



UNIVERSIDADE FEDERAL DE
PERNAMBUCO

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA
NATUREZA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

Programa de Pós-graduação em Química

Dissertação de Mestrado

**Materiais híbridos de polifosfatos: fotoquímica, caracterização
(di)elétrica e sua utilização em capacitores eletroquímicos.**

RODRIGO JOSÉ DE OLIVEIRA

RECIFE

2008

RODRIGO JOSÉ DE OLIVEIRA

Materiais híbridos de polifosfatos: fotoquímica, caracterização (di)elétrica e sua utilização em capacitores eletroquímicos.

Dissertação apresentada ao Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. André Galembeck

RECIFE

2008

Oliveira, Rodrigo José de

Materiais híbridos de polifosfatos: fotoquímica, caracterização (di)elétrica e sua utilização em capacitores eletroquímicos / Rodrigo José de Oliveira. - Recife : O Autor, 2008.

xv 121folhas : il., fig., tab.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2008.

Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica. 2. Rodamina. 3. Polímeros condutores. 4. Relaxação dielétrica. 5. Capacitores eletroquímicos. I. Título.

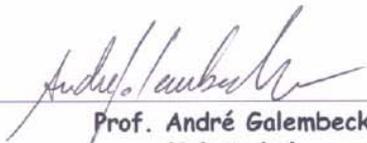
546

CDD (22.ed.)

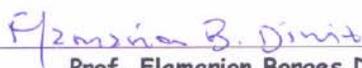
FQ2008-024

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovada:



Prof. André Galembeck
(Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Flamarion Borges Diniz
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Roberto Mendonça Faria
Instituto de Física de São Carlos
Universidade de São Paulo

"Materiais Híbridos de Polifosfatos: Fotoquímica, Caracterização (di)Elétrica e sua Utilização em Capacitores Eletroquímicos".

por

Rodrigo Jose de Oliveira

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
04 de julho de 2008

*Para meus pais,
por tudo que por mim fizeram,
e tudo que gostariam de ter feito...*

Na verdade, há minas donde se extrai a prata, e também lugar onde se refina o ouro: O ferro tira-se da terra, e da pedra se funde o cobre. Os homens põem termo às trevas, e até os últimos confins exploram as pedras na escuridão e nas trevas mais densas. Abrem um poço de mina longe do lugar onde habitam; são esquecidos pelos viajantes, ficando pendentes longe dos homens, e oscilam de um lado para o outro. Quanto à terra, dela procede o pão, mas por baixo é revolvida como por fogo. As suas pedras são o lugar de safiras, e têm pó de ouro. A ave de rapina não conhece essa vereda, e não a viram os olhos do falcão. Nunca a pisaram feras altivas, nem o feroz leão passou por ela. O homem estende a mão contra a pederneira, e revolve os montes desde as suas raízes. Corta canais nas pedras, e os seus olhos descobrem todas as coisas preciosas. Ele tapa os veios d'água para que não gotejem; e tira para a luz o que estava escondido. Mas onde se achará a sabedoria? E onde está o lugar do entendimento? O homem não lhe conhece o caminho; nem se acha ela na terra dos viventes. O abismo diz: Não está em mim; e o mar diz: Ela não está comigo. Não pode ser comprada com ouro fino, nem a peso de prata se trocará. Nem se pode avaliar em ouro fino de Ofir, nem em pedras preciosas de berilo, ou safira. Com ela não se pode comparar o ouro ou o vidro; nem se trocara por jóias de ouro fino. Não se fará menção de coral nem de cristal; porque a aquisição da sabedoria é melhor que a das pérolas. Não se lhe igualará o topázio da Etiópia, nem se pode comprar por ouro puro. Donde, pois, vem a sabedoria? Onde está o lugar do entendimento? Está encoberta aos olhos de todo vivente, e oculta às aves do céu. O Abadom e a morte dizem: Ouvimos com os nossos ouvidos um rumor dela. Deus entende o seu caminho, e ele sabe o seu lugar. Porque Ele perscruta até as extremidades da terra, sim, Ele vê tudo o que há debaixo do céu. Quando regulou o peso do vento, e fixou a medida das águas; quando prescreveu leis para a chuva e caminho para o relâmpago dos trovões; então viu a sabedoria e a manifestou; estabeleceu-a, e também a esquadrinhou. E disse ao homem: Eis que o temor do Senhor é a sabedoria, e o apartar-se do mal é o entendimento.

Livro de Jó, Capítulo 28.

2000 a.C.

*“Nóis enverga mais num quebra,
nóis chacoalha e num derrama,
nóis balança mais num cai...”*

AGRADECIMENTOS

- ✓ Aquele que É.
- ✓ Ao Prof^o Dr. André Galembeck, orientador.
- ✓ Ao Prof. Dr. Walter Azevedo.
- ✓ Ao Prof. Dr. Marcelo Navarro.
- ✓ Ao Prof. Dr. Severino Jr.
- ✓ Ao Dr. Wagner Faustino.
- ✓ Ao Dep. de Física, na pessoa de Virgínia.
- ✓ Aos colegas da minha graduação e pós-graduação.
- ✓ Aos colegas do CHICO e do Lab. Química do Estado Sólido: Euzébio, Débora, Marcos, Fernanda, Fred, Rodolfo, Sidicléia, Gemima, Josivandro, Paulo e Ingrid; Ana Cláudia, Robson e Daniel.
- ✓ Aos colegas do LESO, com maior estima a Rogério.
- ✓ Ao Prof. Dr. Petrus D'Amorim e Ricardo, do GrandFoton.
- ✓ Às Prof.^a Ivani e Simone, coordenadoras da graduação no período em que trabalhei como Professor substituto.
- ✓ Aos meus familiares.
- ✓ Aos funcionários da Central Analítica.
- ✓ Ao CNPq pelo financiamento.
- ✓ À FACEPE/CAPES pela bolsa.

RESUMO

de Oliveira, R. J. **Materiais híbridos de polifosfatos: fotoquímica, caracterização (di)elétrica e sua utilização em capacitores eletroquímicos.** 2008. 135 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 04 de Julho de 2008.

A sinergia entre as propriedades de uma substância orgânica e outra inorgânica pode ser obtida em um único material através do processo sol-gel. O processamento a baixas temperaturas permite a incorporação de substâncias orgânicas em matrizes inorgânicas. Estes materiais híbridos podem possuir interação covalente entre o convidado e o hospedeiro (Classe 2) ou uma interação fraca do tipo eletrostática, van der Waals ou ligações de hidrogênio (Classe 1). Tais materiais apresentam propriedades únicas, compreendendo, por exemplo, a resistência mecânica da matriz inorgânica e a fotoluminescência do corante orgânico. Neste espírito, buscou-se, neste trabalho de dissertação, desenvolver, caracterizar e aplicar materiais híbridos com propriedades de luminescência, condução elétrica e capacitância, onde a matriz inorgânica reside em um gel de polifosfato. O primeiro sistema obtido consistiu de um material híbrido onde o convidado orgânico foi a molécula de rodamina B. Tal molécula sofreu uma lenta fotodecomposição sob irradiação no visível gerando um material com forte luminescência no verde. Testes de ordem química forneceram subsídios para se concluir que houve N-desetilação no corante por ação de radicais oxigenados foto-produzidos. Desta forma, a matriz de polifosfato foi utilizada para obtenção de materiais híbridos com propriedades elétricas a partir de reações fotoquímicas. Híbridos com polianilina e polipirrol foram obtidos. O polipirrol foi sintetizado por via química oxidativa, utilizando-se uma matriz oxidante de polifosfato de ferro, enquanto a PANi foi obtida fotoquimicamente, através da utilização de radiação UV e gama. Todos os polímeros foram obtidos na forma condutora, caracterizada por espectroscopia de absorção UV-Vis-NIR. Medidas de cronoamperometria mostraram que uma maior dose de pirrol e de radiação, no caso da anilina, levou a uma maior contribuição eletrônica à condutividade do material. Uma forte polarização de cargas espaciais foi observada em todos os materiais, reflexo da alta força iônica da matriz de polifosfato. Enquanto houve uma diminuição da condutividade iônica nos compósitos de pirrol, provavelmente devido à perda de água da matriz, um ganho na condutividade protônica foi observado nos híbridos de polianilina, que mantiveram o caráter de gel. Observou-se, através de gráficos *master* da condutividade imaginária, que os híbridos obtidos por irradiação UV tinham o mecanismo de condução afetado pela síntese, enquanto para todos os híbridos obtidos por irradiação gama não houve modificação no mecanismo de condução, provavelmente devido ao fato de que no primeiro caso há a formação concomitante do gel e do polímero, enquanto no segundo há a polimerização da PANi após a formação do gel. Pela incorporação de carbono grafite em uma matriz de polifosfato de alumínio e ferro, foi obtido um material que atuou como eletrodo para um capacitor eletroquímico. Tal dispositivo apresentou menor capacitância volumétrica em relação a um mesmo compósito acrescido de polianilina polimerizada na matriz inorgânica. Isto se deve à pseudocapacitância oriunda dos processos redox da polianilina.

Palavras-chave: rodamina, polímeros condutores, fotoquímica, relaxação dielétrica, capacitores eletroquímicos.

ABSTRACT

de Oliveira, R. J. **Polyphosphate hybrid materials: photochemistry, (di)electric characterization and its application in electrochemical capacitors.** 2008. 135 p. Dissertation (Master of Science) - Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 04 de Julho de 2008.

The synergy between the properties of two substances, an organic and another inorganic, can be obtained in a single material by the sol-gel process. The low temperature processing allow the incorporation of organic substances in inorganic matrices. These hybrid materials can have covalent interactions between host and guest (C1), or weak interactions, like van der Waals, hydrogen bonds and electrostatics. These materials present single properties, like mechanical resistance of the inorganic matrix and photoluminescence of the organic phase. In this spirit, the goal of this dissertation was to develop, characterize and apply hybrid materials with luminescence, conductivity and capacitance, where the inorganic matrix resides in the polyphosphate gel. The first system obtained consisted of a hybrid material where the organic molecule was rhodamine B. Such molecule experienced a slow photodegradation under visible light, resulting in a material with strong green luminescence. Chemical tests provided sufficient information to conclude that the dye undergoes N-deethylation by oxygenated radicals photo-produced. In this way, the polyphosphate matrix was utilized to obtain hybrid materials with electrical properties by photochemical method. Hybrids with polyaniline and polypyrrole were obtained. The polypyrrole was synthesized by chemical way, using an oxidizing matrix of ferric polyphosphate, while the polyaniline was photochemically prepared by UV and gamma radiation. All the polymers were in the conducting form, according UV-Vis-NIR absorption spectroscopy. Chronoamperometric measurements showed that more pyrrole and radiation, in the aniline case, imply in a major electronic conductivity in the final material. Strong space charge polarization was observed in all materials, result of the high ionic strength of the polyphosphate matrix. While the ionic conductivity diminished in the polypyrrole composites, probably due to the water loss, a gain in the protonic conductivity was observed on the polyaniline hybrids. By graphite incorporation on the aluminum and iron polyphosphate matrix, was obtained a material that acted as electrode for electrochemical capacitor. Such device presented lower volumetric capacitance with relation to the same composite, but added of polyaniline polymerized inside the inorganic matrix. It's due to the pseudocapacitance of the polyaniline redox processes.

Keywords: rhodamine, conducting polymers, photochemistry, dielectric relaxation, electrochemical capacitors.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	O processo sol-gel e materiais luminescentes	1
1.2	Polímeros condutores	6
1.2.1	Tipos de polímeros condutores	7
1.2.1.1	Polímeros semi-condutores (PSC)	7
1.2.2	Polipirrol (PPy).....	8
1.2.2.1	Síntese química.....	8
1.2.2.2	Síntese eletroquímica.....	10
1.2.2.3	Síntese fotoquímica	11
1.2.3	Polianilina (PAni).....	11
1.2.3.1	Síntese química.....	13
1.2.3.2	Síntese eletroquímica.....	13
1.2.3.3	Síntese fotoquímica	14
1.2.4	Transporte de carga em polímeros condutores	15
1.3	Capacitores eletroquímicos.....	17
1.3.1	Capacitores de dupla camada.....	19
1.3.2	Pseudocapacitores.....	19
1.3.3	Capacitores híbridos	20
1.4	Espectroscopia de relaxação dielétrica	21
1.4.1	Relaxação dielétrica.....	21
1.4.2	Permissividade absoluta	23
1.4.3	Permissividade relativa.....	24
1.4.4	Permissividade relativa complexa	24
1.4.5	Condutividade (di)elétrica	25
1.4.6	Formalismos de impedância e módulo elétrico	25
1.4.7	Interpretando os dados experimentais: Equações de Debye, Cole-Cole, Davidson-Cole e Havriliak-Negami.	28
2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
2.1	Preparação das amostras	34
2.1.1	Material híbrido polifosfato de alumínio/rodamina B	34
2.1.2	Material híbrido polifosfato de ferro/polipirrol por polimerização de vapor químico.....	35
2.1.3	Material híbrido Polifosfato de alumínio/polianilina por radiação UV	36
2.1.4	Sistema híbrido polifosfato de alumínio/polianilina por radiação gama.....	37
2.1.5	Capacitores eletroquímicos.....	37
2.2	Caracterização das amostras e dispositivos.....	38
2.2.1	Espectroscopia de absorção UV-VIS-NIR	38
2.2.2	Espectroscopia de emissão	38
2.2.3	Cronoamperometria e número de transferência	39
2.2.4	Espectroscopia de relaxação dielétrica	40
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
3.1	Sistema híbrido polifosfato de alumínio/rodamina B	41
3.1.1	Testes em soluções aquosas de RB.....	49
3.1.1.1	Presença de O ₂ dissolvido	49
3.1.1.2	Efeito do pH.....	51
3.1.1.3	Presença de um seqüestrador de radicais OH	52
3.1.1.4	Concentração de dihidrogenofosfato	53
3.1.2	Intensidade de luminescência	55
3.2	Sistema híbrido polifosfato de ferro/polipirrol por polimerização de vapor químico.....	61
3.2.1	Espectroscopia de Absorção no UV-VIS-NIR	61

3.2.2	Números de transferência (cronoamperometria)	62
3.2.3	Permissividade dielétrica e condutividade <i>ac</i>	63
3.2.4	Impedância complexa	73
3.3	Material híbrido polifosfato de alumínio/polianilina por radiação UV	80
3.3.1	Espectroscopia de absorção no UV-VIS-NIR.....	80
3.3.2	Números de transferência (cronoamperometria)	81
3.3.3	Permissividade dielétrica e condutividade <i>ac</i>	82
3.3.4	Impedância complexa	91
3.4	Sistema híbrido polifosfato de alumínio/polianilina por radiação gama	97
3.4.1	Absorção UV-VIS	97
3.4.2	Números de transferência (cronoamperometria)	98
3.4.3	Permissividade dielétrica e condutividade <i>ac</i>	98
3.4.4	Impedância complexa	105
3.5	Capacitores eletroquímicos.....	108
4	CONCLUSÕES.....	113
5	PERSPECTIVAS.....	116
6	REFERÊNCIAS	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular da rodamina B na forma de sal de cloreto.	4
Figura 2: Estrutura de Lewis de uma cadeia de polifosfato linear.	5
Figura 3: Esquema representando a formação do gel de AIPP pela associação eletrostática entre os íons alumínio e polifosfato.	5
Figura 4: Representação das estruturas aromática e quinoidal do polipirrol.	8
Figura 5: Esquema da reação de síntese eletroquímica do polipirrol.	10
Figura 6: Estruturas esquemáticas representativas dos estados de oxidação da polianilina.	12
Figura 7: Mecanismo de síntese eletroquímica da polianilina.	14
Figura 8: Pôlaron e bipôlaron no polipirrol.	16
Figura 9: Gráfico de Ragone onde é apresentada a densidade de potência e de energia de dispositivos de armazenamento e conversão de energia.	18
Figura 10: Representação dos processos de carga e descarga em um capacitor eletroquímico de dupla camada. a: capacitor descarregado com íons distribuídos aleatoriamente; b: processo de carga com migração dos íons; c: capacitor carregado com formação da dupla camada elétrica.	18
Figura 11: O espectro dielétrico geral com suas respectivas atribuições. Estão indicados os mecanismos de relaxação e suas respectivas faixas de frequência com o aspecto característico da permissividade real e imaginária de cada mecanismo.	22
Figura 12: Modelo de Debye: dependências de ϵ' e ϵ'' com a frequência e um diagrama de Argand.	29
Figura 13: Parte real de ϵ^* em um dielétrico polar de acordo com a relaxação de Cole-Cole. Valores de α distintos de 0 geram perfis distintos da relaxação de Debye.	30
Figura 14: Plano complexo de ϵ^* de acordo com o modelo de Cole-Davidson. A perda dielétrica é assimétrica e a região de baixa frequência é proporcional a ω . O coeficiente angular da região de baixa frequência depende de β	31
Figura 15: Parte imaginária da permissividade dielétrica de uma membrana de Nafion [®] com 90% de água a 295 K. A linha sólida é o ajuste obtido pela equação de Havriliak-Negami.	32
Figura 16: Esquema de síntese do sistema híbrido AIPP/RB. Pela adição direta dos reagentes obtém-se um gel intumescido que após centrifugação leva ao material luminescente.	35
Figura 17: Imagem do eletrodo Gft em um vidro FTO.	38
Figura 18: Representação da cela utilizada nas medidas de cronoamperometria, consistindo de uma placa vazada de teflon e dois eletrodos de aço inox. O material a ser analisado é inserido no orifício do teflon.	40
Figura 19: Sistema híbrido AIPP/RB recém-formado.	41
Figura 20: (a) Sistema híbrido AIPP/RB após 1 semana (esq), recém-formado (centro) e gel AIPP puro (dir). (b) Luminescência (excitado com laser a 480 nm) do material híbrido envelhecido (esq), recém-formado (centro) e do gel AIPP (dir).	41
Figura 21: Espectro de absorção UV-VIS de uma solução de rodamina B em água e em solução de polifosfato 2 mol/L.	42
Figura 22: Espectros de absorção de RB ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em misturas de água e etanol. Proporção em volume água:etanol: (1) 0:100; (2) 50:50; (3) 80:20; (4) 90:10 e (5) 100:0	43

Figura 23: Espectroscopia de absorção UV-VIS do compósito AlPP/RB sob exposição à luz visível ambiente.....	44
Figura 24: Evolução temporal da luminescência (normalizada) do sistema híbrido sob iluminação ambiente.....	45
Figura 25: Espectro de emissão da lâmpada de mercúrio com potência de 20 W.	46
Figura 26: Modelo esquemático da formação de espécies oxigenadas reativas na fotodegradação de corantes em dispersões de semicondutores.	47
Figura 27: Mecanismo de fotooxidação da RB por TiO ₂ /SiO ₂ sob irradiação de luz visível...	48
Figura 28: Evolução temporal da luminescência de uma solução aquosa de RB purgada com nitrogênio e exposta à radiação da lâmpada de mercúrio.....	50
Figura 29: Evolução temporal da luminescência de uma solução aquosa de RB purgada com oxigênio e exposta à radiação da lâmpada de mercúrio.	50
Figura 30: Evolução temporal de uma solução de RB a pH=12,43 exposta à radiação.....	51
Figura 31: Evolução temporal de duas soluções aquosas de RB: (a) sem 2-propanol e (b) com 2-propanol expostas à radiação da lâmpada de mercúrio.	52
Figura 32: Evolução temporal do comprimento de onda máximo de luminescência de soluções de RB 1x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ com concentrações variadas de dihidrogenofosfato (P), em condições de presença (L) e ausência (D) de luz.....	53
Figura 33: Evolução temporal da luminescência de dois tampões de fosfato: (a) concentrado e (b) diluído sob radiação.	54
Figura 34: Esquema geral de mecanismos de fotodegradação da rodamina B em meio aquoso.	55
Figura 35: Evolução temporal da intensidade de emissão de um gel de APP/RB exposto à radiação.....	56
Figura 36: Estruturas de ressonância do sistema π conjugado das rodaminas.	57
Figura 37: Espectros de transmitância no infravermelho da rodamina b (vermelho) e do produto com emissão no verde (preto).	58
Figura 38 Estruturas moleculares da rodamina 110 (dir) e da RB (esq).	59
Figura 39: Espectro de Absorção das amostras A1, A2 e A3.	61
Figura 40: Cronoamperogramas do gel de FePP e dos compósitos A1, A2 e A3. Potencial <i>dc</i> aplicado de 20 mV.....	63
Figura 41: Permissividades real e imaginária do gel de FePP.....	64
Figura 42: Permissividade real do gel de FePP e dos compósitos com 1,94% (A1), 9,70% (A2) e saturada (A3).	65
Figura 43: Perda dielétrica do gel de FePP e dos compósitos A1, A2 e A3.	66
Figura 44: Relação da perda dielétrica com o inverso da frequência para o gel de FePP e os compósitos A1, A2 e A3.	67
Figura 45: Comportamento da condutividade <i>ac</i> observado em materiais desordenados.....	68
Figura 46: Condutividade <i>ac</i> para o gel de FePP e os compósitos A1, A2 e A3.	69
Figura 47: Diagrama de Argand da condutividade complexa para o gel de FePP (preto) e os compósitos A1 (vermelho), A2 (azul) e A3 (verde).....	70
Figura 48: Condutividade imaginária do gel de FePP e dos compósitos A1, A2 e A3.....	72
Figura 49: Gráfico <i>master</i> da condutividade imaginária do gel de FePP e dos compósitos A1, A2 e A3.....	73
Figura 50: Diagrama Nyquist da impedância complexa do gel de FePP e dos compósitos A1, A2 e A3.....	74
Figura 51: Circuito equivalente (R(RCPE)(RCPE)).	75
Figura 52: Gráficos Nyquist da impedância complexa com os respectivos ajustes de circuito equivalente. A = FePP, B = A1, C = A2, D = A3.	76
Figura 53: Espectros de absorção UV-Vis-NIR do gel de AlPP e dos compósitos.....	80

Figura 54: Cronoamperograma do gel de AIPP e dos compósitos.....	82
Figura 55: Permissividades real e imaginária do gel de AIPP.....	83
Figura 56: Permissividade real do gel de AIPP e dos compósitos.	84
Figura 57: Permissividade imaginária do gel de AIPP e dos compósitos.	84
Figura 58: Diagrama de Argand da permissividade complexa do gel de AIPP e dos compósitos.....	85
Figura 59: Condutividade real do gel de AIPP e dos compósitos.	86
Figura 60: Condutividade <i>ac</i> para o gel de AIPP e os compósitos com os respectivos ajustes (linha vermelha) dados pelo modelo de Dyre.....	87
Figura 61: Condutividade imaginária do gel de AIPP e dos compósitos.	90
Figura 62: Gráfico <i>master</i> da condutividade imaginária.	91
Figura 63: Gráfico Nyquist da impedância complexa do gel de AIPP e dos compósitos.	92
Figura 64: Diagrama da fase do gel de AIPP e dos compósitos.....	93
Figura 65: Circuito equivalente (R(RCPE)(CPE(RW))).....	94
Figura 66: Circuito equivalente (R(RCPE)).....	94
Figura 67: Circuito equivalente (R(RCPE)(RCPE)).....	94
Figura 68: Diagramas Nyquist com os ajustes de circuitos equivalentes para o gel de AIPP e os compósitos.	95
Figura 69: Espectros de absorção UV-Vis das amostras 5 kGy, 10 kGy e 30 kGy.	97
Figura 70: Cronoamperogramas do gel de AIPP e do compósito 30 kGy.....	98
Figura 71: Permissividade real do gel de AIPP e dos compósitos obtidos por radiação gama.....	99
Figura 72: Perda dielétrica do gel de AIPP e dos compósitos obtidos por radiação gama.....	100
Figura 73: Gráfico da permissividade imaginária com o inverso da frequência para o gel de AIPP e os compósitos.	101
Figura 74: Condutividade real do gel de AIPP e dos compósitos.	102
Figura 75: Ajuste do modelo de Dyre às condutividades reais do gel e dos compósitos.....	103
Figura 76: Condutividade imaginária do gel de AIPP e dos compósitos obtidos por radiação gama.	104
Figura 77: Gráfico <i>master</i> da condutividade imaginária do gel de AIPP e dos compósitos obtidos por radiação gama.....	104
Figura 78: Diagrama Nyquist da impedância complexa do gel de AIPP e dos compósitos obtidos por radiação gama.....	105
Figura 79: Diagrama da fase para o gel de AIPP e os compósitos obtidos por radiação gama.	106
Figura 80: Ajuste dos dados de impedância por circuitos equivalentes aos compósitos.	107
Figura 81: Diagrama Nyquist dos capacitores eletroquímicos para os eletrodos Gft (vermelho) e Gft/PAni (preto). Menor valor de $-Z''$ para o dispositivo Gft/PAni indica maior capacitância. Faixa de frequência: 10^{-2} a 10^6 Hz. Amplitude de potencial: 10 mV.....	108
Figura 82: Diagrama da fase para os capacitores eletroquímicos baseados nos eletrodos Gft e Gft/PAni.	109
Figura 83: Ajuste linear de $-Z''$ em função do inverso da frequência para cálculo da capacitância das amostras Gft e Gft/PAni.	110
Figura 84: Voltamogramas dos capacitores eletroquímicos das amostras Gft e Gft/PAni. ...	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de comprimento de onda máximo de absorção (λ_{ab}) e de emissão (λ_{em}), rendimento quântico de fluorescência (ϕ^0), tempo de vida (τ^0) e constante de decaimento não-radiativo (k_{nr}) de soluções de RB aquosa e etanólica na forma protonada (RBH^+) e zwitteriônica (RB^+).	4
Tabela 2: Composição das amostras utilizadas para confecção dos compósitos de FePP com polipirrol.	36
Tabela 3: Composição dos compósitos de AlPP com PANi e respectivos tempos de irradiação no UV.	36
Tabela 4: Absorções características das ligações existentes nas moléculas de RB e do produto com emissão no verde na região do infravermelho. as: assimétrico; s: simétrico; tes: tesoura; c.m.: combinações múltiplas.	59
Tabela 5 - Números de transferência para o gel puro (FePP) e as amostras A1, A2 e A3.	63
Tabela 6: Dados de condutividade dc obtidos do diagrama de condutividade real ac para frequências tendendo a zero.	71
Tabela 7: Frequência de pico na condutividade real para o gel de FePP e os compósitos A1, A2 e A3.	71
Tabela 8: Parâmetros utilizados nos ajustes de circuito equivalente para o gel de FePP e os compósitos A1, A2 e A3.	77
Tabela 9: Valores de condutividade dc para o gel de FePP e os compósitos A1, A2 e A3 através do formalismo de impedância complexa.	77
Tabela 10: Tempos de relaxação para os processos de volume e de interface.	79
Tabela 11 - Números de transferência para o gel de AlPP e os compósitos.	82
Tabela 12: Valores de frequência máxima de acordo com o modelo de Dyre.	88
Tabela 13: Valores do platô de condutividade ac protônica para o gel de AlPP e os compósitos.	89
Tabela 14: Valores de condutividade dc obtidos da condutividade ac para $f=5$ mHz.	89
Tabela 15: Valores da frequência de pico da condutividade imaginária do gel de AlPP e dos compósitos.	90
Tabela 16: Parâmetros utilizados no ajuste de circuito equivalente para o gel de AlPP.	95
Tabela 17: Parâmetros utilizados nos ajustes de circuitos equivalentes para os compósitos.	96
Tabela 18: Parâmetros utilizados no ajuste por circuito equivalente dos compósitos.	107
Tabela 19: Valores de energia específica volumétrica e gravimétrica (A/M e A/V) de capacitores eletroquímicos comerciais.	112

1 INTRODUÇÃO

Esta dissertação versa sobre a obtenção e caracterização de materiais híbridos com propriedades de luminescência, condutividade iônica e eletrônica, e dispositivos capacitivos. Todos os materiais foram baseados em uma matriz inorgânica de polifosfato. Desta forma, procurou-se abordar, nesta introdução, aspectos essenciais à compreensão de cada sistema, de forma a situar o leitor nos temas que serão abordados.

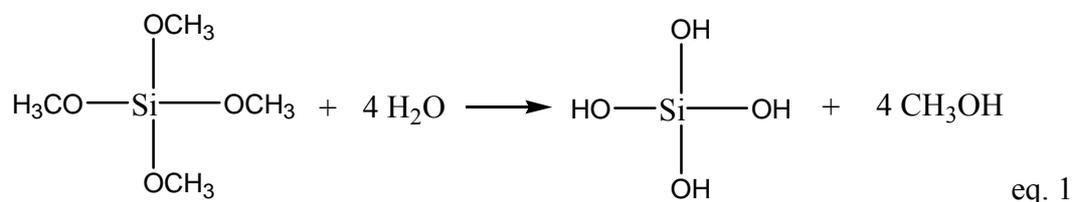
1.1 O processo sol-gel e materiais luminescentes

Em meados do século XIX, Enbelman e Graham¹ observaram que a hidrólise de tetraetil ortossilicato (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, em meio ácido e temperatura ambiente gerava SiO_2 na forma de um material semelhante ao vidro. Apesar das possibilidades de processamento deste material em fibras e lentes ópticas, o longo tempo de secagem e dificuldades para evitar a fratura do material, originando um pó fino, inviabilizou aplicações técnicas. Geffcken e Berger apresentaram a síntese de revestimentos óxidos simples pelo processo sol-gel em 1939².

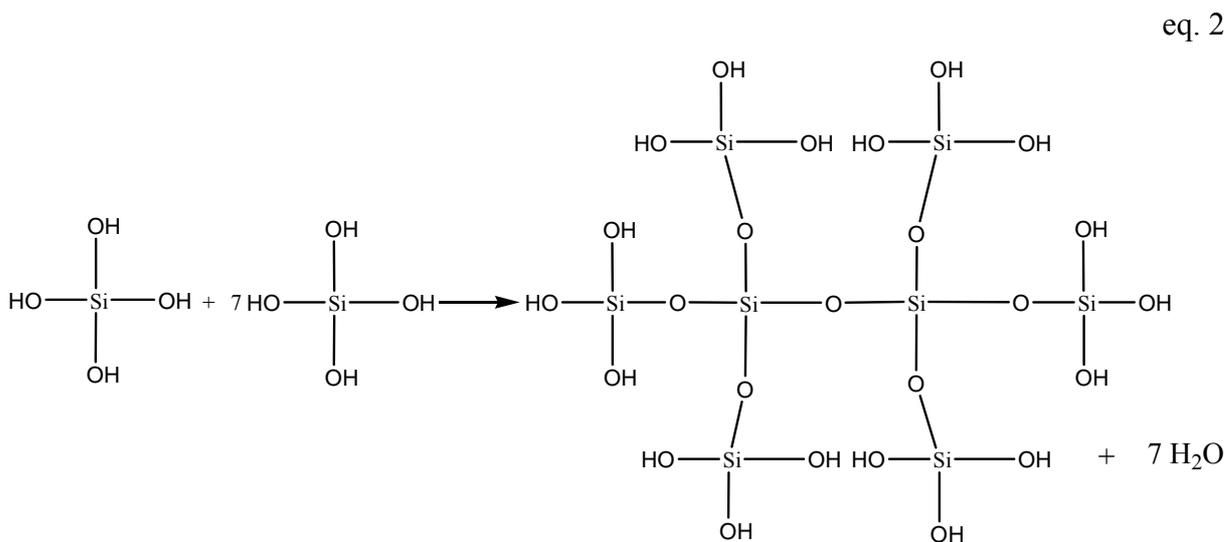
A partir desta nova possibilidade, a pesquisa e desenvolvimento de novos materiais, via sol-gel, aumentou fortemente, proporcionando aplicações na indústria automotiva e em revestimentos, por exemplo². Filmes finos, revestimentos anti-reflexão, catalisadores, eletrólitos sólidos, dispositivos conversores de radiação, entre outros, são alguns dos materiais obtidos pelo método sol-gel².

Para compreender-se o processo sol-gel, se faz necessário o conhecimento de algumas definições. Um sol é uma dispersão coloidal, em fase líquida, de partículas com capacidade de espalhamento da luz visível (colóides), enquanto o gel é uma rede rígida de cadeias poliméricas interconectadas que possui poros de dimensões submicrométricas preenchidas com uma fase líquida. A transição sol-gel, em geral, pode se dar pelo crescimento de uma rede através do arranjo de partículas coloidais ou pela formação ou enovelamento de um polímero inorgânico, ou ainda através da hidrólise e policondensação de um composto organometálico¹. Como exemplo clássico, pode-se abordar a sílica.

Um gel de sílica pode ser obtido pela hidrólise de um precursor alcóxido, como o tetrametilortossilicato (TMOS)¹. O esquema abaixo dá as etapas de hidrólise e policondensação do TMOS em meio aquoso.



A hidrólise do TMOS dá origem a um silanol que sofre policondensação, originando ligações Si-O-Si.



A policondensação dá origem a uma rede tridimensional que, em certo estágio, gera uma dispersão coloidal, chamada de sol. As ligações Si-O-Si formadas entre partículas gera o gel, uma estrutura tridimensional que mantém presa em si a fase líquida. À medida que as redes se formam, há uma contração natural do sistema, o que provoca a expulsão de parte do conteúdo líquido do gel. Este processo, chamado sinérese, está diretamente associado ao fato de que o sistema não está inerte quimicamente após a transição sol-gel, uma vez que a formação de ligações Si-O-Si continua a ocorrer até o consumo de todos os sítios de ligações disponíveis. Pode-se associar o envelhecimento do material a esta contínua evolução química do mesmo.

Moléculas orgânicas com propriedades físicas de interesse, como condutividade e luminescência, podem ser incluídas na matriz inorgânica sem degradação das mesmas devido à baixa temperatura de processamento, gerando estruturas do tipo hospedeiro-convidado. Além da incorporação, pode-se promover a modificação dos precursores com a molécula orgânica de interesse gerando redes orgânico-inorgânicas. Isto gerou o que hoje conhecemos como materiais híbridos orgânico-inorgânicos^{3,4}. Tais materiais podem ser classificados como classe 1 (C1) ou classe 2 (C2)⁵. Híbridos C1 correspondem àqueles onde o convidado orgânico não está ligado covalentemente ao esqueleto inorgânico, sendo as interações de van der Waals, ligações de hidrogênio e ligações eletrostáticas as interações predominantes entre o esqueleto do sólido e o convidado. Os materiais C2 possuem uma conectividade covalente entre a fase orgânica e a inorgânica, gerando redes híbridas, onde ambas as fases são responsáveis pela formação da estrutura tridimensional, não sendo apropriada a utilização do termo hospedeiro-convidado⁵. A mistura em escala molecular evita separação de fases e gera uma boa homogeneidade no material final.

Moléculas orgânicas podem prover à matriz inorgânica propriedades como fluorescência, emissão laser, fotocromismo e não-linearidade óptica⁶. Lasers de corante utilizam corantes orgânicos como meio ativo normalmente em meio líquido. A característica mais comum dos lasers de corante é sua capacidade de ser sintonizável, devido ao largo espectro de emissão dos corantes. Lasers de corante são importantes em espectroscopia, holografia e aplicações biomédicas⁷. Entretanto o uso de lasers de corante em estado líquido traz algumas dificuldades como a volatilidade dos solventes orgânicos utilizados, dificuldade de design, pouca estabilidade térmica, além do fato de que os corantes emissores são potenciais agentes carcinogênicos. Uma matriz sólida apresenta algumas vantagens na confecção de lasers de corante, como diminuição de volume do dispositivo, melhor possibilidade de adaptação, e facilidade de medidas de campo⁸. A utilização de uma matriz sólida promoveria o uso de dispositivos compactos sem o risco de contaminação do operador com o corante em virtude de uma possível quebra do recipiente.

Uma molécula com boas características luminescentes, que poderia ser candidata à convidada à obtenção de um laser de corante no estado sólido é a rodamina B (RB), cuja estrutura molecular aparece na Figura 1.

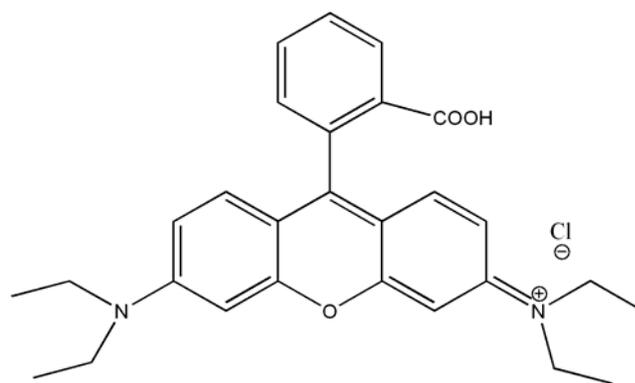


Figura 1: Estrutura molecular da rodamina B na forma de sal de cloreto.

A RB é um corante orgânico que possui emissão laser ⁹. Em meio aquoso ou etanólico ela pode apresentar-se na forma protonada (R^+-COOH), devido ao meio ácido, ou na forma zwitteriônica (R^+-COO^-), em meio neutro. Quando na forma zwitteriônica, em água, apresenta um alto rendimento quântico de $\phi=0,70$. As mudanças da forma molecular do corante pela alteração do solvente ou pH, promovem diferentes comportamentos fotofísicos do corante, como apresentado na Tabela 1 ¹⁰.

Tabela 1: Valores de comprimento de onda máximo de absorção (λ_{ab}) e de emissão (λ_{em}), rendimento quântico de fluorescência (ϕ^0), tempo de vida (τ^0) e constante de decaimento não-radiativo (k_{nr}) de soluções de RB aquosa e etanólica na forma protonada (RBH^+) e zwitteriônica (RB^\pm)¹⁰.

	Água		Etanol	
	RB^\pm	RBH^+	RB^\pm	RBH^+
λ_{ab} (nm)	554,1	557,8	543,0	553,2
λ_{em} (nm)	572,9	577,1	563,3	572,4
ϕ^0	0,31	0,24	0,70	0,53
τ^0 (ns)	1,75	1,58	2,88	2,42
k_{nr} ($10^8 s^{-1}$)	3,96	4,81	1,01	1,94

O grupo de pesquisa em Materiais Híbridos, Interfaces e Colóides tem trabalhado com o desenvolvimento de materiais híbridos baseados em redes inorgânicas de polifosfato (PP). Destacam-se materiais obtidos com criptatos e corantes, onde o ambiente químico do gel de polifosfato propiciou alterações nas propriedades espectroscópicas dos convidados ^{11,12}. A Figura 2 mostra a estrutura molecular de uma cadeia de polifosfato.

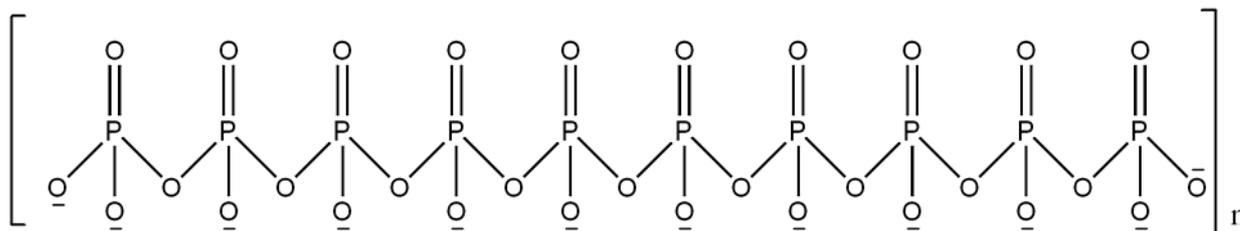


Figura 2: Estrutura de Lewis de uma cadeia de polifosfato linear.

A adição de metais bi ou trivalentes a soluções de polifosfato de sódio (NaPP) podem gerar um gel formado pela conexão entre as cadeias inorgânicas através dos cátions, conforme esquematizado na Figura 3. Diferentemente do gel de sílica, não ocorre policondensação como mecanismo gerador da rede inorgânica, mas sim interações predominantemente eletrostáticas entre os sítios negativos da cadeia de polifosfato e os íons positivos, formando uma estrutura tridimensional. Juntamente com a fase líquida, quaisquer convidados dissolvidos na solução podem ser aprisionados na rede tridimensional iônica de polifosfato, tanto pelo impedimento estérico da estrutura tridimensional como pela atração iônica entre as cadeias negativas e o convidado, sendo ele positivo. O gel obtido pela adição de Al^{3+} é transparente, o que torna interessante a inclusão de moléculas orgânicas que possuam propriedades ópticas.

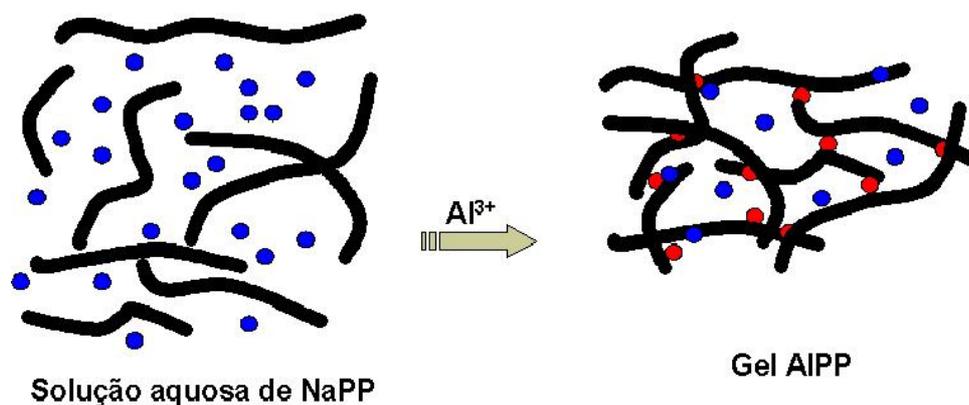


Figura 3: Esquema representando a formação do gel de AIPP pela associação eletrostática entre os íons alumínio e polifosfato.

Em princípio, a inclusão da RB no gel de AIPP como convidada poderia gerar um material sólido com atividade laser. Assim como a mudança de solvente ou de pH pode gerar mudanças nas propriedades fotofísicas da RB em solução, pode-se esperar que o ambiente químico do gel de AIPP possa promover mudanças em suas propriedades luminescentes.

Apesar de existirem diversos trabalhos na literatura que versam sobre a incorporação de RB em matrizes inorgânicas, em geral estas matrizes são baseadas em sílica^{13,14,15}, que é uma matriz covalente. Sendo nosso gel formado por um poliânion, podemos esperar que a resposta fotofísica do corante neste meio seja particular, como está descrito na literatura para soluções de corantes com polieletrólitos¹⁶.

1.2 Polímeros condutores

Em meados da década de 70, o primeiro polímero condutor, poliacetileno dopado com I₂, foi, de acordo com o relatado, preparado acidentalmente por Shirakawa. A descoberta subsequente de Heeger e MacDiarmid de que o polímero poderia sofrer um aumento na condutividade de 12 ordens de magnitude por dopagem oxidativa causou forte impacto na comunidade eletroquímica e de polímeros, e uma busca por outros polímeros condutores iniciou-se. Em 1976, Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa e Alan Heeger, juntamente com um grupo de jovens estudantes iniciaram uma nova área de pesquisa sobre polímeros condutores e a possibilidade de dopagem destes, variando sua condutividade de isolante a metal. Novas oportunidades de pesquisa surgiam na interface entre a química e a física da matéria condensada^{17,18,19}.

Polímeros eletronicamente condutores são conjugados, e, portanto, podem possuir uma estrutura eletrônica delocalizada na cadeia polimérica, do tipo bandas. Estas bandas originam-se do acoplamento de orbitais moleculares interagentes dos monômeros, semelhantemente à estrutura de bandas no estado sólido de semicondutores²⁰. É geralmente aceito que o mecanismo de condutividade nestes polímeros é baseado no movimento de defeitos carregados no conjunto de ligações conjugadas. Os portadores de carga, positivos ou negativos, são os produtos da oxidação ou redução do polímero, respectivamente. A estrutura mais simples de um polímero condutor é o poliacetileno. Hatano *et al.* foram os primeiros a publicar a condutividade elétrica da ordem de 10⁻⁵ S/cm para uma amostra de trans-poliacetileno²¹. Desde a década de 70, um grande número de polímeros tem sido acrescentado, como polipirrol²², politiofeno²³, poliparafenileno²⁴, polifenileno sulfeto²⁵, polianilina²⁶, polifenileno vinileno²⁷, entre outros.

1.2.1 Tipos de polímeros condutores

Os polímeros condutores podem ser classificados em diferentes grupos, baseado no mecanismo de condução que gera condutividade elétrica aos polímeros. Estes são:

1. Compósitos poliméricos condutores,
2. Condutores poliméricos organometálicos,
3. Complexos de transferência de carga poliméricos,
4. Polímeros semi-condutores.

Destes, a classe mais importante e estudada são os polímeros semi-condutores.

1.2.1.1 Polímeros semi-condutores (PSC)

A pesquisa no campo de PSC iniciou-se aproximadamente há 3 décadas, quando Shirakawa e seu grupo encontraram um forte aumento na condutividade elétrica de filmes de poliacetileno quando expostos ao vapor de iodo. Dando continuidade a esta descoberta, verificou-se que muitas moléculas conjugadas polimerizavam, produzindo polímeros conjugados, os quais eram tanto isolantes como condutores nos estados oxidado e dopado. Os polímeros conjugados são tidos como polímeros semi-condutores. As propriedades eletrônicas dos polímeros condutores são funções de elétrons π , cujas funções de onda são delocalizadas sobre grandes áreas da cadeia polimérica quando a estrutura molecular do esqueleto polimérico é plana^{28,29}. Portanto, se faz necessária a ausência de ângulos de torção nas ligações, o que provoca uma diminuição na delocalização do elétron. Características que diferenciam polímeros conjugados dos polímeros convencionais são:

- Pequeno band gap eletrônico (1 a 3,5 eV), o que corresponde a um comportamento semicondutor.
- Podem ser oxidados ou reduzidos através de reações de transferência de carga com espécies dopantes.
- Alta condutividade elétrica é observada, devido à mobilidade de portadores de carga no polímero no estado condutor.

As propriedades elétricas e ópticas destes materiais dependem da estrutura eletrônica e natureza química dos monômeros. A condutividade eletrônica é proporcional à densidade e mobilidade dos portadores de carga. Para melhorar a condutividade eletrônica dos polímeros,

é necessário um aumento na mobilidade dos portadores e na densidade dos portadores de carga.

Dentre os polímeros inerentemente condutores, destacaremos aqueles que foram utilizados neste trabalho.

1.2.2 Polipirrol (PPy)

Dentre os polímeros condutores conhecidos, o polipirrol é um dos mais pesquisados devido a sua alta condutividade, alta estabilidade de sua condutividade e a possibilidade de formação de homopolímeros ou compósitos com melhores propriedades mecânicas. É também conhecido por sua estabilidade no estado oxidado e propriedades redox interessantes. Polipirrol condutor pode ser obtido por vários métodos, como por exemplo, químico, eletroquímico, fase vapor e fotoquímico. Os dois estados de oxidação do PPy são apresentados na Figura 4.

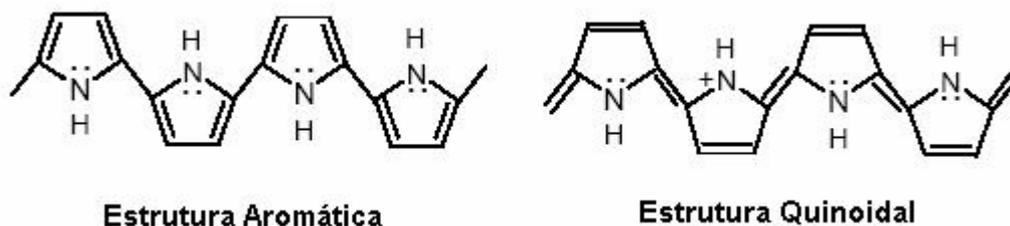
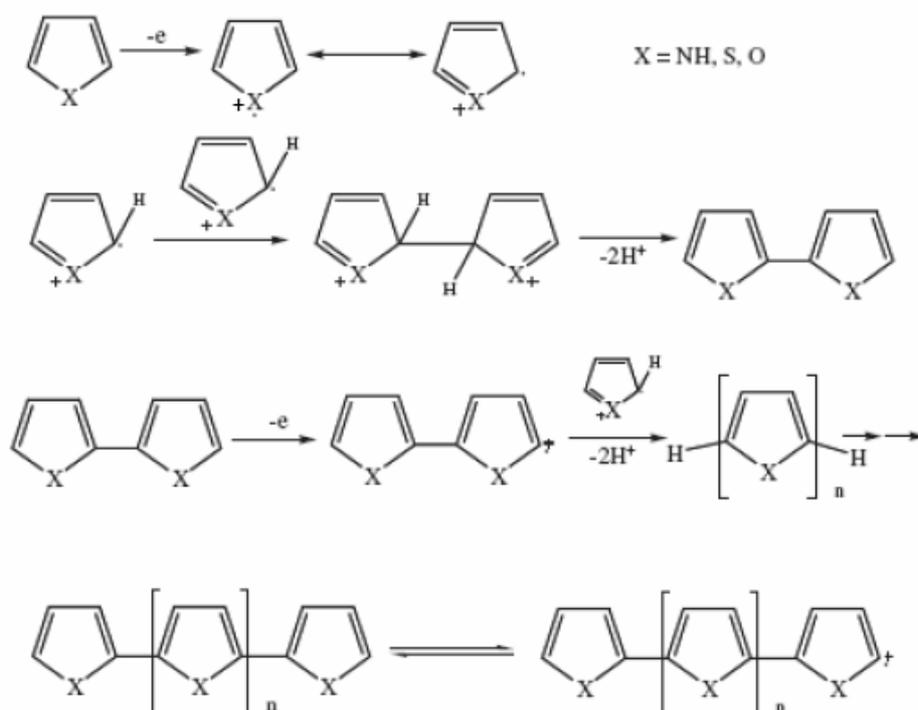


Figura 4: Representação das estruturas aromática e quinoidal do polipirrol.

1.2.2.1 Síntese química

A polimerização química do pirrol foi primeiramente publicada no ano de 1916 por Angeli³⁰. Ele sintetizou o PPy pela oxidação do pirrol com H_2O_2 . O polímero obtido na forma de pó foi amorfo e ficou conhecido como pirrol negro. Em geral, pirrol negro tem sido preparado com vários agentes oxidantes, como H_2O_2 , PbO_2 , quinonas ou O_3 . Os materiais obtidos por este método são isolantes, com condutividade na temperatura ambiente de 10^{-10} a 10^{-11} S/cm, mas após tratamento com um receptor de elétrons halogênico, a condutividade chega a 10^{-5} S/cm³¹.

A baixa condutividade de polipirrol preparado a partir de ácido ou peróxido está associada ao alto grau de saturação dos anéis de pirrol no polímero. Uma das grandes vantagens do PPy, do ponto de vista sintético, é o baixo potencial de oxidação do monômero de pirrol. Pirrol é um dos monômeros mais facilmente oxidados, e, portanto, uma variedade de agentes oxidantes são disponíveis para seu preparo. Oxidantes comumente utilizados para a polimerização do pirrol são íons de metais de transição. Vários sais metálicos, tais como FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ e CuCl_2 tem sido utilizados para polimerizar o pirrol, obtendo-se condutividades entre 10^{-5} e 200 S/cm. Sais de ferro (III) são os agentes oxidantes mais utilizados para a síntese do polímero altamente condutor, cujo mecanismo é apresentado na eq. 3, aplicando-se também ao tiofeno e furano.



eq. 3

O mecanismo é similar ao proposto por Hsing *et al.*³². A reação seria iniciada pelo radical catiônico C_4H_5^+ , que coordena com as outras unidades de pirrol. O íon de metal de transição sendo o receptor de elétrons, provavelmente forma um complexo receptor-doador com o sistema π do pirrol na etapa de iniciação da cadeia, assim como com o intermediário polimérico na etapa final de rearomatização.

1.2.2.2 Síntese eletroquímica

A síntese eletroquímica do PPy foi primeiramente desenvolvida por Dall'Ollio em solução aquosa de ácido sulfúrico em eletrodo de Pt ³³. De acordo com Diaz e Kanazawa, a síntese eletroquímica de filmes de PPy ocorre via oxidação do pirrol no eletrodo de platina, produzindo um cátion radical instável, o qual reage com o pirrol vizinho ³⁴. Voltamogramas cíclicos desta solução mostram um pico irreversível para a oxidação do pirrol a +1,2 V versus SCE (eletrodo de calomelano saturado). O mecanismo geral da reação para a formação do produto completamente aromatizado é muito complicado e envolve uma série de etapas de oxidação e desprotonação.

Geralmente, filmes de PPy são preparados pela oxidação eletroquímica do pirrol em uma cela monocompartimentada equipada com um eletrodo de trabalho de platina, um contra-eletrodo de fio de ouro e um eletrodo de referência de SCE. Uma grande variedade de solventes e eletrólitos pode ser usada, já que a resistência elétrica da solução é alta e a nucleofilicidade não interfere com a reação de polimerização. O mecanismo de reação para a síntese eletroquímica do PPy é apresentada na Figura 5.

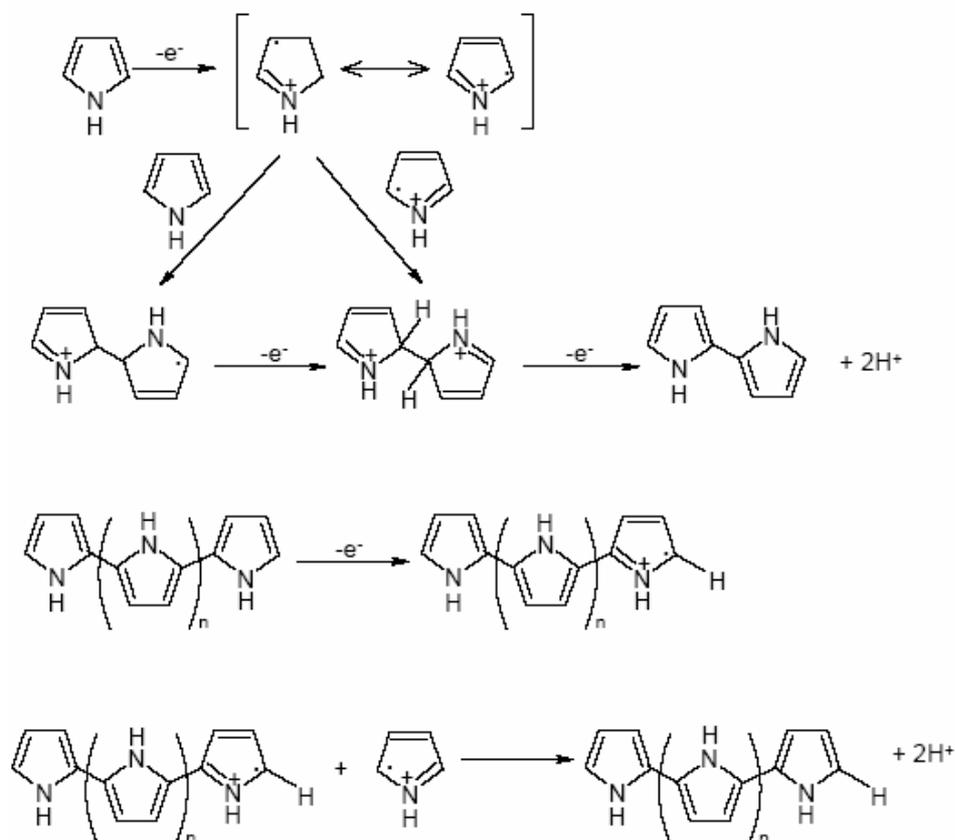


Figura 5: Esquema da reação de síntese eletroquímica do polipirrol.

Estas condições podem ser obtidas selecionando-se a solução onde o eletrólito é altamente dissociativo e levemente ácido. Filmes de várias espessuras podem ser preparados através da alteração na densidade de corrente. Como o potencial elétrico necessário para oxidar o monômero é maior que o processo de carga ou dopagem do polímero formado, o polímero é obtido diretamente no estado condutor.

1.2.2.3 Síntese fotoquímica

Segundo Kobayashi ³⁵, a fotopolimerização de PSC é classificada em dois grupos, de acordo com os seus mecanismos: (i) fotopolimerização através de sistemas fotocatalíticos e (ii) fotoexcitação do monômero, gerando os polímeros condutores. Polipirrol pode ser obtido através da utilização de um sistema fotocatalítico com *wafers* de silício tipo n, gerador de vacâncias que oxidam o pirrol, formando PPy ³⁶. Uma solução ácida de pirrol exposta à luz solar levou à polimerização do PPy, apenas pela excitação do monômero, entretanto o tempo de reação é bastante longo ³⁷. O grupo do Prof Walter Azevedo (DQF/UFPE) tem envidado esforços no sentido de utilizar rotas não-clássicas para a obtenção de polímeros condutores. No que diz respeito ao PPy, utiliza-se da irradiação UV de uma solução mista de água e metanol contendo nitrato de prata e pirrol. O material obtido é um composto de PPy e prata metálica, que apresenta melhorias nas propriedades de condutividade ³⁸.

1.2.3 Polianilina (PAni)

O crescente interesse no estudo da PAni nos últimos anos é devido, basicamente, às suas propriedades, conduzindo a potenciais aplicações em vários campos, como proteção à corrosão, baterias recarregáveis, sensores de radiação ionizante, entre outras. Dentre os polímeros condutores, a PAni é conhecida por sua facilidade de síntese, estabilidade ambiental e facilidade de dopagem por ácidos próticos. Polianilina é um polímero do tipo fenileno que possui um grupo NH flexível na cadeia polimérica lateralmente. A PAni pode também ser definida como o produto do acoplamento 1,4 de moléculas de anilina.

A protonação e desprotonação e várias outras propriedades físico-químicas da PAni são devidas à presença do grupo NH. A PAni, produto polimérico oxidativo da anilina em

meio ácido, tem sido conhecida desde 1862, como anilina negra ³⁹. Há vários artigos na literatura sobre a estrutura e constituição da polimerização da anilina ⁴⁰. Em 1968, Surville *et al.* publicaram as propriedades redox e de protonação e a influência da água na condutividade da PANi ⁴¹. Apenas depois da descoberta em 1977, que o poliacetileno dopado com iodo apresentava condutividade metálica, houve um interesse na PANi, gerando uma busca por novos materiais condutores orgânicos ⁴². A PANi pode ser sintetizada por polimerização oxidativa química e eletroquímica ^{43,44}. A PANi existe em quatro estados de oxidação principais:

- (i) Base Leucoesmeraldina,
- (ii) Base Esmeraldina,
- (iii) Sal Esmeraldina,
- (iv) Pernigranilina.

A Figura 6 apresenta as estruturas esquemáticas para cada uma.

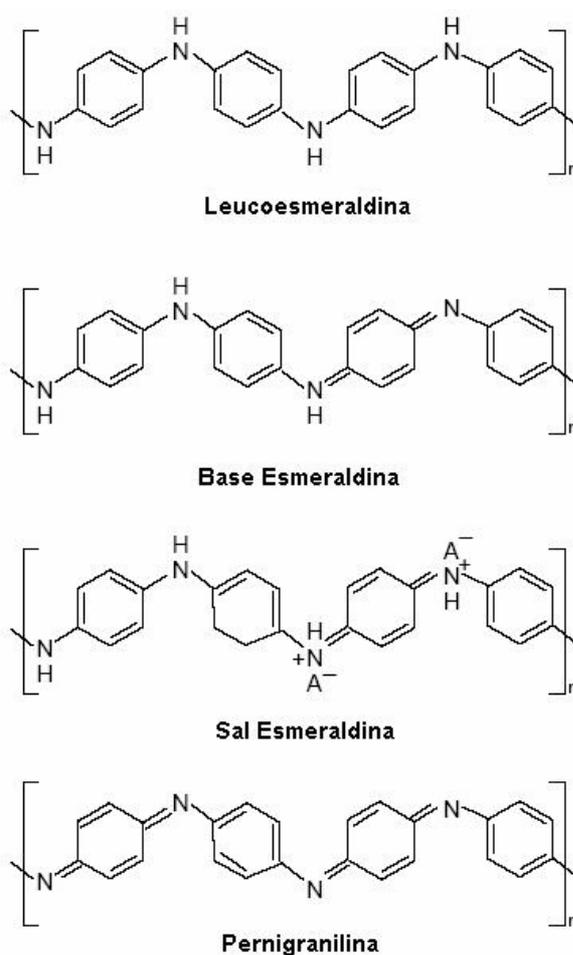


Figura 6: Estruturas esquemáticas representativas dos estados de oxidação da polianilina.

A leucoesmeraldina corresponde à forma totalmente reduzida da PANi, enquanto a pernigranilina é a forma totalmente oxidada⁴⁵. Sal esmeraldina é a forma onde o polímero atinge os maiores valores de condutividade. Através de reações de oxidação e redução, bem como de tratamentos com ácidos e bases, é possível converter reversivelmente, a PANi em suas diferentes formas, o que confere a este polímero um grande potencial de aplicações tecnológicas⁴⁶.

1.2.3.1 Síntese química

A síntese da PANi por via química oxidativa envolve o uso de ácido clorídrico ou ácido sulfúrico na presença de peroxidissulfato de amônio como o agente oxidante em meio aquoso^{47,48}. A principal função do oxidante é retirar um próton da molécula de anilina, sem formar uma interação forte tanto com o intermediário ou com o produto final. Entretanto, quantidades menores de oxidante são desejáveis para evitar a degradação oxidativa do polímero obtido. Em trabalho publicado por Armes *et al.*, apresentou-se a polimerização da anilina a 20°C usando peroxidissulfato de amônio como oxidante, que mostrou o efeito da razão molar inicial oxidante/monômero. A conclusão a que os autores chegaram é que a condutividade, o rendimento, a composição elementar e o grau de oxidação do polímero resultante são independentes da razão oxidante/monômero quando este valor é menor que 1,15. Concluiu-se também que uma sobreoxidação da PANi é resultado de altos valores da razão oxidante/monômero⁴⁸. O procedimento utilizado comumente para a protonação do sal esmeraldina foi reportado por Cao *et al.* A agitação da PANi em pó em uma solução de HCl concentrada levou à degradação do polímero em grandes proporções⁴⁹.

1.2.3.2 Síntese eletroquímica

A síntese eletroquímica da PANi é uma reação de combinação de radicais e é controlada por difusão. A eletropolimerização é efetuada, geralmente, em meio ácido prótico e isto pode ser alcançado por qualquer um dos seguintes métodos:

- i) Galvanostático: corrente constante na faixa de 1-10 mA,
- ii) Potenciostático: a potenciais constantes – 0,7 a 1,1 V versus SCE, e

iii) Varredura de potencial: entre dois potenciais limites de -0,2 V a +1,0 V vs. SCE.

A primeira síntese eletroquímica do sal esmeraldina foi apresentada por Letheby em 1862³⁹. No ano de 1962, Mohilner *et al.* apresentou os aspectos mecanísticos da oxidação da anilina⁵⁰. Um grande interesse na eletroquímica da PANi veio depois da descoberta de que aminas aromáticas, pirrol, tiofeno, furano, indol e benzeno poderiam ser polimerizados anodicamente, gerando filmes condutores^{51,52}. O método eletroquímico para preparar PANi é desejável se almeja-se obter um filme fino limpo. Diaz *et al.*⁵³ e outros⁵⁴ divulgaram a preparação da PANi em solução aquosa usando um eletrodo de platina através do método de varredura de potencial entre -0,2 e 0,8 V versus SCE. A Figura 7 apresenta um mecanismo para a síntese da PANi eletroquimicamente.

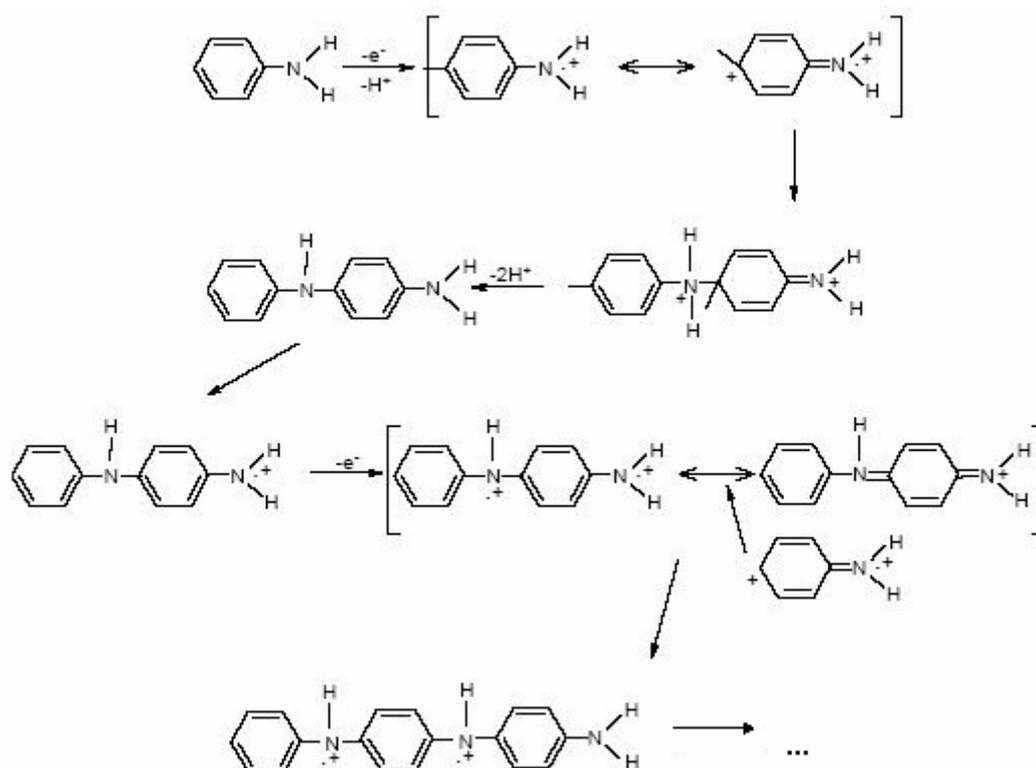


Figura 7: Mecanismo de síntese eletroquímica da polianilina.

1.2.3.3 Síntese fotoquímica

Em trabalho desenvolvido por Kobayashi *et al.*, a PANi foi obtida fotocataliticamente em sistemas bicamada de Nafion com complexo de rutênio e em soluções aquosas ácidas contendo polisiloxano com grupos pendentes de viologênio. A fotopolimerização de solução

ácida de anilina não ocorre⁵⁵. Um caso de preparação da PANi sem utilização de um fotocatalisador é a polimerização de uma solução de anilina sob incidência de um laser de Nd:YAG em um eletrodo de Au sob um potencial externo aplicado. Irradiação com um laser de Ar no visível também produz polímero no eletrodo. O grupo de Azevedo tem utilizado a prata como agente catalítico na fotopolimerização da PANi. A fotólise da água e do nitrato gera espécies radiculares capazes de promoverem a polimerização da PANi. Como resultado, tem-se um material compósito, cuja morfologia tem forte dependência com o comprimento de onda utilizado⁵⁶. Além da utilização de radiação UV, este mesmo grupo obteve sucesso na polimerização da PANi sob irradiação gama. A interação desta radiação com o sistema pode levar à formação de elétrons hidratados, que por sua vez geram espécies oxidantes, capazes de promoverem a polimerização da PANi estruturadas nanometricamente⁵⁷.

1.2.4 Transporte de carga em polímeros condutores

Polímeros com um sistema de ligações conjugadas ao longo da molécula são, normalmente, condutores eletrônicos. As propriedades elétricas dos polímeros condutores dependem da sua estrutura de bandas. Não há condução para bandas preenchidas ou vazias. Se o *band gap* é pequeno, comparado com energias de excitação térmica, elétrons são excitados para a banda de condução e a condutividade aumenta. Quando o *band gap* é muito largo, a energia térmica não é suficiente para excitar os elétrons para a banda de condução, e o material é um isolante. Uma das características mais interessantes da condutividade de polímeros condutores é o fato de que para amostras altamente oxidadas, os portadores de carga não possuem spin. Para explicar o fenômeno de condução, assume-se que quando o polímero é oxidado, forma-se um buraco (ou cátion-radical), mas este não é completamente delocalizado. O nível de energia associado com o cátion-radical representa um orbital ligante desestabilizado, e possui energia maior que a banda de valência. Um cátion-radical que é parcialmente delocalizado sobre algum segmento polimérico é chamado pôlaron. Um dicátion, ou bipôlaron, tem duas cargas associadas com o segmento polimérico localizado. Assim, menores níveis de oxidação geram pôlarons, enquanto do contrário há formação de bipôlarons. Tanto pôlarons como bipôlarons são móveis e podem se deslocar na cadeia polimérica pelo rearranjo de ligações simples e duplas no sistema conjugado sob ação de um campo elétrico. Pôlarons e bipôlarons são as espécies que dominam a condução de carga em polímeros. A Figura 8 apresenta um esquema para os pôlarons e bipôlarons no polipirrol.

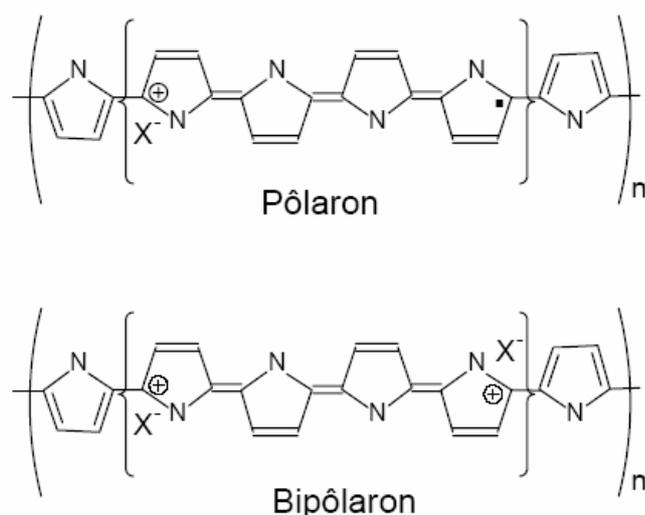


Figura 8: Pôlaron e bipôlaron no polipirrol.

Esta é uma visão molecular da condutividade em polímeros condutores. Entretanto, transferência de carga entre as cadeias poliméricas é um fator que domina a resposta macroscópica de condutividade do material e, portanto, questões como a homogeneidade da distribuição de portadores no polímero influencia sua condutividade. A dopagem é o processo onde se utiliza de moléculas que atuam como geradoras de pôlarons e bipôlarons em função da modificação na distribuição de carga eletrônica no esqueleto polimérico. Em estudos sobre a condutividade elétrica em PANi e poli(o-metoxianilina) dopada e não-dopada, Lepienski *et al.*^{121,122} apontaram a existência de domínios de regiões com condutividade metálica na matriz polimérica, onde havia uma maior concentração de dopante. Desta maneira, é proposto que a condução em polímeros dopados se dá por *hopping* de carga elétrica entre estas ilhas metálicas. Sistemas cuja condutividade se dá por *hopping* são geralmente bem descritos pelo modelo de Dyre, entretanto este modelo prevê um material homogêneo. Considerando o modelo de ilhas metálicas em uma matriz semicondutora para os polímeros condutores, Lepienski¹²¹ propôs uma extensão do modelo de Dyre considerando a permissividade do polímero como resultado de uma região metálica e uma semicondutora, obtendo resultados melhores em relação ao modelo de Dyre.

1.3 Capacitores eletroquímicos

Capacitores são dispositivos que podem armazenar energia elétrica através da polarização de dois eletrodos separados por um material dielétrico. São geralmente utilizados como elementos de segurança em circuitos eletrônicos/elétricos devido à rapidez de carregamento, absorvendo sobrecargas de potencial que danificariam elementos do circuito. Entretanto, uma aplicação mais nobre vem sendo discutida e aplicada, o suporte energético em motores veiculares. O capacitor é posto entre a bateria e o motor fornecendo energia de forma mais rápida ao motor em situações como a partida do motor ou fortes acelerações. Um capacitor faz uso de um dielétrico entre os eletrodos, aumentando a sua capacitância. Este dielétrico pode ser um material eletrolítico.

Capacitores que armazenam a energia através da dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito são conhecidos por vários nomes, como “capacitores de dupla-camada”, “supercapacitores”, “ultracapacitores”, entre outros⁵⁸. “Capacitor de dupla camada eletroquímica” é o nome que descreve o princípio fundamental de armazenamento de carga de tais capacitores. Efeitos outros que de dupla camada elétrica tornam o nome “capacitores eletroquímicos” (CE) mais adequado. Capacitores são utilizados em dispositivos de tecnologia pulsada, para armazenamento de energia elétrica, e em tecnologias de corrente senoidal representando uma resistência a uma corrente alternada praticamente sem perdas de energia. São amplamente usados em dispositivos portáteis de informática e energia⁵⁹.

O desenvolvimento de materiais híbridos orgânico-inorgânicos com propriedades de condução iônica e eletrônica abre novas possibilidades de confecção de dispositivos para conversão e armazenamento de energia no estado sólido. Tais materiais podem servir como eletrodos de CE e baterias no estado sólido^{60,61}. CE são de importância fundamental para sistemas que necessitem de picos de energia, como veículos elétricos⁶². As primeiras patentes envolvendo CE datam de 1957, onde um capacitor de carbono com grande área superficial foi descrito por Becker⁶³.

Do ponto de vista energético, capacitores eletroquímicos possuem densidade de potência maior que baterias e células a combustível a baixa temperatura. Desta forma, capacitores eletroquímicos podem melhorar o desempenho de baterias em termos de densidade de potência. A potência reflete a rapidez na liberação da energia acumulada em um dispositivo, enquanto a energia aponta para a capacidade de fazer trabalho acumulada neste. Estas medidas são divididas pela massa do dispositivo para gerar uma “densidade”. O gráfico

de Ragone, apresentado na Figura 9, relaciona estas duas grandezas para os principais dispositivos de armazenamento e conversão de energia. Desta forma, a lacuna existente entre os capacitores e as baterias é preenchida pelos CE, apresentando alta densidade de potência juntamente com densidades de energias que se aproximam das baterias.

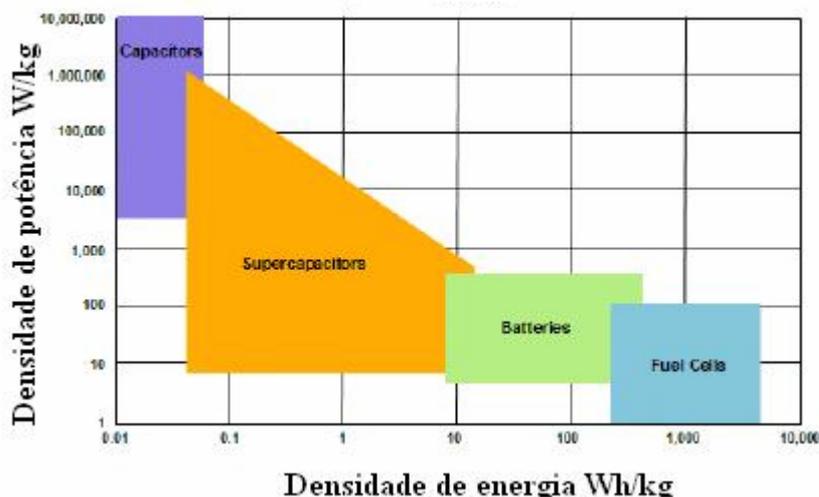


Figura 9: Gráfico de Ragone onde é apresentada a densidade de potência e de energia de dispositivos de armazenamento e conversão de energia.

A Figura 10 mostra um esquema representativo de um capacitor eletroquímico de dupla camada, que será abordado em seguida, e seu processo de carga, extraído da referência 64. Na primeira etapa, o dispositivo está descarregado, estando os íons distribuídos aleatoriamente. Com a aplicação do potencial os íons do eletrólito passam a migrar para a interface do eletrodo de carga oposta. Com a formação da dupla camada elétrica, o capacitor está carregado.

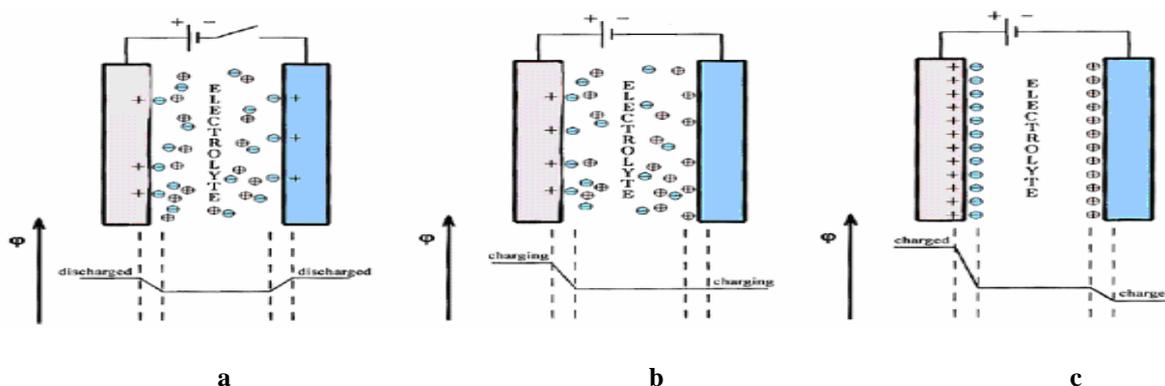


Figura 10: Representação dos processos de carga e descarga em um capacitor eletroquímico de dupla camada. a: capacitor descarregado com íons distribuídos aleatoriamente; b: processo de carga com migração dos íons; c: capacitor carregado com formação da dupla camada elétrica.

Do ponto de vista de montagem, utilizam-se dois eletrodos porosos, um eletrólito líquido ou sólido e um separador poroso que permita apenas a troca de íons. O eletrodo poroso dá um maior ganho de área interfacial e, conseqüentemente, uma maior capacitância de dupla camada. O separador poroso evita o curto-circuito do dispositivo. Os capacitores eletroquímicos podem ser classificados quanto ao mecanismo de armazenamento de carga em capacitores de dupla camada e pseudocapacitores.

1.3.1 Capacitores de dupla camada

Um capacitor de dupla camada (DLC)⁵⁸ é composto de dois eletrodos porosos. Os processos de armazenamento de energia em DLC ocorrem por meio da separação de cargas nos dois eletrodos sob uma diferença de potencial. Durante o processo de carga, os eletrodos são polarizados. Íons se movem do eletrólito para os eletrodos. Durante o processo de descarga, os elétrons se deslocam do eletrodo negativo para o eletrodo positivo e os íons voltam da interface para o volume do eletrólito. Durante os processos de carga e descarga, a densidade de carga na interface e a concentração de eletrólito variam. A capacitância no DLC é proporcional à área superficial do eletrodo, devido à maior capacitância de dupla camada através dos íons do eletrólito. A janela eletroquímica de trabalho do DLC dependerá do solvente utilizado. Eletrólitos aquosos limitam a voltagem do DLC a um valor típico de 1 V, portanto diminuindo significativamente a energia disponível comparada a eletrólitos orgânicos, que podem chegar a 3,2 V⁶⁵. Entretanto, maior condutância e o fato de que processos de purificação durante a produção são menos severos, são vantagens dos eletrólitos aquosos.

1.3.2 Pseudocapacitores

Capacitores que armazenam carga elétrica à custa de processos faradaicos em reações redox reversíveis e capacitância de dupla camada elétrica são chamados pseudocapacitores, considerando que já não fazem uso apenas da dupla camada elétrica. Vários tipos de processos faradaicos ocorrem nos eletrodos de pseudocapacitores. Primeiramente, processos reversíveis, por exemplo, adsorção de hidrogênio ou chumbo na superfície de platina ou ouro.

Em segundo lugar, reações redox de óxidos de metais de transição, por exemplo, RuO_2 e IrO_2 , assim como uma variedade de misturas de óxidos. Em terceiro lugar, processos reversíveis de dopagem-desdopagem em eletrodos baseados em polímeros condutores⁵⁹. Os melhores materiais para eletrodo de pseudocapacitores são os óxidos do grupo da platina. A carga elétrica é armazenada em um eletrodo de óxido de rutênio em função da dupla camada elétrica e uma pseudocapacitância associada com a mudança no grau de oxidação do rutênio. O alto custo de óxidos de metais nobres restringe seu uso prático. Pode-se entender porque que nos últimos anos outros materiais com propriedades similares têm sido pesquisados^{66,67}.

Reações de oxidação e redução de polímeros que têm uma rede de ligações duplas conjugadas, tais como poliacetileno, politiofeno, polipirrol e polianilina, são suficientemente reversíveis e obtidos tanto sob ação de agentes químicos como por meios eletroquímicos. Capacitores que empregam PSC se valem destes processos para armazenamento de energia, sendo classificados como pseudocapacitores.

1.3.3 Capacitores híbridos

Os capacitores híbridos são baseados em eletrodos de diferentes tipos. Por exemplo, um eletrodo é feito de um óxido de metal de transição e o outro é obtido com um material carbonáceo ativado. Capacitores híbridos também são classificados como capacitores assimétricos. Uma vantagem em se utilizar eletrodos distintos na confecção de capacitores é que suas densidades de energia são maiores que de capacitores de dupla camada elétrica, mas suas densidades de potência são um pouco menores⁶⁸.

Por exemplo, capacitores híbridos com eletrodos positivos de RuO_2 hidratado e eletrodos negativos baseados em carbono ativado foram estudados por Zheng *et al.*⁶⁹. Altos valores de capacitância gravimétrica de 770 F/g e energia específica de 26,7 W h / kg foram reportadas. Ko *et al.*⁷⁰ prepararam compósitos ternários de nanotubos de carbono (CNT) / polipirrol / MnO_2 hidratado e verificaram a performance eletroquímica do material como eletrodos para capacitores eletroquímicos. Medidas de voltametria cíclica apontam para uma capacitância específica de 281 F/g a uma velocidade de varredura de 20 mV/s. Este valor cai para 209 F/g quando a medida é feita a 200 mV/s. A estabilidade eletroquímica do eletrodo híbrido foi investigada através de consecutivas ciclagens de potencial entre 0,1 e 0,9 V versus Ag/AgCl a 100 mV/s. O eletrodo mantém 88% de sua carga inicial no 10.000 ciclo.

A montagem de um capacitor híbrido repousa no melhor aproveitamento das características dos distintos eletrodos de dupla camada elétrica e eletrodos redox. Desta forma, utiliza-se, por exemplo, um eletrodo de poli(3-metil-tiofeno) como o positivo, devido à sua alta capacitância e baixa resistência de carga, e um de carbono ativado como o negativo⁷¹.

De um modo geral, busca-se em um capacitor eletroquímico uma alta energia específica acompanhada de um alto valor de potência específica, o que significa alta capacidade de retenção e liberação rápida de energia. Além disto, o dispositivo deve ter uma resistência mínima, evitando perda de energia.

1.4 Espectroscopia de relaxação dielétrica¹²³

O processo sol-gel, como descrito, permite a geração de materiais com novas propriedades. Matrizes inorgânicas dielétricas podem apresentar condutividade elétrica pela incorporação de um polímero condutor sem perder, entretanto, suas propriedades mecânicas. Da mesma forma, um material como o gel de AlPP, que possui condutividade iônica¹⁰⁵, pode ter seus mecanismos de condução de carga elétrica alterados pela incorporação de um PSC. A espectroscopia de relaxação dielétrica, entre os químicos mais conhecida como espectroscopia de impedância complexa, pode fornecer um panorama das modificações provocadas pela confecção de um material híbrido na matriz de interesse. Processos referentes ao *bulk* e às interfaces são separados e melhor acompanhados, inclusive com variação de temperatura¹⁰⁶.

1.4.1 Relaxação dielétrica

Quando uma tensão aplicada a um material dielétrico por um tempo suficientemente longo é removida, a queda da polarização à nulidade não é instantânea, mas leva um certo tempo. Este é o tempo necessário para que os dipolos retornem a uma distribuição aleatória, em equilíbrio com a temperatura do meio, isto é, relaxem. Da mesma forma, a polarização através da aplicação de uma tensão leva um tempo finito até que alcance o valor máximo. Estes fenômenos são chamados de relaxação dielétrica.

Existem 4 mecanismos primários de polarização em materiais. Cada mecanismo envolve uma faixa curta de movimento de cargas e contribui para a polarização total do material. Os mecanismos de polarização incluem polarização eletrônica (α_e), polarização

atômica ou iônica (α_a), polarização orientacional ou dipolar (α_o) e polarização interfacial (α_i). A polarização eletrônica ocorre a frequências da ordem de 10^{15} Hz, que está na faixa óptica do ultra-violeta. Em frequências na faixa do infravermelho (10^{12} - 10^{13} Hz) polarização atômica ou iônica ocorre.

Entre 10^3 e 10^6 Hz, a polarização dipolar ou orientacional contribui para as propriedades dielétricas.

O último mecanismo de polarização ocorre quando portadores de carga móveis são impedidos por uma barreira física que inibe a migração de cargas. As cargas se “empilham” na barreira, produzindo uma polarização localizada do material. A faixa de frequência de sensibilidade para esta polarização interfacial está na região de baixa frequência, e pode se estender até a faixa de kilohertz (10^3 Hz). A Figura 11 apresenta um esquema geral das relaxações dielétricas e as correspondentes faixas de frequência (adaptada de ¹²³).

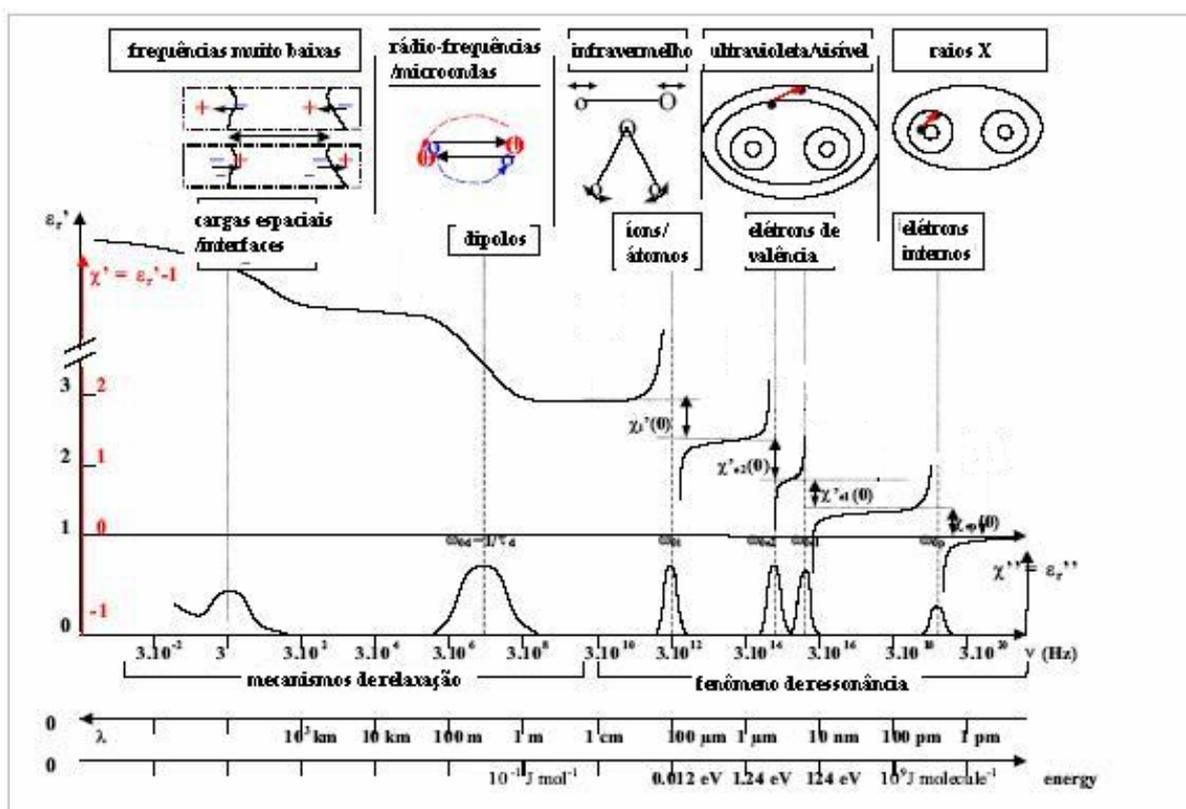


Figura 11: O espectro dielétrico geral com suas respectivas atribuições. Estão indicados os mecanismos de relaxação e suas respectivas faixas de frequência com o aspecto característico da permissividade real e imaginária de cada mecanismo.

As polarizações dipolar e interfacial estão correlacionadas com processos de armazenamento de energia no material e movimento de cargas livres e ligadas. Tais processos podem ser estudados com o auxílio da permissividade complexa, que será abordada a seguir.

1.4.2 Permissividade absoluta

A permissividade absoluta (ε) de um material isotrópico pode ser definida como o quociente entre a indução elétrica (D) e o campo elétrico (E):

$$\varepsilon = \frac{D}{E} \quad \text{eq. 4}$$

Para dois eletrodos de igual superfície (S), separados por um material dielétrico a uma distância d , tendo uma diferença de potencial (V) que dá origem a uma carga (Q), e assumindo que:

$$D = \frac{Q}{S} \quad \text{eq. 5}$$

temos

$$\varepsilon = \frac{D}{E} = \frac{Q/S}{V/d} = \frac{Cd}{S}, \quad \text{eq. 6}$$

onde C é a capacitância.

Como consequência, no sistema internacional, a permissividade absoluta é expressa em $F \cdot m^{-1}$. Se o “material” em questão é o vácuo, então a permissividade ε_0 será:

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{36\pi} 10^{-9} F \cdot m^{-1} \quad \text{eq. 7}$$

Entretanto, no sistema CGS, $\varepsilon_0 = 1$ ⁷².

1.4.3 Permissividade relativa

É geralmente mais prático utilizar a permissividade relativa (ϵ_r), que é definida pela equação $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$, onde ϵ_r é um número adimensional. No sistema CGS, ϵ_r é numericamente igual à permissividade absoluta (ou constante dielétrica) do material, o que explica a confusão geralmente encontrada entre as duas grandezas.

Se uma tensão alternada, dada por $V = V_0 e^{j\omega t}$ (onde ω é a frequência angular, j é o operador $(-1)^{1/2}$ e t é o tempo), é aplicada aos terminais de um capacitor plano (que tem uma capacitância C_0 quando o dielétrico é o vácuo), a intensidade da corrente (i) circulante entre os eletrodos, quando existe um dielétrico supostamente perfeito entre os eletrodos, que não dá origem a fuga de corrente e tem uma permissividade ϵ_r , é dada por $i = \frac{dQ}{dt}$. Sabendo que

$$\epsilon_0 = \frac{C_0 d}{S}, \quad \text{chegamos a} \quad \epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{Cd/S}{C_0 d/S} = \frac{C}{C_0}. \quad \text{Para a tensão alternada,}$$

$Q = CV = \epsilon_r C_0 V_0 e^{j\omega t}$, de onde segue que $i^* = j\omega \epsilon_r C_0 V$ (i^* é a corrente complexa).

1.4.4 Permissividade relativa complexa

O fato é que os dielétricos geralmente usados não são perfeitos, e, de fato, fornecem uma variedade de correntes devidas a diferentes efeitos. Diferentes causas podem resultar em efeitos similares. Por exemplo, portadores livres ou ligados podem resultar em aquecimento e perdas dielétricas. Tais correntes são completamente devidas ao material dielétrico, e elas podem ser caracterizadas como um componente imaginário da permissividade relativa:

$$\epsilon_r^* = \epsilon'_r - j\epsilon''_r \quad \text{eq. 8}$$

onde, por questão de simplicidade, o índice (r) será omitido.

A corrente em um capacitor agora pode ser reescrita como:

$$i = \omega \epsilon'' C_0 V + j\omega \epsilon' C_0 V = i_R + j i_C \quad \text{eq. 9}$$

O segundo termo (i_C), correspondente a uma defasagem de $\frac{\pi}{2}$ entre a tensão e a corrente, é um termo de capacitância pura, e, portanto, ϵ' caracteriza a capacitância

(isolamento) do dielétrico. O primeiro termo (i_R), devido ao fato de que a tensão (V) e a corrente estão em fase, corresponde à parte resistiva do dielétrico, que é caracterizada por ε'' .

1.4.5 Condutividade (di)elétrica

Substituindo as equações $E = V/d$ e $C_0 = \varepsilon_0 S/d$ na eq. 9 para i^* , obtem-se:

$$i^* = \omega\varepsilon''\varepsilon_0 \frac{S}{d} Ed + j\omega\varepsilon'\varepsilon_0 \frac{S}{d} Ed \quad \text{eq. 10}$$

Pode-se reescrever a equação complexa usando a equação para a densidade de corrente $J = \sigma E$ e a equação da condutividade em função da densidade de corrente $i = \iint J \cdot dS = J \cdot S$:

$$\sigma^* = \frac{J}{E} = \frac{i^*}{E \cdot S} = \omega\varepsilon_0\varepsilon'' + j\omega\varepsilon_0\varepsilon' \quad \text{eq. 11}$$

A componente real da condutividade do material, é, portanto:

$$\sigma' = \omega\varepsilon_0\varepsilon'' \quad \text{eq. 12}$$

Em suma, ε' representa energia armazenada quando um material é exposto a um campo elétrico, enquanto ε'' influencia a absorção de energia e atenuação.

1.4.6 Formalismos de impedância e módulo elétrico

O estudo de fenômenos de relaxação dielétrica através do formalismo da permissividade dielétrica permite a compreensão e identificação dos processos de polarização e condutividade. Entretanto, por vezes a relaxação de condutividade é mascarada em ε' pela condutividade dc , que gera uma dispersão da permissividade com a variação da frequência. Os formalismos da impedância (Z^*) e módulo elétrico (M^*) auxiliam na melhor identificação da condutividade dc , na separação de fenômenos de interface e de *bulk*, além de determinar se

a resposta do interior do material é devida à condutividade de longo alcance ou relaxação local. Cada um dos formalismos aborda aspectos especiais dos processos envolvidos em transporte de portadores de carga e oferece vantagens particulares na análise de dados. O uso do formalismo Z^* permite, mais diretamente, a separação de fenômenos do interior da amostra dos fenômenos de eletrodo, além da determinação da resistência do interior do material. A impedância complexa tem suas componentes real e imaginária obtidos através das seguintes relações envolvendo o módulo da impedância ($Z(\omega)$) e a fase (θ):

$$Z = Z' + jZ'' \quad \text{eq. 13}$$

$$Z'(\omega) = Z(\omega) \cdot \cos(\theta(\omega)) \quad \text{eq. 14}$$

$$Z'' = Z(\omega) \cdot \text{sen}(\theta(\omega)) \quad \text{eq. 15}$$

Por sua vez, a constante dielétrica (ε') e a perda dielétrica (ε'') estão relacionadas com a impedância complexa através das seguintes relações:

$$\varepsilon' = \frac{Z''}{\omega \cdot C_0 \cdot (Z'^2 + Z''^2)} \quad \text{eq. 16}$$

$$\varepsilon'' = \frac{Z'}{\omega \cdot C_0 \cdot (Z'^2 + Z''^2)} \quad \text{eq. 17}$$

onde C_0 é a capacitância geométrica, dada por:

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 \cdot A}{d} \quad \text{eq. 18}$$

sendo A a área da placa do capacitor em contato com o material dielétrico e d a distância entre as placas.

No formalismo do módulo elétrico M^* , efeitos de cargas espaciais podem ser suprimidos e a relaxação de condutividade melhor estudada, já que ela dá origem a um pico

em $M''(f)$. A influência da polarização do eletrodo é efetivamente suprimida para os dados de módulo elétrico. Fenômenos altamente capacitivos são suprimidos em gráficos $M'' \times f$. Desta forma, este formalismo tem sido vastamente usado para analisar dados de condutividade elétrica em condutores iônicos. A região de frequências acima do pico de M'' representa a faixa de frequências na qual os portadores de carga estão confinados espacialmente em barreiras de potencial e podem se mover dentro destas barreiras. A região de frequências abaixo do pico de relaxação representa a faixa onde os portadores de carga podem mover-se sobre longas distâncias. Entretanto, o fato de se observar um pico de relaxação em $M''(f) \times f$ não dá garantias de que esta seja devida à condução de longo alcance (iônica e/ou eletrônica) ou devida à condução por estados localizados (*hopping*). Uma maneira de distinguir entre estes dois processos de relaxação é observar a frequência de relaxação em $M''(f)$ e $Z''(f)$. Para um processo de condução de longo alcance (condutividade *dc* “pura”), a frequência de relaxação nestas duas funções será a mesma, conforme demonstrado por Gerhardt⁷³. A função M^* pode ser obtida através das seguintes relações envolvendo a permissividade complexa:

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} \quad \text{eq. 19}$$

$$M' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad \text{eq. 20}$$

$$M'' = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad \text{eq. 21}$$

Há bastante controvérsia quanto ao uso do formalismo de módulo elétrico devido a interpretações errôneas e duvidosas⁷⁴. Entretanto, o uso conjunto do formalismo da impedância com o módulo elétrico, segundo Gerhardt⁷³, permite a identificação de um processo de relaxação como sendo devido à relaxação localizada de cargas ou dipolos ou à condutividade de longo alcance de portadores livres.

O grupo de Polímeros Não-Convencionais (Prof. Celso de Melo), do Dep. de Física da UFPE, fez uso da espectroscopia de relaxação dielétrica, no formalismo de impedância, para estudar a polimerização do PPy em uma matriz de PVA⁷⁵. O monômero de pirrol foi incorporado na matriz dopada com cloreto férrico na fase vapor. Um maior tempo de

exposição ao vapor de pirrol gerou uma diminuição da impedância, indicando menor resistência elétrica da matriz dielétrica devido à incorporação de um PSC. O perfil da dispersão de condutividade observada foi característico de um mecanismo de condução do tipo *hopping*. Em um trabalho mais recente ⁷⁶ deste grupo, a espectroscopia de relaxação dielétrica foi utilizada para caracterização elétrica e estrutural de um nanocompósito de polipirrol, magnetita e tensoativo em uma dispersão aquosa. É argumentado que os resultados de espectroscopia dielétrica sugerem uma estrutura caroço-casca entre a magnetita e o PPy, onde o caroço de magnetita é blindado do campo elétrico pelo revestimento de PPy.

1.4.7 Interpretando os dados experimentais: Equações de Debye, Cole-Cole, Davidson-Cole e Havriliak-Negami.

O processo de relaxação mais simples é bem descrito pelo modelo de Debye, que introduziu o conceito de dipolos que dão origem a uma polarização. A relaxação de Debye é a resposta da relaxação dielétrica de uma população ideal de dipolos não-interagentes em um ambiente viscoso sem a presença de uma força restauradora elástica a um campo elétrico externo. Tal processo apresenta um único tempo de relaxação, gerando um perfil bem descrito pelo modelo de Debye¹²³. Este expressa a variação da permissividade complexa em função da frequência:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad \text{eq. 22}$$

A separação das partes real e imaginária da permissividade resulta em:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \text{eq. 23}$$

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \omega\tau \quad \text{eq. 24}$$

onde τ é o tempo de relaxação, ϵ_s é a permissividade a baixas frequências ($\omega \ll$ frequência de relaxação) e ϵ_∞ a permissividade em altas frequências ($\omega \gg$ frequência de relaxação). O perfil característico de uma relaxação de Debye está mostrado na Figura 12, que contém a permissividade real, a permissividade imaginária e o gráfico de Argand (ou gráfico Nyquist) da permissividade, em que a permissividade imaginária é plotada em função da real.

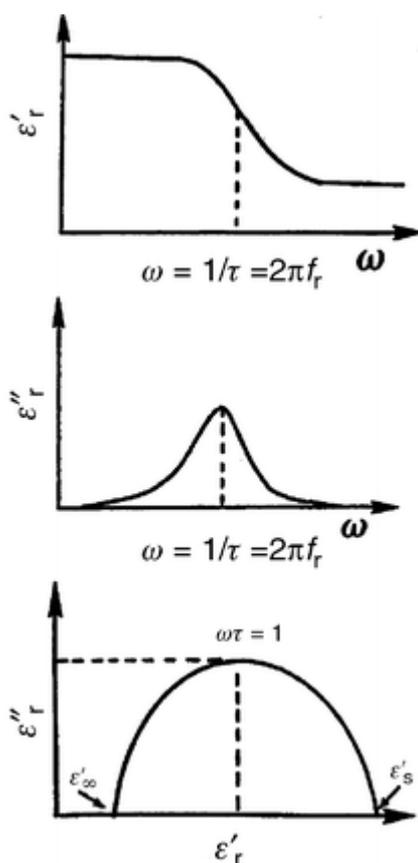


Figura 12: Modelo de Debye: dependências de ϵ' e ϵ'' com a frequência e um diagrama de Argand.

Em termos práticos, os materiais dificilmente apresentam um gráfico de Argand da permissividade na forma de um semicírculo perfeito. Isto se deve ao fato de que em muitos materiais existem vários tipos de dipolos, cada um com seus respectivos tempos de relaxação e, portanto, uma variedade de diferentes mecanismos de relaxação, relacionados com as diferentes posições de equilíbrio que os dipolos podem assumir, originando uma distribuição de tempos de relaxação. Materiais polares que possuem mais de um tempo de relaxação não

satisfazem as equações de Debye. Eles mostram um valor máximo de ε'' que será menor que o valor previsto pela eq. 24 e o gráfico de ε'' x ε' será distorcido.

Para contornar essa limitação, Cole e Cole sugeriram uma equação empírica para a permissividade dielétrica complexa (eq. 25), adicionando um termo α , que é uma constante que depende do material.

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}}; 0 \leq \alpha \leq 1 \quad \text{eq. 25}$$

onde τ_{c-c} é o tempo de relaxação médio. Para $\alpha = 0$, esta relação recai em um processo de Debye. Na Figura 13, apresenta-se o comportamento da parte real da permissividade de acordo com a equação de Cole-Cole (extraído de ⁷⁷).

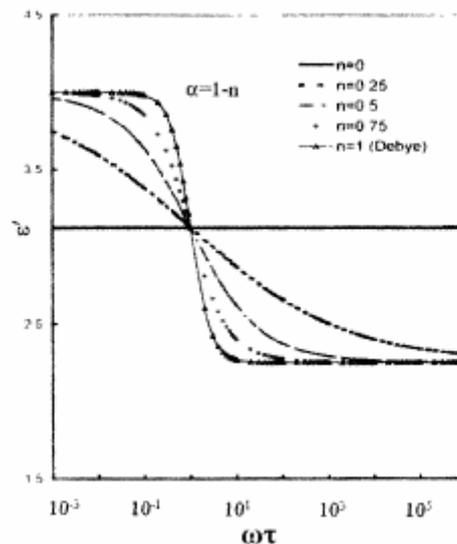


Figura 13: Parte real de ε^* em um dielétrico polar de acordo com a relaxação de Cole-Cole. Valores de α distintos de 0 geram perfis distintos da relaxação de Debye.

Davidson e Cole propuseram outra modificação, apresentada na eq. 26:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau_{d-c})^\beta} \quad \text{eq. 26}$$

onde β é uma constante característica do material, mais uma vez. A eq. 26 no plano complexo é um arco com intersecção no eixo ϵ' em ϵ_s e ϵ_∞ nos limites de baixa e alta frequências, respectivamente. Um material com uma resposta dielétrica do tipo Cole-Davidson apresentará um gráfico de permissividade complexa semelhante ao apresentado na Figura 13⁷⁷.

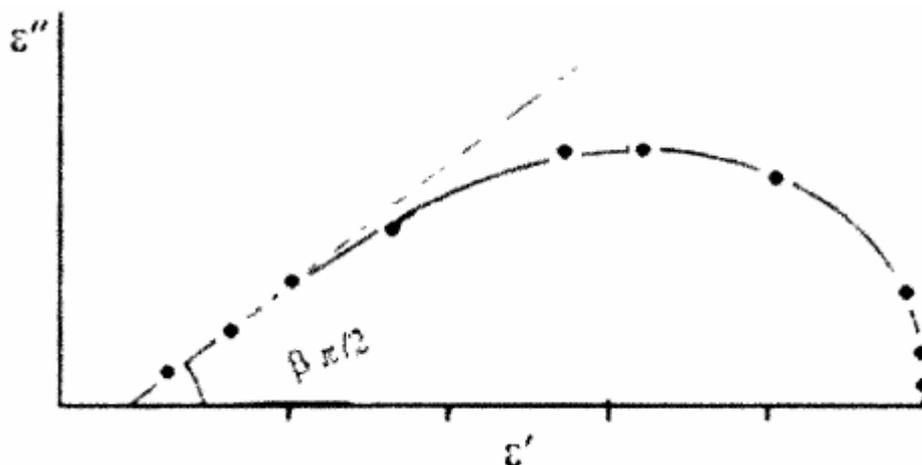


Figura 14: Plano complexo de ϵ^* de acordo com o modelo de Cole-Davidson. A perda dielétrica é assimétrica e a região de baixa frequência é proporcional a ω . O coeficiente angular da região de baixa frequência depende de β .

À medida que a frequência tende a zero, a curva limite tem a forma de um semicírculo com centro em no eixo x, e com a frequência tendendo ao infinito, a região linear faz um ângulo de $\beta\pi/2$ com o eixo x.

Uma terceira modificação foi proposta por Havriliak e Negami, que mediram as propriedades dielétricas de polímeros, tais como a relaxação α . A dispersão α em um polímero é o processo associado com a temperatura de transição vítrea, onde muitas propriedades físicas mudam de maneira significativa. Em vários polímeros o gráfico no plano complexo é linear a altas frequências e um arco circular a baixas frequências. A equação empírica de Cole-Cole dá um bom ajuste no arco circular em baixas frequências, mas não em altas frequências. De forma semelhante, a região de altas frequências é bem ajustada com o modelo de Davidson-Cole, mas falha em baixas frequências. Combinando estas duas equações, Havriliak e Negami propuseram uma equação mais abrangente, descrita na eq. 27 adiante:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (j\omega\tau_{H-N})^{1-\alpha}]^\beta} \quad \text{eq. 27}$$

Esta função gera as relaxações descritas anteriormente para sistemas mais complexos. Quando $\alpha = 0$ e $\beta = 1$ a função de Debye é obtida.

Um sistema que apresenta complexidade suficiente para utilização da equação de Havriliak-Negami é descrito por Pissis *et al*⁷⁸ que investigaram as propriedades (di)elétricas de membranas de Nafion[®]-SO₃K. Para um teor de água de 90% a 295 K, foram observados dois picos de relaxação na perda dielétrica seguidos de uma dispersão crescente em baixas frequências, conforme observado na Figura 15.

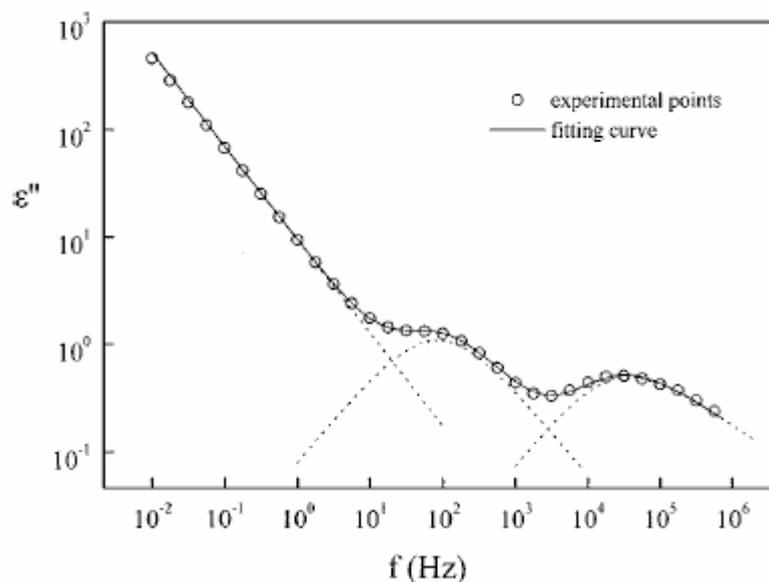


Figura 15: Parte imaginária da permissividade dielétrica de uma membrana de Nafion[®] com 90% de água a 295 K. A linha sólida é o ajuste obtido pela equação de Havriliak-Negami.

Em baixas frequências, o comportamento linear do gráfico, a resposta é dominada pela presença de efeitos relacionados a deslocamentos de íons a longo alcance (condutividade dc), os quais dão origem aos altos valores de ε'' . A relaxação de baixa frequência é atribuída a um mecanismo de polarização interfacial, produzido pela migração de cargas através de regiões iônicas hidratadas entre os contornos de fase hidrofílica/hidrofóbica. Medidas de corrente de despolarização estimulada termicamente (TSDC) mostraram evidências de que o mecanismo interfacial está associado à condutividade dc e que moléculas de água nas regiões iônicas do polímero devem estar associadas ao mecanismo de condução. A relaxação em alta frequência

é um mecanismo dipolar e pode ser atribuído à rotação de complexos água- $(-\text{SO}_3^-)$ no final das cadeias laterais. A equação de Havriliak-Negami foi utilizada para ajustar os dois picos de relaxação juntamente com um termo de condutividade universal para condutores amorfos¹⁰⁷ para descrever a parte linear, $\sigma = A\omega^s$, onde A e s são constantes, com $0 < s < 1$.

Para o pico a baixas frequências, $\beta = 1$, indicando uma distribuição simétrica de tempos de relaxação, ou seja, um comportamento de Cole-Cole, enquanto α e β para a relaxação de alta frequência são diferentes de 1, indicando uma distribuição assimétrica. O parâmetro s do termo de condutividade reflete o grau de interconectividade dos elementos condutores. Para $s = 1$, tem-se uma condutividade dc pura, correspondendo a um movimento de carga ideal através da amostra. Se $s = 0,5$, há um caminho “tortuoso” de condutividade onde a difusão de cargas é dominante. Para o Nafion[®], $s = 0,87$ indica que a membrana possui caminhos de condução de carga aleatórios através da amostra, que podem ou não estar interconectados.

Assim, para efeito de análise prática dos resultados observados experimentalmente, tem-se que cada relaxação dielétrica corresponde a um pico de perda dielétrica e um “degrau” na permissividade real. Uma reta crescente à medida que a frequência diminui na permissividade imaginária corresponde a um efeito de condutividade dc . Outras considerações quanto ao perfil das medidas de condutividade ac e impedância complexa serão tratadas na apresentação dos resultados.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos com diferentes propriedades foram obtidos. Nesta seção será descrita a preparação e caracterização dos diferentes materiais. O primeiro é um híbrido obtido pela incorporação de rodamina B na matriz hialina de polifosfato de alumínio, que apresenta propriedades luminescentes.

Em seguida serão abordados três híbridos com propriedades de condutividade mista iônico-eletrônica. Tais materiais foram obtidos por síntese química e fotoquímica de polímeros condutores eletrônicos na matriz de polifosfato. Por último, será descrito o desenvolvimento de um dispositivo capacitivo eletroquímico que utilizou como eletrodo os híbridos com polímeros condutores modificados pela adição de carbono grafite.

2.1 Preparação das amostras

2.1.1 Material híbrido polifosfato de alumínio/rodamina B

Através da mistura direta de soluções aquosas de polifosfato de sódio (NaPP, Aldrich) e nitrato (ou cloreto) de alumínio (Vetec), foram obtidos os géis de AIPP, conforme descrito na literatura ⁷⁹. A razão molar entre fósforo e alumínio (n_P/n_{Al}) foi de 2,5. Foram preparadas soluções de NaPP e $Al(NO_3)_3$ de concentrações 2,0 mol/L (em P) e 1,0 mol/L. A adição das duas soluções gerou um turvamento da solução com posterior formação de gel intumescido. O material obtido foi homogeneizado por agitação magnética por 30 minutos. Em seguida, centrifugou-se a amostra por 1 h, a uma rotação de 4500 rpm (4120g). Após a centrifugação, o líquido sobrenadante foi separado do gel opaco obtido, que foi armazenado sob umidade ambiente (~ 65%). Após aproximadamente 24 h o material tornou-se hialino. A inclusão da rodamina B se deu pela adição de 1 mL de solução aquosa de RB $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L à solução de NaPP. O procedimento está descrito no esquema da Figura 16.

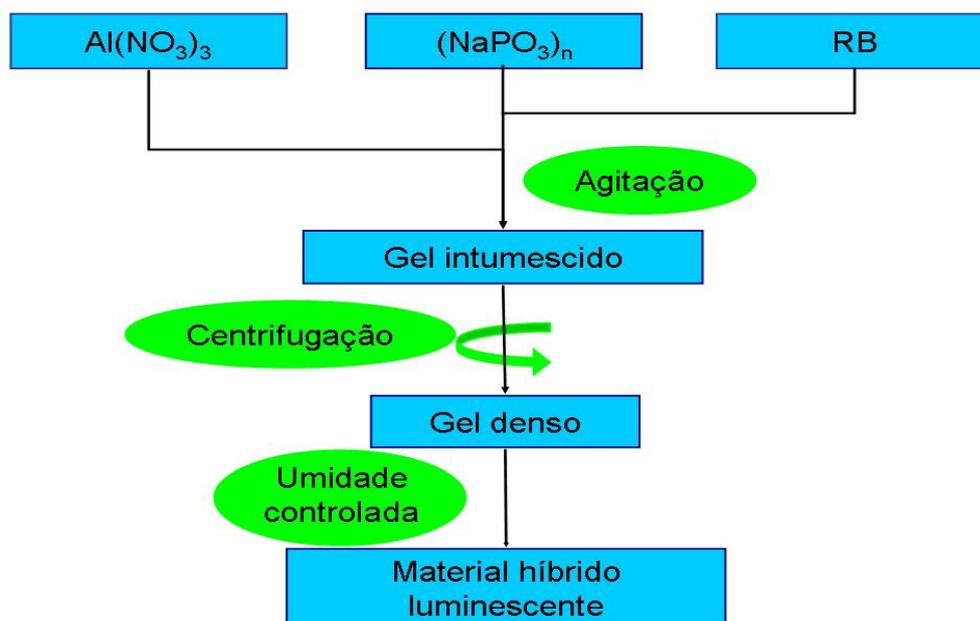


Figura 16: Esquema de síntese do sistema híbrido AIPP/RB. Pela adição direta dos reagentes obtém-se um gel intumescido que após centrifugação leva ao material luminescente.

2.1.2 Material híbrido polifosfato de ferro/polipirrol por polimerização de vapor químico

A matriz de FePP foi preparada pela mistura direta de 8 mL de NaPP (2 mol/L) e 4 mL de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (2 mol/L). Após 30 minutos de forte agitação com o auxílio de uma barra magnética, o material foi centrifugado por 50 minutos a 4500 rpm. O material final contém uma alta quantidade de líquido presa à rede inorgânica, entretanto apresenta uma menor estabilidade mecânica em relação à matriz obtida com $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Os compósitos foram preparados pela exposição de uma massa previamente medida do gel de FePP a vapores de uma quantidade conhecida de pirrol. Após 12 h de exposição, o material foi mantido em recipientes fechados com umidade controlada de 75%. Foram desenvolvidas três amostras do compósito, cujas composições estão descritas na Tabela 2:

Tabela 2: Composição das amostras utilizadas para confecção dos compósitos de FePP com polipirrol.

Amostra	Massa de FePP	Volume de Pirrol	Porcentagem de Pirrol no compósito
A1	400 mg	20 μ L	1,94%
A2	400 mg	100 μ L	9,70%
A3	400 mg	500 μ L	Saturada

Considerando que não havia pirrol no frasco das amostras A1 e A2, enquanto havia ainda monômero no recipiente da A3, tem-se que a amostra A1 possui 1,94% de pirrol, a amostra A2 possui 9,70% de pirrol e a amostra A3 foi saturada, restando em torno de 200 μ L de Pirrol.

2.1.3 Material híbrido Polifosfato de alumínio/polianilina por radiação UV

A matriz de AlPP foi preparada pela mistura direta de 2,5 mL de NaPP (2 mol/L) e 2 mL de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1 mol/L). Após 30 minutos de forte agitação com o auxílio de uma barra magnética, o material foi centrifugado por 50 minutos a 4500 rpm. Os compósitos foram preparados pela dissolução de uma solução 1 mol/L de anilina em HNO_3 1 mol/L na solução precursora de polifosfato e dissolução de nitrato de prata na solução precursora de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ antes da mistura das mesmas. A homogeneização da massa intumescida ocorreu sob irradiação UV de uma lâmpada de mercúrio de 8 W. Após o tempo determinado de irradiação, o material foi centrifugado a 4500 rpm por 50 minutos. Os compósitos foram armazenados em um recipiente fechado com umidade controlada de 75%. Quatro composições foram desenvolvidas, variando-se a proporção de anilina com relação a grupos fosfatos e o tempo de irradiação. As quatro amostras têm suas composições e tempos de irradiação descritos na Tabela 3 abaixo:

Tabela 3: Composição dos compósitos de AlPP com PANi e respectivos tempos de irradiação no UV.

Amostra	Volume de anilina em solução ácida	Massa de AgNO_3	Tempo de irradiação no UV
10-4h	500 μ L	0,0849 g	4 h
25-4h	200 μ L	0,0340 g	4 h
10-6h	500 μ L	0,0849 g	6 h
25-6h	200 μ L	0,0340 g	6 h

Em todas as amostras, a razão molar entre a anilina e a prata foi mantida constante em 1:1. A designação das amostras indica a proporção molar entre fósforo e anilina, e o tempo de irradiação. Assim, a amostra 10-4h possui uma proporção de 10 P : 1 anilina sob irradiação UV por 4 h.

2.1.4 Sistema híbrido polifosfato de alumínio/polianilina por radiação gama

Este sistema foi preparado e caracterizado em colaboração com o Grupo de Pesquisa do Prof. Walter Azevedo (DQF/UFPE), na pessoa do aluno de doutorado Robson A. de Barros. A preparação do gel de AlPP foi realizada da forma já descrita anteriormente, com adição de 10 μL de anilina pura à solução de NaPP e 100 mg de AgNO_3 à solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.. Três amostras foram submetidas a dosagens de radiação gama distintas, a saber, 5, 10 e 30 kGy, o que levou à polimerização da PANi. O nome das amostras reflete a dosagem recebida, 5 kGy, 10 kGy e 30 kGy.

2.1.5 Capacitores eletroquímicos

Este dispositivo foi preparado em colaboração com o aluno de mestrado do nosso grupo, Euzébio Skovroinski. Os eletrodos compósitos utilizados para a confecção dos capacitores eletroquímicos de dupla camada foram obtidos na forma de um gel de polifosfato de alumínio e ferro com carbono grafite. O eletrodo de dupla camada foi obtido pela mistura direta de 10 mL de uma solução de NaPP 2 mol/L contendo 2 g de carbono grafite com 20 mL de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1 mol/L e 10 mL de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1 mol/L. O gel obtido foi homogeneizado por 90 min e, logo após, centrifugado por 20 min a 3500 rpm. Este material foi chamado Gft.

Um segundo material para eletrodo, este utilizando-se da pseudocapacitância, além da dupla camada, foi obtido pela adição de anilina ao gel anterior, gerando PANi através da polimerização oxidativa da anilina com o Fe^{3+} . Este eletrodo foi obtido com o mesmo procedimento descrito anteriormente, exceto pela adição de 500 μL de anilina à solução de polifosfato. Esta amostra foi chamada Gft/PAni. Os dois materiais foram aplicados na superfície de vidros condutores de FTO. A área do filme do eletrodo foi de 1 cm^2 , e a

espessura de 0,1 mm. Para a confecção do capacitor, utilizou-se como separador um papel de filtro previamente embebido em solução de NaH_2PO_4 5 mol/L. O capacitor foi montado na forma de um sanduíche entre dois eletrodos de mesma composição separados pelo papel de filtro. A Figura 17 mostra a imagem de um eletrodo da amostra Gft.



Figura 17: Imagem do eletrodo Gft em um vidro FTO.

2.2 Caracterização das amostras e dispositivos

2.2.1 Espectroscopia de absorção UV-VIS-NIR

Medidas de absorção para os compósitos luminescentes foram obtidas na região do UV-VIS no espectrômetro de absorção Perkin-Elmer Lambda 6 de feixe duplo no modo absorbância. Tais amostras foram expostas à luz de uma lâmpada fluorescente de 11 W e sua absorbância acompanhada com o tempo. Em função da falta de transparência dos compósitos com polipirrol obtidos quimicamente e dos compósitos com polianilina obtidos por irradiação UV, utilizou-se do modo refletância para a medida de espectroscopia de absorção no aparelho Cary 5E do laboratório de química do Departamento de Física da UFPE, operado pela técnica Virgínia. As medidas de absorção dos compósitos de PANi obtidos por radiação gama, em virtude da transparência do material, foram feitas no modo absorbância no aparelho OceanOptics CHEM2000-UV-VIS, do laboratório do Prof. Walter Azevedo (DQF).

2.2.2 Espectroscopia de emissão

As medidas de fluorescência dos compósitos com rodamina B foram obtidas no espectrofluorímetro ISS K2, utilizando-se 480 nm como comprimento de onda de excitação. A fluorescência destes compósitos foi acompanhada em função do tempo de irradiação no

visível, conforme o procedimento adotado na espectroscopia de absorção. A intensidade de emissão do compósito AIPP/RB envelhecido, em relação ao gel recém-obtido, foi medida utilizando-se como referência uma solução de RB $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ mantida ao abrigo da luz.

2.2.3 Cronoamperometria e número de transferência

O número de transferência corresponde à contribuição de elétrons e íons no transporte de carga do material. Tal valor pode ser obtido pela utilização da técnica de cronoamperometria⁸⁰. Nesta, aplica-se um potencial *dc* e observa-se o comportamento da corrente elétrica em função do tempo. A corrente inicial corresponde à contribuição de elétrons e íons. Com o fluxo de íons, e conseqüente polarização das interfaces, a corrente cai exponencialmente, correspondendo, seu valor final, à contribuição eletrônica da condutividade do material. Assim, identificando as correntes inicial e final, com um cálculo simples, obtêm-se os números de transferência.

$$t_{ion} = \frac{i_i - i_f}{i_i} \quad \text{eq. 28}$$

$$t_{ele} = 1 - t_{ion} \quad \text{eq. 29}$$

onde t_{ion} , t_{ele} , i_i e i_f são o número de transferência iônico, número de transferência eletrônico, a corrente inicial e a corrente final, respectivamente.

Os três compósitos obtidos com polímeros condutores foram submetidos a esta caracterização. A cela de medida consistiu de uma placa de teflon com um orifício cilíndrico e dois eletrodos de aço inox. O material foi posto no orifício da placa de teflon entre as duas placas de aço inox e um potencial *dc* de 20 mV foi aplicado. O intervalo de aquisição foi de 0,007 s. A Figura 18 mostra um esquema da cela utilizada.

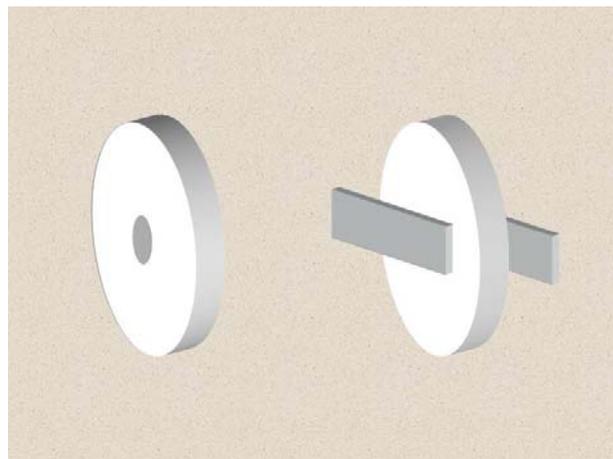


Figura 18: Representação da cela utilizada nas medidas de cronoamperometria, consistindo de uma placa vazada de teflon e dois eletrodos de aço inox. O material a ser analisado é inserido no orifício do teflon.

2.2.4 Espectroscopia de relaxação dielétrica

As medidas de relaxação dielétrica foram obtidas como módulo de impedância (Z) e fase. A cela utilizada nesta espectroscopia foi a mesma utilizada na cronoamperometria. Após a montagem do sistema, a cela, conectada a um potenciostato AUTOLAB PGSTAT30, foi deixada em repouso por 15 minutos para estabilização do potencial de circuito aberto (OCP). Em torno do OCP foi aplicado um potencial *ac* senoidal com amplitude de 15 mV e frequência variável entre 10^{-2} e 10^6 Hz. Os compósitos com polímeros condutores e os capacitores eletroquímicos foram investigados nestas condições.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Sistema híbrido polifosfato de alumínio/rodamina B

A incorporação da rodamina B a géis de polifosfato de alumínio dá origem a um material transparente cuja coloração é idêntica à da solução aquosa do corante. A Figura 19 apresenta amostras que se apresentam como filmes auto-suportados ou gel viscoso.



Figura 19: Sistema híbrido AIPP/RB recém-formado.

Na Figura 20 apresentam-se as imagens das amostras recém obtida e envelhecida sob exposição à luz ambiente comparadas ao gel de AIPP puro. À medida que o gel sofre exposição à luz ambiente, verificou-se uma mudança de coloração e de luminescência. A emissão do composto AIPP/RB é idêntica à do corante em solução, mas sob exposição à luz visível há uma mudança para uma forte emissão no verde, como observado sob excitação de um laser em 488 nm.



(a)

(b)

Figura 20: (a) Sistema híbrido AIPP/RB após 1 semana (esq), recém-formado (centro) e gel AIPP puro (dir). (b) Luminescência (excitado com laser a 480 nm) do material híbrido envelhecido (esq), recém-formado (centro) e do gel AIPP (dir).

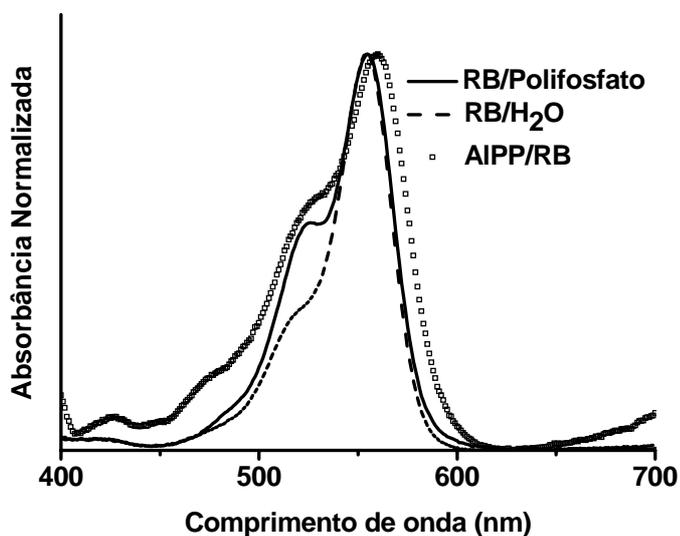


Figura 21: Espectro de absorção UV-VIS de uma solução de rodamina B em água e em solução de polifosfato 2 mol/L.

Este comportamento não foi verificado em outros trabalhos envolvendo a síntese de materiais sol-gel híbridos com RB^{81,82,83}. Observou-se que além da alteração na luminescência do material houve um aumento na intensidade de luminescência do mesmo. A Figura 21 mostra o espectro de absorção UV-VIS do gel de AIPP/RB recém obtido, uma solução aquosa de RB e a mesma em presença do polifosfato de sódio 2 mol/L, um polieletrólito. Fica claro que a presença do polieletrólito modifica a estrutura eletrônica do corante. Há o aparecimento de um ombro à esquerda do maior pico, tanto na solução polieletrólítica quanto no gel. Destes espectros observa-se que há uma interação entre o gel de AIPP e o corante. A associação iônica entre o polifosfato e a RB provavelmente leva à dimerização do corante. Tal hipótese será melhor discutida adiante.

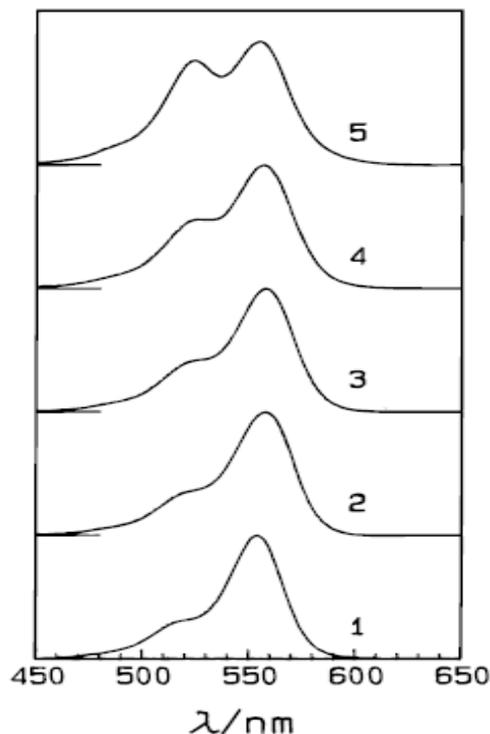


Figura 22: Espectros de absorção de RB ($1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) em misturas de água e etanol. Proporção em volume água:etanol: (1) 0:100; (2) 50:50; (3) 80:20; (4) 90:10 e (5) 100:0 ⁸⁴.

A RB apresenta variações no espectro de absorção como resultado da variação da concentração da mesma ou do solvente utilizado. Isto se deve à existência de monômeros e dímeros em solução. Um trabalho de Fujii e Nishikiori ⁸⁴ mostra que, a uma mesma concentração ($1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), a RB dimeriza em água, mas tem predominância de monômeros em etanol, conforme a Figura 22. O monômero corresponde à situação onde há unicamente etanol, enquanto que na solução aquosa a absorção apresenta a formação de dímeros. O surgimento de dímeros é caracterizado pelo aparecimento de um ombro à esquerda do máximo. Além disto, há pequenas variações no máximo do monômero em função do pH do meio, como consta na Tabela 5.

Assim, mudanças na vizinhança química do corante em função da presença de um polieletrólito não poderiam ser a causa de uma mudança tão forte como a observada no gel de AIPP/RB após o envelhecimento exposto à radiação visível.

Para compreensão do fato, o envelhecimento do gel sob iluminação ambiente foi acompanhado pelas espectroscopias de absorção no UV-VIS e de emissão. Os espectros de absorção normalizados estão mostrados na Figura 23.

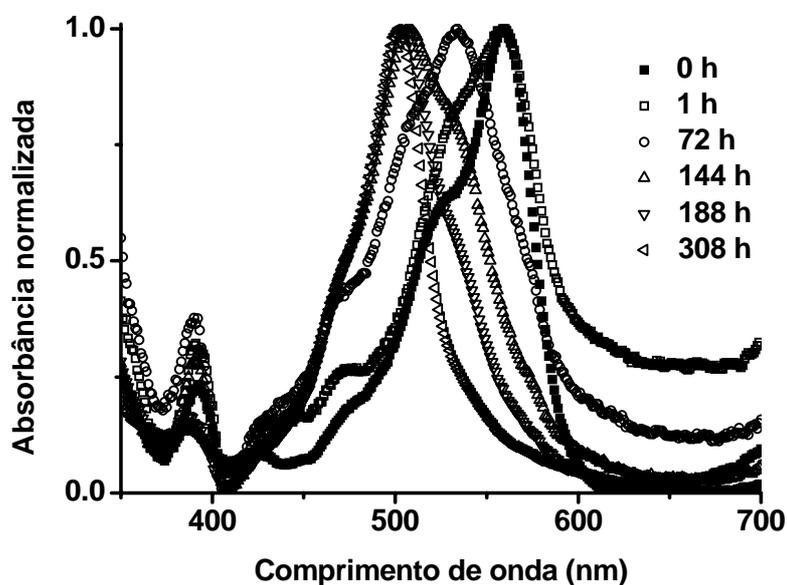


Figura 23: Espectroscopia de absorção UV-VIS do composto AIPP/RB sob exposição à luz visível ambiente.

Percebe-se que, antes da irradiação, o máximo de absorção da RB aparece na região característica para soluções aquosas de monômeros, em torno de 560 nm. Entretanto, à medida que o material envelhece, a banda se desloca para maiores energias. Entre 1 e 72 h vê-se que o máximo encontrado em 72 h tem comprimento de onda máximo na mesma região onde há um ombro no espectro após 1h de síntese. Além disto, existe um pequeno ombro à direita no espectro de 72 h na mesma região do máximo a 1 h. Este comportamento de aumento de sinal do ombro à esquerda e queda de sinal do ombro à direita se repete até que o máximo de absorção se estabiliza em 502 nm. Isto pode ser atribuído ao consumo de uma forma molecular seguido da formação de uma nova estrutura, o que se repete até o aparecimento de uma estrutura final. Ao final, o deslocamento do máximo de absorção é de 57 nm.

Com respeito à luminescência, observa-se que a amostra recém obtida não apresenta emissão, sendo esta percebida à medida que o material é exposto à luz ambiente. Tal fato pode ser atribuído à presença dos íons nitrato que atuam como supressores de luminescência⁸⁵. Isto foi verificado pela substituição do nitrato de alumínio pelo cloreto na síntese do material. Na Figura 24 observa-se o efeito desta troca. O material com cloreto

apresenta luminescência, ao passo que o material com nitrato não apresenta emissão quando formado. Tal substituição do nitrato pelo cloreto mostrou que a suposição de supressão de luminescência pelo nitrato é coerente, já que o material assim obtido apresenta forte emissão quando transparente. Com a exposição à radiação há verificação da luminescência e seu deslocamento, semelhantemente ao ocorrido na absorção, mas a continuidade da irradiação leva à total perda da luminescência.

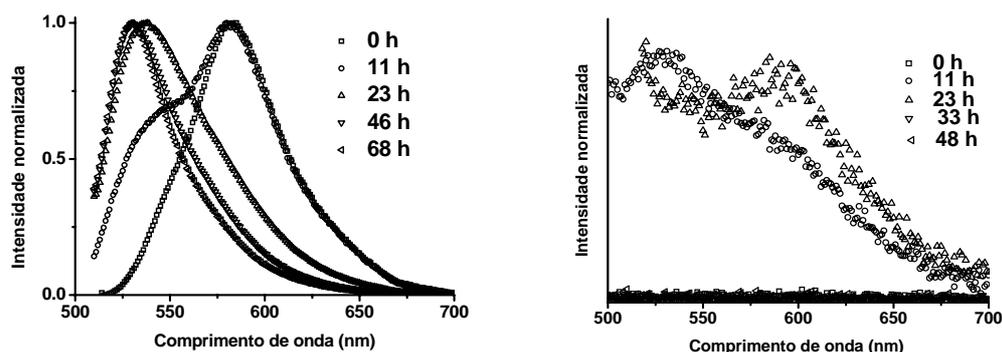
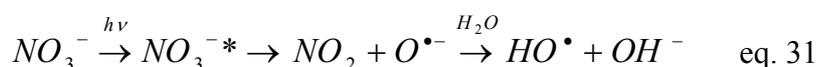


Figura 24: Evolução temporal da luminescência (normalizada) do sistema híbrido sob iluminação ambiente.

Isto pode ser explicado pela fotólise dos íons nitrato^{86,87}. O espectro de emissão da lâmpada fluorescente (Figura 25) apresenta emissão em torno de 365 nm, radiação suficiente para produzir a fotólise do nitrato, que pode ocorrer segundo as equações químicas abaixo:



A mudança no máximo de emissão do gel foi acompanhada por um forte aumento na intensidade da mesma. Este efeito na intensidade foi estudado e será apresentado mais adiante.

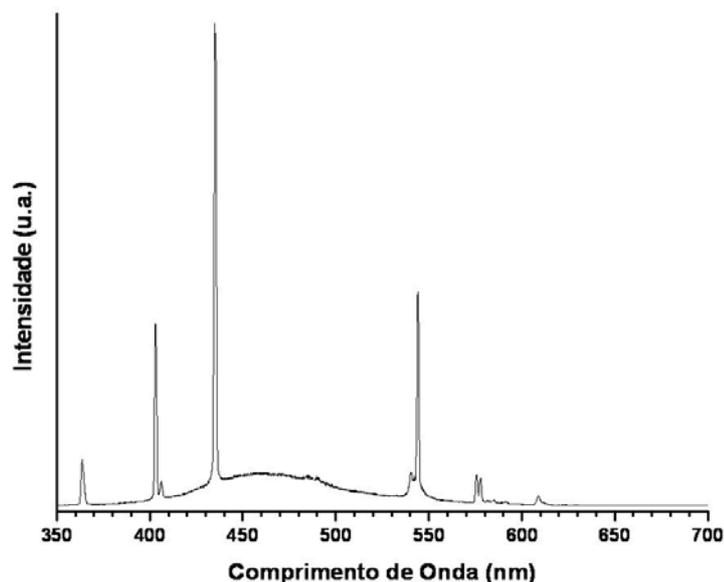


Figura 25: Espectro de emissão da lâmpada de mercúrio com potência de 20 W.

De acordo com a eq. 31, ocorre à geração de radicais hidroxila como resultado da fotólise do íon nitrato. Tais radicais, além dos radicais peróxidos ($\text{HOO}\cdot$), são sugeridos na literatura como agentes desetilantes de RB em reações fotoquímicas utilizando-se partículas de semicondutores (TiO_2 , CdS) como fotocatalisadores^{88,89}. Na fotodegradação da RB em dispersões aquosas de semicondutores, o máximo de absorção sofre um deslocamento para 498 nm, semelhante ao observado no gel (502 nm).

O trabalho de Choi e Park⁹⁰ propõe que o produto da desetilação da RB, a molécula de rodamina 110, em dispersões de TiO_2 recobertas com NAFION apresenta absorção correspondente ao observado no gel irradiado, e possui forte emissão no verde (521 nm), da mesma forma que no compósito aqui apresentado.

No caso específico da RB, dois caminhos majoritários no processo de fotodegradação podem ser apontados: fotodescoloração e N-desetilação⁸⁸.

A N-desetilação pode ocorrer através da reação do corante com os radicais oxigenados hidroxila ($\text{OH}\cdot$) ou peróxido ($\text{HOO}\cdot$), levando à perda do grupo etila ligado ao nitrogênio amínico. A formação destes radicais se dá pela transferência de um elétron do corante para o oxigênio molecular dissolvido na água. Os trabalhos que discorrem sobre a fotodegradação de corantes orgânicos utilizam dispersões de semicondutores como catalisadores, facilitando a transferência de elétrons entre o corante e o oxigênio, conforme Figura 26 abaixo:

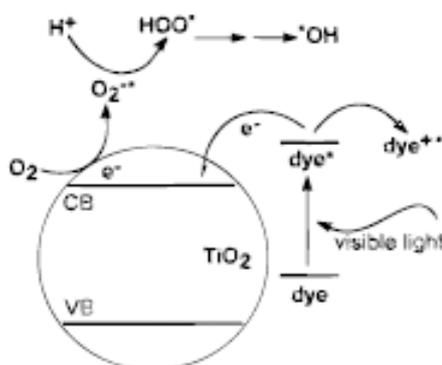


Figura 26: Modelo esquemático da formação de espécies oxigenadas reativas na fotodegradação de corantes em dispersões de semicondutores.

O corante excitado injeta elétrons na banda de condução do semicondutor, então pode haver a formação de espécies oxigenadas reativas pela captura do elétron pelo O_2 adsorvido na superfície do semicondutor, gerando radicais peróxido e hidroxila. Estes radicais atuam na N-desetilação da RB, provocando um forte deslocamento no espectro de absorção do corante de 50 nm para menores comprimentos de onda. Este deslocamento para maiores energias é resultado da diminuição do efeito indutivo provocado pelos grupos etila que levam a uma maior estabilização do sistema eletrônico.

A transferência de elétrons pode ocorrer de forma direta entre o corante e o O_2 , sem a presença de um semiconductor, porém é muito mais lenta. Segundo o trabalho de Zhao⁸⁸, há uma variedade de reações possíveis que levam à N-desetilização do corante em presença de fotocatalisadores sob luz visível. A Figura 27 mostra o esquema de reações apresentado na referência⁹¹

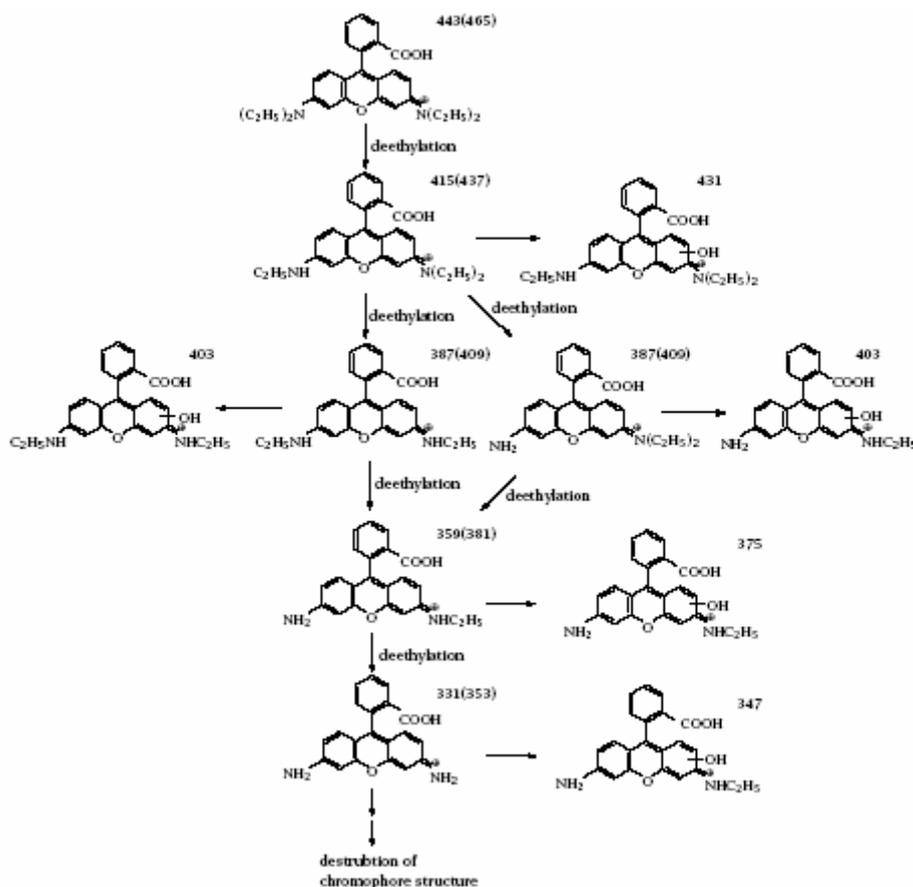


Figura 27: Mecanismo de fotootoxidação da RB por TiO_2/SiO_2 sob irradiação de luz visível.⁹¹

A fotodescoloração ocorre pela formação do cátion radical $RB^{\cdot+}$ através da transferência de um elétron do corante excitado para o solvente em um ambiente que não favoreça a formação de radicais peróxido e hidroxila. Ocorre à quebra da conjugação do sistema π , levando à descoloração. No espectro de absorção, observa-se uma diminuição da absorção do corante, sem deslocamento da banda⁸⁸.

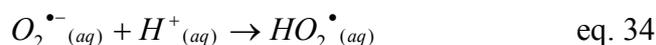
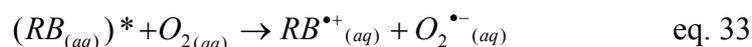
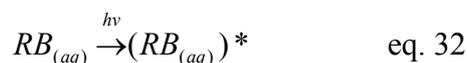
Com o objetivo de atribuir o mecanismo de fotodegradação que ocorre nos compósitos, buscou-se verificar quais condições são favoráveis, ou não, ao processo de formação da substância com emissão no verde em solução aquosa, e então, correlacioná-las com o ambiente químico do gel de AIPP.

3.1.1 Testes em soluções aquosas de RB.

Considerando-se os dois mecanismos de fotodegradação, assume-se a hipótese de que ocorre N-desetilação no corante incorporado no gel em virtude do deslocamento observado tanto no espectro de absorção como na emissão. De acordo com os resultados da literatura apresentados, faz-se necessária a presença de radicais hidroxila e/ou peróxido no mecanismo de N-desetilação. Para confirmação de que o produto com emissão no verde obtido no gel é fruto da N-desetilação da RB, procurou-se simular, em solução aquosa, certas condições que são inerentes ao gel e que podem, ou não, favorecer o mecanismo de N-desetilação. Estes parâmetros, que podem estimular ou não a presença dos radicais, correspondem à presença de $H_2PO_4^-$, que pode gerar radicais fosfato e elétrons hidratados pela fotólise do ânion; à acidez e à presença de O_2 , que aceleram a formação de radicais peróxido e hidroxila, como será discutido adiante; e à presença de 2-propanol que é um capturador de radicais hidroxila. O gel de ALPP possui oxigênio molecular dissolvido, ânions fosfato e acidez, logo, estes fatores devem levar à formação da espécie derivada da rodamina B com luminescência no verde em solução aquosa. Tais testes serão abordados a seguir.

3.1.1.1 Presença de O_2 dissolvido

A excitação do corante pode levar a uma transferência de elétrons do mesmo para alguma espécie receptora presente na solução. Neste caso, o oxigênio molecular pode ser a espécie receptora, que ao aceitar um elétron do corante forma o radical $O_2^{\bullet-}$. Este, em meio ácido, gera o radical peróxido, HO_2^{\bullet} .



Foram preparadas duas soluções de RB $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ onde uma foi saturada com gás nitrogênio e a outra com gás oxigênio por 1 h. Ambas foram caracterizadas por espectroscopia de absorção e de emissão à medida em que foram submetidas à irradiação pela lâmpada de mercúrio. Os resultados são apresentados nas Figura 28 e 29.

O produto da exposição à luz da solução saturada com oxigênio apresentou a mesma emissão no verde (521 nm) observada nos géis. Verificou-se que um ambiente rico em oxigênio acelera a taxa da reação em relação a um ambiente saturado com nitrogênio, onde nenhuma alteração se verificou. Assim, um ambiente rico em oxigênio faz-se necessário para a formação da espécie com emissão no verde.

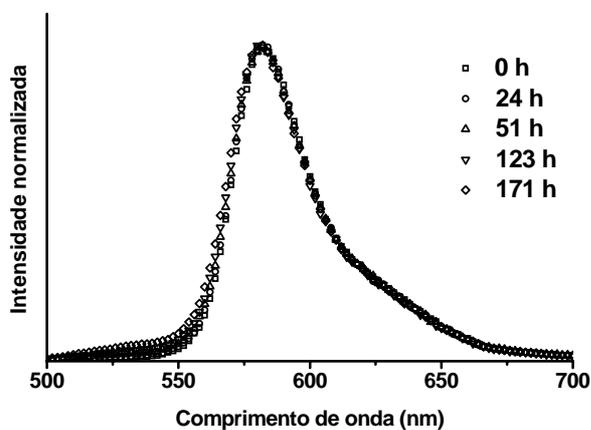


Figura 28: Evolução temporal da luminescência de uma solução aquosa de RB purgada com nitrogênio e exposta à radiação da lâmpada de mercúrio.

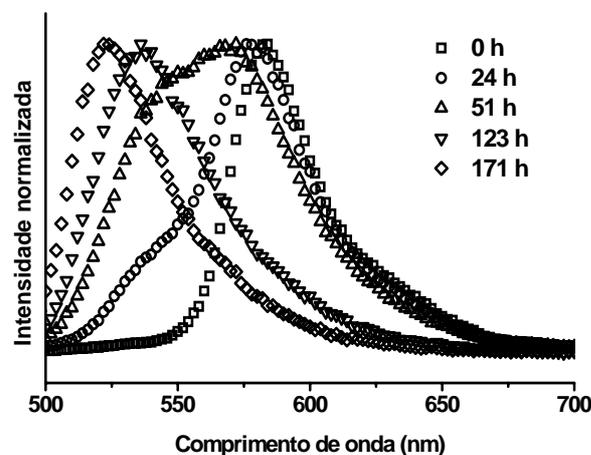


Figura 29: Evolução temporal da luminescência de uma solução aquosa de RB purgada com oxigênio e exposta à radiação da lâmpada de mercúrio.

3.1.1.2 Efeito do pH

Após verificar-se que o produto com emissão no verde é formado na presença de oxigênio, procurou-se analisar se este é formado em condições de ausência de próton, já que as espécies propostas como agentes desetilantes da RB são protonadas (HO^\cdot e HOO^\cdot).

Uma solução aquosa de RB, $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, em $\text{pH} = 12,43$, obtida pela utilização de NaOH, teve sua evolução temporal acompanhada por espectroscopias de absorção e emissão como função do tempo de irradiação. O acompanhamento por espectroscopia de absorção é mostrado na Figura 30.

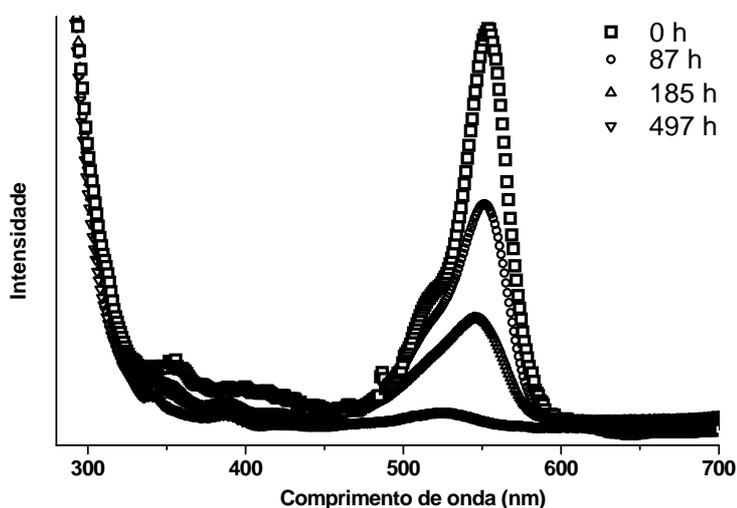
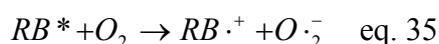


Figura 30: Evolução temporal de uma solução de RB a $\text{pH}=12,43$ exposta à radiação.

Observou-se a descoloração da solução sem passar por nenhuma fase de coloração amarelada, como se observou no gel. Isto ocorre devido à formação do cátion radical $\text{RB}^{\cdot+}$ gerado pela transferência de carga do corante para o oxigênio molecular dissolvido na solução, conforme reação abaixo.



Como a concentração de H_3O^+ é muito baixa, não há a formação de radicais peróxido, que são responsáveis pelo processo de N-desetilação, gerando o produto com

absorção em 502 nm. O cátion radical é muito instável e sofre decomposição pela quebra do sistema π conjugado.

Levando-se em conta a eq. 35, e o fato de que em pH ácido o produto com emissão no verde é formado, pode-se propor que um ambiente rico em H^+ é necessário à N-desetilção da RB.

3.1.1.3 Presença de um seqüestrador de radicais OH

O radical hidroxila ($HO\cdot$) é apresentado na literatura como agente desetilante⁸⁸. Para estudar se esta espécie está presente na formação do produto com emissão verde, acompanhou-se por fluorescência duas soluções aquosas de RB $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ onde a uma foi adicionado 2-propanol, conhecido sequestrador de radicais hidroxila⁹².

A 10 mL de uma solução aquosa de RB $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ foi adicionado 1 mL de 2-propanol. Esta solução foi irradiada e acompanhada temporalmente por espectroscopias de absorção UV-VIS e de emissão. Para comparação, uma solução aquosa de RB $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ foi irradiada e acompanhada da mesma forma. Os espectros obtidos são mostrados na Figura 31.

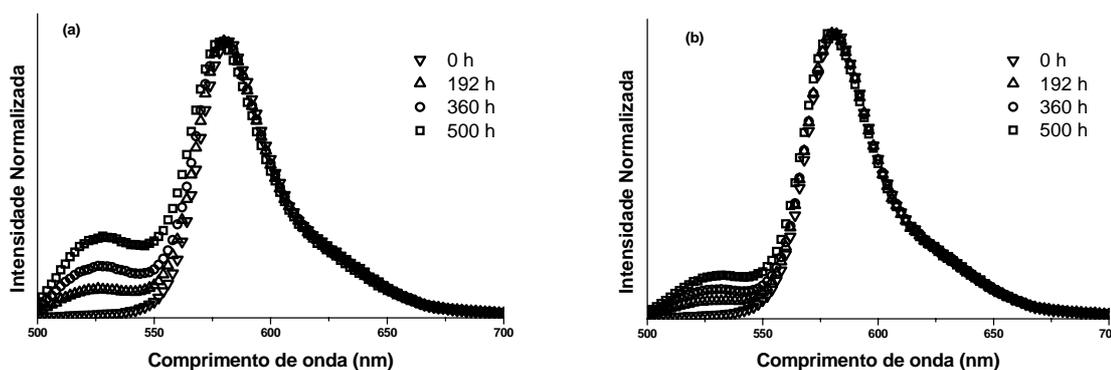


Figura 31: Evolução temporal de duas soluções aquosas de RB: (a) sem 2-propanol e (b) com 2-propanol expostas à radiação da lâmpada de mercúrio.

Observou-se, através da variação na intensidade de emissão da banda na região de 525 nm, que a taxa de formação do produto com luminescência no verde foi maior na solução sem o 2-propanol, indicando que o radical hidroxila pode participar do processo de formação do produto com emissão verde.

A reação entre o 2-propanol e o radical hidroxila pode gerar aldeído e cetona⁹³.

3.1.1.4 Concentração de dihidrogenofosfato

Em trabalho realizado anteriormente neste laboratório⁹⁴, verificou-se que durante o envelhecimento do gel ocorre hidrólise das cadeias de polifosfato, o que causa uma diminuição no tamanho médio de cadeia, com formação de fosfato livre. Por isso, procurou-se simular, em parte, o ambiente químico do gel utilizando-se soluções de NaH_2PO_4 , permitindo avaliar o papel do íon dihidrogenofosfato no processo fotoquímico.

Foram preparadas soluções de NaH_2PO_4 de concentrações 1,0; 1,5 e 2,0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A 10 mL destas soluções adicionou-se 1 mL da solução de RB $1,0\times 10^{-3}$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e acompanhou-se a evolução temporal da luminescência destas soluções sob irradiação da lâmpada de mercúrio. Uma solução de NaH_2PO_4 2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com rodamina B na mesma proporção que as anteriores foi armazenada ao abrigo da luz e caracterizada por luminescência em função do tempo como uma referência.

Foi observado que a velocidade da mudança no máximo de emissão da RB é alterada pela variação da concentração de dihidrogenofosfato no meio. Esta observação é verificada na Figura 32, onde se apresenta a variação do máximo de emissão de soluções de RB 1×10^{-3} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a variadas concentrações de íons dihidrogenofosfato sob irradiação e na ausência de luz em função do tempo.

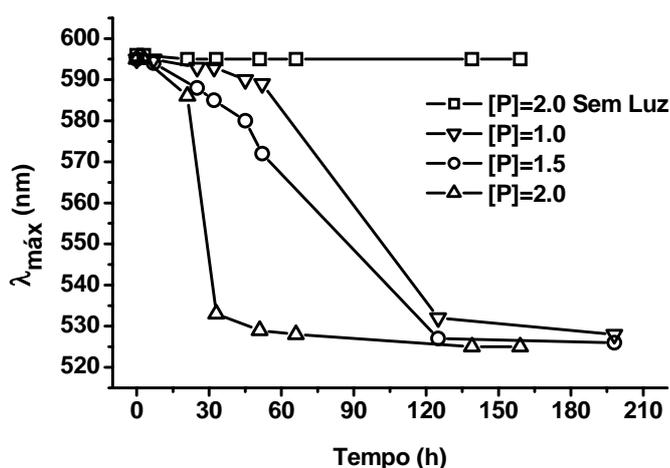


Figura 32: Evolução temporal do comprimento de onda máximo de luminescência de soluções de RB 1×10^{-3} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com concentrações variadas de dihidrogenofosfato (P), em condições de presença (L) e ausência (D) de luz.

Isto pode evidenciar a dependência direta da reação com a concentração de fosfato no meio. Entretanto, o aumento da concentração de fosfato provoca um aumento da acidez do meio, onde o pH da solução de concentração 2,0 mol/L foi 3,82, da solução 1,5 mol/L foi 3,76 e da solução 1,0 mol/L foi 3,68. Então, para verificar se a taxa da reação tem relação com o fosfato ou com a acidez do meio, foi preparado uma solução tampão de $H_2PO_4^-$ (2 mol·L⁻¹)/ HPO_4^{2-} (2x10⁻³ mol·L⁻¹) e uma alíquota do mesmo diluída para as concentrações $H_2PO_4^-$ (0,4 mol·L⁻¹)/ HPO_4^{2-} (4x10⁻⁴ mol·L⁻¹). O pH das soluções foi de 4,57 e 4,60 respectivamente. A velocidade de fotodegradação das duas soluções de RB tamponadas foi acompanhada sob irradiação. Os espectros de emissão em função do tempo do tampão concentrado e do diluído são apresentados na Figura 33.

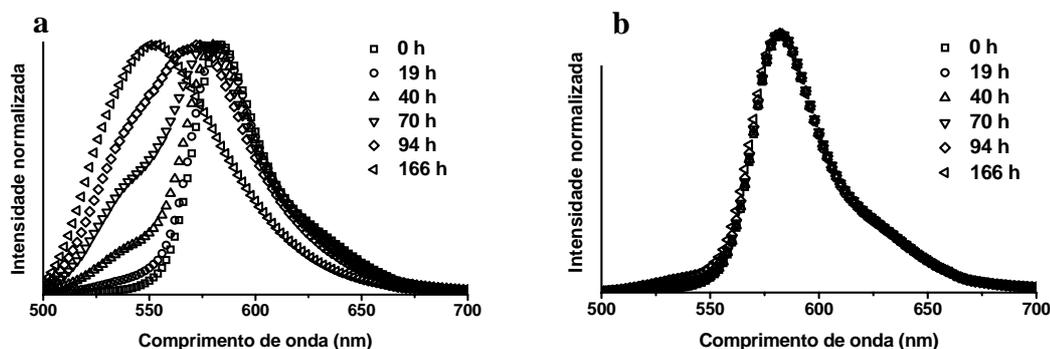
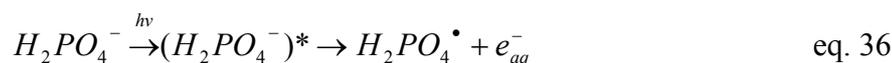
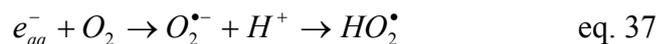


Figura 33: Evolução temporal da luminescência de dois tampões de fosfato: (a) concentrado e (b) diluído sob radiação.

Fica evidente que a concentração de fosfato possui um papel importante no processo fotoquímico observado. Isto pode estar associado à fotólise do íon dihidrogenofosfato. Apesar de sua fotólise ocorrer com maior rendimento na região do VUV (ultravioleta de vácuo), radiação com $\lambda < 180$ nm, o ultravioleta próximo também pode originar radicais dihidrogenofosfato e gerar elétrons hidratados, conforme a eq. 36^{95,96}.



O elétron hidratado produzido pode gerar o radical O_2^- pela associação com o oxigênio molecular dissolvido no meio. Com a acidez do meio, obtêm-se o radical peróxido HO_2^\bullet :



Conclui-se que fatores como a presença de oxigênio molecular e de H_3O^+ mostram-se necessários para a formação da espécie com emissão no verde a partir da RB. O papel do gel de AIPP na reação fotoquímica é evidenciado através da dependência da velocidade da reação em meio aquoso com a concentração de dihidrogenofosfato. Sendo a matriz rica em dihidrogenofosfato, esta é possui um forte papel no processo de N-desetilação observado nos compósitos.

Um esquema que resume os principais mecanismos de fotodegradação da RB e seus respectivos agentes degradantes é apresentado na Figura 34. O gel de AIPP apresenta as três condições do meio para observadas em solução que favorecem a N-desetilação.

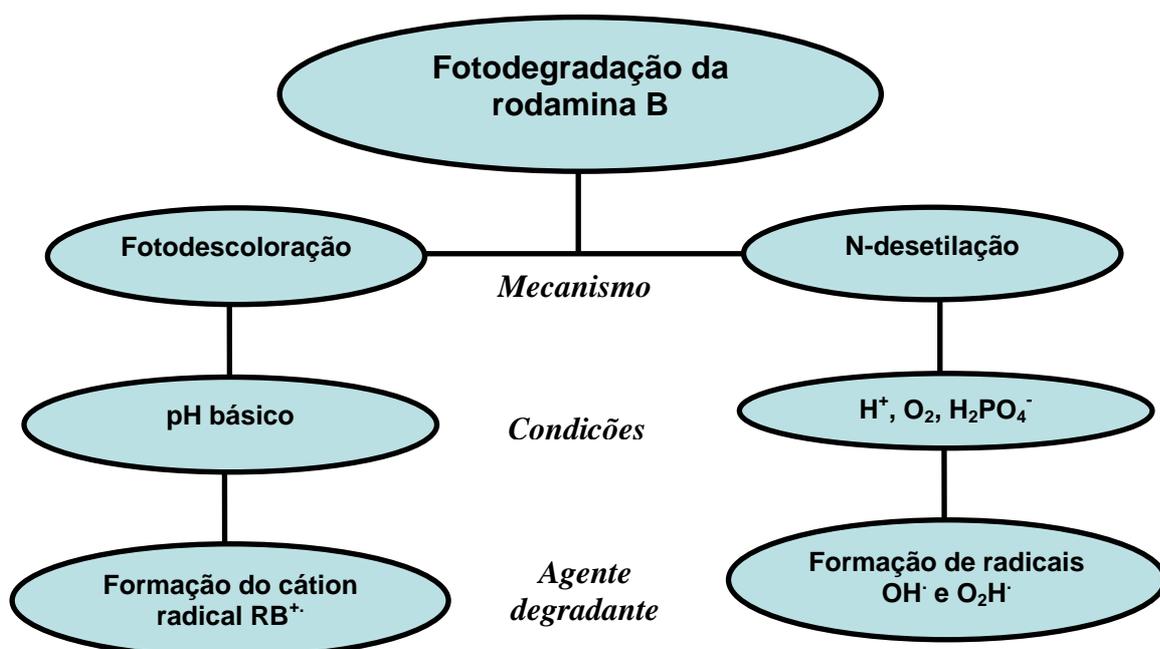


Figura 34: Esquema geral de mecanismos de fotodegradação da rodamina B em meio aquoso.

3.1.2 Intensidade de luminescência

Para medidas de intensidade, sintetizou-se o gel com cloreto de alumínio em lugar do nitrato, uma vez que o material obtido com nitrato sofre rápida decomposição e apresenta fraca emissão quando formado em virtude da ação supressora de luminescência do nitrato. A troca do nitrato pelo cloreto aumentou a estabilidade do estágio com emissão no verde. O gel

obtido com cloreto teve sua fluorescência observada por pelo menos 30 dias, estando a amostra sob irradiação da lâmpada de mercúrio.

A intensidade da emissão do material aumenta fortemente com o envelhecimento do mesmo. A Figura 35 apresenta a evolução temporal da luminescência do gel. A intensidade de luminescência da molécula responsável pela emissão no verde é aproximadamente 10 vezes maior que a intensidade da RB inclusa no gel recém formado.

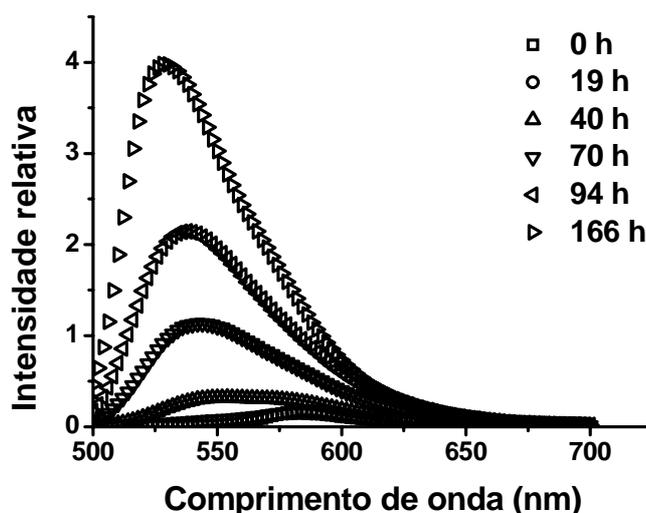


Figura 35: Evolução temporal da intensidade de emissão de um gel de APP/RB exposto à radiação.

Um dos mecanismos propostos para explicar o decaimento não-radiativo em rodaminas sugere a existência de um estado de transferência de carga seguido de rotação intramolecular (TITC)¹⁰. Estados de transferência de carga pressupõem que a molécula possua dois grupos: um com caráter doador de elétrons e outro com caráter receptor de elétrons. O TITC na RB caracteriza-se pela transferência de carga do grupo amina para o anel aromático seguido por uma rotação entre eles. Quanto mais substituída for a amina, maior o caráter doador deste grupo devido a efeitos indutivos, o que facilita a formação de um estado de TICT. Assim, a RB apresenta uma contribuição do mecanismo de decaimento não-radiativo maior que a rodamina 110.

Outro modelo para explicar as diferentes contribuições do mecanismo de decaimento não-radiativo entre RB e rodamina 110 é o modelo ULM (movimento do tipo sombrinha). Este considera a mudança estrutural do grupo amina de uma hibridização sp^2 plana para uma hibridização sp^3 piramidal que ocorre na ressonância esquematizada na Figura 36 abaixo.

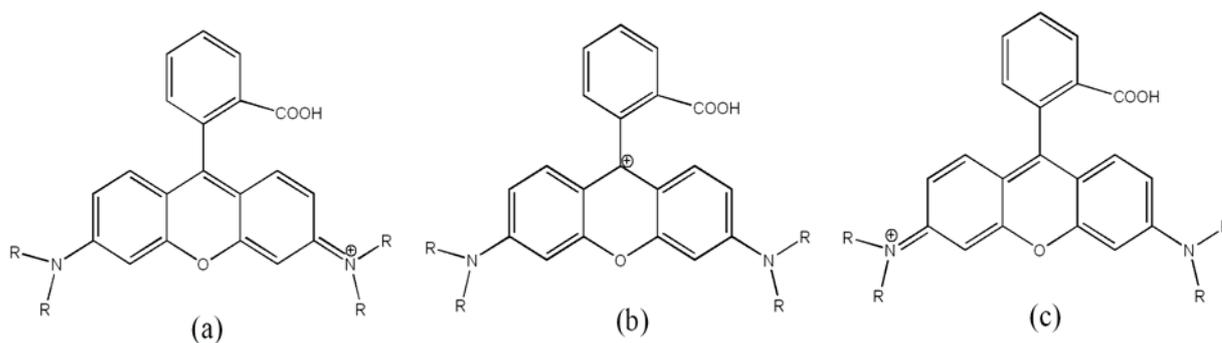


Figura 36: Estruturas de ressonância do sistema π conjugado das rodaminas.

A probabilidade de mudanças na hibridização do nitrogênio pela ressonância está diretamente ligada ao caráter de ligação dupla entre o nitrogênio e o sistema aromático. Assim, uma rodamina com grupos dietilamino possui uma probabilidade maior de mudança de hibridização no nitrogênio que uma rodamina que possua uma amina primária.

Dados da literatura¹⁰ mostram que a RB possui rendimento quântico de fluorescência $\phi=0,24$, menor que o da rodamina 110 ($\phi=0,78$) em meio aquoso ácido. Estes dados estão em concordância, de forma qualitativa, com a diferença de intensidade de luminescência observada no gel com RB inicialmente e após o processo fotoquímico.

A incorporação de cumarinas em matrizes de TEOS também promove o aparecimento de uma nova banda de emissão em função da evolução estrutural da matriz⁹⁷. Entretanto, materiais sol-gel de sílica onde a RB é incorporada não apresentam variações tão fortes como observado neste trabalho^{13,14,15,98}.

Os resultados apresentados para os testes em solução apontam para o mecanismo de N-desetilação na matriz de polifosfato promovida por radicais hidroxila e peróxido, já que os fatores que favorecem a N-desetilação estão presentes na matriz de polifosfato. Além disso, os resultados das medidas de intensidade de luminescência para o gel em função da exposição à radiação, onde mostra-se que o produto com emissão no verde tem uma diferença de intensidade de emissão em relação à RB de aproximadamente 1 ordem, o que está de acordo com os possíveis mecanismos de decaimento não-radiativo para rodaminas, dando mais uma evidência para a hipótese de N-desetilação da RB.

A molécula de rodamina 110 não apresenta grupos dietilamino. Desta forma, o espectro de absorção na região do infravermelho não mostra estiramentos característicos de etila. O produto da fotodegradação da rodamina B em meio aquoso foi isolado por rotaevaporação, seco por 3 dias em dessecador com sílica gel e analisado por absorção no

infravermelho em pastilha de KBr no espectrofotômetro Bruker IFS 66. A Figura 37 mostra os espectros da rodamina B e do produto com emissão no verde.

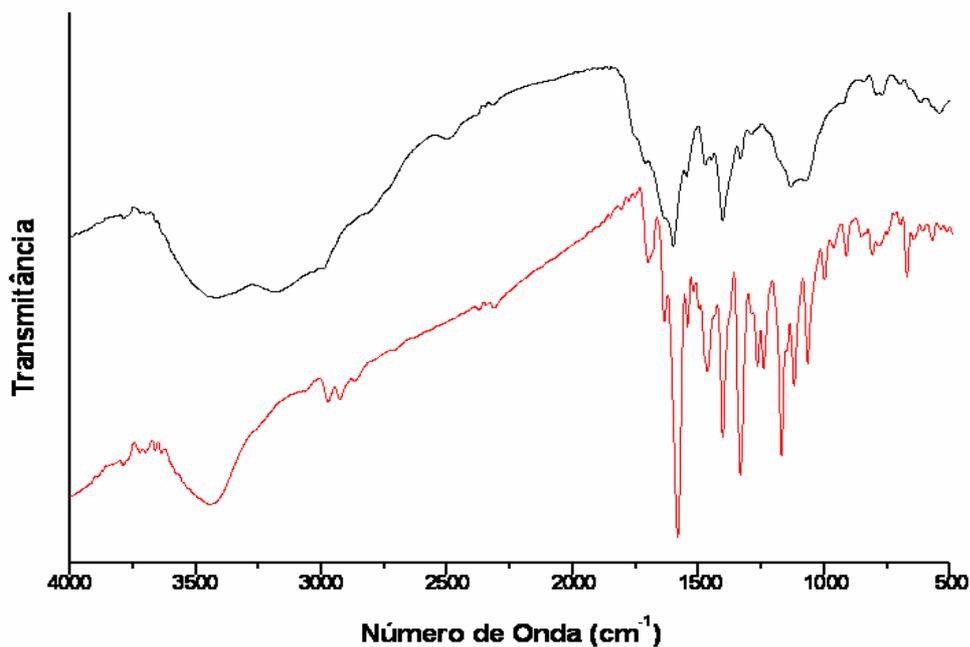


Figura 37: Espectros de transmitância no infravermelho da rodamina b (vermelho) e do produto com emissão no verde (preto).

Os estiramentos correspondentes à rodamina B e à rodamina 110 estão atribuídos na Tabela 4 abaixo. Os dados mostram que os sinais referentes à estrutura comum às rodaminas é mantido. As absorções referentes à ligação N-H aparecem no espectro do produto com emissão no verde, enquanto que os sinais atribuídos à etila não foram observados. As estruturas moleculares da RB e da rodamina 110 estão apresentadas na Figura 38.

Tabela 4: Absorções características das ligações existentes nas moléculas de RB e do produto com emissão no verde na região do infravermelho. as: assimétrico; s: simétrico; tes: tesoura; c.m.: combinações múltiplas.

<i>Atribuição Tentativa</i>	<i>RB (cm⁻¹)</i>	<i>Produto com emissão no verde (cm⁻¹)</i>
<i>C-H etila (estiramento)</i>	2976(as CH ₃) 2870(s CH ₃) e 2930(as CH ₂)	
<i>C-H etila (deformação)</i>	1387 (s CH ₃) 1472 (tes CH ₂)	
<i>N-H (estiramento)</i>		3420(s) 3450 (as)
<i>N-H (deformação)</i>		1625
<i>N-H (estiramento, Sais)</i>	2500-2300 (amina terciária)	2992(as) 2811(s) 2500-2312(c.m.) (amina primária)
<i>N-H (deformação, Sais)</i>		1600(as), 1546(s)
<i>C-C aromático (estiramento)</i>	1590 1472	1600 e 1472
<i>C-N (estiramento)</i>	1342	1333
<i>C-H aromático (estiramento)</i>	3067	3027
<i>C=O (estiramento)</i>	1708	1708
<i>C-O (estiramento)</i>	1274	1288
<i>O-H (deformação)</i>	1411	1403
<i>C-O-C (estiramento)</i>	1130 (as) 1074 (s)	1132 (as) 1069 (s)
<i>O-H (estiramento)</i>	3445	3180

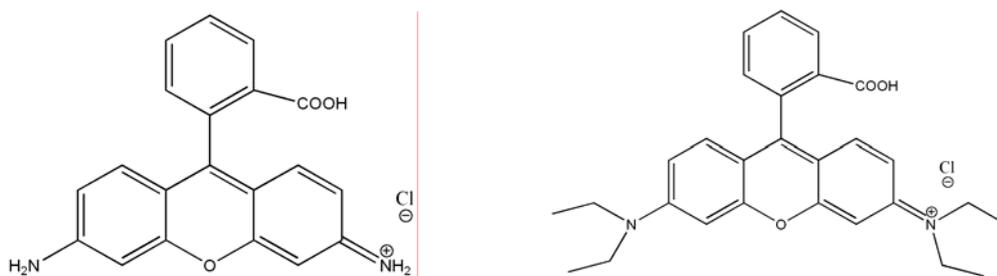


Figura 38 Estruturas moleculares da rodamina 110 (dir) e da RB (esq).

O gel de ALPP mostrou-se não apenas como um suporte sólido para o corante, mas também apresentou interação direta com o convidado através de um processo fotoquímico, gerando um material com forte luminescência no verde a partir de uma molécula que apresenta emissão no laranja.

3.2 Sistema híbrido polifosfato de ferro/polipirrol por polimerização de vapor químico

3.2.1 Espectroscopia de Absorção no UV-VIS-NIR

O material obtido apresentou uma cor preta, indicando a obtenção do PPy na matriz de FePP. A distinção entre a forma condutora e a forma neutra do PPy pode se dar através de absorções características na região de comprimento de onda entre o UV e o infravermelho próximo (NIR). As transições para o polímero oxidado e reduzido^{99,100} foram observadas no conjunto dos espectros de absorção UV-Vis-NIR dos compósitos, de acordo com a Figura 39. Observa-se uma transição em torno de 330 nm, que é atribuída à transição interbanda $\pi \rightarrow \pi^*$ em amostras completamente oxidadas. Para uma amostra de PPy neutra, esta transição se desloca para menores energias, em torno de 415 nm. Isto mostra que todas as amostras foram obtidas em seu estado oxidado, ou seja, condutor.

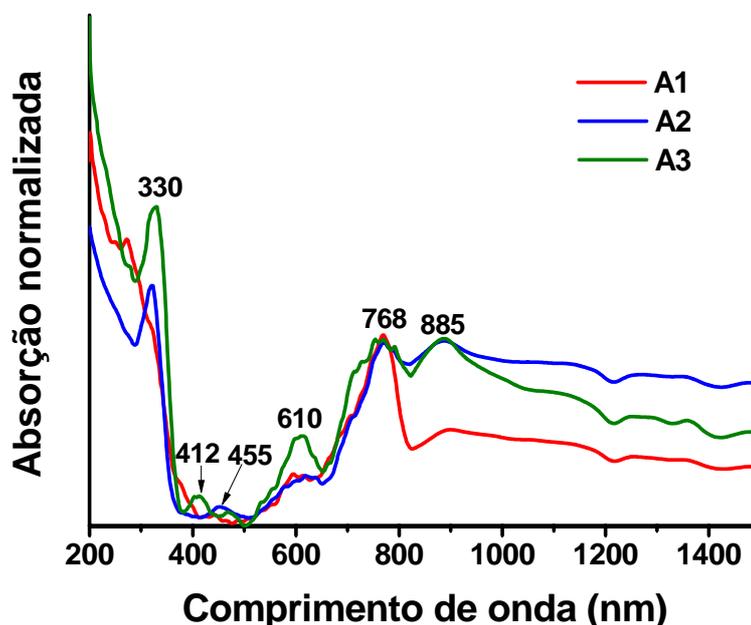


Figura 39: Espectro de Absorção das amostras A1, A2 e A3.

A absorção em torno de 610 nm corresponde à transição para o nível antiligante do pôlaron. O máximo de absorção em 768 nm reflete a ressonância do plasma de elétrons livres da banda de condução do polímero, enquanto que a transição pôlaron \rightarrow pôlaron* é observada

em 885 nm. Destas atribuições, pode-se concluir, a princípio, que a amostra A3, saturada com vapor de pirrol, apresenta sítios de estados oxidados e também regiões de PPy no estado neutro, já que além das absorções características do estado polarônico, também observa-se transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em 412, correspondente à forma neutra do polímero. À medida que o pirrol difunde no gel e é polimerizado, este, possivelmente, é dopado pelo polifosfato, entretanto, com a saturação dos sítios dopantes disponíveis, há formação de PPy no estado neutro. A transição $\pi \rightarrow \pi^*$ não é observada na amostra A1, provavelmente devido à total oxidação do polímero, já que a quantidade de PPy é baixa frente ao gel oxidante. Na amostra A2, esta transição é perceptível, mas em torno de 455 nm, reflexo do estado oxidado do PPy, diferentemente da amostra A3.

3.2.2 Números de transferência (cronoamperometria)

Pela técnica de cronoamperometria, foram obtidos os números de transferência (t) de cada amostra. Este dado representa o valor das contribuições iônica e eletrônica à condução elétrica do material. Os resultados obtidos a partir das curvas apresentadas na Figura 40, estão na Tabela 5, onde se percebe que a amostra A2 apresenta a maior contribuição eletrônica dentre todas. Este resultado pode ser associado com o observado na espectroscopia de absorção UV-Vis, onde esta mesma amostra apresentou uma maior contribuição de transição pôlaron \rightarrow pôlaron* sem observar-se a transição característica de regiões neutras de PPy em 412 nm.

A amostra A3, que possui o maior teor de PPy, não apresentou a maior contribuição eletrônica à condutividade. Como abordado nos resultados da espectroscopia de absorção UV-VIS-NIR, há uma mistura de estados oxidados e neutros do PPy na amostra A3. Isto poderia ser atribuído a uma possível exaustão de sítios dopantes ou como resultado de uma maior razão volume/superfície em grãos de PPy distribuídos na matriz, considerando que o polímero é hidrofóbico. Nesta situação, o conteúdo interno do grão não terá contato com os agentes dopantes, assumidos como sendo o polifosfato. Assim, uma possibilidade é que entre a amostra A2 e A3 haja uma maior contribuição do volume com relação à superfície dos grãos de PPy nos compósitos. Uma análise por espectroscopia Raman e RMN de P^{31} pode dar informações suficientes sobre a situação química dos grupos fosfatos da cadeia inorgânica, subsidiando uma correta interpretação.

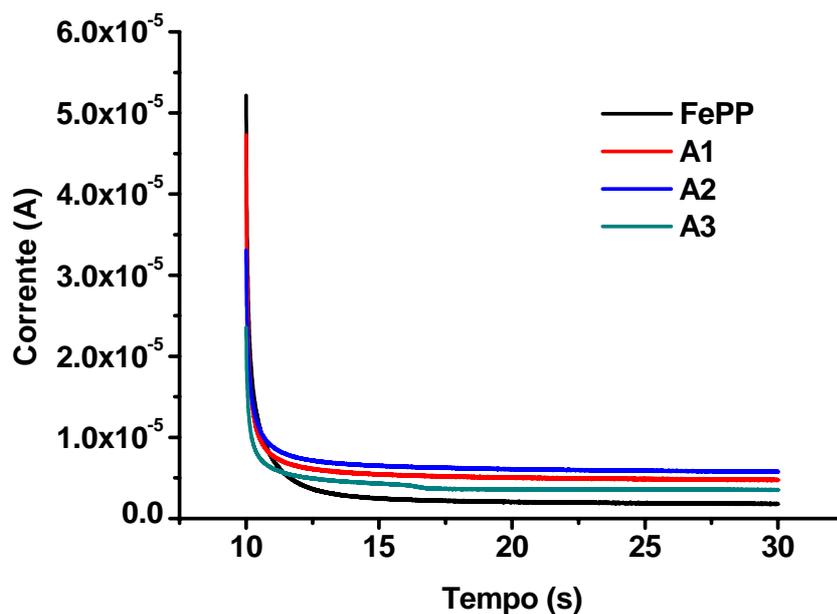


Figura 40: Cronoamperogramas do gel de FePP e dos compostos A1, A2 e A3. Potencial *dc* aplicado de 20 mV.

Tabela 5 - Números de transferência para o gel puro (FePP) e as amostras A1, A2 e A3.

Amostra	t_{ion}	t_{ele}
FePP	96.54%	3.46%
A1	90.06%	9.94%
A2	82.46%	17.54%
A3	85.15%	14.85%

3.2.3 Permissividade dielétrica e condutividade *ac*

A caracterização (di)elétrica de um material pode ser apresentada através dos formalismo da permissividade dielétrica complexa, impedância complexa e módulo elétrico complexo. Os resultados serão tratados através dos formalismos da permissividade dielétrica e impedância complexa. O formalismo do módulo elétrico não será abordado, considerando as controvérsias na literatura, como apresentado na introdução.

As partes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade relativa do gel de FePP, em função da frequência, estão apresentadas na Figura 41.

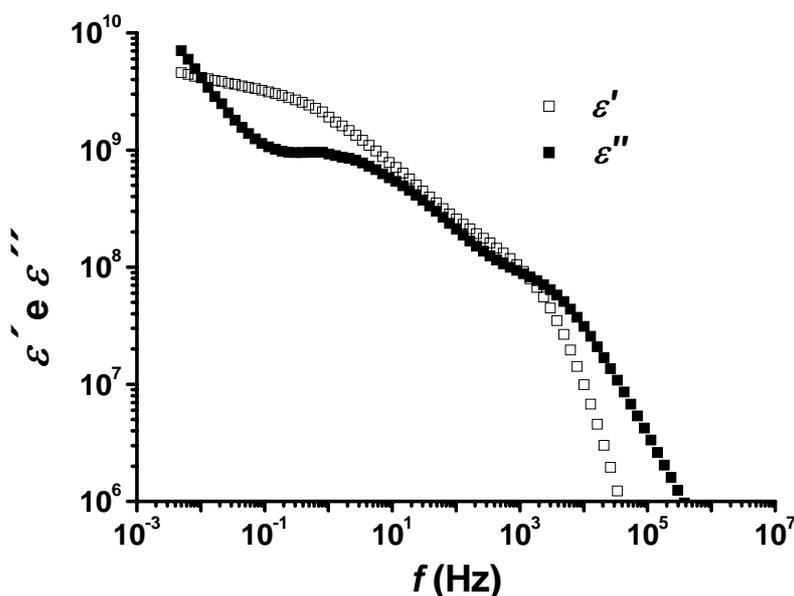


Figura 41: Permissividades real e imaginária do gel de FePP.

Os altos valores de permissividade obtidos na baixa frequência são característicos de sistemas poliméricos condutores iônicos¹⁰¹, que, neste caso, isto é explicado pela natureza iônica da matriz. São percebidas duas relaxações dielétricas, uma em torno de 10^4 Hz e outra por volta de 10^0 - 10^1 Hz. Note-se que a uma relaxação tipo degrau, em ϵ' , corresponde um pico de relaxação em ϵ'' ¹⁰². Para duas relaxações em seqüência, o pico em ϵ' não fica bem definido, assim como para relaxações em baixas frequências quando associadas à condutividade *dc*. A relaxação de alta frequência (HFR) ocorre numa faixa de frequências característica de relaxação de condutividade *ac* do próton (H^+)^{103,104}. Em um trabalho realizado por Mendes *et al.*¹⁰⁵, em nosso Grupo, foi observado que o gel de polifosfato é um condutor predominantemente protônico, o que leva a crer que a HFR está associada à relaxação de condutividade do tipo *hopping* (saltos) de espécies H^+ no meio desordenado do gel. A relaxação de baixa frequência (LFR) vem acompanhada de um aumento no valor de ϵ' . Isto pode ser compreendido como uma forte polarização de cargas espaciais na interface eletrodo/amostra¹⁰². Esta polarização de cargas espaciais está associada à migração de íons através da condutividade *dc*¹⁰⁶.

Relaxações de condutividade são melhor visualizados em $\epsilon''(f)$. A dependência de $\epsilon''(f)$ em baixas frequências está relacionada com a contribuição de condutividade *dc* à permissividade do material¹⁰⁶. Assim, podemos propor que as duas relaxações estão

correlacionadas com efeitos de condutividade no gel de FePP, sendo a HFR associada ao próton e a LFR associada à relaxação de polarização de cargas espaciais no eletrodo.

A incorporação de polipirrol (PPy) ao gel de FePP provoca modificações na resposta dielétrica (Figura 42). Com o aumento da quantidade de polipirrol na amostra, há uma queda no valor de $\varepsilon'(f)$ para $f \rightarrow 0$, associada a uma diminuição da polarização de cargas espaciais.

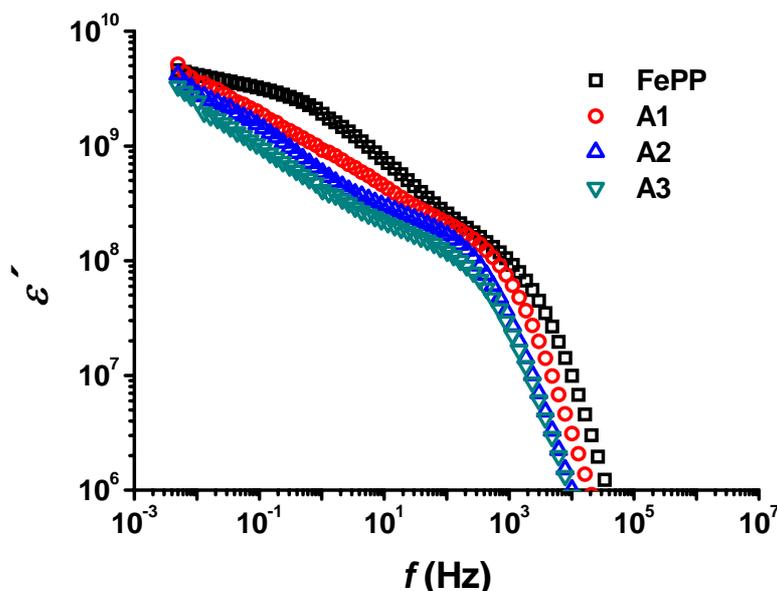


Figura 42: Permissividade real do gel de FePP e dos compósitos com 1,94% (A1), 9,70% (A2) e saturada (A3).

Esta queda na polarização de eletrodo é percebida também pela atenuação da LFR, conforme pode ser visto na Figura 42. Pode-se notar que esta relaxação apresenta um comportamento tipo degrau em ε' para o gel de FePP, enquanto que para os compósitos, com o incremento na massa de polipirrol, este perfil fica atenuado, indicando uma diminuição da polarização de cargas espaciais. Esta diminuição do “degrau” significa uma queda da força da relaxação ($\Delta\varepsilon$), definida como a diferença entre a permissividade real estática ($\varepsilon_s, f \rightarrow 0$, para a relaxação específica) e a infinita ($\varepsilon_\infty, f \rightarrow \infty$, para a relaxação específica).

Uma evidência de condutividade dc é o aumento linear de ε'' em função do inverso da frequência¹⁰¹ (Figura 44), como justificado pela eq. 38.

$$\varepsilon''(f) = \frac{\sigma'(f)}{\varepsilon_0 \times 2 \times \pi \times f} \quad \text{eq. 38}$$

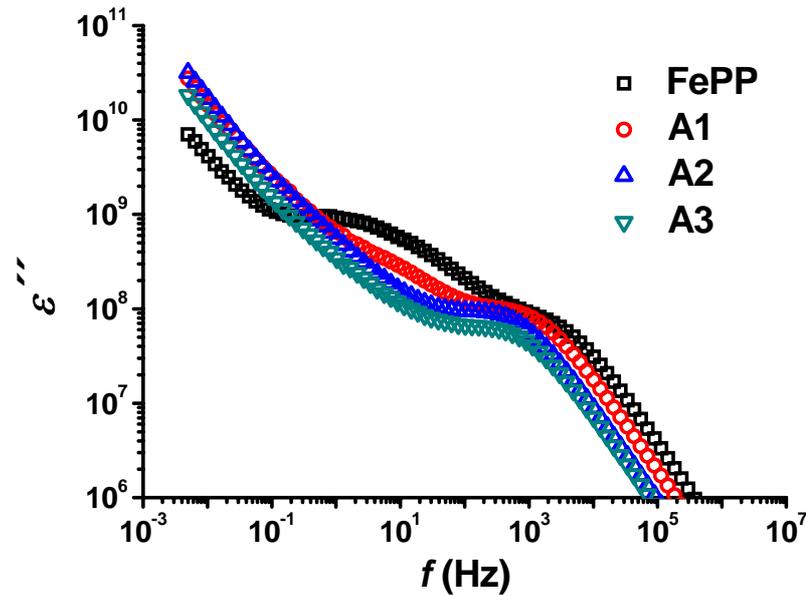


Figura 43: Perda dielétrica do gel de FePP e dos compósitos A1, A2 e A3.

$$\varepsilon''(f) = \frac{\sigma'(f)}{\varepsilon_0 \times 2 \times \pi \times f} \quad \text{eq. 38}$$

Para que a perda dielétrica aumente linearmente com o inverso da frequência, faz-se necessário que a condutividade seja uma constante, ou seja, $\sigma'(f) = \sigma_{dc}$. O aumento da perda dielétrica (ε'') a baixas frequências deve-se ao movimento de portadores de carga livres no material através de caminhos de condutividade no gel.

Para a HFR, há um alargamento da região de frequência onde ocorre a relaxação, decorrente da maior distribuição de tempos de relaxação, possivelmente atribuído a uma contribuição de processos dipolares (relaxações estruturais α , β , γ) do polímero condutor ao conjunto total de condutividade ac ¹⁰⁶.

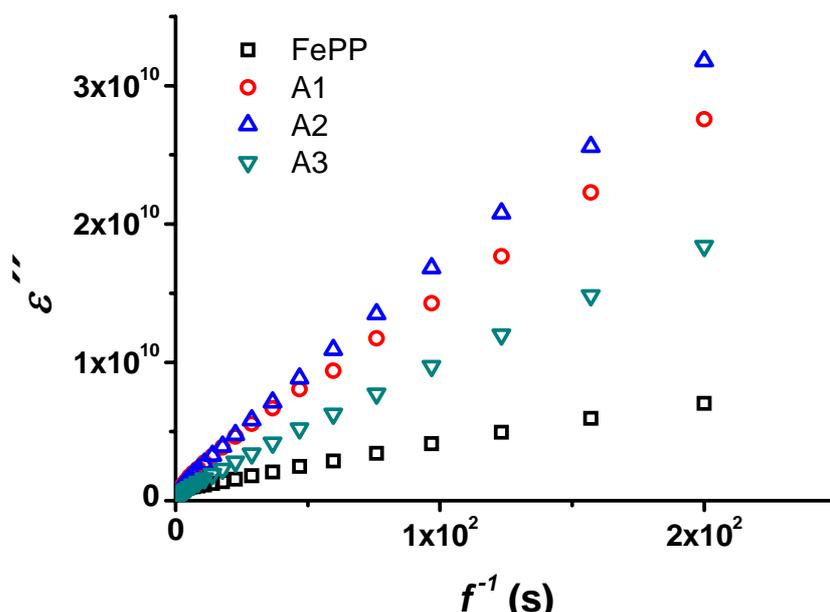


Figura 44: Relação da perda dielétrica com o inverso da frequência para o gel de FePP e os compostos A1, A2 e A3.

A condutividade real foi obtida através da eq. 38. A Figura 46 apresenta a dependência da condutividade com a frequência para o gel de FePP e os 3 compostos. Materiais amorfos condutores que apresentam um único mecanismo de condução, apresentam um perfil de condutividade que pode ser bem descrito pelo modelo de Dyre ¹⁰⁷. Neste modelo, assume-se que o mecanismo de condução ocorre por *hopping* em um meio desordenado com barreiras aleatórias de energia livre entre os sítios. É previsto um patamar mínimo e um máximo da condutividade, de onde se extrai o valor de condutividade dc para o regime de baixas frequências. Entretanto, para a maioria dos materiais, o patamar em alta frequência não é observado, em função da faixa de frequências limitada em que operam os instrumentos de medida. A equação 39 corresponde à condutividade de Dyre, onde os parâmetros σ_0 , γ_{\min} e γ_{\max} correspondem à condutividade dc , referente ao patamar inferior da condutividade, a frequência mínima de inflexão da curva e a frequência máxima de inflexão da curva, respectivamente.

$$\tilde{\sigma}_D(\omega) = \frac{\frac{\omega}{\gamma_{\min}} \sigma_0 i}{\ln \left(\frac{1 + \frac{\omega i}{\gamma_{\min}}}{1 + \frac{\omega i}{\gamma_{\max}}} \right)} - \frac{\omega \sigma_0 i}{\gamma_{\min} \ln \left(\frac{\gamma_{\max}}{\gamma_{\min}} \right)}$$

Equação 39

O comportamento geral da condutividade ac de materiais desordenados com um único mecanismo de condução é apresentado na Figura 45 abaixo:

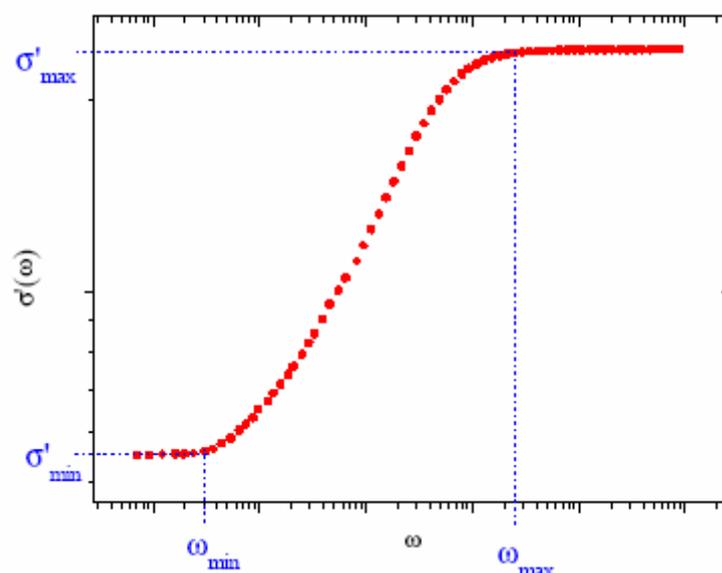


Figura 45: Comportamento da condutividade ac observado em materiais desordenados.

O patamar em alta frequência indica uma frequência crítica, a partir da qual os portadores de carga sobrepõem a barreira máxima de energia para o processo *hopping*. Com o aumento da frequência, há diminuição da condutividade, já que os portadores não mais acompanham a oscilação do campo, diminuindo sua resposta. O gel de FePP apresenta este patamar em altas frequências. O regime de condutividade dc em baixas frequências não é observado, mas sim uma tendência. Isto pode ser compreendido à luz da análise da permissividade real em função da frequência, onde se observam altos valores na região de baixa frequência, indicando forte polarização de eletrodo devida ao acúmulo de cargas espaciais na interface amostra/eletrodo.

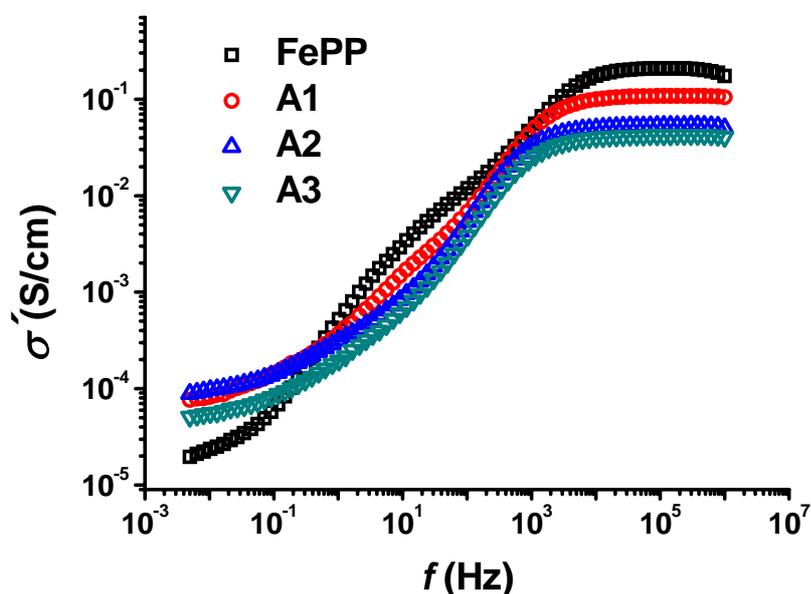


Figura 46: Condutividade *ac* para o gel de FePP e os compósitos A1, A2 e A3.

Com a incorporação de PPy na matriz, observa-se uma tendência maior, na região de baixa frequência, de observar-se o regime de condutividade independente da frequência. Isto se explica pela diminuição da permissividade real nesta região de frequência, reflexo da queda da polarização de eletrodo. Entretanto, tal diminuição não é suficientemente alta para permitir uma visualização plena do patamar de condutividade *dc*. Observa-se que há um regime de condutividade em altas frequências e outro em baixas frequências. Em altas frequências, se manifestam, em prevalência, efeitos de interior da amostra, enquanto que em baixas frequências efeitos de interfaces predominam. Efeitos de interior e de interfaces serão melhor estudados no formalismo da impedância complexa Z^* .

A representação log-log do diagrama de Argand da condutividade complexa (Figura 47) permite uma melhor visualização da existência de duas regiões de condutividade.

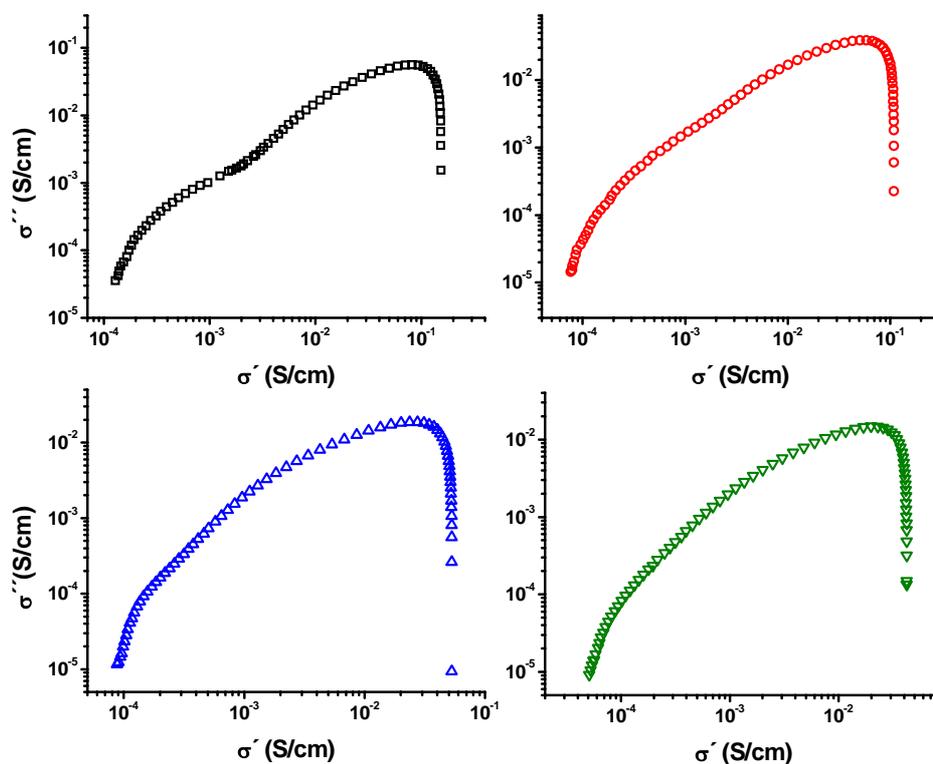


Figura 47: Diagrama de Argand da condutividade complexa para o gel de FePP (preto) e os compostos A1 (vermelho), A2 (azul) e A3 (verde).

Com o aumento do teor de PPy no composto, há uma diminuição no valor do platô de condutividade em altas frequências, $\sigma_{\text{máx}}$. Considerando que o gel de FePP é um condutor protônico, podemos compreender esta queda no platô de condutividade em função da diminuição dos sítios disponíveis para *hopping*, já que as cadeias de polifosfato, que são a maioria destes sítios, possivelmente, estão atuando como dopante do polímero condutor. Além disto, há de se ressaltar que o gel de FePP apresenta uma baixa resistência mecânica, apresentando-se na forma de uma pasta. Desta forma, a água presente na fase dispersa não se apresenta tão fortemente ligada. Com a incorporação do PPy verifica-se a perda de água pelo material, levando-o à secura, mesmo sob atmosfera de umidade controlada. Esta perda de água fatalmente leva a uma diminuição da condutividade protônica.

Os valores da condutividade dc são estimados considerando os valores de $\sigma'(f)$ para a menor frequência aplicada, conforme dados da Tabela 6, já que não há a formação de um platô bem definido a baixas frequências.

Tabela 6: Dados de condutividade dc obtidos do diagrama de condutividade real ac para frequências tendendo a zero.

Amostra	σ_{dc} (S/cm)
FePP	$1,95 \times 10^{-5}$
A1	$7,66 \times 10^{-5}$
A2	$8,84 \times 10^{-5}$
A3	$5,12 \times 10^{-5}$

Há uma correlação clara entre a condutividade dc e os números de transferência dos compósitos. Considerando que a condutividade dc corresponde ao movimento de portadores de carga livres no material, verificou-se que a ordem observada na condutividade dc da tabela 6 é a mesma obtida no patamar de condutividade dc dos cronoamperogramas.

Observa-se que $f_{máx}$ e $\sigma'_{máx}$ diminui com o aumento da quantidade de PPy. Esta frequência crítica é observada como um pico de relaxação da parte imaginária da condutividade em função da frequência. Na Figura 48 observa-se o deslocamento deste pico de relaxação, cujos valores encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7: Frequência de pico na condutividade real para o gel de FePP e os compósitos A1, A2 e A3.

Amostra	Frequência de pico em $\sigma''(f)$ (Hz)
FePP	3006
A1	1143
A2	705
A3	705

Um gráfico *master* (Figura 49) da parte imaginária da condutividade, onde temos $\sigma''/\sigma''_{máx} \times \omega/\omega_{máx}$, permite uma melhor visualização do efeito de incorporação do PPy. Caso ocorresse apenas uma variação na mobilidade dos portadores de carga já existentes no gel de FePP, todos os gráficos iriam se sobrepor¹⁰⁸. O fato disto não ocorrer nos gráficos normalizados do gel e dos compósitos é mais uma evidência de que o polímero modifica a resposta de condutividade do gel, provavelmente através de relaxações dipolares das cadeias poliméricas.

A frequências mais altas que a frequência de pico, tem-se a região de σ'' correspondente ao patamar de condutividade real, e a frequências menores tem-se a região

correspondente à dispersão da condutividade real. A não sobreposição entre os gráficos nas duas regiões indica uma modificação provocada pelo PPy nos sítios e caminhos de condutividade no gel, levando a alterações da frequência característica do patamar superior assim como no valor da condutividade, bem como a influência das relaxações dipolares e segmentais na região de dispersão a menores frequências que o pico de σ'' .

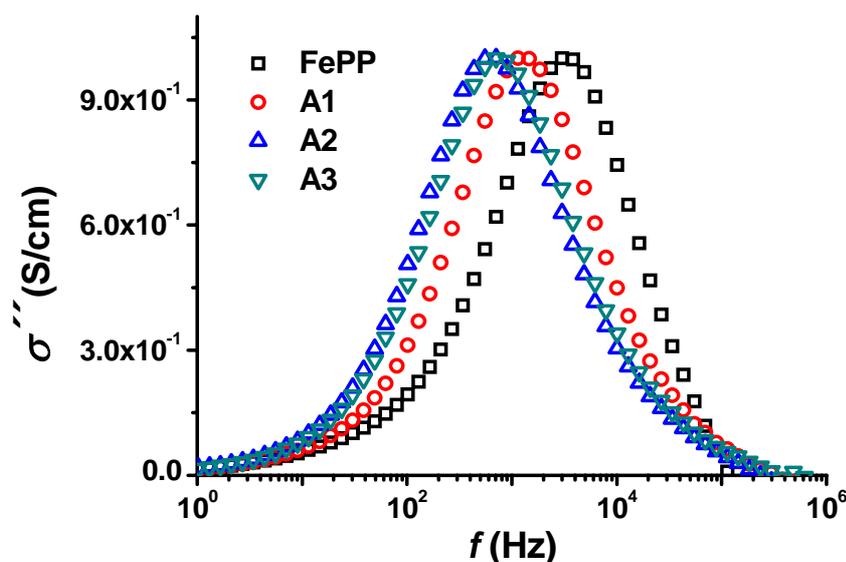


Figura 48: Condutividade imaginária do gel de FePP e dos compósitos A1, A2 e A3.

Utilizando a equação empírica de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) ^{109,110}, a relaxação de campo elétrico devida ao movimento de portadores de carga é geralmente bem descrita, conforme a eq. 40:

$$\phi(t) = \exp[-(t/\tau_M)^\beta] \quad \text{eq. 40}$$

onde τ_M e β são o tempo de relaxação de condutividade e o expoente de Kohlrausch, respectivamente.

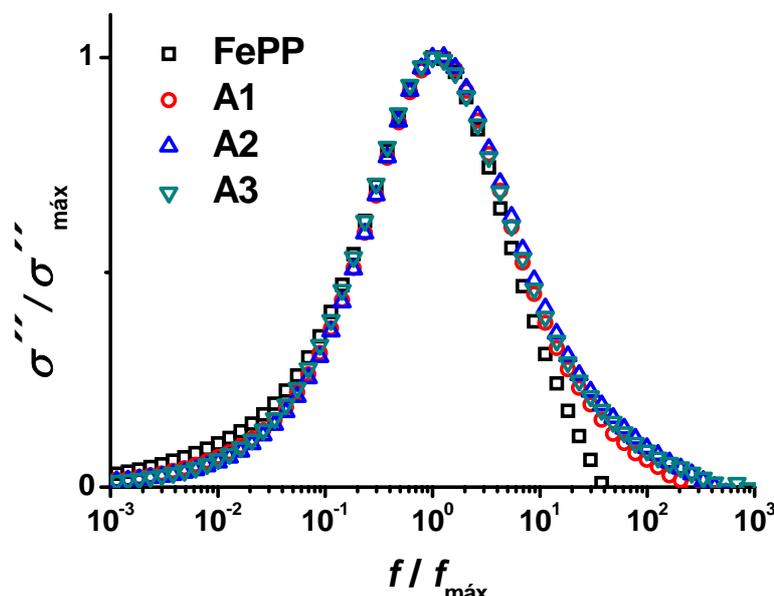


Figura 49: Gráfico *master* da condutividade imaginária do gel de FePP e dos compósitos A1, A2 e A3.

A constante β é dada pela eq. 40 e, quanto menor seu valor, maior o desvio da relaxação com respeito a uma relaxação do tipo Debye ($\beta=1$). Os valores do parâmetro exponencial β na função KWW podem ser aproximados por

$$\beta = \frac{1,144}{w} \quad \text{eq. 41}$$

onde w é a largura do pico a meia-altura, sendo $w = 1,144$ correspondente a um pico de Debye. Desta forma, para o gel puro e os compósitos, temos um valor médio de $w=7,090$, implicando em um $\beta = 0,16$, o que significa que esta relaxação corresponde a uma distribuição de tempos de relaxação.

3.2.4 Impedância complexa

No formalismo da impedância complexa (Z^*), efeitos de interior e de superfície podem ser melhor separados¹⁰⁶, dando uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos nas respostas dielétricas dos materiais. Várias representações gráficas dos dados de impedância são utilizadas para discuti-la em termos de modelos e circuitos equivalentes e para obter a condutância de volume, G_{dc} .

A Figura 50 mostra o gráfico do tipo Nyquist da impedância complexa. Na região de baixas frequências, a impedância do gel de FePP apresenta altos valores de impedância, não sendo possível a visualização completa do semicírculo, o que indicaria um comportamento de portadores de carga livres no gel. Este impedimento à formação do semicírculo é oriundo da forte contribuição da reatância capacitiva (Z''), ou seja, forte caráter capacitivo em baixas frequências, podendo ser associado este comportamento à polarização de eletrodo observada na permissividade. Para os compósitos, a tendência de formação de um semicírculo em baixas frequências aponta para uma queda na polarização interfacial, entretanto, dentro da faixa de frequências utilizada, não se chega a um valor de Z independente de Z'' , impossibilitando a determinação da condutividade dc através do diagrama Nyquist.

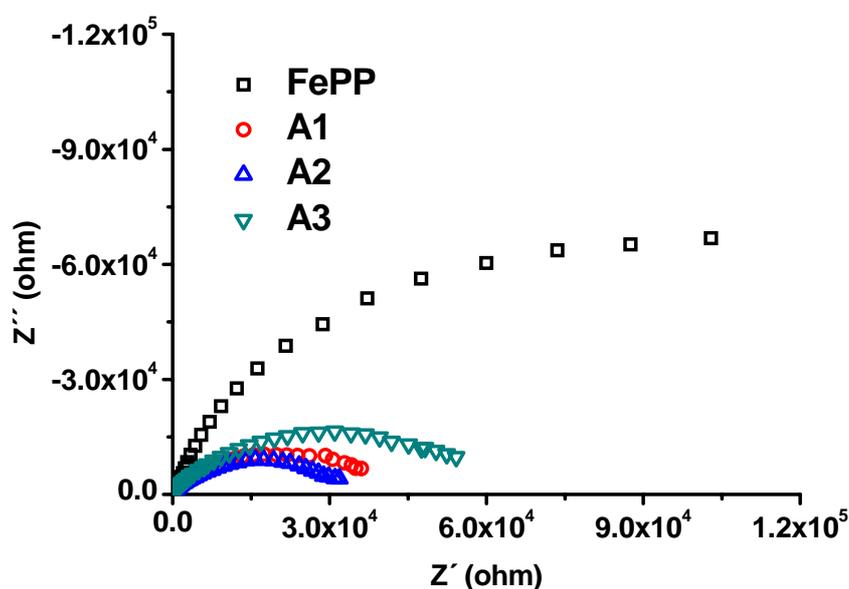


Figura 50: Diagrama Nyquist da impedância complexa do gel de FePP e dos compósitos A1, A2 e A3.

Um alto valor de resistência é esperado para o gel de FePP, considerando que o semicírculo aparece de forma incompleta e apresenta altos valores de $|Z|$. Com a incorporação do PPy, observamos a diminuição da impedância $|Z|$ do gel, além da formação de um semicírculo, indicando uma diminuição da capacitância (Z'') em baixas frequências, ou seja, menor polarização de eletrodo, em concordância com a abordagem do formalismo da permissividade.

Dados de impedância são geralmente modelados por um circuito equivalente composto de resistências R e capacitores C . A impedância do gel puro e dos compósitos foi

modelada utilizando-se um circuito (R(RCPE)(RCPE)), Figura 51, que contém 3 elementos de impedância:

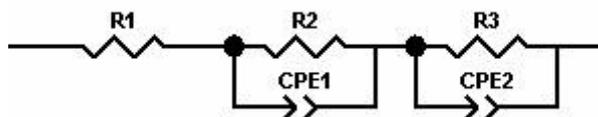


Figura 51: Circuito equivalente (R(RCPE)(RCPE)).

R1 corresponde à resistência descompensada, ou resistência ôhmica, de contatos elétricos; o segundo termo corresponde à relaxação de volume da amostra e é composto de uma resistência R2 e um elemento de fase constante CPE1 em paralelo; o terceiro termo corresponde à relaxação de interface, representado por uma resistência R3 e um elemento de fase constante CPE2, que tem relação com a polarização de eletrodo devida à difusão de portadores de carga livres.

O elemento de fase constante CPE é utilizado em lugar do capacitor para um melhor ajuste de efeitos de capacitância que correspondem a uma distribuição de tempos de relaxação. A impedância do CPE¹¹¹ pode ser calculada através da eq. 42, onde o ângulo de fase é $-(90^\circ n)$:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y^0 (i \cdot \omega)^n} \quad \text{eq. 42}$$

Desta forma, o valor do coeficiente n dá o comportamento do CPE. Para $n = 1$, temos uma fase de -90° , correspondente a um capacitor puro. Um resistor puro equivale a um ângulo de fase de 0° ($n = 0$), enquanto que um processo indutivo gera uma defasagem de 90° ($n = -1$). Um processo de difusão possui características de uma resistência, devido à migração de espécies, e de um capacitor devido à polarização interfacial gerada pelo acúmulo de portadores de carga livres difundindo. Assim, o valor de n que melhor representa uma difusão é o valor intermediário entre uma resistência e um capacitor, $n = 0,5$, que corresponde a um ângulo de 45° . Neste caso, o CPE é o elemento de Warburg, W.

Na Figura 51 são apresentados os gráficos Nyquist, em escala log-log, de impedância do gel de FePP e dos compósitos com seus respectivos ajustes dados pelos modelos dos circuitos equivalentes. A Tabela 8 apresenta os valores dos parâmetros utilizados para o ajuste do modelo de circuitos aos dados experimentais do gel e dos compósitos.

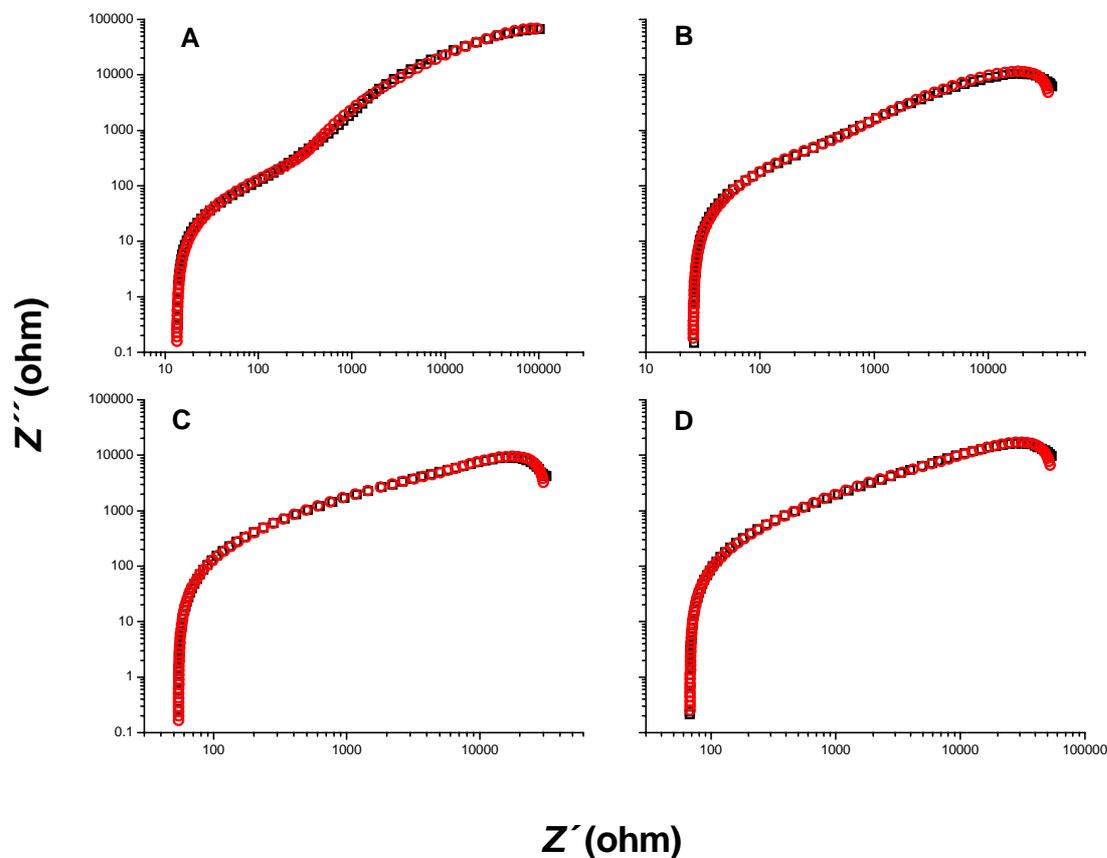


Figura 52: Gráficos Nyquist da impedância complexa com os respectivos ajustes de circuito equivalente. A = FePP, B = A1, C = A2, D = A3.

A utilização do modelo de circuitos equivalentes foi considerada para fins de análise semi-qualitativa, onde considerou-se a tendência dos dados.

Dos valores dos parâmetros obtidos dos ajustes através dos modelos de circuitos equivalentes para o gel de FePP e para os compósitos, verifica-se, de uma maneira geral, que a resistência de volume aumenta uma ordem de grandeza quando da incorporação do PPy. O valor obtido para a amostra A1 merece posterior consideração para uma compreensão correta desta aparente diminuição de resistência, uma vez que, considerando o erro, o valor da resistência não se altera. A soma das resistências dá a resistência total R_t da cela, e, utilizando a eq. 43, calcula-se a condutividade dc obtida pelo ajuste de circuitos equivalentes.

Tabela 8: Parâmetros utilizados nos ajustes de circuito equivalente para o gel de FePP e os compósitos A1, A2 e A3.

Amostra	$R1$	$R2$	CPE1		$R3$	CPE2	
			$Y1$	$n1$		$Y2$	$n2$
FePP	$13,37 \pm$	$302,6 \pm$	$2,202 \times 10^{-6} \pm$	$0,730 \pm$	$181,0 \times 10^3 \pm$	$1,328 \times 10^{-5} \pm$	$0,829$
	$0,36$	$52,5$	$0,382 \times 10^{-6}$	$0,026$	$18,8 \times 10^3$	$0,249 \times 10^{-5}$	$\pm 0,014$
A1	$25,92 \pm$	$207,8 \pm$	$4,507 \times 10^{-5} \pm$	$0,979 \pm$	$36,17 \times 10^3 \pm$	$5,906 \times 10^{-5} \pm$	$0,727 \pm$
	$0,25$	$54,1$	$1,484 \times 10^{-5}$	$0,075$	$0,064 \times 10^4$	$0,081 \times 10^{-5}$	$0,006$
A2	$54,28 \pm$	$3,943 \times 10^3$	$3,440 \times 10^{-5} \pm$	$0,843 \pm$	$27,990 \times 10^3$	$6,697 \times 10^{-5} \pm$	$0,748 \pm$
	$0,25$	\pm $0,437 \times 10^3$	$0,082 \times 10^{-5}$	$0,018$	$\pm 0,675 \times 10^3$	$0,338 \times 10^{-5}$	$0,011$
A3	$67,65 \pm$	$6,115 \times 10^3$	$3,202 \times 10^{-5} \pm$	$0,815 \pm$	$50,16 \times 10^3 \pm$	$4,359 \times 10^{-5} \pm$	$0,751 \pm$
	$0,35$	\pm $1,330 \times 10^3$	$0,131 \times 10^{-5}$	$0,026$	$1,772 \times 10^3$	$0,327 \times 10^{-5}$	$0,016$

$$\sigma_{dc} = \frac{d}{R_i \times A} \quad \text{eq. 43}$$

O parâmetro d corresponde à largura da cela, e o parâmetro A é a área de contato entre o eletrodo e o material. O modelo de circuitos equivalentes fornece valores semelhantes aos dados obtidos com $\sigma'(f)$. Os valores de σ_{dc} no formalismo da impedância são fornecidos na Tabela 9 juntamente com estes valores obtidos pelo gráfico de $\sigma'(f)$, para um valor de $d/A = 286.80 \text{ m}^{-1}$.

Tabela 9: Valores de condutividade dc para o gel de FePP e os compósitos A1, A2 e A3 através do formalismo de impedância complexa.

Amostra	σ_{dc} circuitos equivalentes (S/cm)	σ_{dc} condutividade real (S/cm)
FePP	$1,58 \times 10^{-5}$	$1,95 \times 10^{-5}$
A1	$7,87 \times 10^{-5}$	$7,66 \times 10^{-5}$
A2	$8,96 \times 10^{-5}$	$8,84 \times 10^{-5}$
A3	$5,09 \times 10^{-5}$	$5,12 \times 10^{-5}$

Uma maior resistência de volume significa uma menor condutividade ac para o próton, concordante com os resultados de $\sigma'(\omega)$ no formalismo da permissividade complexa. A incorporação de PPy levou a uma modificação na relaxação de condutividade ac , conforme visto no gráfico *master* da condutividade imaginária (Figura 49). Isto se dá devido a contribuições dipolares da cadeia de PPy. Pode-se entender o aumento da capacitância de alta frequência em relação ao gel de FePP como oriunda destas contribuições dipolares nos compósitos. A aproximação de $n1$ da unidade também aponta para um maior caráter capacitivo.

Na região de interfaces, a resistência $R3$ diminui em uma ordem de grandeza nos compósitos, refletindo o comportamento de condutividade dc observado no formalismo da permissividade. Tal diminuição está relacionada com a queda concomitante da capacitância interfacial do CPE, reflexo da menor polarização de cargas espaciais. Apesar de um pequeno aumento de $Y2$, há uma aproximação do valor de $n2$ para 0,5, implicando numa diminuição do caráter capacitivo, e conseqüentemente da polarização de eletrodo. Esta tendência de $n2$ reflete o caráter de difusão no material. No gel puro, n apresenta um caráter mais capacitivo, mas nos compósitos os valores são intermediários entre um capacitor e um elemento de Warburg, indicando que a difusão de portadores de carga livres passa a ser mais perceptível, devido à diminuição da polarização de eletrodo.

O modelo de circuitos equivalentes apresenta uma boa descrição dos sistemas, entretanto apenas de forma semi-quantitativa, já que em alguns parâmetros o erro tem valores tão altos quanto 40%. Entretanto, a tendência observada está em concordância com a análise obtida no formalismo da permissividade dielétrica complexa.

Do ajuste apresentado, pode-se calcular o tempo de relaxação correspondente às relaxações de volume e de interfaces. Para um elemento com um resistor e um capacitor em paralelo, este tempo característico é dado por $\tau = R \times C$, enquanto para os elementos compostos de um resistor R e um elemento de fase constante CPE em paralelo, $\tau = (R \times Y)^{1/n}$ ¹¹². Estes valores também dão informações a respeito do caráter capacitivo, ou interfacial, da relaxação, tendo em vista que maiores tempos de relaxação são esperados para processos com maior caráter interfacial. A Tabela 10 fornece os valores de τ para o gel de FePP e os compósitos.

Tabela 10: Tempos de relaxação para os processos de volume e de interface.

Amostra	τ_{volume} (s)	$\tau_{\text{interface}}$ (s)
FePP	$4,455 \times 10^{-5}$	2,880
A1	$7,556 \times 10^{-3}$	2,840
A2	$9,349 \times 10^{-2}$	2,316
A3	$1,352 \times 10^{-1}$	2,833

Conforme considerado na análise pelo modelo de circuitos equivalentes, há um aumento no tempo de relaxação de volume, correspondendo ao maior caráter capacitivo inserido pelas contribuições dipolares do PPy nos compósitos. Já a diminuição de τ em baixas frequências corresponde à queda do caráter interfacial destes processos. A contribuição do PPy para a diminuição da polarização de eletrodo pode ser vista na forma de uma barreira física frente ao acúmulo de portadores de carga no eletrodo, já que os sítios de ocupação podem ser utilizados pelo PPy na interface. Tal queda parece não ser tão significativa, provavelmente devido a contribuições das interfaces gel/PPy criadas nos compósitos. De uma maneira geral, a incorporação do PPy na matriz de polifosfato leva a uma menor dispersão da condutividade com a frequência, refletindo o caráter “metálico” do polímero condutor.

3.3 Material híbrido polifosfato de alumínio/polianilina por radiação UV

As amostras apresentaram cor verde, indicando a obtenção da PANi na forma de sal esmeraldina. Nenhuma amostra manteve a transparência do gel de AIPP. As amostras apresentaram uma rigidez mecânica maior que o gel de AIPP.

3.3.1 Espectroscopia de absorção no UV-VIS-NIR

Os espectros foram obtidos no modo refletância e convertidos para absorbância. Todas amostras apresentam bandas de absorção típicas da PANi na forma condutora. Observa-se que todas as amostras apresentam a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em torno de 322 nm que é atribuída ao anel benzenoidal distorcido pela presença de grupos amina com diferentes graus de protonação^{113,114,115}. Para a forma leucoesmeraldina da PANi, esta transição ocorre a $\lambda < 300$ nm, enquanto para a forma de sal esmeraldina ocorre em torno de 325 nm.

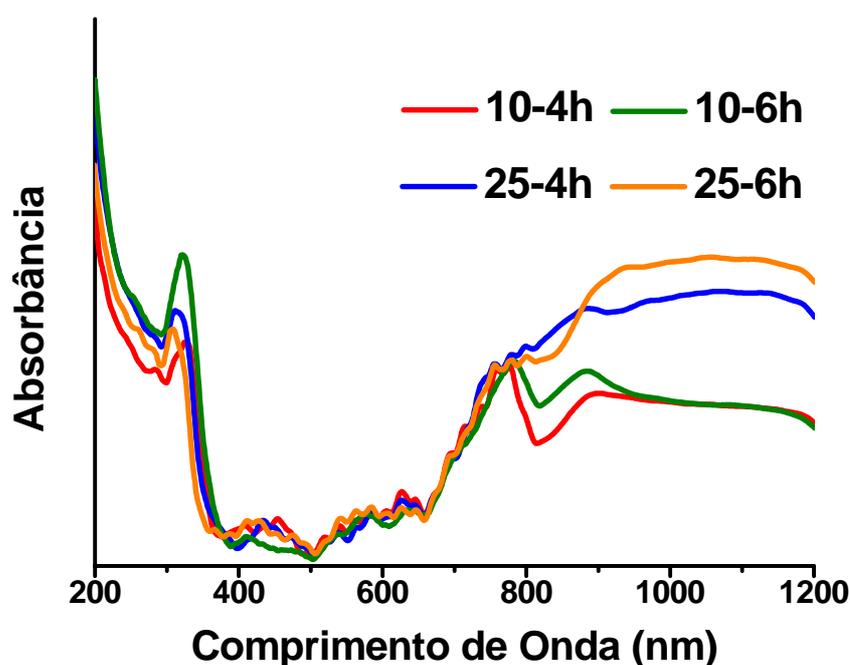


Figura 53: Espectros de absorção UV-Vis-NIR do gel de AIPP e dos compósitos.

A banda por volta de 430 nm é geralmente atribuída à absorção de cátions-radicaais^{116,117}. A larga banda que se estende de 550 nm a 670 nm é assumida como sendo uma superposição de duas bandas, uma a 570 nm e outra a 665 nm. Nekrasov *et al*¹¹⁸ supõem que a primeira banda em 570 nm é associada à interação doador-receptor entre os fragmentos quinoidais e um contra-ânion, enquanto a transição em torno de 665 nm é atribuída a transições de excitons em anéis quinoidais. Todas as amostras apresentam uma transição em torno de 775 nm que corresponde a pôlarons localizados. Desta forma, a principal diferença entre as amostras se dá na absorção que se estende de 900 nm em diante. Esta é associada com portadores de carga livres no polímero^{119,120}, entretanto estudos espectroeletróquímicos mostraram que esta banda aparece quando o polímero está submetido a uma região de potencial elétrico onde a condutividade da PANi ainda é baixa, portanto, esta banda possivelmente corresponde à transferência eletrônica entre áreas altamente condutivas localizadas no polímero. Esta proposição assemelha-se ao proposto por Lepienski *et al*¹²¹ para o mecanismo de condução elétrica na PANi. Considera-se que o polímero é formado por ilhas altamente condutivas em uma matriz semicondutora, sendo a carga transferida entre estas ilhas por mecanismo de *hopping*¹²².

Em suma, as amostras com maior proporção de fosfatos por anilina apresentaram maior absorção atribuída a portadores livres, indicando um estado mais condutor. Pode ser proposto que isto ocorre devido ao maior grau de dopagem exercido pelo excesso de fosfatos nestas amostras.

3.3.2 Números de transferência (cronoamperometria)

A contribuição de elétrons e íons à condução de carga elétrica foi avaliada através da cronoamperometria. Os cronoamperogramas das amostras estão apresentados na Figura 54. A amostra com maior contribuição eletrônica foi a 10-6h, seguida pela 25-6h, indicando que um maior tempo de irradiação leva a uma maior formação de PANi na matriz de AIPP, aumentando a contribuição eletrônica à condução do compósito. Diferentemente da síntese dos compósitos com PPy, tanto a percolação das cadeias de polifosfato quanto a polimerização da PANi ocorrem ao mesmo tempo. Assim, pode-se fazer a imagem de menores grãos de PANi e até mesmo certas regiões onde há redes semi-interpenetrantes, levando a uma maior distribuição do polímero condutor na matriz, elevando sua condutividade eletrônica.

Entretanto, este aumento não é comparável ao observado nas amostras com PPy. Isto se dá em função da perda de água observada nas amostras com PPy, o que leva a uma queda da condutividade iônica. Na amostra de alumínio, não há a perda de água que se observou nas amostras baseadas em FePP, desta forma não havendo um aumento tão significativo da condutividade eletrônica. Tal comportamento será melhor compreendido na discussão sobre a condutividade *ac*. Os valores calculados para as contribuições eletrônica e iônica de cada amostra estão apresentados na Tabela 11.

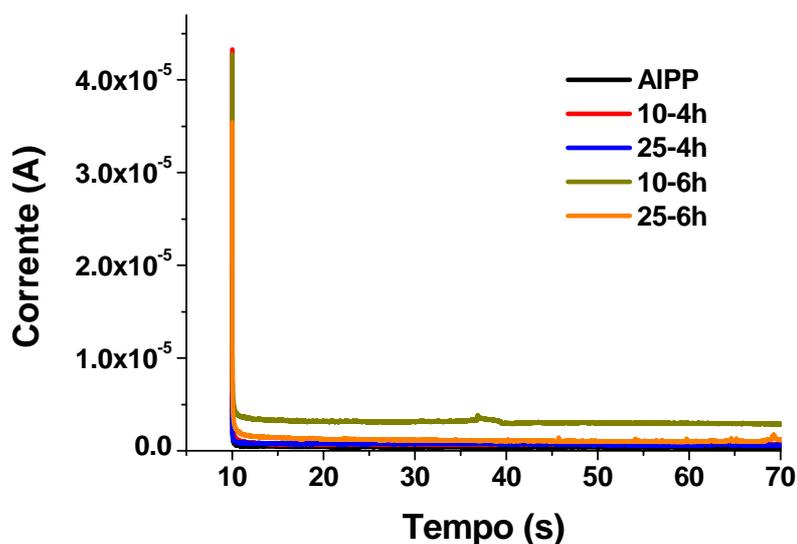


Figura 54: Cronoamperograma do gel de AlPP e dos compósitos.

Tabela 11 - Números de transferência para o gel de AlPP e os compósitos.

Amostra	t_{ion}	t_{ele}
AlPP	97,90%	2,10%
10-4h	98,39%	1,61%
25-4h	96,92%	3,08%
10-6h	93,28%	6,72%
25-6h	96,68%	3,32%

3.3.3 Permissividade dielétrica e condutividade *ac*

Da mesma forma que no gel de FePP, há o aparecimento de dois processos de relaxação na forma de degraus em ϵ' e picos de relaxação em ϵ'' , como apresentado na Figura

55. Entretanto, os dois processos aparecem muito próximos entre si. As partes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade relativa do gel de AlPP, em função da frequência, estão apresentadas na Figura 55. A argumentação utilizada no gel de FePP continua sendo válida para esta matriz. A relaxação de alta frequência (HFR) é atribuída à relaxação de condutividade *ac* do próton (H^+), enquanto a relaxação de baixa frequência (LFR) pode ser atribuída à polarização interfacial de cargas espaciais, que imprime um mecanismo diferente de condutividade na interface eletrodo/amostra. O aumento do valor de ϵ' após a LFR aponta para a polarização de cargas espaciais. Novamente, podemos compreender esta polarização como causada pela migração de íons, esta refletida em ϵ'' pelo aumento em baixas frequências, característico de condutividade *dc*. Da mesma forma que no gel de FePP, podemos entender a forte polarização interfacial associando-a à migração de portadores de carga. Efeitos de condutividade predominam na resposta dielétrica do gel de AlPP.

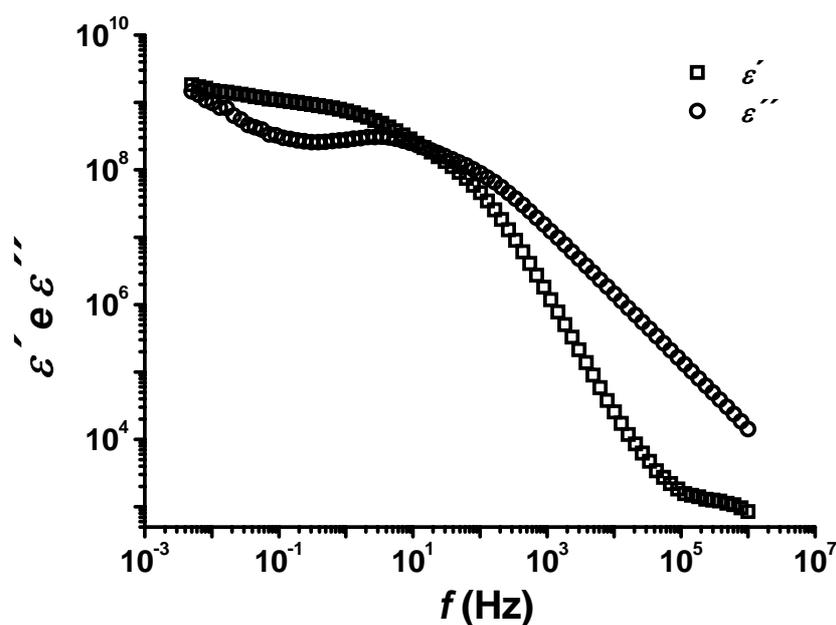


Figura 55: Permissividades real e imaginária do gel de AlPP.

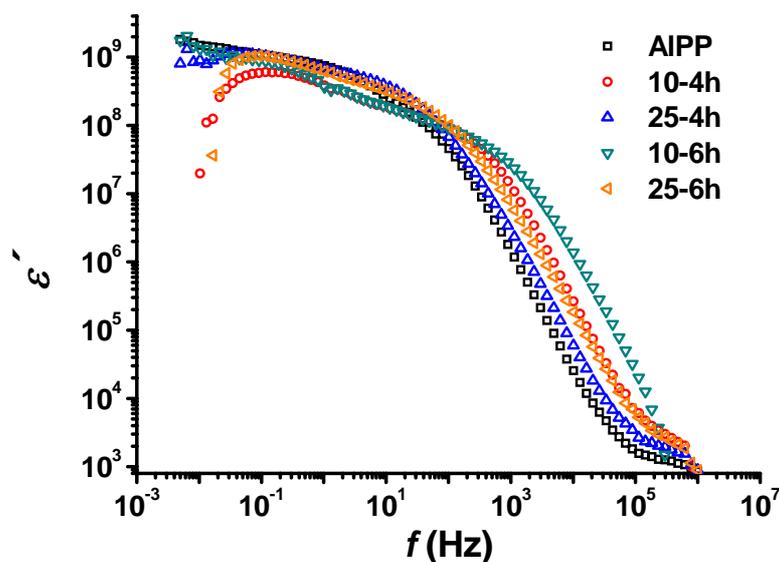


Figura 56: Permissividade real do gel de AIPP e dos compósitos.

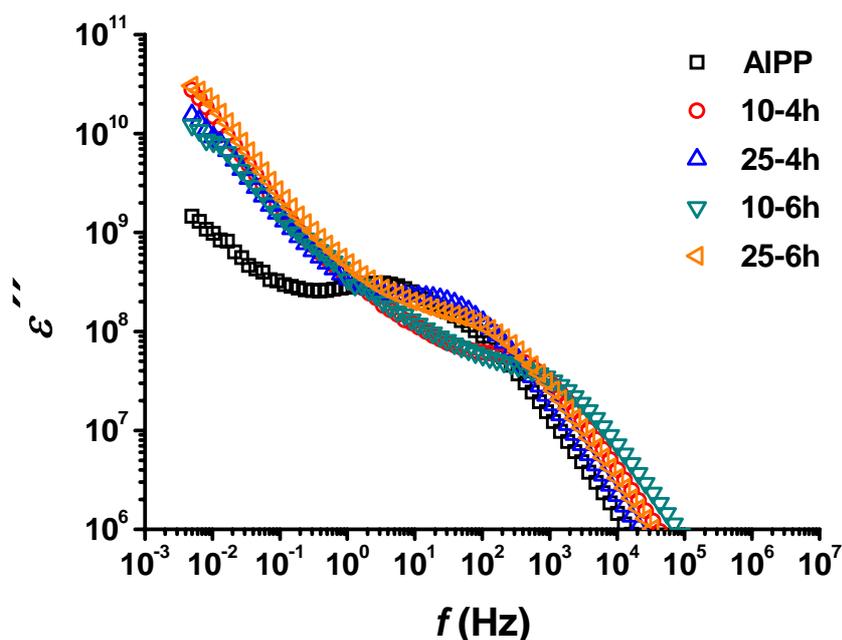


Figura 57: Permissividade imaginária do gel de AIPP e dos compósitos.

Analisando as Figuras 56 e 57, observa-se que os compósitos podem ser separados em dois grupos quanto à resposta dielétrica. Os compósitos com maior proporção entre P e anilina, 25-4h e 25-6h, apresentam apenas uma relaxação dielétrica, na mesma região de frequência da relaxação de condutividade do H^+ no gel de AIPP. A ausência do correspondente degrau referente à LFR vem acompanhada de uma queda de ϵ' em $f \rightarrow 0$,

implicando na diminuição da polarização de cargas espaciais. De fato, não é observado o pico de relaxação em ε'' referente à LFR para as amostras com menor proporção de anilina. Esta ausência pode ser correlacionada com o aumento da participação eletrônica na condutividade *dc* das amostras como observado nos resultados de cronoamperometria, através da figura de ocupação de sítios da interface eletrodo/amostra, impedindo o acúmulo de cargas espaciais, diminuindo a polarização com conseqüente aumento da condutividade eletrônica. Quanto ao segundo grupo, as amostras 10-4h e 10-6h, fica clara a imagem de dois degraus na Figura 56, um correspondente à relaxação de condutividade do H^+ e o menor degrau decorrente da polarização de cargas espaciais. Dentre as duas amostras deste segundo grupo, 10-4h e 10-6h, observa-se que a primeira apresenta uma queda na polarização interfacial, semelhante às amostras do primeiro grupo, mas a segunda amostra volta a apresentar um aumento de polarização. Esta polarização pode estar associada não mais à interface eletrodo/amostra, mas às interfaces AIPP/PAni, considerando que há um maior tempo de irradiação e, possivelmente, uma maior formação de interfaces. A HFR se mantém, porém mais deslocada para maiores frequências. Este comportamento será melhor entendido na análise da condutividade *ac*. O aumento da condutividade de corrente direta pode também ser visualizado através de um diagrama de Argand ¹²³. Uma menor definição do semi-círculo em razão da reta observada em menores frequências implica em maior condutividade *dc*. Desta forma, observamos, através da Figura 58, que a incorporação de PAni levou a um aumento claro de tal condutividade.

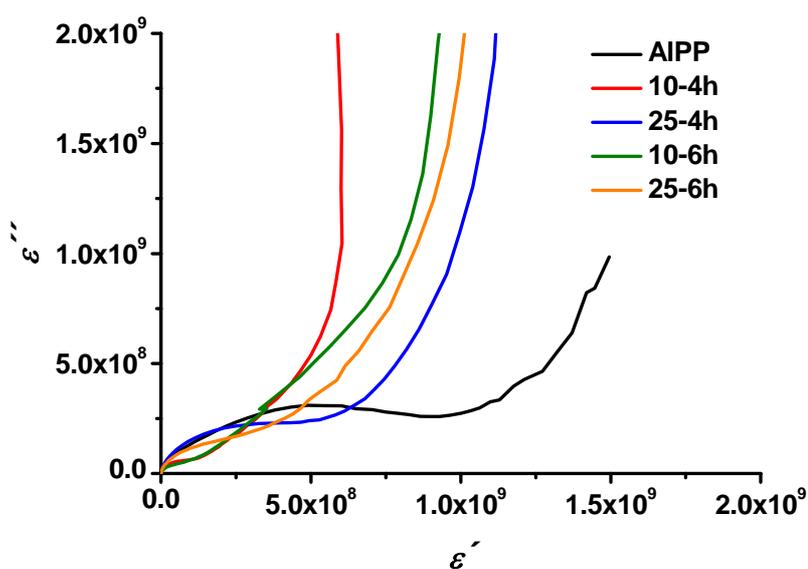


Figura 58: Diagrama de Argand da permissividade complexa do gel de AIPP e dos compósitos.

A Figura 59 apresenta a dependência da condutividade com a frequência para o gel de AIPP e os 4 compósitos.

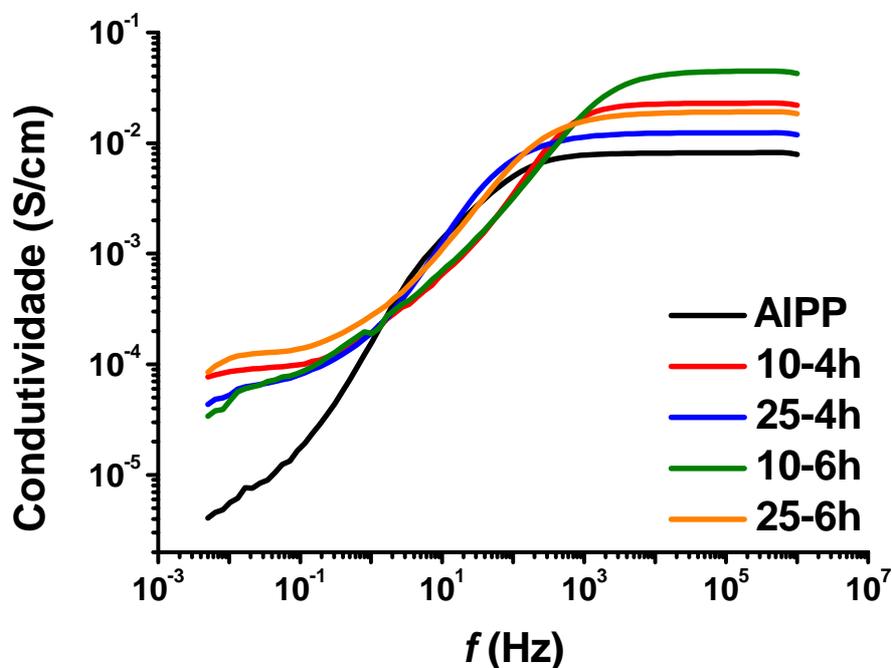


Figura 59: Condutividade real do gel de AIPP e dos compósitos.

O gel de AIPP não apresenta o patamar de condutividade dc em baixas frequências. Isto novamente pode ser analisado como resultado da forte polarização de eletrodo, observada em $\varepsilon'(f)$. A Figura 59 mostra que a condutividade ac do gel de AIPP apresenta dois regimes, um em baixas frequência e outro em mais altas frequências. O ponto crítico de separação entre os dois regimes está em torno de 10 rad/s. Para as demais amostras não fica visivelmente clara a frequência de separação entre os dois processos de condução. Considerando o platô de condutividade em altas frequências, característico do modelo de Dyre, pode-se propor que este regime de condução é bem descrito pelo processo de *hopping*. Desta forma, a Figura 60 apresenta a condutividade ac do gel e dos compósitos com o regime de alta frequência sendo ajustado pelo modelo de Dyre¹⁰⁷ utilizando o método de regressão pelo ajuste de mínimos quadrados. A parte real da condutividade foi obtida da equação 44, sendo:

$$\text{Re}[\tilde{\sigma}_D(\omega)] = \frac{\frac{\omega}{\gamma_{\min}} \sigma_0}{\frac{\left[\ln \left(\sqrt{\frac{1 + \frac{\omega^2}{\gamma_{\min}^2}}{1 + \frac{\omega^2}{\gamma_{\max}^2}}} \right) \right]^2}{\left\{ \text{tg}^{-1} \left[\frac{\omega}{\gamma_{\min}} \right] - \text{tg}^{-1} \left[\frac{\omega}{\gamma_{\max}} \right] \right\}} + \left\{ \text{tg}^{-1} \left[\frac{\omega}{\gamma_{\min}} \right] - \text{tg}^{-1} \left[\frac{\omega}{\gamma_{\max}} \right] \right\}}$$

Equação 44

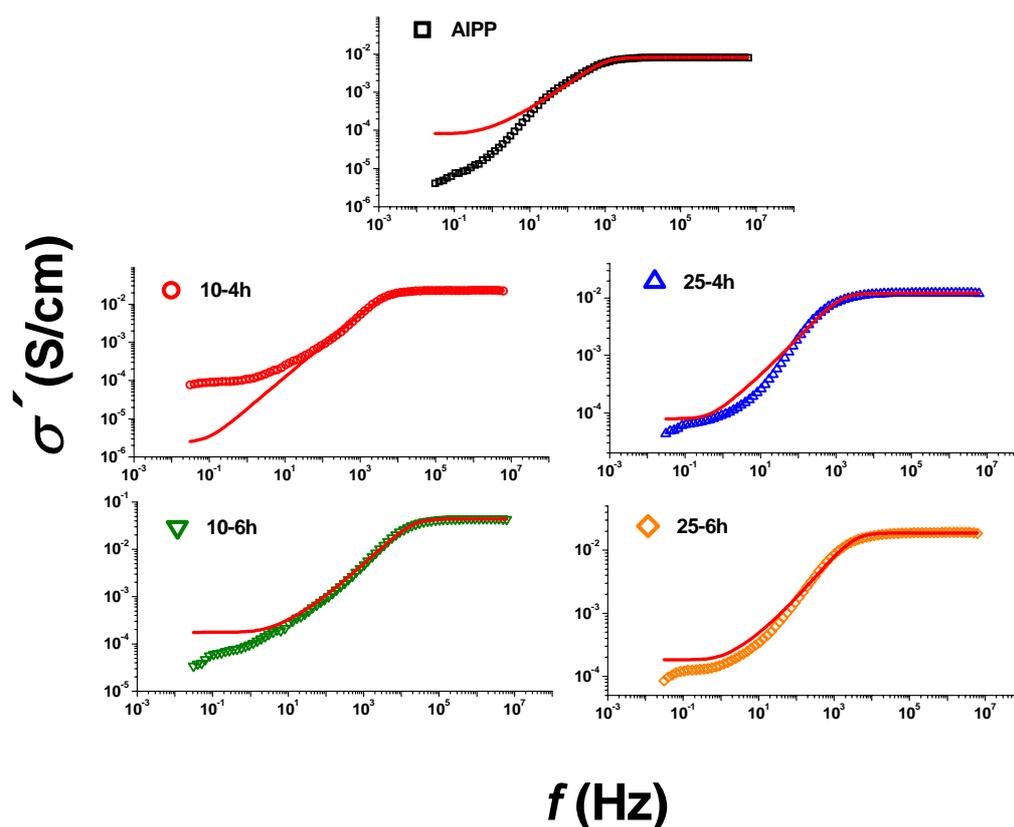


Figura 60: Condutividade *ac* para o gel de AIPP e os compostos com os respectivos ajustes (linha vermelha) dados pelo modelo de Dyre.

Verificando que o modelo de Dyre gera bom ajuste em alta frequência, fica claro que o mecanismo de condutividade em altas frequências é caracterizado por *hopping* dos

portadores, os prótons. Dos ajustes obtidos, pode-se obter as frequências características para o platô de máxima condutividade. Tais valores são apresentados na Tabela 12. Estes valores estão correlacionados com o deslocamento da HFR observado nos gráficos da permissividade. Um maior valor de $f_{máx}$ significa uma maior quantidade de sítios disponíveis para *hopping* oriundos da incorporação da PANi, ou uma maior acessibilidade. Este fenômeno correlaciona com o aumento do valor da condutividade de platô, diferentemente do ocorrido com o PPy no gel de FePP. De um modo geral, a polimerização da PANi levou a um aumento da condutividade protônica.

Tabela 12: Valores de frequência máxima de acordo com o modelo de Dyre.

Amostra	$f_{máx}$ (Hz)
AlPP	$225,66 \pm 6,59$
10-4h	1043 ± 43
25-4h	$273,1 \pm 15,1$
10-6h	4607 ± 126
25-6h	719 ± 28

Este comportamento é justamente o oposto do observado nos compósitos de PPy. Para o PPy foi proposto que o polímero condutor diminui o número de sítios disponíveis para *hopping* no material em função da possível dopagem do PPy pelo polifosfato além da perda de água no material que foi evidente pela pulverização do mesmo com o tempo, mesmo em atmosfera de umidade controlada. No caso da PANi, sua incorporação pode levar ao comportamento oposto. Os grupos NH não fazem parte do anel aromático, como no caso do PPy, mas são grupos laterais, sendo menos impedidos estericamente, permitindo sua participação na condução de prótons. O aumento da condutividade protônica também foi observado por Shahi *et al.*¹²⁴ em membranas híbridas de poli-éter-éter-cetona com PANi. É proposto que os grupos amina da PANi, por serem hidrofílicos, passam a ser sítios extras de condução de próton em função da absorção de água. Além disto, o compósito AlPP/PANi não perde água como observado no gel de FePP.

As amostras com maiores proporções de PANi foram as que apresentaram os maiores valores de condutividade ac do platô protônico, podendo isto ser entendido como reflexo da maior acessibilidade dos prótons aos sítios de *hopping* oriundos da PANi e manutenção da umidade no material. Os valores do patamar de condutividade ac protônica, $\sigma_{ac} H^+$, estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Valores do platô de condutividade ac protônica para o gel de AIPP e os compósitos.

Amostra	$\sigma_{ac} H^+$ (S/cm)
AIPP	$8,1 \times 10^{-3}$
10-4h	$2,29 \times 10^{-2}$
25-4h	$1,23 \times 10^{-2}$
10-6h	$4,48 \times 10^{-2}$
25-6h	$1,91 \times 10^{-2}$

Com a incorporação da PANi na matriz, observa-se um patamar na região de baixa frequência para a condutividade real nas amostras 25-6h e 10-4h, reflexo da maior queda de polarização interfacial observada nestas amostras. As amostras com maiores valores condutividade dc são a 25-6h e 10-4h. Podem-se associar estes resultados de σ_{dc} com os resultados de polarização de carga espacial. Estas duas amostras apresentaram as maiores diminuições de $\varepsilon'(f)$, correspondente a uma queda na polarização interfacial, desta forma diminuindo a barreira energética à transferência de carga interfacial. A condutividade volta a diminuir após o patamar de condutividade dc . Isto pode ser explicado como resultado da polarização de eletrodo devido ao acúmulo de portadores de carga que gera uma barreira de potencial à condução de carga, conforme observado por Lu *et al*¹⁰² no nylon 1010.

Os valores da condutividade dc são estimados considerando os valores de $\sigma'(f)$ para $f=5$ mHz. Os valores de σ_{dc} estão apresentados na Tabela 14:

Tabela 14: Valores de condutividade dc obtidos da condutividade ac para $f=5$ mHz.

Amostra	σ_{dc} (S/cm)
AIPP	$4,05 \times 10^{-6}$
10-4h	$7,69 \times 10^{-5}$
25-4h	$4,33 \times 10^{-5}$
10-6h	$3,39 \times 10^{-5}$
25-6h	$8,50 \times 10^{-5}$

A PANi gerou um deslocamento da frequência de relaxação da condutividade protônica para maiores valores, em oposição ao efeito do PPy no gel de FePP. Esta observação pode ser visualizada melhor no gráfico da condutividade imaginária, onde tal relaxação aparece na forma de um pico, como visto na Figura 61.

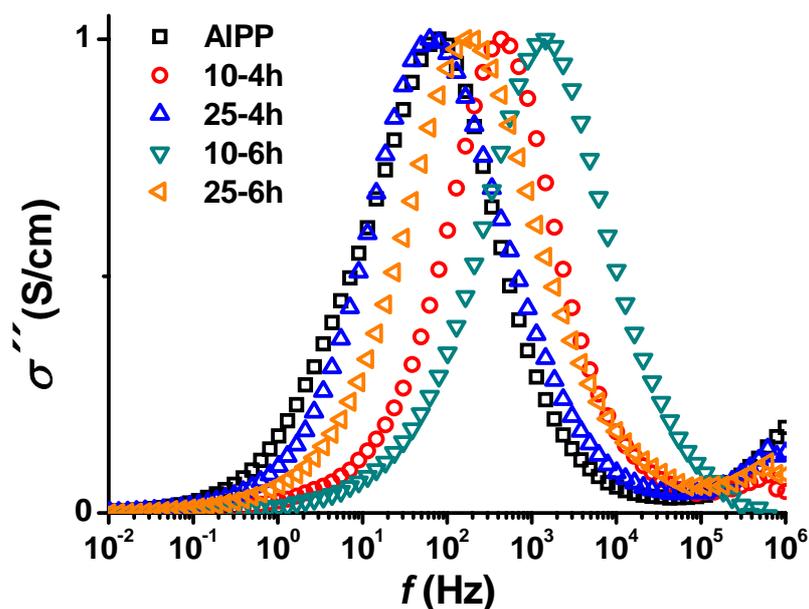


Figura 61: Condutividade imaginária do gel de AIPP e dos compósitos.

Percebe-se que as duas amostras com menor proporção de anilina, 25-4h e 25-6h, promoveram as menores variações na HFR, aumentando o valor da frequência de relaxação. Amostras com maior proporção de anilina apresentaram as maiores frequências de relaxação. Este crescimento da HFR evidencia a disponibilidade de novos sítios de condução protônica, diferentemente do ocorrido nos compósitos de PPy, conforme já discutido. A Tabela 15 mostra os valores da frequência crítica para a HFR.

Tabela 15: Valores da frequência de pico da condutividade imaginária do gel de AIPP e dos compósitos.

Amostra	Frequência de pico em $\sigma''(f)$ (Hz)
AIPP	79,8
10-4h	434,7
25-4h	62,7
10-6h	1456,2
25-6h	164,8

Os valores obtidos experimentalmente não concordam com os calculados no modelo de Dyre, mostrando que tal modelo não descreve bem estes sistemas. Entretanto, a tendência é

observada. Efeitos dipolares provenientes da incorporação da PANi poderão ser melhor estudados com variação de temperatura¹⁰¹ em estudos futuros.

Entretanto, uma análise de um diagrama *master* da condutividade imaginária, Figura 62, permite uma avaliação dos efeitos da PANi incorporada fotoquimicamente no gel de AIPP na condutividade. Fica evidente que tanto na região de dispersão, frequências abaixo de $f_{\text{máx}}$, quanto na região de patamar de condutividade *ac* protônica, a presença da PANi gerou modificações no comportamento de condutividade do gel de AIPP. Pode-se propor a contribuição de relaxações dipolares da PANi na região de dispersão, e alterações estruturais nos caminhos de condutividade do gel na região de platô em altas frequências.

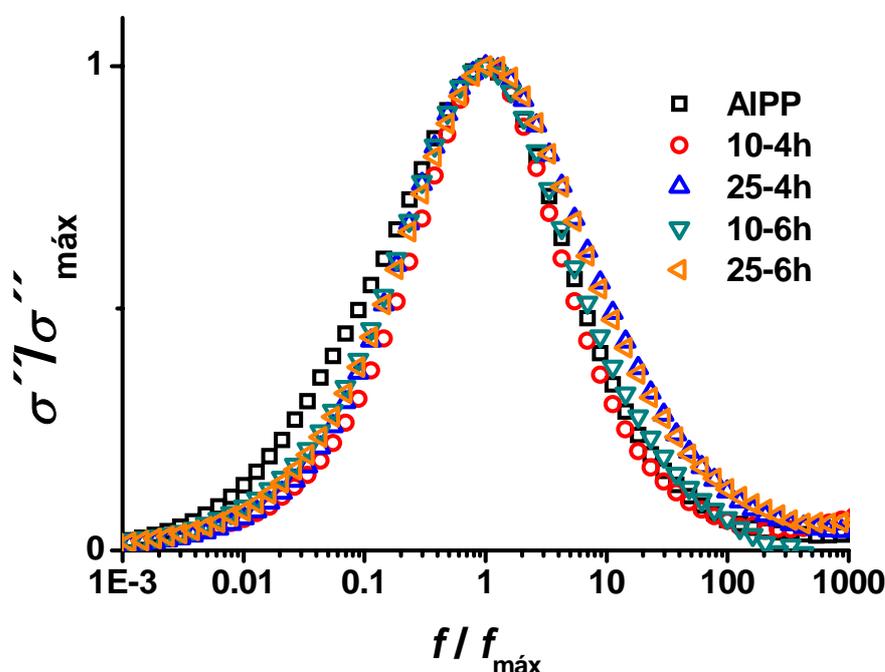


Figura 62: Gráfico *master* da condutividade imaginária.

3.3.4 Impedância complexa

Analisando a impedância complexa, Z^* , respostas de interface e volume são melhor separadas. A Figura 63 apresenta o diagrama Nyquist da impedância complexa para o gel de AIPP e os compósitos com PANi.

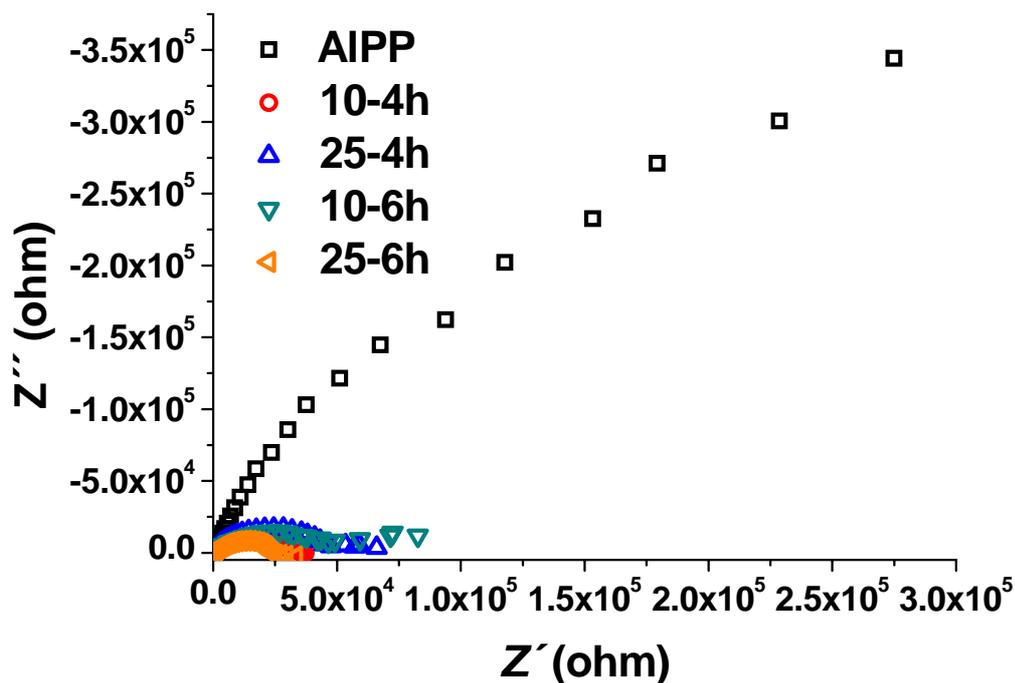


Figura 63: Gráfico Nyquist da impedância complexa do gel de AIPP e dos compósitos.

A resposta do gel de AIPP, a 75% de umidade, apresenta uma angulação de 45° em baixas frequências, indicando predominância da difusão de espécies no gel. Para os compósitos, há a visualização de um semicírculo deprimido, que pode indicar uma vasta distribuição de tempos de relaxação, ou até uma possível proximidade entre dois processos, levando a uma má definição dos semicírculos. Um diagrama que auxilia na interpretação destas ambiguidades é o diagrama da fase em função da frequência. Neste gráfico, cada processo, de volume ou interface, aparece como um pico de fase correspondente ao processo. Na Figura 64, temos o diagrama da fase para o gel e os compósitos.

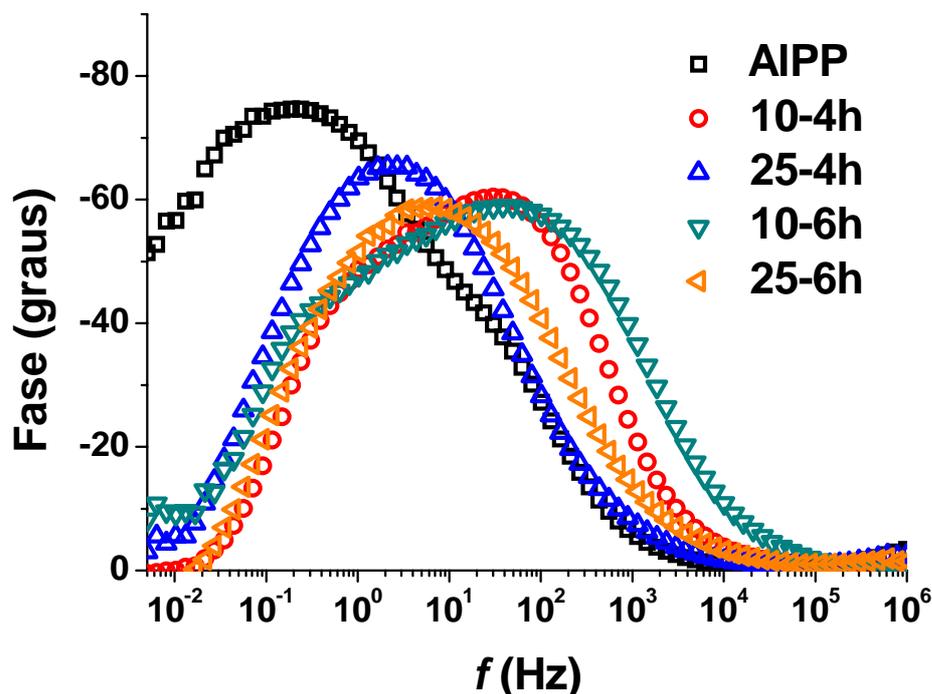


Figura 64: Diagrama da fase do gel de AIPP e dos compósitos.

Observa-se que o gel de AIPP apresenta dois processos de relaxação, assim como observado na permissividade dielétrica. Um processo em baixas frequências, com ângulo de fase mais negativo, indicando seu caráter mais capacitivo, atribuído à polarização de cargas espaciais, e outro processo em maiores frequências com caráter mais difusional, atribuído à relaxação de condutividade protônica. As duas amostras com menor proporção de PANi apresentaram uma resposta larga, intermediária entre as respostas de volume e interface observadas no gel de AIPP. Isto indica uma diminuição do caráter capacitivo do processo interfacial, ao mesmo tempo em que o caráter capacitivo da resposta em alta frequência aumenta.

Para as amostras com maior proporção de PANi, há uma separação mais clara entre os dois processos, além do deslocamento para maiores frequências. O caráter elétrico da PANi começa a dominar a resposta (di)elétrica dos compósitos.

A impedância complexa Z^* do gel de AIPP e dos compósitos foi analisada pelo modelo de circuitos equivalentes. Com base nas observações feitas no gráfico da fase, 3 circuitos equivalentes foram propostos. Um circuito $R(RCPE)((RW)CPE)$, Figura 65, foi utilizado para descrever o gel de AIPP, considerando os dois processos que ocorrem e o elemento de difusão de Warburg.

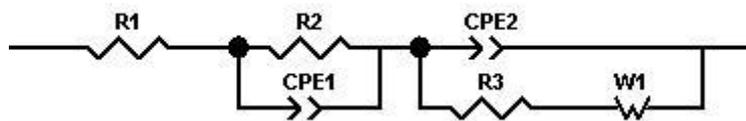


Figura 65: Circuito equivalente (R(RCPE)(CPE(RW)))

Para os compósitos que apresentaram apenas um largo processo no diagrama da fase, utilizou-se um circuito simples R(RCPE), conforme a Figura 66.

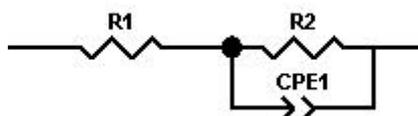


Figura 66: Circuito equivalente (R(RCPE))

A impedância dos compósitos que apresentaram dois processos foi modelada utilizando-se um circuito (R(RCPE)(RCPE)), conforme a Figura 67:

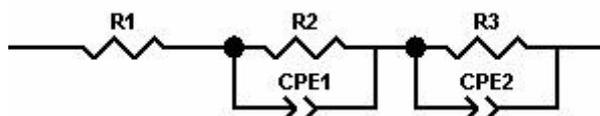


Figura 67: Circuito equivalente (R(RCPE)(RCPE))

Na Figura 68, são apresentados os gráficos Nyquist, em escala log-log, de impedância do gel de AIPP e dos compósitos com seus respectivos ajustes dados pelos modelos dos circuitos equivalentes. As Tabelas 16 e 17 apresentam os valores dos parâmetros utilizados para o ajuste do modelo de circuitos aos dados experimentais do gel e dos compósitos, respectivamente.

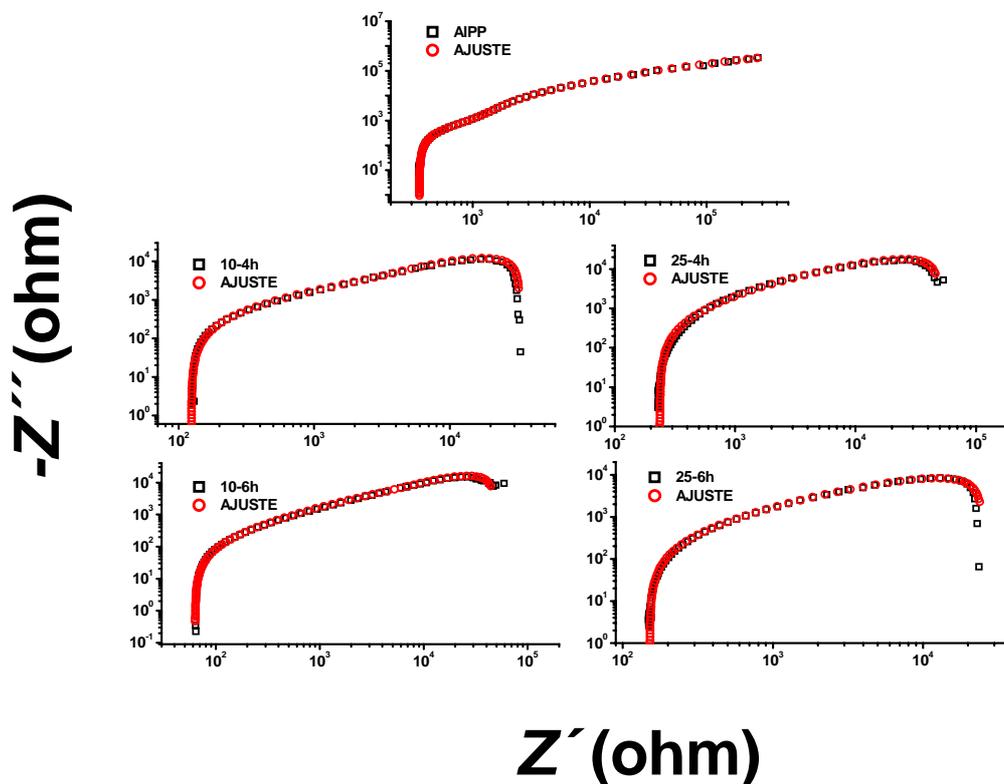


Figura 68: Diagramas Nyquist com os ajustes de circuitos equivalentes para o gel de AIPP e os compósitos.

Tabela 16: Parâmetros utilizados no ajuste de circuito equivalente para o gel de AIPP.

Amostra	$R1$	$R2$	CPE1		$R3$	$W1$	CPE2	
			$Y1$	$n1$			$Y2$	$n2$
AIPP	350,6 ± 1,2	784,5 ± 50,9	$4,327 \times 10^{-5} \pm$ $0,365 \times 10^{-5}$	$0,765 \pm$ 0,014	$5,785 \times 10^5$ ± $0,388 \times 10^5$	$2,105 \times 10^{-5}$ ± $0,268 \times 10^{-5}$	$3,258 \times 10^{-5}$ ± $0,017 \times 10^{-5}$	0,882 ± 0,004

Tabela 17: Parâmetros utilizados nos ajustes de circuitos equivalentes para os compósitos.

Amostra	$R1$	$R2$	CPE1		$R3$	CPE2	
			$Y1$	$n1$		$Y2$	$n2$
10-4h	124,2 ± 1,0	3,326x10 ³ ± 0,815x10 ³	2,317x10 ⁻⁵ ± 0,216x10 ⁻⁵	0,795 ± 0,014	29,48x10 ³ ± 1,14x10 ³	2,544x10 ⁻⁵ ± 0,135x10 ⁻⁵	0,859 ± 0,027
25-4h	236,9 ± 1,9	49,69x10 ³ ± 0,97x10 ³	3,307x10 ⁻⁵ ± 0,052x10 ⁻⁵	0,797 ± 0,004	-----	-----	-----
10-6h	63,08 ± 0,59	6,973x10 ³ ± 1,81x10 ³	3,048x10 ⁻⁵ ± 0,377x10 ⁻⁵	0,714 ± 0,006	40,99x10 ³ ± 2,93x10 ³	4,145x10 ⁻⁵ ± 0,438x10 ⁻⁵	0,817 ± 0,039
25-6h	151,4 ± 1,2	24,93x10 ³ ± 0,38x10 ³	3,364x10 ⁻⁵ ± 0,058x10 ⁻⁵	0,746 ± 0,004	-----	-----	-----

Os ajustes foram obtidos com baixos valores de erro para os circuitos escolhidos. Entretanto os resultados para o elemento de impedância em paralelo RCPE de volume das amostras 10-4h e 10-6h são discordantes dos resultados experimentais de condutividade nestes compósitos. Uma maior resistência de volume, como o modelo de circuitos equivalentes aponta, em comparação ao gel de AlPP, levaria a um menor valor de condutividade em regimes de altas frequências, enquanto se observa que ocorre o contrário. A incorporação da PANi levou a um aumento da condutividade protônica do material. A proximidade entre os processos de relaxação pode justificar a falta de exatidão obtida no modelo de circuitos equivalentes, diferentemente do ocorrido nos compósitos com PPy. Por outro lado, o elemento de impedância referente à interface apresentou diminuição dos valores de resistência, concordantemente com a diminuição da polarização de cargas espaciais e o aumento da contribuição eletrônica à condutividade dos compósitos. Em lugar do acúmulo de íons nas interfaces, pode-se imaginar a ocupação destes sítios pelo polímero, que contribui eletronicamente para a condução de carga elétrica.

3.4 Sistema híbrido polifosfato de alumínio/polianilina por radiação gama

Diferentemente das amostras obtidas por irradiação UV, os compósitos AIPP/PAni obtidos por irradiação gama apresentaram transparência. A rigidez mecânica também permaneceu semelhante à do gel de AIPP.

3.4.1 Absorção UV-VIS

Em virtude da transparência das amostras, os espectros de absorção foram obtidos no modo absorbância. O gráfico de espectroscopia de absorção está na Figura 69. Observa-se que a absorção em torno de 800 nm, característica da forma condutora da PAni, sal esmeraldina, está presente em todas as amostras, e que ela aumenta e se alarga com o aumento da dose de radiação gama. O alargamento está relacionado com a absorção referente a cargas livres no polímero, conforme já discutido anteriormente. A absorção entre 400 e 450 nm é geralmente atribuída à absorção de cátions-radicais^{116,117}. A banda que surge em 570 nm com o aumento da dose é associada à interação doador-receptor entre os fragmentos quinoidais e um contra-anion¹¹⁸.

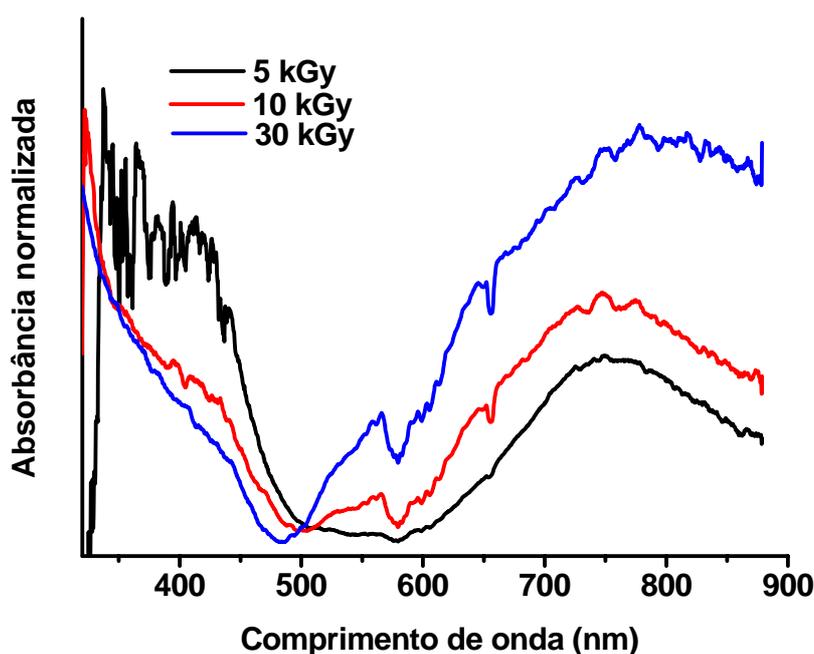


Figura 69: Espectros de absorção UV-Vis das amostras 5 kGy, 10 kGy e 30 kGy.

3.4.2 Números de transferência (cronoamperometria)

Como dantes observado nos outros compósitos, há um aumento da contribuição eletrônica à condutividade do compósito com a incorporação da PANi. Para efeito de comparação, apresenta-se na Figura 70 os dois diagramas de cronoamperometria.

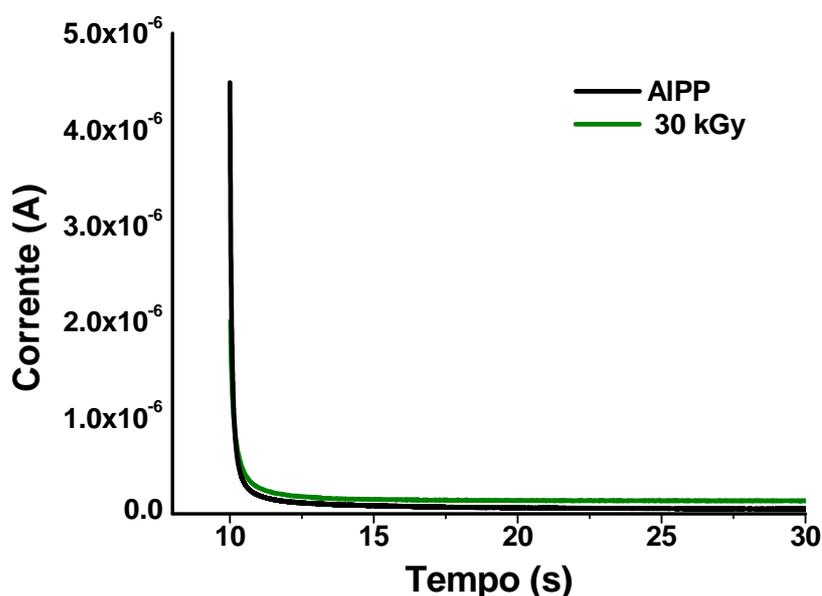


Figura 70: Cronoamperogramas do gel de AIPP e do compósito 30 kGy.

Utilizando-se os valores inicial e final da corrente, tem-se que o número de transferência eletrônico para o gel puro é 1,08%, enquanto que para a amostra com a maior dosagem de radiação gama este valor aumenta para 7,01%. Este valor ainda é pequeno frente ao observado nas amostras com PPy. Entretanto, considere-se que esta matriz mantém a umidade, necessária à condutividade protônica.

3.4.3 Permissividade dielétrica e condutividade ac

Da permissividade real, fica claro que os compósitos geram uma queda da polarização interfacial no gel, conforme observado nas regiões de baixas frequências da Figura 71. Tal

comportamento pode ser imaginado como pela ocupação de sítios interfaciais entre o eletrodo e o gel por aglomerados de PANi.

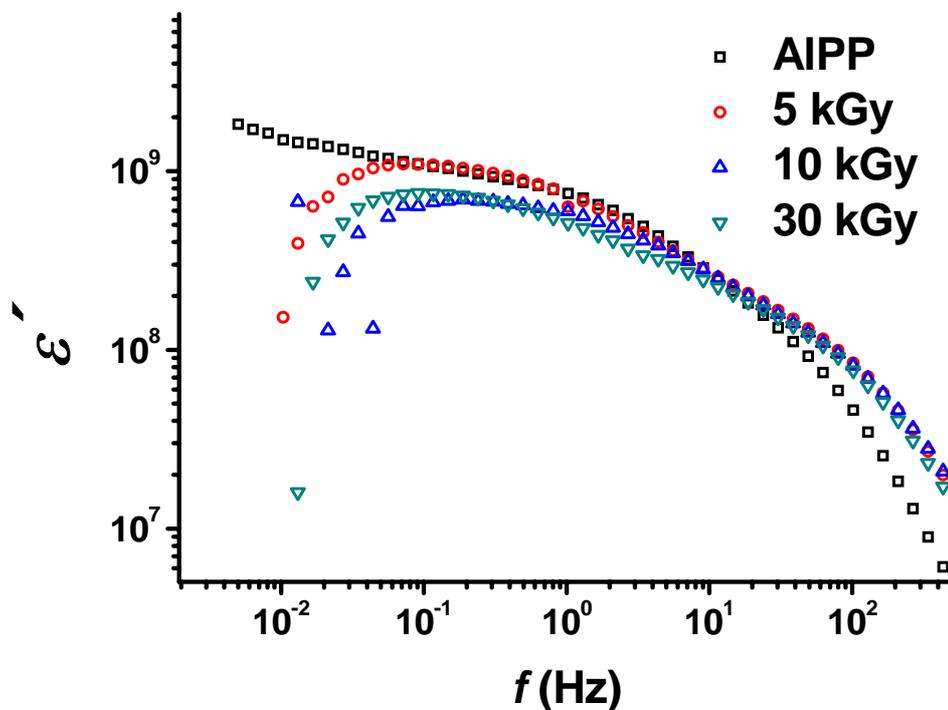


Figura 71: Permissividade real do gel de AIPP e dos compostos obtidos por radiação gama.

Esta queda parece ser mais contundente que a observada nos compostos obtidos por irradiação UV. Na síntese por UV há a formação do gel ao mesmo tempo em que a PANi é sintetizada fotoquimicamente. Isto pode gerar um material mais homogêneo, em forma de menores grãos de PANi ou, até mesmo, redes semi-interpenetrantes, gerando um número maior de interfaces AIPP/PAni. Nos compostos obtidos por radiação gama, a formação da PANi ocorre com o gel de AIPP já formado, assim pode-se esperar que haja segregação de PANi, gerando um material mais heterogêneo com menores efeitos de interface. O degrau em baixa frequência, correspondente a polarização de cargas espaciais, sofre uma aparente diminuição da força dielétrica da relaxação, entretanto ainda é visível nos compostos.

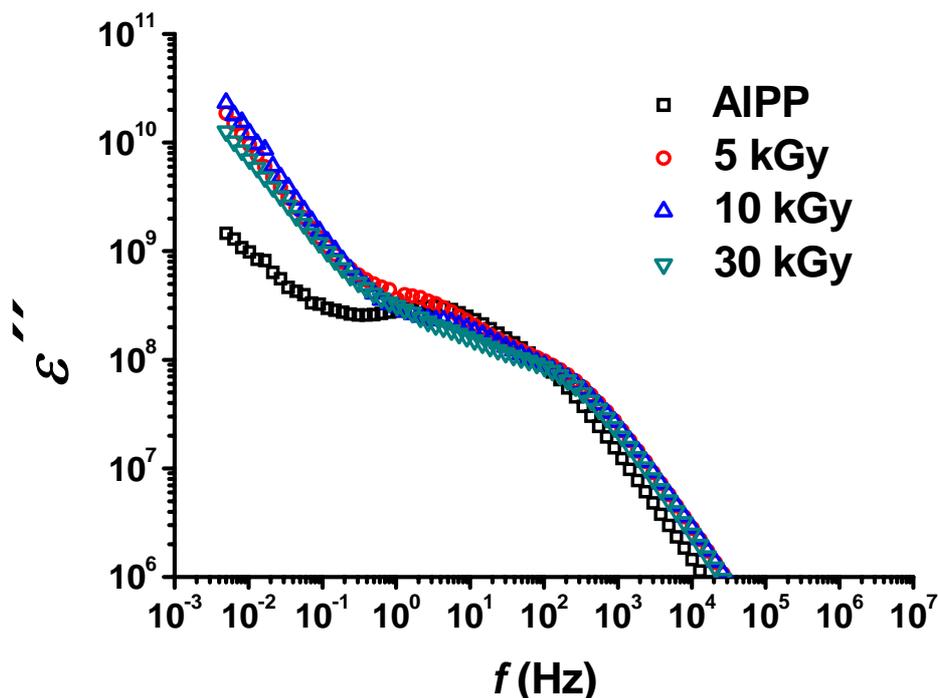


Figura 72: Perda dielétrica do gel de AIPP e dos compósitos obtidos por radiação gama.

A Figura 72 apresenta a perda dielétrica do gel e dos compósitos. A contribuição de condutividade dc aumenta de forma bastante clara nos compósitos. Tal aumento leva a um gradual encobrimento da relaxação de cargas espaciais com o aumento da dosagem, conforme já observado nos materiais anteriores. A amostra 10 kGy apresenta os maiores valores ϵ'' para baixas frequências, indicando um maior valor de condutividade dc . A Figura 73 mostra o reflexo da condutividade dc na forma de uma reta, como dantes discutido.

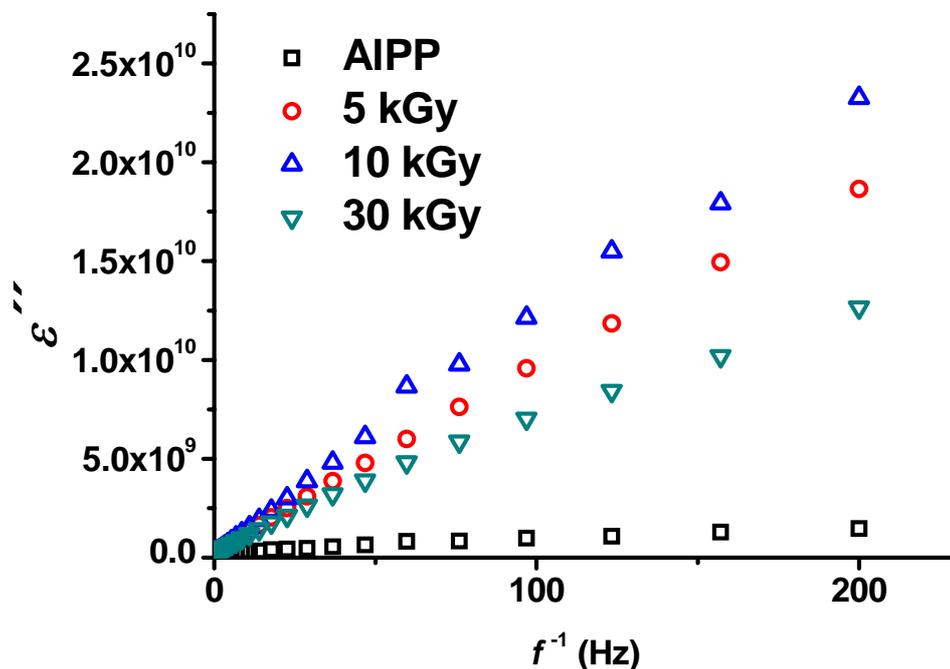


Figura 73: Gráfico da permissividade imaginária com o inverso da frequência para o gel de AlPP e os compósitos.

O comportamento de condutividade *ac* está apresentado na Figura 74. Na região de baixas frequências observa-se o papel da PANi no aparecimento de um platô de condutividade *dc*. Tal platô, como discutido na permissividade complexa, pode ser oriundo da diminuição do acúmulo de cargas na interface amostra/eletrodo, já que tais sítios podem ser ocupados por aglomerados de PANi, contribuindo para o aumento da condutividade eletrônica no material e o aparecimento do patamar de condutividade a baixas frequências. Na região de dispersão da condutividade com a frequência, observa-se que há uma linearização desta dispersão, levando a um comportamento do tipo Dyre, correspondendo a uma maior homogeneização do compósito. Esta aproximação de um sistema condutor por *hopping* homogêneo é observada na Figura 62, onde se tem a tentativa de ajuste do modelo de Dyre no gel de AlPP e nos compósitos. Nos compósitos há, visualmente, um melhor ajuste, mas ainda assim fica claro que os materiais apresentam mais de um mecanismo de condutividade.

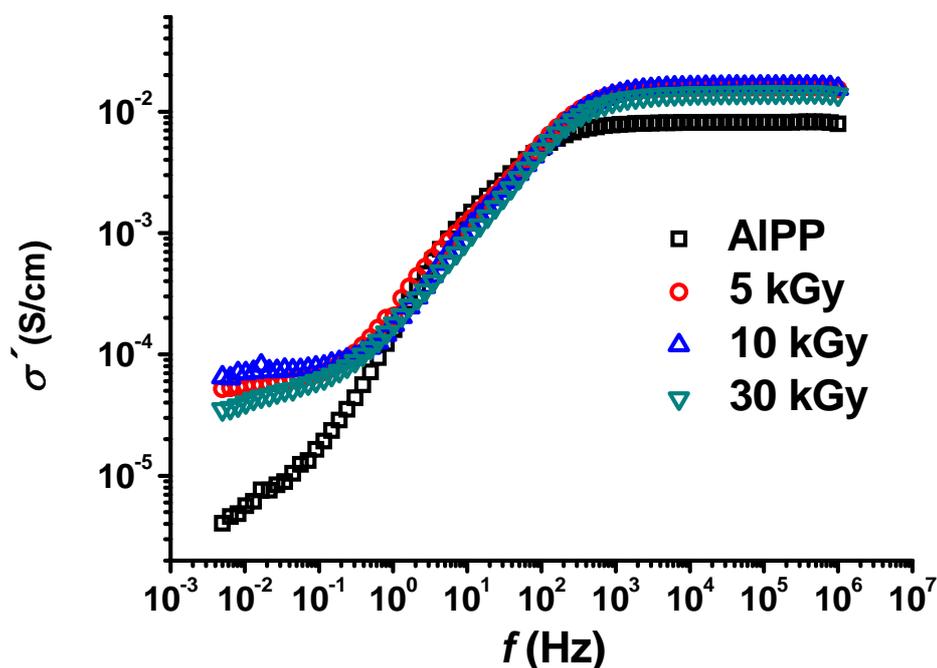


Figura 74: Condutividade real do gel de AIPP e dos compósitos.

Na região de platô de condutividade a altas frequências, o aumento da condutividade é novamente observado, assim como nos compósitos obtidos por irradiação UV. Entretanto, a frequência crítica entre o regime de dispersão e o patamar muda muito pouco, em comparação com os sistemas já tratados.

Isto pode ser melhor observado na Figura 76, onde têm-se as condutividades imaginárias do gel de AIPP e dos compósitos. O diagrama *master* da condutividade imaginária, apresentado na Figura 77, deixa claro que há uma sobreposição entre os diagramas na região de platô da condutividade, ou seja, no lado direito do pico de relaxação. Isto indica que o crescimento da PANi no interior do gel previamente preparado não altera os caminhos de condutividade protônica, diferentemente do ocorrido nos compósitos anteriores. Já na região de dispersão não há sobreposição, talvez devido a efeitos de relaxações dipolares e segmentais da PANi, além de uma maior homogeneização de mecanismos de condutividade, pela diminuição de efeitos interfaciais de eletrodo.

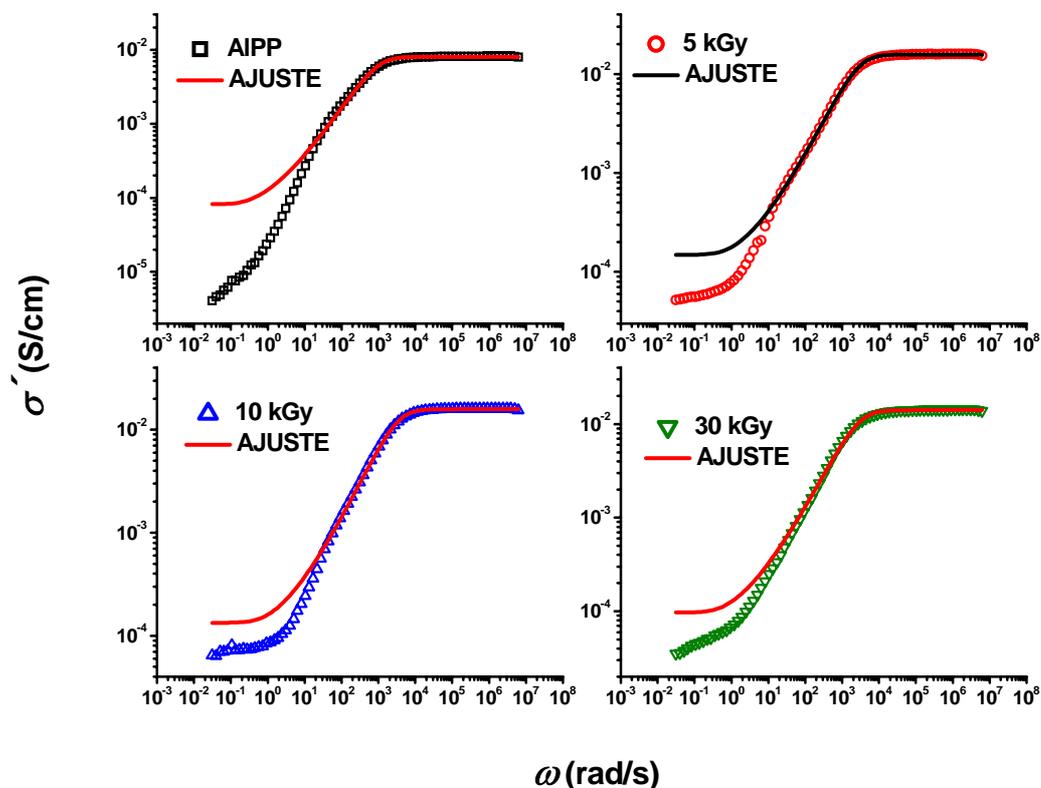


Figura 75: Ajuste do modelo de Dyre às condutividades reais do gel e dos compostos.

Desta forma, observa-se que há um aumento do valor de condutividade protônica, mas o mecanismo de condução destes prótons não muda pelo crescimento da PANi, ao menos em altas frequências. A polimerização da PANi não altera a estrutura do gel, formada por interações iônicas entre as cadeias de polifosfato e os cátions alumínio. Para um crescimento da PANi concomitante à formação do gel, sua estrutura passa a ser função da quantidade de PANi obtida. No caso da radiação gama, a PANi é sintetizada dentro de uma estrutura já preparada do gel. A PANi contribui com o aumento da condutividade iônica pela inserção de novos sítios de *hopping* para o próton, a partir dos seus grupos NH. Polímeros condutores apresentam, além da condutividade eletrônica, contribuições de condutividade iônica^{125,126}.

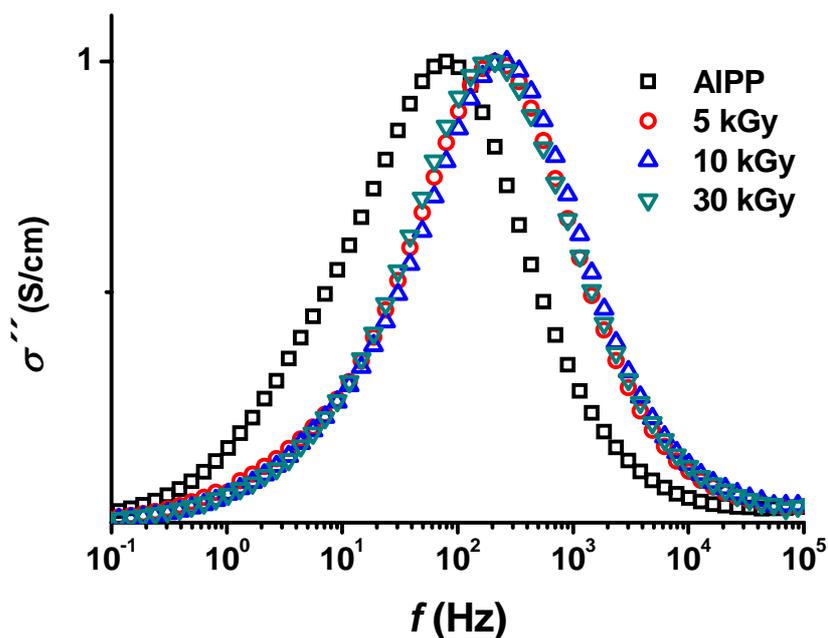


Figura 76: Condutividade imaginária do gel de AIPP e dos compósitos obtidos por radiação gama.

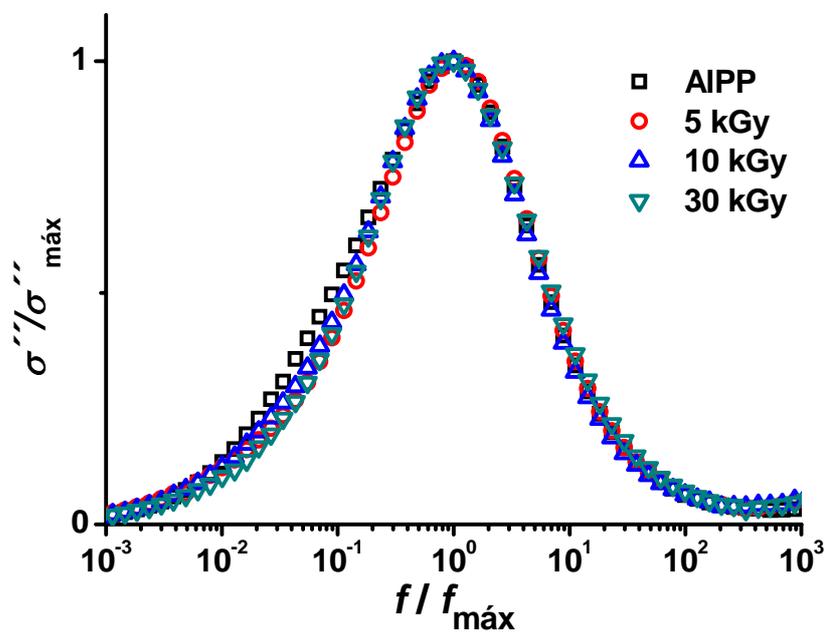


Figura 77: Gráfico *master* da condutividade imaginária do gel de AIPP e dos compósitos obtidos por radiação gama.

3.4.4 Impedância complexa

O diagrama Nyquist da impedância complexa, Figura 78, mostra o efeito da incorporação da PANi no gel de AIPP, diminuindo fortemente a impedância do material, levando à formação de semicírculos, indicando menor polarização de eletrodo.

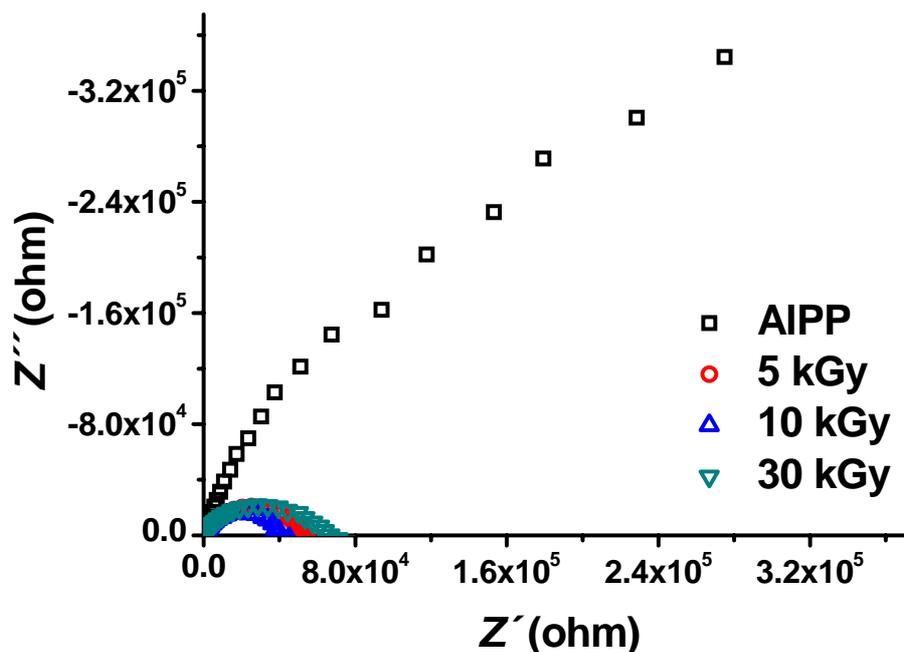


Figura 78: Diagrama Nyquist da impedância complexa do gel de AIPP e dos compostos obtidos por radiação gama.

Os semicírculos podem ser melhor estudados utilizando-se o diagrama da fase, Figura 79. Em todas as amostras observam-se dois processos de relaxação, conforme descrito na permissividade dielétrica. Entretanto, com o aumento da dosagem há uma tendência à coalescência das respostas, novamente um indicativo da tendência à homogeneidade da resposta elétrica do material. A relaxação de volume se desloca para maiores frequências, enquanto a relaxação interfacial desloca-se para maiores frequências, tendendo à coalescência.

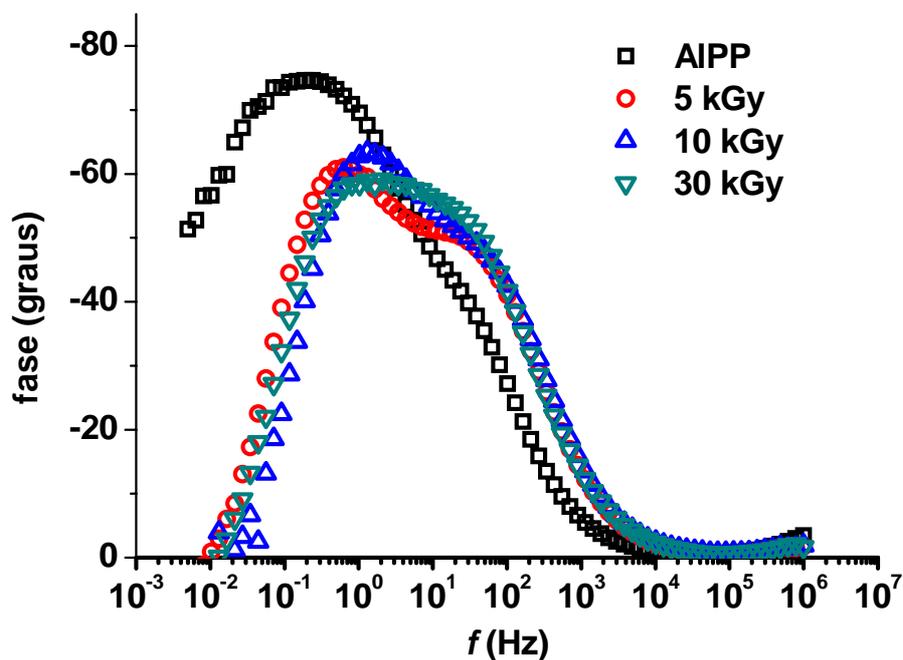


Figura 79: Diagrama da fase para o gel de AIPP e os compostos obtidos por radiação gama.

Uma abordagem de análise por circuitos equivalentes mostra a tendência à homogeneização da resposta elétrica dos compostos. Na Figura 80 é apresentado o ajuste de circuitos equivalentes para os compostos utilizando o circuito R(RCPE)(RCPE). Na Tabela 18, são dados os valores dos parâmetros que melhor ajustam os modelos com os dados experimentais. Na amostra 30 kGy, erros tão altos como 40% mostram a dificuldade de ajuste em função da coalescência dos processos de relaxação. O estudo da influência da dosagem de radiação gama na resposta (di)elétrica do gel de AIPP puro não foi desenvolvido.

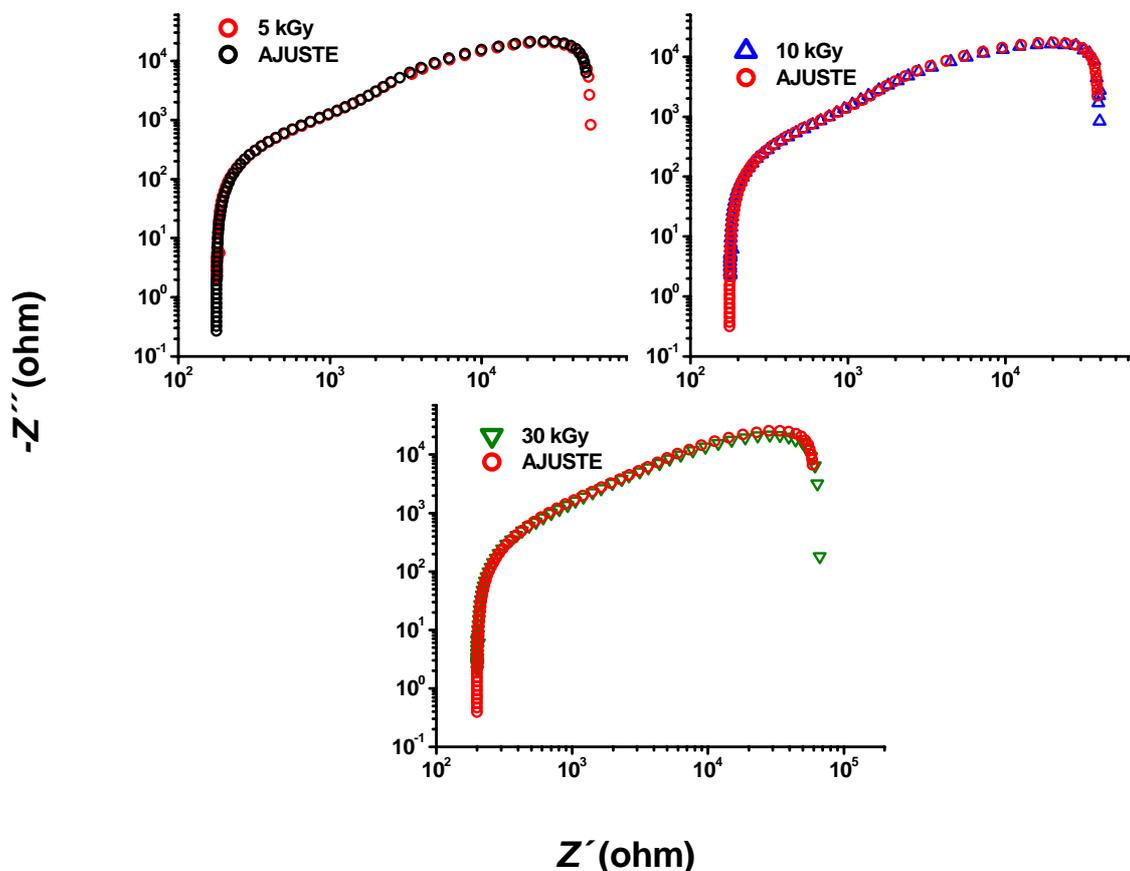


Figura 80: Ajuste dos dados de impedância por circuitos equivalentes aos compósitos.

Tabela 18: Parâmetros utilizados no ajuste por circuito equivalente dos compósitos.

Amostra	R1	R2	CPE1		R3	CPE2	
			Y1	n1		Y2	n2
5 kGy	178,4 ±	1,904x10 ³	4,06x10 ⁻⁵ ±	0,726 ±	48,52x10 ³ ±	3,545x10 ⁻⁵ ±	0,922 ±
	1,5	± 0,241x10 ³	0,33x10 ⁻⁵	0,013	1,02x10 ³	0,064x10 ⁻⁵	0,014
10 kGy	176,8 ±	1,605x10 ³	3,942x10 ⁻⁵ ±	0,717 ±	36,74x10 ³ ±	2,315x10 ⁻⁵ ±	0,960 ±
	1,8	± 0,292x10 ³	0,469x10 ⁻⁵	0,019	0,85x10 ³	0,055x10 ⁻⁵	0,018
30 kGy	198,8 ±	4,918x10 ³	4,575x10 ⁻⁵ ±	0,692 ±	55,51x10 ³ ±	2,868x10 ⁻⁵ ±	0,935 ±
	2,4	± 2,002x10 ³	0,662x10 ⁻⁵	0,016	3,24x10 ³	0,225x10 ⁻⁵	0,036

3.5 Capacitores eletroquímicos

Os compósitos do gel de AlFePP com carbono grafite (Grf) e carbono grafite/PAni (Grf/PAni) apresentaram coloração escura, refletindo a incorporação do grafite e a polimerização da PAni, no caso da cor verde escura da amostra Grf/PAni. O diagrama Nyquist da impedância dos dois capacitores simétricos está apresentado na Figura 81.

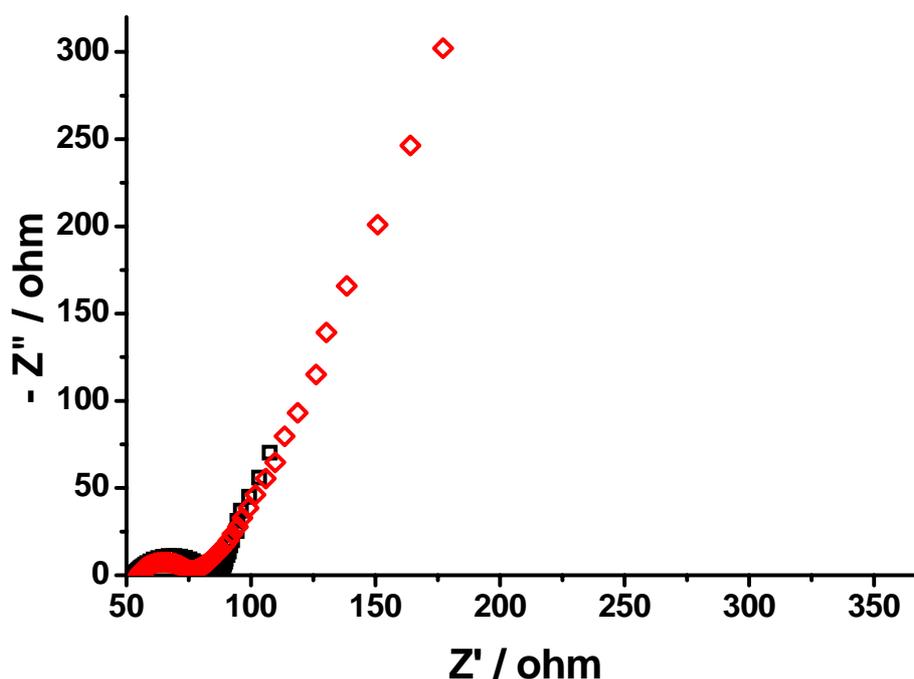


Figura 81: Diagrama Nyquist dos capacitores eletroquímicos para os eletrodos Gft (vermelho) e Gft/PAni (preto). Menor valor de $-Z''$ para o dispositivo Gft/PAni indica maior capacitância. Faixa de frequência: 10^{-2} a 10^6 Hz. Amplitude de potencial: 10 mV.

O perfil do diagrama Nyquist obtido é característico de um capacitor eletroquímico, onde na região de baixas frequências há um crescimento linear de Z^* , reflexo da aproximação do sistema de um comportamento capacitivo. O diagrama da fase apresenta de forma bastante clara este comportamento (Figura 82).

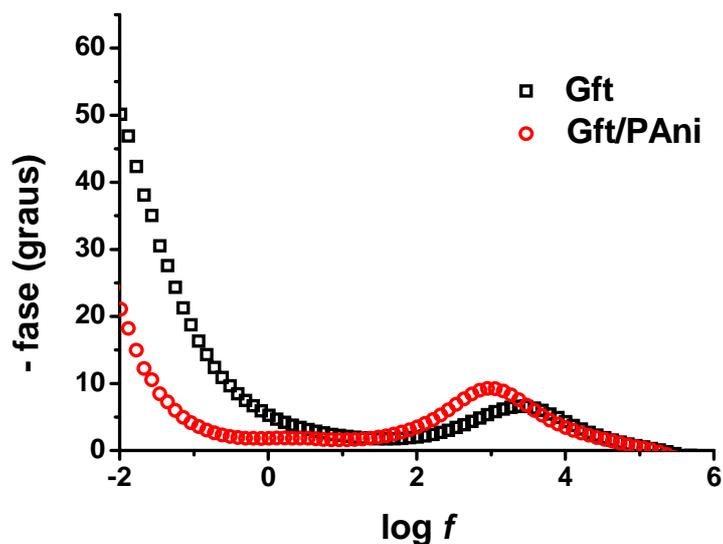


Figura 82: Diagrama da fase para os capacitores eletroquímicos baseados nos eletrodos Gft e Gft/PAni.

Observa-se, nas duas amostras, que há uma tendência ao comportamento capacitivo em baixas frequências, refletindo o comportamento das interfaces. O maior valor em módulo do ângulo de fase na amostra Gft pode ser atribuído à capacitância de dupla camada elétrica, ao passo que a PAni imprime um elemento resistivo no sistema, competindo com a capacitância de dupla camada. O valor da capacitância volumétrica (F/cm^3) foi obtido através do coeficiente angular da reta ajustada a baixas frequências no gráfico $-Z'' \times 1/\omega$, de acordo com a eq. 45:

$$-Z'' = \frac{1}{\omega \times C} \quad \text{eq. 45}$$

A Figura 83 apresenta os gráficos $-Z'' \times 1/\omega$ para os dois capacitores, juntamente com os ajustes lineares na região de baixas frequências.

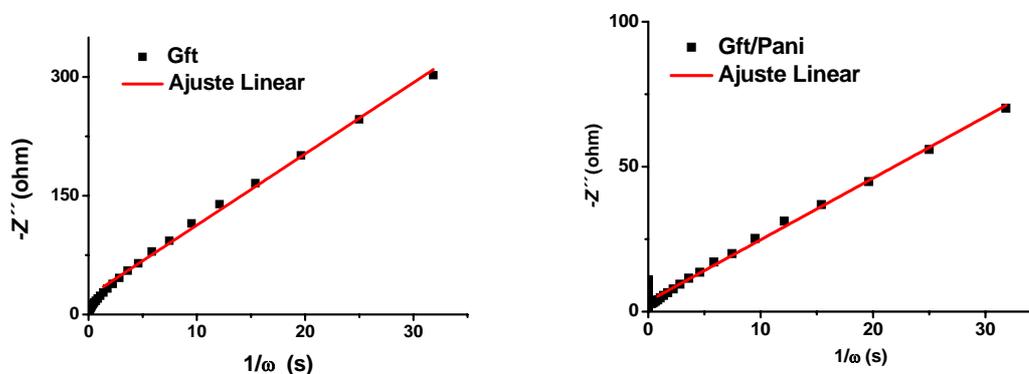


Figura 83: Ajuste linear de $-Z''$ em função do inverso da frequência para cálculo da capacitância das amostras Gft e Gft/PAni.

Considerando o volume de $9 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$ para os capacitores, calculou-se a capacitância volumétrica dos dois dispositivos, chegando-se aos valores de $C_{v \text{ Gft}} = 1,23 \text{ F/cm}^3$ para o composto Gft e $C_{v \text{ Gft/PAni}} = 5,24 \text{ F/cm}^3$. O maior valor de capacitância observado em Gft/PAni pode ser atribuído à pseudocapacitância, comumente observada em dispositivos à base de polímeros condutores e óxidos de metais de transição¹²⁷.

Uma voltametria cíclica de um capacitor ideal apresentaria um perfil retangular, em função da corrente capacitiva constante quando do capacitor carregado. Os voltamogramas cíclicos da Figura 84 mostram que o capacitor Gft apresenta um perfil mais próximo de um retângulo que o capacitor Gft/PAni. Isto está em concordância com o maior valor, em módulo, da fase do capacitor Gft. O valor da capacitância é calculado a partir dos resultados de voltametria cíclica valendo-se da definição de capacitância:

$$C = \frac{Q}{U} \quad \text{eq. 46}$$

A carga (Q) é resultado da integração da curva de voltametria cíclica, e U é a diferença de potencial. A Figura 84 mostra os voltamogramas dos dois capacitores, onde o composto com PAni se afasta do perfil capacitivo, apesar de um maior valor de capacitância oriundo dos estados de oxidação da PAni, ou seja, a pseudo-capacitância. O caráter resistivo da PAni provoca uma alteração na forma do voltamograma, imprimindo um perfil ohmico à resposta elétrica do dispositivo.

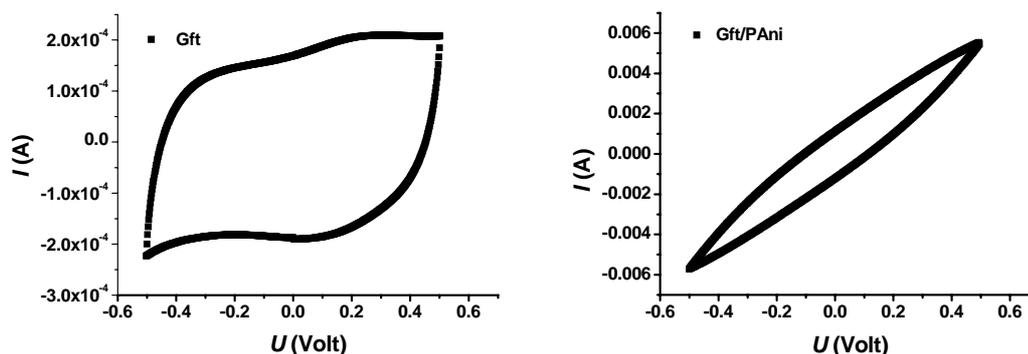


Figura 84: Voltamogramas dos capacitores eletroquímicos das amostras Gft e Gft/PAni.

Os valores de C para os dois sistemas são $C_{v\ Gft} = 0,43\ \text{F/cm}^3$ e $C_{v\ Gft/PAni} = 1,27\ \text{F/cm}^3$. A discrepância com os valores obtidos por espectroscopia de impedância pode ser resultado do alto valor da velocidade de varredura de potencial utilizado, $50\ \text{mV/s}$. Os resultados de Frackowiak *et al.* mostram que maiores valores de velocidade de varredura levam a uma diminuição da capacitância de sistemas baseados em carbonos ativados¹²⁸. Desta forma, faz-se necessário realizar novos experimentos com taxas de varredura tão baixas quanto $2\ \text{mV/s}$. Além disto, Pickup *et al.*¹²⁹ mostraram que estas diferenças podem ser resultado de mudanças conformacionais no polímero durante os experimentos de voltametria cíclica.

A Tabela 19 apresenta os valores de energia específica volumétrica para dispositivos comerciais, de acordo com Serdyuk¹³⁰. A energia específica volumétrica é calculada pela eq. 47 abaixo, onde A é a energia específica, U é a diferença de potencial de trabalho do capacitor e V seu volume em centímetros.

$$A = \frac{C \times U^2}{2 \times V} \quad \text{eq. 47}$$

Considerando um potencial de trabalho de $1\ \text{Volt}$ para os dispositivos desenvolvidos, obtém-se os valores de energia específica volumétrica para o dispositivo Gft e Gft/PAni iguais a $0,62\ \text{J/cm}^3$ e $2,62\ \text{J/cm}^3$ respectivamente. Estes valores estão dentro da faixa de capacitores comerciais, demonstrando que estes materiais merecem um estudo mais detalhado quanto às propriedades eletroquímicas para verificação da sua potencialidade quanto à utilização em capacitores eletroquímicos. Medidas de carga-descarga são necessárias para estudo da potência específica dos dispositivos e da queda ôhmica no sistema, associada à resistência do dispositivo.

Tabela 19: Valores de energia específica volumétrica e gravimétrica (A/M e A/V) de capacitores eletroquímicos comerciais¹³⁰.

Capacitor	A/M, J g ⁻¹	A/V, J cm ⁻³
Powerstor	1.3	1.9
Maxwell PC 0323	6.2	6.9
Maxwell PC 7223	9.7	12.8
Maxwell PC 0223	4.5	9.9
Cap – XX card	0.047	0.062
Cap – XX 120F	7.4	7.0
Cap – XX 30F	1.3	1.3
Cap – XX 10F	0.54	0.61
Cap – XX 250 F	2.2	1.6
ELNA	4.4	5.0
Panasonic	6.7	7.2
ELIT 9.4 F	0.093	0.31
ESMA	2.2	4.3
Powercell	7.3	10
Elit 20 KJ	1.2	2.7
ECOND 8/16/08	0.68	2.1
ECOND 8/16/10	0.51	1.7

4 CONCLUSÕES

A incorporação da molécula de rodamina B (RB) na matriz de AIPP gerou um material híbrido orgânico-inorgânico que, após envelhecimento, apresentou forte luminescência no verde. O fenômeno foi atribuído a um processo fotoquímico *in situ* de N-desetilização da RB que esteja ocorrendo no gel de APP, gerando a rodamina 110.

A geração *in situ* de radicais livres foi explorada na obtenção de materiais híbridos entre géis de polifosfato e os polímeros condutores polianilina e polipirrol, que foram sintetizados *in situ* por via fotoquímica e química.

O híbrido entre polifosfato de ferro e polipirrol foi obtido por polimerização de vapor do monômero de pirrol, gerando o polímero na forma condutora.

- A cronoamperometria apresentou um aumento na condutividade eletrônica do material com o aumento de PPy incorporado, saindo de 3,46% no gel puro para 14,85% no compósito com maior quantidade de PPy.
- Uma relaxação dielétrica em altas frequências foi atribuída ao *hopping* do próton na matriz, enquanto que uma forte polarização interfacial é observada na matriz. Tal polarização é atribuída ao acúmulo de portadores de carga na interface eletrodo/amostra.
- O platô de condutividade *ac* em altas frequências diminuiu com a presença do PPy. Isto é atribuído à diminuição da mobilidade do próton em função da perda de água do material.
- A condutividade *dc* nos compósitos aumentou de $1,85 \times 10^{-5}$ para $8,84 \times 10^{-5}$ S/cm, reflexo da contribuição eletrônica do PPy.
- O gráfico *master* da condutividade imaginária mostrou que o PPy modifica o mecanismo de condutividade da matriz.

Dois híbridos com polianilina foram preparados na matriz de AlPP utilizando-se síntese fotoquímica com radiação UV e gama. Em ambos a PANi foi obtida na forma condutora.

- A contribuição eletrônica à condutividade aumentou nos dois híbridos. Para a síntese fotoquímica, a contribuição eletrônica à condutividade passou de 2,1% para 6,2%, enquanto que na síntese por irradiação gama a mudança foi de 1,08% para 7,01%.
- Os valores de condutividade dc para os compósitos obtidos por UV variam de $4,5 \times 10^{-6}$ S/cm para o gel puro para $8,05 \times 10^{-5}$ S/cm no compósito, enquanto que para a síntese com radiação gama a condutividade dc vai a 5×10^{-5} S/cm.
- Diferentemente dos compósitos de FePP/PPy, houve um aumento da condutividade ac do próton.
- Nos híbridos houve uma diminuição da polarização de cargas espaciais em baixas frequências para algumas amostras.
- O gráfico *master* da condutividade imaginária mostrou que os híbridos sintetizados com UV possuem distintos mecanismos de condução de próton, enquanto nos híbridos obtidos com radiação gama o mecanismo de condução protônica se mantém inalterado. Isto pode estar associado ao fato de que na síntese com UV tanto a matriz inorgânica quanto o polímero são obtidos concomitantemente, enquanto que na síntese com radiação gama, a PANi é polimerizada após a formação do gel, não comprometendo a estrutura das cadeias de polifosfato, possíveis sítios de condução protônica.

Pela adição de carbono grafite à matriz de polifosfato, obteve-se um eletrodo utilizado na confecção de dois capacitores eletroquímicos. Um capacitor de dupla camada, feito com os eletrodos obtidos apenas pela incorporação de carbono, e outro onde havia, além do grafite, polianilina polimerizada pela própria matriz através do Fe^{3+} .

- Através de medidas de impedância complexa foi calculada a capacitância dos dois dispositivos. Para o dispositivo com grafite foi calculada uma capacitância de $1,23 \text{ F/cm}^3$, enquanto que o capacitor com PANi apresentou um valor de $5,24 \text{ F/cm}^3$. A maior capacitância para o compósito com PANi é atribuída à pseudocapacitância devida a processos redox no polímero condutor.

- Os valores de energia específica volumétrica, calculados com os dados de impedância considerando uma janela de potencial de 1 Volt, foram de 0,62 J/cm³ e 2,62 J/cm³ para os dispositivos Gft e Gft/PAni. Uma caracterização completa de propriedades de carga-descarga e ciclabilidade se faz necessária.

5 PERSPECTIVAS

Os materiais híbridos obtidos com propriedades de condução possibilitam novas frentes de pesquisa, visando à confecção de baterias no estado sólido e capacitores eletroquímicos.

Partindo dos resultados obtidos nesta dissertação, pode-se especular o desenvolvimento de capacitores eletroquímicos utilizando carbonos com maior área superficial, como carbonos estruturados nanometricamente.

Do ponto de vista mais básico, a diminuição do caráter iônico da matriz de polifosfato mostra-se interessante, ou até necessária, para uma menor polarização de cargas espaciais e, conseqüentemente, uma maior condutividade *dc*. A funcionalização de polifosfatos com espécies orgânicas pode contribuir neste sentido. Estruturas do tipo pente (comb-like) abririam interessantes oportunidades não apenas na modificação da matriz mas na própria utilização dos polifosfatos organicamente modificados como polisurfatantes na síntese de materiais.

A versatilidade observada na matriz de polifosfato para obtenção de polímeros condutores abre uma vertente de investigação sobre o papel da matriz oxidante, polifosfato de ferro e ferro e alumínio, como templates. Polímeros condutores obtidos em diferentes condições de concentração de ferro ou temperatura podem possuir diferentes morfologias e propriedades, assim, o estudo da matriz como template passa a ser um alvo.

6 REFERÊNCIAS

- ¹ L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33.
- ² H. Dislich, P. Hinz, *J. Non-Cryst. Solids* 48 (1982) 11.
- ³ D. Avnir, V.R. Kaufman, R. Reisfeld, *J. Non-Cryst. Solids* 74 (1985) 395.
- ⁴ H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* 73 (1985) 681.
- ⁵ C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.* 18 (1994) 1007.
- ⁶ B. Lebeau, C. Sanchez, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 4 (1999) 11.
- ⁷ F. J. Duarte e L. W. Hillman (Eds), *Dye Laser Principles* (Academic, New York, 1990).
- ⁸ I. Garcia-Moreno *et al*, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 21618.
- ⁹ R. Reisfeld *et al*, *Opt. Mat.* 16 (2001) 29.
- ¹⁰ T. López Arbeloa *et al* *Chem. Phys.* 160 (1992) 123.
- ¹¹ A. Galembeck, *et al* *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 374 (2001) 267.
- ¹² A. Galembeck *et al* *Opt. Mater.* 24 (2004) 637.
- ¹³ H. Hirashima, H. Imai, Y. Fukui, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 26 (2003) 383-388, 2003
- ¹⁴ T. Fujii, N. Tanaka, H. Nishikiori, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 20 (2001) 95.
- ¹⁵ J. Lin, X.M. Han, R.B. Xing, J. Fu, S.B. Wang, *Mater. Lett.* 57 (2003) 1355.
- ¹⁶ L. Daehne, E. Donath, C. Peyratout, *J. Photochem. Photobiol., A* 142 (2001) 51.
- ¹⁷ A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 2591.
- ¹⁸ H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *Chem. Commun.* (1977) 578.
- ¹⁹ C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 1098.
- ²⁰ W. R. Salaneck, S. Stafstrom e J. L. Bredas; “Conjugated Polymer surfaces and interfaces.” Capítulo 4, Cambridge University Press (1996).
- ²¹ M. Hatano, S. Kambara e S. Dkamoto; *J. Polym. Sci.*; 51 (1961) S26.
- ²² ‘Polypyrrole: An electrochemical approach to conducting polymers’ by A. F. Diaz e K. K. Kanazawa. em ‘Extended Linear Chain Compounds’ vol.3, Ed. J. S. Miller; Plenum Publishing Corporation.
- ²³ G. Tourillon e F. Garnier; *J. Electroanal. Chem.* 135 (1982) 173.
- ²⁴ D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance e R. H. Baughman; *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 1506.

-
- ²⁵ J. F. Rabolt, T. C. Clarke, K. K. Kanazawa, J. R. Reynolds, G. B. Street; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*(1980) 347.
- ²⁶ A. F. Diaz e J. A. Logan; *J. Electroanal. Chem.*, 111 (1980) 111.
- ²⁷ J. D. Capistran, D. R. Gagnon, S. Antoun, R. W. Lenz e F. E. Karasz. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* 25 (1984) 282.
- ²⁸ J. L. Bredas e R. Silbey, “ *Conjugated Polymers*”(Kluwer Dordrecht, 1991).
- ²⁹ W. R. Salaneck, S. Stafstrom e J. L. Bredas; “ *Conjugated Polymer surfaces and interfaces.*” Capítulo 4, Cambridge University Press (1996).
- ³⁰ A. Angeli e L. Alessandri; *Gazz. Chim. Ital.* 46 (1916) 283.
- ³¹ H. S. Nalawa, L. R. Dalton, W. F. Schmidt e J. G. Rebe; *Polym. Commun.* 27 (1985) 240.
- ³² C. F. Hsing, P. Kovacic e I. A. Khoury; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 21 (1983) 457
- ³³ A. Dall’Olio, Y. Dascola, V. Varacca e V. Vocchi; *Comptes Rendus* 267C (1968) 433.
- ³⁴ A. F. Diaz, K. K. Kanazawa e G. P. Gardini; *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.*(1979) 635.
- ³⁵ N. Kobayashi, K. Teshima e R. Hirohashi, *J. Mat. Chem.* 8 (1998) 497.
- ³⁶ H. Yoneyama, K. Kawai e S. Kuwabata, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 1699.
- ³⁷ E. W. Meijer, S. Nijhuis e F. C. B. M. Vroonhoven, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7209.
- ³⁸ C. R. Martins, Y. M. de Almeida, G. C. do Nascimento e W. M. de Azevedo, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 7413.
- ³⁹ H. Letheby, *J. Am. Chem. Soc.* 15 (1862) 161.
- ⁴⁰ A. G. Green e A. E. Woodhead; *J. Chem. Soc.* 97(1910)2388.
- ⁴¹ R. Surville, M. Josefowicz, L. T. Yu, J. Perichon e R. Buvet; *Electrochim. Acta.* 13(1968)1451.
- ⁴² H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang e A. J. Heeger; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 578(1977)
- ⁴³ N. Gospodinova e L. Terlemezyan; *Prog. Polym. Sci.*, 23(1998)1443.
- ⁴⁴ Y. Cao, P. Smith e A. J. Heeger; *Synthetic Metals* 48(1992)91.
- ⁴⁵ W. S. Huang,; A. G. MacDiarmid e A. J. Epstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1987) 1784.
- ⁴⁶ A. A. Syed e M. K. Dinesan, *Talanta* 38 (1991) 815.
- ⁴⁷ J. C. Chiang e A. G. MacDiarmid; *Synthetic Metals.* 13(1986)193.
- ⁴⁸ S. P. Armes e J. F. Miller; *Synth. Metals* 22(1988)385.
- ⁴⁹ Y. Cao, A. Andreatta, A. J. Heeger e P. Smith; *Polymer* 30 (1989) 2305.
- ⁵⁰ D. C. Trivedi, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers; Vol.2,*

Cap. 12; Ed H. S. Nalwa, John Wiley & Sons.

⁵¹ D. C. Trivedi; *Electrochem Soc.* 35 (1986) 243.

⁵² A. F. Diaz e J. A. Logan; *J. Electroanal. Chem.* 111(1980)111.

⁵³ A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan e W. Ylee; *J. Electroanal. Chem.* 129(1981)115.

⁵⁴ R. Noufi, A. J. Nozik, J. White e L. Watten; *J. Electrochem. Soc.* 129(1982) 2261.

⁵⁵ K. Teshima, K. Yamada, N. Kobayashi and R. Hirohashi, *Chem. Commun.* (1996) 829.

⁵⁶ R.A. de Barros, W.M. de Azevedo e F.M. de Aguiar, *Mat. Charac.* 50 (2003) 131.

⁵⁷ W.M. de Azevedo, R.A. de Barros e E.F. da Silva Jr, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 1400.

⁵⁸ R.R. Salem, *Protection of Metals*, 43 (2007) 340.

⁵⁹ Y.M. Vol'fkovich e T.M. Serdyuk, *Russ. J. Electrochem.* 38 (2002) 935.

⁶⁰ Q. Zhang, X. Zhou e H. Yang, *J. Power Sources* 125 (2004) 141.

⁶¹ P. Gómez-Romero *et al.* *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 149.

⁶² A.S. Aricò *et al.* *Nat. Mater.* 4 (2005) 366.

⁶³ H.E. Becker, Patente EUA 2 800 616 (para a General Electrics) (1957).

⁶⁴ M. Winter e R.J. Brodd, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4245.

⁶⁵ R. Kotz e M. Carlen, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2483.

⁶⁶ M. Toupin, T. Brousse e D. Bélanger, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3184.

⁶⁷ M. Wu, J. Gao, S. Zhang e A. Chen, *J. Power Sources* 159 (2006) 365.

⁶⁸ A. Burke, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 1083.

⁶⁹ J.P. Zheng, S.P. Ding e T.R. Jow, Proc. of the 7th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Deerfield Beach, Florida, 1997.

⁷⁰ J.M. Ko, S.R. Sivakkumar, D.Y. Kim, B.C. Kim e G.G. Wallace, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 7377.

⁷¹ C. Arbizzani *et al.* *J. Power Sources* 100 (2001) 164.

⁷² Fundamentos de Física: Eletromagnetismo - vol. 3 D. Halliday 7^a ed. LTC.

⁷³ R. Gerhardt, *J. Phys. Chem. Solids.* 55 (1994) 1491.

⁷⁴ I.M. Hodge, K.L. Ngai e C.T. Moynihan, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 104.

⁷⁵ H.P. de Oliveira, M.V.B. dos Santos, C.G. dos Santos e C.P. de Melo, *J. App. Phys.* 93 (2003) 2723.

⁷⁶ H.P. de Oliveira, C.A.S. Andrade e C.P. de Melo, *J. Colloid Interface Sci.* 319 (2008) 441.

⁷⁷ "Dielectrics in Electric Fields" G. G. Raju Marcel Dekker, New York, 2003.

-
- ⁷⁸ P. Pissis, L. Apekis e C. Tsonos, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 5957.
- ⁷⁹ F. Galembeck, E.C.O. Lima, *J. Colloid Interface Sci.* 166 (1994) 309.
- ⁸⁰ V. Mauro, A. D'Aprano, F. Croce e M. Salomon, *J. Power Sources* 141 (2005) 167.
- ⁸¹ H. Hirashima, H. Imai e Y. Fukui, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 26 (2003) 383.
- ⁸² T. Fujii, N. Tanaka e H. Nishikiori, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 20 (2001) 95.
- ⁸³ J. Lin, X.M. Han, R.B. Xing, J. Fu e S.B. Wang, *Mater. Lett.* 57 (2003) 1355.
- ⁸⁴ T. Fujii, H. Nishikiori e T. Tamura, *Chem. Phys. Lett.* 233 (1995) 424.
- ⁸⁵ A.R. Watkins, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 1207.
- ⁸⁶ C. Von Sonntag, H. Schuchmann, H. Korth e G. Mark, *J. Photochem. Photobiol., A* 101 (1996) 89.
- ⁸⁷ J.R. Bolton e J. Mack, *J. Photochem. Photobiol., A* 128 (1999) 1.
- ⁸⁸ J. Zhao *et al.* *J. Mol. Catal. A: Chem.* 129 (1998) 257.
- ⁸⁹ J. Zhao, G. Liu, e T. Wu, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 5845.
- ⁹⁰ W. Choi e H. Park, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 11667.
- ⁹¹ J. Zhao *et al.* *Int. J. Photoenergy* 5 (2003) 209.
- ⁹² J.K. Sugden, M. Gordon, K. Khatib e M.R. Billany, *Int. J. Pharm.* 137 (1996) 143.
- ⁹³ M. Simic, P. Neta, e E. Hayon, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 3794.
- ⁹⁴ A. Galembeck, *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 930.
- ⁹⁵ P. Maruthamuthu e P. Neta, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 710.
- ⁹⁶ M. Nakashima e E. Hayon, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 3290.
- ⁹⁷ B. Unger, K. Rurack, R. Muller e U. Resch-Genger, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 19 (2000) 799.
- ⁹⁸ T. Fujii, H. Nishikiori e T. Tamura, 233 (1995) 424.
- ⁹⁹ J.L. Brédas, J.C. Scott, K. Yakushi e G.B. Street ; *Physical Review B* 30 (1984) 1023.
- ¹⁰⁰ K. Yakushi, L.J. Lauchlan, T.C. Clarke e G.B. Street; *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 4774.
- ¹⁰¹ V.V. Shilov, V.V. Shevchenko, P. Pissis *et al.* *J. Non-Cryst. Solids.* 275 (2000) 116.
- ¹⁰² H. Lu, X. Zhang e H. Zhang; *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 054101.
- ¹⁰³ J.E. Diosa, R.A. Vargas, I. Albinsson e B.E. Mellander. *Phys. Status Solidi B.* 241 (2004) 1369.
- ¹⁰⁴ J.E. Diosa, R.A. Vargas, I. Albinsson e B.E. Mellander. *Solid State Commun.* 132 (2004) 55.
- ¹⁰⁵ L.G. Mendes, A. Galembeck, M. Engelsberg e F.B. Diniz. *Colloids Surf., A.* 281 (2006) 99.
- ¹⁰⁶ R.M. Neagu, E. Neagu, N. Bonanos e P. Pissis. *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 6669.

-
- ¹⁰⁷ J.C. Dyre. *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 2456.
- ¹⁰⁸ J.C. Dyre e T.B. Schröder. *Rev. Mod. Phys.* 72 (2000) 873.
- ¹⁰⁹ R. Kohlrausch. *Annalen der Physik und Chemie* 91 (1854) 179.
- ¹¹⁰ G. Williams e D.C. Watts, *Trans. Farad. Soc.* 66 (1970) 80.
- ¹¹¹ *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, editado por J.R. Macdonald e E. Barsoukov (Wiley, New Jersey, 2005).
- ¹¹² G.J. Brug, A.L.G van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach e J.H. Sluyters. *J. Electroanal. Chem.* 176 (1984) 275.
- ¹¹³ D.E. Stilwell, S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 427.
- ¹¹⁴ Y.H. Kim, C. Foster, J. Chiang, A.J. Heeger, *Synth. Met.* 26 (1988) 49.
- ¹¹⁵ R.P. McCall, J.M. Ginder, J.M. Leng, H.J. Ye, S.K. Manohar, J.G. Masters, G.E. Asturias, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Phys. Rev. B: Cond. Matter* 41 (1990) 5202.
- ¹¹⁶ O.P. Dimitriev, N.V. Lavrik, *Synth. Met.* 90 (1997) 1.
- ¹¹⁷ R. Kessel, G. Hansen, J.W. Schultze, *Ber. Bunsenges. Phy. Chem.* 92 (1988) 181.
- ¹¹⁸ A.A. Nekrasov, V.F. Ivanov, A.V. Vannikov, *J. Electroanal. Chem.* 482 (2000) 11.
- ¹¹⁹ Y. Min, Y. Xia, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synth. Met.* 69 (1995) 159.
- ¹²⁰ W. Zheng, Y. Min, A.G. MacDiarmid, M. Angelopoulos, Y.H. Liao, A.J. Epstein, *Synth. Met.* 84 (1997) 63.
- ¹²¹ R.M. Faria, C.M. Lepienski, R.F. Bianchi, G.F. Leal Ferreira, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 4602.
- ¹²² C.M. Lepienski, R.M. Faria, G.F. Leal Ferreira, *Appl. Phys. Lett* 70 (1997) 1906–8.
- ¹²³ A. Moliton, *Applied Electromagnetism and Materials* Springer, New York, 2007.
- ¹²⁴ R.K. Nagarale, G.S. Gohil e V. K. Shahi, *J. Membr. Sci.* 280 (2006) 389.
- ¹²⁵ W.M. Aylward, P.G. Pickup, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 6275.
- ¹²⁶ R.H.J. Schmitz, K. Juttner, *Electrochimica Acta* 44 (1999) 1627.
- ¹²⁷ B.E. Conway, V. Birss e J. Wojtowicz, *J. Power Sources* 66 (1997) 1.
- ¹²⁸ K. Kierzek, E. Frackowiak, G. Lota, G. Gryglewicz, J. Machnikowski, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 515.
- ¹²⁹ X. Ren e P. Pickup, *J. Electroanal. Chem.* 372 (1994) 289.
- ¹³⁰ T.M. Serdyuk e Yu.M. Vol'fkovich. *Russian Journal of Electrochemistry* 38 (2002) 1043.