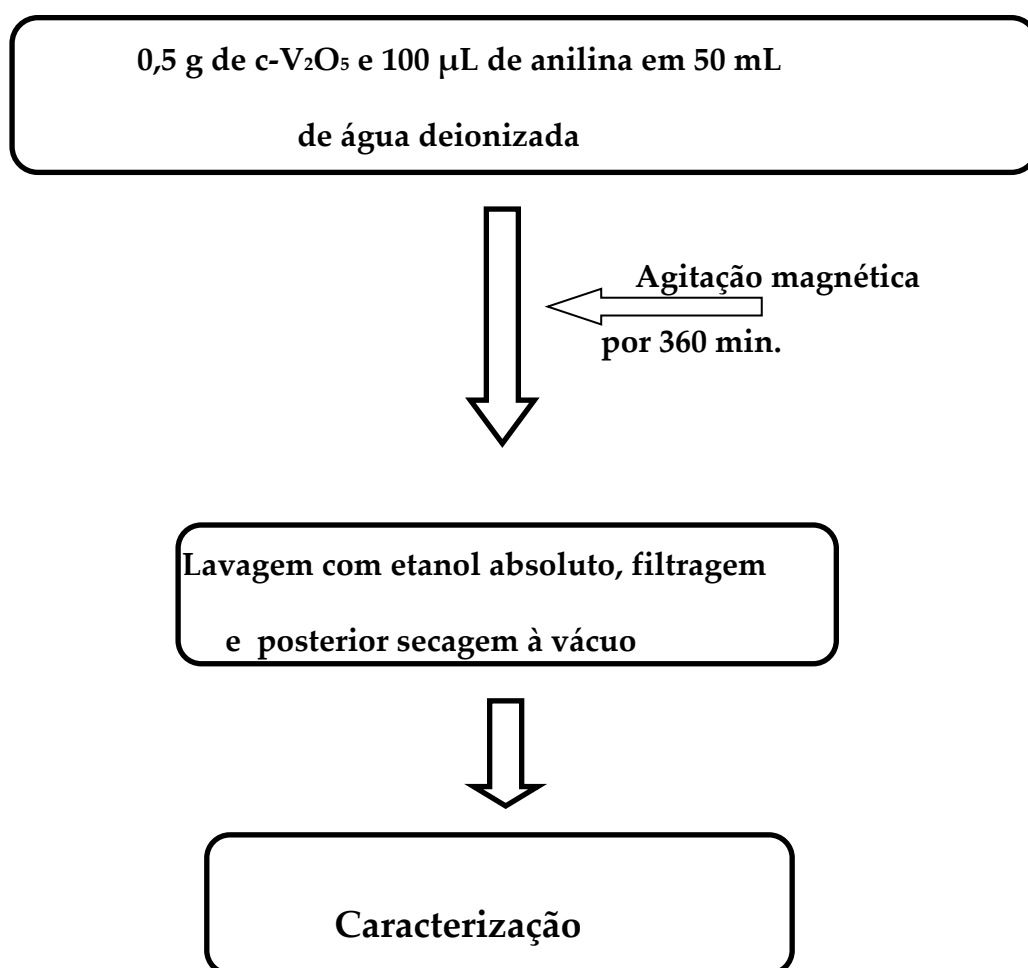
4.9.2 Fluxograma: Experimento 1



4.9.3 Experimental 2

Uma amostra contendo 50 mL de água deionizada, 0,5 g ($2,75 \times 10^{-3}$ mol) de c-V₂O₅ com 100 µL ($1,10 \times 10^{-3}$ mol) de anilina foi submetida à agitação magnética por 360 min., a temperatura ambiente. Por fim, o produto foi filtrado à vácuo, lavado com etanol e seco à vácuo para posterior caracterização.

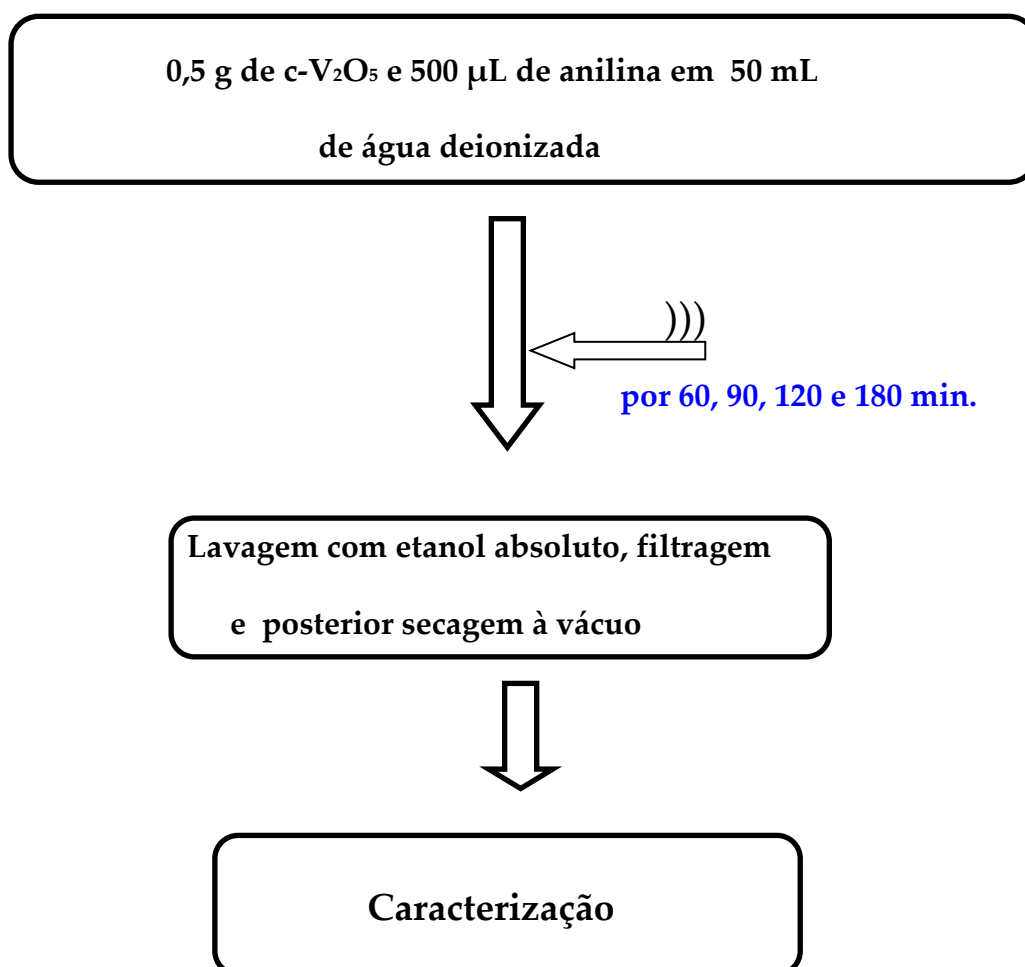
4.9.4 Fluxograma: Experimento 2



4.10 Síntese dos nanofios NF-VO_x/Pani utilizando ultrassom

Amostras contendo 50 mL de água deionizada, 0,5 g (2,75 mmol) de V₂O₅ cristalino com 500 µL (5,50 mmol) de anilina foram submetidas ao ultrassom, respectivamente, por 60, 90, 120 e 180 min.. É importante destacar que a cada 10 min. o procedimento de sonicação era interrompido e a amostra era resfriada para evitar “overload” do homogeneizador. Por fim, os produtos foram filtrados à vácuo, e lavados com etanol, em seguida as amostras foram colocadas em dessecador e secas à vácuo para posterior caracterização.

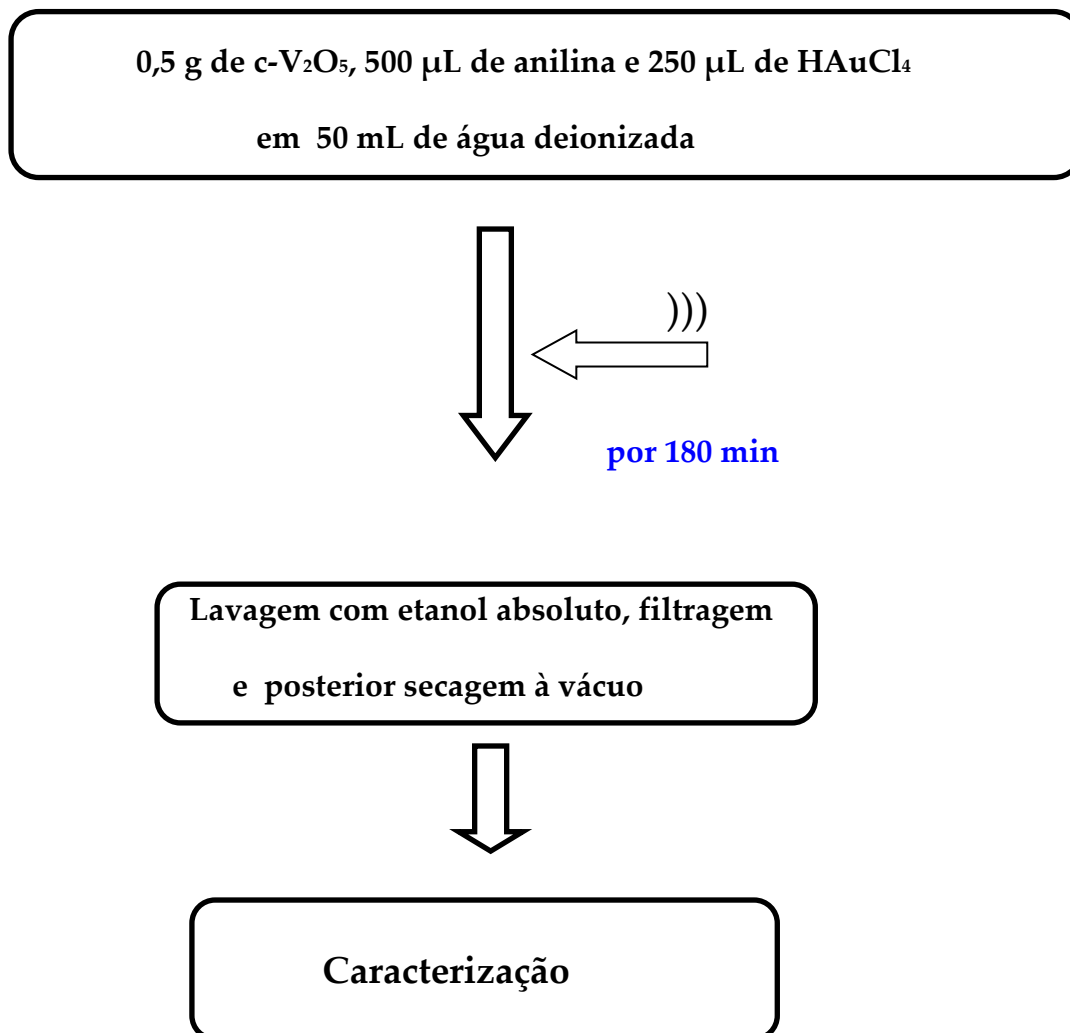
4.10.1 Fluxograma: Síntese dos nanofios NF-VO_x/Pani utilizando ultrassom



4.11 Sínteses dos nanofios NF-VO_x/Pani com nanopartículas de ouro utilizando ultrassom

Uma amostra contendo 50 mL de água deionizada, 0,5 g ($2,75 \times 10^{-3}$ mol) de V₂O₅ cristalino com 500 µL ($5,50 \times 10^{-3}$ mol) de anilina e 250 µL de H_{Au}Cl₄ (0,10 mol L⁻¹) foi submetida ao ultrassom por 180 min.. Por fim, os produtos foram filtrados, lavados com etanol, e seco à vácuo para posterior caracterização.

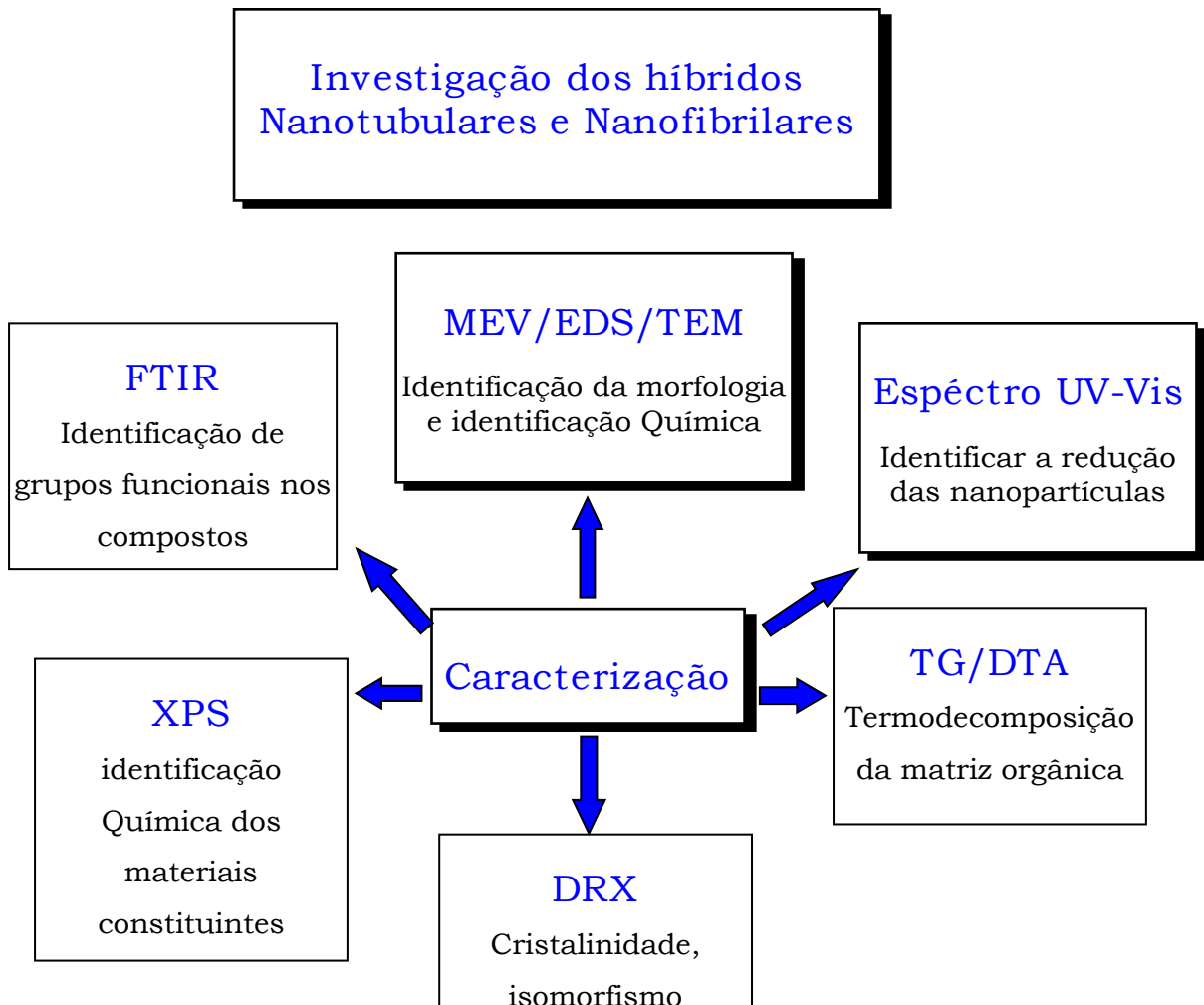
4.11.1 Fluxograma: Síntese dos nanofios NF-VO_x/Pani com nanopartículas de ouro utilizando ultrassom



4.12 Técnicas e Instrumentação

Para caracterização dos materiais foram utilizadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Espectrofotométrica na Região UV-Visível, Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial (TG/DTA) e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).

4.12.1 Fluxograma: Técnicas utilizadas na caracterização dos materiais



4.12.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para as caracterizações por MEV foi utilizado um equipamento JEOL JSM-6390 (3.0 nm (30kV)) com filamento tungstênio. A voltagem utilizada foi de 15 a 18 kV com magnificações de 1000X a 20000X.

As amostras foram preparadas para caracterização por MEV da seguinte forma:

1° Lavagem 1 vez com acetona 90% por 10 min.

2° Lavagem 3 vezes com acetona 100% por 10 min.

3° Lavagem 1 vez com acetona super seca

Foi colocada Poly-L-Lisina em uma lâmina de vidro, após 15 min. foi retirado o excesso e posto para secar a temperatura ambiente. Em seguida, foi adicionada a amostra sobre a lâmina e deixada secar também a temperatura ambiente. As lâminas foram aderidas nos "stubs" sobre fita de carbono de dupla face. Após a microanálise por EDS as amostras foram metalizadas com ouro para aumentar a condutividade eletrônica durante a análise por MEV.

4.12.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Para microanálise por EDS dos materiais, foi utilizado o microscópio JEOL JSM-6390LV de alta resolução (3.0 nm (30kV)) com filamento de tungstênio. A voltagem utilizada foi de 15 kV e a magnitude escolhida foi de 20000X. As amostras foram preparadas seguindo as condições já discutidas no Item 3.12.2.

4.12.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para as caracterizações por MET foi utilizado um equipamento JEOL JEM-1230.

As amostras foram preparadas para caracterização por MET seguindo os mesmos procedimentos de lavagem adotados para a análise por MEV. Em seguida foram adotados os seguintes procedimentos para análise por MET:

1° primeiro

- ❖ Foram colocadas 10 μL , das amostras dissolvidas em etanol 70%, sob grades de níquel, 300 mesh, revestidas com “formvar” para posterior análise.

2° segundo (para análise por “cross section”)

- ❖ Foi realizada uma substituição usando inicialmente acetona e resina poly Bed 2:1 por 12 h;
- ❖ Foi realizada outra substituição usando acetona e resina poly bed 1:1 também por 12 h;
- ❖ Em seguida, uma etapa de impregnação usando resina poly bed pura por 12 h.
- ❖ E por fim, a etapa de “emblocar” na resina poly bed pura por 72 h a 60 °C.

Após essas etapas foram obtidos cortes semi-finos com cerca de 1 μm e cortes ultra-finos com cerca de 70 a 80 nm. Os materiais foram aderidos em grades de Cobre de 300 a 400 mesh para posteriores análises.

4.12.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises por FTIR foram realizadas utilizando-se o espectrofotômetro da Perkin Elmer, modelo Spectrum 100S, operando na região de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações por espectro. Os espectros foram registrados utilizando uma mistura das mostras com KBr, na proporção de aproximadamente 1% de amostra (m/m) prensadas na forma de pastilhas.

4.12.6 Análise Espectrofotométrica nas Regiões UV-Visível

Para as análises espectrofotométricas na região do UV-Vis foram utilizadas um equipamento da Varian Cary 50. A faixa de comprimentos de onda usados foram de 200-800 nm, com intervalos de 5 nm. Inicialmente, foi feito “o branco” que se

refere à análise do solvente utilizado (metanol), em seguida foi realizada a análise das soluções contendo dendrímeros e HAuCl_4 antes e depois da adição do agente redutor NaBH_4 . Para todas as análises foram utilizadas uma cubeta de quartzo.

4.12.7 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

Foi empregado o equipamento TG/DTA da Shimadzu modelo DTG-60 para as investigações termogravimétricas e análise térmica diferencial. A detecção de variação de massa para este equipamento é de $\pm 1 \mu\text{g}$ e forno que permite aquecimento da temperatura ambiente até $1500 \text{ }^\circ\text{C}$. Nas análises utilizou-se cadinho de platina e atmosfera dinâmica de ar sintético. Fixou-se razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ como condição mais adequada de trabalho. A massa de amostra foi medida em torno de $8,0 \text{ mg}$ e a vazão do gás de 50 mL min^{-1} .

Antes da execução dos experimentos, as condições do equipamento sempre foram verificadas obtendo-se curvas TG/DTA para uma amostra padrão de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e ainda a curva TG do cadinho vazio para correção de linha base. Regularmente foi executada calibração do equipamento representado no manual de instrução da Shimadzu Corporation, 2007.

4.12.8 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas em um sistema Ultra DLD Kratos Axis usando radiação monocromática de Al Ka ($1486,6 \text{ eV}$) com uma potência de 150 W ; os espectros foram registrados com uma energia passe de 80 eV e os espectros de alta resolução com um passe de energia de 40 eV . A energia foi calibrada, definindo o C1s em $284,8 \text{ eV}$. Para o tratamento de dados foi utilizado o programa "CasaXPS" onde foi realizada a deconvolução das bandas de energias referentes aos constituintes presentes nas amostras analisadas.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos trabalhos experimentais desenvolvidos nesta tese, foram divididos em 4 tópicos:

- **5.1 Nanotubos - NTs-VO_x-Dodecilamina e NTs-VO_x-Na⁺**
- **5.2 Nanotubos - NTs-VO_x-DEN-(Au⁰)**
- **5.3 Nanofios – NFs-VO_x-Pani**
- **5.4 Nanofios – NFs-VO_x-Pani-NPs-(Au⁰)**

No tópico 5.1 foram discutidos os resultados obtidos a partir da síntese dos NTs-VO_x utilizando dodecilamina como “template” e também posterior troca desse “template” por íons Na⁺. Esse procedimento de troca foi adotado como referência para posterior comparação com o comportamento das reações de troca de nanopartículas de Au⁰ encapsuladas em dendrímeros.

No tópico 5.2 foram discutidos os resultados da interação química de nanotubos de vanádio NTs-VO_x e nanopartículas de Au⁰ encapsuladas em dendrímeros. Nessa discussão foi investigado o comportamento de DEN-Au₆₄ frente aos NTs-VO_x através de uma reação de troca.

No tópico 5.3 foram discutidos aspectos detalhados da formação de materiais nanoestruturados baseados em NFs-V₂O₅-Pani utilizando a rota sonoquímica. Embora já reportado na literatura⁹ este tipo de síntese, neste trabalho de tese, foi proposto um mecanismo para explicar a formação desses nanofios.

E por fim no tópico 5.4 foi discutido o comportamento dos NFs-VO_x-Pani em meio ultrassônico na presença do ácido tetracloroáurico (HAuCl₄).

5.1 Nanotubos - NTs-VO_x-Dodecilamina e NTs-VO_x-Na⁺

Os nanotubos NTs-VO_x, estudados nesta tese, foram formados a partir do óxido de vanádio e dodecilamina. A escolha da dodecilamina como “template” ocorreu devido a sua facilidade de manuseio durante o processo inicial de síntese desses nanotubos. A dodecilamina possui um ponto de fusão igual 28,3 °C, o que permitiu trabalhar com este surfactante na fase líquida, uma vez que, a síntese ocorreu à temperatura próxima de 30 °C. Com o surfactante na fase líquida tornou-se mais fácil a sua mistura com o óxido de vanádio cristalino durante o processo de envelhecimento, que se caracteriza pela formação do compósito de óxido de vanádio contendo dodecilamina na região interlamelar. Este processo durou 48 h e se destacou pela mudança de cor do sistema, partindo de um amarelo, típico da presença do óxido de vanádio cristalino, para um vermelho que caracterizou a formação do compósito. Após a etapa de “envelhecimento”, o material compósito foi submetido a um tratamento hidrotérmico por 7 dias a uma temperatura de 180 °C¹⁶ formando os NTs-VO_x/Dodecilamina.

Inicialmente, a análise por Difração de Raios X (DRX) teve por objetivo, comparar as estruturas do óxido de vanádio cristalino (c-V₂O₅) com os NTs-VO_x/Dodecilamina, e os NTs-VO_x/Na⁺, obtidos a partir da reação de troca entre a dodecilamina por íons Na⁺. Assim, o difratograma de DRX (**Figura 17**) mostrou um deslocamento do pico 001 para ângulos 2θ menores, inicialmente de 20,3° para 3,16° quando o óxido de vanádio cristalino (**Figura 17-a**) foi convertido em NTs-VO_x/Dodecilamina (**Figura 17-b**) indicando a intercalação da dodecilamina na região interlamelar do óxido. Contudo, a análise comparativa dos difratogramas das amostras NTs-VO_x/Dodecilamina (**Figura 17-b**) com os NTs-VO_x-Na⁺ (**Figura 17-c**) mostrou um deslocamento do pico 001, cujos valores de 2θ foram respectivamente iguais a 3,16° e 8,98° após a reação de troca. Esta análise indicou uma variação do

distanciamento da região interlamelar do óxido provocado por uma possível troca entre as moléculas de dodecilamina por íons Na^+ , caracterizando o deslocamento desse pico 001.

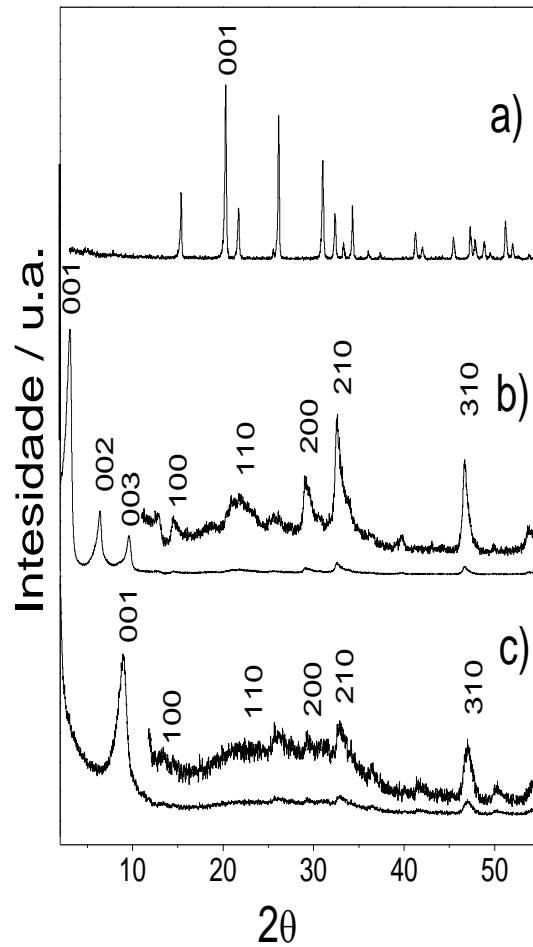


Figura 17 Difração de Raios X (DRX) a) $\text{c-V}_2\text{O}_5$ b) NTs-VO_x-Dodecilamina (com adição do mesmo difratograma com sinal ampliado a partir de 12°) a partir de c) NTs-VO_x- Na^+ (com adição do mesmo difratograma com sinal ampliado a partir de 12°)

No difratograma da amostra de NTs-VOx-Dodecilamina (**Figura 17-b**) foram também observados picos localizados em 2θ iguais a $6,40^\circ$ e $9,62^\circ$ indicando a presença, respectivamente, dos harmônicos 002 e 003. Esses harmônicos caracterizam os distanciamentos interlamelares das camadas mais internas desses nanotubos^{16, 55}. Além disso, o difratograma dos NTs-VOx-Dodecilamina (**Figura 17-b**) constataram a presença de picos em 2θ iguais a $14,74^\circ$, $21,1^\circ$, $29,2^\circ$, $32,64^\circ$ e $46,62^\circ$ caracterizando a presença dos planos 100, 110, 200, 210 e 310 referentes a reflexões indexadas como $hk0$ correspondentes a rede quadrada do óxido de vanádio^{55, 67}.

O difratograma dos NTs-VOx-Na⁺ (**Figura 17-c**), caracterizou-se também pela presença de picos referentes aos planos 100, 110, 200, 210 e 310 do óxido de vanádio. Esses planos são originários da estrutura bidimensional das camadas do óxido de vanádio e são independentes da espécie intercalante, portanto, indicam que a troca catiônica entre a dodecilamina e os íons Na⁺ não induzem mudanças na região interna das camadas dos NTs-VOx^{55, 67}.

Analisando o posicionamento dos picos 001 nos difratogramas do V₂O₅ cristalino (**Figura 17-a**), NTs-Vox/Dodecilamina (**Figura 17-b**) e NTs-VOx-Na⁺ **Figura 17-c**, e utilizando a equação de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$), onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, foi possível calcular os distanciamentos interbasais dessas amostras. Assim, esses cálculos mostraram que a intercalação da dodecilamina no V₂O₅ para formar os nanotubos, provocou um aumento do distanciamento intercamadas de $4,4 \text{ \AA}$ do V₂O₅ cristalino para $27,93 \text{ \AA}$ dos NTs-VOx/Dodecilamina. Por outro lado, após os NTs-VOx/Dodecilamina serem submetidos à reação de troca com íons Na⁺, foi observado uma diminuição no distanciamento intercamadas de $27,93 \text{ \AA}$ para $9,83 \text{ \AA}$. Essa diminuição do distanciamento interlamelar do NTs-VOx é devidamente entendida pelas trocas de dodecilamina por íons Na⁺. Os distanciamentos intercamadas podem ser comparados a dados previamente publicados na literatura conforme mostra a **Tabela 1**. Segundo Reinoso *et al.*⁶⁷ o distanciamento interlamelar depende dos precursores utilizados no processo de troca, por exemplo, NaCl, NaOH e NaI

apresentaram distanciamentos respectivamente iguais a 11,0 Å, 10,96 Å e 11,2 Å. Além disso, o distanciamento depende também do cátion utilizado na troca a exemplo do Mg²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, e Ni²⁺ que apresentam distanciamentos respectivamente iguais a 12,7 Å, 11,0 Å, 10,8 Å, 10,9 Å e 11,3 Å (todos estes cátions foram originados de cloretos: MgCl₂, CaCl₂, FeCl₂, CoCl₂ e NiCl₂)⁶⁷.

A equação de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$) onde $\lambda = 1,5406$ Å possibilitou também calcular os distanciamentos referentes aos harmônicos 002, 003 e 004, presentes nos NTs-VOx/Dodecilamina (**Figura 17-b**), indicando que as dodecilaminas contidas nesses nanotubos encontram-se bastante uniformes entre as regiões interlamelares. Os valores desses distanciamentos interlamelares estão dispostos na **Tabela 1**, confrontando com os seus valores encontrados na literatura.

Tabela 1 Distanciamentos interlamelares do c-V₂O₅, NT-VOx-Dodecilamina e NTs-VOx/Na⁺ (* dados obtidos neste trabalho) (** observada em PDF # 850601 – anexo)

Amostras	2 θ(graus)	D (Å)		hkl
		* Tese	Literatura	
c-V ₂ O ₅	20,3	4,37	4,37 **	001
NT-VOx-Dodecilamina	3,16	27,93	27,70 ⁵⁵ 28,0 ⁶⁷	001
	6,40	13,80	13,73 ⁵⁵	002
	9,62	9,18	9,12 ⁵⁵	003
	12,5	7,07	6,83 ⁵⁵	004
NT-VOx – Na ⁺	8,98	9,83	9,56 ⁶³ , 11,0 ⁶⁷	001

As amostras de NTs-VO_x/Dodecilamina e NTs-VO_x-Na⁺ foram analisadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Essa análise foi utilizada para verificar modificações estruturais causadas após a reação de troca das moléculas de dodecilaminas presentes nos NTs-VO_x por íons Na⁺.

Analisando o espectro de FTIR dos NT-VO_x/Dodecilamina (**Figura 18-a**) foi possível observar, tanto bandas referentes à matriz inorgânica constituída de óxidos de vanádio quanto dos compostos orgânicos constituídos, a princípio, de dodecilamina. Primeiramente, foi comparado o espectro de FTIR dos NT-VO_x/Dodecilamina (**Figura 18-a**) com o do NT-VO_x/Na⁺ (**Figura 18-b**) para analisar aspectos dos compostos orgânicos. Nessa análise foi possível observar claramente no espectro do NT-VO_x/Na⁺ (**Figura 18-b**) uma diminuição na intensidade das bandas em 2918 e 2850 cm⁻¹, referentes às deformações axiais dos grupos C-H alifáticos. Além disso, observou-se nesse espectro o desaparecimento da banda em 720 cm⁻¹ atribuída à deformação angular simétrica fora do plano do grupamento N-H. Estas observações complementam os resultados de DRX, que indicam reação de troca da dodecilamina por íons Na⁺, uma vez que, o desaparecimento dessas bandas significou diminuição na concentração do composto orgânico presente nos NTs-VO_x.

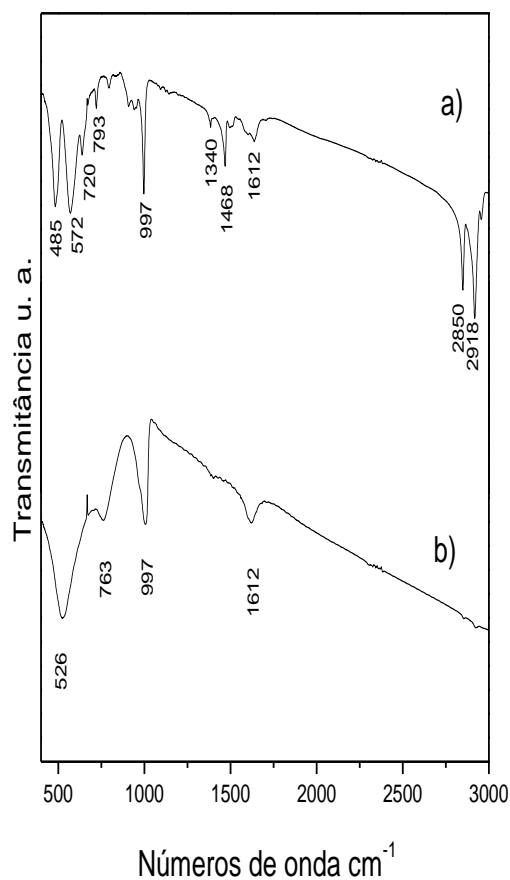


Figura 18 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)
a) NTs-VOx-Dodecilamina b) NTs-VOx-Na⁺

Em seguida, foi também investigado no espectro dos NTs-VOx/Na⁺ (**Figura 18-b**), o comportamento das bandas atribuídas à matriz inorgânica. Assim, observou-se um pequeno deslocamento das bandas características de óxidos de vanádio, tendo como referência as mesmas bandas presentes no espectro de FTIR dos NT-VOx/Dodecilamina (**Figura 18-a**). Esses deslocamentos de bandas ocorreram para números de ondas menores e são caracterizados quando existe troca de espécies entre as camadas que conseqüentemente interagem de formas diferentes com esse óxido⁶⁷. Segundo Worle *et al.*⁶⁶ nos NTs-VOx/Dodecilamina os grupos “amino” presentes nas moléculas de dodecilamina interagem através de ligações de hidrogênio com os grupos vanadatos V=O localizados na região interlamelar dos

NTs-VOx. Quando ocorre troca dessas moléculas por íons, estes íons passam a interagir com o vanadato V=O⁶⁷. Porém, comparando o espectro de FTIR dos NT-VOx/Dodecilamina (**Figura 18-a**) com o do NT-VOx/Na⁺ (**Figura 18-b**) não se observou deslocamento da banda em 997 cm⁻¹ que caracteriza as ligações V=O. Este comportamento indicou que as interações entre os íons Na⁺ com o V=O não modificaram as ligações V=O. Contudo, a presença de Na⁺ dentro da região interlamelar dos NTs-VOx causou modificações nas bandas 793 cm⁻¹, 572 cm⁻¹ e 486 cm⁻¹: que se referem respectivamente aos estiramentos das ligações V-O-V, bem como as deformações simétricas e assimétricas das ligações V-O-V presentes nesses nanotubos. Assim, a matriz inorgânica presente nos NTs-VOx foi caracterizada pela presença de 4 bandas que podem ser confrontadas com dados da literatura conforme mostradas na **Tabela 2**.

Tabela 2 Bandas referentes aos números de ondas dos NTs-VOx-Dodecilamina e NTs-VOx-Na⁺ (* dados obtidos nesta Tese)

	Bandas (cm ⁻¹)				Atribuições das bandas
	* Tese		Literatura		
	NTs-VOx-Dodeci	NTs-VOx-Na ⁺	NTs-VOx-Dodeci	NTs-VOx-Na ⁺	
Matriz inorgânica	997	997	1001-997 ^{63, 98, 99, 100}	993 ⁶³	V=O
	793	763	793-797 ^{63, 98}	787 ⁶³	vas V-O-V
	572	526	569-573 ^{63, 98}	559 ⁶³	vs V-O-V
	485		486 ⁶³	475 ⁶³	δ V-O-V
Composto orgânico	285 e 2918	-	2851e 1918 ^{63, 98}		grupos C-H alifáticos
	1468	-	1465-1468 ⁶³		espécies CH ₂
	720	-	721 ⁶³		grupamento N-H
Moléculas de água	1612	1612	1612 ^{98, 99}	1612 ^{98, 99}	grupos OH

As amostras NTs-VO_x/Dodecilamina e NTs-VO_x/Na⁺ foram analisadas por Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) para a investigação de suas características morfológicas. Assim, a **Figura 19** apresenta imagens de MEV dos NTs-VO_x/Dodecilamina e dos NTs-VO_x/Na⁺ em 3 magnificações diferentes 1000X, 3000X e 10000X.

A partir das imagens de MEV dos NTs-VO_x/Dodecilamina (**Figura 19**), foi possível constatar a formação de um produto com características tubulares que se apresentam na forma de aglomerados ou feixes de nanotubos. As imagens desses nanotubos foram comparadas com as dos NTs-VO_x/Na⁺ (**Figura 19**) levando em conta as mesmas magnificações. Assim, levando em conta as mesmas magnificações, foi possível observar pelas imagens de MEV dos NTs-VO_x/Na⁺ um material formado por aglomerados de nanotubos com comprimentos menores. Esses nanotubos menores, de NTs-VO_x/Na⁺ encontram-se localizados por sobre “ilhas” de materiais lamelares. A presença desses materiais lamelares sugere a destruição de parte da morfologia nanotubos dos NTs-VO_x/Dodecilamina após a reação de troca.

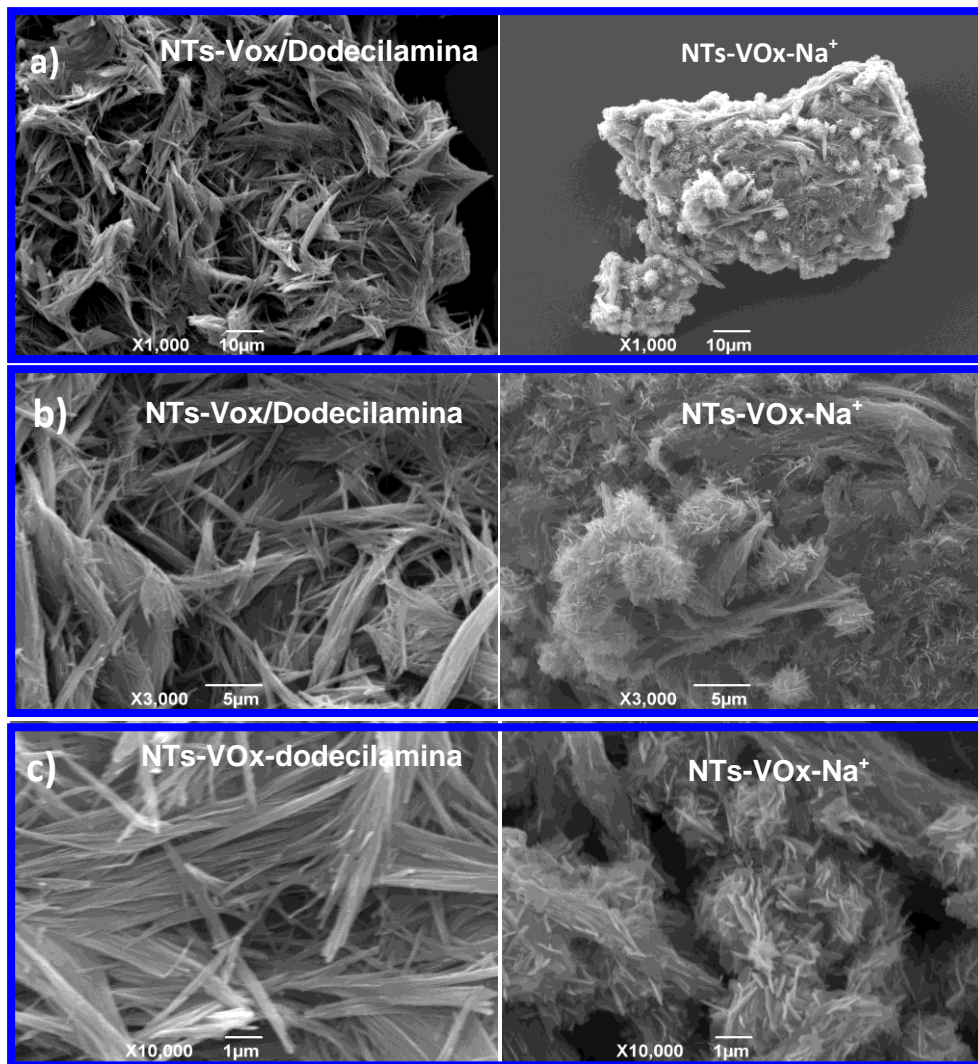


Figura 19: Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) dos NT-VOx-Dodecilamina e NT-VOx-Na⁺ a) 1000X b) 3000X e c) 10000X

As análises de Microscopias Eletrônicas de Transmissão (MET) foram utilizadas para complementar a investigação morfológica das amostras de NTs-VOx/Dodecilamina e NTs-VOx/Na⁺.

A partir das imagens de MET, dos NTs-VOx/Dodecilamina (**Figura 20**), foi possível observar claramente a estrutura cilíndrica dos nanotubos. Porém, como a análise não foi feita em equipamento de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, não foi possível observar, agrupamentos das lamelas que seguramente

encontram-se separadas pela dodecilamina, embora as imagens tenham sido obtidas com magnificações de 150000X e 300000X.

As imagens de MET dos NTs-VO_x-Na⁺ (**Figura 21**), com magnificação de 20000X e 85000X reforçaram as informação da análise por MEV (**Figura 19**) com respeito à destruição parcial das estruturas nanotubulares após a reação de troca dos dendrímeros por íons Na⁺. Contudo, essa análise por MET mostrou que o material conserva a estrutura tubular após a reação de troca, como discutido na literatura^{63; 67}. Além disso, as imagens de MET dos NTs-VO_x-Na⁺ revelaram claramente que a maior parte das estruturas tubulares possui extremidades abertas, mostrando cortes que expõem suas regiões internas, a partir de alguns fragmentos destes nanotubos.

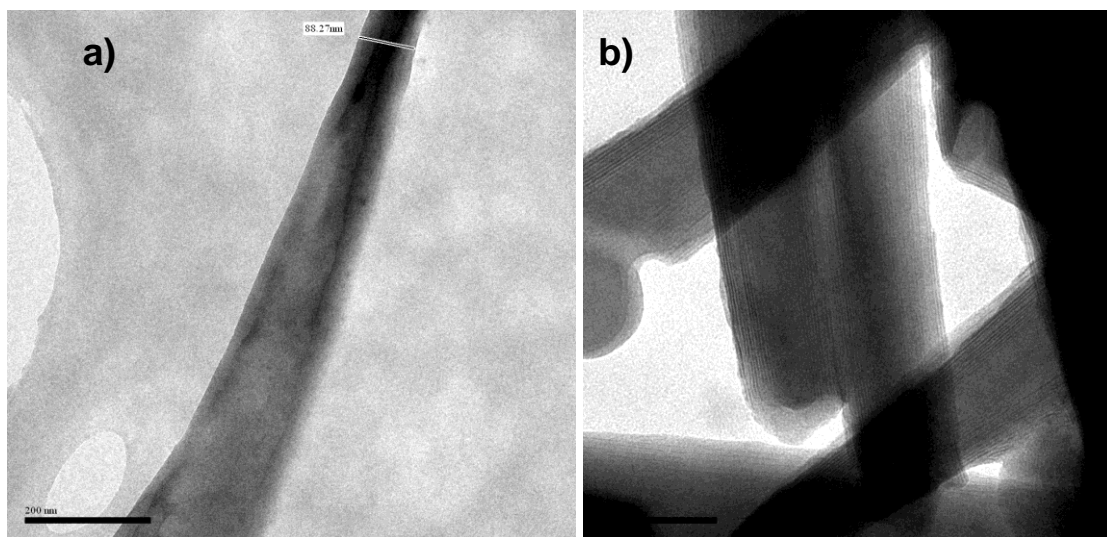


Figura 20 Microscopias Eletrônicas de Transmissão (MET) dos NT-VO_x-Dodecilamina. a)150000X b) 300000X

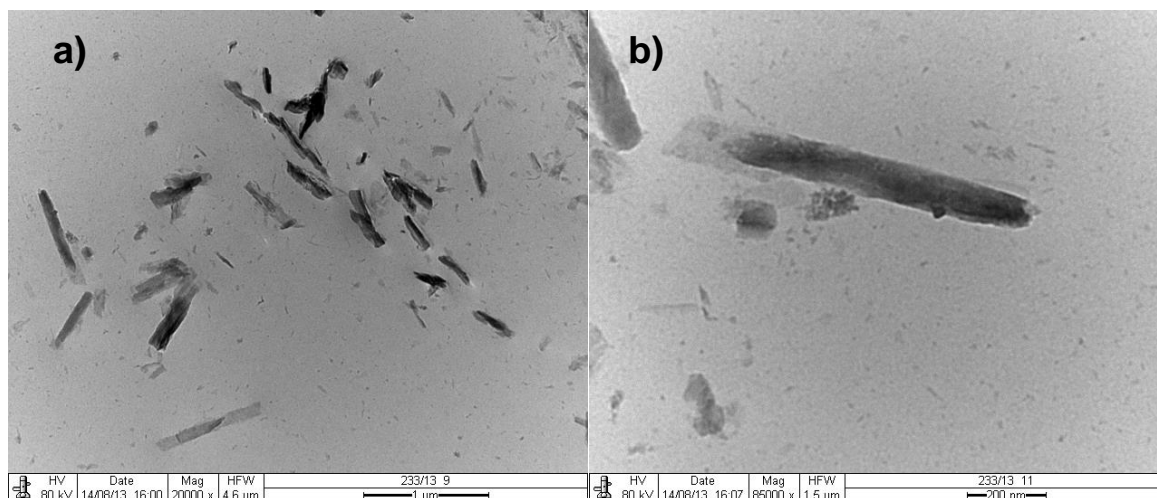


Figura 21 Microscopias Eletrônicas de Transmissão (MET) dos NT-VOx-Na⁺ a) 20000X b) 85000X

A Espectroscopia de Energia Dispersiva EDS (com magnitude de 20.000X e voltagem de 15 kV), foi também utilizada para realizar microanálises tanto das amostras de NTs-VOx/Dodecilamina (**Figuras 22**) quanto de NTs-VOx/Na⁺ (**Figuras 23**). A Espectroscopia de Energia Dispersiva EDS é uma técnica considerada semi-quantitativa, pois não são utilizados padrões em sua análise.

A microanálise por EDS é realizada com a análise de microscopia e permite que um feixe de elétrons incida sobre o material, excitando seus elétrons, provocando mudanças nos níveis de energia para estados “excitados”^{101, 102}. Quando estes elétrons retornam ao seu estado fundamental liberam a energia adquirida na qual é emitida em comprimentos de onda no espectro de Raios X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia referente a esse elétron. Como cada elemento possui elétrons com energias características é possível identificar esta energia no ponto de incidência do feixe, determinando qual elemento químico está presente na amostra^{101, 102}.

Inicialmente, esta técnica revelou que os constituintes dos NTs-VOx/Dodecilamina e NTs-VOx/Na⁺ estão distribuídos de forma homogênea, como mostram os mapas elementares dessas amostras presentes no **apêndice (pag. 158)**.

Segundo essa análise os NTs-VO_x/Dodecilamina basicamente são formados por V, O e C, cujos percentuais atômicos e em massa desses elementos, estão expostos na **Tabela 3**. Enquanto que o EDS dos NT-Vox-Na⁺ identificou tanto a presença do V, C, O como também o Na, e cujos percentuais atômicos e em massa estão mostrados na **Tabela 4**.

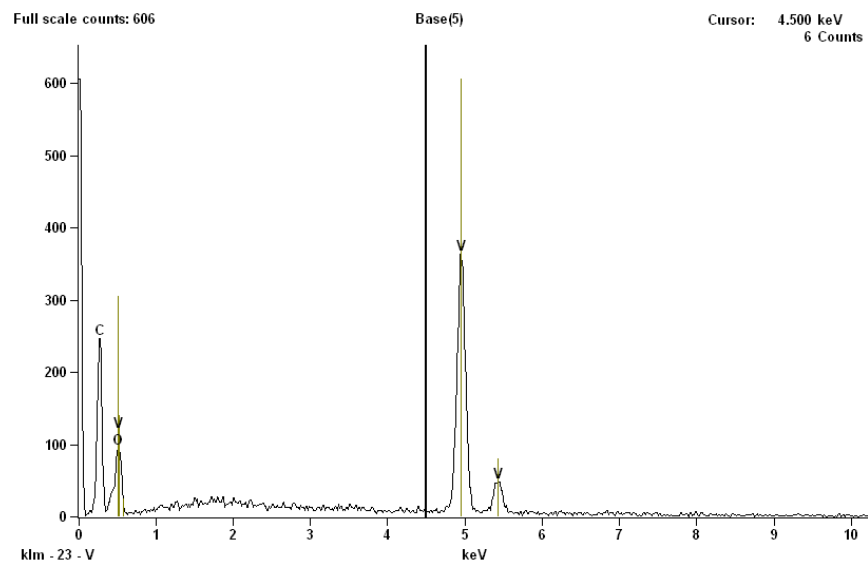


Figura 22 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) dos constituintes dos NTs-VO_x-Dodecilamina.

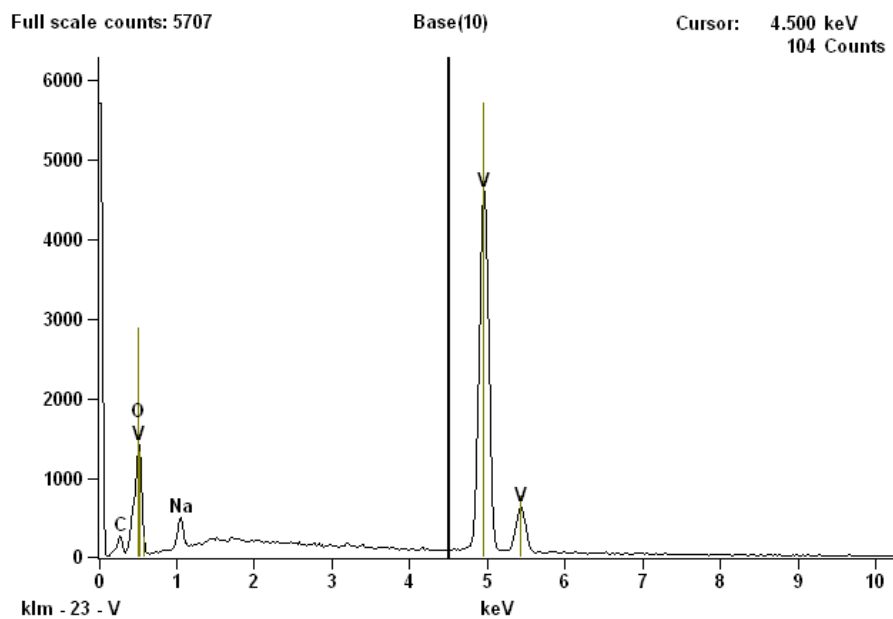


Figura 23 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) dos constituintes dos NTs-VO_x-Na⁺

A partir da análise comparativa dos EDS foi possível observar que os NTs-VOx-Na⁺ apresentaram uma quantidade de carbono igual a 7,31% enquanto que os NTs-VOx-Dodecilamina, 45,62%. A diminuição do percentual de carbono nas amostras de NTs-VOx-Na⁺ reforçou a discussão das análises por DRX (**Figuras 17**) e FTIR (**Figuras 18**) indicando a troca da dodecilamina por Na⁺. Na microanálise por EDS foi possível inferir o grau de troca entre dodecilamina e Na⁺, indicando uma troca parcial, ou seja, ainda foi detectada a presença de moléculas de dodecilamina nos NTs-VOx-Na⁺. Após a intercalação de Na⁺ nos NTs-VOx, segundo Reinoso *et al.*⁶⁷ esses íons interagem com os oxigênios ligados ao Vanádio podendo contribuir para mudanças no estado de oxidação do Vanádio (V⁵⁺/V⁴⁺).

Tabela 3 Percentual dos elementos constituintes dos NT-VOx-Dodecilamina por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Elementos	Contagem	Massa %	Atomos %
C	1462	25,20	45,62
O	423	24,09	32,74
V	4569	50,71	21,64
Total		100,00	100,00

Tabela 4 Percentual dos elementos constituintes dos NT-VOx-Na⁺ por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Elementos	Contagem	Massa %	Atomos %
C	1480	2,99	7,31
O	4875	27,91	51,22
Na	2766	2,35	3,00
V	63674	66,76	38,48
Total		100,00	100,00

Para reforçar os resultados de microanálise das amostras foram também realizada análises por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS). Essas análises forneceram informações mais detalhadas sobre os constituintes dos materiais nanotubulares NTs-VO_x/Dodecilamina e NTs-VO_x-/Na⁺.

Analisando o espectro de XPS e comparando o percentual das espécies que compõe a matriz orgânica presentes nos NTs-VO_x/Dodecilamina e nos NTs-VO_x-/Na⁺, foi possível inferir as seguintes observações: Nas amostras de NTs-VO_x/Dodecilamina (**Figura 24**) tanto nas análises por XPS quanto por EDS, o carbono é a espécie que apresentou maior concentração. O percentual de carbono total foi de 46,40%, seguido do oxigênio com 27,85%, vanádio com 21,7% e nitrogênio com 4,05%. Esta análise permitiu a especificação dos elementos constituintes desses nanotubos, através da “deconvolução” dos picos que caracterizam a presença dos elementos. Essa deconvolução dos picos forneceu informações sobre as principais ligações e estados de oxidação das espécies presentes na amostra de nanotubos.

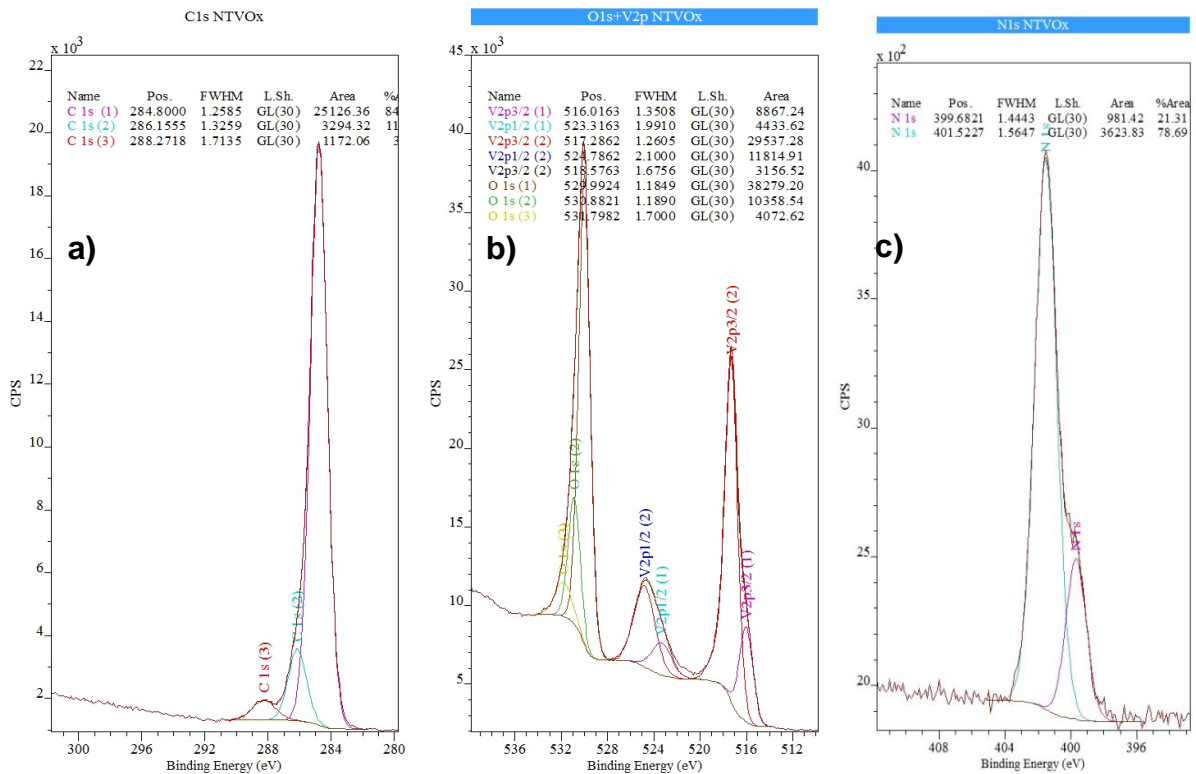


Figura 24 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) dos constituintes de NT-VOx-Dodecilamina a) deconvolução dos picos de C (1s) b) deconvolução dos picos de V (2p) e O (1s) c) deconvolução dos picos de N (1s)

Os picos de carbono possuem energias que caracterizam saltos eletrônicos nos orbitas C (1s), que a partir da deconvolução foram encontradas energias de bandas associadas às seguintes ligações^{103, 104}:

- Energia em 284,8 eV que correspondeu a 39,39% associada aos carbonos presentes nas ligações C-C e C-H.
- Energia em 286,16 eV com 5,17% referente aos carbonos das ligações C-N e C-O.
- Energia em 288,27 eV cujo percentual foi 1,84% sugere a presença de também de ligações C=O.

Esses carbonos indicam à presença da amina alifática, típicas da dodecilamina usada como “template”, que são confirmadas com as energias em 399,68 e 401,52 eV correspondentes aos nitrogênios ligados a hidrogênios em NH₂ bem como a ligação em estados mistos NH₂/NH₃⁺.

Sabendo que o constituinte orgânico presente nos NTs-VOx trata-se da dodecilamina, a análise por XPS, indicou um percentual de 50,45% desse composto orgânico presente nesses nanotubos.

Na análise por XPS dos NT-VOx-Na⁺ (**Figura 25**) foi observado uma diminuição significativa no percentual de carbonos, e nitrogênios reforçando as informações sobre troca parcial do “template” orgânico por íons Na⁺ dentro dos nanotubos. Os percentuais de carbonos encontrados foram 12,5%, e nitrogênios foram 0,9%, constatando a presença ainda de dodecilamina.

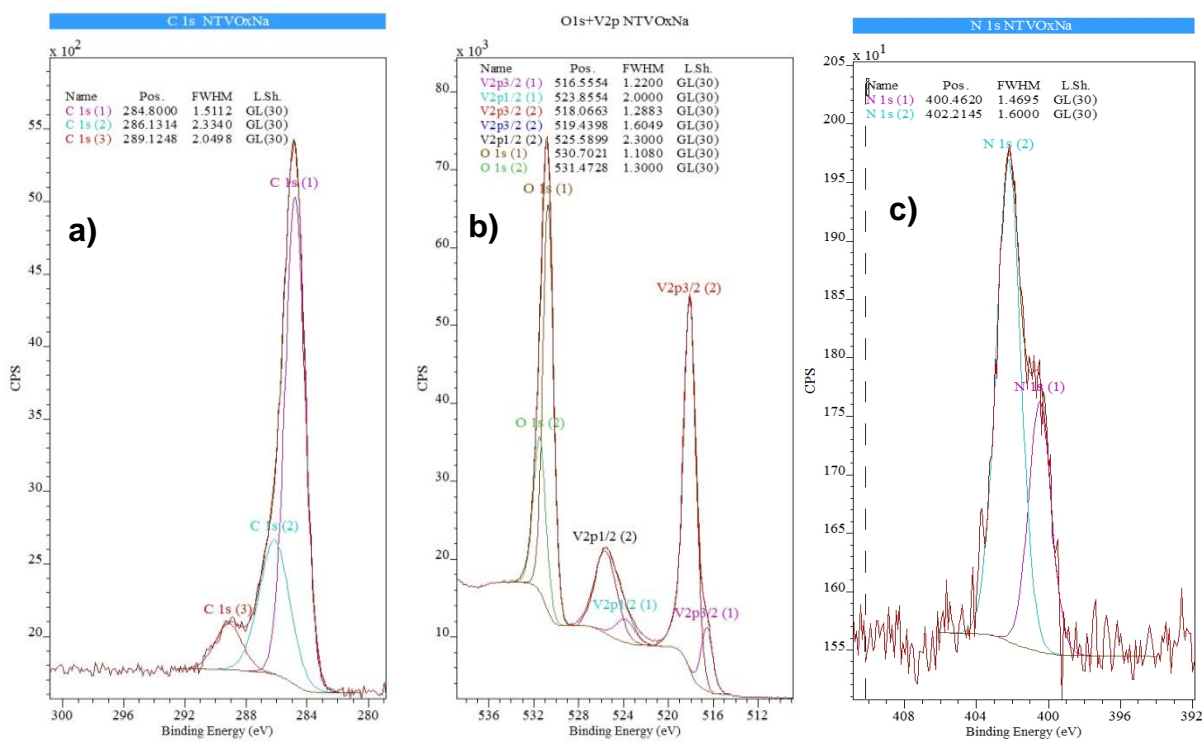


Figura 25 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) dos constituintes de NT-VOx-Na⁺. a) deconvolução dos picos de C (1s) b) deconvolução dos picos de V (2p) e O (1s) c) deconvolução dos picos de N (1s)

Os constituintes inorgânicos presentes nos NT-VOx-dodecilamina foram confirmados pelas bandas de energia que caracterizam a presença de oxigênio e vanádio. As energias referentes aos oxigênios foram originadas de saltos nos orbitais O(1s) e sugerem as seguintes ligações^{104, 105}:

- Energia em 529,99 eV com 20,23% indicam ligações entre oxigênio e vanádio em VO₂, V₂O₃ e V₂O₅,
- Enquanto que as energias em 530,88 eV, com percentual de 5,47% e 531,80 eV com 2,15% são referentes as ligações em O=C e O-C respectivamente.

As energias referentes às ligações com V foram originadas a partir de saltos eletrônicos nos orbitais 2p. Assim a “deconvolução” da banda referente ao vanádio mostrou quatro picos que foram caracterizados das seguintes formas¹⁰⁴⁻¹⁰⁶:

- energias em 516,02 e 523,32 eV corresponderam respectivamente a saltos eletrônicos nos orbitais V2p_{3/2} e V2p_{1/2} possivelmente das ligações entre vanádio e oxigênio em VO₂ e V₂O₃ e neste caso, o estado de oxidação do vanádio é V⁴⁺ tendo percentual de 5,20%;
- já as energias em 517,29 e 524,79 eV são originadas também de saltos eletrônicos nos orbitais V2p_{3/2} e V2p_{1/2} porém, referentes às ligações entre vanádio e oxigênio do V₂O₅, assim o estado de oxidação do vanádio é V⁵⁺ cujo percentual foi de 20,23%.

Esses percentuais de vanádio foram calculados em função de todas as espécies presentes nos NT-VOx-Dodecilamina. Porém, quando o cálculo foi realizado em função apenas do vanádio, foram observados na especiação que 79,55% das espécies possuem valência V⁵⁺ enquanto que 20,45% possui valência V⁴⁺.

Segundo Nordlinder *et al.*¹⁰⁶ o vanádio presente nos NT-VOx-Na⁺ apresentam três estados de oxidação V⁵⁺, V⁴⁺ e V³⁺, contudo, na análise de XPS dos NT-VOx-Na⁺ obtidas neste trabalho, não foi observado o estado de oxidação V³⁺. Logo, foram

encontrados vanádios com estados de oxidação V^{5+} indicados a partir das bandas de energias em 518,07 e 525,59 eV. Estas bandas foram originadas respectivamente de saltos eletrônicos nos orbitais $V2p_{3/2}$ e $V2p_{1/2}$, possivelmente das ligações entre vanádio e oxigênio em V_2O_5 e cujo percentual correspondeu a 33,7%. O estado de oxidação V^{4+} constatados pela presença de bandas de energias em 516,56 e 523,86 eV, cujo percentual foi de 6,5%, foram também originados respectivamente por saltos eletrônicos nos orbitais $V2p_{3/2}$ e $V2p_{1/2}$ causados pelas ligações entre vanádio e oxigênio em VO_2 e V_2O_3 .¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ Uma análise comparativa entre as espécies de vanádio presentes nos NTs-VOx- Na^+ mostrou que 83,83% das espécies de vanádio possuem valência V^{5+} enquanto que 16,45% possuem valência V^{4+} . Este resultado sugeriu que a presença de íons Na^+ nesses NT-VOx diminuem as espécies com valência V^{4+} .

As bandas de energias associadas às espécies presentes tanto nos NTs-VOx-Dodecilamina quanto nos NTs-VOx- Na^+ a partir da análise por XPS estão presentes respectivamente nas **Tabelas 5 e 6**.

Tabela 5 Percentual dos elementos constituintes dos NTs-VOx-Dodecilamina por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

	Picos	Posição (eV)	FWHM (eV)	Elementos	% Conc. At.
NTs -Vox	C 1s (1)	284,80	1,26	C (1)	39,39
	C 1s (2)	286,16	1,33	C (2)	5,17
	C 1s (3)	288,27	1,71	C (3)	1,84
	N 1s	399,68	1,44	N (1)	0,86
	N 1s	401,52	1,56	N (2)	3,19
	O 1s (1)	529,99	1,18	O (1)	20,23
	O 1s (2)	530,88	1,19	O (2)	5,47
	O 1s (3)	531,80	1,70	O (3)	2,15
	$V2p_{3/2}$ (1)	516,02	1,35	$V2$ (1)	5,20
	$V2p_{1/2}$ (1)	523,32	1,99		
	$V2p_{3/2}$ (2)	517,29	1,26	V (2)	16,50
	$V2p_{1/2}$ (2)	524,79	2,10		

Tabela 6 Percentual dos elementos constituintes dos NTs-VOx-Na⁺ por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

	Picos	Posição (eV)	FWHM (eV)	Elementos	% Conc. At.
NTs- VOx- Na ⁺	C 1s (1)	284,80	1,51	C (1)	8,1
	C 1s (2)	286,13	2,33	C (2)	3,4
	C 1s (3)	289,12	2,05	C (3)	1,0
	N 1s (1)	400,46	1,47	N (1)	0,3
	N 1s (2)	402,21	1,60	N (2)	0,6
	O 1s (1)	530,70	1,11	O (1)	31,1
	O 1s (2)	531,47	1,30	O (2)	13,9
	V2p3/2 (1)	516,56	1,22	V (1)	6,5
	V2p1/2 (1)	523,86	2,00		
	V2p3/2 (2)	518,07	1,29	V (2)	33,7
	V2p1/2 (2)	525,59	2,30		
	Na 1s	1072,05	1,28	Na	1,4

5.2 Nanotubos - NTs-VOx-DEN-(Au⁰)

Primeiramente foi realizado o procedimento de síntese de nanopartículas de Au⁰ encapsuladas em dendrímeros DEN-Au₆₄. Esta síntese foi baseada no método descrito por Crooks *et. al.*⁹⁷ e consistiu basicamente na utilização de NaBH₄ como agente redutor para reduzir íons Au³⁺ para Au⁰ dentro dos dendrímeros. Após esse procedimento de síntese, a solução contendo DEN-Au₆₄ foi analisada por espectroscopia UV-visível (UV-Vis) para verificar se ocorreu a redução do Au³⁺ para nanopartículas de Au⁰ e posterior estabilização dessas nanopartículas dentro dos dendrímeros.

A análise comparativa dos espectros UV-vis entre as soluções metanólicas contendo o complexo de dendrímeros/ácido tetracloreáurico DEN-(AuCl₄⁻) e DEN-Au₆₄ foram apresentados na **Figura 26**. O espectro **(a)** refere-se à solução contendo DEN(AuCl₄⁻), caracterizando uma banda em 285 nm que segundo Pande *et. al.*¹⁰⁷

refere-se à absorvância de amins terciárias desprotonadas, presentes no interior dos dendrímeros. Também segundo Pande *et. al.*¹⁰⁷ essas amins terciárias, presentes no interior dos dendrímeros, podem ser protonadas em pH <2,6 e neste caso tem como característica o desaparecimento dessa banda em 285 nm. Assim, é importante destacar que o pH que caracterizava a solução metanólica contendo DEN(AuCl₄⁻) encontrava-se em torno de 5,0. Logo, neste caso, as amins terciárias internas foram desprotonadas caracterizando a presença da banda em 285 nm.

A **Figura 26-b** refere-se ao espectro da solução contendo DEN(AuCl₄⁻) com o NaBH₄. Esse espectro caracterizou-se por uma absorvância em 280 nm, mostrando um deslocamento da banda, inicialmente em 285 nm, para comprimento de onda menor. Assim, a absorvância em 280 nm foi um indicativo de uma efetiva redução dos íons Au³⁺, a partir do NaBH₄, com conseqüente formação das nanopartículas de Au⁰. Além disso, não foi evidenciada banda plasmônica em aproximadamente 520 nm no, espectro **(b)**, comportamento este, típico de sistemas com nanopartículas de Au⁰ com aproximadamente 2,0 a 3,0 nm. Essa ausência de banda plasmônica indicou o sucesso na estabilização das nanopartículas de Au⁰, dentro dos dendrímeros DEN-Au₆₄. É importante destacar que foi possível observar uma mudança de cor da solução após a adição do NaBH₄, partindo, inicialmente, de uma solução vermelha clara (típico da presença do complexo de AuCl₄⁻) para uma solução marrom clara (caracterizando a redução do ouro para possível formação do Au⁰).

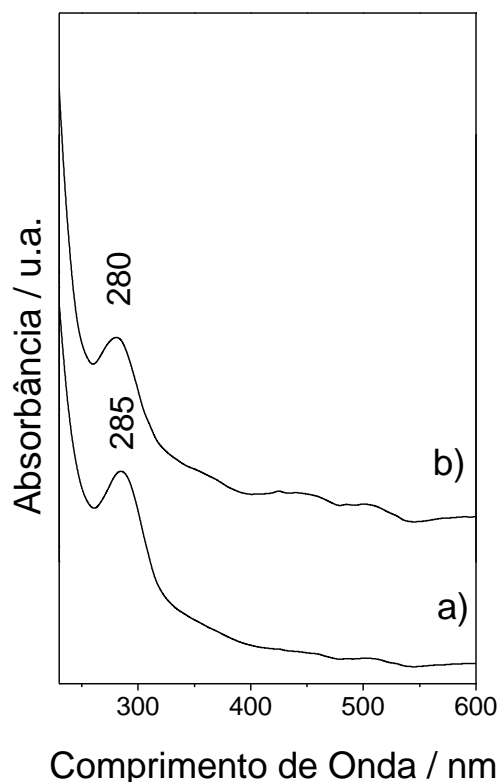


Figura 26 Espectro UV/Vis a) DEN-AuCl₄⁻ b) DEN-Au₆₄ em metanol 99%

Após as análises por UV/Vis para comprovar a redução e estabilização das nanopartículas de Au⁰ nos dendrímeros, este material foi submetido a uma reação de troca com os NTs-VOx. A investigação das interações entre as nanopartículas de Au⁰ e os NTs-VOx foram iniciadas pelas análises por DRX para verificar mudanças estruturais a partir da ocorrência de intercalação dos DEN-Au₆₄ ou interação destes, nas paredes externas dos nanotubos.

Analisando o difratograma de DRX da amostra de NT-VOx-DEN-(Au⁰) (**Figura 27-b**), foi possível observar um deslocamento do pico 001 para ângulos 2θ menores, quando comparado ao difratograma do NTs-VOx-Dodecilamina **Figura 27-a**. Assim, utilizando a equação de Bragg para calcular os distanciamentos interbasais dos NTs-VOx-DEN-Au₆₄, foi encontrado um valor de 34,76 Å como mostrado na **Tabela 8**. Esse distanciamento de 34,76 Å da região interlamelar do óxido poderia

relacionar às trocas entre a dodecilamina pelos DEN-Au₆₄. Esta troca, a princípio, seria possível, pois os dendrímeros podem apresentar flexibilidade estrutural, fazendo com que as camadas dos nanotubos comprimam essas macromoléculas, confinando-as dentro da região interlamelar.

Para uma investigação detalhada a respeito do deslocamento do pico 001, observado no difratograma de DRX da amostra de NT-VO_x-DEN-(Au⁰), **Figura 27-b**, foi realizada análise por DRX de uma amostra contendo NTs-VO_x-Dodecilamina em metanol (solvente utilizado) sem a presença dos DEN-Au₆₄ (**Figura 27-c**). Essa análise mostrou também um deslocamento do pico 001, similar ao observado para os NTs-VO_x-Den-(Au⁰).

Assim, os resultados da análise por DRX indicaram que deslocamento do pico 001 tanto para as amostras de NT-VO_x-Den-(Au⁰), **Figura 27-b**, como para os NTs-VO_x-Metanol, **Figura 27-c**, estão relacionados à intercalação das moléculas do metanol. Este resultado, a princípio, indica a não ocorrência de reação de troca entre dodecilamina, localizada entre as lamelas dos NTs-VO_x, pelos DEN-Au₆₄.

Os valores referentes ao distanciamento interlamelar, das amostras NT-VO_x-DEN-(Au⁰) e NTs-VO_x-Metanol, calculados a partir da equação de Bragg, estão expostos na **Tabela 7**.

As regiões ampliadas na **Figura 27** em **(a)**, **(b)** e **(c)** mostraram os picos 100, 110, 200, 210 e 310 que caracterizam reflexões indexadas como hk0 correspondentes a rede quadrada, o qual contém informações sobre o arranjo de cristal dentro do sistema de camada VO_x que constitui as paredes do tubo^{16, 55, 66, 108, 109}. Estas reflexões são independentes do “template” utilizado, indicando que a estrutura da parede do óxido não é afetada pelo uso de surfactantes diferentes na região interlamelar^{16, 55, 66,}

^{108, 109}.

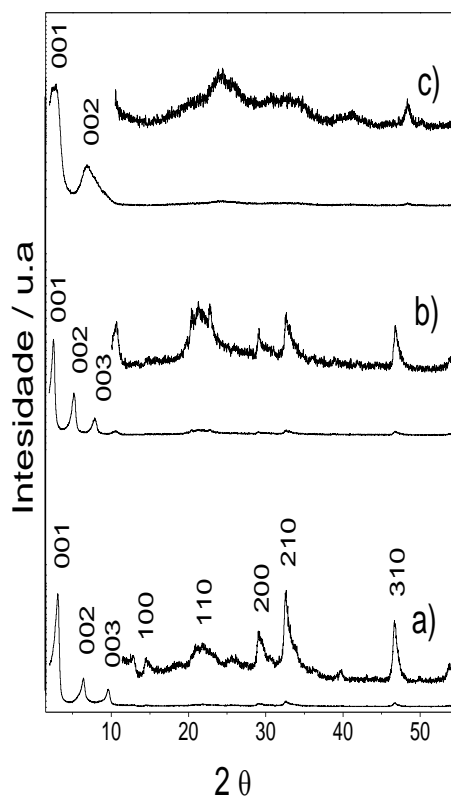


Figura 27 Difração de Raios X (DRX) a) NTs-VOx-Dodecilamina b) NTs-VOx-DEN-(Au⁰) c) NTs-VOx-Metanol com espectros amplificados (em regiões de 2θ maiores) para mostrar os principais picos que caracterizam as reflexões da rede do óxido de vanádio

Tabela 7 Distanciamento basal dos NTs-VOx-DEN-(Au⁰) e NTs-VOx-Metanol

Amostras	2 θ(graus)	Distância d (Å)	hkl
NT-VOx – DEN-(Au ⁰)	2,54	34,76	001
	5,20	16,98	002
	7,88	11,20	003
NT-VOx-Metanol	2.60	33,95	001
	6.78	13,25	002-003

Complementando o estudo de DRX para investigar a estrutura dos NT-VO_x/DEN-(Au⁰) foi realizada uma análise por FTIR dessa amostra. Essa análise possibilitou a comparação entre os espectros de FTIR dos NT-VO_x/Dodecilamina já discutidos anteriormente no tópico 4.1. Logo, a partir dessa comparação, notou-se que o espectro de FTIR dos NTs-VO_x/DEN-(Au⁰) apresentou o mesmo perfil observado para os NTs-VO_x/Dodecilamina. Estes espectros podem ser visualizados na **Figura 28**. Essa similaridade foi claramente observada pelas bandas que caracterizam a matriz inorgânica, a exemplos:

- uma banda com número de onda em 997 cm⁻¹ correspondeu ao estiramento do grupo vanadila V=O;
- uma banda larga entre 720 e 793 cm⁻¹ referiu-se ao estiramento assimétrico V-O-V;
- bandas localizadas abaixo de 650 cm⁻¹ corresponderam ao estiramento simétrico V-O-V^{98, 110}.

É importante destacar a existência de similaridades entre os componentes que formam as moléculas de dendrímeros e a dodecilamina. Essa similaridade faz com que a análise por FTIR de um sistema contendo moléculas de dodecilamina e dendrímeros possuam bandas cuja transmitância se sobrepõe. Assim, foi possível observar no espectro de FTIR da amostra de NTs-VO_x/DEN-(Au⁰) (**Figura 28-b**) bandas que caracterizaram a presença de compostos orgânicos que podem fazer referências tanto à presença das moléculas de dodecilamina quanto dos dendrímeros a partir da sobreposição das seguintes bandas^{98, 100, 110}:

- bandas na forma de dubletos em 2918 e 2850 cm⁻¹ relacionadas com a deformação axial do C-H alifático;
- banda em 1468 cm⁻¹ relacionadas com as deformações angulares simétricas nos planos das espécies CH₂,
- banda em 720 cm⁻¹ resultantes das deformações angulares simétricas fora do plano dos grupamentos N-H.

Portanto, a análise por FTIR dos NTs-VO_x/DEN-(Au⁰) (**Figura 28-b**) apresentou o mesmo perfil observado nos espectros de NTs-VO_x/Dodecilamina (**Figura 28-a**). Esse resultado indicou que a presença de DEN-Au₆₄ nos NTs-VO_x não comprometeu nem a matriz inorgânica e nem os compostos orgânicos presentes nos NTs-VO_x. Assim, a análise por FTIR complementou as investigações por DRX, que apontaram para a não ocorrência de reação de troca entre a dodecilamina presente na região interlamelar dos NTs-VO_x.

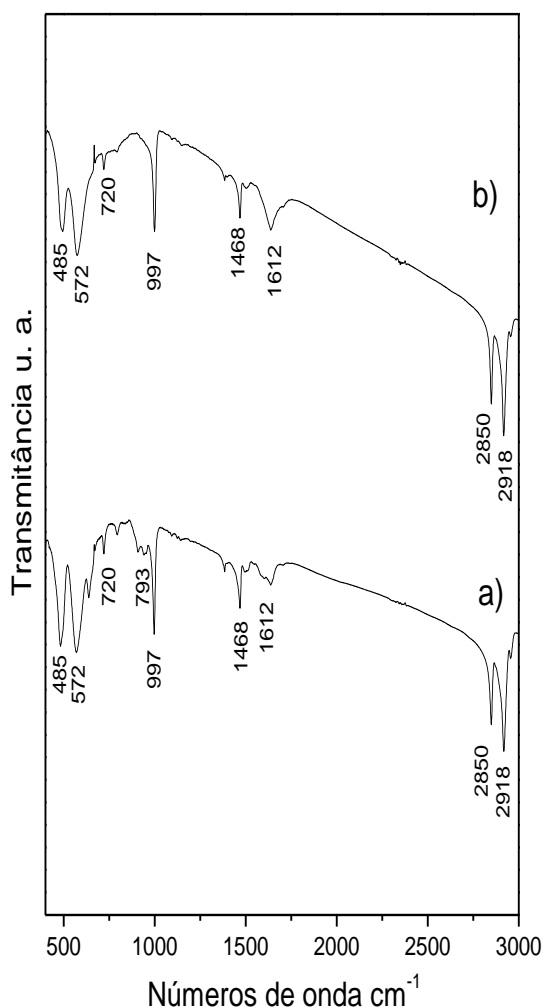


Figura 28 Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)
a) NTs-VO_x-Dodecilamina b) NTs-VO_x-DEN-(Au⁰)

Inicialmente, a morfologia dos NTs-VOx-Den-(Au⁰) foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostrando que esse material conservou a forma nanotubular após a reação em solução contendo DEN-Au₆₄. Para essa investigação foram utilizadas imagens de MEV em 4 magnificações, 1000X, 3000X, 10000X e 15000X (**Figuras 29**). Nas imagens de 1000X e 3000X foram observadas zonas de bastante aglomeração dos materiais nanotubulares. Esses aglomerados foram investigados comparando com uma amostra controle, formada basicamente de NTs-VOx em metanol para verificar a influência desse solvente frente aos nanotubos.

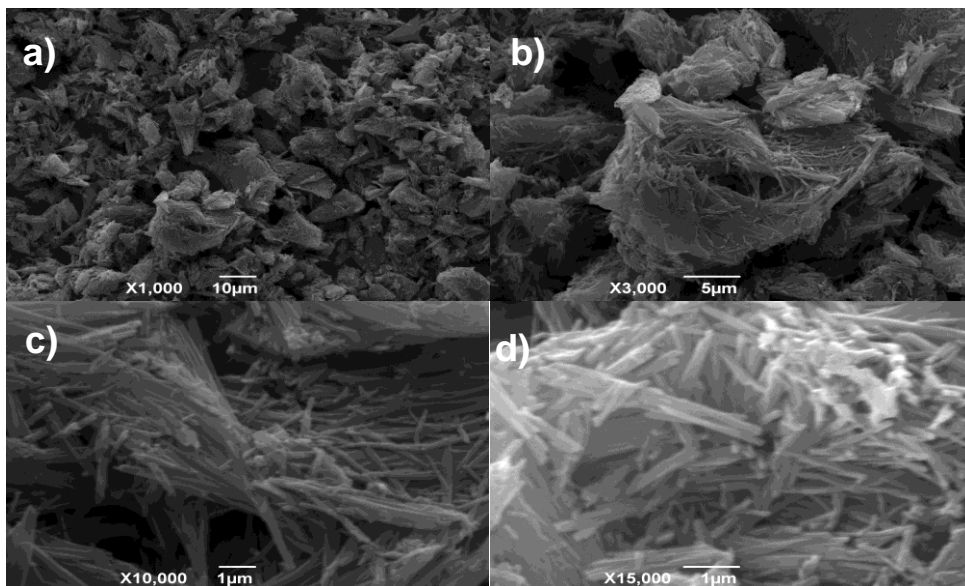


Figura 29 Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) dos NTs-VOx-Den-(Au⁰) a)1000X b) 3000X c) 10000X d) 15000X

Assim, na análise dos NTs-VOx/Metanol, a partir das imagens de MEV (**Figuras 30**), foram também observadas aglomerações de nanotubos. Essas imagens indicaram que a presença do metanol não alterou a morfologia tubular dos NTs-VOx-DEN-(Au⁰), mostrando ser um solvente adequado para manter a morfologia tubular do material após a reação de troca com DEN-Au₆₄.

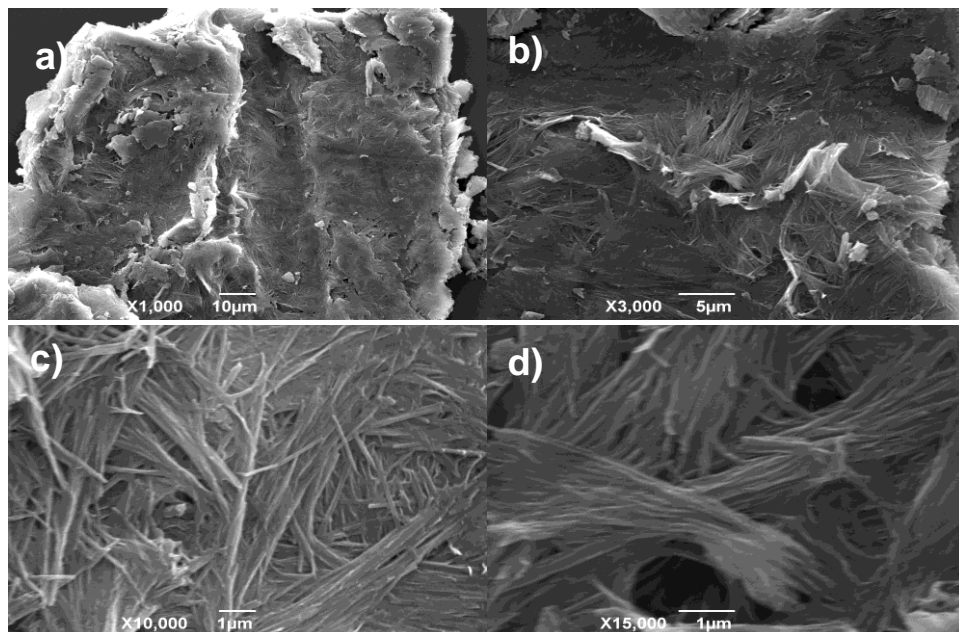


Figura 30 Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) dos NT-VO_x-Metanol a)1000X b) 3000X c) 10000X d) 15000X

A manutenção da morfologia tubular foi observada tanto pela análise por MEV (**Figuras 29**) quanto por MET (**Figura 31**) nas amostras de NTs-VO_x-DEN(Au⁰).

A análise de MET (**Figura 31**) foi realizada utilizando cortes transversais “cross-section” para visualizar a superfície interna tanto do NTs-VO_x em metanol quanto dos NTs-VO_x-DEN-(Au⁰).

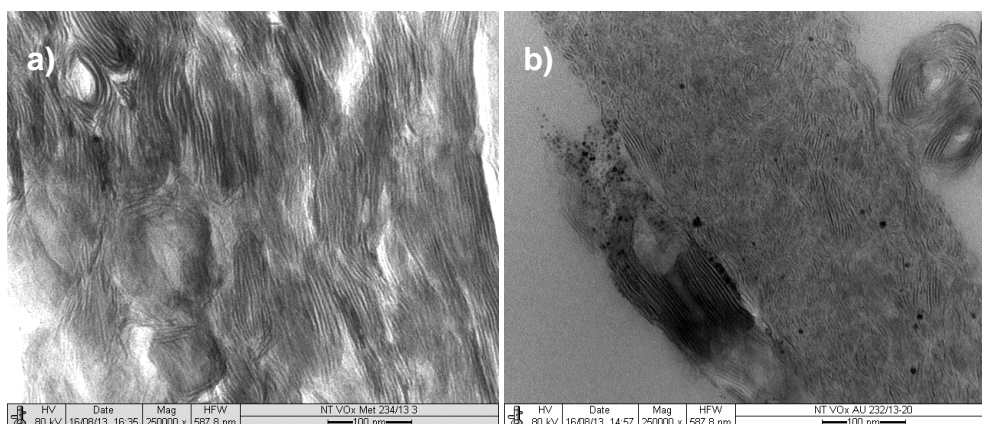


Figura 31 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) com cortes transversais “cross-section”: a) NT-VO_x em metanol b) NT-VO_x-Den-(Au⁰)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi utilizada para complementar a investigação, iniciada por MEV, sobre a morfologia das amostras de NT-VOx-DEN-(Au⁰). A análise de MET com magnificações entre 80000X a 250000X, possibilitou comprovar a conservação da morfologia tubular dos NT-VOx-DEN-(Au⁰) (**Figura 32**), além de permitir uma clara visualização das nanopartículas de Au⁰ com diâmetros em torno de 2 a 3,7 nm. Os diâmetros das nanopartículas de Au⁰ foram encontrados a partir do programa “Gatan Digital Micrograph (TEM 1.84.1282)” disponível no próprio equipamento de MET utilizado para as análises. As nanopartículas de Au⁰ segundo as imagens de MET dos NTs-VOx-DEN-(Au⁰) (**Figura 32**) encontram-se incrustadas e dispersas sob a superfície dos NTs-VOx. O comportamento disperso dessas nanopartículas de Au⁰ indica que as moléculas de dendrímeros agiram efetivamente no processo de estabilização impedindo que se aglomerassem sobre os nanotubos.

Utilizando também o programa “Gatan Digital Micrograph (TEM 1.84.1282)” no MET foi possível verificar que os NTs-VOx-Den-(Au⁰) isolados apresentaram diâmetros externos de aproximadamente 115 nm. Este diâmetro mostrou-se maior que o apresentado pelos NT-VOx-Dodecilamina (aproximadamente 87 nm) sugerindo expansão das lamelas causadas pela intercalação do solvente utilizado (metanol). Este resultado se mostrou concordante com as análises por DRX **Figura 27**.

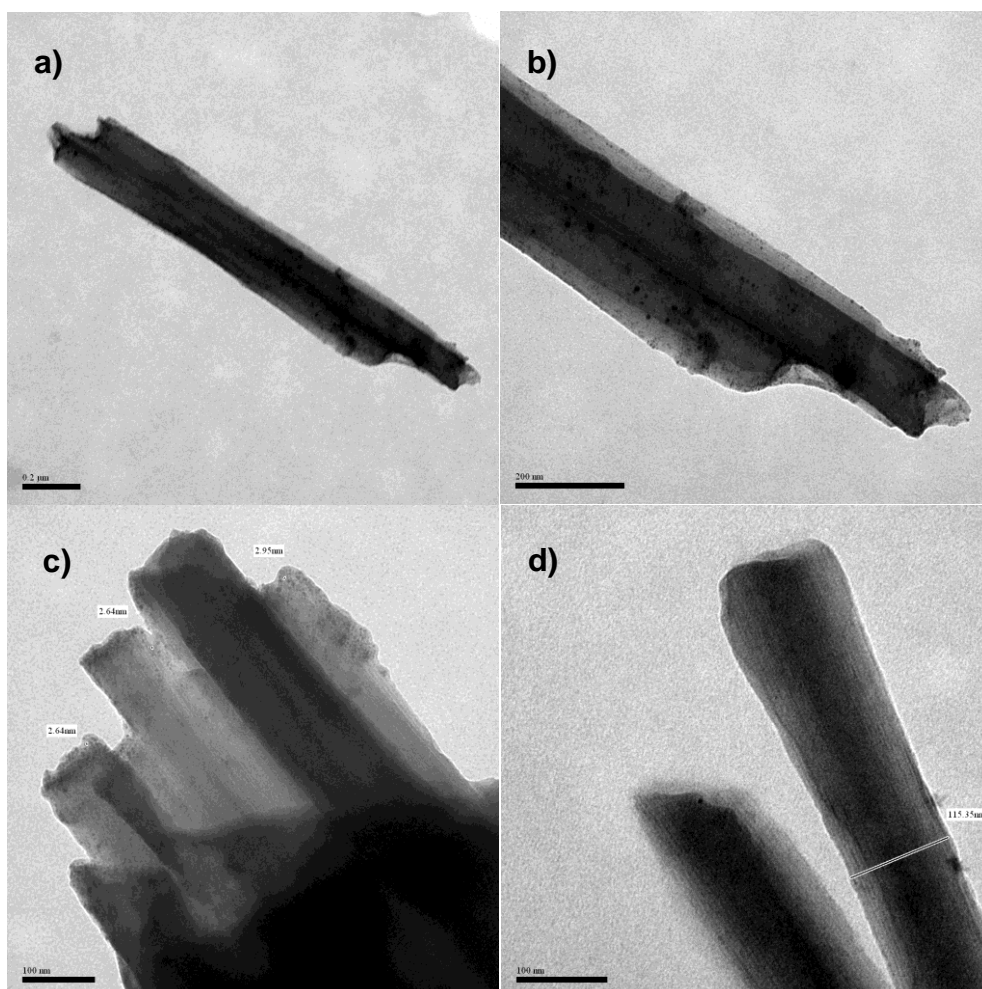


Figura 32 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) dos NTs-VOx-Den-(Au⁰) a) 80000X b) 150000X c) 200000X d) 250000X

Levando-se em conta que as características das imagens são dominadas pelo contraste espessura/massa, as linhas escuras correspondem aos sítios relacionados aos átomos que provocam um espalhamento maior de elétrons em um sistema. Assim, para um sistema formado por NTs-VOx/Dodecilamina as linhas escuras corresponderão a átomos pertencentes aos óxidos de vanádio que, de acordo com o trabalho de Krumeich *et. al.*⁵⁵ possui comprimento lateral de aproximadamente 6,2 Å. Este comprimento refere-se às reflexões das “folhas” de pirâmides quadradas VO₅ que caracterizam as lamelas e segundo Worle *et. al.*⁶⁶ possui valor constante independente do material intercalante.

As moléculas de surfactantes presentes nos NTs-VO_x/Dodecilamina são constituídas de átomos que apresentam baixos espalhamentos de elétrons. Logo, quando as imagens de MET são formadas, as dodecilaminas serão visualizadas a partir de regiões caracterizadas por linhas claras entre as camadas dos NTs-VO_x. Assim, nas imagens utilizando cortes transversais de 60 nm com ampliações entre 200000X a 600000X (**Figura 33**) permitiram a visualização das regiões internas dos NTs-VO_x, mostrando camadas do óxido de vanádio e a região interlamelar onde se encontra a dodecilamina.

É importante destacar que as análises por MET dos NT-VO_x-DEN-(Au⁰) (**Figura 33**) utilizando cortes transversais foram importantes para observar o comportamento dos DEN-Au₆₄ frente aos NTs-VO_x/Dodecilamina. Essa análise permitiu observar as regiões internas dos NT-VO_x-DEN-(Au⁰) onde foi possível constatar a ausência de nanopartículas de Au⁰ entre as camadas dos NTs-VO_x. Esta observação comprovou a não ocorrência de trocas entre dodecilaminas por DEN-Au₆₄. Por outro lado, a visualização das regiões internas dos NTs-VO_x, a partir das imagens obtidas por cortes transversais, possibilitou também a comprovação da presença de nanopartículas de Au⁰ sobre as paredes desses nanotubos. De acordo com o trabalho de M. Worle et. al.⁶⁶, as paredes externas dos NTs-VO_x são caracterizadas pela presença de sítios ativos formados por grupos vanadila (V=O). Dessa forma, os DEN-Au₆₄ possivelmente estão interagindo com esses sítios de V=O, precisamente com as amins periféricas dos dendrímeros através de ligações de hidrogênio.

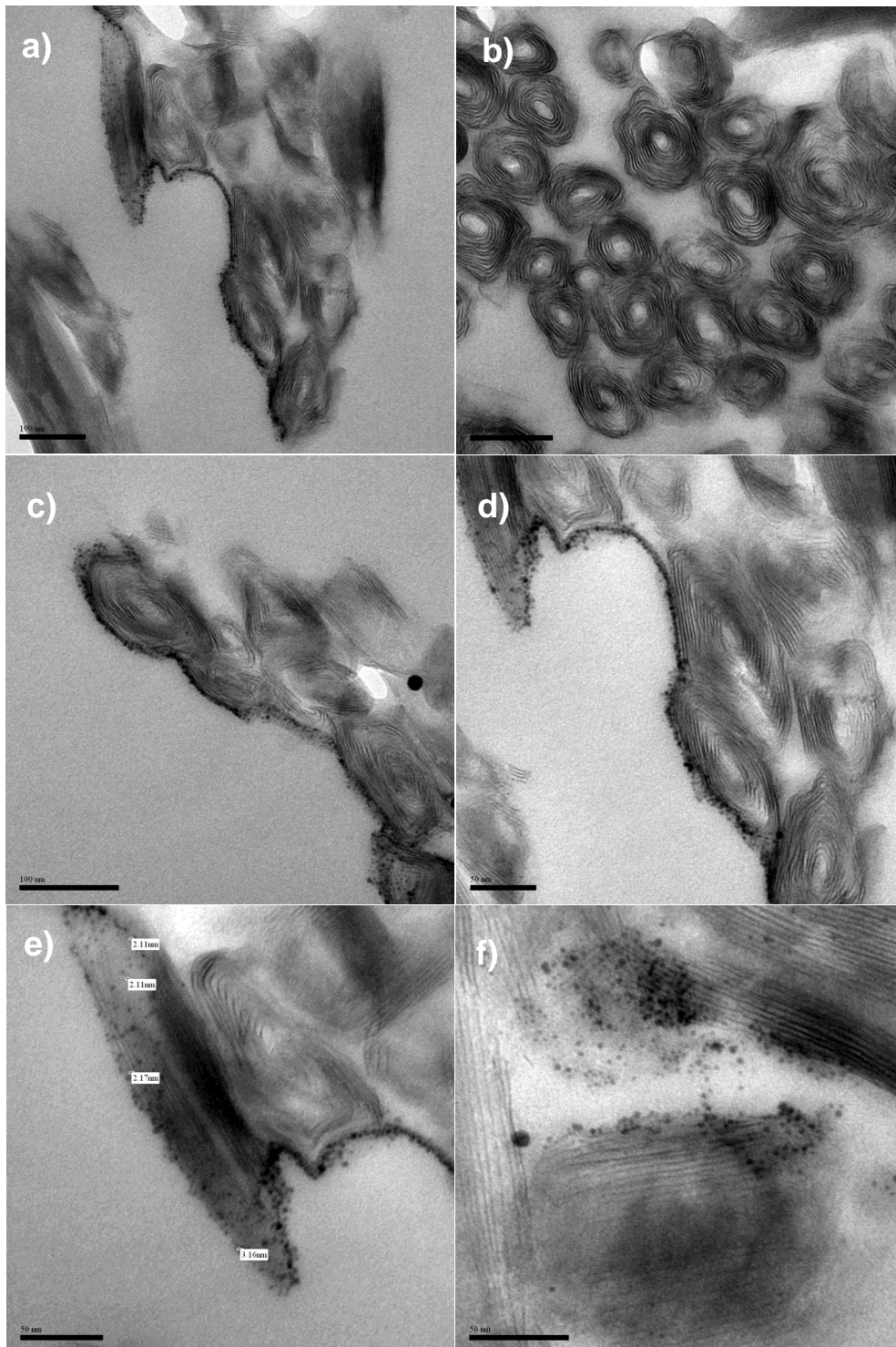


Figura 33 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) dos NT-VO_x-DEN-(Au⁰) com cortes transversais “cross-section” a) 200000X b) 250000X c) 300000X d) 400000X e) 500000X f) 600000X

A microanálise dos constituintes que formam os NTs-VO_x-DEN-(Au⁰) foi inicialmente realizada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Essa análise revelou, através do mapa elementar dos constituintes presentes nesses nanotubos, uma distribuição homogênea como mostrada no (9.0 apêndice, pag. 158).

Os principais, constituintes encontrados foram V, Au e O, porém observou-se também a presença dos elementos Na, Si, Zn, K, que, por sua vez, foram atribuídas ao porta amostras de vidro utilizado na análise. Esse fato, foi comprovado, através da microanálise apenas do porta amostra sobre uma fita de carbono. O perfil da análise por EDS do porta amostra observado na **Figura 34**, revelou picos que caracterizaram a presença de Na, Si, Al, K e C. Esta análise permitiu identificar a origem das possíveis impurezas Na, Si e K além disso, não foi observado a presença de Zn sugerindo interferência espectral com Na. Também, observou-se a presença de Al e C nos quais foram atribuídos respectivamente ao suporte onde se depositou o porta amostras e a fita de carbono utilizados durante a análise. A partir do perfil da análise por EDS dos NTs-VO_x-Den-(Au⁰) **Figura 35** foram encontrados os percentuais referentes à massa total dos elementos constituintes, cujos valores foram expostos na **Tabela 8**.

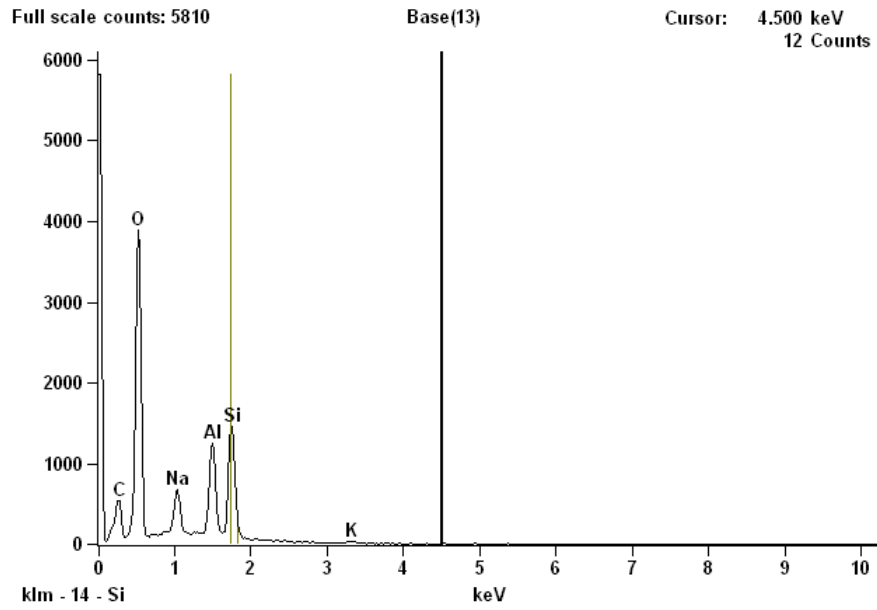


Figura 34 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do porta amostras utilizado para análise dos NT-VO_x-DEN-(Au⁰)

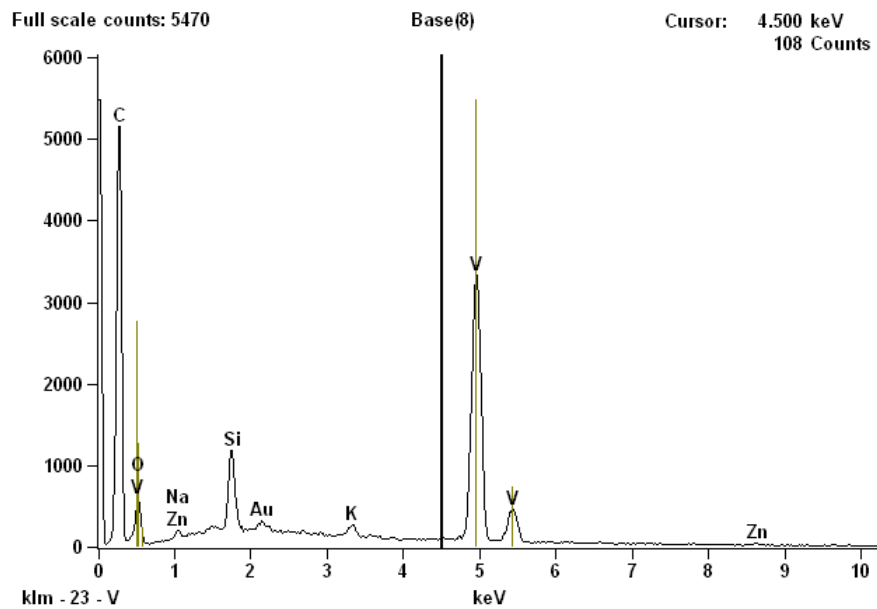


Figura 35 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) dos constituintes de NT-VO_x-DEN-(Au⁰)

Tabela 8 Percentual dos elementos constituintes dos NT-VOx-DEN-(Au⁰) por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Elementos	Contagem	Massa %	Atomos %
C	32281	43,70	69,43
O	2432	10,2	13,03
Au	1697	1,02	0,10
V	45871	39,83	14,92
Na	422	0.23	0.19
Si	8938	2.49	1.69
K	1384	0.56	0.27
Zn	303	1.24	0.36
Total		100.00	100,00

■ Elementos constituintes do porta amostra utilizado na análise de EDS

A microanálise dos NT-VOx-DEN-(Au⁰) foram complementadas utilizando a técnica de XPS (**Figura 36**). Essa análise possibilitou um estudo mais completo sobre os principais componentes presentes nesses nanotubos, além de indicar os seus possíveis estados de oxidação. Os componentes orgânicos foram analisados a partir dos percentuais totais em massa dos carbonos e nitrogênios. Assim, o XPS mostraram percentuais de carbonos iguais 82,4%, enquanto que os percentuais de nitrogênios foram 2,6%. Comparando esses percentuais de carbono e nitrogênio com os precursores NTs-VOx-Dodecilamina (carbonos 46,4% e nitrogênios 4,5% de origem da dodecilamina) notou-se um aumento bastante significativo nos percentuais de carbonos, seguramente devido à presença das macromoléculas de dendrímeros. Contudo, curiosamente observou-se uma diminuição de nitrogênios nos NT-VOx-DEN-(Au⁰). Este resultado reforçou a ideia de troca da dodecilamina por metanol, como discutido na análise por DRX (**Figura 27**) diminuindo assim o percentual de

aminas originadas desse “template”. Por outro lado, as moléculas de dendrímeros, utilizadas para estabilizar as nanopartículas de ouro Au⁰, também são ricas em aminas, logo, esperava-se um aumento no percentual total de nitrogênios.

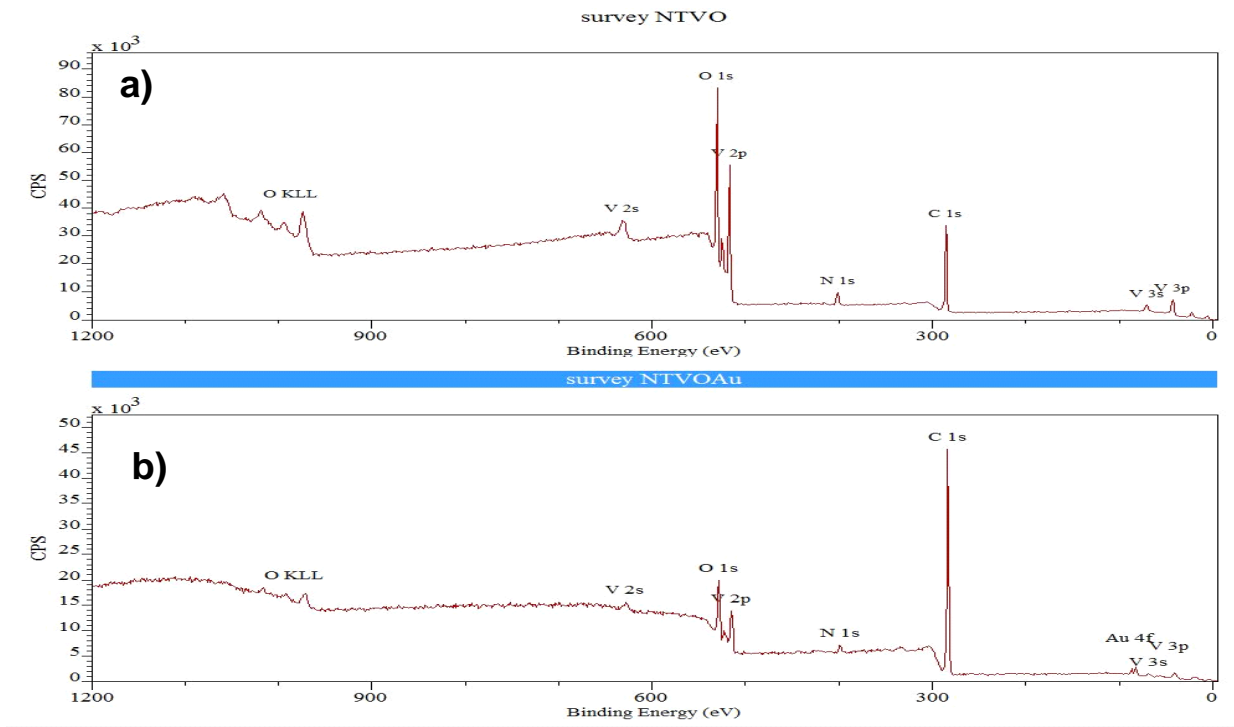


Figura 36 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) dos constituintes de NT-VO_x-DEN-(Au⁰).

A deconvolução dos picos de carbono e nitrogênio dos NTs-VO_x-DEN-(Au⁰), obtidos por XPS, indicaram energias atribuídas, segundo a literatura^{103, 104}, a seguintes ligações:

- energias em 284,8 eV que correspondeu a 60,6% e está relacionada aos carbonos presentes nas ligações C-C e C-H;
- energias em 285,71 e 286,7 eV cujos percentuais foram 17,3% e 2,3% respectivamente, referem-se aos carbonos das ligações C-N e C-O;
- energias em 287,98 eV cujo percentual foi 2,2% sugere a presença de carbono das ligações C=O;

- energia em 399,68 eV atribuídas aos nitrogênios ligados a hidrogênios em NH₂;
- energia em 401,52 eV sugerindo a presença deste tipo de ligação com a presença de estados mistos NH₂/NH₃⁺;

A matriz inorgânica foi analisada por XPS através da presença de picos referentes ao V e O. A deconvolução desses picos permitiu também observar energias atribuídas as seguintes ligações^{104; 105}:

- energia em 529,90 eV com 5,4% indicou a presença de oxigênio ligado ao vanádio em VO₂, V₂O₃ e V₂O₅;
- energias em 531,08 e 532,45 eV cujos percentuais foram respectivamente 3,0 e 0,6% referindo-se aos oxigênios ligados a carbonos em O=C e O-C;
- energias em 515,83 e 523,18 eV, originadas respectivamente de saltos eletrônicos nos orbitais V2p_{3/2} e V2p_{1/2}, indicando a presença de vanádio ligado a oxigênio em VO₂ e V₂O₃ com estado de oxidação do vanádio igual a V⁴⁺ que neste caso, representou 2,0%, do total de espécies presentes nos NTs-VO_x-DEN-(Au⁰);
- energias em 517,08 e 524,58 eV, também originadas de saltos eletrônicos nos orbitais V2p_{3/2} e V2p_{1/2}, sugerindo a presença de vanádio ligado a oxigênio em V₂O₅, com estado de oxidação V⁵⁺ representando assim, 3,7% do total de espécies presentes nos NTs-VO_x-Den-(Au⁰).


Comparando apenas as espécies de vanádio notou-se que as espécies com valência V⁵⁺ corresponderam a 64,91% enquanto que as espécies com valência V⁴⁺ são 35,09%. Este resultado sugeriu que, os NTs-VO_x-DEN-(Au⁰) possuem uma quantidade maior de espécies com valência V⁴⁺, quando comparados com o seu precursor NTs-VO_x/Dodecilamina cujo percentual total foi de 23,96%. Este resultado sugeriu aumento na quantidade de espécies de V⁴⁺ causados pelas interações entre os DEN-Au₆₄ na superfície dos NTs-VO_x.

Por fim, foi encontrado, um pico que indicou a presença de Au nos NTs-VOx-DEN-(Au⁰) cujo percentual foi de 0,5%. Esse pico foi submetido a uma “deconvolução”, permitindo observar energias em 83,99, 85,33, 87,66 e 88,98 eV. Essas energias comprovaram a presença de Au⁰ obtido a partir da redução do HAuCl₄. Assim a análise de XPS permitiu além de uma análise quantitativa das espécies presentes nos NTs-VOx-DEN-(Au⁰), reforçou também os resultados obtidos por UV-Vis (**Figura 26, pag. 85**) indicando a formação de nanopartículas de Au⁰ estabilizadas dentro de dendrímeros a partir da redução do HAuCl₄.

Os valores referentes à presença de bandas de energia presentes nos NT-VOx-DEN-(Au⁰) partir da análise por XPS estão presentes na **Tabela 9**.

Tabela 9 Percentual dos elementos constituintes dos NT-VOx-DEN-(Au⁰) por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

	Picos	Posição (eV)	FWHM (eV)	Elementos	% Conc. At.
NT-VOx-DEN-(Au ⁰)	C 1s (1)	284,80	1,19	C (1)	60,6
	C 1s (2)	285,71	1,30	C (2)	17,3
	C 1s (3)	286,70	1,33	C (3)	2,3
	C 1s (4)	287,94	1,70	C (4)	2,2
	N 1s	399,62	1,60	N (1)	1,0
	N 1s	401,42	1,95	N (2)	1,6
	O 1s (1)	529,90	1,37	O (1)	5,4
	O 1s (2)	531,08	1,65	O (2)	3,0
	O 1s (3)	532,45	1,91	O (3)	0,6
	V2p3/2 (1)	515,83	1,57	V (1)	2,0
	V2p1/2 (1)	523,18	1,80		
	V2p3/2 (2)	517,08	1,57	V (2)	3,7
	V2p1/2 (2)	524,58	2,04		
	Au 4f	83,99	1,28	Au	0,5
	Au 4f	85,33	1,12		
	Au 4f	87,66	1,30		
	Au 4f	88,98	1,21		
					100,0

 Matriz inorgânicas

 Nanopartículas de ouro

5.3 Nanofios de óxido de vanádio polianilina (NFs-VO_x-Pani)

Inicialmente, foram realizados dois experimentos controle, que consistiram em investigar o comportamento dos materiais precursores submetidos aos seguintes procedimentos:

- **teste controle 1** – Inicialmente o óxido de vanádio em meio aquoso foi submetido ao ultrassom de baixa frequência por 4 horas, em seguida, foi adicionada anilina destilada e submetido a uma agitação mecânica por mais 4 horas;
- **teste controle 2** - O óxido de vanádio juntamente com anilina destilada em meio aquoso, foram submetidas a agitação mecânica por 4 horas.

Esses testes preliminares foram importantes para investigar a influência do efeito sonoquímico na formação dos nanofios de óxido de vanádio polianilina (NFs-VO_x/Pani). Segundo Malta *et. al.*⁹ os NFs-VO_x/Pani obtidos via sonoquímica caracterizaram-se pela intercalação da pani na região interlamelar do óxido de vanádio. Este óxido foi representado por VO_x devido a possibilidade de estados de oxidação mistos como por exemplo V⁵⁺ e V⁴⁺. Assim, os dois testes controles foram utilizados, basicamente, para investigar a possibilidade de intercalação da anilina ou seus derivados no óxido de vanádio. Essa investigação foi realizada a partir das análises por difração de raios X (DRX) e Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

A análise por DRX foi utilizada para verificar mudanças estruturais nos produtos obtidos a partir dos testes controles. As possíveis mudanças estruturais desses materiais consistiam na variação da região interlamelar do óxido de vanádio, caracterizadas a partir do deslocamento do pico 001, além da possível variação no tamanho de partículas, que, por sua vez, poderiam ser mensurados a partir da equação de Scherrer. Assim, nos difratogramas de DRX dessas duas amostras

controle não foram observadas alterações, quando comparados ao óxido de vanádio cristalino (c-V₂O₅) **Figura 37**. Logo, o perfil de DRX tanto do teste controle 1 (**Figura 37-b**) quanto do teste controle 2 (**Figura 37-c**) observaram-se picos (001), idênticos ao do óxido de vanádio cristalino controle (**Figura 37-a**), indicando não haver alteração no distanciamento interlamelar. Dessa forma, a partir da equação de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$) e do posicionamento do pico 001 concluiu-se que as duas amostras controle possuíam o mesmo distanciamento interlamelar do óxido de vanádio 4,4 Å.

Foram observadas alterações na intensidade e espessura dos picos referentes ao difratograma de DRX da amostra controle 1 (**Figura 37-b**) quando comparados aos do c-V₂O₅ (**Figura 37-a**). Este comportamento observado na amostra controle 1 sugeriu, diminuição no tamanho das partículas do c-V₂O₅ causados, seguramente, pelo efeito ultrassônico a partir da ação de microjatos gerados durante o processo de implosão das bolhas de cavitação. Assim, fazendo uma análise comparativa do grau de ordenamento das lamelas que caracterizaram a amostra controle 1 (**Figura 37-b**) com o c-V₂O₅ (**Figura 37-a**) foi possível calcular o tamanho médio das partículas em nanômetros (nm), como mostrado na **Tabela 10**. Esses cálculos foram obtidos a partir do programa X powder12 (versão 2012.02.01/04/22), que, por sua vez, utilizou a equação de Scherrer, tendo como referência a meia altura do pico mais intenso (001) do difratograma de DRX das amostras. Os gráficos que caracterizaram essa análise do tamanho médio das partículas estão representados no **Apêndice pag. 158**.

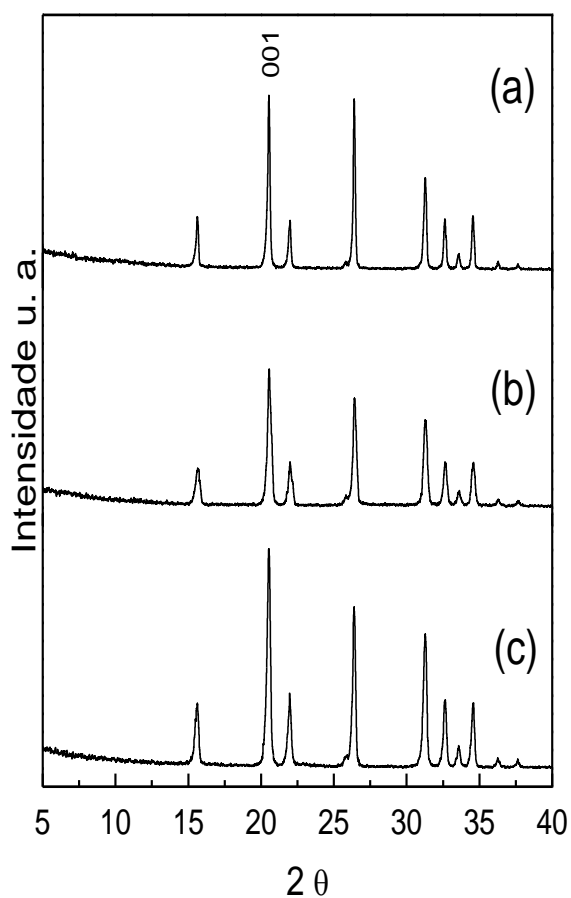


Figura 37: Difração de raios X (DRX) (a) $c\text{-V}_2\text{O}_5$ (b) Controle 1 e (c) Controle 2

Tabela 10 Grau de ordenamento do óxido de vanádio cristalino $c\text{-V}_2\text{O}_5$ e amostras controle

Amostras	Grau de ordenamento (nm)
$c\text{-V}_2\text{O}_5$	48
Teste controle 1	28

O perfil de DRX do c-V₂O₅ (**Figura 37-a**) utilizado como precursor, neste trabalho, apresentaram linhas com valores 2 θ muito próximas às do pentóxido de vanádio PDF 85-0601 (em anexo 1), indicando que esse precursor inicialmente possuía uma estrutura ortorrômbica. Os valores encontrados para os principais picos do c-V₂O₅ utilizado neste trabalho foram confrontados com os valores retirados da ficha cristalográfica que se encontra em anexo 1, e podem ser observados na **Tabela 11**.

Tabela-11 Valores dos principais picos do V₂O₅ com estrutura ortorrômbica (PDF 85-0601 localizado em anexo)

c- V ₂ O ₅ utilizado		PDF 85-0601 (em anexo)	
2 θ	d (Å)	2 θ	hkl
15.38	5.77	15.37	020
20.30	4.37	20.29	001
21.75	4.08	21.72	011
26.14	3.40	26.15	110
31.02	2.88	31.03	031
32.37	2.76	32.38	101
33.34	2.68	33.32	111

A partir da análise feita por FTIR (**Figura 38**) pôde-se constatar que as duas amostras controle apresentaram os mesmos modos vibracionais pertencentes ao c-V₂O₅ permitindo as seguintes conclusões: Tanto no teste controle 1 (**Figura 38-b**) quanto no teste controle 2 (**Figura 38-c**), apresentaram bandas idênticas ao c-V₂O₅ (**Figura 38-a**). Esse resultado indicou que no teste controle 1 (**Figura 38-b**), os produtos gerados no meio ultrassônico não alteraram a composição química c-V₂O₅. A composição química do c-V₂O₅ também foi mantida no teste controle 2 (**Figura 38-**

c). A princípio, esperava-se observar bandas características da polianilina geradas pela polimerização da anilina, visto que foram observados, em ambos os testes controle, uma pequena mudança na cor do sistema de laranja para um verde claro. Contudo, as duas amostras controle destacaram-se pela ausência de bandas que caracterizam a presença de anilina ou seus derivados. Essa observação indicou que a anilina utilizada durante os dois testes controle ou a polianilina gerada nos sistemas foram retiradas do material no processo de lavagem.

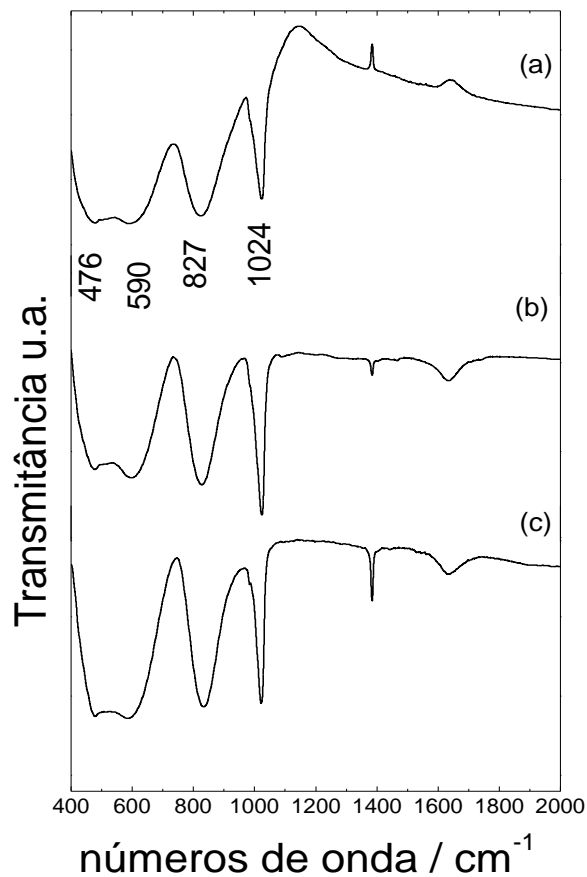
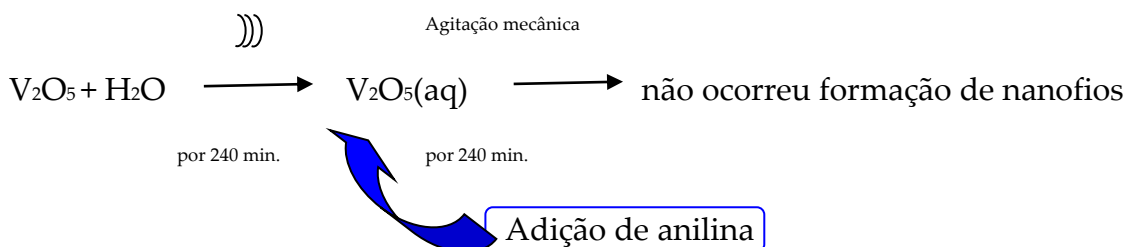


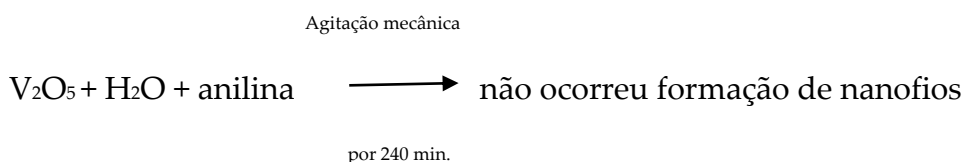
Figura 38 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR): (a) c-V₂O₅ (b) Controle 1 e (c) Controle 2

O esquema abaixo resume os dois testes controle utilizados e os resultados conforme a análise por DRX (Figura 37) e FTIR (Figura 38).

Teste controle (Experimento 1)



Teste controle (Experimento 2)



A análise por DRX, da amostra preparada com o óxido de vanádio e anilina submetida ao ultrassom de baixa frequência por 3 horas, demonstrou a formação de um produto que se caracterizou por um perfil de DRX totalmente diferente do encontrado em seus precursores. Essa mudança no perfil de DRX indicou modificação na estrutura da matriz inorgânica causada pela forte interação entre essa matriz e os compostos orgânicos presentes no meio, para formar um material na forma de compósito. Assim, o perfil de DRX desse material apresentou características estruturais típica de materiais amorfos que não possuem arranjos de longo alcance^{9, 111}.

A oxidação da anilina foi caracterizada pela alteração na cor da suspensão de laranja para verde escuro, em conjunto com a redução esperada de alguns sítios de V^{5+} para V^{4+} ^{9, 111}. Para um estudo mais detalhado sobre o comportamento do óxido de vanádio e anilina em meio aquoso frente ao ultrassom de baixa frequência, foi

realizada uma investigação por DRX, FTIR, MEV, MET e análise térmica (TG) a influência do tempo de exposição ao ultrassom nesses materiais.

Um ponto a ser destacado na formação dos NFs-VO_x/Pani foi à quantidade máxima de polímeros a serem intercalados na matriz inorgânica. De acordo com Gomez Romero¹¹² o aumento na concentração de anilina durante o processo de síntese dos materiais híbridos baseados em V₂O₅-Pani implicou em uma sobreposição de polímeros dentro do V₂O₅. Por outro lado, um trabalho realizado pela estudante Grazielle Araujo Carvalho sob a orientação do Prof. Dr. Marcos Malta, envolvendo análise por DRX de materiais híbridos de VO_x/Pani obtidos por sonoquímica, indicou a formação apenas de monocamadas de polímeros intercalados na região interlamelar do VO_x, embora variando as concentrações de anilina. Dentro desse contexto, inicialmente foi realizado neste trabalho um estudo do efeito sonoquímico, utilizando técnicas de análise térmica TG/DTA, envolvendo materiais sintetizados a partir de concentrações constantes de c-V₂O₅ (**Figura 39**), porém variando a concentração de anilina entre 50 a 1000 µL (0,55 a 11,0 mmol). Esta análise foi realizada para investigar a quantidade máxima de polímeros intercalados no VO_x, a partir da decomposição térmica desses poliméricos, que ocorreram entre 181 °C a 436 °C. Esse evento de decomposição apresentou uma curva DTA voltada para cima, que de acordo com “software” empregado no equipamento TG/DTA da Shimadzu modelo DTG-60, caracteriza um evento exotérmico. A análise quantitativa de polianilina decomposta, para uma quantidade de matéria de c-V₂O₅ igual a 2,75 mmol, mostrou-se constante a partir da utilização de 2,75 mmol de anilina, ou seja 1:1 de V₂O₅:anilina como observado na **Tabela 12**. Esses resultados apontaram para uma intercalação máxima de anilina, no óxido de vanádio, em torno de 32% tanto nas proporções 1:1, 1:2, 1:4 (V₂O₅:anilina). Assim, presume-se que a quantidade máxima de anilina necessária para conversão total, desse óxido, em NF-VO_x/Pani por via ultrassônica, foi de 1:1 em quantidade de matéria. Dessa forma, toda a quantidade de anilina acima desse valor, utilizado no sistema, foi retirada no processo de lavagem

após a síntese. Analisando a curva TG, foi observado um evento de ganho de massa entre 400 a 426 °C. Esse ganho de massa tem sido atribuído à oxidação de sítios com valência V^{4+} para V^{5+} que, por sua vez, causam mudanças no ambiente de coordenação do centro metálico¹¹³.

Na análise da curva DTA, das amostras analisadas na **Figura 39** foi possível observar uma curva voltada para baixo, em torno de 673 °. O comportamento dessa curva voltada para baixo, de acordo com “software” empregado no equipamento TG/DTA da Shimadzu modelo DTG-60, é atribuído a um evento endotérmico caracterizando a fusão do óxido de vanádio.

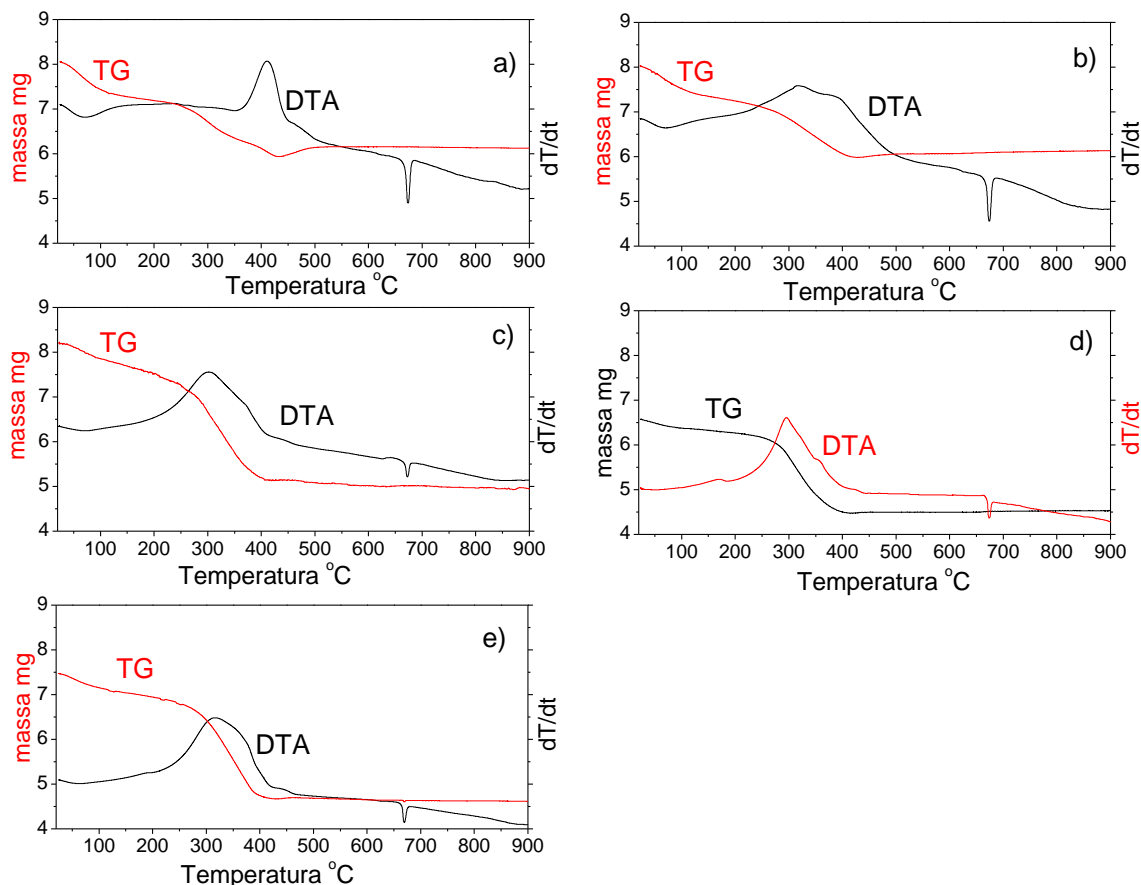


Figura 39 Análise termogravimétrica e termogravimétrica diferenciada (TG/DTA): NFs-VO_x/Pani a) 50 µL de anilina b) 100 µL de anilina c) 250 µL de anilina d) 500 µL de anilina e) 1000 µL de anilina

Tabela 12 Percentual de perdas de massa referentes a decomposição da polianilina nos NFs-VOx/Pani, utilizando quantidades diferentes de anilina no processo de síntese

Quantidade de matéria dos monômeros de anilina em (mmol)	V ₂ O ₅ :anilina	Temperatura de decomposição (°C)		Percentual de perda Massa por decomposição (%)
		Início	Final	
0,55	1:0,25	186	434	17%
1,1	1:0,5	184	431	18%
2,75	1:1	186	436	32%
5,5	1:2	181	430	31%
11,0	1:4	186	435	32%

Outro ponto importante envolvendo o estudo dos NFs-VOx/Pani obtidos por via ultrassônica foi à investigação dos precursores em diferentes tempos de sonicação. É importante também destacar que essa investigação, em diferentes tempos de exposição ao ultrassom, foi iniciada anteriormente pela estudante Grazielle Araujo Carvalho utilizado no procedimento 1:0,5 de c-V₂O₅:anilina.

Para melhor compreensão do efeito ultrassônico sobre a síntese dos NFs-VOx/Pani foram adotados os seguintes procedimentos: Fixou-se uma concentração inicial de anilina (1:2 de c-V₂O₅:anilina) que permitisse máxima intercalação dos polímeros formados, baseando-se nos resultados encontrados pela análise por TG/DTA (**Figura 39**) dos NFs-VOx/Pani. Em seguida, foram investigadas as amostras de NFs-VOx/Pani obtidas a partir de 60, 90, 120 e 180 min. de sonicação.

Os materiais sintetizados foram analisados por DRX (**Figura 40**) para verificar o comportamento de suas estruturas frente ao efeito ultrassônico. Essa análise mostrou o aparecimento de um pico 001*, em 2θ igual a 6,8°, a partir de 90 min de exposição ao ultrassom (**Figura 40-c**). O aparecimento deste pico 001* está relacionado com a intercalação de polianilina ou monômeros de anilina entre as lamelas do óxido de vanádio causando, por sua vez, um deslocamento dessas lamelas. Os picos 001 (2θ igual a 20,2°) e 001* (2θ igual a 6,8°) nas amostras **c** e **d** (**Figura 40-c e d**) referiram-se respectivamente aos distanciamentos interlamelares do

c-V₂O₅, bem como, do nanocompósito formado por VO_x/Pani. Assim, os difratogramas de DRX mostraram que após 90 min de exposição começou a ocorrer à formação de materiais com anilina ou polímeros intercalados no óxido (nanocompósitos de VO_x/Pani). Porém, outra parte do material ainda encontrou-se na forma do c-V₂O₅ o que foi caracterizado principalmente, pela existência do pico 001. O aumento no tempo de exposição ao ultrassom provocou, visivelmente, uma maior intensidade do pico 001* indicando também maior conversão do nanocompósitos de VO_x/Pani. Além disso, o aumento na intensidade do pico 001* em 2θ igual a 6,8°, foi proporcional a diminuição do pico 001 (2θ igual a 20,2°) reforçando a ideia de maior conversão do óxido de vanádio cristalino em nanocompósitos de VO_x-Pani. Após 180 min. submetidos ao ultrassom (**Figura 40-e**), observou-se o desaparecimento de todos os picos (incluindo o 001 em 2θ igual a 20,2°) que caracterizavam a presença do óxido de vanádio cristalino. Dessa forma, concluiu-se que a partir de 180 min., de exposição ao ultrassom de baixa frequência, todo óxido de vanádio utilizado no experimento foi convertido em nanocompósito. Esse novo nanocompósito apresentou distanciamento interlamelar da camada mais externa igual 13,4 Å, calculados a partir do posicionamento do pico 001 e utilizando a equação de Bragg como mostra a **Tabela 13**. Além disso, foi observada no difratograma de DRX (**Figura40-e**), a presença também de outros harmônicos 002 e 003 sugerindo intercalação da polianilina, em camadas mais internas.

A presença da polianilina foi comprovada pelo aparecimento de picos, no difratograma de DRX (**Figura40-e**), em 2θ localizados entre 25 a 35°. Comparando o perfil dos picos observados nesse difratograma de DRX com os perfis encontrados nos trabalhos descritos por Sanches *et. al.*¹¹⁴ e Xia *et. al.*⁸⁸ foi possível comprovar a presença de polianilina na forma de esmeraldina.

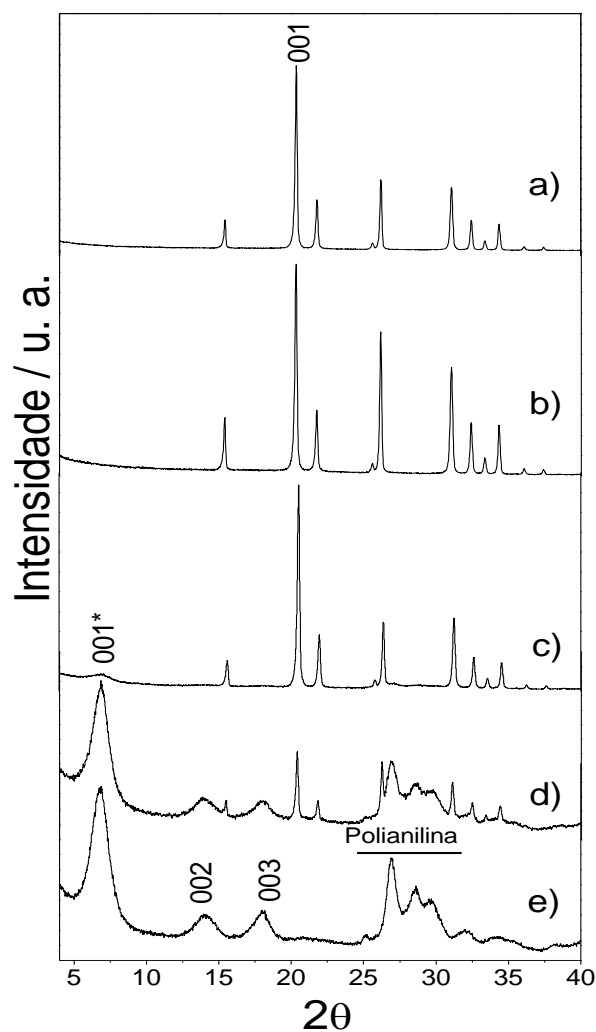


Figura 40 Difração de Raios X (DRX): a) V_2O_5 cristalino (precursor utilizado) b) 60 min de sonicação c) 90 min de sonicação d) 120 min de sonicação e) 180 min de sonicação

Tabela 13 Distanciamento interlamelar do $c-V_2O_5$ e dos nanocompósitos de $VO_x/Pani$ formados a partir 3 horas de sonicação

Amostras	Literatura (Å)	2θ	Picos	Distanciamento interlamelar (Å)
$c-V_2O_5$	4,38 ¹¹⁵	22,2	001	4,4
$VO_x/Pani$	13,94 ¹¹⁶ ,14,14 ¹¹⁷ ,13,62 ¹¹⁵ ,13,67 ¹¹⁸	6,8	001	13,4
		14,0	002	6,3
		18,06	003	4,9

A análise por FTIR foi utilizada para complementar o estudo sobre o comportamento estrutural envolvendo a síntese dos NFs-VO_x-Pani a partir do efeito ultrassônico. Inicialmente, a análise por FTIR do c-V₂O₅ (**Figura 41-a**) mostrou a presença de bandas que caracterizaram a presença deste óxido, atribuídas às seguintes absorções: deformações angulares, δ V-O-V (476 cm⁻¹) e δ V-O-V (590 cm⁻¹), deformações axiais simétricos e assimétricos ν_s O-V-O (603 cm⁻¹), ν_{as} O-V-O (827 cm⁻¹) respectivamente, e alongamento do grupo vanadila V=O (1024 cm⁻¹)^{99, 119}. A partir de 90 min. de exposição ao ultrassom (**Figura 41-c**), o perfil das bandas de FTIR referentes vanádio cristalino, passaram a apresentar modificações, reforçando a discussão da análise feita por DRX (**Figura 40**), sugerindo o início da formação do nanocompósitos VO_x/Pani.

No espectro de FTIR da amostra submetida à 90 min. de exposição ao ultrassom (**Figura 41-c**) foi comprovada a presença da polianilina através de bandas entre 1000 e 1700 cm⁻¹ ^{120, 121}. Assim, segundo Li *et. al.*¹²⁰ e Trchova *at.al.*¹²¹ a presença de uma banda forte em aproximadamente 1300 cm⁻¹, referem-se a deslocalização de elétrons π , presentes na polianilina. Foram também evidenciadas bandas em 1120 e 1261 cm⁻¹ que são relacionadas respectivamente com polaron C=N⁺ e estruturas NH⁺=, indicando que a polianilina encontrou-se na forma de esmeraldina protonada (forma mais condutora desse polímero), complementando os resultados analisados por DRX (**Figura 40**). Também, foram encontradas bandas em 1495, 1520 cm⁻¹ e 1568 cm⁻¹ que são atribuídas a deformações angulares δ C=C do anel benzênico e δ C=C do anel quinônico respectivamente^{120, 121}.

A presença da polianilina no material híbrido levou ao deslocamento das bandas relacionadas ao óxido de vanádio. O deslocamento, observado da banda em 1024 para 973 cm⁻¹, foi atribuído a forte interação entre grupos NH-O=V e ligação de hidrogênio presentes no óxido de vanádio e a polianilina intercalada entre as lamelas desse óxido. Além disso, foi também observado mudança no perfil da banda em 973 cm⁻¹ (caracterizando um desdobramento de um banda simples para uma banda

dupla), **Figura 41**, atribuída, ao alongamento do grupo V=O indicando modificação no distanciamento interlamelar do óxido de vanádio, reforçando também o resultado de DRX (**Figura 40**) que indicou a intercalação da polianilina entre as lamelas do óxido de vanádio. As bandas relacionadas à deformação dos grupos O-V-O, caracterizadas inicialmente por uma banda larga com três picos respectivamente em 476, 516 e 603 cm^{-1} , após 90 min. apresentou modificações no seu perfil. Essa modificação foi claramente observada após a amostra ser submetida a 180 min. ao ultrassom, onde se caracterizou pela presença de uma banda com apenas um pico em 511 cm^{-1} . Essa modificação no perfil das bandas referentes a deformação dos grupos O-V-O, foi atribuída a mudanças estruturais causadas pelos processos de redução de alguns sítios de vanádio com valência V^{5+} para V^{4+} . De acordo com J. Livage¹²² o deslocamento das ligações simples entre vanádio e oxigênio V-O e o aumento da concentração de espécies de vanádio com valência V^{4+} causam alteração no ambiente de coordenação do centro metálico, o que vem corroborar com os resultados de TG que serão posteriormente discutidos.

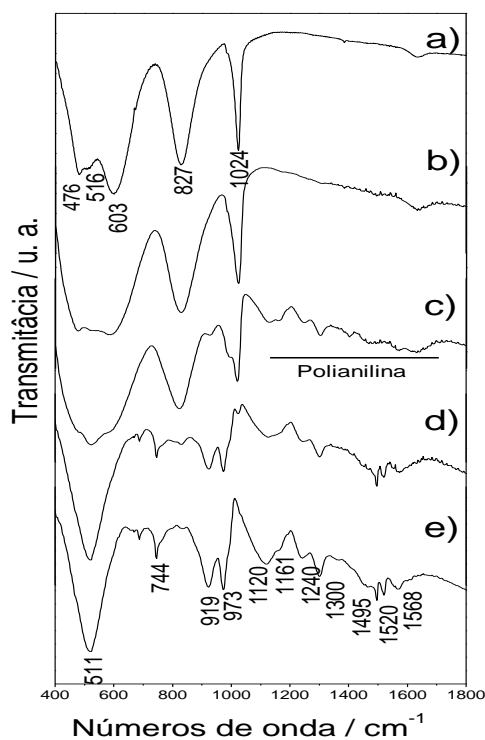


Figura 41 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR): c- V_2O_5 e anilina em meio aquoso a) V_2O_5 cristalino (precursor utilizado) b) 60 min de sonicação c) 90 min de sonicação d) 120 min de sonicação e) 180 min de sonicação

Tabela 14 Principais bandas observadas nos espectros de FTIR do VO_x/polianilina

	Literatura (cm ⁻¹)	NFs-VO _x /Pani (cm ⁻¹)
δ do anel quinônico	1570 ¹²³ , 1573 ¹¹⁵ , 1590 ¹¹⁸	1568
δ do anel Benzênico	1485 ¹²³ , 1494 ¹¹⁵ , 1487 ¹¹⁸	1495
Pôlarons C-N⁺=	1250 ¹²³	1240
Estruturas	1145 ¹²³	1161
v -CH-		
Deslocalização de elétrons π	1300 ^{115; 123} , 1307 ¹¹⁸	1300
v V=O	1000 ¹²³ , 990 ¹¹⁵ , 110 ¹¹⁸	973
v_{as} V-O-V	772 ¹²³ , 830 ¹¹⁵ , 764 ¹¹⁸	744
v_s V-O-V	521 ¹²³ , 515 ¹¹⁵ , 517 ¹¹⁸	511
H₂O	1630 ¹²³	1631

O efeito do ultrassom como promotor da conversão de c-V₂O₅ e anilina em VO_x/pani, mostrou-se bem mais evidenciada na análise por microscopia de varredura - MEV (**Figura 42**), onde se observou uma modificação gradual na morfologia deste material, até chegar a formação dos nanofios de óxido de vanádio/polianilina (NFs-VO_x/Pani). As imagens de microscopia eletrônica de varredura, inicialmente, mostraram um material com morfologia lamelar com superfície bastante compactada, caracterizando o óxido de vanádio cristalino (**Figura 42-a**). Essa morfologia de superfície compactada foi, visivelmente, “quebrada” em pedaços cada vez menores, devido à ação do ultrassom, até a formação de alguns materiais nanofibrilares a partir de 90 min. de sonicação (**Figura 42-c**). Dessa forma,

as análises de MEV juntamente com as análises de DRX e FTIR indicaram que a partir de 90 min. de exposição ao ultrassom, começou a surgir um material híbrido unidimensional formado por nanofios de NFs-VOx/Pani. Por fim, a partir de 180 min de sonicação o material apresentou uma morfologia, que se destacou pelo desaparecimento das superfícies compactadas ou material lamelar que caracterizavam o óxido de vanádio cristalino, transformando-se numa morfologia bastante homogênea, de nanofios de óxido de vanádio e polianilina NFs-VOx/Pani (Figura 42-e).

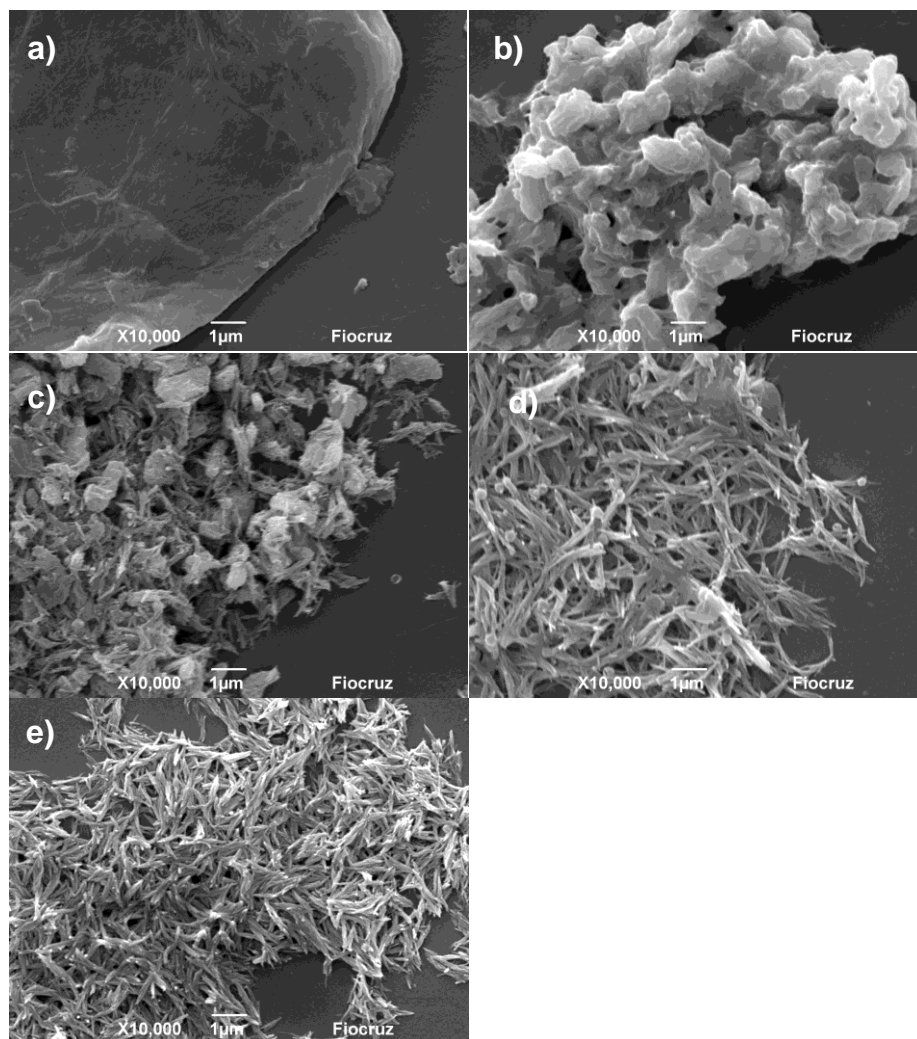


Figura 42 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV): c- V_2O_5 e anilina em meio aquoso a) V_2O_5 cristalino (precursor utilizado) b) 60 min de sonicação c) 90 min de sonicação d) 120 min de sonicação e) 180 min de sonicação

As amostras de NFs-VO_x/Pani também foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para reforçar o estudo da morfologia desses materiais. As investigações por MET (**Figura 43**), foram realizadas a partir de imagens com magnificação de 100000X e 200000X em campo claro. Dessa forma, foram escolhidos para contribuir com a formação das imagens apenas os feixes transmitidos, que por sua vez, foram obtidos ao longo da direção longitudinal, ou seja, perpendicular ao eixo do tubo de elétrons, das amostras submetidas respectivamente a 120 (**Figura 43-a**) e 180 min. (**Figura 43-b**) de exposição ao ultrassom. Tanto nas imagens das amostras obtidas a partir de 120 min quanto 180 min. de sonicação, foram observados um material com morfologia nanofibrilar, reforçando o trabalho descrito por Malta *et. al.*⁹ que indicou a formação de nanofios com aproximadamente 30 nm de largura com 5 a 10 μm de comprimento sintetizados a partir do efeito ultrassônico.

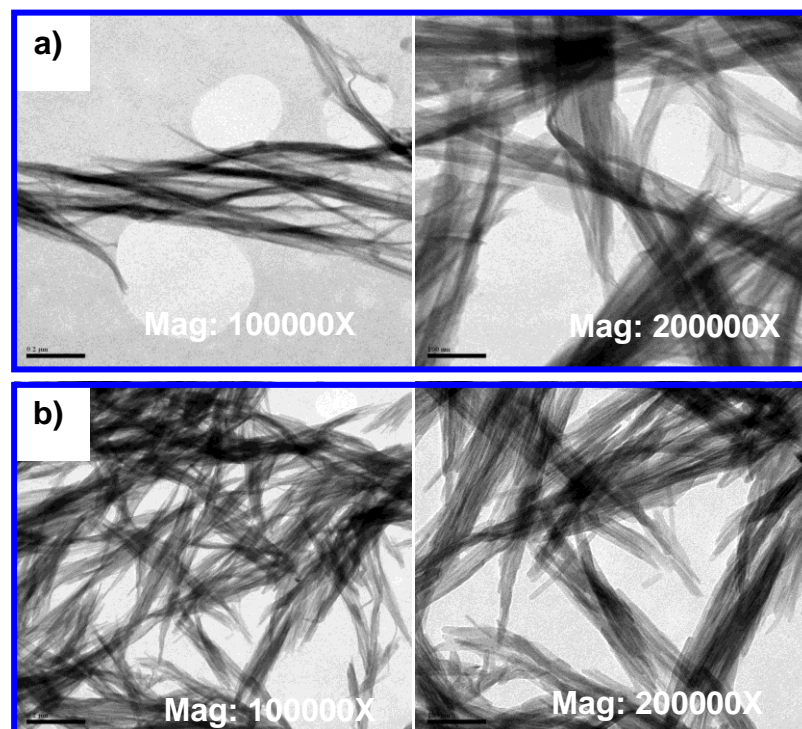
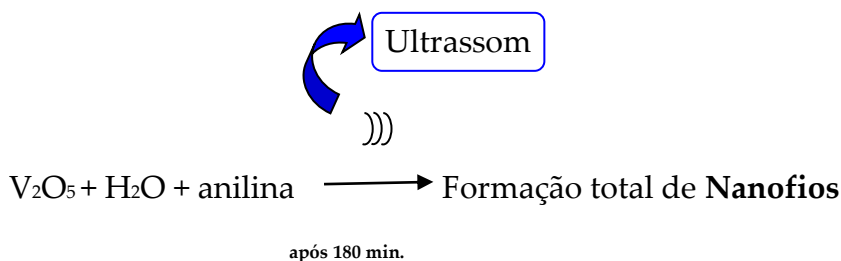


Figura 43 Microscopia eletrônica de transmissão (MET): c-V₂O₅ e anilina em meio aquoso a) após 120 min de sonicação b) após 180 min de sonicação

O esquema abaixo resume os resultados discutidos por DRX (**Figura 40**), FTIR (**Figura 41**), MEV (**Figura 42**) e MET (**Figura 43**).



Os materiais obtidos a partir de 90 min. de sonicação foram investigados por análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG/DTA) para obter informações a respeito do percentual em miligramas (mg) de polianilina intercalada no óxido de vanádio, além de verificar qualitativamente a ocorrência de processos exotérmicos e endotérmicos que caracterizaram as amostras. A curva TG do óxido de vanádio cristalino (**Figura 44-a**) foi utilizada como referência para investigação da variação de massa dos materiais híbridos formados entre 90 a 180 min de sonicação. Assim observou-se que o óxido de vanádio cristalino (**Figura 44-a**) não apresentou perda de massa durante o intervalo de temperatura entre 28-800 °C, indicando que, nessa faixa de temperatura, este óxido é termicamente estável. Este óxido apresentou em sua curva de DTA um evento endotérmico em aproximadamente 679 °C, caracterizando a sua fusão.

As análises por TG / DTA das amostras híbridas (**Figura 47 - (b), (c) e (d)**) foram caracterizadas por eventos de perdas de massa por desidratação, ou seja, retirada de moléculas água presentes nessas amostras, seguida pelo processo de decomposição de matriz orgânica intercalada no óxido de vanádio. Estes eventos foram observados respectivamente entre 28 a 120 °C e 187 a 415 °C, sendo que, este último evento permitiu calcular o percentual em miligramas (mg) de polianilina intercalada no óxido de vanádio. Como mostra a **Tabela 15**, os valores de perda de

massa no intervalo de temperatura entre 187 a 415 °C variaram de 9 a 30% com o aumento no tempo de exposição ao ultrassom.

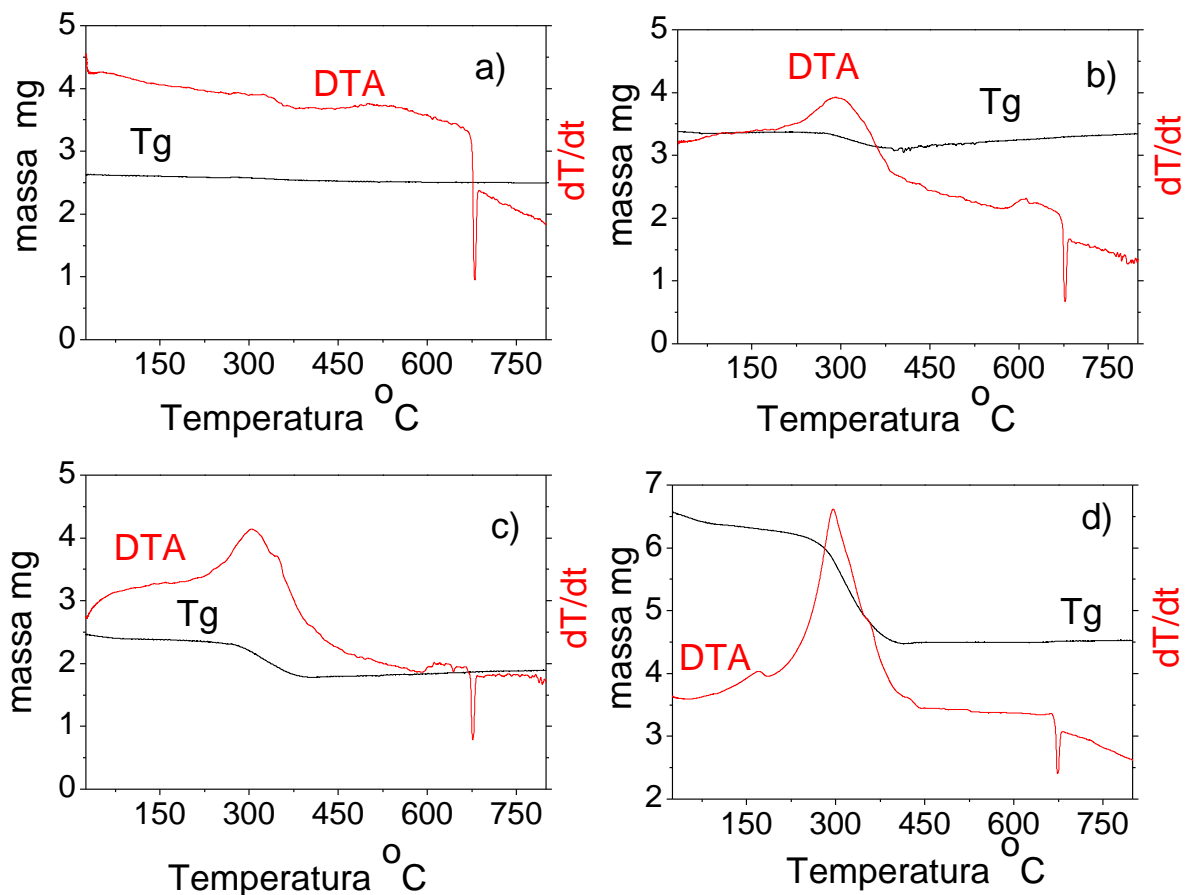


Figura 44 Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG/DTA): c- V_2O_5 e anilina em meio aquoso a) V_2O_5 cristalino (precursor utilizado) b) 90 min de sonicação c) 120 min de sonicação d) 180 min de sonicação

Tabela 15 Percentual de perdas de massa referentes a decomposição da polianilina nos NF-VOx/Pani

c- V_2O_5 e anilina em meio aquoso	Temperaturas de decomposição (°C)		Percentual de perda Massa por decomposição (%)
	Início	Final	
após 90 min. de sonicação	187,72	401,34	9
após 120 min. de sonicação	187,59	404,36	25
após 180 min. de sonicação	187,07	414,02	30

Como discutido anteriormente nas análises por DRX, FTIR e visualizado por MEV e MET, pôde-se inferir que todo material foi convertido em NF-VO_x/Pani após 180 min. Logo, os resultados de TG, indicaram que a quantidade máxima de polianilina intercalada no óxido de vanádio, quando ocorreu a conversão total dos precursores óxido de vanádio cristalino e anilina em NF-VO_x/Pani, está em torno de 30% em miligramas (mg). A análise comparativa da curva de DTA (**Figura 44**) dos NF-VO_x/Pani após 90, 120 e 180 min de sonicação mostrou uma diminuição na intensidade do pico em 679 ° C, que caracteriza a fusão do óxido de vanádio. Esse comportamento foi relacionado ao grau de cristalinidade, onde foi possível observar que o pico referente aos NF-VO_x/Pani após 180 min. de sonicação, apresentou uma intensidade menor caracterizando uma diminuição do grau de cristalinidade. Essa análise corroborou com os resultados de TG, MEV e MET que indicou maior conversão dos precursores c-V₂O₅ e anilina, em NF-VO_x/Pani após 180 min de sonicação.

A microanálise dos NFs-VO_x/Pani foi realizada a partir da análise por XPS (**Figura 45**), para investigar aspectos qualitativos e quantitativos dos constituintes desses nanofios. Assim, essa investigação inicialmente foi conduzida pela análise dos componentes orgânicos presentes nesses nanofios onde foram encontradas bandas de energia pertencentes aos elementos C e N. Essas bandas também foram investigadas a partir de cálculos de “deconvolução” permitindo, analogamente a trabalhos encontrados na literatura, as seguintes conclusões:

- banda com energia em 284,80 eV cuja concentração correspondeu a 15,64% do total da amostra foi relacionada aos carbonos presentes nas ligações C-C e C-H¹⁰³;
- banda em 286,09 eV apresentando 15,50% da concentração total da amostra, referiu-se aos carbonos das ligações C-N¹⁰³;
- bandas em 287,41 e 288,66 eV cujos percentuais foram respectivamente 1,16% e 5,85% sugerem a presença de também de ligações C=O¹⁰³;

- todas as bandas de energia referentes ao carbono presente na amostra se originaram de saltos eletrônicos nos orbitais C (1s)
- bandas em 400,02 eV corresponderam a nitrogênios ligados a hidrogênios das aminas NH_2 ^{103, 104};
- banda em 401,74 eV que sugeriu a presença desse tipo de ligação em estados mistos NH_2/NH_3 ^{+103; 104}.

Em seguida foram investigados os elementos oxigênio (O) ligados ao vanádio (V), que constituem a matriz inorgânica presente nos NFs-VOx-Pani. Essa investigação também ocorreu pela “deconvolução” das bandas referentes ao oxigênio (O) ligados ao vanádio (V) permitido analogamente com dados da literatura as seguintes observações:

- as energias referentes a presença de oxigênios foram originadas de saltos nos orbitais O(1s) indicando ligações com o Vanádio pela presença de bandas em 530,17 eV, cujo percentual foi 16,11%, caracterizadas em VO_2 , V_2O_3 e V_2O_5 ^{104, 105, 124}.
- as energias em 516,22 e 523,60 eV corresponderam respectivamente a saltos eletrônicos nos orbitais V2p3/2 e V2p1/2 caracterizados pelas ligações entre vanádio e oxigênio em VO_2 e V_2O_3 cujo estado de oxidação do vanádio foi V^{4+} que indicaram um percentual de 5,24%¹⁰⁴⁻¹⁰⁶;
- enquanto que as energias em 517,52 e 524,96 eV, originadas também de saltos eletrônicos nos orbitais V2p3/2 e V2p1/2 referiram-se às ligações entre vanádio e oxigênio em V_2O_5 cujo estado de oxidação do vanádio foi V^{5+} indicando percentual de 14,91%¹⁰⁴⁻¹⁰⁶.

É importante destacar que foram encontradas bandas em 531,16, 532,19 e 533,56 eV que podem ser referentes a oxigênios ligados a hidroxila (O-H), indicando a presença desse tipo de ligação seja associadas a matriz inorgânica a moléculas de água na amostra^{105, 125, 126}.

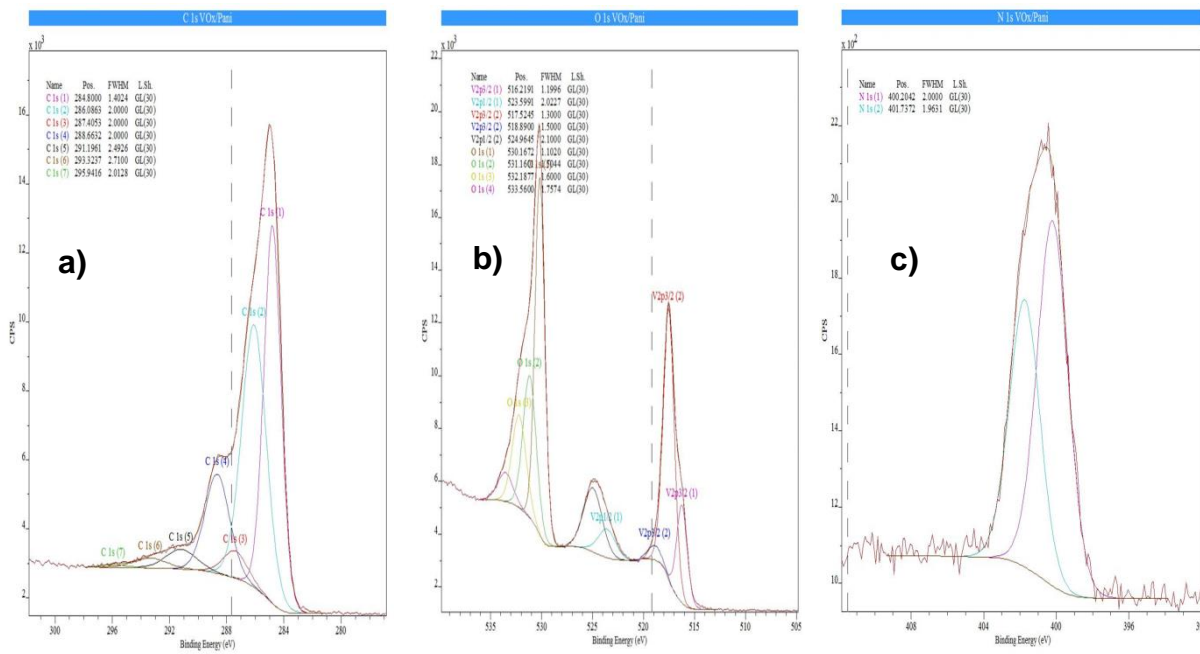


Figura 45 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) dos constituintes de NFs-VOxPani a) deconvolução dos picos de C (1s) b) deconvolução dos picos de V (2p) e O (1s) c) deconvolução dos picos de N (1s)

Comparando apenas as espécies de vanádio presentes nos NFsVOx-Pani notou-se que 73,99% das espécies de vanádio possuíam valência V^{5+} enquanto que 26,01% possuíam valência V^{4+} . Os valores referentes à presença de bandas de energia dos NFs-VOx-Pani, a partir da análise por XPS estão presentes na **Tabela 16**.

A análise por XPS dos nanofios além de ter permitido a investigação da concentração dos seus elementos constituintes, também permitiu comprovar a presença de estados mistos do vanádio, reforçando a análise por FTIR (**Figura 41**). Além disso, nessa análise também foram visualizadas bandas de energia atípicas em híbridos de óxido de vanádio e polianilina. Desse modo, foram observadas bandas de energia com baixa intensidade em 291,20, 293,32 e 295,95 eV indicando ligações entre carbono com elementos bastante eletronegativos, como por exemplo, flúor covalentemente ligados¹²⁷. Também foram visualizadas em 532,19 eV bem como, em 533,56 referindo-se a possíveis ligações do tipo O=C e O-C respectivamente^{104, 105}.

A partir da análise por XPS dos NFs-VO_x/Pani (**Figura 45**) foi observado um percentual de 53,06% para as espécies pertencentes à matriz inorgânica vanádio e 46,94% para polianilina. Esse resultado indicou que a polianilina encontrada nos NFs-VO_x/Pani, além de intercalada no óxido de vanádio, como discutido anteriormente por DRX (**Figura 43**), pode também ser encontrada na parede externa do óxido de vanádio, uma vez que, foi atribuído um percentual de 30% de pani intercalada, resultado observado a partir da análise por TG (**Figura 44**).

Tabela 16 Nanofios de VO_x/Pani: analisados por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

	Picos	Posição (eV)	FWHM (eV)	Elementos	% Conc. at.
NF-VO _x /Pani	C 1s (1)	284,80	1,40	C (1)	15,64
	C 1s (2)	286,09	2,00	C (2)	15,5
	C 1s (3)	287,41	2,00	C (3)	1,6
	C 1s (4)	288,66	2,00	C (4)	5,85
	C 1s (5)	291,20	2,49	C (5)	1,45
	C 1s (6)	293,32	2,71	C (6)	0,78
	C 1s (7)	295,94	2,01	C (7)	0,17
	N 1s (1)	400,20	2,00	N (1)	3,46
	N 1s (2)	401,74	1,96	N (2)	2,49
	O 1s (1)	530,17	1,10	O (1)	16,1
	O 1s (2)	531,16	1,50	O (2)	8,71
	O 1s (3)	532,19	1,60	O (3)	6,04
	O 1s (4)	533,56	1,76	O (4)	2,06
	V2p3/2 (1)	516,22	1,20	V (1)	5,24
	V2p1/2 (1)	523,60	2,02		
	V2p3/2 (2)	517,52	1,30	V (2)	14,91
V2p1/2 (2)	524,96	2,10			
					100,00

Matriz inorgânica

5.3.1 Mecanismo de formação dos NFs-VO_x/Pani usando ultrassom

Não tem sido fácil propor um mecanismo para explicar a síntese dos NFs-VO_x / Pani, utilizando a rota sonoquímica. A grande dificuldade para explicar essa síntese, parte do ambiente extremamente complexo que é o meio sonoquímico em baixas frequências. Assim, diante dos resultados de DRX, FTIR, MEV, MET, TG/DTA e XPS, já discutidos anteriormente, bem como de uma revisão na literatura, foi proposto no presente trabalho uma explicação para essa síntese em meio ultrassônico. Assim acreditamos que o mecanismo de síntese dos NFs-VO_x / Pani, utilizando a rota sonoquímica, esteve baseado em três etapas:

- diminuição no tamanho das partículas;
- reação de hidrólise;
- reação de condensação do óxido vanádio baseada no mecanismo de olação e oxolação.

É importante destacar que a presença da anilina no meio sonoquímico foi imprescindível para a formação dos nanomateriais unidimensionais NFs-VO_x / Pani.

Como observado na análise de DRX (**Figura 37**), inicialmente o ultrassom promoveu mudanças na estrutura do óxido de vanádio tornando o material com partículas menores. A diminuição no tamanho das partículas aumenta a superfície de contato e pode tornar o material termodinamicamente mais favorável à solvatação de moléculas de água. Essa explicação foi resumida na **Figura 46**.

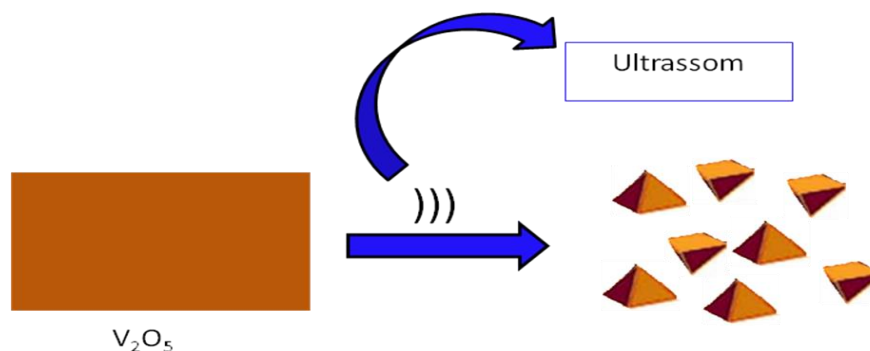


Figura 46 Esquema que resume o comportamento do V_2O_5 cristalino frente ao ultrassom

Neste trabalho foi realizado uma investigação do pH (**Figura 47**) do meio, durante todo o processo de síntese dos NFs-VO_x/Pani. Inicialmente, o sistema contendo apenas c-V₂O₅ em meio aquoso apresentou um pH = 3,6. Segundo J. Livage¹²⁸ a reação de hidrólise pode ocorrer quando c-V₂O₅ é adicionado em água, onde os íons V⁵⁺ são solvatados dando espécies hidratadas [V(OH₂)_n]⁵⁺. Os íons V⁵⁺ são pequenos, altamente carregados e tem forte poder para polarizar moléculas de água coordenadas a esses íons. As moléculas de água coordenadas serão parcialmente desprotonadas tornando o meio ácido. A reação segundo Livage¹²⁸ pode ser descrita da seguinte forma:



Em seguida, ao acrescentar a anilina o pH aumentou para 5,2. Este aumento do pH estaria de acordo com o caráter básico da anilina, porém na medida em que o sistema era submetido a sonicação foi observado uma diminuição desse pH até se verificar um equilíbrio. Este equilíbrio foi estabelecido próximo a 180 min, e cujo pH estabilizou-se em torno de 3,8.

De acordo com Sapurina *et. al.*¹²⁹ em meio ácido a anilina encontra-se na forma protonada, e uma vez em presença de agentes oxidantes como o peróxido de hidrogênio H₂O₂, que também é gerado no processo sonoquímico, sofrem polimerização. Esta polimerização é preferencialmente na posição “para” (substituição do tipo cabeça-calda), e segundo Sun *et.al.*¹³⁰ a anilina pode ser polimerizada a partir do H₂O₂, visto que, o seu potencial de oxidação 1,77 V é maior

que o da anilina cujo potencial de oxidação é 1,46 V. Essa polimerização pode formar oligômeros, que, por sua vez, tendem a reagir com anilinas protonadas, presentes no meio, liberando prótons. Assim, o meio torna-se mais ácido como observado na investigação do pH do meio (**Figura 47**). Este meio mais ácido, conseqüentemente favorece a polimerização na forma de polianilina (Pani.), além disso, os prótons liberados no meio podem ser responsáveis pela protonação de mais anilina.

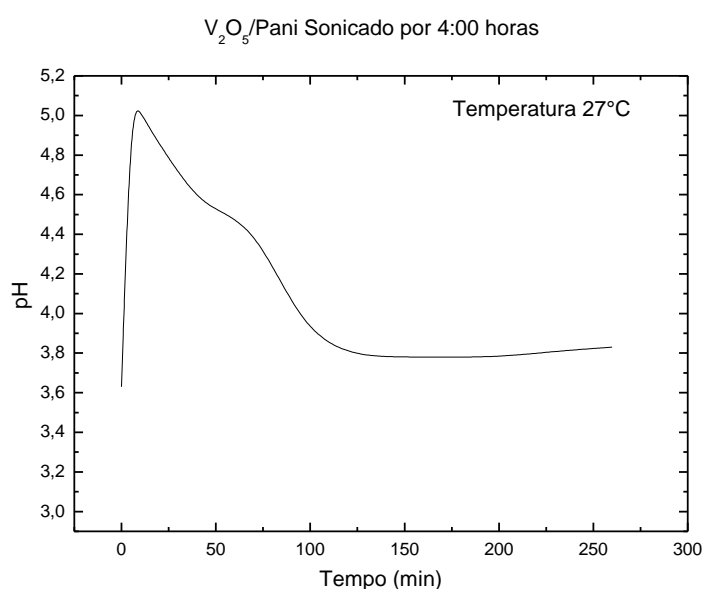


Figura 47 Investigação do pH durante a síntese dos NFs-VO_x/Pani

É importante destacar que o sistema começa a mudar de cor a partir de 90 min. de sonicação. Desta maneira, acredita-se que a mudança na cor do sistema, seja fruto de uma maior concentração de polianilina gerada no meio, que, por sua vez libera prótons que serão responsáveis pela protonação de mais anilina no meio. Esse processo, possivelmente teve o seu início a partir de 90 min. de exposição ao ultrassom. O tempo de exposição ao ultrassom foi devidamente estudado a partir das análises por DRX (**Figura 40**), FTIR (**Figura 41**), MEV (**Figura 42**) e MET (**Figura 43**) indicando o início da formação dos NFs-VO_x / Pani.

A etapa que caracteriza a reação de hidrólise do óxido de vanádio e polimerização da anilina foi resumida na **Figura 48**.

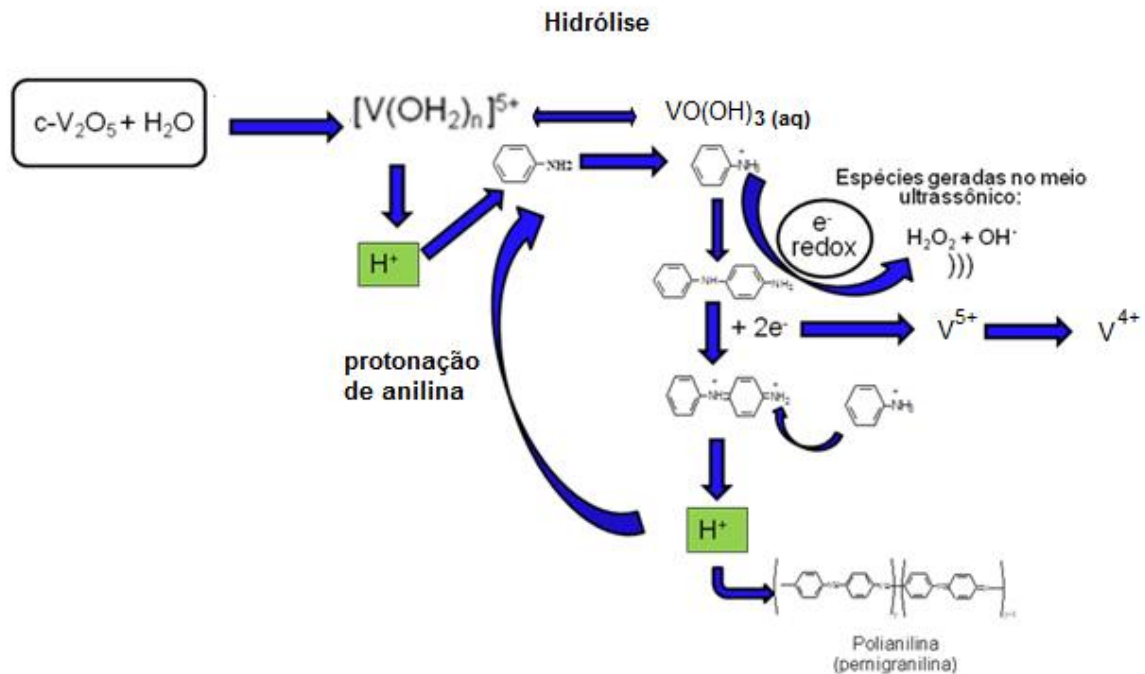


Figura 48 Esquema que resume a etapa de hidrólise do V_2O_5 cristalino e o processo de polimerização a anilina

A **Figura 49** resume a etapa de condensação das espécies de vanádio solvatadas em moléculas de H_2O , onde segundo J. Livage¹²⁸ esta condensação tende a gerar moléculas de decavanadatos $(\text{H}_n\text{V}_{10}\text{O}_{28})_{(6-n)}$. A formação do decavanadato pode ocorrer de duas formas: olação e oxolação¹²⁸. Ambas as reações envolvem adição nucleofílica dos grupos OH^- , (carregados negativamente) com cátions de vanádio $\text{V}^{\delta+}$ (carregados positivamente) assim estas reações estão condicionadas à presença de hidroxilas ligadas ao vanádio (V-OH), para que ocorra a condensação^{128; 131}. A interação entre os grupos (V-OH) pode ocorrer de duas formas: com moléculas de água coordenadas ao vanádio (V-OH_2) caracterizando o processo conhecido como olação ou com espécies de hidroxilas coordenadas ao vanádio (V-OH) processo conhecido como oxolação. A olação ou formação de “fitas” é um processo cineticamente mais rápido que a oxolação ou formação de “lamelas”. Assim,

acreditamos que o crescimento, inicialmente ocorreu na forma de fitas seguida de lamelas de decavanadatos¹³¹. A proposta, referindo o processo de olação como cineticamente mais rápido que a oxolação pode ser explicada devido ao H₂O possuir uma molecularidade ($\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 10$) maior que a OH ($\delta_{\text{OH}} = -14$)¹³¹. Dessa forma, os grupos H₂O são mais nucleofílicos que os OH^{128, 131}. As fitas e lamelas de decavanadatos, formadas no processo de olação e oxolação, possivelmente foram sobrepostas sob monómeros de anilina ou polianilina no sistema, gerando um nanocompósito híbrido nanofibrilar com distância interlamelar igual a 13,7 Å.

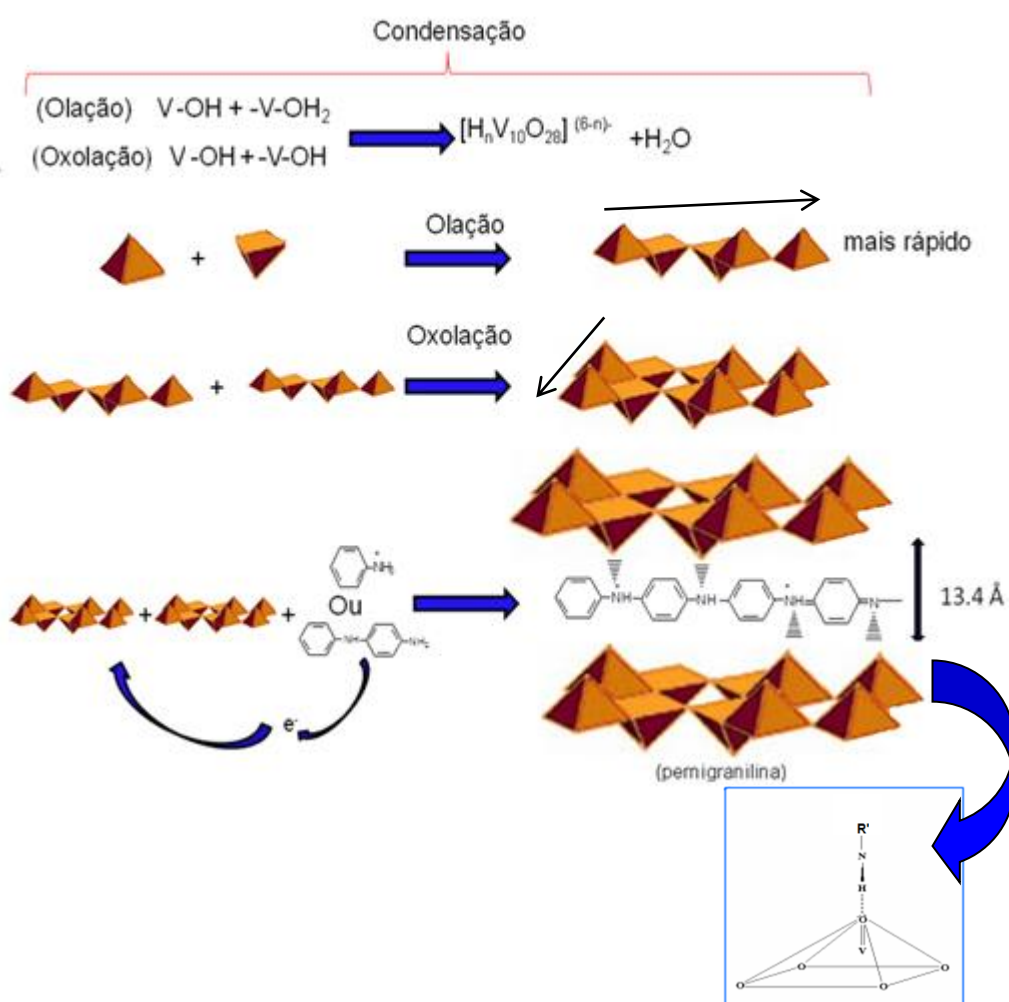


Figura 49 Esquema que resume o processo de condensação via o mecanismo de olação e oxolação do óxido de vanádio para a formação dos NF-VOx-Pani

É importante destacar que foi constatada, na análise de XPS (**Figura 45**), a presença de vanádio com valência V^{5+} e V^{4+} . Essas espécies reduzidas de vanádio podem ter surgido devido ao processo de polimerização da anilina causada, inicialmente, pelas espécies geradas no efeito ultrassônico como, por exemplo, o H_2O_2 . Além disso, oligômeros e polímeros de anilina podem também ter sofrido oxidação pela presença, do óxido de vanádio, cujo potencial de oxidação é +0,98 V maior que espécies como a pernigranilina, cujo potencial de oxidação é +0,77 V¹³². Outro fator que deve ser destacado é que a polianilina analisada, nos NFs-VOx/Pani, a partir das análises de DRX (**Figura 40**) e FTIR (**Figura 41**), apresentou-se no estado de sal de esmeraldina. Esses resultados sugeriram um processo de auto protonação tanto por parte das anilinas quanto da polianilina formada, ocorrendo preferencialmente nos átomo de $-N=$.

5.4 Nanofios - NFs-VOx/Pani (Au^0)

Como foi relatado na introdução, o $H AuCl_4$ pode exercer influências na morfologia de derivados da anilina a partir de reações redox^{10, 11}. Essa influência pode levar a formação de nanoesferas ou nanofibras de polianilina usando $H AuCl_4$ como agentes oxidantes, e conseqüente formação de NPs de Au^0 na superfície dessas nanoestruturas^{10, 11}. Dentro desse contexto, a síntese de nanopartículas de Au^0 associadas a nanoestruturas, tem sido bastante estudada por diferentes grupos de pesquisa pelo mundo, aplicando estes nanomateriais em diversas áreas como catálise, células solares, sensores, e dispositivos eletrocromáticos^{12, 133}. Com isso, nessa tese foi também estudado de forma inédita o comportamento de NPs de Au^0 geradas concomitantemente com nanocompósitos de óxidos de vanádio e polianilina VOx/Pani/NPs de Au^0 .

Para esses estudo uma amostra foi preparada seguindo as mesmas condições de síntese dos NF-VOx-Pani, discutidas anteriormente, acrescentando 0,1 M de $H AuCl_4$

no sistema, visando investigar o comportamento desse ácido, frente à anilina e ao óxido de vanádio em meio aquoso, utilizando ultrassom de baixa frequência.

A análise por DRX foi utilizada inicialmente para investigar possíveis mudanças na estrutura dos materiais obtidos a partir dos sistemas contendo HAuCl_4 , uma vez que, o meio ultrassônico permitiu a formação de nanofios de VO_x/Pani a partir do $c\text{-V}_2\text{O}_5$ e anilina sem a presença desse ácido. Assim, a análise da amostra proveniente do sistema contendo HAuCl_4 , (**Figura 50-b**) apresentou um perfil semelhante ao encontrado para NFs- VO_x/Pani (**Figura 50-a**). Essa comparação permitiu observar a presença dos harmônicos 001, 002 e 003 que apresentaram o mesmo posicionamento em 2θ , indicando que a presença do ouro (Au) não interferiu no distanciamento interlamelar da amostra. Por outro lado, foram observados picos intensos em 2θ igual a 38° , 44° , e $64,5^\circ$, que de acordo com Xu *et. al.*⁸⁵ são atribuídos a reflexões de Bragg cujos índices de Muller são 111, 200, e 220 indicando a presença de nanopartículas de Au^0 nesta amostra (**Figura 50-b**).

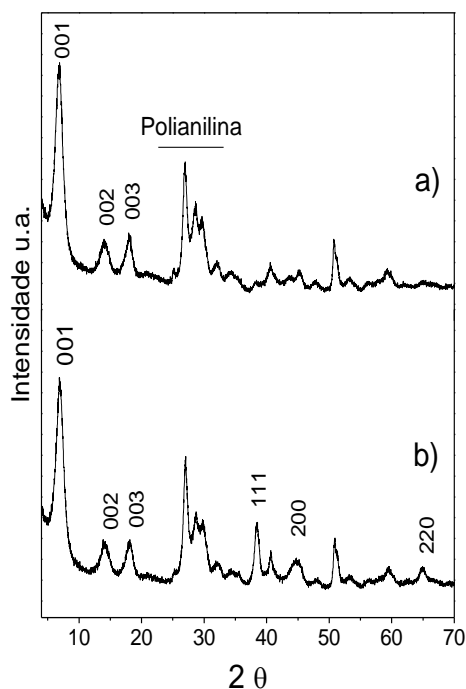


Figura 50 Difração de raios X (DRX): Nanofios a) VO_x/PANI ; b) $\text{VO}_x/\text{Pani-Au}^0$

Para o estudo da morfologia do material híbrido VO_x/Pani-Au⁰ foi realizada inicialmente uma análise por MEV utilizando o equipamento em modo de elétrons secundários (ES) e de elétrons retroespalhados (ERE). A imagem gerada a partir do MEV, em modo ES, mostrou que VO_x/Pani-Au⁰ (**Figura 51-a**) possuía uma morfologia nanofibrilar bastante homogênea. Essa morfologia nanofibrilar comprovou a manutenção dos nanofios de VO_x/Pani, mesmo após a presença do HAuCl₄ para formar as nanopartículas de Au⁰. Contudo, nessa imagem não foi possível observar nanopartículas de Au⁰. Desse modo, realizou-se uma análise por MEV, utilizando o mesmo equipamento, porém em modo de ERE (**Figura 51-b**), onde foi observados “pontos claros” que caracterizaram a presença nas nanopartículas Au⁰ na amostra.

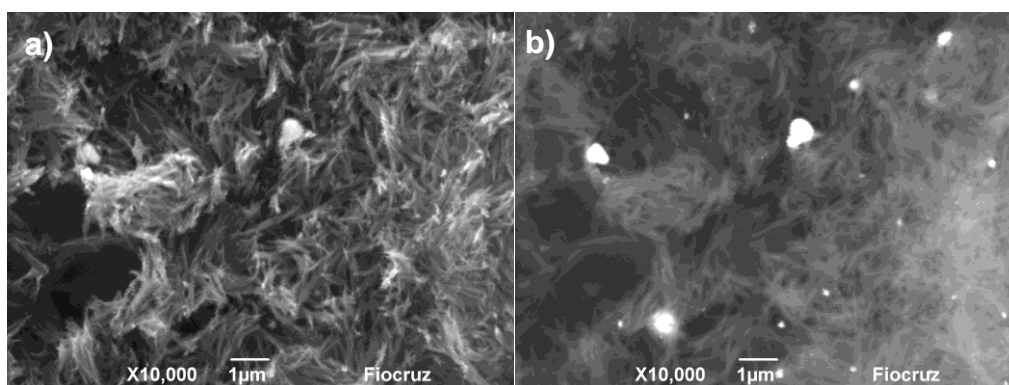


Figura 51 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Nanfios VO_x/Pani-Au⁰ a) MEV por elétrons secundários (ES) b) MEV por elétrons retroespalhados (ERE)

De acordo com Dedavid *et. al.*¹⁰¹, os elétrons secundários são obtidos a partir da interação de um feixe eletrônico com a amostra. Esses elétrons secundários gerados possuem baixa energia (menor que 50 eV) e são originados próximos à superfície do material fazendo com que ocorra uma relação do contraste em função do relevo topográfico gerando a imagem. Enquanto que os elétrons retroespalhados (ERE) possuem energias que variam de 50 eV até energias próximas aos elétrons primários. Dedavid *et. al.*¹⁰¹, também afirmaram que os elétrons retroespalhados, originam-se de espalhamentos elásticos que por sua vez permite obter diferentes informações relacionadas ao contraste que possui a amostra. Assim, as informações,

contidas na imagem, podem vir associadas tanto ao contraste em função do relevo topográfico, bem como do contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra. Dessa maneira, quanto maior o número atômico maior o contraste observado na imagem, assim analisando os precursores utilizados para formar os nanofios de VO_x/Pani/Au⁰ o Au é o elemento que possui maior número atômico Au (79 u.a), seguidos do V (23 u.a), C (12 u.a) e O (8 u.a). Essa análise do número atômico dos precursores permitiu explicar o intenso contraste (pontos claros) que caracterizou a presença de nanopartículas de Au⁰ observados na imagem obtida por MEV a partir do ERE (**Figura 51-b**). É importante destacar que a imagem de MEV a partir do ERE (**Figura 51-b**) mostrou que, as nanopartículas Au⁰ por sobre os nanofios não apresentaram tamanhos homogêneos sugerindo a formação também de aglomerados de nanopartículas.

Foram também realizadas análises de MET (**Figura 52**) para averiguar mais detalhadamente a morfologia dos nanofios de VO_x-Pani/Au⁰, bem como, verificar, tamanho das partículas de Au⁰ e sua distribuição sobre os nanofios. As **Figuras 52 (a), (b), (c) e (d)** foram caracterizadas por ampliações respectivamente iguais a 80000X, 100000X, 200000X e 400000X que comprovaram a conservação da morfologia tubular, observada anteriormente na análise por MEV (**Figura 51**). As nanopartículas de Au⁰ puderam ser observadas na forma de aglomerados interagindo na superfície dos nanofios de VO_x-Pani. Foram encontrados tamanhos médios das nanopartículas de Au⁰ entre 8 a 20 nm. Esse tamanho das nanopartículas foram investigados a partir do programa “Gatan Digital Micrograph (TEM 1.84.1282)” disponível no próprio equipamento de MET. Além disso, tendo como referência o pico 111 presente no difratograma dos NFs-VO_x/Pani/Au⁰ (**Figura 50**), foi calculado o tamanho médio das nanopartículas Au⁰. Os cálculos foram realizados utilizando o programa X powder12 (versão 2012.02.01/04/22), como mostrado no **apêndice (Figura 58)**, e cujo valor do tamanho médio das nanopartículas Au⁰ foi de 9,0 nm. Essas nanopartículas foram visualizadas pelas imagens de MET mostrando uma tendência a se agruparem,

formando aglomerados ou “ilhas” de nanopartículas Au⁰, como mostrado na **Figura 52**.

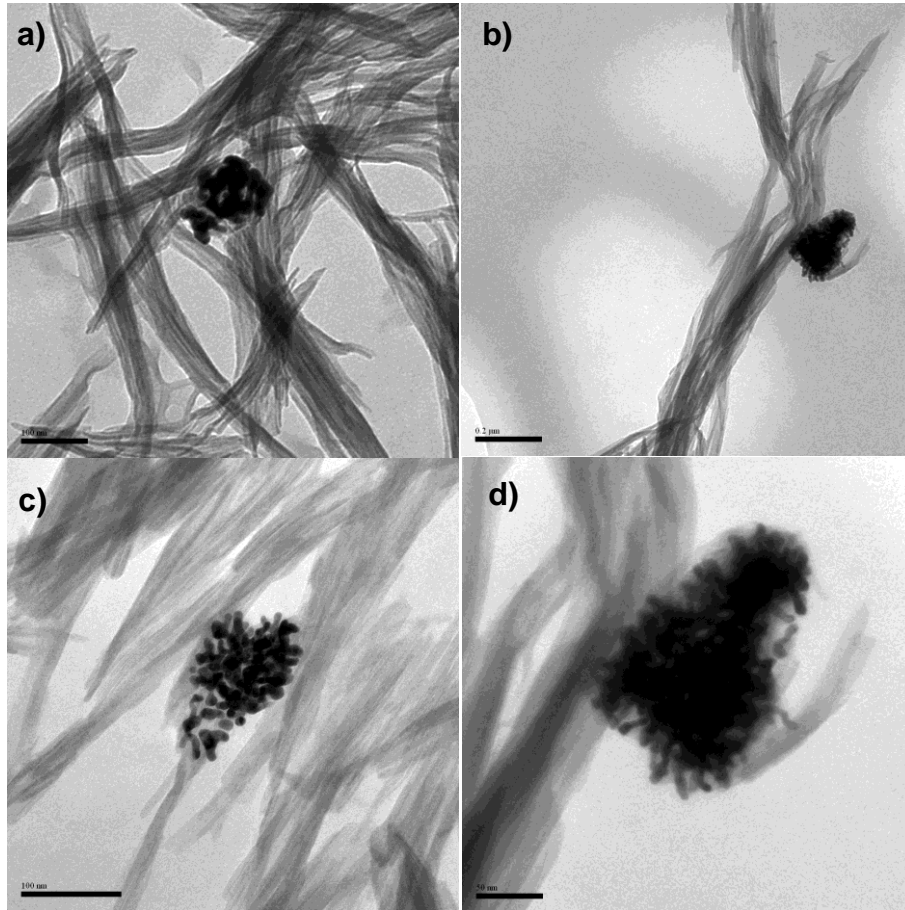


Figura 52 Microscopia eletrônica de Transmissão (MET) Nanofios de VOx/Pani-Au⁰ a) 80000X b) 100000X c) 200000X d) 400000X

A microanálise dos VOx-Pani/Au⁰ foi realizada inicialmente por análise de EDS **Figura 53** para verificar os principais constituintes dessa amostra onde, por sua vez, comprovou a presença de Au⁰, além de V, C e O. O mapa elementar que caracterizou a presença dos elementos C, O, V e Au está presente no **apêndice** da pag. 158, e mostrou uma distribuição homogênea dessas espécies na amostra de nanofios VOx-Pani/Au⁰.

Essa análise foi realizada a partir de imagens em diferentes pontos da amostra, utilizando magnificação de 4000X, com uma voltagem de 15,0 kV e um ângulo de partida de 35,9°. Após a análise o próprio equipamento forneceu informações sobre o percentual atômico dos elementos pertencentes aos VOx-Pani/Au⁰. A partir desses percentuais (disponibilizados na **Tabela 17**) foi possível observar que 62,37% do percentual atômico, pertencentes na amostra, foram atribuídos a matriz inorgânica (VOx), enquanto que 37,24% ao composto orgânico (Pani). A presença de picos que caracterizam o Au⁰ comprovou que os aglomerados de nanopartículas observados nas análises por MEV (**Figura 51**) e MET (**Figura 52**) referem-se as nanopartículas de Au cujo percentual encontrado na área analisada foi de 0,39%.

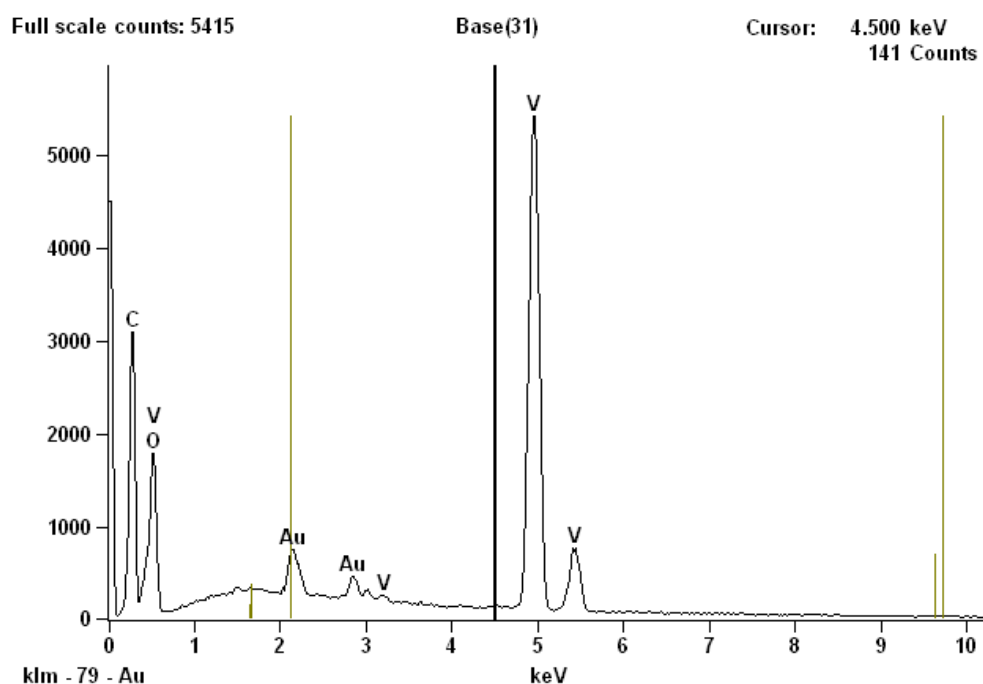


Figura 53 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) dos constituintes dos NFs-VOx-Pani/Au⁰

Tabela 17 Percentual dos elementos constituintes dos NFs-VOx-Pani-Au⁰ por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Elementos	Contagem	Massa %	Atomos %
C K	19224	19.84	37.24
O K	9878	29.39	41.41
V K	76074	47.36	20.96
Au M	7795	3.41	0.39
Total		100.00	100.00

A microanálise dos NFs-VOx/Pani/Au⁰ foi também investigada a partir da análise por XPS (**Figura 54**), conduzida inicialmente pelo comportamento observado a partir da deconvolução dos picos que caracterizam os compostos orgânicos presentes nesses nanofios. Dessa forma, assim como discutido anteriormente na análise de XPS dos NFs-VOx/Pani (**Figura 45**) foram também encontradas bandas de energia, pertencentes aos elementos C e N, que constitui a polianilina. As principais bandas investigadas analogamente a trabalhos encontrados na literatura foram:

- banda com energia em 284,80 eV cuja concentração correspondeu a 19,66% do total da amostra referiu-se aos carbonos presentes nas ligações C-C e C-H¹⁰³;
- banda em 286,22 eV apresentando 12,7% da concentração total da amostra, associada aos carbonos das ligações C-N¹⁰³;
- banda em 288,41 eV cujo percentual foi 7,02% sugere a presença também de ligações C=O¹⁰³;
- todas as bandas de energia referentes ao carbono presente na amostra se originaram de saltos eletrônicos nos orbitas C (1s)
- bandas em 400,04 eV corresponderam a nitrogênios ligados a hidrogênios das aminas NH₂^{103, 104};

- banda em 401,53 eV que sugeriu a presença desse tipo de ligação em estados mistos $\text{NH}_2/\text{NH}_3^{+103, 104}$.

A investigação da matriz inorgânica presente nos NFs-VO_x/Pani foi iniciada pela análise dos oxigênios (O) ligados ao vanádio (V), permitindo a partir de dados da literatura as seguintes observações:

- as energias referentes à presença de oxigênios foram originadas de saltos nos orbitais O(1s) indicando ligações com o vanádio pela presença de bandas em 530,07 eV, cujo percentual foi 16,05%, caracterizadas em VO₂, V₂O₃ e V₂O₅^{104, 105}.
- as energias em 516,22 e 523,60 eV corresponderam respectivamente a saltos eletrônicos nos orbitais V2p_{3/2} e V2p_{1/2} caracterizados pelas ligações entre vanádio e oxigênio em VO₂ e V₂O₃ cujo estado de oxidação do vanádio foi V⁴⁺ que indicaram um percentual de 5,24%¹⁰⁴⁻¹⁰⁶;
- enquanto que as energias em 517,52 e 524,96 eV, originadas também de saltos eletrônicos nos orbitais V2p_{3/2} e V2p_{1/2} referiram-se às ligações entre vanádio e oxigênio em V₂O₅ cujo estado de oxidação do vanádio foi V⁵⁺ indicando percentual de 14,91%¹⁰⁴⁻¹⁰⁶.

Na análise de XPS do NFs-VO_x/Pani/Au⁰ foram também encontradas bandas em 531,14, 532,28 e 533,54 eV que podem ser caracterizadas pela presença de oxigênios ligados a hidroxila (O-H), sejam associadas a matriz inorgânica ou a moléculas de água na amostra^{105, 125, 126}.

Comparando apenas as espécies de vanádio presentes nos NFs-VO_x/Pani/Au⁰ foi observado que cerca de 72,67% das espécies de vanádio possuíram valência V⁵⁺ enquanto que 27,33% possuíram valência V⁴⁺. Esse resultado mostrou não haver variação no percentual das espécies de vanádio com a presença do HAuCl₄ durante o

processo de síntese. Os valores referentes à presença de bandas de energia dos NFs-VOx-Pani, a partir da análise por XPS estão presentes na **Tabela 16**.

A análise por XPS dos nanofios além de ter permitido a investigação das concentrações dos seus elementos constituintes, também permitiu comprovar a presença de estados mistos do vanádio, reforçando a análise por FTIR (**Figura 41**). Além disso, nessa análise também foram visualizadas bandas de energia atípicas em híbridos de óxido de vanádio e polianilina. Essas bandas atípicas possuem baixa intensidade em 291,20, 293,32 e 295,95 eV sugerindo ligações entre carbono e flúor covalentemente ligados¹²⁷. Também foram visualizadas bandas em 531,16 e 532,19 eV bem como, em 533,56 referindo-se a possíveis ligações do tipo O=C e O-C respectivamente^{104, 105}.

De acordo com os resultados de XPS (**Figura 54**) a presença de nanopartículas de ouro não alterou as energias de ligação dos nanofios NF-VOx/Pani. Nessa análise foram observadas bandas de energias em 84,14 e 87,77 eV indicando a presença de nanopartículas Au⁰ ¹¹⁵. Assim, a análise por XPS a partir de amostras contendo Au, confirmou a redução de Au³⁺ para Au⁰ “in situ” a partir da anilina e/ou polianilina como agentes redutores. Os valores que caracterizam a concentração em percentual tanto dos elementos que compõem a matriz inorgânica quanto os compostos orgânicos na amostra NFs-VOx-Pani/Au⁰ foram representados na **Tabela 18**.

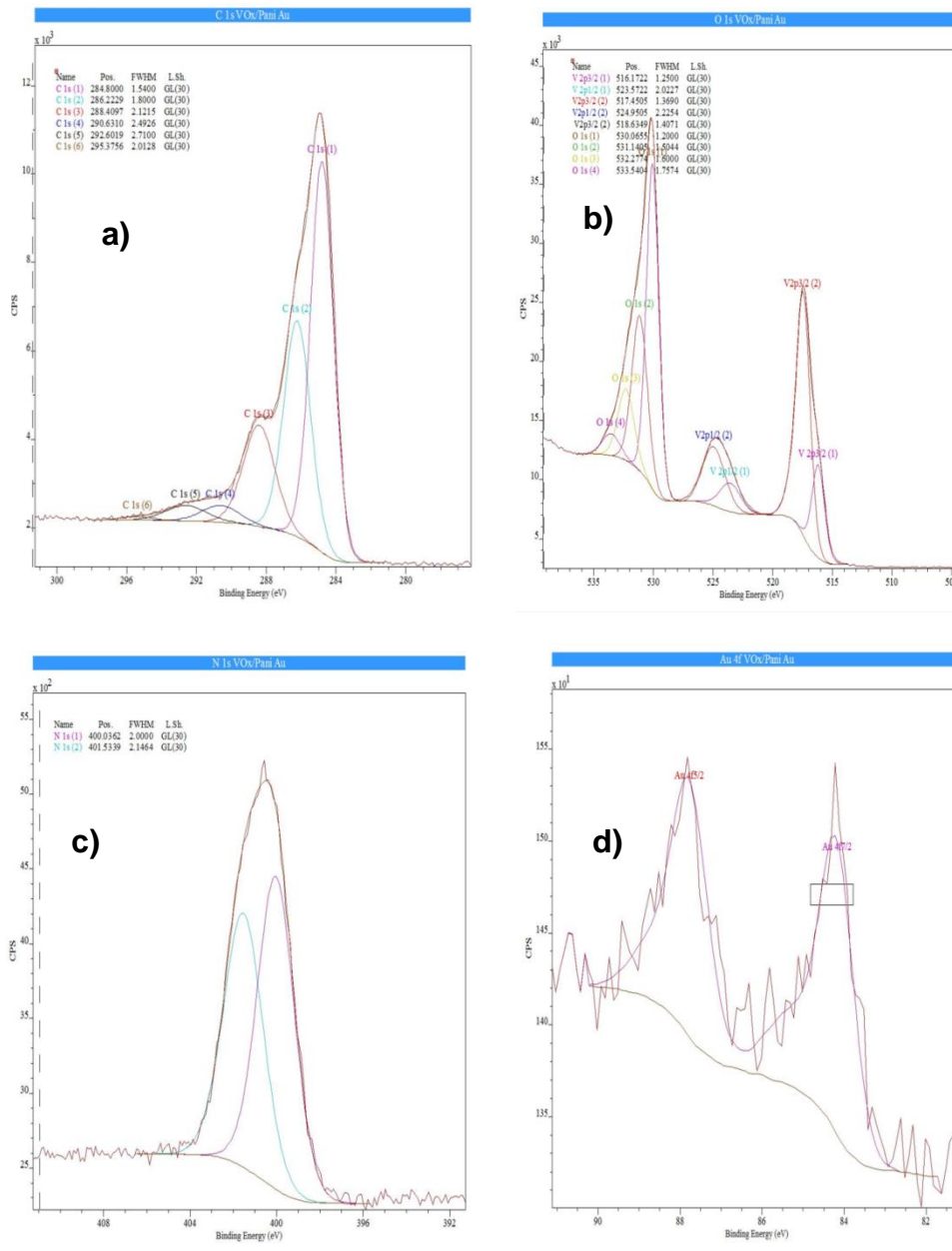


Figura 54 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) dos constituintes de NFs-VOxPani/Au⁰ a) deconvolução dos picos de C (1s) b) deconvolução dos picos de V (2p) e O (1s) c) deconvolução dos picos de N (1s) d) deconvolução dos picos Au

Tabela18 Percentual dos elementos constituintes dos NFs-VOx/Pani/Au⁰ por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

VOx/Pani/Au ⁰	Name	Posição (eV)	FWHM (eV)	Elementos	%Conc. at.
	C 1s (1)	284,80	1,54	C (1)	19,66
	C 1s (2)	286,22	1,80	C (2)	12,7
	C 1s (3)	288,41	2,12	C (3)	7,02
	C 1s (4)	290,63	2,49	C (4)	1,37
	C 1s (5)	292,60	2,71	C (5)	1,37
	C 1s (6)	295,38	2,01	C (6)	0,24
	N 1s (1)	400,04	2,00	N (1)	3,39
	N 1s (2)	401,53	2,15	N (2)	2,95
	O 1s (1)	530,07	1,20	O (1)	16,05
	O 1s (2)	531,14	1,50	O (2)	9,61
	O 1s (3)	532,28	1,60	O (3)	4,7
	O 1s (4)	533,54	1,76	O (4)	1,56
	V 2p3/2 (1)	516,17	1,25	V (1)	5,29
	V 2p1/2 (1)	523,57	2,02		
	V2p3/2 (2)	517,45	1,37	V (2)	14,06
	V2p1/2 (2)	524,95	2,23		
Au 4f7/2	84,18	0,95	Au	0,05	
Au 4f5/2	87,77	1,03			
					100,02

6.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo foi possível obter nanomateriais híbridos unidimensionais com morfologia nanotubular e nanofibrilar baseados em óxido de vanádio e nanopartículas Au⁰. Para a síntese dos nanotubos, foi utilizado o método de Nierderberger *et al*¹⁶, mostrando ser de fácil manipulação e boa reprodutibilidade.

Para a reação de troca foi escolhida como referência uma solução de NaCl, onde foi constatada, pelas análises de DRX, FTIR, MEV, MET e XPS, a substituição das moléculas de dodecilamina (CH₃(CH₂)₁₀CH₂NH₂, presentes na região entre as camadas dos nanotubos de óxido de vanádio, por íons Na⁺. Neste caso, as análises de DRX e FTIR caracterizaram-se respectivamente pelo deslocamento do pico 001 para 2θ maiores indicando uma diminuição no distanciamento intercamadas de 27,93 Å para 9,83 Å e uma drástica diminuição na intensidade das bandas em 2918 e 2850 cm⁻¹ que se referem às deformações axiais dos grupos C-H alifáticos presentes nas moléculas de dodecilamina. Enquanto que nas análises de MEV e MET foram observados, após a reação de troca por íons Na⁺, nanotubos com comprimentos menores, além de ser também observada destruição de parte da morfologia nanotubular.

As análises por UV/Vis, DRX, MEV e MET, EDS e XPS comprovaram a formação de um novo material unidimensional na forma nanotubular NT-VO_x-Den-(Au⁰).

A análise por UV/Vis indicou a efetiva redução dos íons Au³⁺, utilizando NaBH₄, como agente redutor, com conseqüente formação das nanopartículas de Au⁰, a partir da formação da banda com absorbância em 280 nm. Esta redução foi comprovada pela análise de XPS.

Os difratogramas e espectros de DRX e FTIR das amostras de NTs-VO_x/Dodecilamina e NTs-VO_x-DEN-(Au⁰) apresentaram os mesmos perfis

sugerindo a não ocorrência de trocas entre a dodecilamina por DEN-Au₆₄. Contudo, as imagens de MET mostraram uma interação de nanopartículas Au⁰ monodispersas nas paredes dos nanotubos. Assim, as imagens de MET e MEV comprovaram a manutenção da morfologia nanotubular após a reação de troca.

Além disso, a análise por MET permitiu concluir que estas nanopartículas encontram-se ligadas à superfície dos nanotubos e com tamanhos bastante homogêneos indicando o sucesso da utilização dos dendrímeros como agente estabilizante dessas nanopartículas. Essa análise também possibilitou a comprovação de nanopartículas Au⁰ com diâmetros em torno de 2 a 3,7 nm, reforçando os resultados observados no espectro de UV/Vis. Nessa análise constatou-se o desaparecimento da banda plasmônica em 520 nm indicando a formação de nanopartículas com essas dimensões.

As análises de DRX, FTIR, MEV e MET mostraram a formação dos NFs-VOx/Pani a partir da rota sonoquímica. Para esta síntese além do efeito sonoquímico, a presença da anilina mostrou-se também imprescindível.

As análises de DRX e FTIR dos NFs-VOx/Pani comprovaram respectivamente a intercalação e a polimerização da anilina na forma de sal de esmeraldina.

A análise por TG/DTA das amostras com diferentes concentrações de anilina indicaram um valor máximo de 32% de Pani intercalada. Esse resultado mostrou-se constante para as amostras, cuja concentração inicial de anilina era igual ou superior à concentração do óxido de vanádio.

O mecanismo de formação NF-VOx/Pani a partir da rota sonoquímica, proposto neste trabalho consistiu em reações que envolvem diminuição no tamanho de partículas, reação de hidrólise e condensação a partir do crescimento por olação e oxolação.

A partir das análises por DRX, MEV, MET e XPS foi possível observar a formação de NF-VOx/Pani contendo nanopartículas Au⁰, sintetizadas “in situ” utilizando a rota sonoquímica.

As imagens de MET dos NF-VO_x/Pani-(Au⁰) indicaram uma tendência para o agrupamento das nanopartículas Au⁰, formando aglomerados ou “ilhas” dessas nanopartículas sobre a superfície dos nanofios.

Baseando-se na equação de Scherrer e utilizando o programa X Powder foram estimadas nanopartículas Au⁰ nos NFs-VO_x/Pani-(Au⁰) com tamanhos médios de 9,0 nm.

A microanálise por XPS tanto dos nanotubos quanto dos nanofios mostraram que as matrizes inorgânicas, constituída de óxido de vanádio, apresentaram valência mista V⁵⁺/V⁴⁺ em todas as amostras.

7.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ❖ - Investigação do comportamento dos nanotubos NTs-Vox-Dodecilamina utilizando técnicas de elutriação com o intuito de homogeneizar o tamanho dos nanotubos para estudar propriedades intrínsecas a esse tamanho;
- ❖ - Investigar propriedades catalíticas de nanotubos híbridos contendo nanopartículas de Au⁰ em reações de conversão de monóxido de carbono em dióxido de carbono;
- ❖ - Avaliação da resistência e condutividade elétrica utilizando técnicas de impedância DC (direct current) e AC (alternating current) usando materiais unidimensionais semelhantes aos estudados neste trabalho.
- ❖ - Investigar as propriedades eletroquímicas dos nanofios de NFs-VOx-Pani visando aplicação como cátodos de baterias de íons lítio.
- ❖ - Síntese e caracterização de materiais híbridos unidimensionais utilizando outros óxidos metálicos como precursores, a exemplo do óxido de titânio;

8.0 REFERÊNCIA

- 1 XU, J. Z. et al. Fabricating gold nanoparticle-oxide nanotube composite materials by a self-assembly method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 290, n. 2, p. 450-454, Oct 15 2005.
- 2 JIANG, J.; GAO, Q.; CHEN, Z. Gold nanocatalysts supported on protonic titanate nanotubes and titania nanocrystals. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 280, n. 1-2, p. 233-239, Feb 4 2008.
- 3 HERRERO, M. A. et al. Gold Dendrimer Encapsulated Nanoparticles as Labeling Agents for Multiwalled Carbon Nanotubes. **Acs Nano**, v. 4, n. 2, p. 905-912, Feb 2010.
- 4 AZAMBRE, B.; HUDSON, M. J. Growth of copper nanoparticles within VO_x nanotubes. **Materials Letters**, v. 57, n. 20, p. 3005-3009, Jun 2003.
- 5 LAVAYEN, V. et al. Towards thiol functionalization of vanadium pentoxide nanotubes using gold nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, v. 42, n. 4, p. 674-685, Apr 12 2007.
- 6 AGUIAR, E. V.; COSTA, L. O. O.; FRAGA, M. A. Impregnating ionic Pt species on vanadium oxide nanotubes. **Catalysis Today**, v. 142, n. 3-4, p. 207-210, Apr 30 2009.
- 7 CROOKS, R. M. et al. Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications to catalysis. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 3, p. 181-190, Mar 2001.
- 8 SCOTT, R. W. J. et al. Titania-supported PdAu bimetallic catalysts prepared from dendrimer-encapsulated nanoparticle precursors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 5, p. 1380-1381, Feb 9 2005.

- 9 MALTA, M. et al. Ultrasound-assisted synthesis of hybrid vanadium oxide/polyaniline nanowires. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 29, n. 14, p. 1221-1225, Jul 16 2008.
- 10 MALLICK, K. et al. Polymerization of aniline by auric acid: Formation of gold decorated polyaniline nanoballs. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 26, n. 4, p. 232-235, Feb 21 2005.
- 11 WANG, Y. et al. Facile synthesis of polyaniline nanofibers using chloroaurate acid as the oxidant. **Langmuir**, v. 21, n. 3, p. 833-836, Feb 1 2005.
- 12 SMITH, J. A. **Polyaniline gold nanoparticles**. June 2004. 141 (Doctor of Philosophy in Chemistry). Chemistry, Georgia Institute of Technology, Copyright © 2004
- 13 LIRA-CANTU, M.; GOMEZ-ROMERO, P. The polyaniline-V₂O₅ system: improvement as insertion electrode in lithium batteries. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 1, n. 1, p. 111-116, Apr 1999.
- 14 VARELA, H. et al. Materials for cathodes of secondary lithium batteries. **Quimica Nova**, v. 25, n. 2, p. 287-299, Mar-Apr 2002.
- 15 RAJESH, B. et al. Electronically conducting hybrid material as high performance catalyst support for electrocatalytic application. **Journal of Power Sources**, v. 141, n. 1, p. 35-38, Feb 16 2005.
- 16 NIEDERBERGER, M. et al. Low-cost synthesis of vanadium oxide nanotubes via two novel non-alkoxide routes. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 7, p. 1995-2000, Jul 2000.
- 17 RODRIGUEZ, J. A.; FERNANDEZ-GARCIA, M. **Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials**. 1. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.
- 18 LEE, G. J. et al. Optical and Structural Properties of Nanobiomaterials. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 1, p. 221-249, Jan 2014.
- 19 PANDA, T.; DEEPA, K. Biosynthesis of Gold Nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, n. 12, p. 10279-10294, Dec 2011.

- 20 DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização e exemplos de aplicações., **Artliber**, p 208, 2006.
- 21 KOSTOFF, R. N.; KOYTCHEFF, R. G.; LAU, C. G. Y. Structure of the nanoscience and nanotechnology applications literature. **Journal of Technology Transfer**, v. 33, n. 5, p. 472-484, Oct 2008.
- 22 KOSTOFF, R. N.; KOYTCHEFF, R. G.; LAU, CLIFFORD, G. Y. Technical structure of the global nanoscience and nanotechnology literature. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 9, n. 5, p. 701-724, Oct 2007.
- 23 PATZKE, G. R.; KRUMEICH, F.; NESPER, R. Oxidic nanotubes and nanorods - Anisotropic modules for a future nanotechnology. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 41, n. 14, p. 2446-2461, 2002.
- 24 TOMA, H. E.; BONIFACIO, L. D.; ANAISSI, F. J. From colors to inexistent colors: A reflection on electronic spectra and chromatic effects. **Quimica Nova**, v. 28, n. 5, p. 897-900, Sep-Oct 2005.
- 25 COMMISSION, E. **Commission Recommendation: on the definition of nanomaterials** 2011, Disponível em <http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/pdf/commission_recommendation.pdf> acesso em 10 de março 2015
- 26 BAUER, C.; ABID, J. P.; GIRAULT, H. H. Size dependence investigations of hot electron cooling dynamics in metal/adsorbates nanoparticles. **Chemical Physics**, v. 319, n. 1-3, p. 409-421, Dec 7 2005
- 27 LIANG, D.; DU, J.; GAO, X. P. A. InAs Nanowire Devices with Strong Gate Tunability: Fundamental Electron Transport Properties and Application Prospects: A Review. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 31, p. 542-555, Jan 3 2015.
- 28 LIEBER, C. M. Semiconductor nanowires: A platform for nanoscience and nanotechnology. **Mrs Bulletin**, v. 36, n. 12, p. 1052-1063, Dec 2011.
- 29 VAN HOVE, M. A. Atomic-scale structure: From surfaces to nanomaterials. **Surface Science**, v. 603, n. 10-12, p. 1301-1305, Jun 1 2009.

- 30 CORDENTE, N. et al. Synthesis and magnetic properties of nickel nanorods. **Nano Letters**, v. 1, n. 10, p. 565-568, Oct 2001.
- 31 MILLER, J. C. et al. The Handbook of nanotechnology: business, policy, and intellectual property law. **John Wiley & Sons, Inc – Wiley-**, p 368 : 2005.
- 32 GRIMSDALE, A. C.; MULLER, K. The chemistry of organic nanomaterials. **Angewandte Chemie International** v. 44, p. 5592-5629, 2005.
- 33 FAHMI, A. et al. Functional hybrid materials. **Materials Today**, v. 12, n. 5, p. 44-50, May 2009.
- 34 QU, Y. et al. Synthesis of Cu₂O nano-whiskers by a novel wet-chemical route. **Materials Letters**, v. 62, n. 6-7, p. 886-888, Mar 15 2008.
- 35 DRESSELHAUS, M. S. et al. Springer Handbook of nanotechnology, **Springer**, p 1964, 2010.
- 36 HUNGUENIN, F.; TORRESI, R. M. Charge transportation in polyaniline/V₂O₅ composites. **Quimica Nova**, v. 27, n. 3, p. 393-398, May-Jun 2004.
- 37 COHEN, M. L. Nanotubes, nanoscience, and nanotechnology. **Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems**, v. 15, n. 1-2, p. 1-11, Aug 20 2001.
- 38 CHEN, J. et al. Flexible, aligned carbon nanotube/conducting polymer electrodes for a lithium-ion battery. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 15, p. 3595-3597, Jul 24 2007.
- 39 LIRA-CANTU, M.; GOMEZ-ROMERO, P. Synthesis and characterization of intercalate phases in the organic-inorganic polyaniline/V₂O₅ system. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 147, n. 2, p. 601-608, Nov 1 1999.
- 40 SALETA, M. E. et al. Iron oxide nanoparticles and VO(x)/Hexadecylamine nanotubes composite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, n. 14, p. E268-E271, Jul 2008.

- 41 KANG, S. G. et al. Factors affecting the electrochemical performance of organic/V₂O₅ hybrid cathode materials. **Journal of Power Sources**, v. 133, n. 2, p. 263-267, Jun 4 2004.
- 42 BAZITO, F. F. C.; TORRESI, R. M. Cathodes for lithium ion batteries: The benefits of using nanostructured materials. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 4, p. 627-642, Jul-Aug 2006.
- 43 CROGUENNEC, L.; PALACIN, M. R. Recent Achievements on Inorganic Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 9, p. 3140-3156, Mar 11 2015.
- 44 LI, N. C. et al. Rate capabilities of nanostructured LiMn₂O₄ electrodes in aqueous electrolyte. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, n. 6, p. 2044-2049, Jun 2000.
- 45 PATRISSI, C. J.; MARTIN, C. R. Sol-Gel-Based Template Synthesis and Li-Insertion Rate Performance of Nanostructured Vanadium Pentoxide. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, n. 9, p. 3176-3180, 1999.
- 46 MALTA, M.; TORRESI, R. M. Electrochemical and kinetic studies of lithium intercalation in composite nanofibers of vanadium oxide/polyaniline. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 25-26, p. 5009-5014, Sep 5 2005.
- 47 SALETA, M. E. et al. Strong reduction of V(4+) amount in vanadium oxide/hexadecylamine nanotubes by doping with Co(2+) and Ni(2+) ions: Electron paramagnetic resonance and magnetic studies. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 9, May 1 2011.
- 48 TENNE, R.; SEIFERT, G. Recent progress in the study of inorganic nanotubes and fullerene-like structures. **Annual Review of Materials Research**, v. 39, p. 387-413, 2009.
- 49 IIJIMA, S. Carbon nanotubes: past, present, and future. **Physica B-Condensed Matter**, v. 323, n. 1-4, p. 1-5, Oct 2002.

- 50 SATISHKUMAR, B. C. et al. Oxide nanotubes prepared using carbon nanotubes as templates. **Journal of Materials Research**, v. 12, n. 3, p. 604-606, Mar 1997.
- 51 RAO, C. N. R. et al. Nanotubes. **Chemphyschem**, v. 2, n. 2, p. 78-105, Feb 16 2001.
- 52 CAO, G.; LIU, D. Template-based synthesis of nanorod, nanowire, and nanotube arrays. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 136, n. 1-2, p. 45-64, Jan 15 2008.
- 53 CARUSO, R. A.; Antonietti, M. Sol-gel nanocoating: An approach to the preparation of structured materials. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3272-3282, Oct 2001.
- 54 WANG, Y. Q. et al. Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 365, n. 5-6, p. 427-431, Nov 13 2002.
- 55 KRUMEICH, F. et al. Morphology and topochemical reactions of novel vanadium oxide nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 36, p. 8324-8331, Sep 15 1999.
- 56 MUHR, H. J. et al. Vanadium oxide nanotubes - A new flexible vanadate nanophase. **Advanced Materials**, v. 12, n. 3, p. 231-234, Feb 3 2000.
- 57 KRUMEICH, F. et al. The cross-sectional structure of vanadium oxide nanotubes studied by transmission electron microscopy and electron spectroscopic imaging. **Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie**, v. 626, n. 10, p. 2208-2216, Oct 2000.
- 58 SPAHR, M. E. et al. Redox-active nanotubes of vanadium oxide. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 37, n. 9, p. 1263-1265, May 18 1998.
- 59 BIERI, F. et al. The first vanadium oxide nanotubes containing an aromatic amine as template. **Helvetica Chimica Acta**, v. 84, n. 10, p. 3015-3022, 2001.
- 60 SURNEV, S.; RAMSEY, M. G.; NETZER, F. P. Vanadium oxide surface studies. **Progress in Surface Science**, v. 73, n. 4-8, p. 117-165, Nov 2003.

- 61 OUVRARD, G.; GUYOMARD, D. Intercalation chemistry. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v. 1, n. 2, p. 260-267, Apr 1996.
- 62 LIVAGE, J. Hydrothermal Synthesis of Nanostructured Vanadium Oxides. **Materials**, v. 5, p. 605 – 614, 2010.
- 63 MALTA, M. Síntese e Caracterização de Nanotubos de óxido de Vanádio/Polianilina. **Tese de Doutorado**, IQSC/USP, 2004.
- 64 KRUMEICH, F. et al. Vanadium Oxide Nanotubes with Diamine Templates. In: **MRS Proceedings**. Cambridge University Press, 1999. p. 393.
- 65 BOUHAOUSS, A.; ALDEBERT, P. Intercalation of alkylammonium ions and long-chain alkanamines in V_2O_5 gels. **Materials Research Bulletin**, v. 18, n. 10, p. 1247-1256, 1983
- 66 WORLE, M. et al. Flexible V_7O_{16} layers as the common structural element of vanadium oxide nanotubes and a new crystalline vanadate. **Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie**, v. 628, n. 12, p. 2778-2784, Nov 2002.
- 67 REINOSO, J. M. et al. Controlled uptake and release of metal cations by vanadium oxide nanotubes. **Helvetica Chimica Acta**, v. 83, n. 8, p. 1724-1733, 2000
- 68 SALETA, M. E. et al. The local environment of Co^{2+} ions intercalated in vanadium oxide/hexadecylamine nanotubes. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 24, n. 43, Oct 31 2012.
- 69 SERP, P.; CORRIAS, M.; KALCK, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. **Applied Catalysis a-General**, v. 253, n. 2, p. 337-358, Oct 28 2003.
- 70 CAO, G.; WANG, Y. Nanostructures and Nanomaterials-Synthesis, properties and applications. **Word scientific**, 2 ed, p. 596, 2011
- 71 WAGNER, R. S.; ELIS, W. C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. **Appl. Phys. Lett**, v. 4, p. 89–90, 1964.
- 72 WU, Y. Y.; YANG, P. D. Direct observation of vapor-liquid-solid nanowire growth. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 13, p. 3165-3166, Apr 4 2001.

- 73 CHENG, Y. T. et al. Stress-induced growth of bismuth nanowires. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 17, p. 3248-3250, Oct 21 2002.
- 74 LI, A. P. et al. Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 11, p. 6023-6026, Dec 1 1998.
- 75 TONUCCI, R. J. et al. Nanochannel Array glass **Science**, v. 258, n. 5083, p. 783-785, Oct 30 1992.
- 76 PHAM-HUU, C. et al. BETA zeolite nanowire synthesis under non-hydro thermal conditions using carbon nanotubes as template. **Carbon**, v. 42, n. 10, p. 1941-1946, 2004
- 77 PONZIO, E. A.; BENEDETTI, T. M.; TORRESI, R. M. Electrochemical and morphological stabilization of V₂O₅ nanofibers by the addition of polyaniline. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 13, p. 4419-4427, Mar 20 2007.
- 78 LIRA-CANTU, M.; GOMEZ-ROMERO, P. The hybrid polyaniline/V₂O₅ xerogel and its performance as cathode in rechargeable lithium batteries. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 2, n. 2, p. 141-144, Apr 1999.
- 79 NESPER, R.; MUHR, H.-J. Nanotubes – an outstanding set of nano particles?: **Chimia**, v. 5, p. 2571-578, 1998.
- 80 SCOTT, R. W. J.; WILSON, O. M.; CROOKS, R. M. Synthesis, characterization, and applications of dendrimer-encapsulated nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 2, p. 692-704, Jan 20 2005.
- 81 CROOKS, R. M. et al. Dendrimer-encapsulated metals and semiconductors: Synthesis, characterization, and applications. **Dendrimers Iii: Design, Dimension, Function**, v. 212, p. 81-135, 2001
- 82 CROOKS, R. M. et al. Dendrimer-encapsulated nanoparticles: Applications to catalysis. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 220, p. U416-U416, Aug 20 2000.

- 83 NEWMAN, J. D. S.; BLANCHARD, G. J. Formation of gold nanoparticles using amine reducing agents. **Langmuir**, v. 22, n. 13, p. 5882-5887, Jun 20 2006.
- 84 NEWMAN, J. D. S.; BLANCHARD, G. J. Formation and encapsulation of gold nanoparticles using a polymeric amine reducing agent. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 9, n. 5, p. 861-868, Oct 2007.
- 85 XU, Q. et al. The preparation of polyaniline/gold nanocomposites by self-assembly and their electrochemical applications. **Reactive & Functional Polymers**, v. 70, n. 9, p. 663-668, Sep 2010.
- 86 WANG, A.-J. et al. In-situ decorated gold nanoparticles on polyaniline with enhanced electrocatalysis toward dopamine. **Microchimica Acta**, v. 171, n. 3-4, p. 431-436, Dec 2010.
- 87 MALLICK, K.; WITCOMB, M.; SCURRELL, M. Fabrication of a nanostructured gold-polymer composite material. **European Physical Journal E**, v. 20, n. 3, p. 347-353, Jul 2006.
- 88 XIA, H. S.; WANG, Q. Ultrasonic irradiation: A novel approach to prepare conductive polyaniline/nanocrystalline titanium oxide composites. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 5, p. 2158-2165, May 2002.
- 89 KORN, M. et al. Reagent generation assisted by ultrasonic irradiation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 254-258, Mar-Apr 2003.
- 90 SUSLICK, K. S.; PRICE, G. J. Applications of ultrasound to materials chemistry. **Annual Review of Materials Science**, v. 29, p. 295-326, 1999.
- 91 BANG, J. H.; SUSLICK, K. S. Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials. **Advanced Materials**, v. 22, n. 10, p. 1039-1059, Mar 12 2010.
- 92 SUSLICK, K. S. Mechanochemistry and sonochemistry: concluding remarks. **Faraday Discussions**, v. 170, p. 411-422, 2014.
- 93 LEIGHTON, T. G. What is ultrasound. **Progress in Biophysics and Molecular Biology**. v. 93, p. 3-83, 2007.

- 94 MASON, T. J.; LORIMER, J. P. Applied sonochemistry. The uses of power ultrasound in chemistry and processing, p. 303, **Wiley-VCH**, 2002.
- 95 WANG, J. Z. et al. Preparation of nanocomposite of polyaniline and gamma-zirconium phosphate (gamma-ZrP) by power ultrasonic irradiation. **Materials Research Bulletin**, v. 38, n. 8, p. 1301-1308, Jul 14 2003.
- 96 VINODGOPAL, K. et. al. Sonolytic design of graphene- Au nanocomposites. simultaneous and sequential reduction of graphene oxide and Au (III). **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, p. 1987-1993, 2010.
- 97 SCOTT, R. W. J.; WILSON, O. M.; CROOKS, R. M. Titania-Supported Au and Pd Composites Synthesized from Dendrimer-Encapsulated Metal **Nanoparticle. Chemistry of Materials**, v. 16, n. 26, p. 5682-5688, 2004.
- 98 CHEN, W. et al. FTIR study of vanadium oxide nanotubes from lamellar structure. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 7, p. 2625-2627, Apr 1 2004.
- 99 ABELLO, L. et al. Structural study of gels of V₂O₅ - Vibrational-Spectra of xerogels. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 56, n. 3, p. 379-389, 1985.
- 100 SURCA, A. et al. Ex situ and in situ infrared spectroelectrochemical investigations of V₂O₅ crystalline films. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, n. 1, p. 232-242, Jan 1999.
- 101 DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; G., M. Microscopia Eletrônica de Varredura, Aplicações e Preparação de Amostras. Porto Alegre: **EDIPUCRS**, p.58, 2007.
- 102 FRIEL, J. J. X ray and image analysis in electron microscopy. **Princeton Gamma Tech (PGT)**, p.97, 1995.
- 103 GRAF, N. et al. XPS and NEXAFS studies of aliphatic and aromatic amine species on functionalized surfaces. **Surface Science**, v. 603, n. 18, p. 2849-2860, Sep 15 2009.
- 104 LIU, A. et al. Vanadium-oxide nanotubes: Synthesis and template-related electrochemical properties. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 7, p. 1766-1771, Jul 2007.

- 105 SILVERSMIT, G. et al. Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V^{5+} to V^{0+}). **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 135, n. 2-3, p. 167-175, Apr 2004.
- 106 NORDLINDER, S. et al. Redox Behavior of vanadium oxide nanotubes as studied by X-ray photoelectron spectroscopy and soft X-ray absorption spectroscopy. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 16, p. 3227-3232, Aug 12 2003.
- 107 PANDE, S.; Crooks, R. M. Analysis of Poly(amidoamine) Dendrimer Structure by UV-Vis Spectroscopy. **Langmuir**, v. 27, n. 15, p. 9609-9613, Aug 2 2011.
- 108 CHEN, W. et al. Synthesis of vanadium oxide nanotubes from V₂O₅ sols, *Materials letters*, v. 58, p. 2275–2278, 2004.
- 109 IRAIS, L.; ROBLES, V.; CAMPERO, A. A Novel Approach to Vanadium Oxide Nanotubes by Oxidation of V^{4+} species. **The journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 19930–19933, 2008.
- 110 ABELLO, L. et al. Vibrational-spectra and valence force-field of crystalline V₂O₅ **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 39, n. 7, p. 641-651, 1983
- 111 SHOUJI, E.; BUTTRY, D. A. New organic-inorganic nanocomposite materials for energy storage applications. **Langmuir**, v. 15, n. 3, p. 669-673, Feb 2 1999.
- 112 GOMEZ-ROMERO, P. Hybrid organic-inorganic materials - In search of synergic activity. **Advanced Materials**, v. 13, n. 3, p. 163-174, Feb 5 2001.
- 113 CHANNU, V. S. R. et al. Reduction of V^{4+} from V^{5+} using polymer as a surfactant for electrochemical applications. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 5, n. 5, p. 605-614, May 2010.
- 114 SANCHES, E. A. et al. Structural characterization of Chloride Salt of conducting polyaniline obtained by XRD, SAXD, SAXS and SEM. **Journal of Molecular Structure**, v. 1036, p. 121-126, Mar 27 2013.
- 115 LI, L.; YAN, Z. F. Synthesis and characterization of intercalated mesostructured PANI/V₂O₅. **Nanoporous Materials Iv**, v. 156, p. 523-528, 2005

- 116 WU, C. G. et al. 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**, v. 8, n. 8, p. 1992-2004, Aug 1996.
- 117 LIRA-CANTU, M.; GOMEZ-ROMERO, P. The organic-inorganic polyaniline/V₂O₅ system - Application as a high-capacity hybrid cathode for rechargeable lithium batteries. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, n. 6, p. 2029-2033, Jun 1999.
- 118 DE, S.; DEY, A.; DE, S. K. Charge transport mechanism of vanadium pentoxide xerogel-polyaniline nanocomposite. **European Physical Journal B**, v. 46, n. 3, p. 355-361, Aug 2005.
- 119 ZHANG, X. L.; FRECH, R. Vibrational spectroscopic study of lithium vanadium pentoxides. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 3, p. 475-482, 1997.
- 120 LI, L.; YAN, Z. Synthesis and Characterization of Self-Assembled V₂O₅ Messtructures Intercalated by Polyaniline. **J. of The Electrochemical Society**, v. 146, p. 2029-2033, 1999.
- 121 TRCHOVA, M.; SEDENKOVA, I.; STEJSKAL, J. In-situ polymerized polyaniline films 6. FTIR spectroscopic study of aniline polymerization. **Synthetic Metals**, v. 154, n. 1-3, p. 1-4, Sep 22 2005.
- 122 LIVAGE, J. Optical and electrical properties of vanadium oxides synthesized from alkoxides. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 192, p. 391-403, Sep 1999.
- 123 SOMANI, P. R.; MARIMUTHU, R.; MANDALE, A. B. Synthesis, characterization and charge transport mechanism in conducting polyaniline/V₂O₅ composites. **Polymer**, v. 42, n. 7, p. 2991-3001, Mar 2001.
- 124 MENDIALDUA, J.; CASANOVA, R.; BARBAUX, Y. XPS studies of V₂O₅, V₆O₁₃, VO₂ and V₂O₃. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 71, n. 3, p. 249-261, Apr 26 1995.

- 125 FIELD, M. N.; PARKIN, I. P. Atmospheric pressure chemical vapour deposition of vanadium(v) oxide films on glass substrates from reactions of VOCl(3) and VCl(4) with water. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 8, p. 1863-1866, 2000.
- 126 CHEN, Q. et al. Observation of Oxygen Vacancy Filling under Water Vapor in Ceramic Proton Conductors in Situ with Ambient Pressure XPS. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 23, p. 4690-4696, Dec 10 2013.
- 127 YUN, S.-M. et al. An XPS Study of Oxyfluorinated Multiwalled Carbon Nano Tubes. **Carbon Letters**, v. 8, n. 4, p. 292-298, 2007.
- 128 LIVAGE, J. Hydrothermal Synthesis of Nanostructured Vanadium Oxides. **Materials**. v.3, p. 4175-4195, 2010.
- 129 SAPURINA, Y. I.; SHISHOV, M. A. Oxidative Polymerization of Aniline: Molecular Synthesis of Polyaniline and the Formation of Supramolecular Structures. **Intec**, cap. 9, 2012.
- 130 SUN, Z. et. at. Chemical polymerization of aniline with hydrogen peroxide as oxidant. **Synthetic metals**. 84: 99-100 p. 1997.
- 131 LIVAGE, J. Vanadium Pentoxide Gels. **Chemistry of Materials**, v. 3, p. 578-593, 1991.
- 132 GOSPODINOVA, N.; TERLERMEZYAN, L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: Polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 8, p. 1443-1484, 1998
- 133 CHOUDHARY, M. et al. Polymerization Assisted Reduction Reaction: A Sequential Electron-Proton Transfer Reaction Catalyzed by Gold Nanoparticle. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 44, p. 23009-23016, Nov 7 2013.
- 135 MANUAL DO PROGRAMA X POWDER 12 , Disponível em <<http://www.xpowder.com/download/xpowder.pdf>> acesso no dia 20 de Junho de 2015

9.0 APÊNDICE

9.1 Cálculo estimado da potência dissipada em 50 mL utilizando ultrassom de baixa frequência.

A potência dissipada foi calculada a partir da equação (Eq.1):

$$(Eq.1) \quad P_{diss} = (dT/dt)_{t=0} \times M_{H_2O} \times C_{H_2O}$$

Onde:

P_{diss} = potencia dissipada

M_{H_2O} = Massa de água

C_{H_2O} = Capacidade calorífica da água a pressão ou a volume constante

Normalmente para gases C_p (Capacidade calorífica a volume constante) > C_v (Capacidade calorífica a volume constante), porém, como o volume de um líquido ou sólido não varia muito com a temperatura, para a maioria dos propósitos C_p são idênticos ao C_v .

$$C_{H_2O} = 4,18 \text{ J K}^{-1}$$

Para investigar a variação de temperatura em função do tempo foi utilizado um multímetro do tipo Data Holder Hfe Digital Minipa Et-2042 com um sensor Termopar imerso na água durante o processo de sonicação. Os resultados de **Temperatura x tempo**, encontrados neste experimento, estão expostos na **Figura 67**

de forma que para encontrar os valores de $(dT/dt)_{t=0}$ foram escolhidos pontos no gráfico que apresentam menor coeficiente de correlação.

Assim:

$$d_{\text{H}_2\text{O à } 32^\circ\text{C}} = 0,99503 \text{ g / mL} \quad \rightarrow \quad d_{\text{média}} = \frac{d_{\text{H}_2\text{O à } 32^\circ\text{C}} + d_{\text{H}_2\text{O à } 36^\circ\text{C}}}{2}$$
$$d_{\text{H}_2\text{O à } 32^\circ\text{C}} = 0,99368 \text{ g / mL}$$

$$d_{\text{média}} = 0,99435 \text{ g / mL}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = d_{\text{média}} \times V_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\Delta T = T_f - T_i$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,99435 \text{ g / mL} \times 50 \text{ mL}$$

$$\Delta T = 36 - 32$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 49,7179 \text{ g}$$

$$\Delta T = 4^\circ\text{C}$$

$$(dT/dt)_{t=0} = 4 / (60 - 20)$$

$$(dT/dt)_{t=0} = 0,10$$

$$P_{\text{diss}} = (dT/dt)_{t=0} \times M_{\text{H}_2\text{O}} \times C_p$$

$$P_{\text{diss}} = 0,10 \times 49,7179 \times 4,18$$

$$P_{\text{diss}} = 20,78208 \text{ W}$$

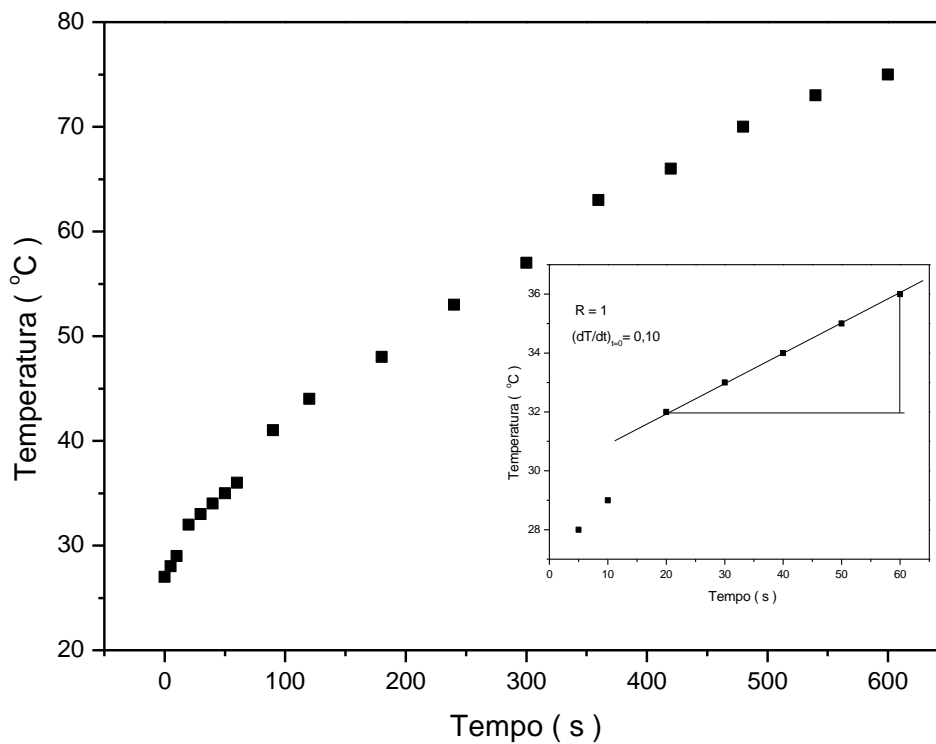


Figura 55 variação da temperatura em função do tempo causado por ultrassom de baixa frequência

9.2 Cálculo do tamanho médio das partículas dos materiais a partir da equação de Scherrer

Os cálculos do tamanho médio foram realizados a partir da equação de Scherrer expressa como mostra a Eq 2, utilizando o programa X powder 12 (versão 2012.02.01/04/22).

(Eq 2)

$$\text{Tamanho } (\mu\text{m}) = K \lambda(\text{\AA}) / (10B_{\text{tamanho}} \cdot \cos\theta)$$

De acordo as especificações desse programa¹³⁵ o **Tamanho médio das partículas** é frequentemente expresso em nanômetros (nm), dessa forma, utiliza-se 10 no denominador da Eq. 2. O λ (Å), refere-se ao comprimento de onda da radiação monocromática utilizada, cujo valor foi de 1.5406 cm⁻¹.

O **K** é uma constante experimental com valores iguais a $08 > K > 1.1$. Assim opcionalmente o X powder 12 utiliza $K = 1$.

Por fim, o **B_{tamanho}** refere-se à largura máxima a meia altura da reflexão, onde o valor é calculado automaticamente pelo X powder, sendo indicado em inglês como “Full width at half maximum” (FWHM) radianos.

Assim os valores da largura máxima a meia altura, representados por FWHM e sua forma integrada, referentes das amostras analisadas nesta tese, podem ser visualizados respectivamente nas **Figuras 56, 57 e 58**,

De acordo com as especificações do X powder¹²¹³⁵ o uso de radiação estritamente monocromática permite tratamentos muito simples, de modo que quando os perfis são ajustados para funções de Cauchy, torna-se possível relacionar a reflexão da largura máxima a meia referente a amostra (**B_{amostra}**) com a reflexão da largura máxima a meia altura que relaciona o tamanho (**B_{tamanho}**), como mostrado abaixo:

$$\mathbf{B}_{total} = \mathbf{B}_{Instr} + \mathbf{B}_{amostra} = \mathbf{B}_{Instr} + \mathbf{B}_{tamanho} + \mathbf{B}_{distorções}$$

Se o perfil da função é uma gaussiana a expressão passa a ser relacionada como:

$$\mathbf{B}_{total}^2 = \mathbf{B}_{Instr}^2 + \mathbf{B}_{amostra}^2 = \mathbf{B}_{Instr}^2 + \mathbf{B}_{tamanho}^2 + \mathbf{B}_{distorções}^2$$

Contudo, a análise dessa função usando o X Powder utiliza parâmetros de refinamento, a exemplo de γ que é um componente da função gaussiana, calculado automaticamente pelo programa, fazendo com que a expressão seja representada por:

$$\mathbf{B}_{total}^{(1+\gamma)} = \mathbf{B}_{Instr}^{(1+\gamma)} + \mathbf{B}_{amostra}^{(1+\gamma)} = \mathbf{B}_{Instr}^{(1+\gamma)} + \mathbf{B}_{tamanho}^{(1+\gamma)} + \mathbf{B}_{distorções}^{(1+\gamma)}$$

Como o X powder tem uma função experimental conhecida (ou seja, $B^{(1+\gamma)}_{Instr}$) e a base de cálculos parte estritamente de $\theta = 0$ (onde $B^{(1+\gamma)}_{distorções} = 0$), a expressão pode ser representada da seguinte forma:

$$B^{(1+\gamma)}_{amostra} = B^{(1+\gamma)}_{total} - \cancel{B^{(1+\gamma)}_{Instr}} = B^{(1+\gamma)}_{tamanho} + \cancel{B^{(1+\gamma)}_{Instr}} + B^{(1+\gamma)}_{distorções}$$

Logo a reflexão da função de distribuição da amostra é aproximadamente igual a reflexão da função de distribuição que relaciona o tamanho

$B^{(1+\gamma)}_{amostra}$ aproximadamente igual $B^{(1+\gamma)}_{tamanho}$

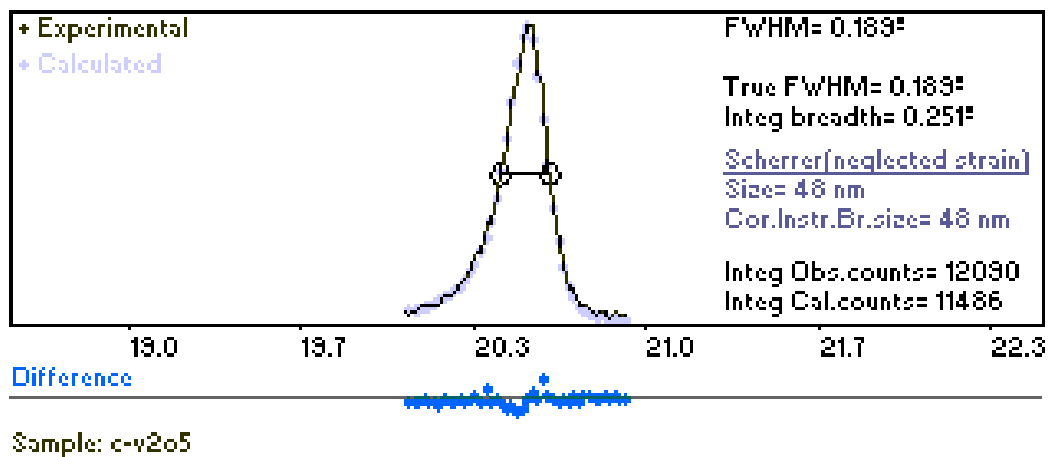


Figura 56 X-Powder: Estimativa do tamanho de partículas referentes ao c-V₂O₅

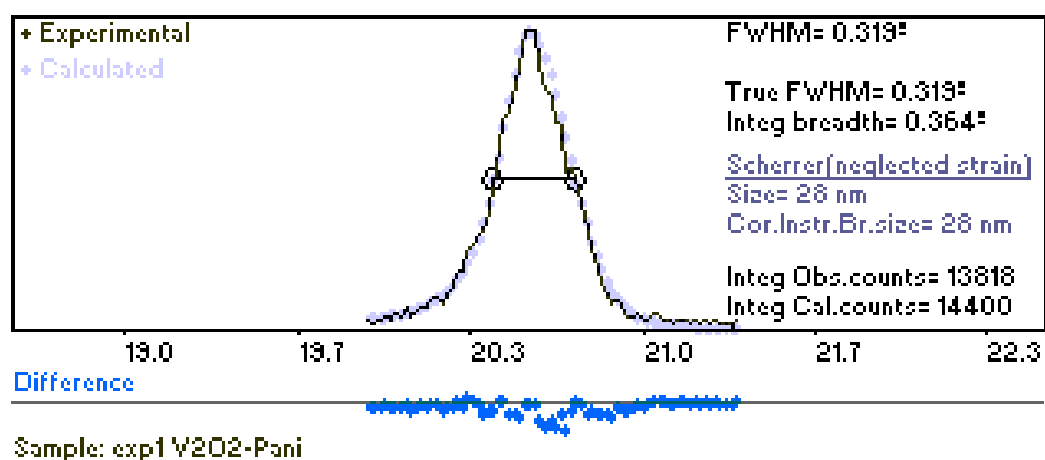


Figura 57 X-Powder: Estimativa do tamanho de partículas referentes ao óxido de vanádio do teste Controle 1

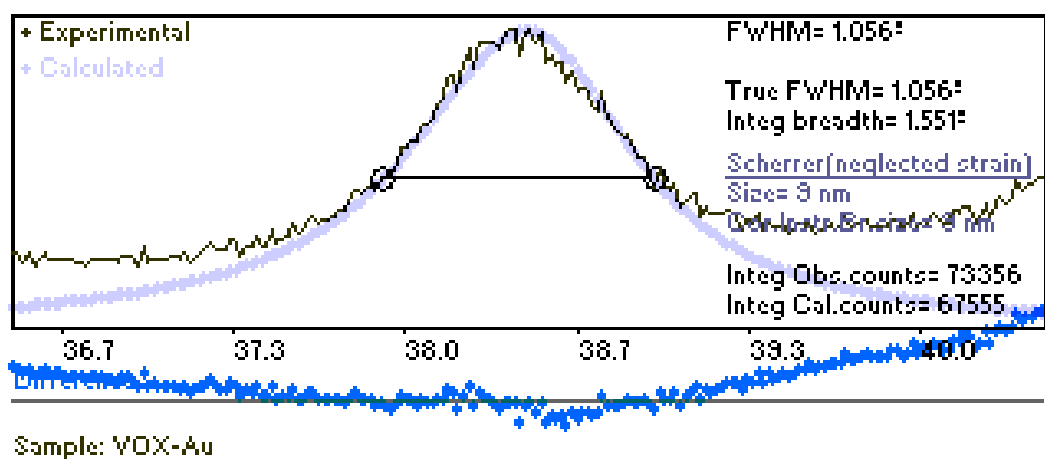


Figura 58 X-Powder: Estimativa do tamanho de partículas referentes às nanopartículas de ouro presentes nos NFs-VOx/Pani

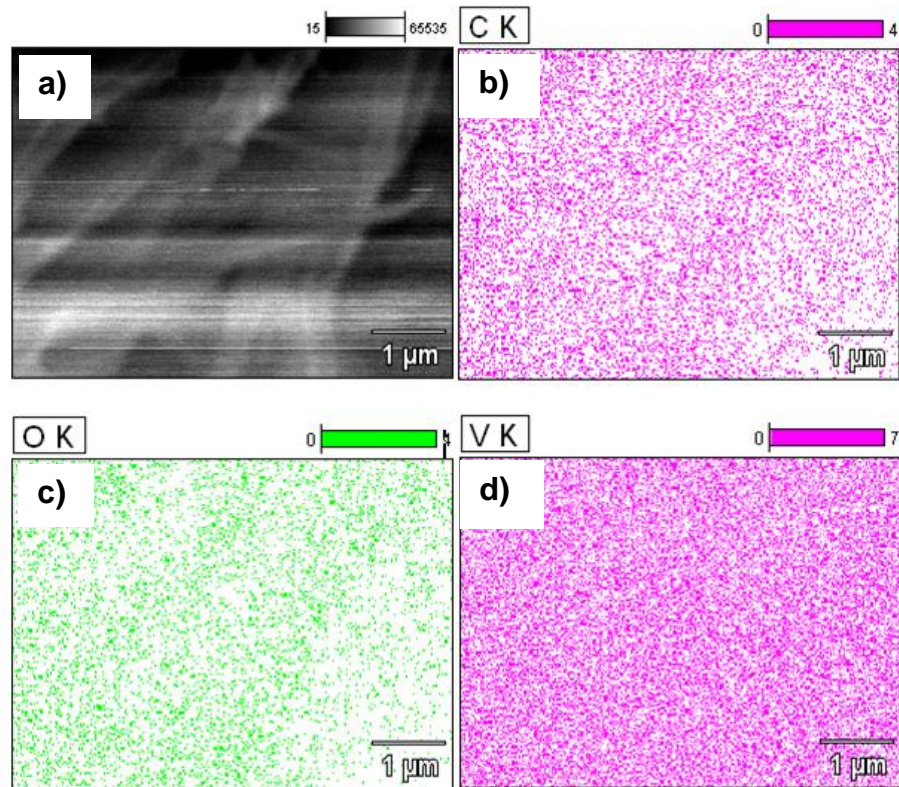


Figura 59 Mapa elemental dos NT-VO_x-Dodecilamina obtido por Microscopia Eletrônica de Varredura em modo de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) a) imagem da superfície a ser analisada b) mapa elemental do C (K) c) mapa elemental do O (K) d) mapa elemental de V (K)

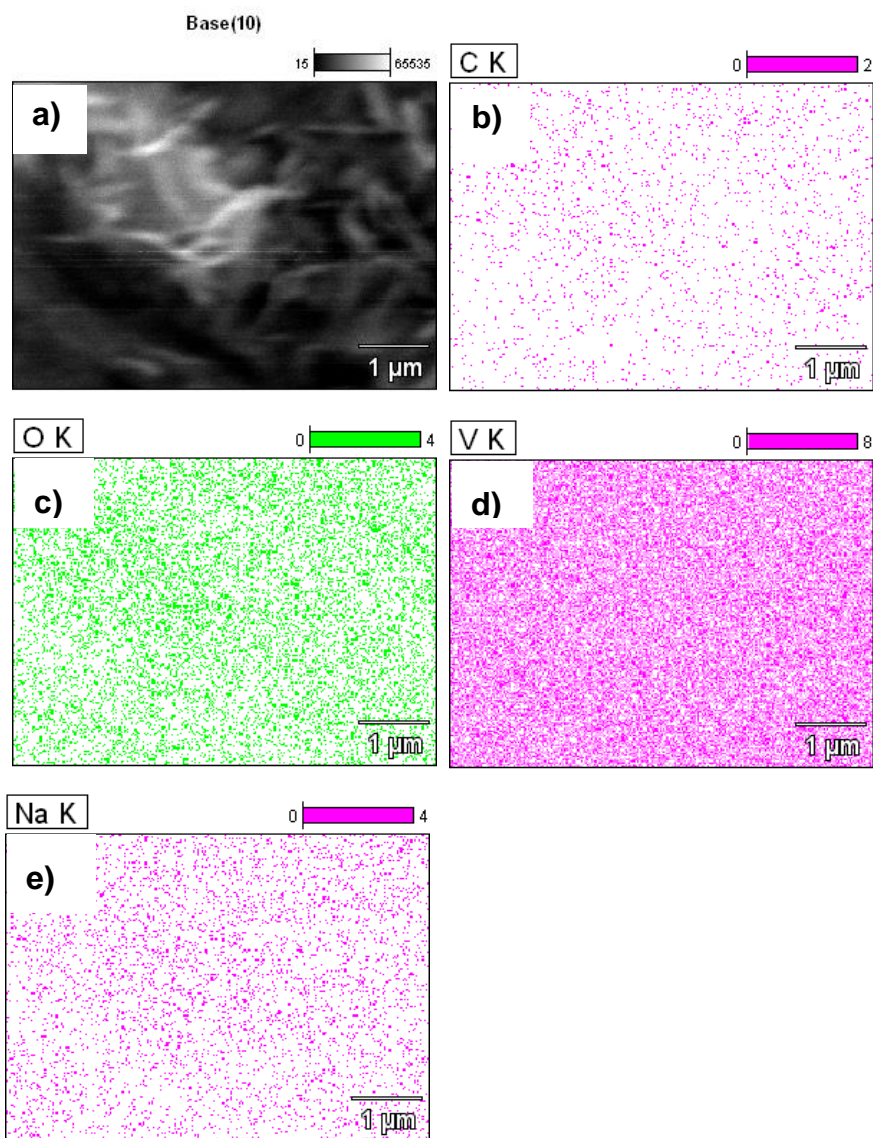


Figura 60 Mapa elemental dos NT-VO_x-Na⁺ obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura em modo de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) a) imagem da superfície a ser analisada b) mapa elemental do C (K) c) mapa elemental do O (K) d) mapa elemental de V (K) e) mapa elemental do Na (K)

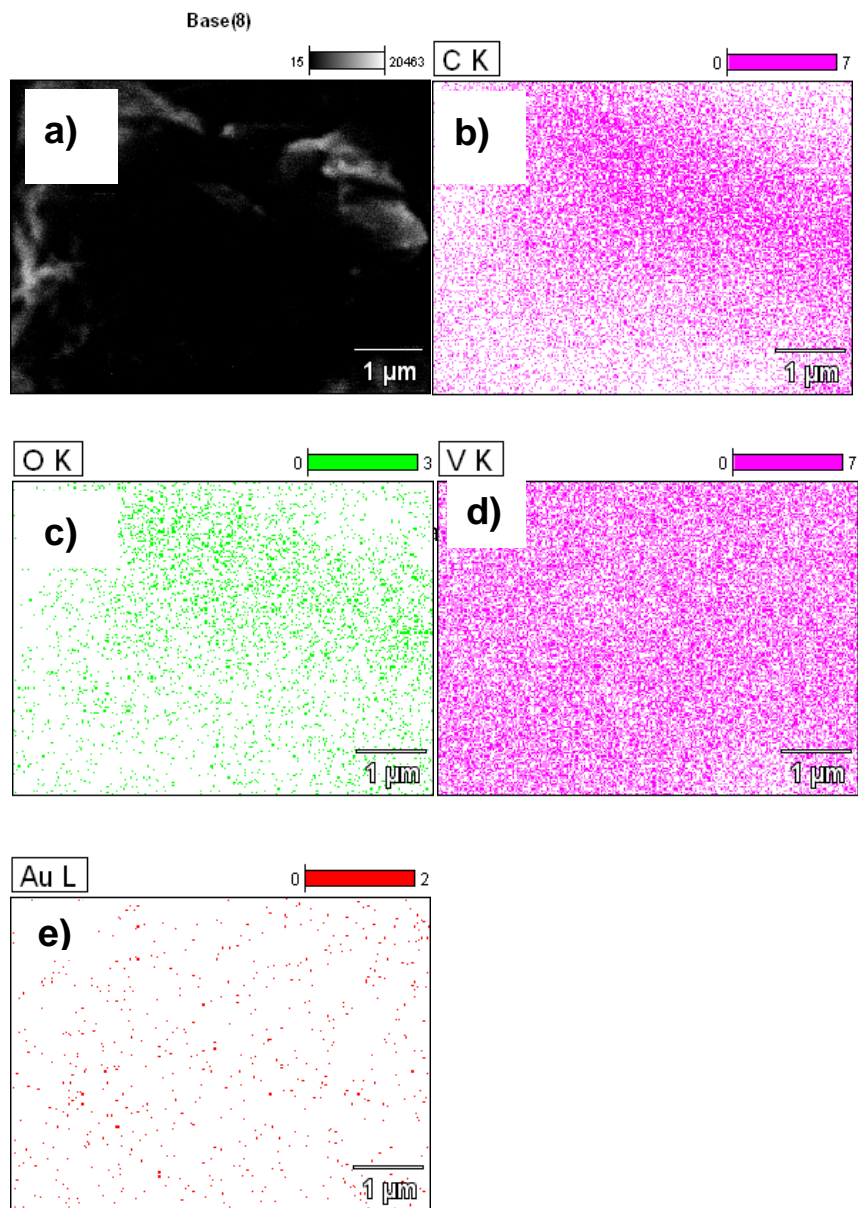


Figura 61: Mapa elemental dos NTs-VO_x-DEN-(Au⁰) obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura em modo EDS a) imagem da superfície a ser analisada b) mapa elemental do C (K) c) mapa elemental do O (K) d) mapa elemental de V (K) e) mapa elemental do Au⁰ (K)

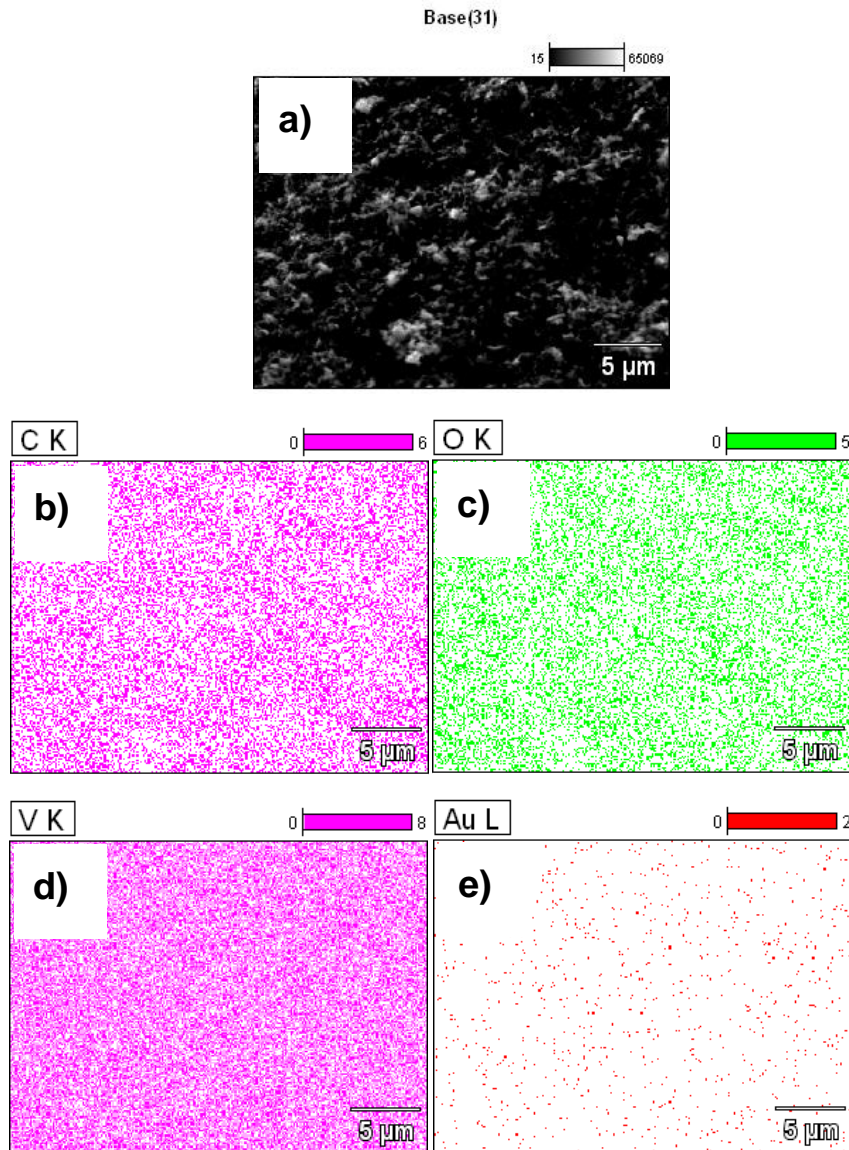


Figura 62 Mapa elementar dos NT-VOx-Dodecilamina obtido por Microscopia Eletrônica de Varredura em modo de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) a) imagem da superfície a ser analisada b) mapa elementar do C (K) c) mapa elementar do O (K) d) mapa elementar de V (K) e) mapa elementar de Au (L)

10.0 ANEXO

Tabela 19 Ficha cristalográfica do óxido de vanádio cristalino (c-V₂O₅)

