

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

**“Intercalação de Polianilina em
Composto Lamelar e suas Propriedades
Eletro- e Fotoeletroquímicas”**

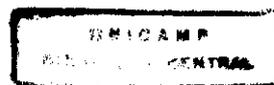


Daltamir Justino Maia

Tese de Doutorado

Orientador: **Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli**

1998



9903308

Já que muitos empreenderam compor uma narração dos resultados que entre nós se consumaram, tendo como testemunhas oculares os companheiros de laboratório, resolvi eu também, depois de tudo ter investigado cuidadosamente desde a origem, expor por escrito e pela sua ordem, ilustre leitor, a fim de que reconheças o esforço para obter o trabalho aqui apresentado.

adaptação de LUCAS, 1, 1-4.

**Dedico esta tese aos meus pais,
Dorival Maia e Ana Justino Maia e
minha namorada Giuliana F. R. Selmi.**

AGRADECIMENTOS:

- Ao Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli, pela orientação, amizade e discussão sobre o trabalho.
- Ao Prof. Dr. Oswaldo L. Alves, pela co-orientação informal e por ter permitido o uso do LQES durante um pedaço da parte experimental.
- Ao Prof. Dr. Aldo J.G. Zarbin pelas colaborações ao longo deste trabalho.
- À Dr. Silmara das Neves pela discussão sobre fotoeletroquímica.
- À Marta E. Medeiros pelas dicas na obtenção do hospedeiro.
- Aos meus familiares: Dênison, Cilinho, Rita, Maíra, Mateus, Belmiro, Devanir, Marlene, Amanda e Kauê.
- À Ana Lucia, Carol e Gabi pela segunda família que tive em Campinas.
- Aos amigos de moradia: Zezé, Marcão, Marcelo, Atropelo e Laurent.
- Aos amigos do grupo pelo agradável convívio ao longo destes anos: Ana Flávia, Ana Maria, Bel Felisberti, Camila, Carla, Cida, David, Dermeval, Dirnei, Eduardo, Eliana Resende, Eliana Tassi, Fabiana, Lígia, Liliana, Emerson, Márcia, Márcio, Milena, Milene, Miquelino, Nasmy, Oscar, Patrícia, Ricardo, Rita, Rosa, Roselena, Sérgio, Silvia, Túlio, Valdir, Valmir, Walter, Wilson.
- Aos grandes amigos de Unicamp pelo maravilhoso convívio: André Galembeck, Sal, Marquinho, Maurício, Batata, Marcela, Adriano (Gaucho), Fernanda, Flávio Vichi, Ivo, Simone, Guerreiro, Malu, Axé, etc.
- Aos amigos do laboratório LQES: Ralpho, Carla, Iara, José Márcio, Ítalo, Pompeu, Carlos, Pedro, Ledjane, Alexilda.
- Aos funcionários do IQ – Unicamp.
- Aos técnicos que ajudaram na aquisição de dados: Helena, Lúcia, Manuela, Márcia, Cássia, Renata, Raquel.
- Ao CNPq, pela bolsa concedida.
- À Fapesp, pelo auxílio financeiro através do processo 97/ 10457-3.

ÍNDICE

Resumo	<i>i</i>
Abstract	<i>ii</i>
Abreviaturas	<i>iii</i>
Informações curriculares	<i>v</i>

Capítulo 1.

1. Introdução

1.1. Polímeros condutores	1
1.1.1. Aspectos históricos.....	1
1.1.2. Polianilina.....	3
1.1.3. Síntese química.....	6
1.1.4. Síntese eletroquímica.....	7
1.1.5. Mecanismo de polimerização.....	7
1.1.6. Mecanismo de condução.....	10
1.1.7. Aplicações tecnológicas.....	15
1.1.8. Cadeias mais organizadas.....	17
1.2. Reações de intercalação	17
1.2.1. Considerações gerais.....	17
1.2.2. Mecanismo de intercalação.....	20
1.2.3. Energia de intercalação.....	21
1.2.4. Processos eletrônicos.....	22
1.2.5. Sais ácidos de metais tetravalentes.....	23
1.2.6. Estrutura cristalina α -lamelar.....	24
1.2.7. Lamelares com estrutura γ	26
1.2.8. Derivados orgânicos α -lamelar.....	27
1.3. Estudo fotoeletroquímico do composto	30
1.3.1. Aspectos gerais.....	31
1.3.2. Modelo de bandas.....	32

1.3.3. Geração de portadores de carga.....	34
1.3.4. Interface semicondutor-eletrólito.....	36
1.3.5. O efeito fotoeletroquímico.....	37
2. Objetivos.....	39

Capítulo 2.

Parte experimental

2.1. Preparação das amostras.....	40
2.1.1. Reagentes.....	40
2.1.2. Síntese do 2-carboxietilfosfonato de estanho IV (SnP-C)....	41
2.1.3. Intercalação de Fe ³⁺ por troca iônica – 1,0 e 5,0 mEq.....	42
2.1.4. Intercalação de PANi - (síntese química).....	42
2.1.5. Preparação de filmes.....	43
2.2.6 Determinação da espessura dos filmes	44
2.2. Caracterização (métodos físicos).....	44
2.2.1. Difractometria de raios-X.....	44
2.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	45
2.2.3. Condutividade.....	45
2.2.4. Análise termogravimétrica (ATG).....	45
2.2.5. Análise elementar CHN.....	45
2.2.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	46
2.2.7. Espectroscopia de absorção na região do Vis-IVP.....	46
2.2.8. Voltametria cíclica e cronoamperometria.....	47
2.2.9. Fotoeletroquímica.....	48

Capítulo 3.

Resultados e discussão

Caracterização dos materiais	50
Formação dos compósitos.....	50
Análise elementar (CHN).....	52
Difratometria de raios-X (DRX).....	53
Espectros de infravermelho (FTIR).....	56
Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	59
Condutividade.....	62
Análise termogravimétrica (ATG).....	65
Caracterização eletroquímica do compósito	70
Voltametria cíclica.....	70
Cronoamperometria.....	77
Espectros na região do Vis-IVP.....	80
Espectroeletróquímica – em função do potencial.....	80
Espectroeletróquímica – em função do pH.....	84
Efeito fotoeletróquímico	86
Comportamento fotoeletróquímico do par redox I_2/I^-	86
Voltametria diferencial.....	89
Fotocronoamperometria.....	91

Capítulo 4.

Conclusões	97
-------------------------	-----------

Capítulo 5.

Próximas etapas	101
------------------------------	------------

Capítulo 6.

Bibliografia	103
---------------------------	------------

Resumo

Título: “Intercalação de Polianilina em Composto Lamelar e suas Propriedades Eletro- e Fotoeletroquímicas”

Autor: Daltamir Justino Maia

Orientador: Marco-Aurelio De Paoli

Palavras-chave: Polianilina.
Fosfatos de metal IV.
Hospedeiro lamelar.
Reações de intercalação.
Fotoeletroquímica.

Compostos lamelares, tais como 2-carboxietilfosfonato de estanho IV (SnP-C), podem sofrer reações de intercalação, na qual a matriz recebe o nome de hospedeiro e o composto intercalado convidado. O fato deste hospedeiro possuir hidrogênios com caráter ácido entre as lamelas faz com que o mesmo possa ser utilizado como trocador catiônico. Utilizando este procedimento, fizemos a troca iônica destes hidrogênios com Fe^{3+} , que serviu de oxidante na polimerização química da anilina no interior das lamelas do hospedeiro.

A polianilina vem sendo estudada extensivamente, devido as inúmeras possibilidades de aplicações que este material apresenta em virtude do caráter reversível isolante-condutor, dependendo do seu estado de protonação e oxidação. As reações de polimerização, entretanto, produzem cadeias desordenadas com reticulações, produzindo defeitos que interrompem a conjugação diminuindo a condutividade elétrica do polímero. Utilizamos o espaço interlamelar do hospedeiro para crescimento do polímero, com a finalidade de obtermos cadeias mais organizadas.

O forte caráter anisotrópico apresentado pelo compósito, em virtude do maior ordenamento das cadeias, altera os processos de transporte de massa e transferência de carga. Uma vez que o efeito fotoeletroquímico está diretamente relacionado a estes processos, investigamos a fotoresposta da polianilina no compósito.

Abstract

Title: "Intercalation of Polyaniline in a Layered Host and its Electro- and Photoelectrochemicals Properties"

Author: Daltamir Justino Maia

Adviser: Marco-Aurelio De Paoli

Key words: Polyaniline.

Phosphate of metal IV.

Layered host.

Intercalation reactions.

Photoelectrochemistry.

Layered compounds, such as Tin 2-carboxyethylphosphonate, suffer intercalation reactions. In these reactions the layered compound is called host and the intercalated species is the guest. In our case, the acid hydrogens of the host can be exchanged with other cations like Fe^{3+} . This cations can be used as oxidizing agent in the polymerization of aniline in the interlayer space of the host.

Polyaniline is an extensively studied material, due to its potential technological applications provided by its reversible insulating/conductor properties. These are dictated by its protonation or oxidation degree. Polymerization reactions, however, produce disordered chains with crosslinking and conjugation-interrupting defects, lowering the electrical conductivity of the polymer.

The composite obtained in this work has polyaniline chains grown in the interlayer space of the host and shows a higher order due to the spatial restrictions. The order of the chains impose a strong anysotropic character to the composite and affects the mass and change transport processes. The photoelectrochemical response of a conductive polymer is directly related to this transport processes, thus we studied this property for polyaniline intercalated in this host.

Abreviaturas

- ATG – análise termogravimétrica
- BC – banda de condução
- BE – base esmeraldina
- BV – banda de valência
- CG-MS – cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa
- d – distância interlamelar
- DRX – difratometria de raios-X
- e^- - elétron
- E° - potencial padrão em relação ao ENH
- E_{bp} – potencial de banda plana
- E_C – energia da banda de condução
- ECS – eletrodo de calomelano saturado
- E_{dis} – energia de distorção do retículo
- EE – irradiação eletrólito-eletrodo
- E_F – energia de Fermi
- E_g – band-gap
- $E^\circ_{O/R}$ – potencial padrão do par redox
- ENH – eletrodo padrão de hidrogênio
- E_V – energia do topo da banda de valência
- FTIR – espectroscopia de absorção infravermelho com transformada de Fourier
- G – fluxo de portadores minoritários
- h^+ - buraco: portador de carga positiva
- $h\nu$ - energia de um fóton
- HOMO – orbital molecular ocupado de mais alta energia
- i – corrente elétrica
- ITO – vidro recoberto com óxido de índio dopado com estanho (vidro condutor)
- IV - infravermelho
- k_r – constante da velocidade de recombinação do par e^-/h^+
- k_t – constante da velocidade de transferência de cargas
- LEDs – diodos emissores de luz
- LUMO – orbital molecular desocupado de mais baixa energia
- IV - infravermelho
- MEV – microscopia eletrônica de varredura
- O – espécie oxidada

PA – poliacetileno

PAni – polianilina

PICs – polímeros intrinsecamente condutores

PP – poli-p-fenileno

PPi – polipirrol

ppm – partes por milhão

PT – politiofeno

PVAL – poli(vinil álcool)

PVC – poli (cloroeto de vinila)

Qo ± carga de oxidação

Qr – carga de redução

R – espécie reduzida

RMN – ressonância magnética nuclear

SE – sal esmeraldina

SE – irradiação eletrólito-substrato

SnP-C - α -2-carboxietilfosfonato de estanho IV (hospedeiro)

SnP-C/Fe 1,0 mEq – hospedeiro intercalado com 1,0 mEq de ferro III

SnP-C/Fe 5,0 mEq – hospedeiro intercalado com 5,0 mEq de ferro III

SnP-C/Fe/PAni 1,0 mEq – compósito hospedeiro-polianilina com 1,0 mEq de ferro III

SnP-C/Fe/PAni 5,0 mEq – compósito hospedeiro-polianilina com 5,0 mEq de ferro III

THF – tetra hidrofurano

Vis-IVP – região do visível e infravermelho próximo

ZrP - α -hidrogenofosfato de zircônio IV

λ - comprimento de onda

λ_{bg} – comprimentos de onda com energia igual ao band-gap

$\Delta\varepsilon$ - variação da energia de ionização

$\Delta\varepsilon_{bip}$ – energia de ionização – formação do bipolaron

$\Delta\varepsilon_{pol}$ – energia de ionização – formação do polaron

ΔG – energia livre de Gibbs

ΔV – variação do potencial em relação ao ENH

δ - deformação angular

ν - estiramento

η_c – eficiência coulômbica

Curriculum Vitae

Formação Acadêmica:

- Mestre em Química.
Título: "Obtenção e Caracterização da Blenda de Polipirrol/Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno).
Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli.
Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1993.
- Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas.
Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1990.

Publicações:

Maia D.J. and De Paoli M.-A., "Polypyrrole/Poly(epychloridrine-co- ethylene oxide) Blend, an Electroactive, Electrochromic and Elastomeric Material", *J. Mater. Chem.*, **4** (1994) 12.

Maia D.J., Zarbin A.J.G., Alves O.L. and De Paoli M.-A., "Glass Encapsulated Molecular Wires: A Polypyrrole Glass Composite", *Adv. Mater.*, **7** (1995) 792.

Maia D.J., Alves O.L. and De Paoli M.-A., "Growth of Linear Polyaniline Chains in a Layered Tin (IV) Phosphonate Host", *Synth. Met.*, **90** (1997) 37.

Maia D.J., Neves S., Alves O.L. and De Paoli M.-A., "Photoelectrochemical Measurements of Polyaniline Growth in a Layered Material", *Electrochim. Acta*, no prelo.

Maia D.J., Neves S., Alves O.L. and De Paoli M.-A., "Photoelectrochemical Conversion by SnP-C/Fe/PAni: An Integrated Chemical System", *Synth. Met.*, no prelo.

Zarbin A.J.G., Maia D.J., Alves O.L. and De Paoli M.-A., "Polyaniline Intercalation in α -SnP(HPO₄)₂.H₂O", *Synth. Met.*, no prelo.

Maia D.J., Neves S., Zarbin A.J.G., Alves O.L. e De Paoli M.-A., "Obtenção de Polímeros Condutores em Matrizes Sólidas Hospedeiras", Review, preparação.

Maia D.J. e De Paoli M.-A., "Propriedades Morfológicas da Blenda Poli(pirrol)/Poli(epicloridrina- co-óxido de etileno)", ABPOL, 1993.

De Paoli M.-A., Tassi E.L., Maia D.J., Mano V., Valim M. e Zoppi R.A., "Blendas Poliméricas com Polímeros Condutores", ABPOL, 1995.

Comunicações em Congressos.

"Obtenção e Propriedades Mecânicas do Compósito Poli(pirrol)/ Poli(epicloridrina)", Simpósio Iberoamericano de Polímeros - Vigo - Espanha (junho/92).

"Electrochemical Preparation of Conductive Polymer Blends", V International Macromolecular Colloquium Gramado - RS - Brazil (set/92).

"Blendas Poliméricas com condutividade Elétrica Intrínseca", Simpósio Argentino de Polímeros, 1995 - Prov. de Córdoba - Argentina (22-24/11/95).

"Polyaniline/Layered Tin (IV) Phosphonate Composite"- International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals - July 28 - August 2, 1996 - Snowbird, Utah.

"Photoelectrochemical Measurements of Polyaniline Growth in a Layered Material"- ISE (The International Society of Electrochemistry) , August 31 - September 5, 1997, Paris (apresentação oral).

"Comportamento Fotoeletroquímico da Polianilina Intercalada em Composto Lamelar", XIII SIBAE, 29-03 abril, Valparaíso, Chile (apresentacao oral).

"Photoelectrochemical Conversion by SnP-C/Fe/PAni: An Integrated Chemical System", ICSM, 13-17 July 1998, Montpellier, France.

"Polyaniline Intercalation in α -SnP(HPO₄)₂.H₂O", ICSM, 13-17 July 1998, Montpellier, France.

"Troca Iônica do Antimoniato Férrico com Sais de Amina", SBQ - Sociedade Brasileira de Química - 13^o Reunião Anual - Caxambu (05/90).

"Preparação Eletroquímica da Blenda Condutora de Poli(pirrol)/ Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)", Simpósio Franco-Brasileiro de Ciência dos Materiais - Ouro Preto (03/92).

"Preparação do Compósito Poli(pirrol)/ Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)", SBQ - Sociedade Brasileira de Química, 15ª Reunião Anual - Caxambu (05/92).

"Propriedades Eletrocromicas da Blenda Poli(pirrol)/ Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)", 16ª Reunião Anual da SBQ - Caxambu (05/93).

"Estudo do Comportamento Redox da Blenda PPy/PEPI por Espectroscopia de Impedância", 17ª Reunião Anual da SBQ, Caxambu (05/94).

"Intercalação da Polianilina em Fosfonato de Sn (IV)", 18ª Reunião Anual da SBQ - Caxambu (05/95).

"Compósito de PANi/Fosfonato de Estanho IV", 19ª Reunião Anual da SBQ - Poços de Caldas (05/96).

"Obtenção de Polianilina no Espaço Interlamelar do α -Hidrogenofosfato de estanho IV", 21ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas (05/98).

"Preparation of Conducting Polymers in Organized Systems" I SBE, 19-20 outubro de 1998, Belo Horizonte, M.G., Brasil (aceito para apresentacao oral).

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1. POLÍMEROS CONDUTORES

1.1.1 - Aspectos históricos

Um histórico sobre tecnologia de polímeros evidenciaria, sem dúvida alguma, que uma das propriedades mais valiosas destes materiais sintéticos é a capacidade de comportar-se como excelentes isolantes elétricos, tanto para altas frequências como voltagens. No entanto, nos últimos anos uma nova classe de polímeros orgânicos tem sido desenvolvida, cuja importância está relacionada à possibilidade de conduzir eletricidade. Os membros desta nova classe de materiais, chamados de “metais sintéticos”, possuem uma característica em comum: longos sistemas π conjugados, ou seja, uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia. A evidente atração é combinar em um mesmo material as propriedades elétricas de um semicondutor ou metal com as vantagens de um polímero. O grande interesse provocado pelos polímeros na indústria elétrico/eletrônico inclui a facilidade e baixo custo de preparação e fabricação, quando comparados com semicondutores e metais, especialmente na forma de filmes e fibras, e suas

propriedades mecânicas, particularmente flexibilidade e resistência ao impacto. Para a indústria de polímeros o valor agregado de materiais típicos semicondutores representa a maior atração.

Desde a década de 60, é conhecido que moléculas orgânicas conjugadas podem exibir propriedades semicondutoras. O desenvolvimento inicial foi inibido pelo fato que as cadeias rígidas em uma estrutura conjugada também produzem uma forte intratabilidade, tal que a maioria dos primeiros exemplos de polímeros condutores eram infusíveis, insolúveis e, portanto, de pouco valor para a pesquisa ou desenvolvimento. Dois fatores contribuíram para reverter esta situação: no começo dos anos 70 Shirakawa e Ikeda^{1,2} demonstraram a possibilidade de preparar filmes auto suportados de poliacetileno pela polimerização direta do acetileno. O polímero produzido apresentou pobres propriedades semicondutoras e atraiu pouco interesse até 1977, quando MacDiarmid e cols³ descobriram que tratando o poliacetileno com ácido ou base de Lewis, era possível aumentar a condutividade em até 13 ordens de grandeza. Este processo envolve a remoção ou adição de elétrons da cadeia polimérica, processo este denominado "dopagem". O termo dopagem é utilizado em analogia aos semicondutores cristalinos tradicionais, ajudando a traçar semelhanças com os polímeros intrinsecamente condutores (PICs). Em ambos os casos a dopagem é aleatória e altera o estado de oxidação sem alterar a estrutura. No entanto, na dopagem de um polímero as impurezas não são introduzidas nas cadeias, mas sim nas suas "vizinhanças". A interação impureza-cadeia gera deformações na cadeia e defeitos carregados localizados, responsáveis pelo aumento na condutividade. Outra significativa diferença está na quantidade de dopante utilizada. Enquanto os semicondutores apresentam "impurezas", que atuam como dopantes, na ordem de ppm, os PICs chegam a ter 50 % em massa de dopantes.

Desde a publicação deste trabalho³, um crescimento súbito na pesquisa sobre estruturas poliméricas conjugadas tem levado ao desenvolvimento de novas famílias de polímeros condutores que, com modificações químicas apropriadas, podem exibir um intervalo de condutividade desde semicondutor até condutor com valores de condutividade comparáveis ao cobre. Dentre as famílias mais estudadas estão: poliacetileno, polianilina, politiofeno, polipirrol, cujas estruturas, nas formas reduzidas e desdopadas estão representadas na Figura 1.1a. A cadeia hidrocarbônica destes polímeros condutores possui um aspecto em comum que são as ligações C=C conjugadas (segmentos de cadeia polimérica onde ligações duplas e

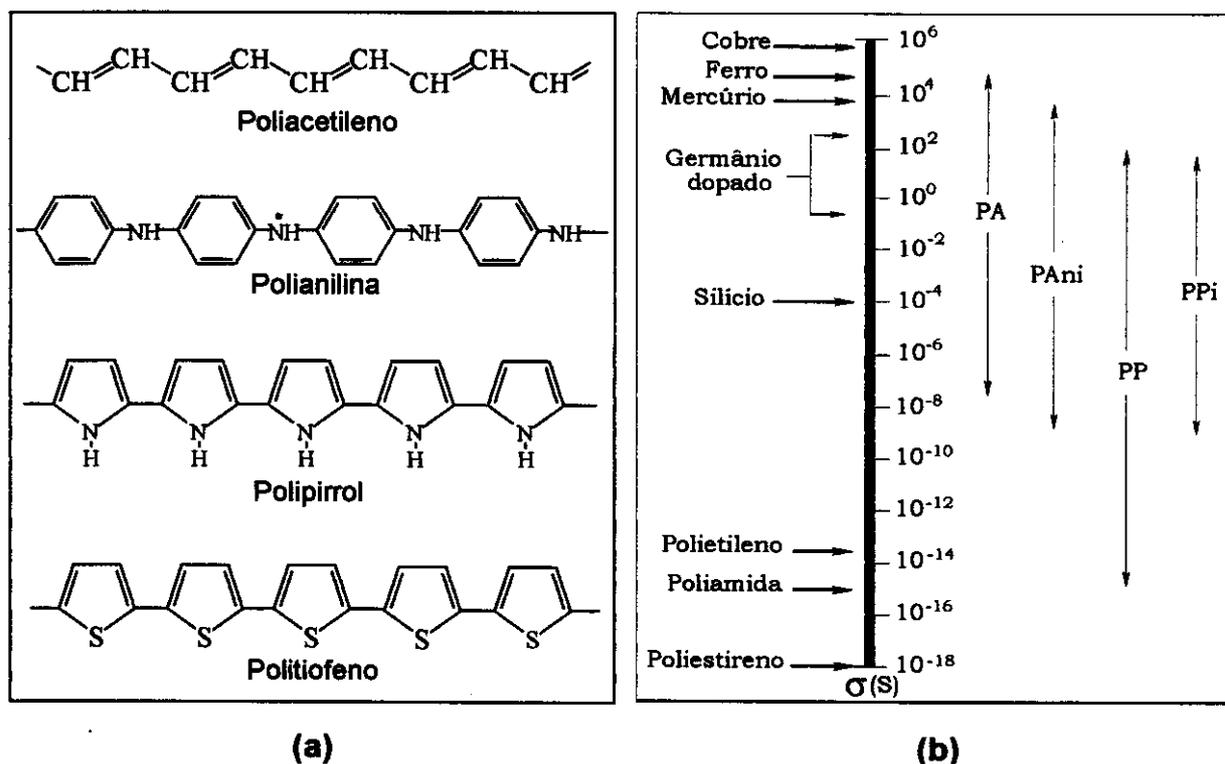


Figura 1.1. (a) Estruturas dos polímeros condutores intrínsecos (PICs) mais estudados, (b) comparação da condutividade dos PICs com alguns materiais. PA = Poliacetileno, PANi = Polianilina, PP = Poli(*p*-fenileno) e PPI = Polipirrol.

simples alternam-se periodicamente). Por essa característica, a condutividade nesses sistemas está relacionada com a existência de extensos sistemas de duplas conjugadas. Na Figura 1.1b, temos uma comparação do intervalo de condutividade destes polímeros com materiais desde o estado isolante, passando por semicondutores, até o cobre com condutividade da ordem de $10^6 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Outra característica interessante é o intervalo de condutividade que estes polímeros podem atingir, dependendo das condições de preparação, oxidação e dopagem.

1.1.2 – Polianilina

A polianilina foi descrita pela primeira vez em 1862, com o nome de “black aniline”. No começo do século XX, os químicos orgânicos começaram a investigar a constituição deste composto e seus produtos intermediários, chegando a conclusão de tratar-se de um oligômero de 8 anéis^{4,5}. No entanto, Green e Woodhead⁶ discutiram vários aspectos da polimerização da anilina. Estes autores fizeram o estudo da polimerização oxidativa utilizando ácidos minerais e oxidantes tais como

persulfato, dicromato e cloratos e determinaram o estado de oxidação de cada constituinte. Algumas décadas depois, nos anos 50 e 60, surgiram alguns trabalhos na literatura sobre oligômeros de PANi, com respeito a oxidação eletroquímica e química (FeCl_3) da anilina. No entanto, a grande explosão de trabalhos sobre a PANi surgiu nos anos 80, com o fascínio criado por este novo material junto a comunidade científica e industrial, devido ao potencial de aplicações que se abriu, lembrando que já existem vários artefatos comerciais a base de PANi. Entre todos os polímeros condutores, a PANi têm uma representação especial devido à facilidade de síntese, estabilidade ao meio ambiente (umidade do ar) e dopagem “não redox” por ácidos protônicos. Esta dopagem “não redox” é um importante aspecto onde o número de elétrons na cadeia polimérica permanece inalterado durante o processo de dopagem. Entretanto, durante a dopagem todos os heteroátomos no polímero (nitrogênios) podem vir a ser protonados.

A PANi representa uma classe de polímeros, cuja composição química na forma de base (não dopada) é dada por uma fórmula geral ilustrado na Figura 1.2, composta por unidades repetitivas y e $(1-y)$ das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente. O valor de y pode variar continuamente entre 1, para o polímero completamente reduzido (contendo somente nitrogênios amina e anéis aromáticos) e zero, para o polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênios imina e 50 % de anéis aromáticos e 50 % de anéis quinônicos)⁷. Os principais graus de oxidação da PANi são designados pelos termos leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina, quando y for igual a 1; 0,75; 0,5; 0,25 e 0, respectivamente.

A PANi forma uma nova classe de polímeros condutores porque pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração no número de elétrons (oxidação ou redução) associados à cadeia polimérica. Logo, os nitrogênios imina e amina destas espécies podem estar total ou parcialmente protonados, dependendo

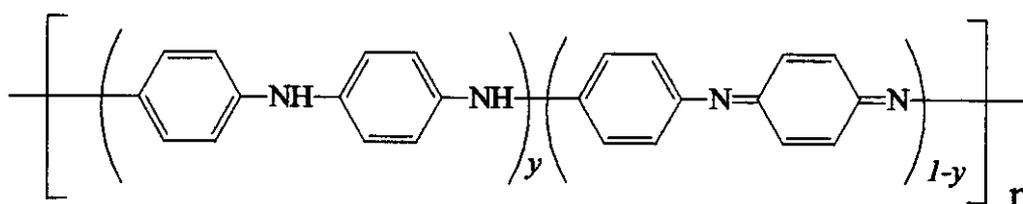


Figura 1.2. Representação da estrutura geral da polianilina.

do pH da solução ao qual o polímero foi exposto, para se obter o polímero na forma de sal (forma dopada). Na Figura 1.3, temos a interconversão entre as várias formas da PANi, bem como o processo de protonação quando y vale 0; 0,5 e 1, tanto na forma básica (desprotonada) quanto na forma de sal (protonada). Em destaque temos o sal esmeraldina, que é a forma estrutural onde a PANi alcança os maiores valores de condutividade.

A PANi pode ser preparada tanto pela oxidação química como eletroquímica da anilina. O método utilizado na síntese do polímero depende muito da utilização ao qual o mesmo será submetido. Quando se deseja filmes finos, cadeias com melhor ordenamento e auto suportados no substrato, "limpos" quimicamente (sem a presença de um oxidante, que fornece os elétrons necessários para o início da polimerização), a síntese eletroquímica é mais utilizada. No entanto, a síntese química é preferida quando é necessário uma quantidade em grande escala do material, além de podermos planejar o material final de acordo com o oxidante utilizado.

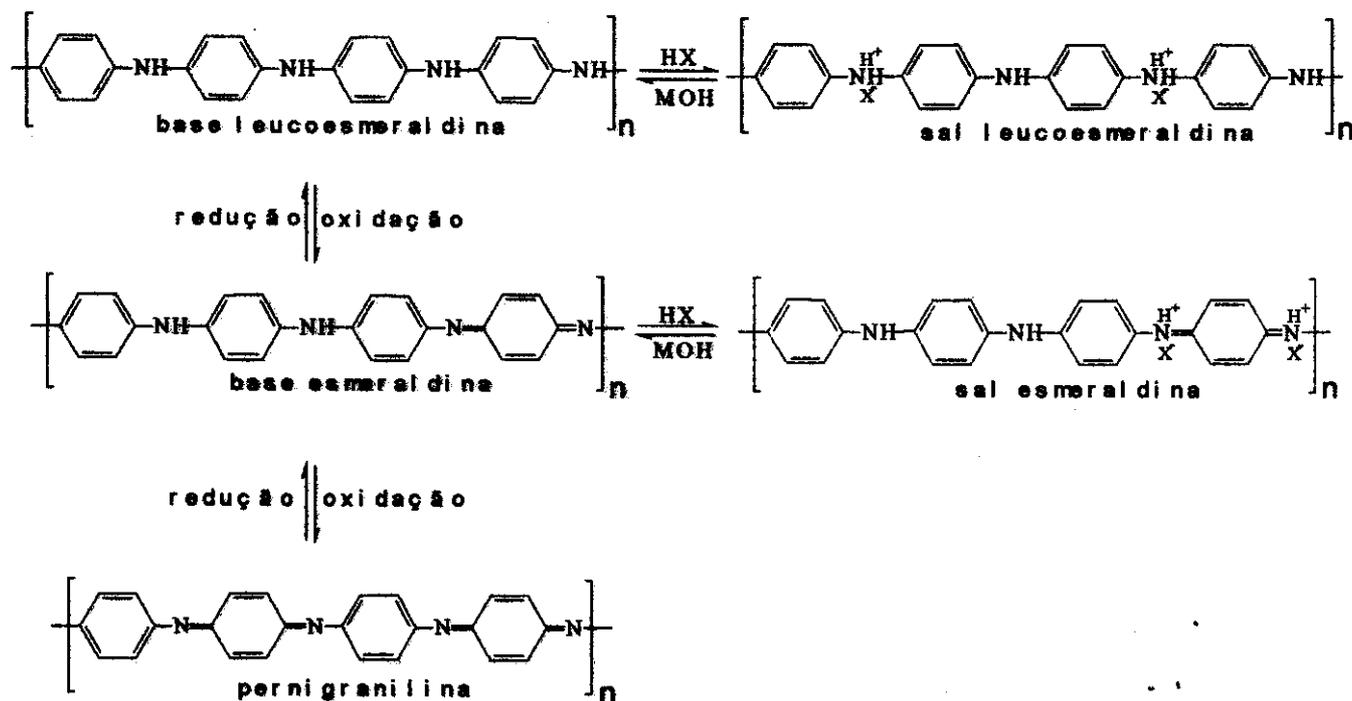


Figura 1.3. Interconversão entre as diferentes formas da polianilina, dependendo do estado de oxidação (vertical) e protonação (horizontal). Em destaque temos a forma sal esmeraldina que apresenta os maiores valores condutividade.

1.1.3 - Síntese química

A síntese química da PANi pode ser feita utilizando-se uma grande variedade de agentes oxidantes ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, MnO_2 , Cr_2O_4 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KClO_3 , FeCl_3 , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$, etc.) em meio ácido (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 , HPF_6 , etc.). Ao oxidante, o pré-requisito exigido, é que seu potencial de oxidação seja suficiente para iniciar a oxidação do monômero. Dados eletroquímicos indicam que este mínimo é de 0,8 V *vs* ECS (eletrodo de calomelano saturado). Entretanto, é estranho notar que não existe uma relação entre o potencial de oxidação do reagente e o rendimento do polímero. A função do oxidante é retirar um elétron da molécula de anilina, sem formar uma ligação coordenada forte com o substrato intermediário ou com o produto final. A Tabela 1.1 apresenta o potencial redox de alguns oxidantes inorgânicos que podem ser utilizados na síntese química.

Tabela 1.1. Potencial de oxidação de alguns oxidantes inorgânicos.

Oxidante	$E^\circ \times \text{ENH}$
$\text{Co (III)} + e^- \rightarrow \text{Co (II)}$	1,82
$\text{Ce (IV)} + e^- \rightarrow \text{Ce (III)}$	1,61
$\text{Mn (III)} + e^- \rightarrow \text{Mn (II)}$	1,51
$\text{V (V)} + e^- \rightarrow \text{V (II)}$	1,00
$\text{Fe (III)} + e^- \rightarrow \text{Fe (II)}$	0,77

O sistema mais comum utiliza o peroxidissulfato de amônio em soluções aquosas de HCl com pH entre 0 e 2. A concentração de monômero utilizada varia de 0,01 a 2 M. A razão molar de agente oxidante por monômero na síntese varia, em geral, entre 2 e 1. Estudos realizados por Geniès e cols⁸ indicam que pode ocorrer uma degradação do polímero, se a quantidade de oxidante for muito grande.

Devido à facilidade e versatilidade dos métodos de síntese da PANi, esta pode ser preparada para apresentar características específicas dependendo do dopante e/ou das condições de síntese utilizadas. Por exemplo, um polímero de elevada estabilidade térmica pode ser produzido quando sintetizado na presença de ácido fosfórico, enquanto polímeros com alta condutividade são obtidos quando usamos ácido clorídrico.

1.1.4 - Síntese eletroquímica

Na polimerização eletroquímica convencional, a redução ou oxidação do iniciador acontece na superfície do eletrodo gerando uma espécie ativa, que pode ser um ânion, um cátion ou um radical livre. A vantagem do método eletroquímico é o grau de controle que pode ser obtido sobre a razão de iniciadores e a concentração de centros ativos. As condições de síntese eletroquímica também influenciam as características estruturais e morfológicas do filme formado, assim como suas propriedades. Vários estudos têm sido realizados para selecionar condições apropriadas de síntese que otimizem a condutividade elétrica e demais propriedades do polímero⁹. A polimerização eletroquímica ocorre pela oxidação anódica da anilina sobre um eletrodo de metal inerte, geralmente platina, vidro condutor (ITO) ou outros materiais menos comuns como o carbono vítreo.

A polimerização oxidativa anódica da anilina é o método preferido na obtenção de filmes finos com melhor orientação. O método eletroquímico também oferece a oportunidade de realizar vários estudos espectroscópicos *in situ* e determinar a condutividade e o nível de dopagem em função do potencial aplicado. A síntese eletroquímica pode ser realizada pelos seguintes métodos:

- (a) Galvanostática – a corrente é mantida constante.
- (b) Potenciostática – o potencial é mantido constante.
- (c) Potenciodinâmico – a síntese é realizada durante uma varredura de potencial.

1.1.5 - Mecanismo de polimerização

A grande variedade de métodos utilizados na preparação da PANi resulta na formação de produtos cuja natureza e propriedades diferem muito. Como resultado de muitos estudos realizados sobre a PANi e seus derivados, vários mecanismos de polimerização têm sido propostos¹⁰⁻¹³. No entanto, existe uma concordância com relação à primeira etapa na oxidação da anilina, que é a formação do cátion radical, independente do pH do meio. Este cátion radical é estabilizado por ressonância e pode ser representado por formas canônicas, como ilustrado na Figura 1.4.

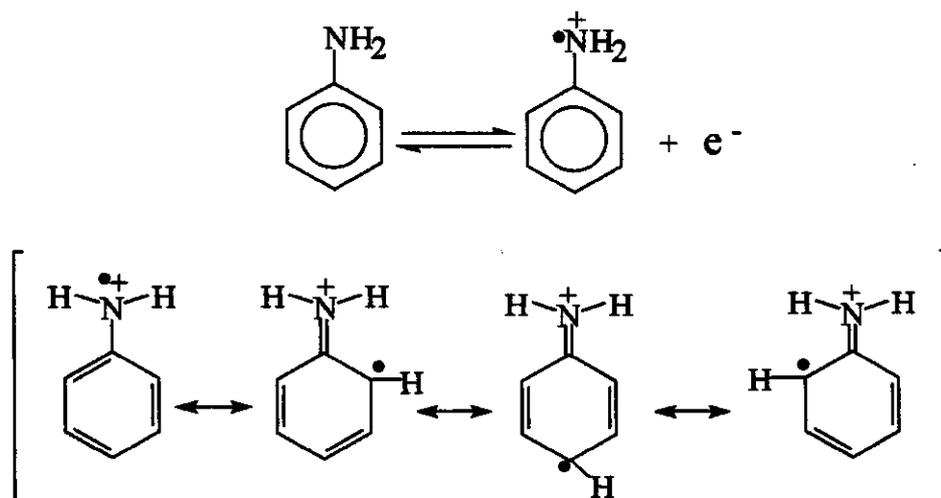


Figura 1.4. Formação do cátion radical na oxidação da anilina e estabilização por ressonância representada pelas várias formas canônicas ¹⁴.

Este cátion radical formado reage com um segundo cátion radical do monômero para formar um dímero com a eliminação de dois prótons. O potencial necessário para oxidar o dímero é menor que o necessário para oxidar o monômero, e assim por diante, favorecendo a polimerização. O mecanismo de polimerização da anilina proposto por Geniès e cols¹⁴ para a eletropolimerização em meio ácido, baseado em estudos espectroscópicos, está exemplificado na Figura 1.5.

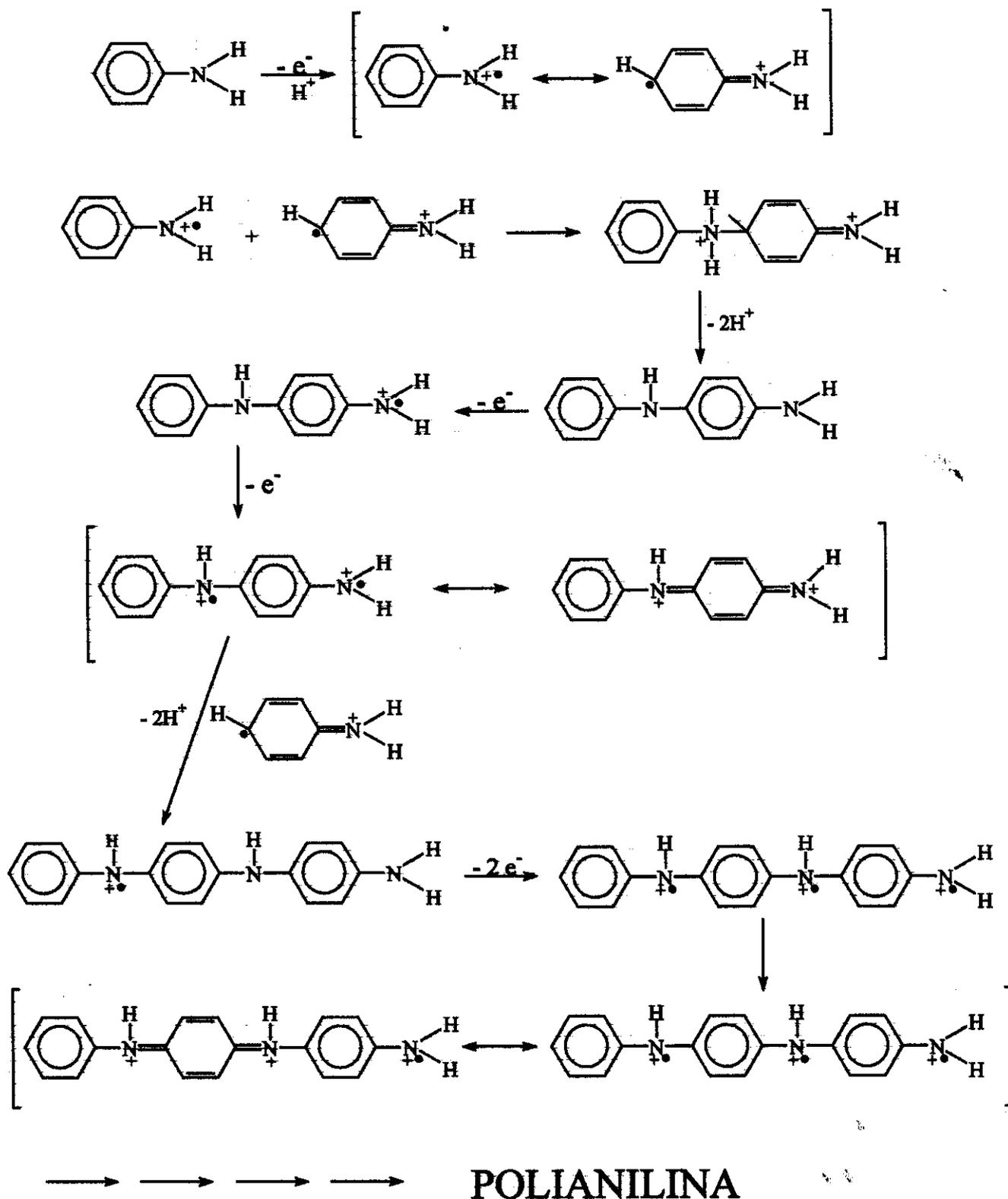


Figura 1.5. Mecanismo de polimerização, através de acoplamentos para (1-4), do cátion radical da anilina formando o polímero linear.

Os acoplamentos dos cátions radicais são predominantemente *para* (acoplamento 1-4), entretanto, esta não é a única possibilidade, podendo ocorrer também acoplamentos na posição *orto* (acoplamentos 1-2), levando à formação de um polímero com ligações cruzadas (reticulação), conforme ilustrado na Figura 1.6.

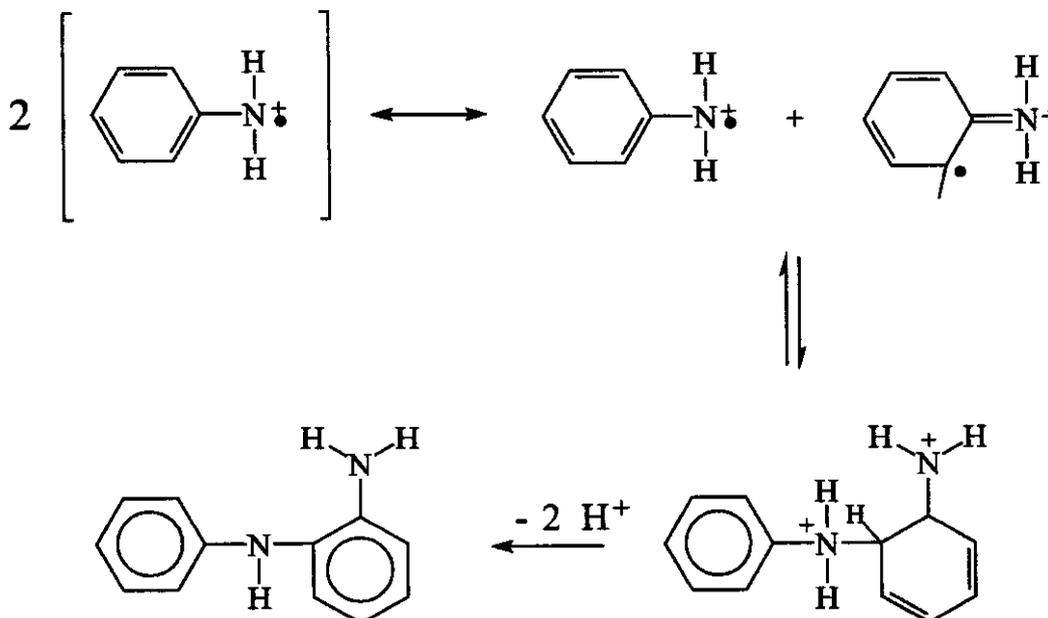


Figura 1.6. Acoplamento do cátion radical na posição *orto*, levando à formação de uma cadeia polimérica menos linear.

1.1.6 - Mecanismo de condução

O mecanismo de condução na PANi depende de duas variáveis: estado de oxidação (dependente do potencial) e grau de protonação das cadeias poliméricas. A oxidação depende do potencial, podendo ocorrer via eletroquímica, através de uma reação de transferência de cargas, ou quimicamente pela reação do polímero com um agente oxidante apropriado¹⁵. Estudos de condutividade da PANi em função do estado de oxidação¹⁶ demonstraram que o máximo na condutividade ocorre para a forma 50 % oxidada, esmeraldina (0,4 V vs ECS). Quando a forma esmeraldina sofre oxidação ou redução a sua condutividade decresce, atingindo valores de materiais isolantes para os estados leucoesmeraldina (totalmente reduzido) e pernigranilina (totalmente oxidado).

Os polímeros condutores podem ter valores de condutividade que vão desde isolante até condutor dependendo do grau de dopagem. A protonação da base esmeraldina - BE (azul) em solução aquosa 1,0 M de HCl ($\text{pH} \approx 0$) produz um aumento da condutividade em 10 ordens de grandeza, levando à formação do sal hidrocloreto de esmeraldina - SE (verde, forma dopada). A relação da condutividade da PANi com o pH de equilíbrio da solução de HCl, e com a porcentagem de dopagem da base esmeraldina, foram estudadas por MacDiarmid e cols¹⁷. A desprotonação ocorre reversivelmente por tratamento semelhante com solução aquosa básica (NH_4OH 0,1 M). A base esmeraldina pode ser dopada com um ácido protônico não oxidante, diferindo de todos os outros polímeros condutores¹⁸, por não ocorrer mudança no número de elétrons associados à cadeia polimérica.

Estudos de ressonância paramagnética eletrônica¹⁷ mostraram que a PANi com o máximo nível de dopagem (grau de protonação de 50 %) é fortemente paramagnética e que a susceptibilidade magnética de Pauli (independente da temperatura) aumenta linearmente com o grau de protonação. Estes estudos indicaram que a PANi dopada é formada por cátions radicais de poli(semiquinona), que originam uma banda de condução polarônica (Figura 1.7).

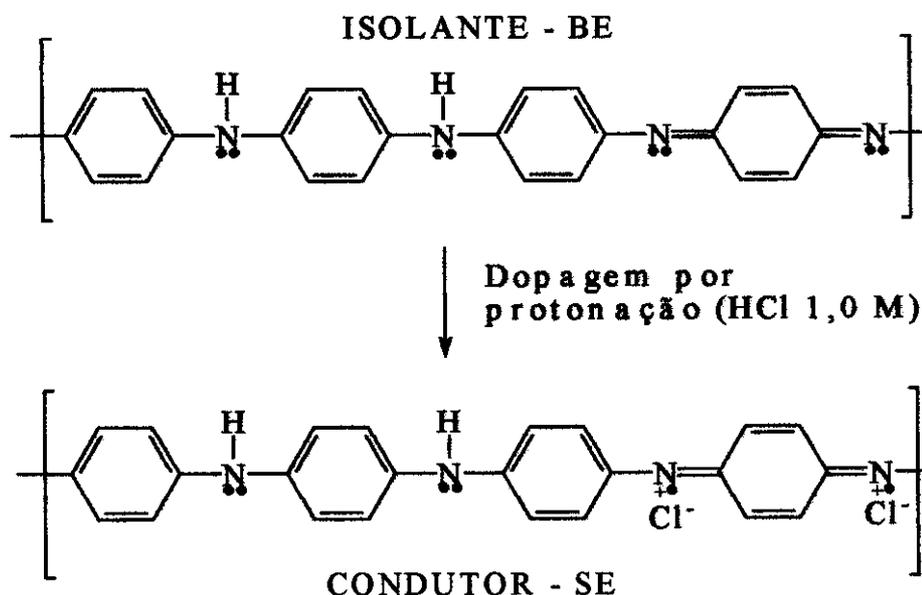


Figura 1.7. Esquema da formação da banda de condução polarônica na polianilina¹⁹. BE = base esmeraldina, SE = sal esmeraldina.

A condutividade elétrica dos polímeros condutores foi primeiramente explicada com base no Modelo de Bandas²⁰. Em um polímero, como em um cristal, a interação da cela unitária com todos os seus vizinhos, leva à formação de bandas eletrônicas. Os níveis eletrônicos ocupados de mais alta energia constituem a banda de valência (BV), e os níveis eletrônicos desocupados de mais baixa energia, a banda de condução (BC). Estes estão separados por uma faixa de energia proibida chamada *band-gap*²¹, cuja largura determina as propriedades elétricas intrínsecas do material.

As duas formas de ressonância, aromática e quinônica, possíveis para a PANi e outros polímeros cíclicos, não são energeticamente equivalentes. Estes polímeros são, portanto, não degenerados. Em polímeros com estados fundamentais não degenerados, o mecanismo de condução mais aceito na literatura^{14,22}, se dá via polarons e bipolarons (defeitos). O processo de ionização da PANi, assim como em qualquer sólido, resulta de uma lacuna no topo da banda de valência. A carga positiva gerada permanece deslocalizada sobre a cadeia polimérica e a presença de uma lacuna (nível desocupado) no topo da banda de valência confere um caráter metálico ao processo.

Contudo, em um polímero, pode ser energeticamente favorável localizar a carga que aparece sobre a cadeia (criando um defeito) e ter, ao redor desta carga, uma distorção local do retículo (relaxação). Este processo resulta no aparecimento de estados eletrônicos localizados no interior do *band-gap*, produzidos pela instabilidade de Peierls ("qualquer condutor unidimensional é instável, sujeito a transformações estruturais que podem torná-lo semicondutor²³) conforme ilustrado na Figura 1.8. Além do mais, ao contrário dos outros polímeros condutores, na PANi surgem parâmetros adicionais que contribuem para o aparecimento desses defeitos. Esses parâmetros, que são independentes mas que contribuem conjuntamente para a formação do *band-gap* são: a energia de deslocalização dos elétrons e a repulsão estérica entre os anéis, que os desviam de uma estrutura planar, além de provocar a alternância no comprimento das ligações.

Considerando o caso da oxidação, isto é, a remoção de um elétron da cadeia, a energia de ionização é diminuída por uma quantidade $\Delta\epsilon$. Se $\Delta\epsilon$ é maior do que a energia E_{dis} necessária para distorcer o retículo localizado ao redor da carga, este processo de localização de carga é favorecido em relação ao processo de deslocalização de carga sobre toda a cadeia polimérica. Nessa situação, ocorre a formação de um polaron, que pode ser interpretada como uma redistribuição de elétrons π , que polariza a cadeia polimérica apenas localmente, produzindo uma

modificação de curto alcance na distribuição espacial dos átomos²³ (desvio da planaridade dos ângulos de rotação dos anéis). Em termos químicos, um polaron consiste em um íon radical com carga unitária e $\text{spin} = 1/2$, associado a uma distorção do retículo e à presença de estados localizados no *band-gap*¹⁸. Possui este nome porque estabiliza-se polarizando o meio ao seu redor, provocando a deformação do retículo. No processo de formação do polaron a banda de valência permanece cheia e a banda de condução vazia, não havendo o aparecimento do caráter metálico uma vez que o nível parcialmente ocupado está localizado no *band-gap* (Figura 1.8).

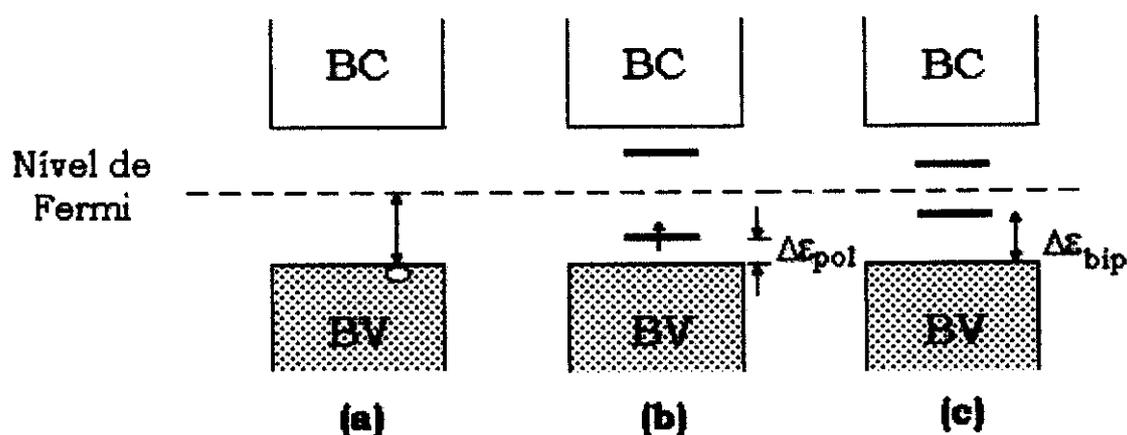


Figura 1.8. Ilustração da estrutura de bandas de uma cadeia polimérica: (a) processo de ionização vertical, (b) formação de um polaron e (c) formação de um bipolaron.

Quando um segundo elétron é removido da cadeia, podemos ter duas situações: ou o elétron é removido da cadeia polimérica ocasionando a criação de mais um estado polarônico ou, é removido do estado polarônico já existente, formando um bipolaron, que é definido como um par de cargas iguais (dicátion) com $\text{spin} = 0$, associado a uma forte distorção do retículo. As duas cargas positivas do bipolaron não são independentes mas atuam como um par. A formação do bipolaron é favorecida em relação à formação de dois polarons, pois o ganho de energia decorrente da interação de duas cargas com o retículo, é maior do que a repulsão coulômbica entre as cargas de mesmo sinal¹⁸.

Portanto, assim como nos semicondutores inorgânicos, os polímeros condutores devem ser dopados para apresentar maior condutividade. Entretanto, de forma diferente dos semicondutores, os portadores de carga não são elétrons ou buracos localizados no interior das bandas e, sim, defeitos carregados, os polarons

e os bipolarons, localizados ao longo da cadeia polimérica. Esta particularidade influencia diretamente o mecanismo de transporte no interior da cadeia do polímero. Os demais polímeros condutores possuem, em geral, íons de carbono, porém o sal esmeraldina difere destes apresentando-se como um polímero, no qual a carga positiva reside primordialmente no nitrogênio.

Villeret e cols²⁴ sugerem que a protonação da PANi não é homogênea, mas que ocorre a formação de domínios completamente protonados, que originam ilhas metálicas embebidas em regiões não protonadas isolantes. Foi proposto que estas ilhas condutoras possuem a característica especial de serem simples cadeias poliméricas protonadas e condutoras, onde os polarons são formados por injeção de carga. Em altos níveis de dopagem eles tenderiam a se combinar em bipolarons, porém, a formação de um bipolaron é impedida por desordem ou efeitos de finais de cadeias. Esta desordem das cadeias poliméricas é uma característica que deve ser considerada na descrição do mecanismo de condução das cadeias, sendo função das condições de preparação destes polímeros. Epstein e cols²⁵ propõem que o fator determinante no transporte de carga elétrica na PANi dopada é a resistência interpartículas, ou seja, o termo dominante da resistência provém de uma barreira de transferência de elétrons interpartículas, e não de efeitos intra e intermoleculares. Portanto, podemos interpretar que no processo de condução da PANi, três processos estão envolvidos com relação à mobilidade dos portadores de carga: o transporte intramolecular, o transporte intermolecular (ou intercadeia) e o contato entre partículas, como ilustra a Figura 1.9.

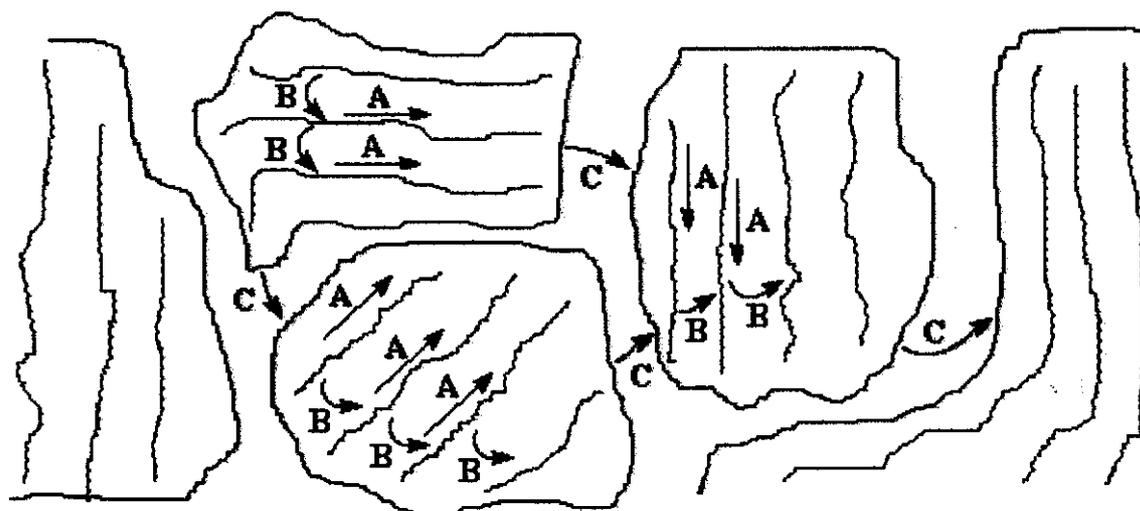


Figura 1.9. Rede de condutividade em um polímero intrinsecamente condutor. (A) indica o transporte intramolecular, (B) o transporte intercadeia e (C) o transporte interpartículas.

Existem estudos tentando correlacionar a massa molar, e consequentemente o comprimento da cadeia, com a condutividade. Alguns resultados²⁶ indicam um aumento na condutividade a medida que o comprimento da cadeia aumenta, atingindo um valor máximo para $150.000 \text{ g.mol}^{-1}$. No entanto, existem estudos que apontam que oligômeros já apresentam condutividade similar ao polímero estendido²⁷. Com relação ao tamanho da cadeia, existe ainda alguma controvérsia, porém, com respeito ao ordenamento da mesma, é consenso que, quanto mais ordenada a cadeia maior a condutividade dos polímeros condutores. Estudos promovendo o estiramento da PANi²⁸, indicam um grande aumento na condutividade, atingindo níveis superiores a $6 \times 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$ (estiramento de 600 %). É interessante notar que estes são os maiores valores de condutividade, até o momento, já relatados na literatura para um polímero condutor estável em atmosfera ambiente.

1.1.7 - Aplicações tecnológicas

Inúmeras aplicações tecnológicas têm sido desenvolvidas para polímeros condutores, em especial para a PANi. Isto se deve as suas propriedades únicas, em particular, estabilidade química, facilidade de dopagem, processabilidade, condutividade, entre outras. As principais áreas de aplicação de polímeros condutores⁹ que estão sendo investigadas são:

Eletrodos - como materiais de eletrodos para baterias recarregáveis.

Diodos Emissores de Luz (LEDs) - utiliza a polianilina como eletrodo injetor de carga positiva.

Dispositivos de Junções - para formar diodos e heterojunções em baterias tipo Schottky.

Proteção Contra Corrosão - filme de polianilina com epoxi diminui em até mil vezes a taxa de corrosão quando comparados com aços protegidos só com epoxi.

Conversão de Energia - utilizando a capacidade de converter energia luminosa em energia elétrica (efeito fotoeletroquímico).

Outras - dispositivos electrocrômicos; sensores químicos, térmicos e biológicos; blindagem eletromagnética; dispositivos eletrônicos moleculares; músculo artificial; membranas seletivas para gases; células fotovoltaicas; dispositivos para óptica não linear; catálise; indicadores; etc.

De uma maneira geral, as inúmeras aplicações tecnológicas da PANi estão baseadas em suas características intrínsecas, tais como: alternância da condutividade (condutor \leftrightarrow isolante), processo redox (estados intermediários de oxidação), eletrocromismo. A Figura 1.10 mostra de uma maneira esquemática as possíveis aplicações da PANi, de acordo com suas propriedades.

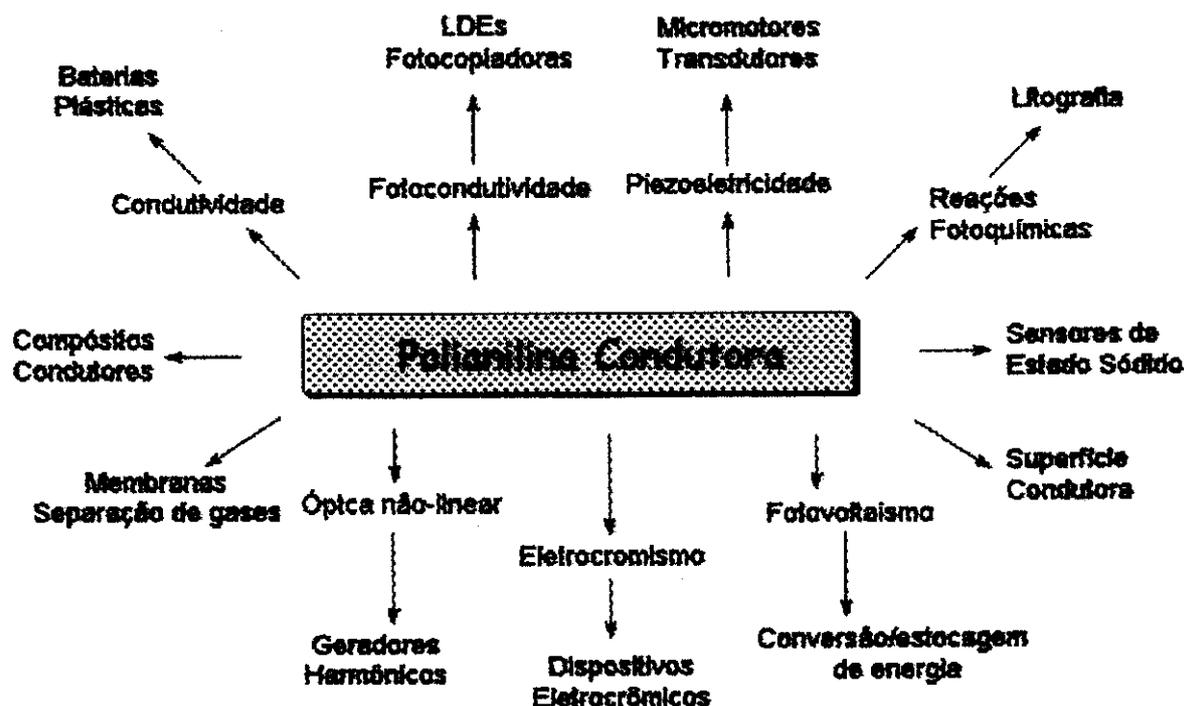


Figura 1.10. Diagrama mostrando as várias aplicações conhecidas e consideradas da PANi.

A PANi foi inicialmente comercializada na forma de pó dopada (Versicon^{29,30}) pela empresa americana Allied-Signal. Atualmente PANis dopadas com vários tipos de ácidos e em diversas formas também já estão sendo comercializadas incluindo blendas como por exemplo PVC (INCOBLEND³⁰). Várias indústrias³¹⁻³³ (Bridgestone-Seiko, Milliken Co, Hitachi-Maxwell, Zipperling Kessler Co, UNIAX, Neste, AMERICHEM, IBM, BASF, Electric Corp., Westinghouse, etc) têm desenvolvido aplicações e entrado no mercado de polímeros condutores, que se encontra em constante aumento, conforme dados da conferência de polímeros condutores ("International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals")³⁴.

1.1.8 - Cadeias mais organizadas

Exceto em circunstâncias pouco comuns, a síntese de polímeros por acoplamento de pequenas moléculas raramente ocorre como determina a equação estequiométrica. Mesmo quando o grau de controle sobre a reação é alto, o polímero produzido é quase sempre uma mistura de cadeias de diferentes comprimentos, sendo necessário determinar tanto a massa molar média quanto a distribuição do comprimento das cadeias.

Quando nos referimos a estrutura do polímero, de uma maneira ideal, as representamos como cadeias lineares, livres de defeitos. Na realidade, isto é raramente alcançado, pois a maioria dos métodos de formação dos polímeros têm reações laterais que levam a introdução de ligações anômalas, tipicamente na forma de reticulações. A presença de estruturas irregulares nas cadeias dos polímeros condutores é significativa, limitando tanto o comprimento das cadeias quanto o ordenamento cristalino. Segundo Kitani e cols³⁵, a síntese eletroquímica normal leva a polímeros parcialmente reticulados.

A presença de reticulação (ligações cruzadas) na cadeia dos polímeros condutores acaba provocando perda de estabilidade eletroativa, diminuindo a capacidade redox do material, assim como a condutividade do mesmo. Buscando novas alternativas na obtenção de cadeias mais ordenadas, uma rota muito utilizada ultimamente têm sido a obtenção de polímeros condutores dentro de matrizes inorgânicas. O ambiente restrito destas matrizes acaba limitando o espaço de crescimento das cadeias poliméricas, restringindo a polimerização ao tamanho dos sítios vazios da matriz. Quando a matriz inorgânica apresenta uma estrutura lamelar (2 dimensões), dizemos que se trata de uma "Reação de Intercalação".

1.2 - REAÇÕES DE INTERCALAÇÃO

1.2.1 - Considerações gerais

O estudo das reações entre moléculas ou íons convidados e retículos sólidos hospedeiros, que mantêm as características de sua estrutura, teve início em 1841 quando Schaufautl³⁶ reportou, pela primeira vez, a intercalação do grafite por íons sulfato. Entretanto, foi a partir da década de 60 que o interesse na química de intercalação começou a crescer significativamente e estender-se por várias

disciplinas científicas. Embora o termo intercalação venha sendo usado largamente para descrever reações de convidados com retículos hospedeiro lamelar, muitas outras reações apresentam características em comum.

O termo intercalação, em química, descreve a inserção reversível de espécies convidadas em uma estrutura hospedeira lamelar, mantendo as características estruturais do hospedeiro. O termo pode ser igualmente aplicado para sólidos de 1 e 3 dimensões, materiais inorgânicos e até mesmo para fenômenos bioquímicos tais como a complexação de moléculas planares pelas espirais do DNA.

As reações de intercalação são reações em fase heterogênea, em que as substâncias envolvidas recebem a denominação de hospedeiro e convidado. Tal processo, no qual a espécie convidada ocupa o espaço interlamelar da matriz hospedeira, pode ser descrito pela seguinte equação³⁷ :



C = espécie convidada,

H = matriz hospedeira,

S = sítios vazios na matriz hospedeira.

Uma característica fundamental da reação de intercalação, é que podemos ter mudanças moduladas (desde sutis até extremas) no convidado e/ou hospedeiro nas propriedades geométricas, químicas, eletrônicas e ópticas. Além disso, os hospedeiros cobrem um intervalo de condutividade eletrônica que vai desde isolantes (tais como MoO₃, zeolitas e argilas), semicondutores (grafite e dicalcogenetos de metais de transição) até condutores (LaNi₅). Esta condutividade característica pode mudar drasticamente dependendo do grau de transferência eletrônica entre hospedeiro e convidado, como acontece com WO₃, que ao sofrer intercalação de hidrogênio ou metais alcalinos passa de isolante a semicondutor e depois a condutor, com concomitante mudança nas propriedades ópticas. Outro exemplo desta forte interação eletrônica que pode ocorrer entre o hospedeiro e o convidado, é na intercalação de Na em WO₃ (Na_xWO₃ : 0 ≤ x ≤ 1). Um grande espectro cromático é obtido, resultado direto da doação de elétrons para a matriz WO₃ pelos átomos de Na, como ilustrado na Figura 1.11.

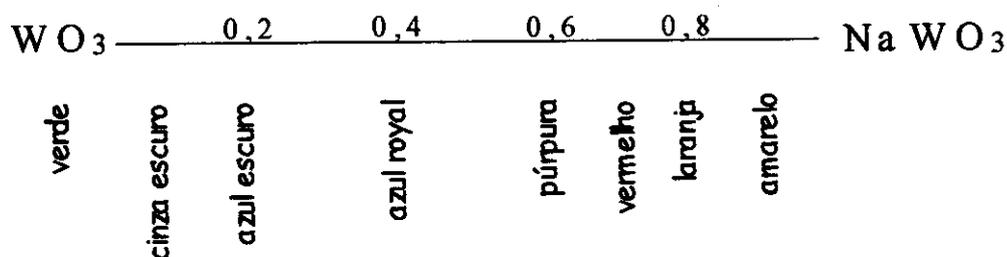


Figura 1.11. Espectro cromático do WO_3 , quando intercalado com diferentes concentrações de Na.

As reações de intercalação envolvem a difusão da espécie convidada entre as lamelas do hospedeiro, geralmente com um aumento da distância interlamelar perpendicular às lamelas. Esta expansão envolve um gasto de energia, que pode ser minimizado pelo fenômeno de intercalação por estágios³⁸. Este termo refere-se a situação em que os compostos lamelares apresentam, de maneira regular, regiões que estão com os sítios ocupados, enquanto outros estão totalmente vazios (Figura 1.12). O fenômeno de intercalação por estágios ainda não está totalmente elucidado, sendo que a literatura apresenta algumas controvérsias a este respeito³⁹⁻⁴¹, além do fato de apenas o grafite ter sido estudado de uma maneira mais abrangente.

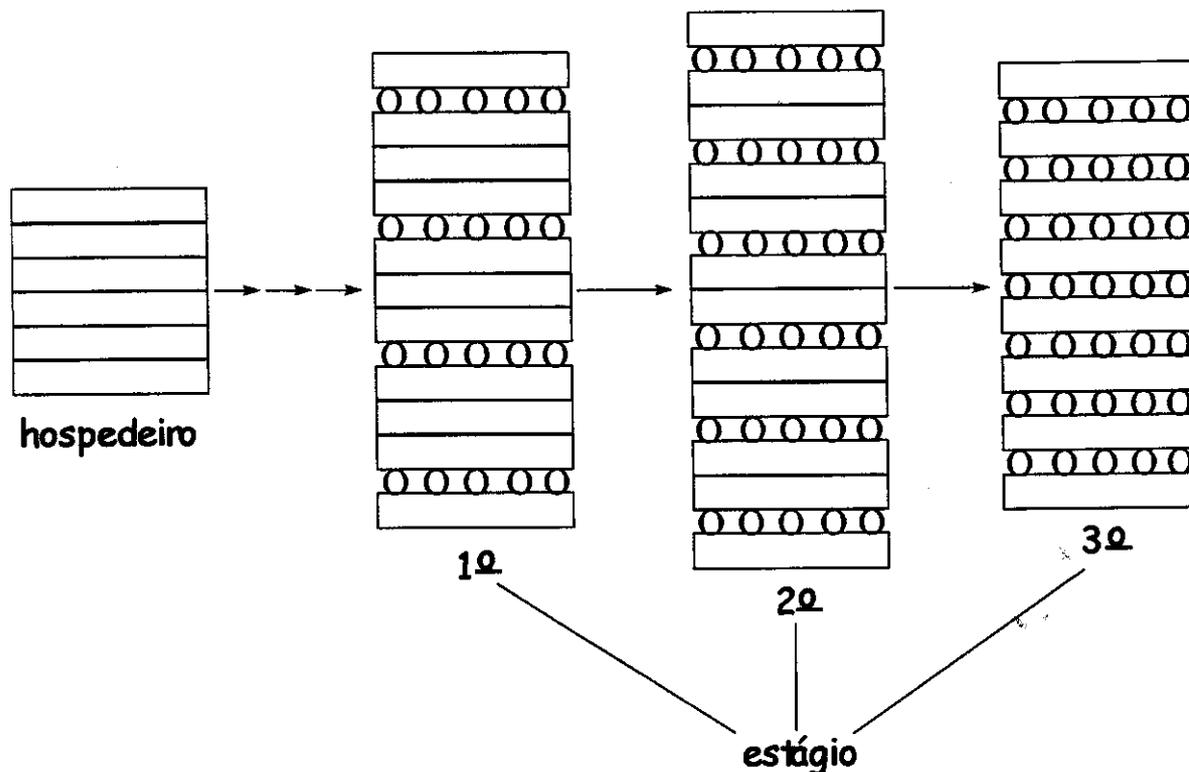


Figura 1.12. Representação do comportamento do processo de intercalação por estágios.

As reações de intercalação podem ainda ser reversíveis, dependendo da natureza da ligação formada e da estabilidade relativa do hospedeiro intercalado e vazio⁴². A interação entre o hospedeiro e o convidado também pode variar desde uma ligação essencialmente de Van der Waals até dipolar, iônica ou metálica. A espécie convidada pode muitas vezes ser facilmente trocada por outras espécies (troca iônica), servindo assim, como uma espécie de “macaco” para a entrada de um segundo íon.

1.2.2 - Mecanismo de intercalação

O mecanismo das reações de intercalação, assim como outros estudos sobre sistemas convidado-hospedeiro, estão baseados no grafite que é o sistema mais bem conhecido e estudado. Assim, os modelos encontrados na literatura estão suportados em estudos feitos para o grafite.

Poucos sistemas apresentam um estudo mais detalhado sobre o mecanismo de intercalação, sendo que a intercalação do bromo em grafite é a mais investigada³⁶. Hooley foi o primeiro a demonstrar que a intercalação de bromo é determinada pela adsorção no plano basal, ou seja, não ocorre reação de intercalação se o convidado não tem acesso a este plano⁴³. Tal adsorção produz uma desestabilização da estrutura cristalina, que, por sua vez, provoca a abertura da lamela, primeiramente nas regiões mais próximas ao plano basal, permitindo a difusão das espécies convidadas para o interior da mesma.

Daumas e Hérold⁴⁴ apresentaram o modelo de domínios, representado na Figura 1.13a, que recebeu suporte experimental do sistema grafite/ FeCl_3 ⁴⁵, através de estudos com microscopia. Este modelo permite explicar como mudanças entre estes estágios podem ocorrer com tamanha facilidade. Baseado neste modelo e considerando os efeitos da deformação elástica coerente, Safran *et al*⁴⁶ propôs uma explicação para o fenômeno de estágios. Em sua análise, cada convidado é representado por um par de forças com momento zero, que expande a galeria de seu tamanho original (Fig 1.13b). Quando dois dipolos estão situados um sobre o outro (direção c), ocorre uma repulsão entre eles, e quando estes estão em uma posição paralela ocorre atração. A medida que estas ilhas são formadas, empacotadas ao longo do eixo-x, temos um típico estágio de periodicidade.

Parece muito provável que as reações de intercalação envolvam a adsorção da molécula convidada, inicialmente no plano basal (0 0 n), acompanhada pela

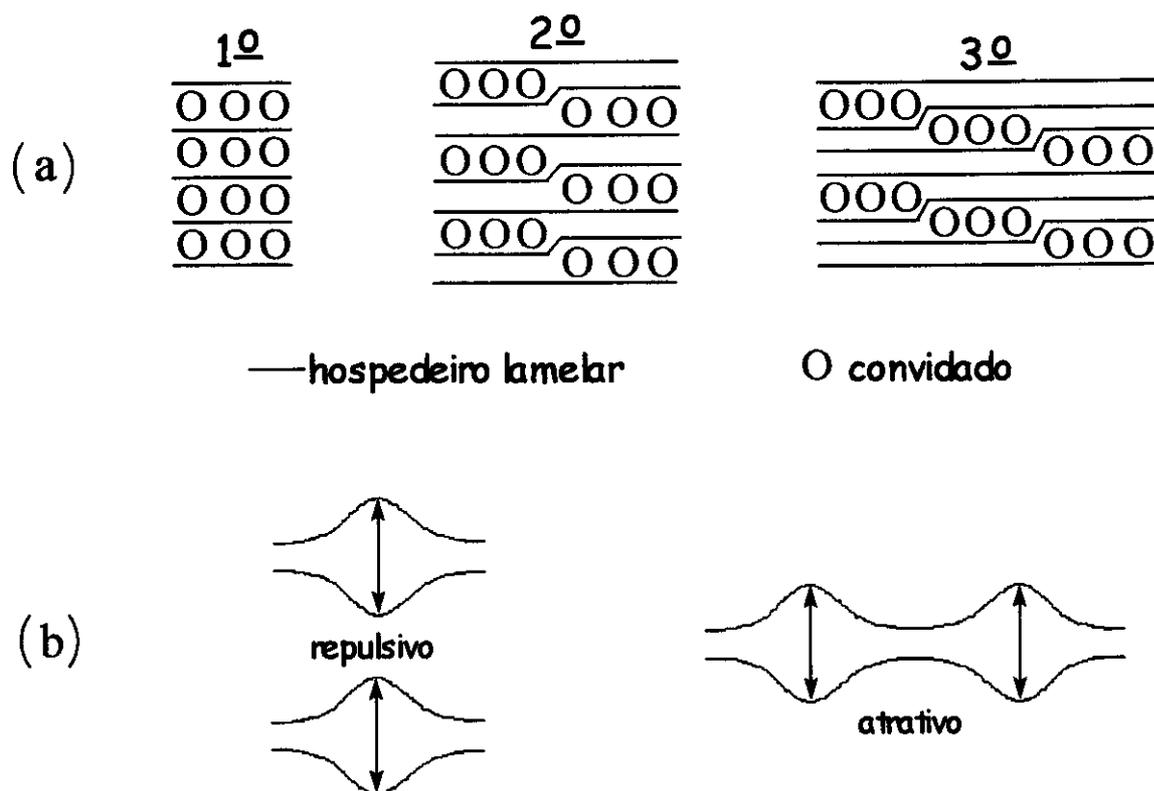


Figura 1.13. Representação do modelo de domínios para intercalação no grafite. (a) Processo de estágios, (b) Interação dos dipolos elásticos.

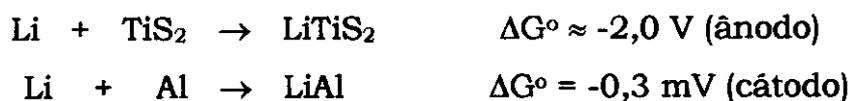
transferência de elétrons entre o convidado e o hospedeiro, sendo ainda comum, sobretudo no grafite, o fenômeno de estágios.

1.2.3 - Energia de intercalação

Independente do tipo de força de interação entre as lamelas, a difusão de moléculas convidadas envolve um gasto de energia, devido a separação das lamelas (p. ex., a energia de ligação entre as lamelas do grafite é de aproximadamente $1,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$). A formação de um composto também envolve, normalmente, uma diminuição da entropia, que pode ser considerável para espécies gasosas, permitindo ao convidado um arranjo altamente ordenado. Esta interação entre hospedeiro/convidado, no caso de compostos termodinamicamente estáveis, contribui para os valores de entalpia e entropia do sistema. Em muitos compostos,

esta energia é resultante da interação coulômbica proveniente da redução ou oxidação do hospedeiro, provocada pela espécie convidada⁴⁷.

O estudo termodinâmico das reações de intercalação tem despertado muito interesse, pois estes sistemas podem ser utilizados como dispositivos de armazenamento de energia. As propriedades finais do composto podem ser previamente planejadas, como p. ex., utilizar um hospedeiro isolante e um convidado condutor obtendo um capacitor molecular. Outra proposta seria utilizar convidados com alta mobilidade, como o lítio, que desperta o interesse tecnológico, como na reação a seguir:



O dissulfeto de titânio tem sido extensivamente estudado⁴⁸⁻⁴⁹ como cátodo para bateria de lítio por causa das muitas propriedades que ele apresenta.

- Alta energia livre de reação.
- Pequena mudança de energia livre durante a reação.
- Pouca mudança estrutural durante a reação.
- Alta reversibilidade da reação química.
- Boa condutividade eletrônica.
- Alta difusibilidade dos íons lítio na estrutura.
- Nenhuma solubilidade em eletrólitos comuns.

Estas celas de TiS_2 têm sido manufaturadas e utilizadas em relógios de pulso. Outras celas eletroquímicas envolvendo reações de intercalação, são os dispositivos electrocrômicos em que o trióxido de tungstênio muda sua coloração pela intercalação de hidrogênio ou lítio⁵⁰.

1.2.4 - Processos eletrônicos

Em muitos sistemas, a estabilidade da interação hospedeiro/convidado envolve o fenômeno de transferência de elétrons. Como consequência disto, podemos verificar profundas alterações na condutividade elétrica destes materiais.

Exemplos de tal fenômeno podem ser observados em compostos de grafite, oxialetos e dicalcogenetos de metais de transição, entre outros⁵¹⁻⁵².

De maneira geral, a variação da condutividade elétrica depende do grau de transferência de elétrons. O óxido de tungstênio, por exemplo, quando intercalado com sódio, varia de isolante a semicondutor e, em seguida, a condutor, ao mesmo tempo em que ocorrem mudanças em suas propriedades ópticas, de acordo com o grau de intercalação do convidado.

Outro exemplo é mostrado pelos dados da Tabela 1.2, onde são apresentados os valores de resistividade elétrica do FeOCl e de alguns de seus derivados intercalados. Através de tais dados, verificamos que os compostos de intercalação apresentam uma diminuição, em várias ordens de grandeza, nos seus valores de resistividade elétrica comparados com o FeOCl puro. Tal fato tem sido atribuído a uma transferência de elétrons da molécula convidada para a banda de condução da matriz hospedeira⁵³⁻⁵⁴.

Tabela 1.2. Valores de resistividade específica para o FeOCl e alguns compostos de intercalação⁵³.

Composto	Resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)
FeOCl	10^6
FeOCl (piridina) _{1/4}	10
FeOCl (2,6-dimetilpiridina) _{1/4}	10^2
FeOCl (4-aminopiridina) _{1/4}	10^8
FeOCl (2,4,6-trimetilpiridina) _{1/6}	10^8
FeOCl (n-propilamina) _{1/4}	10^2

1.2.5 - Sais ácidos de metais tetravalentes

Sais ácidos de metais tetravalentes são compostos de fórmula geral $M^{IV}(\text{RXO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde M^{IV} = metal tetravalente (Zr, Ti, Hf, Ge, Sn, Pb, Th), X = P ou As, e R = H, OH, ou um radical orgânico. Estas estruturas podem ser obtidas em várias formas cristalinas como fibrilar, lamelar ou em 3-dimensões. Estes sais apresentam pelo menos duas formas diferentes, usualmente conhecidas como forma lamelar α e γ .

Os prótons dos sais ácidos podem ser facilmente trocados por outros cátions, além disso, apresentam seletividade por certos cátions, alta estabilidade em soluções altamente ácidas e/ou oxidantes, alta estabilidade térmica e resistência à radiação. Michel e Weiss⁵⁵⁻⁵⁶ em 1965-1967 foram os primeiros a investigar as propriedades de intercalação dos sais ácidos α -lamelares, entretanto, estudos essencialmente voltados à química de intercalação começaram a surgir à partir de 1975. O grande aumento no interesse da química de intercalação, não somente nos sais ácidos como em outros hospedeiros, é devido às possibilidades de obtenção de materiais com propriedades desejadas ou inéditas.

1.2.6 - Estrutura cristalina α -lamelar

Os materiais com estrutura α -lamelar possuem propriedades dependentes do método de preparação e geralmente, alta estabilidade frente à temperatura, radiações ionizantes e soluções oxidantes. São geralmente preparados por refluxo de seus géis em ácido fosfórico concentrado (10 a 14 M) por alguns dias⁵⁷⁻⁵⁸. Entre os sais ácidos α -lamelares, a estrutura mais extensivamente investigada é a do zircônio bis (mono hidrogênio ortofosfato), usualmente obtida na forma mono hidratada α -Zr(HPO₄)₂.H₂O, também conhecida como α -ZrP. Este material é obtido, com diferentes cristalinidades, pela variação do tempo de tratamento hidrotérmico e da concentração de ácido fosfórico⁵⁹⁻⁶⁰. Também pode ser obtido, com alto grau de cristalinidade pelo método de precipitação direta na presença de HF⁵⁹. Esta estrutura foi elucidada por Clearfield *et al*⁶¹, sendo que cada lamela consiste de átomos de zircônio situados em um plano, ligados através de grupos fosfato. Três oxigênios de cada grupo fosfato tetraédrico estão ligados a três átomos de zircônio, de tal forma que cada zircônio está coordenado octaedricamente com oxigênios de seis diferentes grupos fosfatos. O quarto oxigênio de cada grupo fosfato está ligado a um próton, situado no interior das lamelas. Uma característica importante é que o próton pode ser trocado com outro cátion sem alteração significativa na estrutura da lamela. Além disso, cada lamela pode ser considerada um macroânion planar, α -[Zr_n(PO₄)_{2n}]²ⁿ⁻, que possui oxigênios carregados negativamente, que são contra-balanceados por uma quantidade equivalente de prótons ou outros cátions (contra-íons móveis). Consequentemente, a distância interlamelar depende do tamanho e do grau de hidratação deste contra íon. No caso dos prótons, esta

distância é de 7,56 Å, sendo que as forças que unem as lamelas são, essencialmente, do tipo Van der Waals^{59,62-63}.

A estrutura cristalina idealizada do α -ZrP está esquematizada na Figura 1.14. Podemos verificar que cada plano de átomos de zircônio está entre duas camadas de grupos fosfatos, que confere duas superfícies planares com cargas fixadas. Estes sistemas lamelares podem ser considerados como constituídos por macroânions empacotados com contra íons interpostos. No caso do α -[Zr(HPO₄)₂]H₂O, entretanto, quando os prótons são trocados por outros contra íons, a força predominante deixa de ser essencialmente de Van der Waals e passa a ser, provavelmente, de ligações iônicas dos contra íons interpostos com os macroânions adjacentes. O arranjo da lamela é tal que cada O²⁻ de uma lamela não está exatamente situado na mesma direção perpendicular do O²⁻ da lamela superior, permitindo uma interpenetração dos prótons, diminuindo a distância entre as lamelas.

Este empacotamento cria pequenas cavidades tipo zeolitas (uma para cada átomo de zircônio), que são interconectadas por "janelas" que possuem um tamanho máximo de aproximadamente 2,61 Å^{59,62-63}. Cátions ou moléculas polares que são maiores do que estas janelas que ligam as cavidades, não mostram difusão entre as lamelas. Entretanto, compostos lamelares não são tão rígidos como compostos tridimensionais e se o sistema possui energia suficiente as lamelas podem ser alargadas permitindo que cátions ou moléculas maiores possam ser inseridas entre as lamelas.

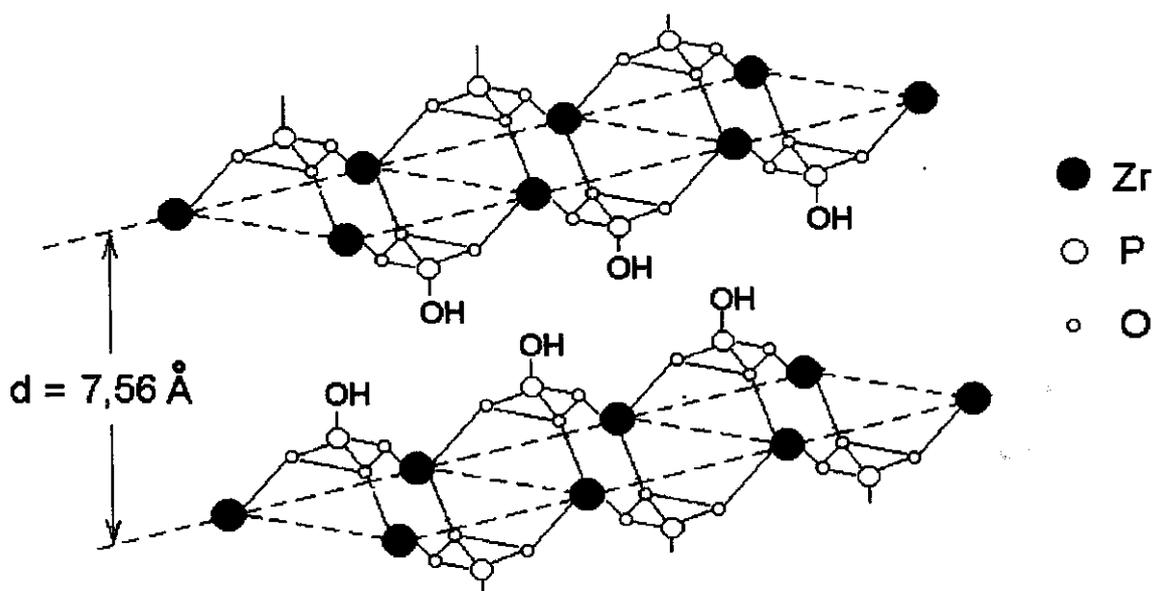


Figura 1.14. Estrutura cristalina idealizada do hidrogenofosfato de zircônio IV [Zr(HPO₄)₂]⁵⁹.

Os materiais α -lamelares mais estudados e algumas de suas propriedades mais importantes estão listadas na Tabela 1.3. Estes materiais apresentam estruturas homólogas ao α -ZrP, apenas com pequenas diferenças nas dimensões da cela unitária. Acredita-se que tais diferenças sejam responsáveis pela variação na capacidade de troca iônica relatada, já que as janelas conectantes da estrutura lamelar também possuem dimensões variáveis ⁶³.

Tabela 1.3. Algumas características dos materiais com estruturas α -lamelares mais estudados⁶³.

Composto	Distância interlamelar (Å)	Capacidade de troca iônica (mEq.g ⁻¹)
Ti(HPO ₄) ₂ .H ₂ O	7,56	7,76
Zr(HPO ₄) ₂ .H ₂ O	7,56	6,64
Hf(HPO ₄) ₂ .H ₂ O	7,56	5,17
Ge(HPO ₄) ₂ .H ₂ O	7,60	7,08
Sn(HPO ₄) ₂ .H ₂ O	7,76	6,08
Pb(HPO ₄) ₂ .H ₂ O	7,80	4,79
Ti(HAsO ₄) ₂ .H ₂ O	7,77	5,78
Zr(HAsO ₄) ₂ .H ₂ O	7,78	5,14
Sn(HAsO ₄) ₂ .H ₂ O	7,80	4,80

1.2.7 – Compostos lamelares com estrutura γ

Os sais de metais tetravalentes também podem ser obtidos com a estrutura do tipo γ . Existem poucas informações sobre a estrutura cristalina dos γ -lamelares, pois os monocristais não são grandes o suficiente e/ou possuem boa qualidade para a determinação estrutural por raios-X. Entretanto, evidências experimentais obtidas para estruturas γ -lamelares, quando comparadas com o correspondente composto α -lamelar, indicam maior densidade de carga, menor disponibilidade dos sítios ativos, distâncias interlamelares consideravelmente maiores, energia de ativação para difusão do convidado no interior das lamelas notavelmente maiores, impedimento estérico à difusão de moléculas polares menor e conseqüente processo de intercalação geralmente mais rápido. Dentre os materiais com estrutura γ mais estudados estão o Zr(HPO₄)₂.2H₂O e o Ti(HPO₄)₂.2H₂O ⁶⁴⁻⁶⁵.

1.2.8 - Derivados orgânicos α -lamelares

Vários compostos, onde um radical orgânico está ligado na matriz lamelar do fosfato de metal IV, têm sido obtidos⁶⁶⁻⁷⁰. Basicamente, estas estruturas para serem consideradas como “derivados orgânicos” devem possuir grupos tetraédricos semelhantes ao $\equiv\text{P-OH}$, como por exemplo $\equiv\text{P-OR}$ ou $\equiv\text{P-R}$, sendo R um radical orgânico. O método mais utilizado na preparação destes derivados orgânicos, é utilizar um derivado do ácido fosfônico adequado, que já possua em sua estrutura o radical orgânico que irá fazer parte da estrutura lamelar.

Os derivados orgânicos foram primeiramente relatados por Yamaka⁷¹⁻⁷⁴. As preparações eram realizadas através de reações topoquímicas com moléculas orgânicas polares, ou seja, óxido de etileno ou propileno, com a matriz γ -ZrP. Estas reações permitiram a obtenção de derivados orgânicos do tipo $\text{Zr}(\text{ROPO}_3)_x \cdot (\text{HPO}_4)_{2-x} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Os derivados orgânicos também podem ser obtidos diretamente por precipitação, como relatado, independentemente, por Alberti⁷⁵ e Dines⁷⁶, que utilizaram ácidos organofosfônicos em presença dos metais tetravalentes, seguido de posterior tratamento hidrotérmico.

Um terceiro método baseado na utilização de HF tem sido proposto na literatura para a preparação destes derivados. Neste método é feita uma decomposição térmica lenta, em solução, de um fluoro-complexo de metal IV na presença do ácido fosfônico ou éster do ácido fosfônico apropriado^{75,77-78}.

Estes derivados orgânicos constituem uma nova classe de materiais lamelares. Além disso, quando apresentam um grupo ionogênico, tal como $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ ou $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, os compostos atuam como trocadores iônicos orgânico-inorgânico. Existem alguns pontos importantes com respeito aos derivados orgânicos: (a) como os radicais orgânicos pertencem a duas lamelas adjacentes não interpenetrantes, existe pouco impedimento estérico para a difusão de moléculas polares na região interlamelar, acarretando reações mais rápidas, (b) dependendo de que funções químicas terminais estes grupos apresentam, as forças responsáveis pela coesão das lamelas poderão ser do tipo Van der Waals ou pontes de hidrogênio⁵⁹, (c) a área livre associada com cada sítio ativo na região interlamelar é muito similar aos correspondentes sais ácidos α ou γ lamelares e (d) os sítios ativos presentes na superfície das lamelas são os grupos terminais do radical orgânico. Estes podem variar de grupos metil quase apolar para grupos fortemente polares, como $-\text{COOH}$. Os derivados orgânicos que possuem um grupamento muito polar,

como -COOH, apresentam a energia necessária para expandir a lamela e difundir as moléculas para o seu interior.

Através dos valores da distância interlamelar pode-se constatar que, na maioria dos derivados, não existe interpenetração dos radicais orgânicos entre duas lamelas adjacentes. Devemos, entretanto, notar que, se o grupo orgânico R é apolar a intercalação é dificultada ou mesmo impossibilitada, uma vez que a separação das lamelas é impedida.

A estrutura cristalina destes materiais ainda não foi determinada, contudo, as evidências de suas propriedades químicas e físicas levam a crer que se trata de uma estrutura lamelar do tipo α . Neste caso, admite-se que os grupos HPO_4 estejam substituídos por grupos $\text{O}_3\text{P-R}$ ou $\text{O}_3\text{PO-R}$, de tal modo que o tamanho e o arranjo do grupo orgânico R pode modular o valor da distância interlamelar.

Estas novas famílias de derivados orgânicos, assim como diversos sistemas que possam atuar como matriz hospedeira, voltaram a despertar o interesse da comunidade científica na preparação de novos materiais em escala nanométrica, visto que as propriedades destes materiais, nesta escala de tamanho, tendem a ser totalmente diferentes do material obtido de maneira convencional (filme ou pó). Outro recurso muito utilizado, através da síntese em ambientes confinados, é a obtenção de materiais com maior grau de orientação em suas cadeias, principalmente materiais poliméricos.

Baseado na idéia de que os materiais em escala nanométrica possam apresentar propriedades inusitadas, a PANi tem sido extensivamente estudada em ambientes restritos, desde materiais porosos unidimensionais⁷⁹⁻⁸¹, matrizes com poros tridimensionais⁸², zeolitas⁸³⁻⁸⁴ e, principalmente, em matrizes lamelares tais como FeOCl ⁸⁵⁻⁸⁶, V_2O_5 ⁸⁷⁻⁸⁸, MoO_3 ⁸⁹, urânio fosfato⁹⁰, aluminossilicatos e argilas⁹¹, $\text{HFe}(\text{SO}_4)_2$ ⁹², entre outros. A polimerização *in situ*, geralmente, é feita através da síntese química, por um oxidante presente na própria estrutura hospedeira (p.ex., FeOCl , V_2O_5), ou pela intercalação de um oxidante, através de troca iônica, no interior da matriz hospedeira (p.ex., urânio fosfato, sais ácidos de metais tetravalentes e seus derivados). Dependendo da composição estrutural do hospedeiro, existe a possibilidade de obtermos PANi via síntese eletroquímica⁹³. São encontrados hospedeiros que possuem canais cujas dimensões variam entre 5 - 10.000 Å, espaços interlamelares que variam entre 3 - 50 Å e diâmetros de cavidades entre 6 - 10.000 Å⁹⁴.

Dentro da perspectiva de obtenção de novos derivados orgânicos α -lamelares de sais ácidos de metais tetravalentes, Medeiros e cols⁹⁵ obtiveram, pela primeira

vez, o derivado orgânico 2-carboxietilfosfonato de estanho IV, α -Sn(HOOC-CH₂ CH₂-PO₃)₂ · nH₂O, também denominado α -SnP-C. O processo de obtenção é, basicamente, o mesmo descrito para vários derivados orgânicos, que se resume em utilizar um derivado adequado do ácido organofosfônico, um sal do metal tetravalente e tratamento hidrotérmico.

A Figura 1.15 representa, de maneira idealizada, a estrutura cristalina do hospedeiro lamelar α -SnP-C. Cada lamela consiste de átomos de estanho situados em um plano, ligados através de grupos fosfato. Três oxigênios de cada grupo fosfato tetraédrico estão ligados a três átomos de estanho tal que, cada estanho esteja coordenado octaédricamente com os oxigênios de seis grupos fosfatos diferentes. A quarta valência do grupo fosfato está ligada ao grupo carboxílico, voltado para o interior da lamela, como mostra a Figura 1.15. Resultados obtidos através de difração de raios-X na determinação da distância interlamelar, levam a crer que estes grupos carboxílicos não se encontram interpostos entre si. Os prótons dos grupos carboxila podem ser trocados ionicamente com metais de transição, como por exemplo o Fe³⁺ (FeCl₃), que serve como agente oxidante ($\text{Fe}^{3+} + 1e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} \Delta V = 0,77 \text{ V}^{96}$) na síntese química da PANi. A escolha do polímero convidado e as propriedades elétricas do hospedeiro, isto é, o seu caráter isolante, semicondutor ou condutor, abre grandes perspectivas para se obter sistemas híbridos com novas propriedades. Estes podem ser de interesse para o desenvolvimento de materiais com propriedades ópticas e elétricas de interesse⁹⁷.

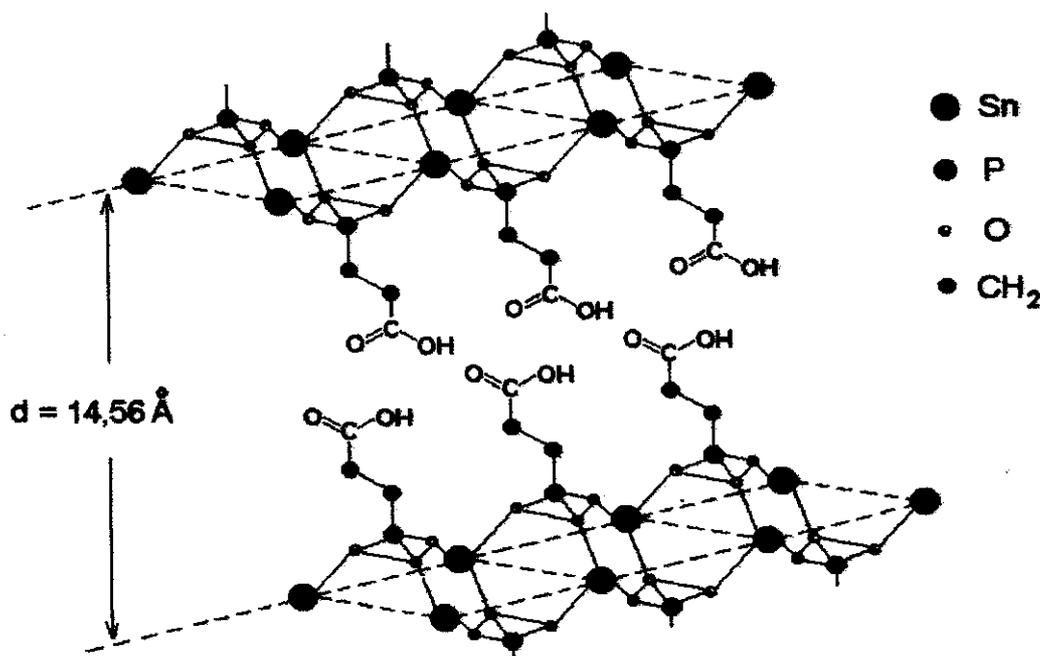


Figura 1.15. Estrutura idealizado do hospedeiro 2-carboxietilfosfonato de estanho IV (SnP-C)⁹⁹.

1.3 – ESTUDO FOTOELETROQUÍMICO DO COMPÓSITO

A idéia de controlar a polimerização de um monômero orgânico no espaço interlamelar de um hospedeiro inorgânico, formando materiais compósitos, vislumbra a possibilidade de obtermos materiais com propriedades intensificadas (sinergismo dos componentes individuais) ou mesmo propriedades inusitadas, não existentes nos componentes individuais. Este tipo de síntese, conhecida como “*template*”, permite organizar e estabilizar espécies dentro do espaço vazio de materiais hospedeiros. A escolha do hospedeiro e do convidado abre um leque muito grande de possíveis materiais que podem ser obtidos.

As propriedades eletroquímicas que permitem a utilização da PANi em baterias, supercapacitores, dispositivos eletrocromáticos, fotoeletroquímicos, etc., são decorrentes da possibilidade de variar rápida e reversivelmente o seu estado de oxidação, isto é, o caráter isolante - condutor. Este processo de transição requer que contra-íons sejam incorporados no processo de oxidação e expelidos no processo de redução do filme polimérico. Em muitos casos, um significativo benefício será obtido se a velocidade dessa transição for incrementada, através do aumento da velocidade de transporte de carga no polímero⁹⁸.

A morfologia do polímero determina a facilidade do transporte de carga⁹⁹ no seu interior e nas interfaces. Com relação à condutividade eletrônica um aumento é esperado em função do aumento da ordem molecular e supramolecular do polímero¹⁰⁰. Polímeros com maior ordenamento molecular possuem cadeias mais alinhadas e, conseqüentemente, uma menor concentração de defeitos interrompendo a conjugação das cadeias, permitindo que o transporte de elétrons via *hopping* seja intensificado.

De acordo com o modelo proposto por Micaroni e De Paoli¹⁰¹, a conversão de energia fotoeletroquímica em filmes de polímeros condutores depende do balanço de dois processos de transporte de cargas, que ocorrem com cinéticas diferentes quando o sistema é irradiado:

- a transferência de cargas através da migração de lacunas no filme polimérico, pelo mecanismo de *hopping* na direção do substrato (eletrodo de trabalho);
- transporte de massa que ocorre com a difusão das espécies reduzidas através do filme do polímero intumescido na direção da interface filme | eletrólito.

Em compósitos formados entre um hospedeiro lamelar (SnP-C p. ex.) e polímeros condutores, um forte caráter anisotrópico seria obtido na direção do plano ab (plano das lamelas). Considerando este caráter anisotrópico, espera-se que os processos de transferência de carga e transporte de massa, nas cadeias do polímero, sejam favorecidos.

1.3.1 – Aspectos gerais

Teoricamente, semicondutores convencionais podem gerar fotocorrente através da formação de uma junção líquida pela simples imersão do semiconductor em um eletrólito aquoso¹⁰². Contudo, o número de semicondutores inorgânicos capazes de formar uma junção líquida estável é limitado. Assim, a fotocorrente produzida por polímeros conjugados em junções líquidas tem gerado um novo campo de estudos, diferente da fotoeletroquímica de semicondutores cristalinos convencionais.

As fotocaracterísticas da junção PANi-eletrólito têm sido investigadas visando a possibilidade da sua utilização como material fotoativo de baixo custo em células solares de grande área¹⁰³⁻¹⁰⁴. Kaneto e Nakamura^{102,105} foram os primeiros a detectarem a fotorresposta da PANi, reportando que filmes de PANi polimerizados em condições neutras se comportavam como semicondutores do tipo-p, enquanto que filmes crescidos em soluções ácidas apresentavam um fotorresposta lenta e instável. Phillips e cols¹⁰⁶ observaram que a fotoatividade da PANi depende do estado de oxidação dos filmes. Embora muitos autores tenham determinado fotocorrentes catódicas, Shen e Tian¹⁰⁴ verificaram que o sinal de fotocorrente da PANi depende do potencial de polarização, tanto na presença como na ausência de pares redox.

Em experimentos fotoeletroquímicos, a absorção da irradiação de luz pelo material que compõem o eletrodo de trabalho, gera uma (foto)corrente. A dependência da fotocorrente com o comprimento de onda da luz incidente, potencial do eletrodo e composição da solução fornece informações sobre a natureza do fotoproceto, sua energia e sua cinética¹⁰⁷. Assim, estudos fotoeletroquímicos são freqüentemente realizados no intuito de se compreender melhor a natureza dos processos que ocorrem na interface eletrodo/solução. No entanto, como a produção de fotocorrente representa também uma forma de conversão de energia luminosa em energia elétrica e química, os processos fotoeletroquímicos também são investigados em função da potencialidade de suas aplicações.

Em dispositivos fotoeletroquímicos, um semicondutor é utilizado como coletor de luz¹⁰⁸. A absorção da luz resulta na fotoexcitação de elétrons para a banda de condução, acompanhada pela geração de buracos na banda de valência. Para que se obtenha a separação de cargas, é necessário a presença de um campo elétrico. Este é obtido através do contato do semicondutor com outro material que possua uma função de trabalho diferente (energia de ionização)¹⁰⁸. No caso de semicondutores inorgânicos cristalinos esses processos são descritos pelo Modelo de Bandas de Energia¹⁰⁹. No entanto, a descrição de sistemas formados por semicondutores poliméricos e moléculas é muito mais complexa devido à ausência de um retículo cristalino tridimensional, à diferentes interações intra e intermoleculares, ao desordenamento estrutural localizado, à presença de regiões amorfas e cristalinas e às impurezas químicas. Conseqüentemente, a estrutura de bandas de energia de semicondutores poliméricos é muito mais complexa em relação à dos semicondutores inorgânicos cristalinos ou amorfos. Apesar disso, na falta de um modelo mais adequado, a teoria do modelo de bandas pode fornecer ao menos, a compreensão qualitativa dos processos fundamentais que ocorrem quando materiais poliméricos e organo-moleculares são irradiados.

1.3.2 - Modelo de bandas

Na formação de uma ligação química, p. ex. H_2 , temos a interação entre um orbital 1s de um hidrogênio com outro orbital 1s de mesma energia de outro hidrogênio. Quando isto acontece temos a formação de dois orbitais moleculares: um em fase formando o orbital ligante com energia menor que a energia inicial do orbital atômico e outro fora de fase formando um orbital anti-ligante de energia maior que a energia do orbital molecular. Se estendermos este conceito para N átomos de hidrogênio, formando uma cadeia, para N orbitais atômicos teremos $N/2$ orbitais moleculares ligantes e $N/2$ orbitais moleculares anti-ligantes. No entanto, apesar do número de átomos e níveis aumentar proporcionalmente, o espaçamento entre os níveis inferior e superior aumenta, mas não na mesma proporção. Atinge-se, portanto, “um patamar” quando as cadeias são muito longas. A Figura 1.16 mostra a variação dos níveis quando o comprimento das cadeias aumenta. Extrapolando para longas cadeias cristalinas, podemos ter uma quantidade muito grande de níveis com um intervalo de energia comparativamente muito pequeno.

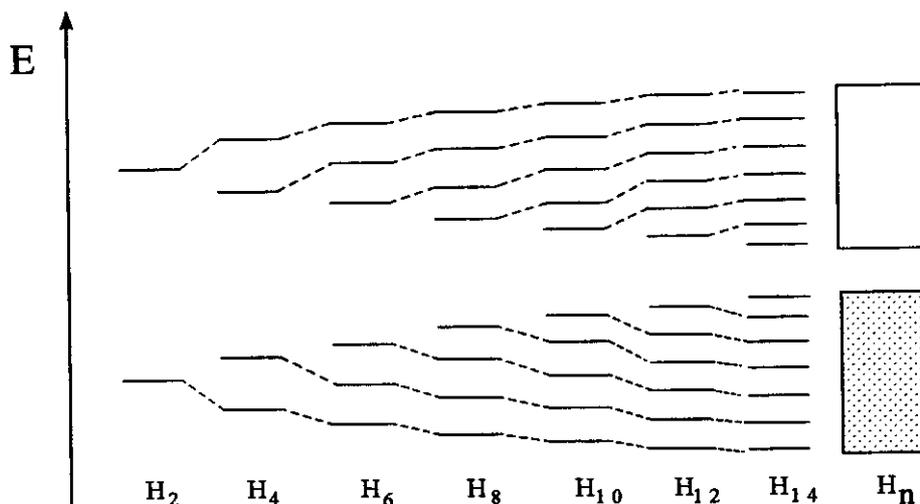


Figura 1.16. Energia dos orbitais para uma cadeia de N átomos de hidrogênio.

Esta separação é de fato tão pequena que podemos pensar neste conjunto de níveis como um intervalo contínuo de energia, conhecido como “**banda de energia**”. Para sólidos contínuos, quanto maior o *overlap*, maior a extensão das energias ou comprimento das bandas¹¹⁰.

A banda ocupada de mais alta energia recebe o nome de **banda de valência** (BV) e a banda desocupada de mais baixa energia recebe o nome de **banda de condução** (BC). Cada banda tem um limite superior e inferior definido, denominado “*borda da banda*” (*band edges*)¹⁰⁹. Com relação à condutividade, o maior interesse está relacionado justamente com as bandas de valência (BV) e de condução (BC). Quando, em um sólido, essas duas bandas estão separadas por um intervalo livre de níveis de energia, o *band-gap* (E_g), esse sólido é considerado um **semicondutor** ou um **isolante** dependendo da energia do *band-gap*. Por outro lado, se as bandas de valência e condução se sobrepõem, o sólido é um **metal** (Figura 1.17). Uma segunda situação que resulta em propriedades metálicas ocorre quando uma banda de energia está parcialmente preenchida com elétrons. A justaposição de níveis de energia ocupados e vazios, isto é, a ausência de *band-gap*, é a condição para condutividade elétrica de metais.

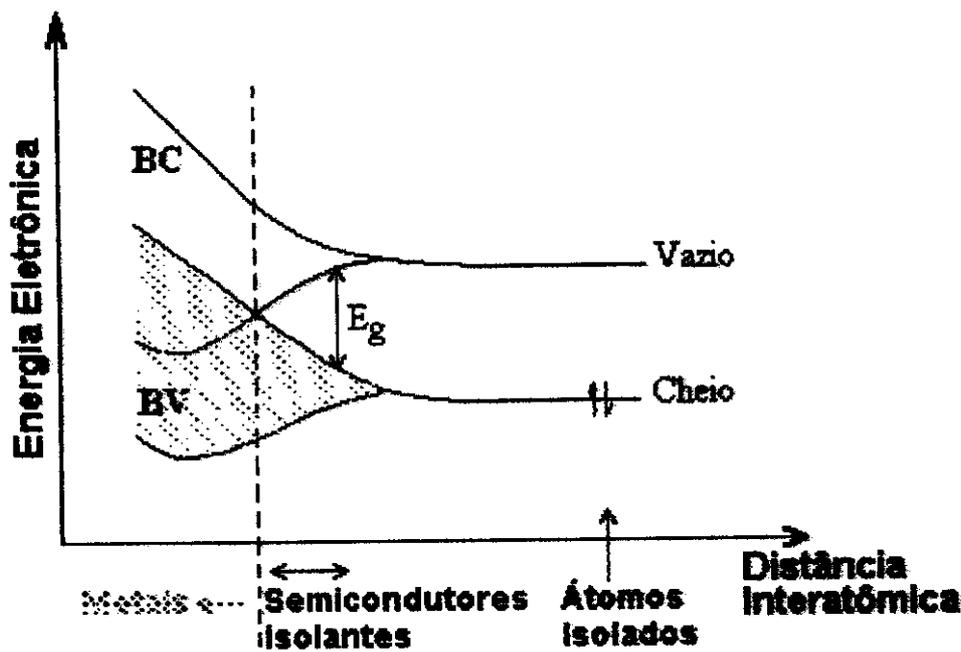


Figura 1.17. Disposição das bandas de energia em: metais, semicondutores, isolantes e átomos isolados¹⁰⁷.

1.3.3 – Geração de portadores de carga

Para que os elétrons se movam em um sólido (princípio da condutividade elétrica), eles devem ser capazes de ocupar um nível de energia parcialmente vazio dentro de uma banda de energia. A remoção de um elétron (e^-) da banda de valência cria uma lacuna positivamente carregada, denominada “buraco” (h^+). O buraco pode ser considerado como uma entidade móvel, pois a aniquilação de um buraco por um elétron vizinho move efetivamente, o buraco para outra posição no espaço. Portanto, a corrente elétrica pode ser transportada tanto por elétrons na banda de condução quanto por buracos na banda de valência ou, por ambos os portadores de carga¹¹¹.

Portadores de carga móveis (elétrons ou buracos), podem ser gerados por três mecanismos diferentes: excitação térmica, fotoexcitação e dopagem. Se a energia do *band-gap* for suficientemente pequena, a excitação térmica pode promover um elétron da banda de valência para a banda de condução (Figura 1.18a). Ambos, elétron e buraco correspondente, são móveis. Como a energia térmica média à temperatura ambiente é $0,026 \text{ eV}$ ($= kT$), este mecanismo é importante somente para semicondutores com *band-gaps* muito estreitos ($E_g < 0,5 \text{ eV}$).

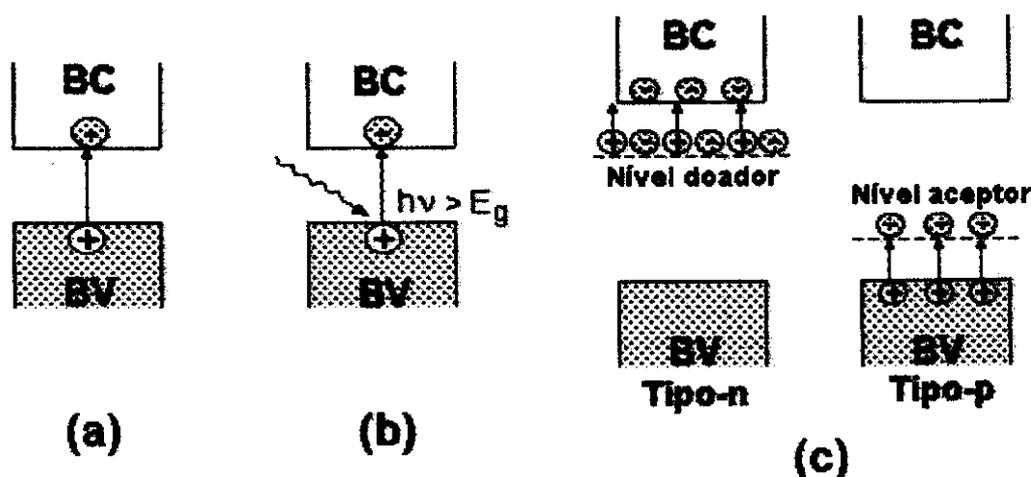


Figura 1.18. Mecanismos de geração de portadores de cargas: (a) geração térmica, (b) fotoexcitação e (c) dopagem tipo-n e dopagem tipo-p¹¹.

De uma maneira similar, um elétron pode ser promovido da banda de valência para a banda de condução através da absorção de um fóton de luz (Figura 1.18b). A condição necessária é que a energia do fóton exceda a energia do *band-gap* ($h\nu > E_g$). Definindo λ_{bg} de acordo com a Equação 1.1, comprimentos de onda maiores do que λ_{bg} não serão absorvidos pelo semicondutor, ou seja, o semicondutor é transparente a esses comprimentos de onda. Com comprimentos de onda menores do que λ_{bg} , os fótons são absorvidos dentro de uma curta distância, na superfície do semicondutor. O semicondutor exibe, então, uma resposta limiar (*threshold*) à luz.

$$\lambda_{bg} \text{ (nm)} = 1240 / E_g \text{ (eV)} \quad (1.1)$$

O terceiro mecanismo de geração de portadores de carga móveis é a dopagem. Dopagem consiste no processo de introdução de novos níveis de energia dentro do *band-gap* (Figura 1.18c). Os semicondutores extrínsecos são geralmente denominados do tipo-n ou -p para indicar o portador de carga dominante, ou seja, majoritário. Como já descrito, na dopagem dos PICs, as impurezas não são introduzidas nas cadeias mas, nas suas vizinhanças. A interação impureza-cadeia gera uma deformação local, criando níveis de energia no interior do *band-gap* (polarons e bipolarons). Assim, pode-se dizer que a diferença fundamental entre polímeros condutores e semicondutores clássicos está na grande facilidade de deformação das cadeias poliméricas, em relação às redes cristalinas tridimensionais dos semicondutores inorgânicos.

1.3.4 – Interface semicondutor-eletrólito

O conceito do nível ou energia de Fermi é importante em fotoeletroquímica, pois, variações no potencial do eletrodo correspondem à variações na posição do nível de Fermi em relação a uma referência¹⁰⁷. O nível de Fermi é a energia (E_F) na qual a probabilidade de um nível de energia estar ocupado é $1/2$. Em semicondutores o nível de Fermi fica localizado no *band-gap* variando de posição dependendo da dopagem.

Quando um semicondutor é colocado em contato com uma solução eletrolítica contendo um par redox O/R, em um sistema em circuito fechado, gera-se uma interface entre ambos. O equilíbrio eletrostático é atingido através da transferência de cargas entre as fases. Na situação de equilíbrio, o nível de Fermi do semicondutor se nivela com o potencial redox da solução (Figura 1.19).

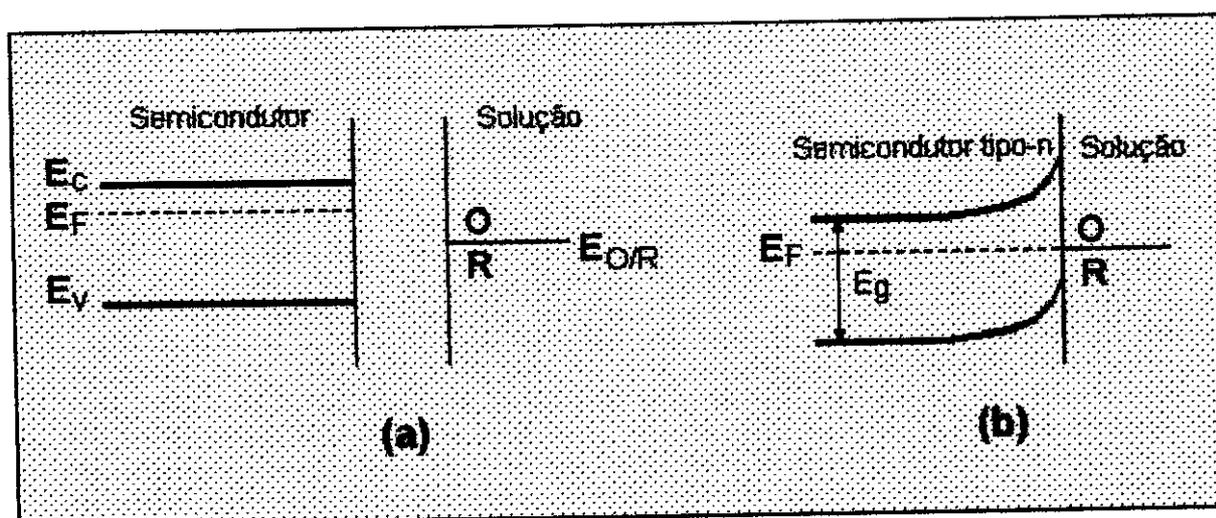


Figura 1.19. Representação da formação de uma junção entre um semicondutor do tipo-n e um eletrólito contendo o par redox O/R: (a) antes do contato e (b) em equilíbrio eletrostático após o contato.

No caso ilustrado na Figura 1.19, onde o nível de Fermi do semicondutor está localizado acima do potencial redox da solução, os elétrons fluem do semicondutor (que torna-se positivamente carregado) para a solução (que torna-se negativamente carregada). Assim, forma-se uma camada de depleção no semicondutor, ou seja, uma camada com excesso de carga positiva. O excesso de cargas no semicondutor não permanece na sua superfície, como aconteceria em um metal mas, é distribuído na região de carga espacial. De maneira análoga, na

solução a carga de compensação (-) se distribui formando a dupla camada elétrica¹¹².

A camada de depleção e o campo elétrico que se origina na região de carga espacial são representados pelo entortamento das bandas do semicondutor próximo à interface. As bandas são entortadas para cima quando a carga no semicondutor é positiva em relação à solução. Nesse caso, o excesso de elétrons na região de carga espacial se desloca para o interior (*bulk*) do semicondutor na direção consistente com o campo elétrico existente. O excesso de buracos na região de carga espacial se desloca na direção da interface.

1.3.5 – O efeito fotoeletroquímico

Quando a interface semicondutor/eletrólito é irradiada com luz com energia maior que a energia do *band-gap* do semicondutor, os fótons são absorvidos e pares elétron-buraco são criados, o que implica num ganho de energia livre pelo sistema. A concentração de portadores majoritários praticamente não se altera sob iluminação mas, a concentração dos portadores minoritários varia significativamente¹¹³.

Uma certa fração dos pares elétron-buraco, principalmente os que se formam próximos à região de carga espacial, se recombinam resultando na evolução de calor¹⁰⁷. Contudo, em condições de formação de uma zona de depleção, o campo elétrico presente na região de carga espacial promove a separação do par elétron-buraco. Isto produz um fluxo de portadores minoritários (G) em direção à superfície do semicondutor e um contra-fluxo de portadores majoritários em direção ao *bulk* do semicondutor. Os portadores minoritários são capturados pelo par redox, que os transporta ao contra-eletrodo através de processos difusionais. O número de fótons absorvidos pelo semicondutor vai depender do seu coeficiente de extinção. O fotoefeito se reflete, em condições potencioestáticas na passagem de corrente elétrica (fotocorrente) pelo circuito.

No caso de um semicondutor do tipo-p, os elétrons são transferidos para a superfície num potencial equivalente à margem da banda de condução, provocando a redução de O para R na solução enquanto que, os buracos se movem para o *bulk* do semicondutor. Portanto, a irradiação de um semicondutor do tipo-p provoca foto-reduções e o aparecimento de uma fotocorrente catódica, como ilustrado na Figura 1.20.

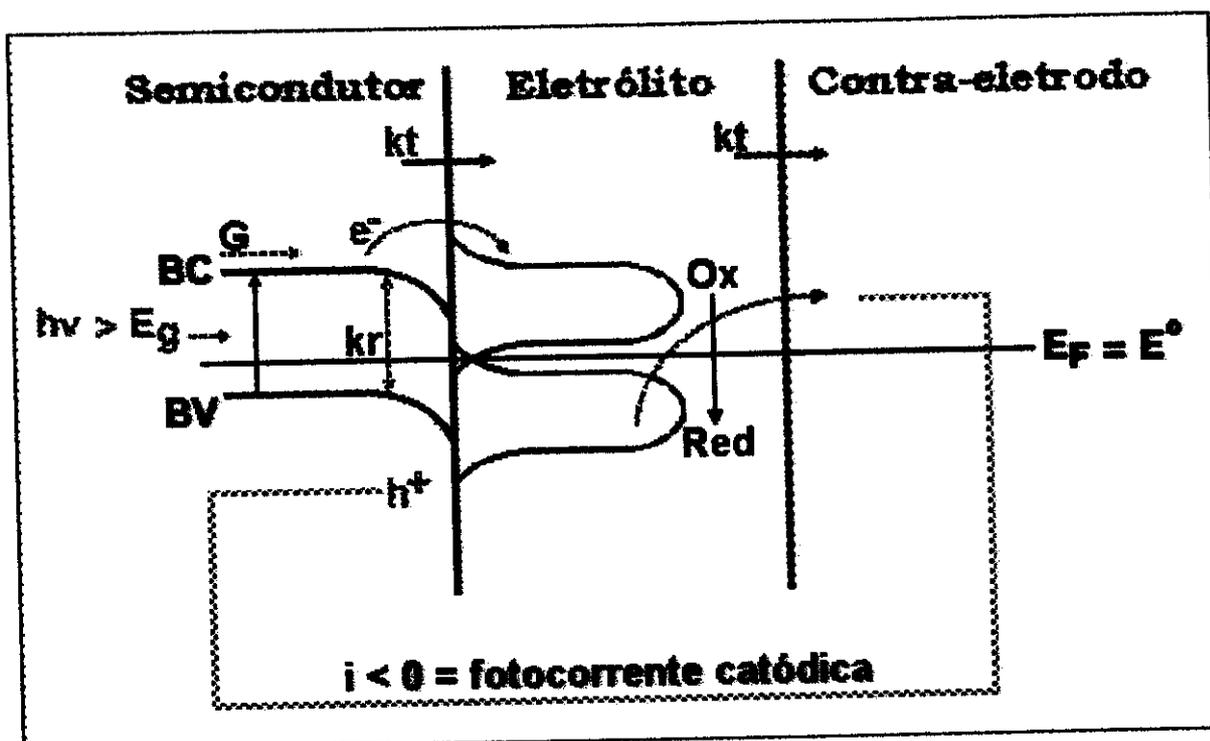


Figura 1.20. Diagrama mostrando o processo de geração de fotocorrente em um semicondutor do tipo-p, em contato com uma solução contendo um par redox e irradiação com luz de energia maior que a energia do band-gap. G representa o fluxo de elétrons, kt a velocidade de transferência de cargas e kr a velocidade de recombinação do par elétron-buraco.

No escuro, quando o potencial aplicado no eletrodo é mais positivo, não se observa nenhum fluxo de corrente uma vez que a concentração de buracos é pequena e, portanto, insuficiente para oxidar o par redox na solução. A fotocorrente anódica aparece em potenciais mais positivos do que o potencial de banda plana, E_{bp} , onde a separação do par elétron-buraco pode ocorrer.

O comportamento de um semicondutor do tipo-n em contato com uma solução contendo par redox com potencial localizado na região do *band-gap*, é análogo ao de um semicondutor do tipo-p. Nesse caso, o campo elétrico presente na região de carga espacial, faz com que os buracos se movam em direção à superfície e os elétrons ao *bulk* do material. Assim, sob irradiação, um semicondutor do tipo-n provoca a foto-oxidação do par redox e origina uma fotocorrente anódica.

1.4 - OBJETIVOS

A preparação de polianilina tanto por via eletroquímica quanto química leva à obtenção de cadeias ramificadas e com muitas imperfeições. O objetivo principal desta tese foi obter a polianilina na forma condutora (sal esmeraldina), no interior das lamelas de um hospedeiro lamelar (2-carboxietilfosfonato de estanho IV) de uma maneira mais organizada, e realizar sua caracterização. O hospedeiro comporta-se como um trocador catiônico, apresentando hidrogênios ácidos no interior da lamela que permitem a troca iônica com metais de transição. Neste trabalho os hidrogênios ácidos foram trocados por ferro III, que serviu de oxidante na síntese da polianilina.

Os processos fotoeletroquímicos são muito sensíveis às variações na velocidade do transporte de massa e transferência de carga e o forte caráter anisotrópico do compósito altera de maneira significativa a velocidade destes processos. Baseado nisto, resolvemos investigar o potencial do compósito obtido como um material fotoativo. Com este intuito estudamos com mais detalhes a resposta fotoeletroquímica do compósito SnP-C/ Fe/ PANi submetido à irradiação com luz policromática.

Capítulo 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

2.1.1 - Reagentes

A anilina (Vetec, PA) utilizada foi previamente destilada sob pressão reduzida. O tetracloreto de estanho (SnCl_4 - Aldrich, PA) foi lacrado em pequenas ampolas, em quantidades pré determinadas, por tratar-se de um reagente altamente hidrolizável. Ácido 2-carboxietilfosfônico (Aldrich), perclorato de lítio (LiClO_4 - Merck), ácido perclórico (HClO_4 - Merck) ácido nítrico 3,0 M (Merck), água deionizada, cloreto de ferro III anidro (FeCl_3 - Merck) e ácido clorídrico 1,0 M (Merck) foram utilizados sem purificação prévia.

2.1.2 - Síntese do 2-carboxietilfosfonato de estanho IV (SnP-C)

A síntese do hospedeiro foi feita em um balão volumétrico contendo 6,64 g ($4,31 \times 10^{-2}$ mol) de ácido 2-carboxietilfosfônico ($\text{HOOC-CH}_2\text{CH}_2\text{-PO}_3\text{H}_2$) (Aldrich Chemical Company) e 40 ml de HNO_3 3,0 M. Esta solução foi aquecida e 2 mL (4,5 g; $1,71 \times 10^{-2}$ mol) de SnCl_4 , previamente selado em uma ampola, foram adicionados. O sistema foi mantido em refluxo e, após aproximadamente 1 h ocorreu a formação de um gel. Ao sistema foi adicionado mais 30 mL de HNO_3 3,0 M, o suficiente para dissolver o gel formado, permanecendo o sistema em refluxo por 24 h. A Figura 2.1 ilustra o sistema montado.

O material formado foi retirado do balão e isolado por centrifugação. O gel formado foi lavado e centrifugado sucessivas vezes, com água deionizada, até que o pH da água de lavagem ficasse constante, entre 5,5 e 6,0. O material obtido foi colocado em uma placa de Petri e seco à temperatura controlada de aproximadamente 35 °C. Foi obtido um sólido branco, de aparência vítrea. Através da trituração deste sólido em um almofariz de ágata, obtivemos um pó branco de aparência opaca.

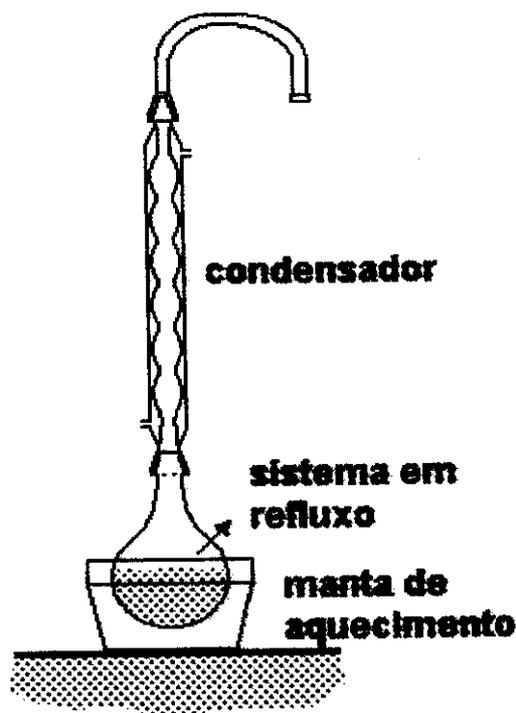


Figura 2.1. Sistema de refluxo montado para síntese do hospedeiro.

2.1.3 - Intercalação de Fe^{3+} por troca iônica - 1,0 e 5,0 mEq

Concentrações diferentes de ferro III (1,0 e 5,0 mEq) foram intercaladas na matriz hospedeira, por troca iônica. A intercalação foi feita através do refluxo de uma solução aquosa contendo 1,0 g do hospedeiro e 0,0553 g (1,0 mEq) ou 0,2765 g (5,0 mEq) de FeCl_3 por 24 h (o sistema utilizado foi o mesmo da Figura 2.1). O produto da troca iônica (SnP-C/Fe) foi lavado e centrifugado várias vezes com água deionizada e seco à temperatura ambiente ($T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$). Em ambas as trocas, um pó marron foi obtido, porém, com tonalidades diferentes. Para a troca com 1,0 mEq de ferro, um pó marron de tonalidade mais clara e com 5,0 mEq, um pó marron de intensidade mais escura. A concentração de ferro determina a coloração final do material, que possui o limite de 5,0 mEq de ferro III intercalado.

2.1.4 - Intercalação de PANi - (síntese química)

A intercalação da PANi foi realizada em dois hospedeiros contendo concentrações e temperaturas diferentes.

i. Hospedeiro com 1,0 mEq de Fe^{3+} (T ambiente)

Inicialmente, foi preparado uma solução contendo anilina 0,5 M em HCl 1,0 M e o hospedeiro. A quantidade de hospedeiro adicionada, sob agitação, respeitou a proporção anilina/oxidante 1:1, reportada⁹ como ideal na síntese química. Uma mudança na coloração do sistema, de marron para verde, após 2 h de agitação, indicou que a polimerização estava ocorrendo. A reação foi mantida sob agitação por 72 h, para garantir um máximo de PANi formada. O composto formado foi separado por centrifugação, lavado sucessivas vezes com água deionizada e seco à temperatura ambiente. Um pó verde claro foi obtido, indicando a formação de PANi na forma condutora sal esmeraldina.

ii. Hospedeiro com 5,0 mEq de Fe^{3+} (T ambiente)

O procedimento utilizado foi análogo ao descrito no item *i*, obedecendo as mesmas concentrações e proporções, inclusive realizados simultaneamente para permitir comparações posteriores. Um pó verde, de coloração mais intensa que a do item anterior (1,0 mEq) foi obtido, indicando uma concentração maior de PANi formada.

iii. Hospedeiro com 5,0 mEq de Fe^{3+} ($T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$)

O procedimento utilizado foi análogo aos itens anteriores (i e ii), no entanto, a reação foi mantida sob temperatura de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. A cinética de intercalação tornou-se mais lenta, devido à dificuldade de difusão da anilina entre as lamelas. Consequentemente, foi necessário um tempo mais prolongado de síntese (uma semana). Um pó verde, de mesma tonalidade do item ii, foi obtido.

2.1.5 - Preparação de filmes

Todos os filmes foram preparados adicionando uma suspensão do composto sobre o substrato (platina ou ITO – vidro recoberto com uma fina camada condutora de óxido de índio dopado com estanho) e posterior evaporação do solvente. Foram testados vários solventes, de polaridades diferentes (água, etanol, tetracloreto de carbono, clorofórmio, acetona e éter) a fim de encontrarmos o solvente ideal. Os filmes obtidos utilizando água como solvente foram os que apresentaram melhor homogeneidade e adesão sobre o substrato e, portanto, este foi o solvente utilizado em todos os experimentos.

Utilizando uma pipeta graduada, adicionamos volumes conhecidos de uma suspensão do composto em água, evaporamos o solvente em uma placa de Petri e obtivemos filmes finos do composto. Variando o volume adicionado pudemos variar à espessura dos filmes. A determinação destas espessuras está descrita no próximo item. A Figura 2.2 ilustra o método utilizado na preparação dos filmes.

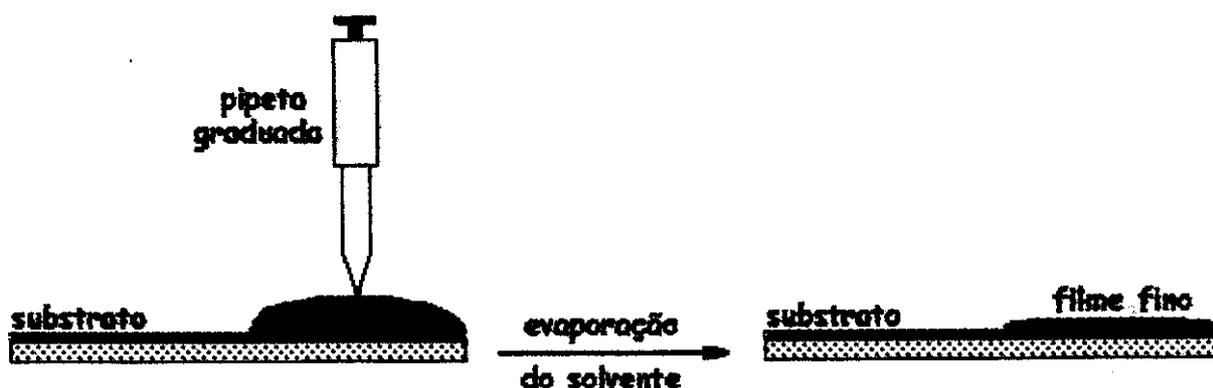


Figura 2.2. Método utilizado na preparação dos filmes finos do composto, sobre um substrato (ITO ou platina). A evaporação do solvente foi feita em uma placa de Petri. O substrato com o filme foi utilizado como eletrodo de trabalho.

2.1.6 - Determinação da espessura dos filmes

A espessura de cada filme foi determinada por um aparelho rugosímetro da marca Alpha-Step. Um sulco em cada filme foi feito para servir como referência. A medida consistiu na varredura linear da região filme-substrato-filme, por uma fina agulha, ajustada para percorrer a distância de 0,5 cm. O sistema é acoplado a um registrador X-Y que permite a determinação de um "poço", que corresponde à espessura do filme, conforme ilustra a Figura 2.3. Para cada filme, foram feitas várias varreduras paralelas e o valor da espessura corresponde ao valor médio determinado.

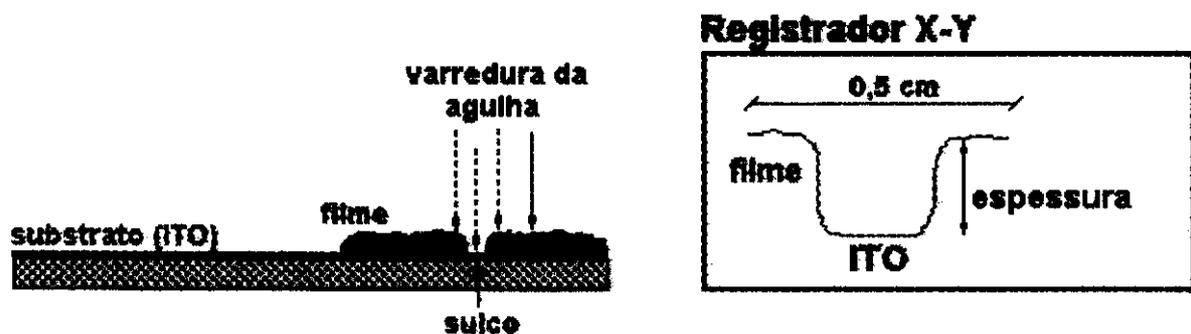


Figura 2.3. Determinação da espessura dos filmes através do rugosímetro.

2.2 - CARACTERIZAÇÃO (MÉTODOS FÍSICOS)

Para os estudos de Voltametria Cíclica, Cronoamperometria, Vis-IVP e Fotoeletroquímica, filmes finos do composto foram utilizados sobre um substrato (ITO ou Pt), e usados como eletrodo de trabalho, com espessura da ordem de 10 μm e área de 1,0 cm^2 (nos experimentos de espectroscopia, a área utilizada foi de 3,0 cm^2 , para garantir que o feixe de luz incidisse sobre o composto). Nos outros experimentos, o composto foi utilizado na forma de pó.

2.2.1 - Difractometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos através do aparelho Shimadzu XD-3A, composto de um goniômetro modelo VG-108R e um tubo gerador de raios-X modelo A-40 Cu. A radiação utilizada foi $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), filtrada por um filtro

de Ni, utilizando voltagem de 35 kV, corrente de 25 mA e velocidade de varredura de $4^{\circ}.\text{min}^{-1}$ em 2θ entre 50 e 4 graus. Silício metálico foi utilizado como padrão de calibração de 2θ . As amostras foram analisadas, na forma de pó, autosuportadas em porta-amostras de vidro.

2.2.2 - Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um aparelho Perkin-Elmer 1600 FTIR, com transformada de Fourier, na região de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr, prensadas com uma pressão de 4 t, contendo 1 % do compósito, em massa. Os espectros foram obtidos após 16 acumulações.

2.2.3 - Condutividade

As medidas de condutividade volumétrica do hospedeiro (SnP-C), hospedeiro intercalado com ferro (SnP-C/Fe) e do compósito (SnP-C/Fe/PAni) foram realizadas através da técnica “quatro pontas” no aparelho Alessi Industries, com distância de 0,159 cm entre as pontas, acoplado a um sistema Keithley 236. As amostras foram prensadas na forma de pastilhas de aproximadamente 1mm de espessura por 12 mm de diâmetro, durante 1 min com pressão de 4 t.

2.2.4 - Análise termogravimétrica (TGA)

Os termogramas foram obtidos em um aparelho de análises térmicas Shimadzu modelo TGA-50. A faixa de temperatura utilizada foi de 20 a 1000°C com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Obtivemos termogramas tanto sob fluxo de argônio quanto de ar sintético a $60\text{ ml}.\text{min}^{-1}$. As amostras foram utilizadas na forma de pó, conforme obtidas na síntese.

2.2.5 - Análise elementar

A análise elementar CHN foi feita em um aparelho Perkin Elmer 2400.

2.2.6 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura, marca Jeol, modelo JSM T-300 operando em 20 kV. As amostras, na forma de pó, foram dispersas em uma fita dupla face sobre o porta amostras de latão. Uma fina camada de ouro foi depositada, por *sputtering*, em uma metalizadora Bal-Tec MED 020.

2.2.7 - Espectroscopia de absorção Vis-IVP

Os espectros de absorção na região do visível – infravermelho próximo foram obtidos no espectrofotômetro HP8452 A, no intervalo de 470 a 1100 nm. Obtivemos espectros do compósito em diferentes potenciais, conseqüentemente, diferentes estados de oxidação da PANi, através de uma varredura de potencial (-0,2 a 1,0 V), utilizando um potenciostato Omnimetra PG-05 acoplado ao sistema. Antes das medidas, foram feitos brancos para descontar a absorção do eletrólito e do ITO. A cela eletroquímica de acrílico foi montada conforme ilustra a Figura 2.4. Todos os experimentos eletroquímicos utilizaram esta montagem de cela, com pequenas variações dependendo do experimento, como por exemplo:

- Eletrodo de trabalho: substrato de platina ou ITO recoberto por um filme do compósito;
- Eletrodo de referência: ECS ou Ag|AgCl 3,0 M (Metler-Toledo);
- Contra eletrodo: placa de platina ou fio de platina dobrado retangularmente;
- Eletrólito: $\text{LiClO}_4/\text{HClO}_4$ ou $\text{LiClO}_4/\text{HClO}_4/\text{I}_2 + \text{I}^-$.

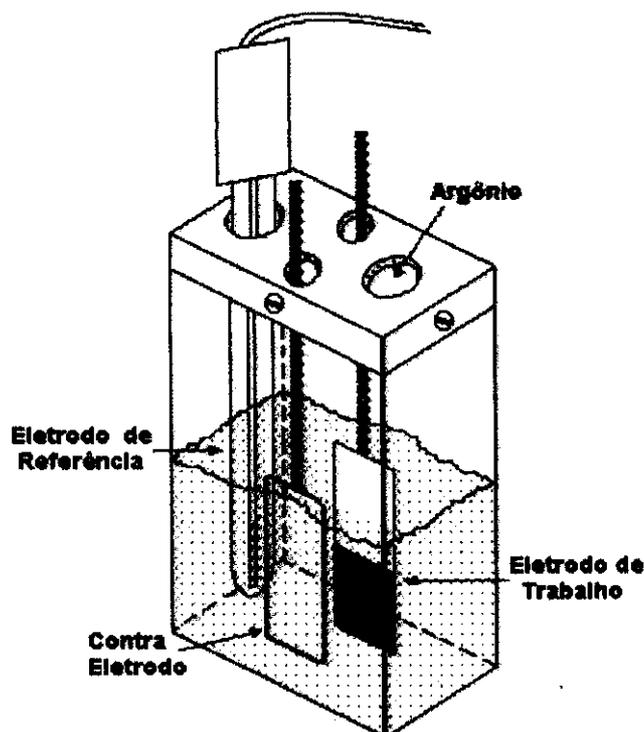


Figura 2.4. Cella eletroquímica de acrílico, com tampa de teflon de 4 orifícios, composta por: eletrodo de trabalho → filme fino do compósito sobre ITO; eletrodo de referência → ECS (Eletrodo de Calomelano Saturado); contra eletrodo → placa de platina; eletrólito → LiClO_4 0,1 M e HClO_4 0,1 M.

2.2.8 - Voltametria cíclica e cronoamperometria

Os voltamogramas e cronoamperogramas foram obtidos por intermédio de um Potenciostato/ Galvanostato Omnimetra PG-05, interfaceado a um microcomputador através de um sistema analógico/ digital. A célula eletroquímica foi montada conforme Figura 2.4, utilizando: ECS como eletrodo de referência, placa de platina como contra eletrodo, ITO ou placa de platina como substrato do eletrodo modificado usado como eletrodo de trabalho e $\text{LiClO}_4/\text{HClO}_4$ 0,1 M como eletrólito.

Voltametrias cíclicas foram registradas no intervalo de potencial entre $-0,3$ e $1,0$ V, com velocidade de varredura de 37 mV.s^{-1} . Verificamos o comportamento redox do hospedeiro intercalado com SnP-C/Fe/PAni através de voltametrias cíclicas no intervalo de potencial acima. Os valores de corrente registrados foram insignificantes quando comparados aos dos voltamogramas obtidos com o compósito, não interferindo, portanto, na resposta redox do polímero condutor intercalado.

2.2.9 - Fotoeletroquímica

Nos experimentos fotoeletroquímicos, utilizamos a mesma cela e eletrodos descritos na Figura 2.4. Voltametrias cíclicas foram registradas no escuro e sob iluminação, na faixa de potencial de $-0,2$ a $1,0$ V vs Ag|AgCl, numa velocidade de varredura de 5 mV.s⁻¹ a temperatura ambiente (≈ 25 °C). Utilizamos como eletrólito uma solução degaseada de HClO₄ / LiClO₄ $0,1$ M contendo o par redox I₂ $0,1$ mM / KI $1,0$ mM. As voltametrias só foram registradas após condicionar o filme com vários ciclos redox.

As medidas fotoeletroquímicas foram realizadas com irradiação policromática na região do UV-Visível utilizando-se uma lâmpada de Xenônio de 150 W (Oriel) e um filtro de água com lentes de quartzo. Os resultados foram obtidos através de um potenciostato (PAR 263), acoplado a um computador da linha PC por placa GPIB.

Os valores de fotocorrente que serão apresentados, correspondem a subtração das correntes da voltametria obtida sob irradiação, das correntes da voltametria no escuro, conhecido como **Voltametria Diferencial**¹¹⁴.

Também fazem parte deste trabalho, alguns experimentos de fotocronoamperometria, isto é, medidas da corrente em função do tempo após um transiente de luz. Através dessas medidas, também foi possível a determinação da fotocorrente em cada potencial investigado. Observamos a variação da corrente ocasionada pela irradiação do filme, num intervalo de tempo com o potencial constante. A diferença entre os valores da corrente estabilizada no escuro e sob irradiação, permitiu a determinação da fotocorrente correspondente ao potencial que foi mantido constante, conforme ilustra a Figura 2.5.

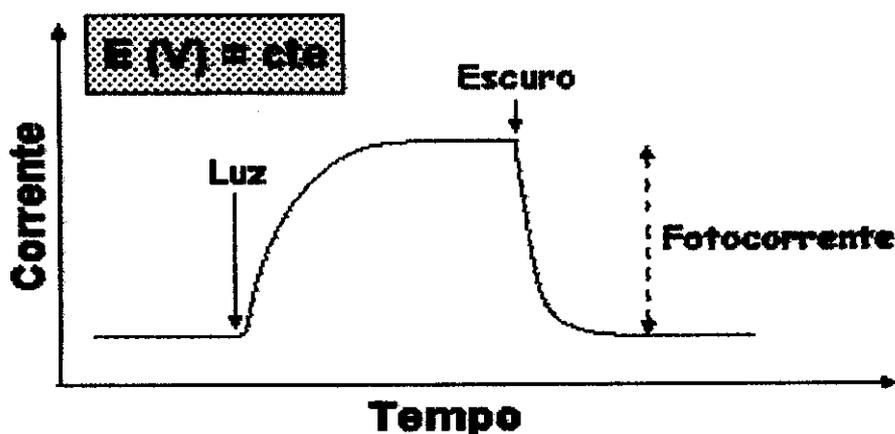


Figura 2.5. Determinação da fotocorrente através de medidas de fotocronoamperometria.

Toda caracterização fotoeletroquímica foi feita em um banco óptico, montado dentro de uma câmara escura para evitar qualquer influência da luz ambiente nos experimentos realizados no escuro, como ilustra a Figura 2.6.

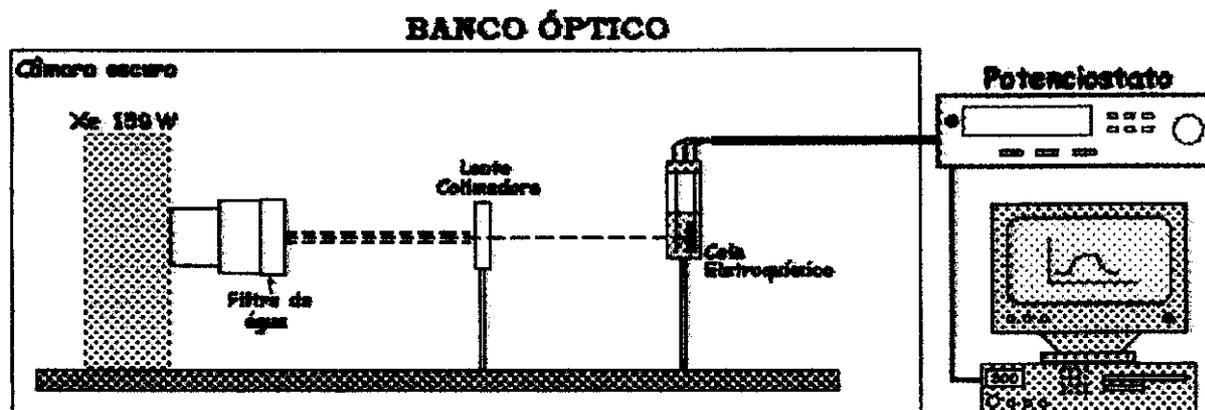


Figura 2.6. Ilustração do banco óptico utilizado nos experimentos de fotoeletroquímica, constituído por uma fonte de irradiação polícromática (lâmpada de xenônio), um filtro de água para minimizar os efeitos térmicos (irradiação infravermelho), uma lente colimadora e por uma cela eletroquímica acoplada a um potenciostato interfaceado a um microcomputador.

Investigamos o comportamento fotoeletroquímico do composto SnP-C/Fe/PAni variando:

- Substrato dos filmes: ITO e Pt;
- Espessura dos filmes: 0,5; 2,5; 7,0; 9,0 e 13,0 μm ;
- Direção de incidência da luz na cela eletroquímica: irradiação EE (eletrólito \rightarrow eletrodo) e irradiação SE (substrato \rightarrow eletrodo);
- Potencial aplicado: -0,5; 0,0; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 V vs Ag | AgCl.

Capítulo 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos materiais

Formação dos compósitos

Partindo de uma metodologia de síntese, já otimizada por Alves e Medeiros¹¹⁵, foi possível obter o hospedeiro SnP-C na forma de um pó branco, após secagem e trituração. A cristalinidade deste tipo de material é bastante dependente dos parâmetros de síntese, como a estequiometria entre P:Sn e o tempo de reação. As condições utilizadas neste trabalho, obedecem a estequiometria de 2,5 moles de fósforo para cada mol de estanho e tempo de reação de 24 h, onde o composto lamelar obtido apresenta maior cristalinidade. A concentração de ácido nítrico não é um fator determinante na cristalinidade do material obtido. A caracterização do hospedeiro, confirmou a formação de uma estrutura lamelar organizada. Medeiros e cols.¹¹⁵ estudaram a capacidade de troca iônica entre os hidrogênios ácidos do grupo carboxila, presente no interior das lamelas (Figura 1.15), e o metal de transição Cu^{+2} . Usando uma metodologia semelhante, fizemos a troca entre estes hidrogênios e o Fe^{3+} , um oxidante considerado apropriado na síntese química do sal

esmeraldina¹¹⁶. Duas concentrações diferentes de Fe^{3+} (1,0 mEq e 5,0 mEq) foram utilizadas para verificar a influência da concentração do oxidante na concentração final de PANi formada. A concentração de 5,0 mEq é a máxima quantidade de ferro que é possível trocar com o hospedeiro, limitando a proporção de PANi que pode ser obtida no compósito final. A síntese química da PANi em ambos os hospedeiros foram feitas simultaneamente, sob as mesmas condições para efeito de comparação. O compósito formado com o hospedeiro contendo 5,0 mEq de Fe^{3+} (SnP-C/Fe/PAni 5,0 mEq), apresentou uma coloração verde mais escura que o compósito formado com 1,0 mEq de Fe^{3+} (SnP-C/Fe/PAni 1,0 mEq), indicando a presença de uma concentração maior de PANi. Embora em quantidades diferentes, a cor verde dos produtos finais, demonstra que a PANi se forma como sal esmeraldina (forma condutora). Na Figura 3.1, podemos observar a mudança de coloração ocorrida nos hospedeiros, após a intercalação do ferro e posterior polimerização da anilina. Uma amostra do compósito, formada com 5,0 mEq de ferro, foi tratada com HF 48 % e NaOH 5,0 M. Este procedimento leva a dissolução do hospedeiro, permanecendo apenas a polianilina, que é estável a este tipo de ataque. Devido a concentração de PANi ser baixa no compósito (4 %), a quantidade do polímero obtida no final é muito pequena, dificultando uma caracterização

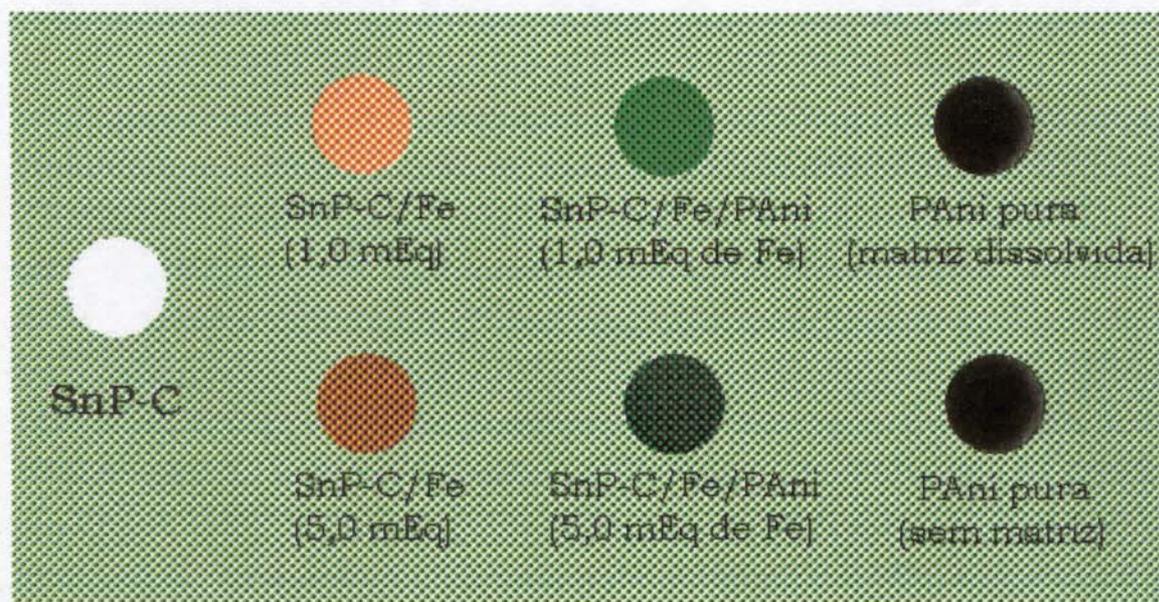


Figura 3.1. Foto ilustrando a variação cromática do hospedeiro (SnP-C) ao ser intercalado com ferro III, em concentrações diferentes (SnP-C/Fe 1,0 e 5,0 mEq), e posterior formação do compósito (SnP-C/Fe/PAni). Temos também, para efeito de comparação, amostras da PANi pura obtida pela dissolução do hospedeiro em HF e NaOH 5,0 M e sintetizada na ausência do hospedeiro.

melhor da PANi pura, formada no hospedeiro. Realizamos a síntese da PANi sem a presença do hospedeiro para efeito de comparação, tanto da cor quanto das propriedades. As amostras foram obtidas prensando o pó em um pastilhador com pressão de 3 t.

As intercalações envolvem um estágio inicial de adsorção da espécie convidada no plano lamelar que, no caso da anilina em meio ácido é a espécie anilínio ($C_6H_5NH_3^+$). Na presença do Fe^{3+} , que atua como oxidante, ocorre a polimerização e conseqüente formação da PANi. O potencial de redução do ferro ($Fe^{3+} + 1 e^- \rightarrow Fe^{2+}$, $\Delta E = 0,77 \text{ V/ENH}^{96}$), é suficiente, portanto, para provocar a oxidação da anilina, e a formação do dímero. Como o potencial de oxidação do dímero é menor que da anilina, o processo de crescimento da cadeia é favorável, ou seja, trata-se de um processo autocatalítico¹¹⁷.

Análise elementar

A análise elementar de CHN foi feita para determinar a concentração de PANi formada. Na Tabela 3.1 temos os valores das porcentagens de cada elemento, sendo que o valor apresentado é uma média de duas medidas.

Tabela 3.1. Valores da porcentagem em massa dos elementos C, H e N para os compósitos e a PANi pura.

Amostras	% N	% H	% C
SnP-C/ Fe/ PANi 1,0 mEq	0,16	2,41	14,60
SnP-C/ Fe/ PANi 5,0 mEq	0,49	2,27	14,96
PAni pura	12,25	4,91	62,88

A somatória das porcentagens para a PANi pura não totalizam 100 %, isto é, este esperado já que temos o polímero no estado dopado (sal esmeraldina), isto é, apresentando os contra ânions Cl^- , para compensar as cargas positivas da cadeia parcialmente oxidada. Assim, os resultados foram normalizados levando em consideração a porcentagem de contra ânions presentes tanto na PANi pura quanto nos compósitos. Os cálculos da porcentagem de PANi no compósito foram feitos considerando que o elemento N está presente somente na PANi.

Considerando a correção feita nos cálculos da porcentagem, os resultados confirmam a formação de aproximadamente 4 %, em massa, de PANi no hospedeiro

contendo 5,0 mEq de Fe^{3+} e aproximadamente 1,5 %, em massa, de PANi no hospedeiro contendo 1,0 mEq de Fe^{3+} . Portanto, quanto maior a concentração de oxidante, maior a concentração de PANi formada no interior das lamelas, indicando que a concentração de oxidante torna-se o fator limitante na concentração final de PANi intercalada.

Difratometria de raios-X

Resultados de difratometria de raios-X, permitiram verificar as alterações estruturais do hospedeiro depois da troca com Fe^{3+} e subsequente polimerização da anilina. Os materiais de Sn IV, obtidos pelo método de precipitação direta apresentaram difratogramas com picos largos e pouco definidos, indicando uma estrutura pouco ordenada, com os átomos deslocados de suas posições finais de equilíbrio. Esse comportamento é típico de materiais semicristalinos¹¹⁸. A melhor definição dos difratogramas de raios-X dos materiais lamelares orgânicos está no modo reflexão (0 0 n), presente na região de baixos valores de 2θ , e define a distância interlamelar. Nestes sistemas há indícios de que ocorra inicialmente uma definição do parâmetro "c" (perpendicular as lamelas - plano ab), devido ao tamanho do grupo orgânico, que tem necessidade de orientar-se entre as lamelas, define-se prioritariamente, a distância entre elas. Em sistemas em que a parte orgânica não necessita de acomodamento prioritário¹¹⁹⁻¹²⁰, os planos "ab" definem-se mais rapidamente.

Os resultados de difratometria de raios-X estão representados na Figura 3.2. O pico com melhor definição e intensidade, em valores mais baixos de 2θ , define a distância interlamelar "d", calculada através da Lei de Bragg ($d = n\lambda / 2\text{sen}\theta$, onde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ e $n = 1$). O valor de 2θ para o hospedeiro (SnP-C) é de 6,07, correspondendo a distância interlamelar de 14,56 Å. Tanto a troca iônica com 1,0 mEq ou 5,0 mEq de Fe^{3+} , deslocaram o pico referente à distância interlamelar para valores menores de 2θ , comprovando a entrada do Fe^{3+} no interior das lamelas. Para 1,0 mEq de Fe^{3+} , temos um aumento de 1,39 Å (14,56 → 15,95 Å Figura 3.2A), enquanto que para 5,0 mEq de Fe^{3+} , o aumento é de 3,11 Å (14,56 → 17,67 Å Figura 3.2B). Como esperado, quanto maior a concentração de ferro no interior das lamelas, mais deslocado o pico para regiões de 2θ menores, ou seja, maior a distância interlamelar. No entanto, duas situações diferentes foram verificadas quando realizamos a síntese da PANi nos dois hospedeiros: quando a síntese é feita

no hospedeiro contendo 1,0 mEq de Fe^{3+} , ocorre um novo deslocamento no pico referente a distância interlamelar, com aumento de 0,12 Å (15,95 → 16,07 Å), comprovando a formação da PANi no interior das lamelas. Por outro lado, na síntese da PANi com o hospedeiro contendo 5,0 mEq de Fe^{3+} , o deslocamento do pico é para valores maiores de 2θ , com diminuição na distância interlamelar de 0,74 Å (17,67 → 16,93 Å), mesmo assim, com distância interlamelar maior que o composto contendo 1,0 mEq de Fe^{3+} . Este resultado indica que o aumento na distância interlamelar, devido a troca com 5,0 mEq de Fe^{3+} , já é suficiente para acomodar as cadeias de PANi. Na verdade, ocorre um pequeno decréscimo, provavelmente devido a reorganização da estrutura lamelar pelas cadeias do polímero. Os valores de 2θ e da distância interlamelar (d) estão sumariados na Tabela 3.2.

Os resultados de difratometria de raios-X são um forte indício da formação das cadeias de PANi no interior das lamelas do hospedeiro. Além disso, experimentos monitorando a formação do polímero em função do tempo, indica que a velocidade de reação inicial é lenta mas aumenta rapidamente antes do término da síntese. Esta característica é consistente com o fenômeno de auto catálise ou auto aceleração observada na polimerização eletroquímica da anilina¹²¹. Foi postulado que, desde que a oxidação inicial da anilina é a etapa determinante na velocidade e o dímero e oligômeros sucessivos tenham potencial de oxidação menor do que a anilina, o aumento na velocidade de reação acontece pela incorporação do monômero anilina na espécie oligômera¹²². Na Figura 3.3 apresentamos um esquema dos compostos formados, onde as cadeias de PANi se encontram entre as lamelas do hospedeiro, causando uma abertura das lamelas sem destruir a estrutura. Devido a orientação das cadeias temos um forte caráter anisotrópico no composto na direção perpendicular ao plano das lamelas.

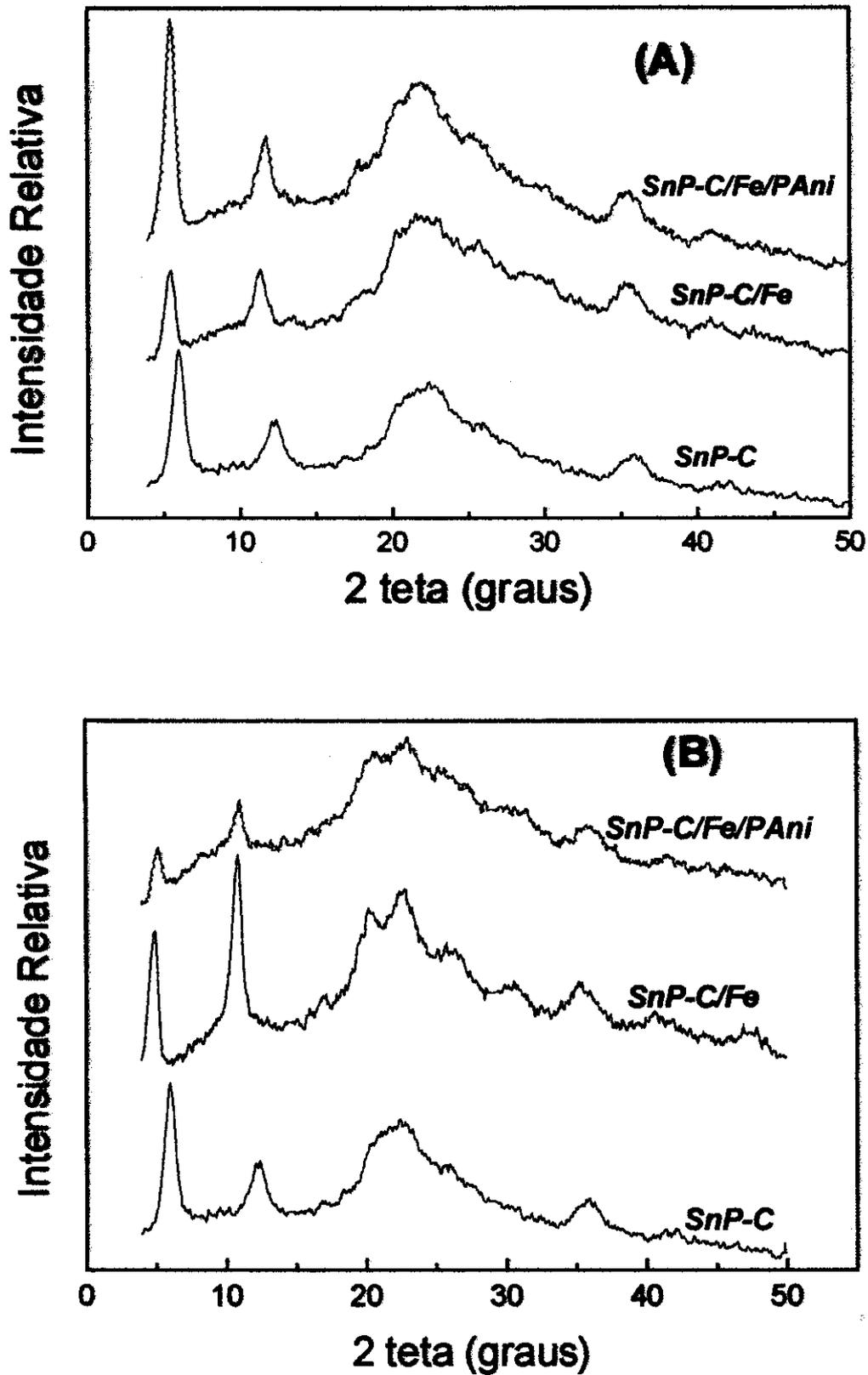


Figura 3.2. Difratomogramas de raios-X: (A) hospedeiro (SnP-C), hospedeiro com 1,0 mEq de Fe³⁺ (SnP-C/Fe) e compósito (SnP-C/Fe/PAni); (B) hospedeiro (SnP-C), hospedeiro com 5,0 mEq de Fe³⁺ (SnP-C/Fe) e compósito (SnP-C/Fe/PAni).

Tabela 3.2. Valores de 2θ e da distância interlamelar, calculada utilizando a Lei de Bragg, para as amostras SnP-C, SnP-C/Fe e SnP-C/Fe/PAni, contendo 1,0 e 5,0 mEq de ferro III.

Amostras	1,0 mEq		5,0 mEq	
	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)
SnP-C	6,07	14,56	6,07	14,56
SnP-C/Fe	5,62	15,95	4,68	17,69
SnP-C/Fe/PAni	5,40	16,07	4,77	16,93

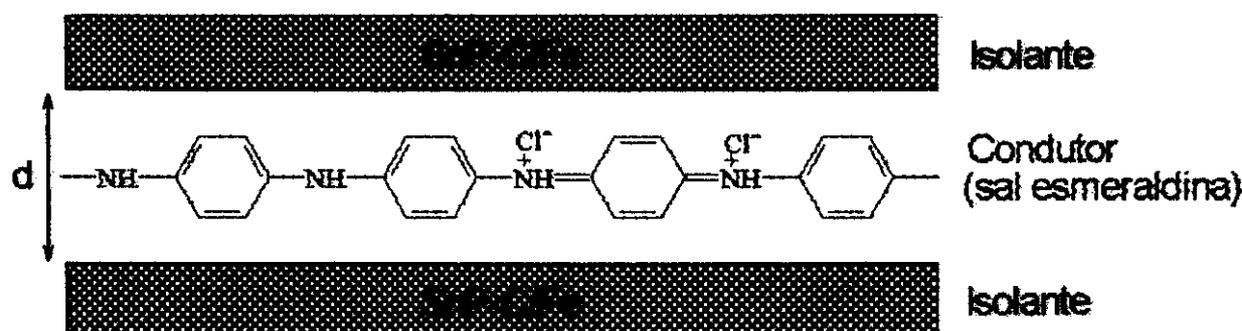


Figura 3.3. Esquema representando a formação da polianilina entre as cadeias do hospedeiro, com forte caráter anisotrópico.

FTIR

Os espectros na região do infravermelho, obtidos em pastilhas de KBr, para o hospedeiro e o compósito obtido pela polimerização química da anilina no hospedeiro SnP-C/Fe em meio ácido, estão representados na Figura 3.4. Apesar da porcentagem em massa de PAni (4 %) ser relativamente pequena, comparada com o hospedeiro, o espectro do compósito representa uma superposição entre os espectros dos componentes individuais. As principais diferenças começam a aparecer em comprimentos de onda abaixo de 2000 cm^{-1} , onde algumas bandas características, tanto da PAni quanto do hospedeiro, ocorrem em regiões diferentes

sendo possível, então, identificar a formação do composto. Como relatado na introdução, a estrutura da PANi pode apresentar-se em diferentes estados de oxidação, sendo possível, então, identificarmos através da intensidade destas bandas, o estado de oxidação predominante da PANi no composto. Uma longa absorção na região acima de 2000 cm^{-1} , característica nos polímeros condutores (absorção correspondente a excitação eletrônica dos portadores livres), mascara as bandas de estiramento NH na região de $3100 - 3500\text{ cm}^{-1}$. Na Tabela 3.3, constam as principais atribuições tentativas para o hospedeiro e a PANi.

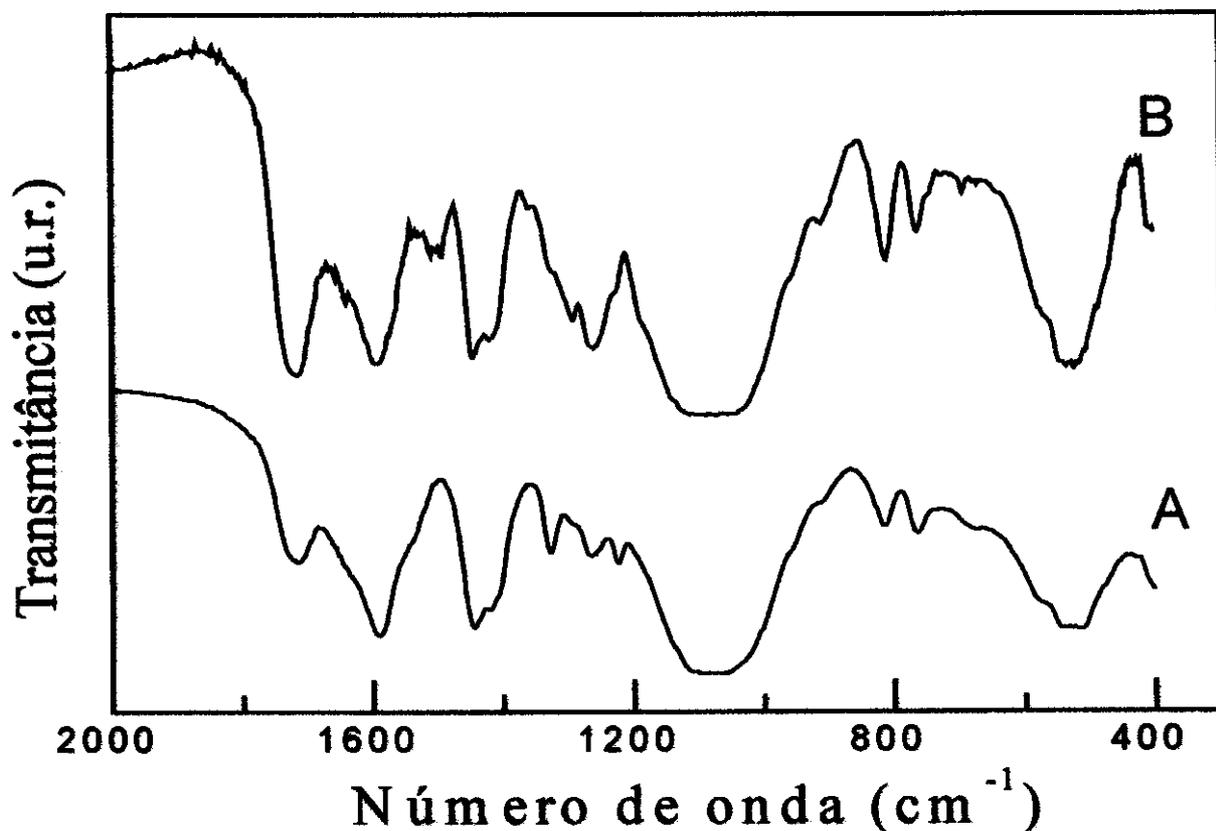


Figura 3.4. Espectros de FTIR, em pastilha de KBr, do hospedeiro (A) e do composto (B), obtidos após 16 acumulações.

Tabela 3.3. Atribuições tentativa para o hospedeiro e a polianilina (modos internos de vibração).

Hospedeiro	Atribuição Tentativa	Polianilina	Atribuição Tentativa
1716	ν C=O	1630	Anel aromático benzênico
1595	δ OH ₂ (H ₂ O)	1590	Anel aromático quinônico
1445	δ P-CH ₂	1510	ν C=N
1420		1495	ν C=C do anel benzênico
1325	δ CH	1290	ν CN + δ CH quinônico
1263	ν C-O + δ OH no plano		
1221	ν PO ₃		
1080			
820	ν P-C		
768			
520	δ PO ₃		

O aparecimento de um conjunto de bandas associadas ao grupo PO₃, entre 950-1100 cm⁻¹ e entre 500-600 cm⁻¹ e o desaparecimento de bandas relacionadas ao esqueleto [R-P(O)(OH)₂] referente ao ácido organofosfônico (modos vibracionais de estiramento P-OH e deformação P-OH e modo vibracional de estiramento P=O) presentes no ácido organofosfônico livre¹²³, indicam que na formação do material lamelar temos o rompimento das ligações PO-H do ácido organofosfônico e a formação do esqueleto P-O-Sn, de acordo com a estrutura sugerida na Figura 1.15.

Um estudo comparativo entre os três estados de oxidação da PANI (leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina) realizado por Quillard¹²⁴, permite determinar qual o estado de oxidação em que se encontra o polímero. Comparando a intensidade das bandas na região de 1500 cm⁻¹ (atribuída ao anel benzênico) e em 1600 cm⁻¹ (atribuída ao anel quinônico) podemos determinar o estado de oxidação. O espectro da base leucoesmeraldina (forma completamente reduzida, onde os anéis estão predominantemente na forma benzênica) apresenta uma banda intensa em 1500 cm⁻¹, enquanto que o espectro da base pernigranilina (forma completamente oxidada, onde os anéis encontram-se predominantemente na forma quinônica) apresenta uma banda intensa em 1600 cm⁻¹. Já o espectro da base

esmeraldina apresenta as duas bandas, comprovando um estado de oxidação intermediário, conforme ilustra a figura 3.5.

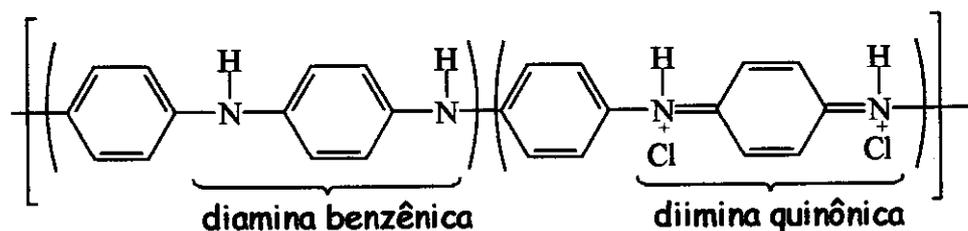


Figura 3.5. Estruturas da polianilina que permitem identificar os estados de oxidação da PAni.

No espectro do compósito (figura 3.4B) podemos notar claramente o aparecimento de uma banda não muito intensa na região de 1500 cm^{-1} devido ao anel benzênico, mas a banda em 1600 cm^{-1} atribuída ao anel quinônico, encontra-se na mesma região de bandas referentes ao hospedeiro, dificultando a comparação entre as intensidades I_{1600}/I_{1500} , que pode fornecer informações sobre o grau de oxidação do polímero dentro das lamelas.

A banda em 820 cm^{-1} , atribuída à vibrações C-H fora do plano dos anéis 1,4-dissubstituídos, e a banda em 690 cm^{-1} atribuída a correspondente vibração do anel benzênico monossubstituído, são de extrema importância neste estudo, pois podem confirmar a formação ordenada do polímero dentro das lamelas. Como a intensidade da banda em 820 cm^{-1} (para-substituído) é bem maior do que em 690 cm^{-1} (monossubstituído), podemos estabelecer por espectroscopia de absorção FTIR que o compósito formado consiste predominantemente de cadeias ordenadas para-substituídas e, ainda, que o polímero formado apresenta cadeias longas.

Pequenos deslocamentos entre as frequências infravermelho da PAni intercalada no hospedeiro, da PAni obtida na forma livre sugerem interação do polímero como o hospedeiro.

Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das amostras pôde ser verificada através de microscopia eletrônica de varredura, com aumento de 10^4 vezes, Figuras 3.6 e 3.7. Na Figura 3.6, a seqüência "a", "b", "d", ilustra as amostras: SnP-C, SnP-C/Fe 1,0 mEq e SnP-C/Fe/PAni com 1,0 mEq de Fe^{3+} , respectivamente. Não é possível observar

uma mudança significativa na morfologia das amostras com a intercalação do ferro e da PANi. Estes resultados concordam com os obtidos por DRX, confirmando a presença da PANi no interior das lamelas e não na superfície, pois isto teria alterado a morfologia do hospedeiro. A seqüência “a”, “c”, “e”, se refere às amostras: SnP-C, SnP-C/Fe 5,0 mEq e SnP-C/Fe/PAni com 5,0 mEq de Fe^{3+} , respectivamente. O mesmo comportamento foi observado, comprovando a intercalação da PANi no interior das lamelas. Resultados na literatura¹²⁵, descrevem mudanças morfológicas na PANi em função da temperatura de síntese. Baseado nestes dados, fizemos a síntese da PANi à $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, com objetivo de obter cadeias mais organizadas e de maior massa molar. A Figura 3.7f mostra a micrografia da amostra SnP-C/Fe/PAni com 5,0 mEq de Fe^{3+} obtida à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Não foi possível observarmos alterações morfológicas, nem mesmo na concentração de PANi intercalada (4 %), confirmando que o fator limitante na intercalação é a concentração de oxidante presente na matriz. A Figura 3.7g ilustra a PANi pura, sintetizada sem a presença do hospedeiro. Notamos que a morfologia da PANi pura é diferente da morfologia do compósito, pois a mesma encontra-se no interior das lamelas, não alterando a morfologia do hospedeiro.

Banerjee e Mandal¹²⁶ estudaram o desenvolvimento da morfologia de uma blenda PVC/PAni.HCl, de acordo com o aumento da concentração de PAni.HCl (0,35 → 2,34 % em massa). Eles observaram que para concentrações mais baixas, começa a aparecer uma fase dispersa isolada de PAni.HCl no PVC. Com o aumento da concentração de PAni, estes domínios começam a se interconectarem até que o limite de percolação é atingido. Neste caso, ocorre um brusco aumento na condutividade. O mesmo comportamento foi observado por Gospodinova e cols¹²⁷ para uma blenda de PAni/PVAL, onde um aumento de quatro ordens de grandeza na condutividade foi obtido quando o limite de percolação foi alcançado. Para o compósito estudado neste trabalho, a preservação da morfologia indica mais uma vez, que a formação do polímero se dá no interior das lamelas. Portanto, é de se esperar que a condutividade do compósito seja da mesma ordem de grandeza que o hospedeiro.

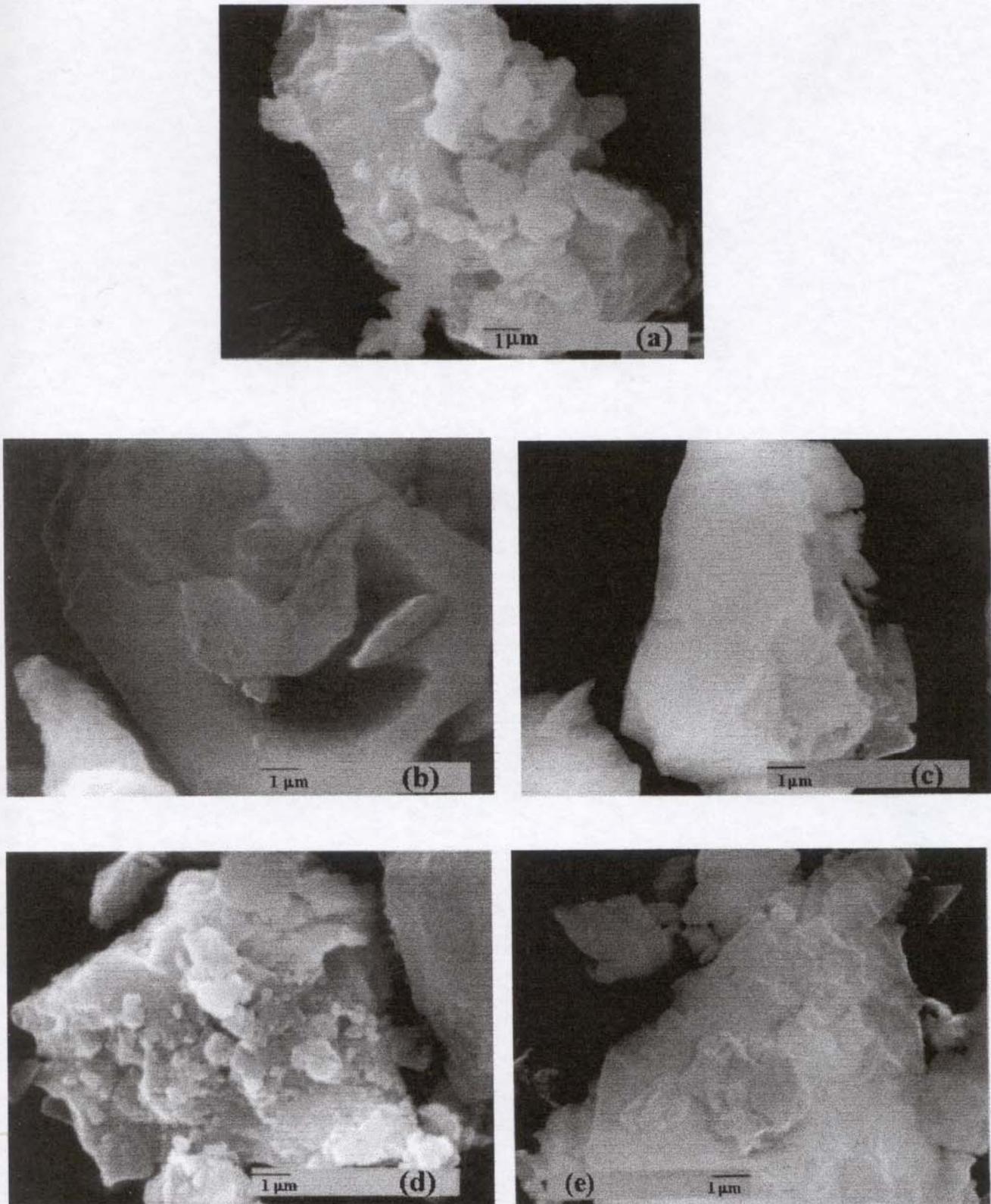


Figura 3.6. Micrografias eletrônicas de varredura com aumento de 10^4 vezes: (A) hospedeiro, (B) hospedeiro com 1,0 mEq de Fe^{3+} , (C) hospedeira com 5,0 mEq de Fe^{3+} , (D) compósito SnP-C/Fe/PAni obtido com 1,0 mEq de Fe^{3+} e (E) compósito SnP-C/Fe/PAni obtido com 5,0 mEq de Fe^{3+} .

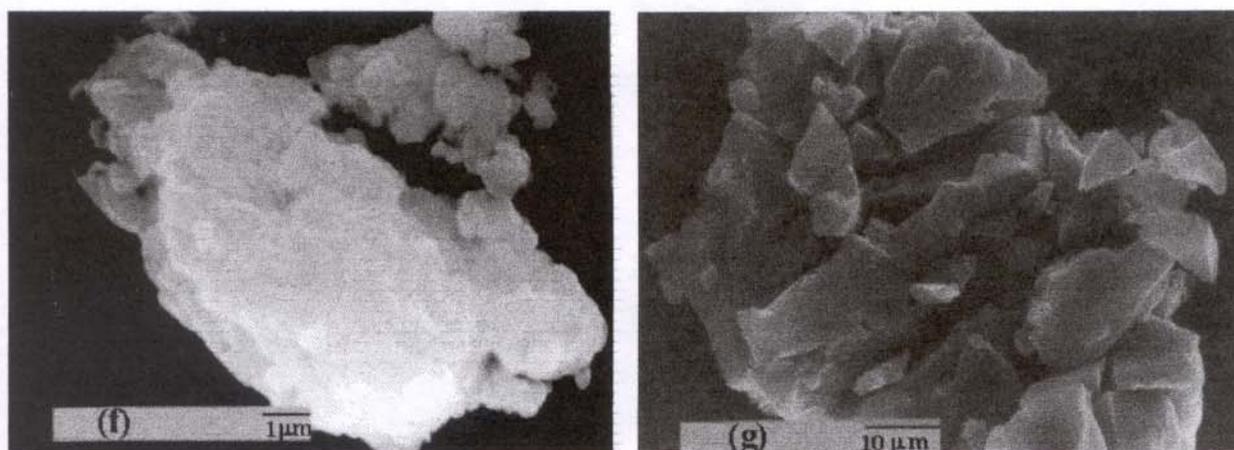


Figura 3.7. Microscopias eletrônicas de varredura, com aumento de 10^4 vezes: (f) compósito SnP-C/Fe/PAni obtido com 5,0 mEq de Fe^{3+} à $0^\circ C$ e (g) PAni pura sintetizada sem a presença do hospedeiro.

Condutividade

Ao contrário de todos os outros polímeros condutores, a condutividade da PAni depende de duas variáveis: grau de oxidação e grau de protonação das cadeias poliméricas. A adição de prótons resulta numa depopulação parcial do sistema π . Mac Diarmid¹²⁸ propôs que a forma sal esmeraldina mostra alta condutividade devido a conjugação π estendida na cadeia polimérica. Neste caso todos os átomos de nitrogênio, todas as ligações C-N e todos anéis C_6H_4 são idênticos. Cada átomo

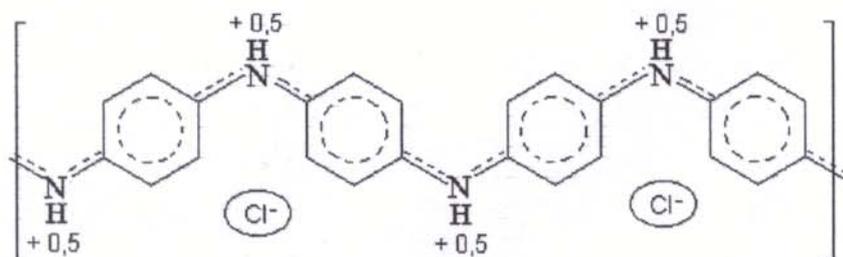


Figura 3.8. Estrutura ideal do sal esmeraldina, com deslocalização das cargas, que explica o fato desta estrutura apresentar os maiores valores de condutividade.

de nitrogênio possui uma carga + 0,5, e todos átomos de nitrogênio estão num estado intermediário entre uma ligação simples e dupla, e todos os anéis C₆H₄ estão em um estado intermediário entre benzênico e benzoquinônico. A estrutura idealizada está representada na Figura 3.8.

Medidas de condutividade foram feitas em 3 regiões diferentes da amostra, utilizando o método de quatro pontas. Os valores obtidos estão na Tabela 3.4. Os valores de condutividade foram calculados de acordo com a equação:

$$\sigma = I / V.C^{129},$$

onde,

σ = condutividade,

I = corrente aplicada,

V = tensão medida,

C = constante.

Tabela 3.4. Condutividade das amostras calculada pelo método quatro pontas.

Amostra	Condutividade (S.cm ⁻¹)
SnP-C	1,7 x 10 ⁻¹¹
SnP-C/Fe 1,0 mEq	2,5 x 10 ⁻¹⁰
SnP-C/Fe 5,0 mEq	2,0 x 10 ⁻¹⁰
SnP-C/Fe/PAni 1,0 mEq	1,5 x 10 ⁻¹⁰
SnP-C/Fe/PAni 5,0 mEq	2,0 x 10 ⁻¹⁰
PAni pura	1,3 x 10 ⁻³
PAni pura (HF 48 % e NaOH 5,0 M)	2,2 x 10 ⁻⁴

O valor da constante C depende da geometria da amostra (C = 4,0 - amostra circular¹²⁹). As amostras analisadas foram: SnP-C, SnP-C/Fe 1,0 mEq, SnP-C/Fe 5,0 mEq, SnP-C/Fe/PAni 1,0 mEq, SnP-C/Fe/PAni 5,0 mEq, PAni pura, PAni pura obtida através da dissolução da matriz hospedeira em HF 48 % e NaOH 5,0 M. Os

resultados mostram que mesmo com a presença da PANi, o compósito apresenta a mesma ordem de grandeza de condutividade que o hospedeiro. Dois fatores devem ser considerados na explicação destes resultados: primeiro, a determinação da condutividade pela técnica quatro pontas é feita na superfície da amostra. Como as análises por DRX e MEV indicaram a formação da PANi no interior das lamelas, já era esperado que a PANi não ocasionasse um aumento significativo na condutividade do compósito. Outro fator importante a ser considerado é a quantidade de PANi formada. O limite mínimo de polímero que deve se formar na matriz hospedeira para que ocorra a interconectividade das cadeias (limite de percolação), possibilitando um brusco aumento na condutividade, depende muito da forma geométrica do polímero¹³⁰. Para objetos globulares em uma matriz isolante este limite seria da ordem de 16 %¹³⁰. No caso da PANi sintetizada na forma de fios moleculares, estes valores no limite de percolação estão abaixo de 1 %, bem inferiores aos obtidos quando a geometria é globular^{126,127,131}. O fato destes valores serem baixos indica claramente a formação de uma geometria peculiar que favorece a condução, mesmo quando o conteúdo do componente condutor é extremamente baixo. Compósitos com este tipo de estrutura morfológica vem recebendo o nome de "auto organizados"¹³².

A determinação do limite de percolação para o compósito SnP-C/Fe/PAni não foi possível pois, como as cadeias poliméricas encontram-se no interior das lamelas, não dá para estudar o aumento na condutividade com o aumento de PANi intercalada. Estes fatores são comprovados quando dissolvemos a matriz hospedeira, primeiro em HF 48 % e em seguida NaOH 5,0 M (a PANi obtida com a dissolução do hospedeiro é novamente dopada com HCl 1,0 M). Este tratamento do compósito leva a uma dissolução da matriz sem modificar o polímero, uma vez que a PANi é estável ao ataque tanto ácido quanto básico. A condutividade, neste caso, aumenta em 6 ordens de grandeza, mesmo assim, ficando abaixo da PANi pura, sintetizada nas mesmas condições para efeito de comparação.

A caracterização mais detalhada e precisa da PANi pura, obtida pela dissolução do hospedeiro, foi prejudicada pela pequena quantidade de amostra. Como a porcentagem de PANi no compósito é baixa (4 %), para obtermos quantidades suficientes de PANi pura, para uso nos métodos de caracterização utilizados neste trabalho, seria preciso utilizar quantidades altas de hospedeiro, que não é viável.

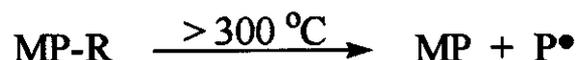
Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica das amostras foi estudada através de análise termogravimétrica (ATG) em atmosfera de argônio. A discussão dos resultados apresentados para a PANi baseiam-se principalmente, nos estudos realizados por Traore e cols¹³³ que fizeram um estudo profundo dos produtos obtidos na degradação térmica do sal esmeraldina (PANi.HCl). Os autores separaram os gases e produtos formados, mediante decomposição da amostra, e utilizaram as técnicas RMN, IV e CG-MS para determinar as espécies formadas.

As curvas termogravimétricas do hospedeiro (SnP-C), PANi e compósito (SnP-C/Fe/PAni) estão representadas na Figura 3.9. O termograma do hospedeiro lamelar apresenta uma perda de massa inicial de aproximadamente 3 %, referente a água. O fato das lamelas possuírem um grupo orgânico altamente polar (-COOH), acaba adsorvendo, de maneira efetiva, moléculas de água no espaço interlamelar. As etapas de decomposição do hospedeiro apresentam a perda de toda parte orgânica, com subsequente formação de pirofosfato de Sn IV:



Estes materiais, provavelmente, devem sofrer decomposição via cisão homolítica da ligação P-C, formando espécies radicalares que podem ser rapidamente decompostas:



Esta degradação térmica ocorre em duas etapas: entre 320 e 500 °C (15 % de perda de massa) onde temos o início da decomposição térmica, de maneira acentuada e, em 500 °C (8,5 % de perda de massa), com aumento da inclinação da curva, devido a decomposição da parte orgânica da molécula ¹³⁴. O processo de aquecimento da amostra até 800 °C, indica uma perda de massa de aproximadamente 30 %, bem coerente com a porcentagem em massa da parte orgânica do hospedeiro, grupos carboxil, em torno de 35 % da massa total. Estes resultados estão representados na Tabela 3.5.

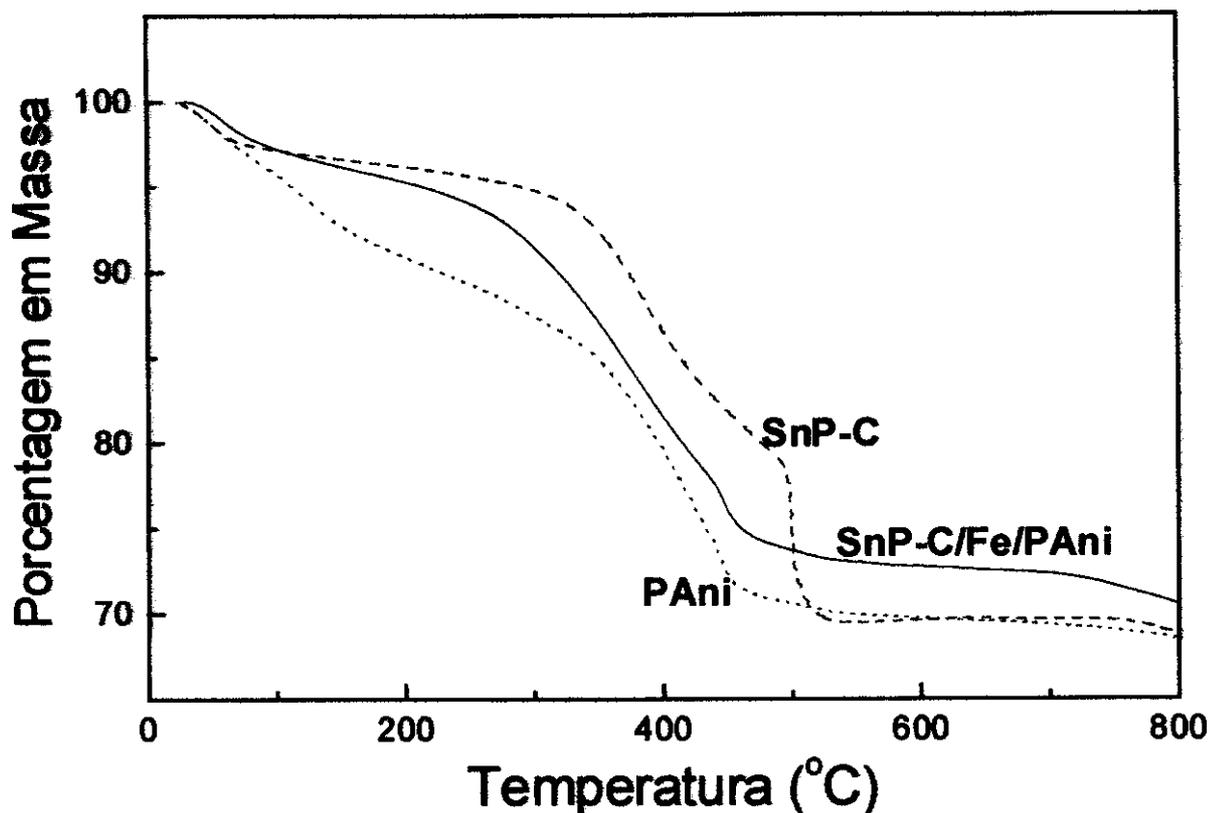


Figura 3.9. Análise termogravimétrica das seguintes amostras: hospedeiro (SnP-C), polianilina (PAni) e compósito (SnP-C/Fe/PAni). Atmosfera de argônio, velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

O termograma da PANi apresenta uma perda de massa com cinética lenta porém constante, até aproximadamente $330\text{ }^{\circ}\text{C}$, associado a perda de água e contra ânions dopantes (HCl). Se oligômeros estão envolvidos também neste intervalo de temperatura, fica difícil de determinarmos diretamente o nível de dopagem do polímero. A presença de água no polímero têm a mesma explicação do hospedeiro, onde grupos altamente polares presentes na cadeia provocam uma forte adsorção de moléculas de água na estrutura polimérica. Dados apurados realizados por Traore¹³³, revelam que a perda de massa referente ao HCl seco se dá em aproximadamente $234\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto que a perda referente a água se dá a temperaturas menores de maneira não reprodutível. O esqueleto da PANi é mantido depois da eliminação do dopante, embora isto inicie a perda de condutividade elétrica acima de $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, devido a formação da correspondente base esmeraldina.

A fração de perda de massa entre 330 e $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ (15 %) por processos que não produzem subprodutos voláteis, estão ligados a oligômeros de peso molecular

maiores, provavelmente produzidos por reações de cisão das cadeias. Acima de 460 °C, estudos indicam a presença de amônia e acetileno com anilina confirmados por CG-MS¹³³. Amônia e anilina constituem a maior porção de produtos voláteis obtidos pela degradação até 740 °C, sendo que pequenas quantias de acetileno são detectadas. Acima de 740 °C, acetileno constitui a maior porção de produtos de degradação com pequena porção de amônia. A anilina está completamente ausente dos produtos nos processos acima de 740 °C, indicando que o processo de cisão das cadeias está completo até esta temperatura. A cisão das cadeias, porção benzênica reduzida, produzem amina primária funcionalizada no polímero que começa a decompor-se acima de 520 °C para formar gás amônia. Estes resultados estão sumariados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Etapas de perda de massa e a respectiva proporção, para o hospedeiro SnP-C e a PA_ni.

	até 100 °C	entre 320 e 500 °C	500 °C
SnP-C	3 % - água	15 % - parte orgânica	8,5 % - parte orgânica
	até 330 °C	entre 330 e 460 °C	460 a 800 °C
PA _n i	15 % - água e HCl	13 % - voláteis orgânicos	5 % - produtos de decomposição

Devemos enfatizar que estes processos estão intimamente ligados à cinética de aquecimento e que este intervalo de temperatura pode sofrer variações para polímeros aquecidos a uma velocidade diferente de 10 °C.min⁻¹. Uma descrição simplificada destes processos de degradação é feita na Figura 3.10. A cisão da parte reduzida das cadeias ocorrem em temperaturas mais baixas, levando a produtos de baixa massa molar (A). A possibilidade de fusão dos anéis à temperatura mais altas, leva a formação de derivados carbazol e concomitante liberação de gás hidrogênio (B). A fragmentação da porção oxidada quinônica forma os derivados amônia, metano e acetileno, em temperaturas superiores a 730 °C (C).

A curva termogravimétrica do compósito mostra uma característica intermediária até 500 °C, em relação ao polímero e o hospedeiro lamelar.

Considerando a concentração de PANi (4 % em massa) no compósito, notamos que a curva de perda de massa do compósito não corresponde a uma simples média ponderada entre o hospedeiro e o polímero. Além disso, neste tipo de síntese onde o processo de difusão é muito importante, devemos ter uma proporção maior de oligômeros, que devem contribuir com a perda de massa em temperaturas mais baixas. A diminuição da estabilidade térmica do compósito é atribuída a presença dos contra ânions Cl⁻ da PANi, que provavelmente atuam como um catalisador para a degradação térmica do compósito. Isto pode causar também uma reticulação da parte orgânica do hospedeiro, induzindo a uma maior estabilidade do compósito acima de 500 °C, em comparação ao hospedeiro, como pode ser observado no termograma do compósito.

O motivo claro da preocupação com o estudo da estabilidade térmica dos materiais, é saber o limite de temperatura que estes suportam, sem sofrer degradação. Para os polímeros condutores, no entanto, temos que estar preocupados simultaneamente, com a perda de condutividade do material com o aquecimento, já que sua utilização está quase sempre associada a condutividade. A perda de água absorvida com aquecimento até 100 °C resulta em uma diminuição na condutividade. Entretanto, esta diminuição na condutividade é reversível quando a amostra é resfriada e pode reabsorver água da atmosfera. No entanto, para aquecimentos superiores, com perda dos contra ânions cloretos, resulta na perda irreversível de condutividade. Assim, o limite superior de aquecimento do sal esmeraldina (PANi.HCl) pode ser determinado mais pela degradação na condutividade, do que pelas características de perda de massa.

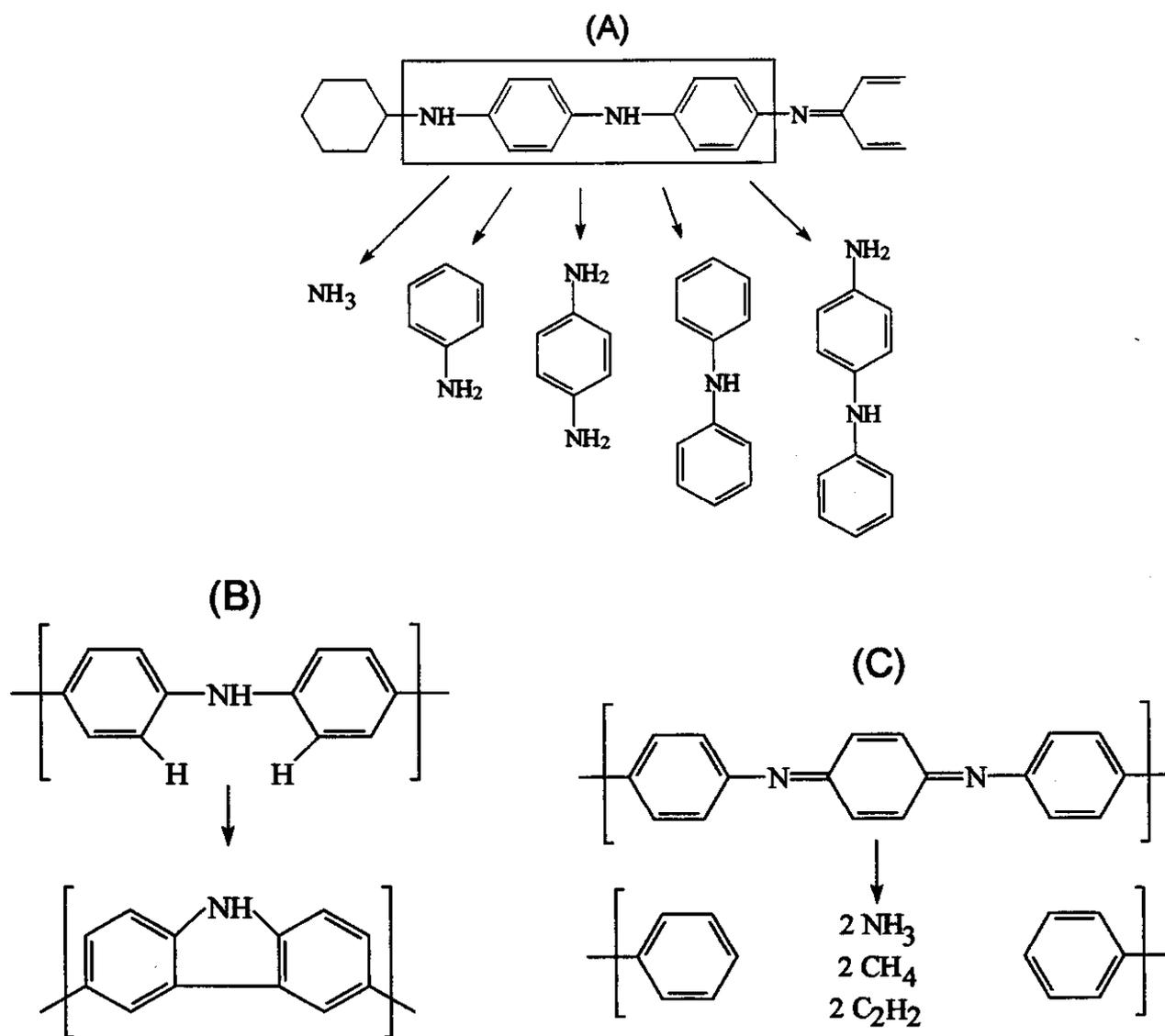


Figura 3.10. Prováveis produtos formados no processo de degradação da PANi: (A) quebra de anéis benzênicos com formação de amônia, anilina, *p*-fenilenodiamina, *N*-fenilanilina e *N*-fenil-1,4-benzenodiamina. (B) Decomposição à temperaturas mais altas com formação de derivados carbazol. (C) Possível fragmentação da porção oxidada, formando amônia, metano e acetileno.

Caracterização Eletroquímica do Compósito

Para a caracterização eletroquímica, houve a necessidade de preparar o eletrodo de trabalho a partir de filmes do compósito depositados sobre um substrato inerte (item 2.1.5). As espessuras dos filmes foram determinadas conforme descrito no item 2.1.6. Para experimentos eletroquímicos, existe a necessidade que o filme formado tenha boa aderência. Portanto, com o propósito de obtermos filmes homogêneos e bem aderidos sobre a superfície do substrato, testamos vários solventes, com diferentes graus de polaridade, para preparar a dispersão: água, etanol, clorofórmio, acetona, tetracloreto de carbono e THF. Os melhores resultados, tanto com respeito à homogeneidade quanto a aderência, foram obtidos com filmes formados à partir de suspensões em água, sendo portanto, este o solvente utilizado na preparação de todos os filmes. A cela eletroquímica, de um compartimento, foi a mesma em todos os experimentos eletroquímicos (item 2.2.7).

Voltametria cíclica

Experimentos de voltametria cíclica foram feitos para o acompanhamento dos processos de oxidação e redução do compósito. Antes porém, foi necessário verificarmos o comportamento redox do hospedeiro intercalado com ferro (1,0 e 5,0 mEq), para sabermos se a resposta de corrente do compósito é referente à PANi intercalada ou proveniente do hospedeiro. Notamos no voltamograma da Figura 3.11, que para o intervalo de potencial de interesse, o hospedeiro não apresenta valores de corrente da mesma ordem de grandeza que a PANi. Portanto, os valores de corrente obtidos nos voltamogramas, podem ser atribuídos somente à PANi presente no compósito.

O estudo por voltametria cíclica da PANi preparada quimicamente requer um condicionamento para obtermos voltamogramas reprodutíveis. Este procedimento deve envolver uma permeação completa do eletrólito nas partículas do pó. Durante o condicionamento, a intensidade do pico anódico diminui e torna-se constante depois de aproximadamente 7 ciclos.

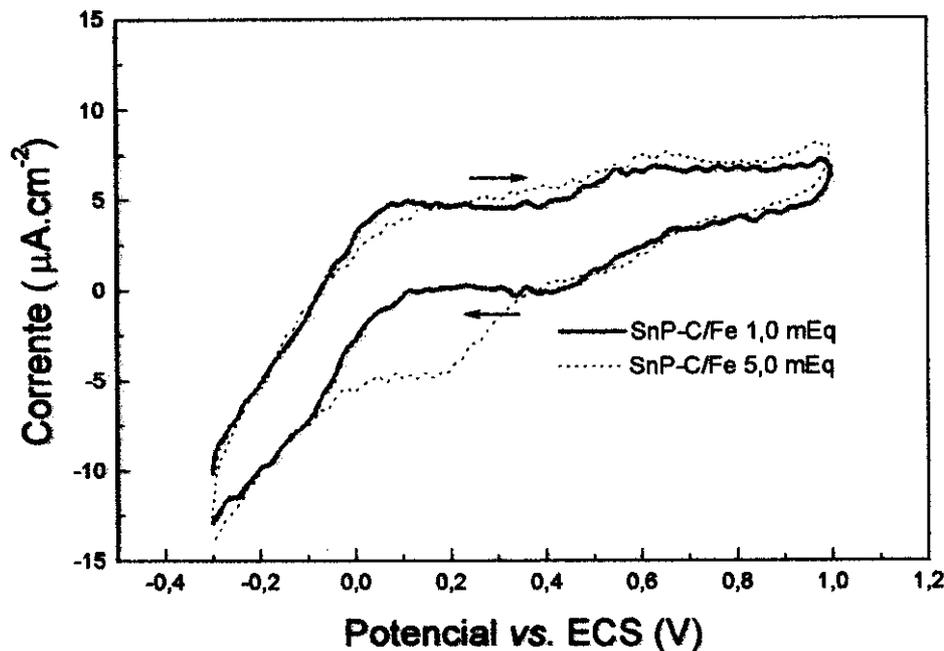


Figura 3.11. Voltamograma cíclico do hospedeiro SnP-C/Fe contendo 1,0 e 5,0 mEq de Fe^{3+} . Velocidade de varredura igual a 47 mV.s^{-1} , eletrólito $HClO_4$ 0,1 M $LiClO_4$ 0,1 M, placa de platina como contra eletrodo, eletrodo de calomelano saturado como referência.

Os voltamogramas 3.12 (A), (B) e (C) dos diferentes compósitos formados são similares, apresentando 2 pares redox cada um, atribuídos a PANi presente no compósito. Durante o processo de oxidação aparecem 2 picos em 0,15 e 0,65 V (vs ECS) aproximadamente, e no processo inverso de redução temos os picos em 0,0 e 0,6 V (vs ECS). Esses dois picos nos voltamogramas do compósito correspondem a uma mudança no estado de oxidação do filme que pode ser relacionado com a razão entre o conteúdo de nitrogênios imina e amina no filme. Quando o filme é submetido a potenciais mais catódicos ($-0,2 \text{ V vs ECS}$), praticamente todo nitrogênio encontra-se na forma amina, comprovando que a estrutura encontra-se completamente reduzida, estado leucoesmeraldina. Quando o potencial aumenta, a concentração dos nitrogênios imina aumenta, atingindo a concentração de aproximadamente 50 %, entre 0,15 e 0,65 V vs ECS e praticamente 100 % à potenciais superiores a 0,65 V vs ECS. No processo de redução, quando temos o potencial no sentido catódico, o processo inverso acontece de maneira reversível.

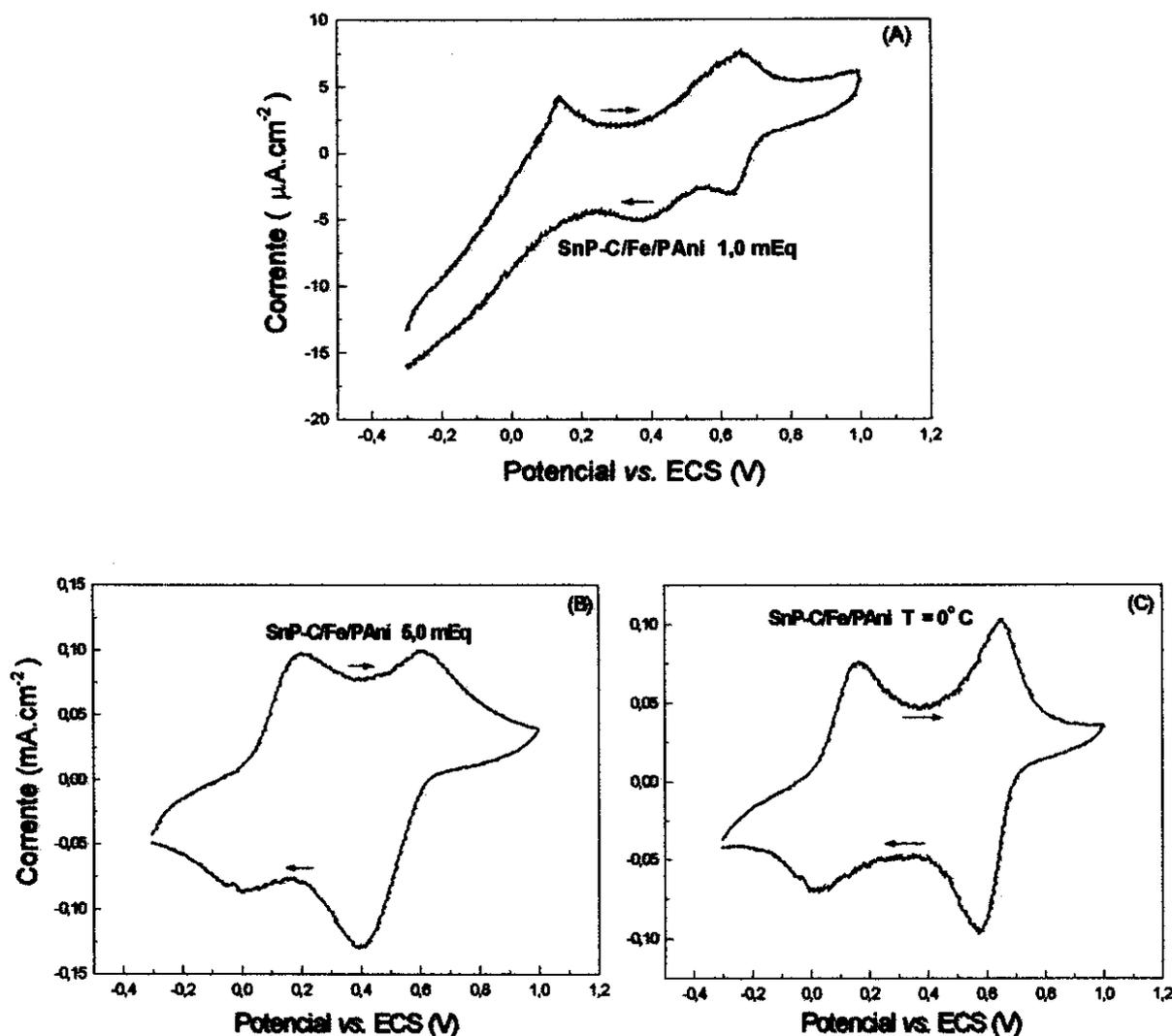


Figura 3.12. Voltamogramas cíclicos: (A) Compósito formado no hospedeiro contendo 1,0 mEq de Fe^{3+} , (B) Compósito formado no hospedeiro contendo 5,0 mEq de Fe^{3+} , (C) Compósito formado no hospedeiro contendo 5,0 mEq de Fe^{3+} à $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Velocidade de varredura de $47\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, eletrólito $HClO_4\ 0,1\ M$ $LiClO_4\ 0,1\ M$, placa de platina como contra eletrodo, eletrodo de calomelano saturado como referência.

No voltamograma 3.12(A), os picos não estão muito bem definidos, devido a baixa concentração de PANi (1,5 % em massa) presente no compósito. A resposta em corrente é da ordem de μA . Mesmo assim, é possível identificar dois pares redox característicos, que podem ser atribuídos a PANi. No voltamograma 3.12(B), referente ao compósito preparado com maior concentração de oxidante, e conseqüentemente maior concentração de PANi (4,0 % em massa), a resposta em corrente é maior, da ordem de mA, e o voltamograma torna-se mais bem definido,

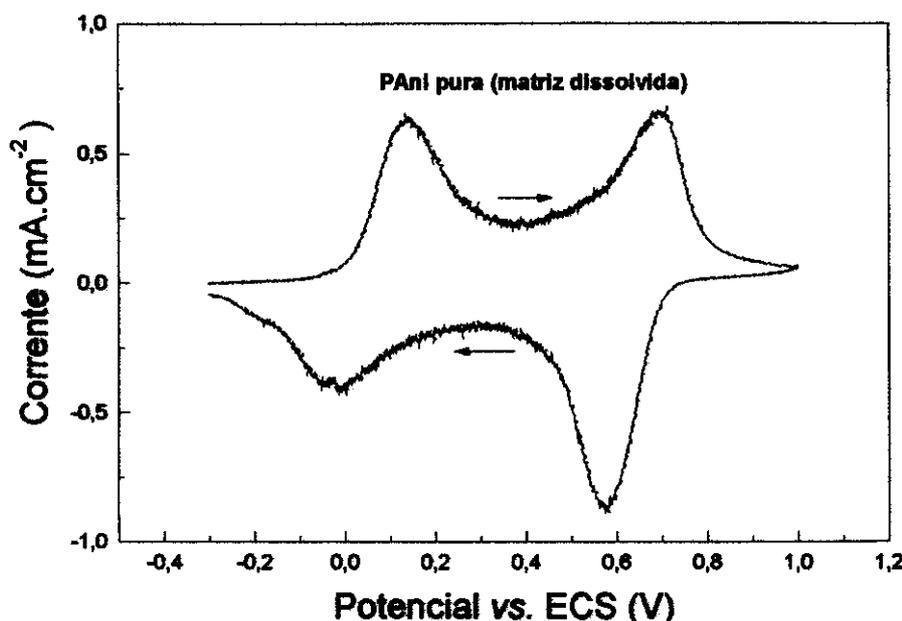


Figura 3.13. Voltamograma cíclico da PANi pura obtida pela dissolução da matriz em HF 48 % e NaOH 5,0 M. Velocidade de varredura de 47 mV.s^{-1} , eletrólito HClO_4 0,1 M LiClO_4 0,1 M, placa de platina como contra eletrodo, eletrodo de calomelano saturado como referência.

indicando maior regularidade das cadeias formadas. O voltamograma 3.12(C), refere-se ao filme preparado a partir do compósito obtido na síntese da PANi à baixas temperaturas, mas com a mesma concentração de PANi (4,0 % em massa). Apesar da resposta em corrente (mA) ser da mesma ordem de grandeza, a definição do voltamograma tornou-se melhor, devido, provavelmente, ao crescimento ainda mais ordenado das cadeias. O processo de difusão do “monômero anilínio”, à baixas temperaturas, provavelmente torna-se mais lento favorecendo o processo de nucleação e crescimento, aumentando o comprimento das cadeias.

O fato da PANi ser um polímero estável quando atacado com ácido fluorídrico (HF 48 %) ou hidróxido de sódio (NaOH 5,0 M), possibilita a dissolução da matriz hospedeira e extração da PANi formada entre as lamelas. A Figura 3.13 apresenta o voltamograma da PANi pura obtida através deste procedimento. Este voltamograma apresenta o mesmo formato daqueles obtidos para os compósitos, mas com uma corrente bem maior, como era de se esperar, devido maior concentração de PANi, além dos picos apresentarem muito mais bem definidos.

A Figura 3.14 ilustra o voltamograma da PANi sintetizada sem a presença do hospedeiro. Notamos o aparecimento de um terceiro par redox, intermediário aos dois pares observados anteriormente, logo no primeiro ciclo. Este pico intermediário

nos voltamogramas cíclicos da PANi depende do meio na qual o polímero é preparado ou "ciclado", sendo comum quando utilizamos o ácido clorídrico. A evolução do voltamograma indica que a reação que ocasiona este pico intermediário é irreversível e o polímero resultante é insolúvel, comprovando que não se trata de uma reação de degradação com quebra de ligações, pois quando o filme é lavado com solventes apropriados não há uma diminuição no pico, o que seria esperado se tivéssemos oligômeros. A medida que o material é submetido aos processos redox, notamos que os picos I e II referentes aos processos de oxidação da PANi, começam a diminuir numa evidente diminuição da carga necessária tanto para oxidação no processo anódico quanto na redução, processo catódico. Simultaneamente à diminuição dos picos I e II, temos um crescimento do pico intermediário. Alguns pesquisadores¹³⁵⁻¹³⁷, propõem que este pico intermediário seja devido ao sistema redox da PANi depois da reação de reticulação. A reação de reticulação provoca uma interrupção na deslocalização tanto da carga como dos elétrons ao longo da cadeia polimérica, diminuindo também a condutividade. Além disso, a polimerização pode ocasionar a formação de estruturas fenazina no polímero, devido à reação dos cátions anilina nitrênio, na posição orto sobre um outro anel ou pela reticulação

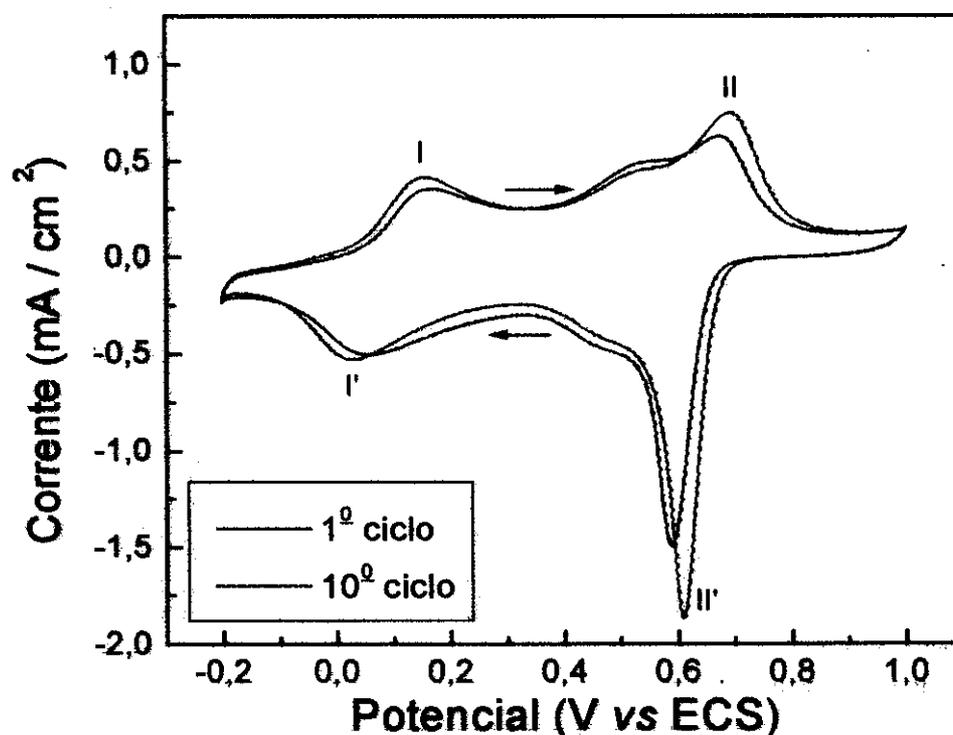


Figura 3.14. Voltamograma cíclico da PANi pura, sintetizada sem a presença do hospedeiro. Velocidade de varredura de 47 mV.s^{-1} , eletrólito HClO_4 0,1 M LiClO_4 0,1 M, placa de platina como contra eletrodo, eletrodo de calomelano saturado como referência.

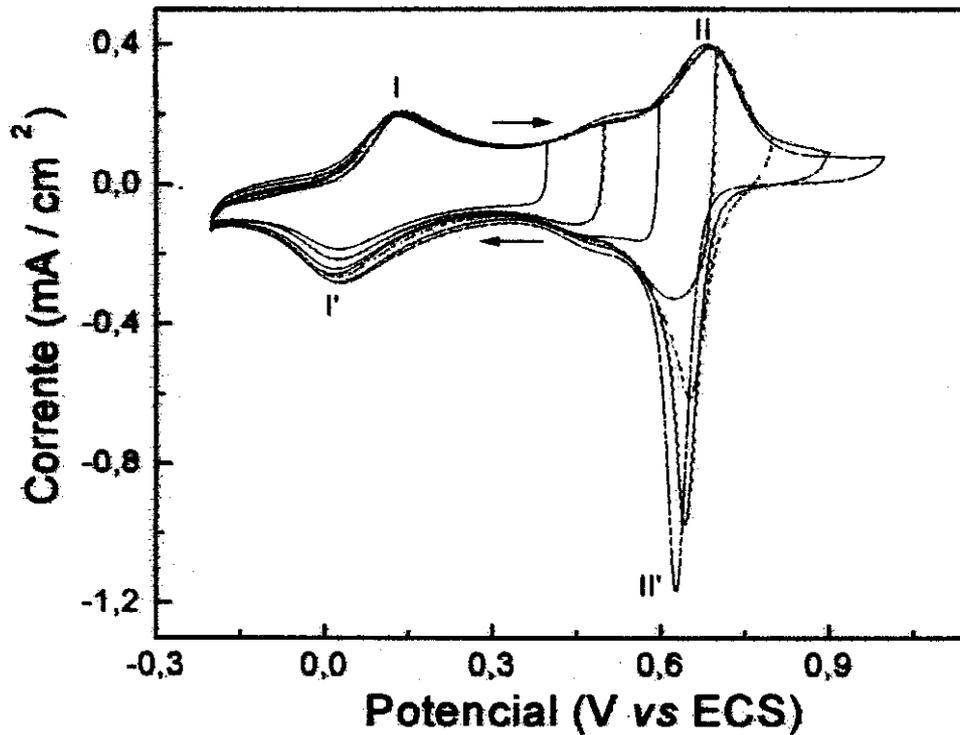


Figura 3.15. Voltamogramas cíclicos da PANi, sintetizada eletroquimicamente, com intervalos diferentes de potencial: de -0,2 à 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0 V vs ECS. Velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹, eletrólito HClO₄ 0,1 M LiClO₄ 0,1 M, placa de platina como contra eletrodo, eletrodo de calomelano saturado como referência.

entre duas cadeias de polianilina.

Na Figura 3.15, estão representados os voltamogramas da PANi quando aumentamos o intervalo de potencial no sentido anódico (oxidação), mantendo constante o limite inferior (catódico). Este estudo permite identificar à partir de qual potencial, começa a aparecer o par redox intermediário. Considerando que este par redox está relacionado com a formação de estruturas reticuladas, é razoável esperar um potencial de oxidação limite, no qual estas estruturas comecem a se formar. Notamos que quando a varredura não ultrapassa potenciais de aproximadamente 0,8 V vs ECS, o voltamograma não apresenta este pico intermediário. Quando este potencial é ultrapassado, surge um pico intermediário, que tende a crescer à medida que o material é submetido a varreduras posteriores. Como verificado anteriormente, trata-se de um processo irreversível de reticulação das cadeias poliméricas. De acordo com a proposta feita por Geniès¹³⁵, podemos concluir que o

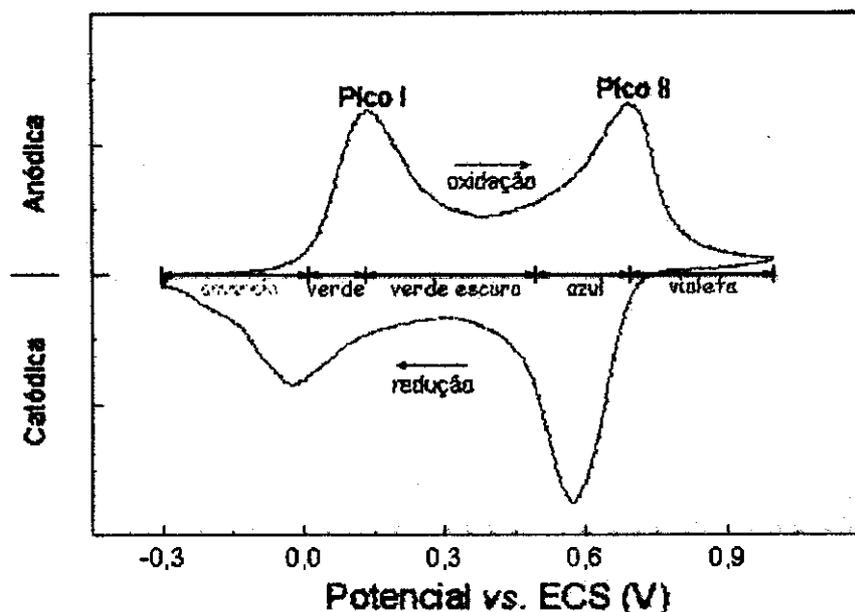


Figura 3.16. Voltamograma cíclico ilustrando o eletrocromismo da PANi e a atribuição dos pares redox (pico I e II) às várias formas estruturais da PANi : Pico I → primeiro par redox e Pico II → segundo par redox.

confinamento físico imposto pelas lamelas do hospedeiro, dificulta o processo de reticulação da PANi no interior das lamelas, e não há a formação do par redox intermediário nos voltamogramas do compósito.

Ao contrário dos compósitos, onde não notamos mudanças de cor durante o ciclo redox, característico da interconversão entre as várias formas de PANi, durante a varredura de potencial da PANi extraída da matriz, pudemos observar esse eletrocromismo: leucoesmeraldina-amarela ↔ sal esmeraldina-verde ↔ pernigranilina-azul escuro. Os dois pares redox observados nos voltamogramas tanto dos compósitos quanto da PANi extraída, e atribuídos a interconversão entre as várias formas da PANi (pico I → interconversão entre o estado completamente reduzido leucoesmeraldina e o estado condutor parcialmente oxidado, sal esmeraldina; pico II → interconversão entre o estado parcialmente oxidado ao estado completamente oxidado pernigranilina), estão representados na Figura 3.16.

Os 2 pares redox observados nos voltamogramas da Figura 3.16 e atribuídos a interconversão entre as várias formas da PANi (pico I → interconversão entre o estado completamente reduzido leucoesmeraldina e o estado condutor parcialmente oxidado, sal esmeraldina; pico II → interconversão entre o estado parcialmente oxidado ao estado completamente oxidado pernigranilina), estão representados na Figura 3.17.

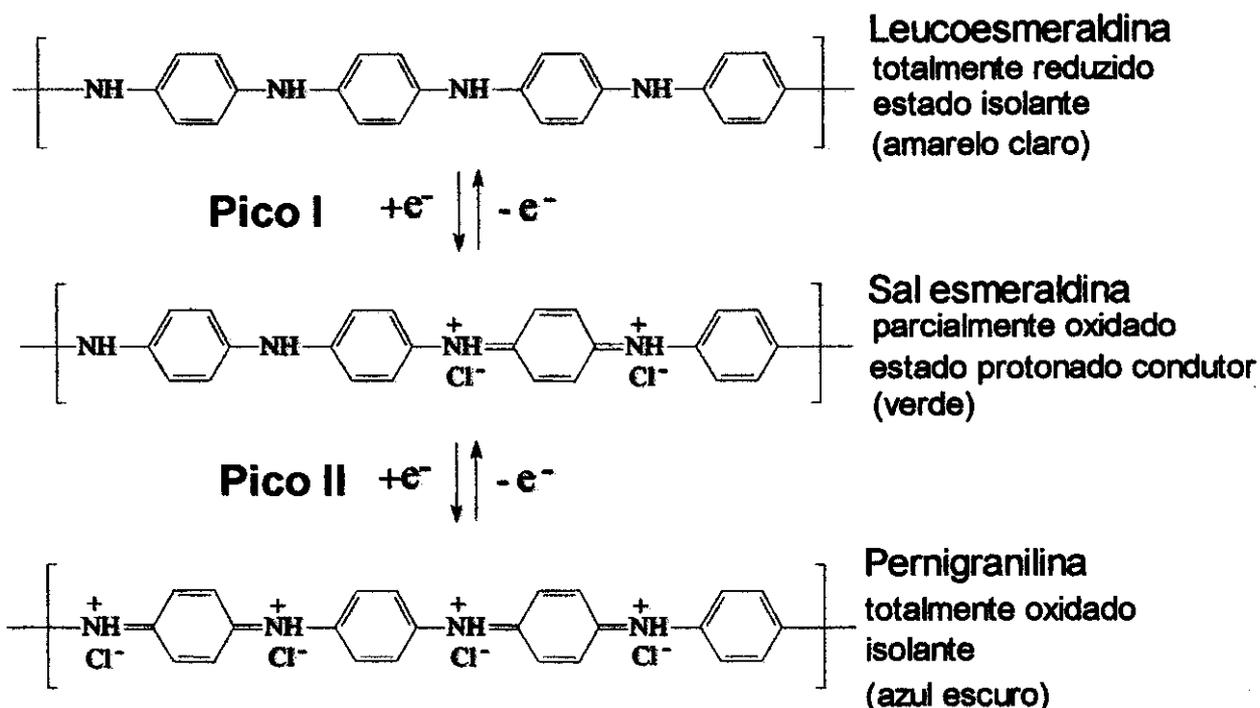


Figura 3.17. Atribuição dos pares redox (pico I e II) observados nos voltamogramas às várias formas estruturais da PANi : Pico I \rightarrow primeiro par redox e Pico II \rightarrow segundo par redox.

Cronoamperometria

Na Figura 3.18, estão representados os cronoamperogramas de duplo salto de potencial, alternando pulsos de oxidação e redução, que fornecem informações sobre a estabilidade eletroativa do compósito SnP-C/Fe/PAni com 5,0 mEq de Fe^{3+} . Os potenciais de redução e oxidação utilizados foram -0,1 e 0,6 V, respectivamente. O intervalo de potencial normalmente utilizado nas voltametrias cíclicas da PANi, é de -0,3 à 1,0 V, mas no estudo de cronoamperometria, escolhemos um intervalo menor, para evitar a decomposição precoce do compósito, causada pela superoxidação das cadeias do polímero. Entretanto, estes potenciais, como verificado nos voltamogramas do compósito, são suficientes para a interconversão entre o estado reduzido, isolante, e o estado parcialmente oxidado, condutor. Notamos que as cargas de oxidação e redução diminuem durante o experimento ou com o número de saltos de potencial, devido a perda de eletroatividade do filme. Depois de 1300 pulsos redox, a carga de oxidação e redução representam 60 % da carga inicial.

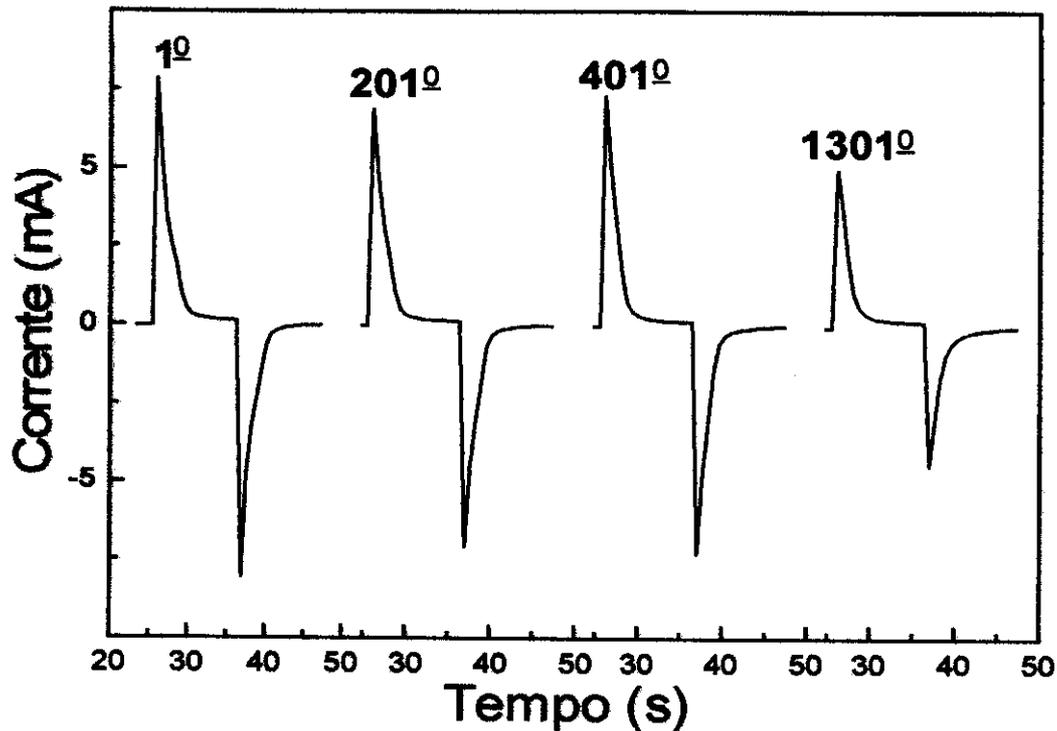


Figura 3.18. Cronoamperograma de duplos saltos de potencial do composto, em HClO_4 0,1 M e LiClO_4 0,1 M. Potencial de redução = -0,1 V e potencial de oxidação = 0,6 V.

As cargas de oxidação e redução, calculadas pela integração da área sob o gráfico, referentes aos picos do cronoamperograma, constam na Tabela 3.6. A relação entre a carga de redução e oxidação (Q_r/Q_o), representada na Figura 3.19, nos forneceu a eficiência coulômbica do composto, em torno de 0,92. A pequena diferença entre a carga utilizada na oxidação e na redução pode ser explicada considerando-se que outras espécies presentes na solução podem estar sofrendo oxidação, consumindo, portanto, mais carga de oxidação que a correspondente utilizada na redução. Outra hipótese a ser considerada, é que o tempo utilizado na redução não foi suficiente para reduzir parte da cadeia oxidada durante o pulso de oxidação, pois, provavelmente, ambos possuem processos difusionais diferentes. Também seria coerente supor que, partes da cadeia que sofrem oxidação não estão se reduzindo no processo inverso. No entanto, o fato da eficiência coulômbica manter-se praticamente constante, nos permite eliminar esta possibilidade.

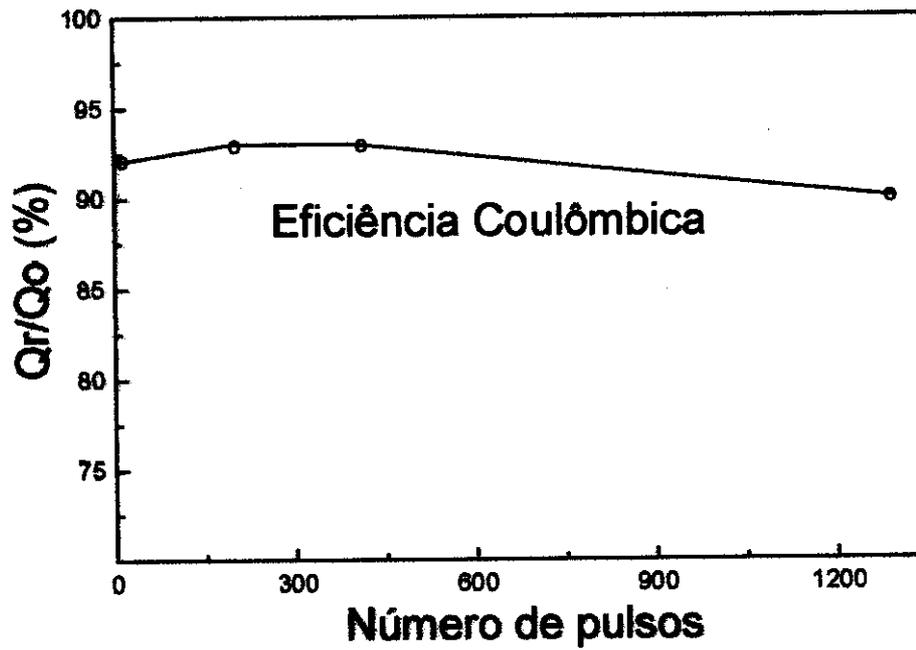


Figura 3.19. Eficiência Coulômbica do compósito depois de 1301 pulsos redox.

Tabela 3.6. Valores das cargas de oxidação e redução, referentes aos pulsos da Figura 3.18, e os valores calculados da Eficiência Coulômbica (η), registrados na Figura 3.19.

Número do pulso	Q_R (carga de redução)	Q_O (carga de oxidação)	$\eta = Q_R / Q_O$
1	-14,03 mC	15,29 mC	0,92
201	-11,87 mC	12,84 mC	0,93
401	-11,96 mC	12,90 mC	0,93
1301	-8,28 mC	9,15 mC	0,90

Espectros na região do Vis/IVP

Espectroeletróquímica – em função do potencial

A Figura 3.20 ilustra uma cinética da variação de absorvância do composto, na região entre 470 a 1100 nm (2,6 a 1,1 eV), em função do potencial (-0,2 a 0,7 V vs ECS). Dependendo do potencial aplicado, a estrutura da PANi encontra-se nas diferentes formas leucoesmeraldina, esmeraldina ou pernigranilina, como função de seu estado de oxidação. Aplicando o potencial de -0,2 V, temos a estrutura completamente reduzida (leucoesmeraldina), com todos os nitrogênios amina benzênicos (sp^3), conforme verificado nos voltamogramas cíclicos do composto. Aumentando o potencial até 0,1 V, temos a interconversão entre a forma base leucoesmeraldina (isolante) à sal esmeraldina (condutora), parcialmente oxidada, com 50 % dos nitrogênios amínicos benzênicos (sp^3) e 50 % dos nitrogênios imínicos quinônicos (sp^2). A forma esmeraldina se mantém até o potencial de 0,60 V, quando temos sua interconversão ao estado completamente oxidado pernigranilina, com 100 % dos nitrogênios imínicos quinônicos (sp^2). Quando diminuimos o potencial, processo inverso, temos a redução dos anéis quinônicos à benzênicos, comprovando o caráter reversível do processo.

Huang e MacDiarmid¹³⁸ compararam os espectros de filmes obtidos quimicamente e eletroquimicamente, e obtiveram espectros idênticos, mostrando as mesmas propriedades ópticas. Portanto, os resultados teóricos obtidos por Stafstrom e cols¹³⁹, para filmes crescidos eletroquimicamente podem ser comparados aos nossos resultados obtidos com o polímero sintetizado quimicamente.

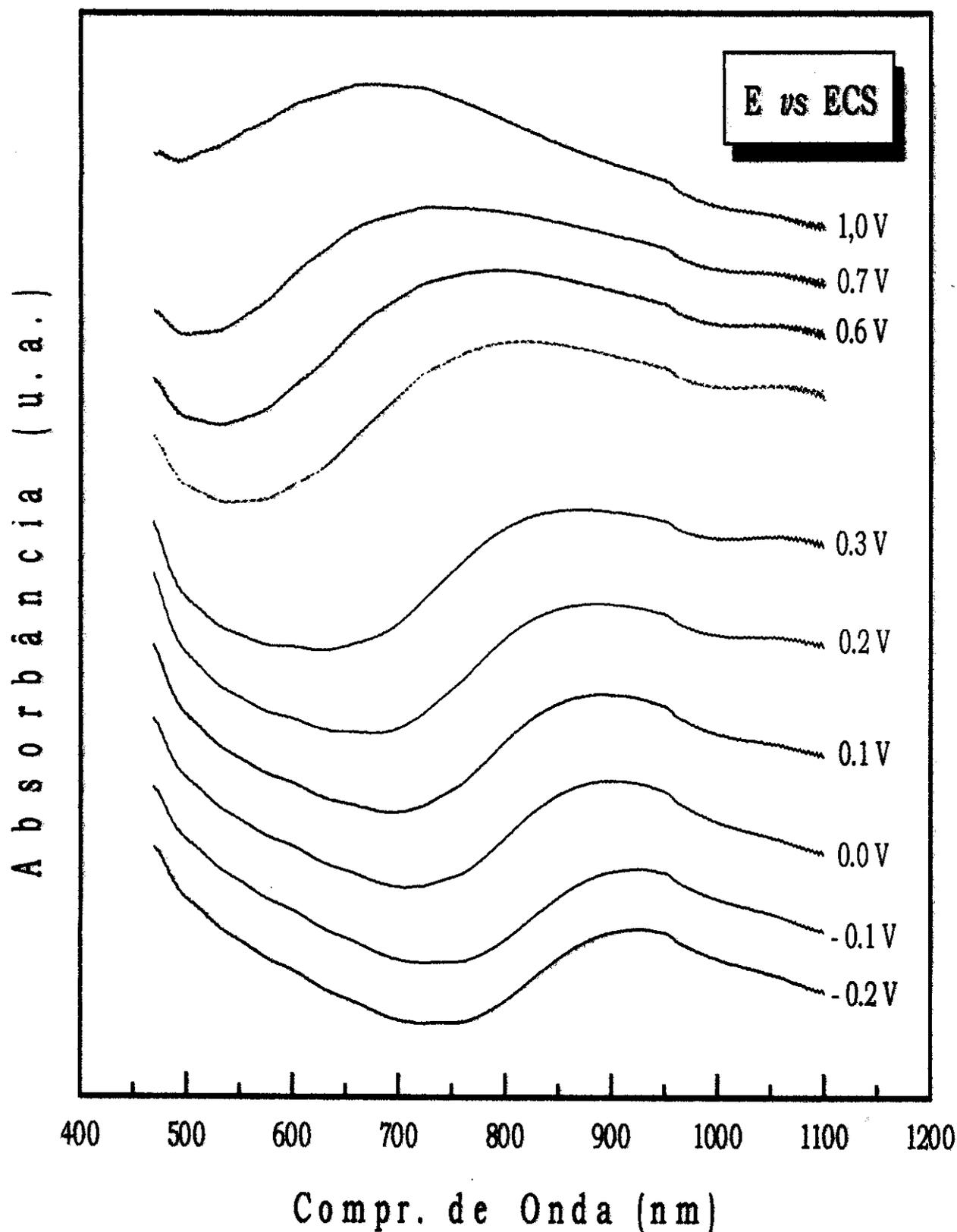


Figura 3.20. Evolução dos espectros de absorção do composto SnP-C/Fe/PANI com 5,0 mEq de Fe^{3+} , em $HClO_4$ 0,1 M e $LiClO_4$ 0,1 M, em função do potencial aplicado (vs ECS).

Em geral, a forma 100 % reduzida de sistemas poliaromáticos tem a primeira banda de absorção atribuída a transição $\pi - \pi^*$. Resultados teóricos e dados espectroscópicos fotoeletrônicos de raios-X confirmam esta atribuição nestes sistemas poliaromáticos. Podemos observar pela Figura 3.20, que dependendo do estado de oxidação, temos um deslocamento na região de absorbância, indicando que as energias envolvidas nas transições são alteradas. O espectro da PAni completamente reduzida (-0,2 V), apresenta duas bandas de absorção em 930 e 460 nm (1,5 e 2,7 eV), devido as transições $\pi - \pi^*$. Quando o polímero é submetido a oxidação, temos um deslocamento dos picos para região do infravermelho, sugerindo a criação de bandas polarônicas e bipolarônicas, comum em polímeros condutores poliaromáticos, durante o processo de dopagem-p¹⁴⁰. Nestes polímeros, dois novos defeitos dentro do gap das bandas são criados durante o processo de oxidação. Uma estrutura de bandas esquemática da polianilina, baseada em cálculos teóricos^{141,142}, está sumarizada na Figura 3.21. O estado reduzido da PAni (leucoesmeraldina) têm uma transição $\pi - \pi^*$ entre a banda ocupada de mais alta energia (banda **a** da Figura 3.21 – banda de valência) e a banda desocupada de mais baixa energia (banda π – banda de condução) em 3,9 eV, caracterizando o *band-gap*. Quando o polímero é oxidado para formar o sal esmeraldina, metade dos elétrons da banda de valência são removidos. Devido a desestabilização desta banda ocupada de mais alta energia, a banda move-se para energias um pouco maiores, para formar uma banda “defeituosa” dentro do *gap* (banda polarônica). A absorção observada em 930 nm é devido a transição da banda **b** para a banda **a** (banda polarônica) e a absorção em 470 nm é a transição da banda **c** para a banda **a**. Quando o polímero é oxidado à pernigranilina (estrutura completamente oxidada), a banda **a** fica completamente vazia, formando uma banda desocupada de mais baixa energia (nova banda de condução).

A depleção dos elétrons na banda **a** (banda polarônica) para formar estados de energia vazios resulta em um aumento da probabilidade de ocorrer transições da banda **b** e **c** para a banda **a**. Portanto, a intensidade referente a estas transições aumenta de acordo com o aumento do potencial aplicado, Figura 3.21.

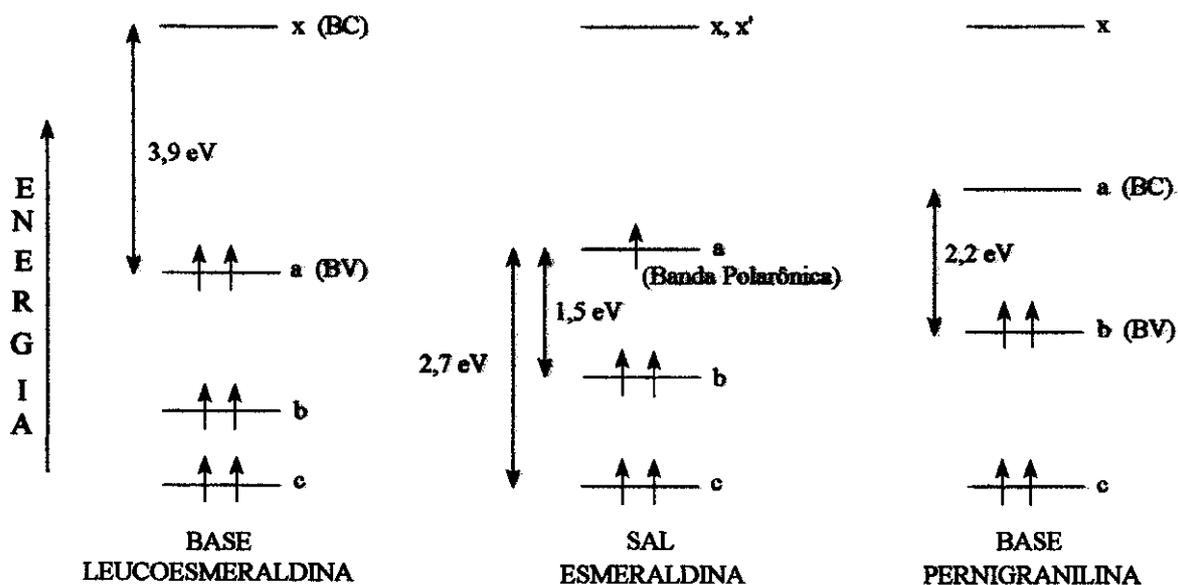


Figura 3.21. Diagrama esquemático dos níveis de energia da leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina¹⁴⁰.

Quando o polímero é oxidado parcialmente à forma esmeraldina, metade dos elétrons da banda de valência (banda a, Figura 3.21) são removidos. Devido a desestabilização desta banda ocupada de maior energia (BV), a banda move-se levemente para energias maiores, para formar uma banda defeituosa dentro do *band-gap* (banda polarônica). A absorção observada em 830 nm (1,5 eV) é atribuída à transição da banda b para a banda a (banda polarônica) e a absorção em 460 nm (2,7 eV) é atribuída à transição da banda c para a banda a. Quando o potencial atinge 0,65 V, o polímero torna-se completamente oxidado, forma pernigranilina, e a banda a fica completamente vazia, tornando-se a banda desocupada de menor energia (BC). A absorção em 560 nm (2,2 eV) é atribuída a transição da banda b para a banda a. Os valores de energia envolvidos nas transições, representados na Figura 3.21, estão baseados nos cálculos feitos por Santos e Bredas¹⁴².

Espectroeletróquímica – em função do pH

Além das mudanças estruturais, relacionadas ao estado de oxidação dos anéis (benzênicos ou quinônicos), a PANi pode sofrer alterações devido ao nível de protonação em que as cadeias se encontram, sem alterar o número de elétrons envolvidos na conversão. Ao aumentarmos ou diminuirmos a concentração de prótons (pH), a reação é somente uma reação ácido/base, e o polímero retém o mesmo estado de oxidação. É possível interconverter a forma sal esmeraldina (condutora) em base esmeraldina (isolante), pelo tratamento do compósito com NaOH 1,0 M. Este processo é reversível, e o tratamento do compósito com HCl 1,0 M, faz com que a estrutura se converta na forma condutora sal esmeraldina, de coloração verde. Este processo é conhecido como dopagem, em analogia aos semicondutores cristalinos.

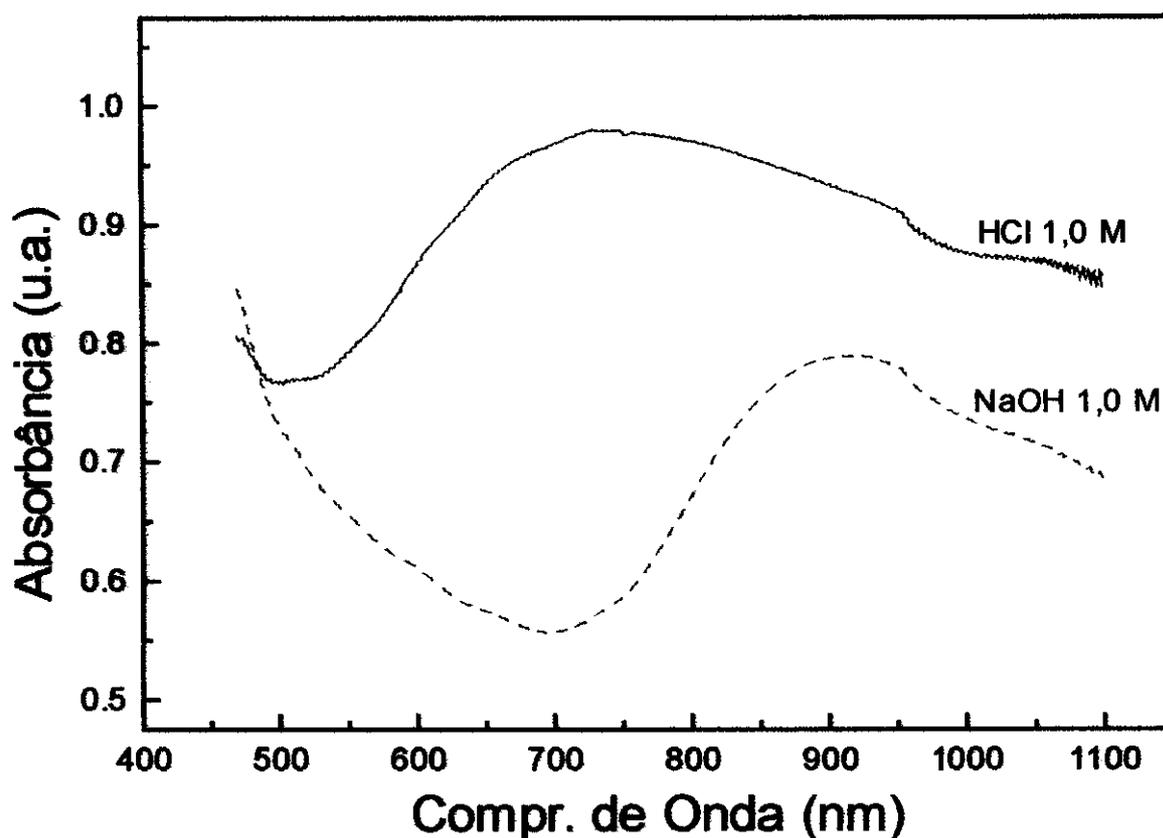


Figura 3.22. Espectros de absorbância da esmeraldina na forma de sal (em HCl, 0,7 V) e base (em NaOH, - 0,2 V).

A figura 3.22 representa os espectros da esmeraldina na forma de sal (em HCl 1,0 M) e na forma de base (NaOH 1,0 M), na região do visível-infravermelho próximo. O processo de dopagem envolve a conversão, alternando as unidades nitrogênicas amina benzenóide (unidades reduzidas) e unidades nitrogênicas imina quinóide (unidades oxidadas), para cátions nitrogênicos semiquinônicos tipo retículo polarônico, como ilustrado na Figura 1.7.

Podemos observar que o espectro do sal esmeraldina apresenta uma banda com máximo em torno de 730 nm (1,7 eV) e um mínimo na região de 500 nm (2,5 eV). Quando desprotonamos o sal esmeraldina, obtendo a forma base esmeraldina, ocorre mudanças na região em que o polímero absorve, caracterizando alterações nos níveis de energia do polímero, e conseqüente alterações nas energias envolvidas nas transições. Ocorre um deslocamento, tanto da banda em 730 nm para 930 nm (1,4 eV) como do mínimo de absorção de 500 nm para 700 nm (1,8 eV), hipsocrômico. O início de absorção da base esmeraldina, em torno de 600 nm (2,2 eV), é atribuída por Stanfsterom et al¹⁴³ à transição entre os níveis eletrônicos ocupados de maior energia (HOMO) e os níveis eletrônicos desocupados de menor energia (LUMO), correspondente ao *band-gap*, enquanto a banda em 900 nm (1,4 eV) é atribuída à transições entre os níveis internos (c, b para πb na Figura 3.21). A Figura 3.23 representa um esquema das transições envolvidas no polímero, obtidos através de cálculos teóricos¹⁴⁴.

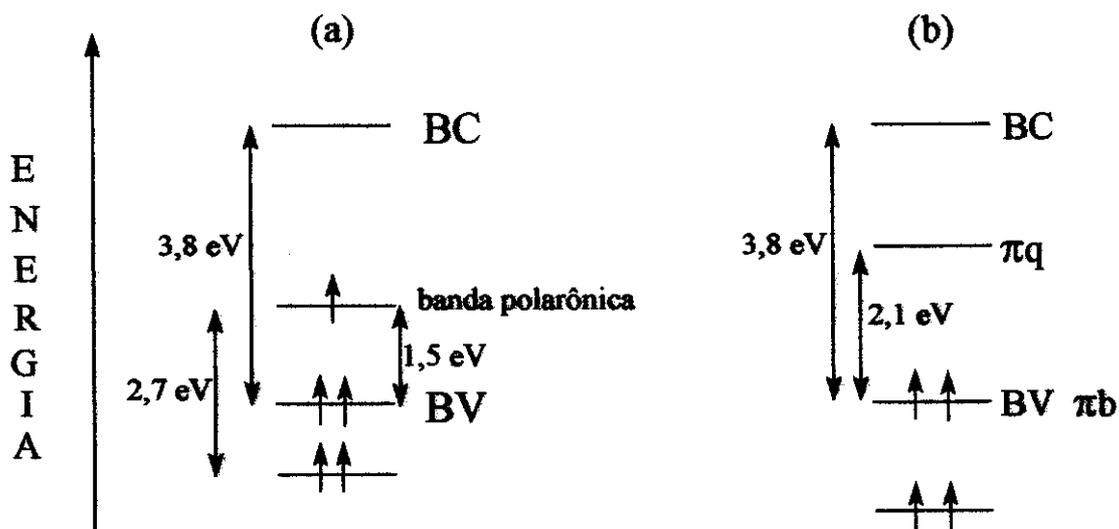


Figura 3.23. Diagrama esquemático dos níveis de energia da PAri. (a) sal esmeraldina e (b) base esmeraldina¹⁴⁰.

Efeito Fotoeletroquímico

De acordo com Gerischer¹⁴⁵, um equilíbrio eletrostático é alcançado quando um semicondutor está em contato com uma solução eletrolítica. Na situação de equilíbrio, o nível de Fermi do semicondutor se nivela com o potencial redox da solução, através da transferência de cargas entre as fases. Quando o filme de PANi é irradiado com luz de energia maior do que a energia do *band-gap* ($E_{hv} > E_{bg}$), os fótons são absorvidos e pares elétron-buraco são criados. Em condições de formação de uma zona de depleção, o campo elétrico presente na região de carga espacial promove a separação do par elétron-buraco. Isto produz um fluxo de portadores minoritários em direção à superfície do semicondutor e um contra-fluxo de portadores majoritários em direção ao *bulk* do semicondutor. Os portadores minoritários provocam a oxidação (h^+) ou redução (e^-) do par redox, que os transporta até o contra-eletrodo através de processos difusionais. O fotoefeito se reflete então, na passagem de corrente elétrica, a fotocorrente, pelo circuito externo.

Em dispositivos fotoeletroquímicos, os portadores de carga do semicondutor são coletados pelas espécies redox presentes na solução eletrolítica¹⁴⁶. A natureza das espécies redox utilizadas é determinada pelo tipo de semicondutor e pela posição energética de suas bandas.

O comportamento fotoeletroquímico da polianilina na presença de diferentes pares redox, foi investigado por Shen e Tian¹⁴⁷. Eles constataram que pares redox como $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ e I_2/I^- em soluções ácidas, influenciam significativamente a magnitude e a estabilidade da resposta fotoeletroquímica da polianilina.

Comportamento eletroquímico do par redox I_2/I^-

Neves¹¹⁴ realizou alguns testes com esses dois pares redox e, os melhores resultados foram obtidos com o par I_2/I^- , cujo potencial redox está dentro do intervalo de potencial onde ocorrem os processos de oxi-redução da polianilina¹⁴⁸. A concentração da solução de I_2/I^- foi escolhida em função da sua absorção de luz na região de interesse (Figura 3.24), isto é, trabalhamos com uma concentração cuja absorção é relativamente baixa na região do ultra-violeta, onde se localiza o *band-gap* da polianilina (~ 300 nm).

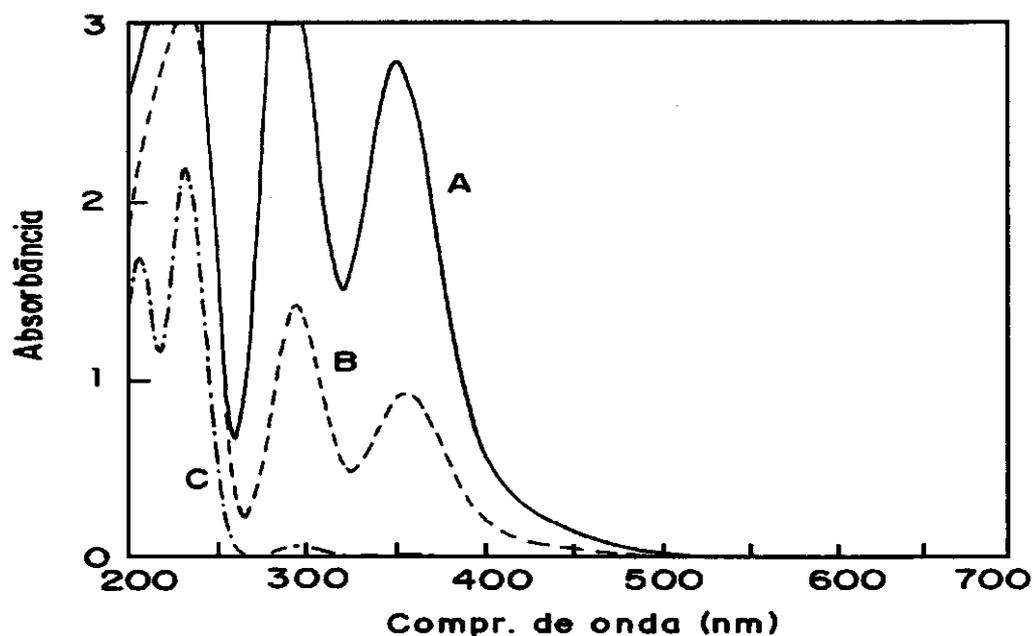
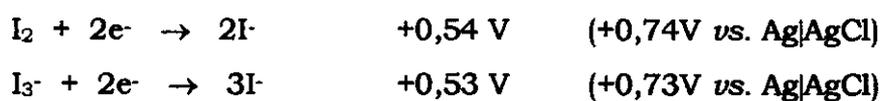


Figura 3.24. Espectro de absorção do par redox I_2/KI com diferentes concentrações em $HClO_4$ 0,1 M e $LiClO_4$ 0,1 M. (A) 0,2 mM I_2 e 2,0 mM I^- , (B) 0,1 mM I_2 e 1,0 mM I^- , (C) 0,02 mM I_2 e 0,2 mM I^- .

Os potenciais padrão das meias-reações do iodo e iodeto em solução aquosa, isto é, medidos em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio a 25 °C e, recalculados em relação à referência $Ag|AgCl$, são os seguintes¹⁴⁹:



Na Figura 3.25, apresentamos as voltametrias cíclicas da solução contendo o par redox, com e sem irradiação:

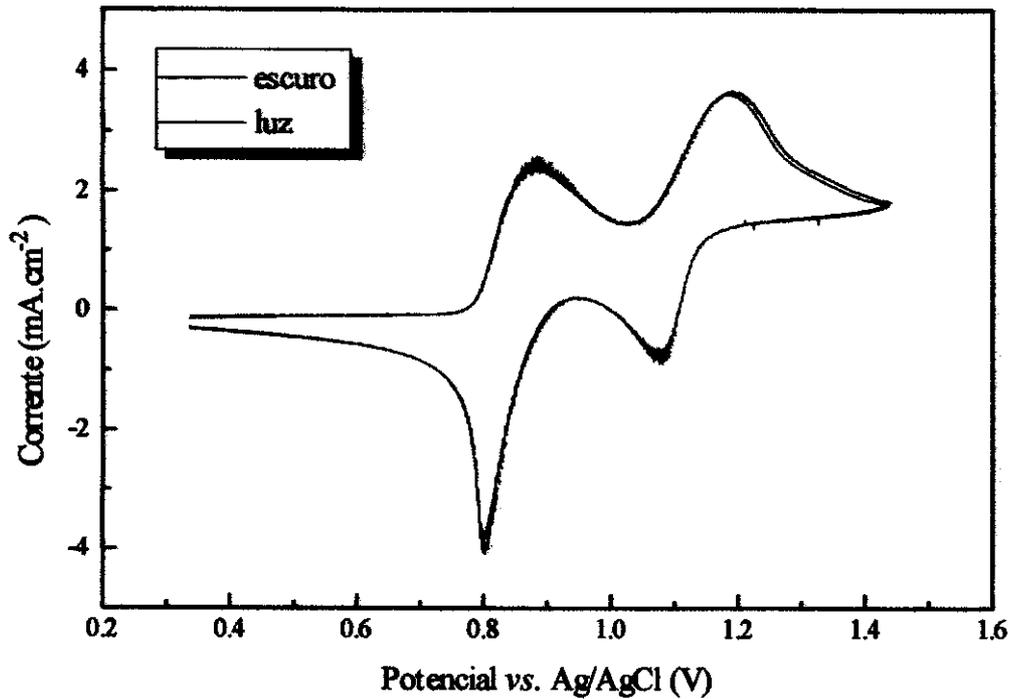
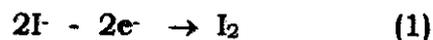


Figura 3.25. Voltametria cíclica do par redox I_2 0,02 mM/ KI 0,2 mM em HCl 1,0 M/ NaCl 3,0 M a $5,0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, no escuro e sob irradiação. Eletrodo de trabalho Pt.

No processo de oxidação do par redox I_2/I^- as seguintes reações estão envolvidas¹⁵⁰:



A sucessiva oxidação dos íons iodeto nas etapas 1-3, é observada na sua voltametria (Figura 3.25) através do aparecimento de dois picos. O primeiro par redox corresponde à oxidação dos íons iodeto e/ou tri-iodeto a iodo enquanto, o segundo está relacionado com a oxidação dos íons iodeto a tri-iodeto, isto é, à formação do complexo iodo-iodeto via equação 2. Fica evidente também, na voltametria que o comportamento do par redox não se altera na presença da irradiação.

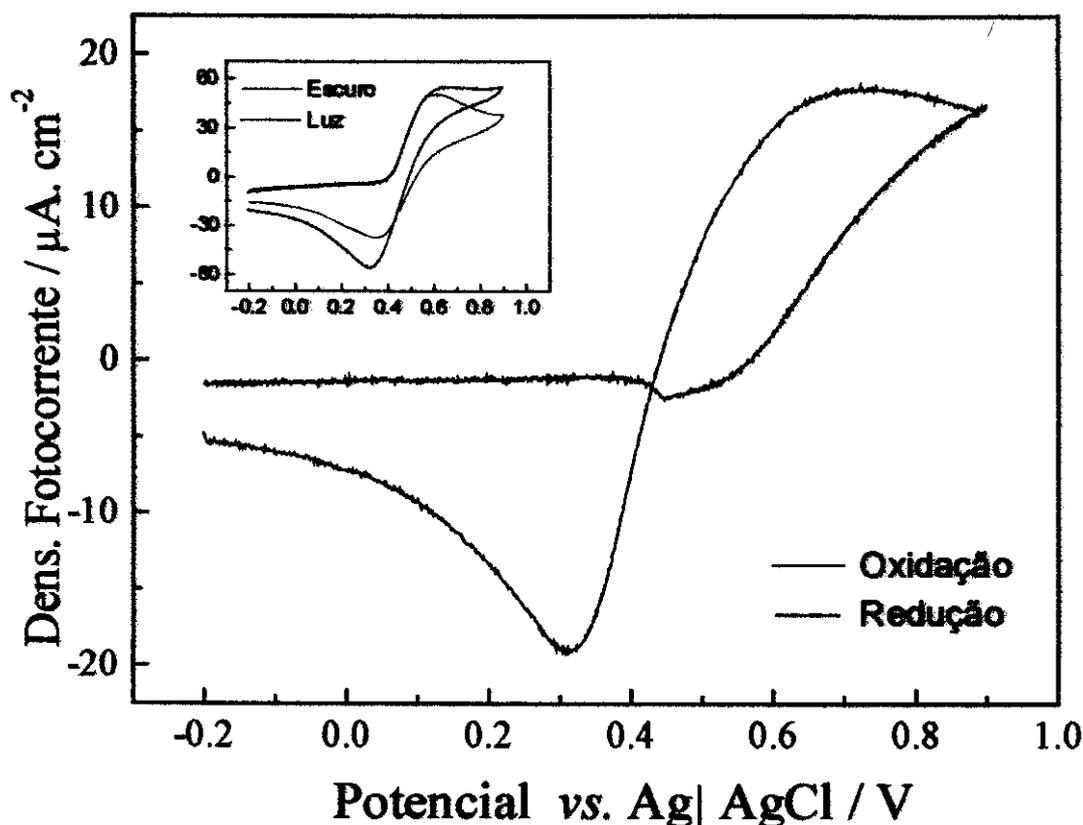


Figura 3.26. Voltamograma diferencial mostrando a resposta fotoeletroquímica do composto SnP-C/Fe/PAni em HClO_4 0,1 M e LiClO_4 0,1 M contendo o par redox I_2 0,1 mM e KI 1,0 mM. Na inserção pode-se observar os voltamogramas obtidos no escuro e sob irradiação, cuja subtração originou o voltamograma diferencial. Velocidade de varredura de $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Voltametria diferencial

O comportamento fotoeletroquímico do composto SnP-C/Fe/PAni, pode ser observado na Figura 3.26. Verificamos em nossos experimentos, que em potenciais maiores do que 0,45 V (*vs* Ag|AgCl), tanto no processo de oxidação quanto no processo de redução ocorre uma fotocorrente anódica. Neste caso, elétrons se moveram na direção do metal e os buracos para a solução, ocasionando a oxidação do par redox. A polianilina comportou-se, neste caso, como um semiconductor tipo-n. No processo de redução, em potenciais menores do que 0,45 V (*vs* Ag|AgCl), os buracos se moveram na direção do metal e elétrons para a solução, onde promoveram a redução do par redox. Uma fotocorrente catódica foi observada e,

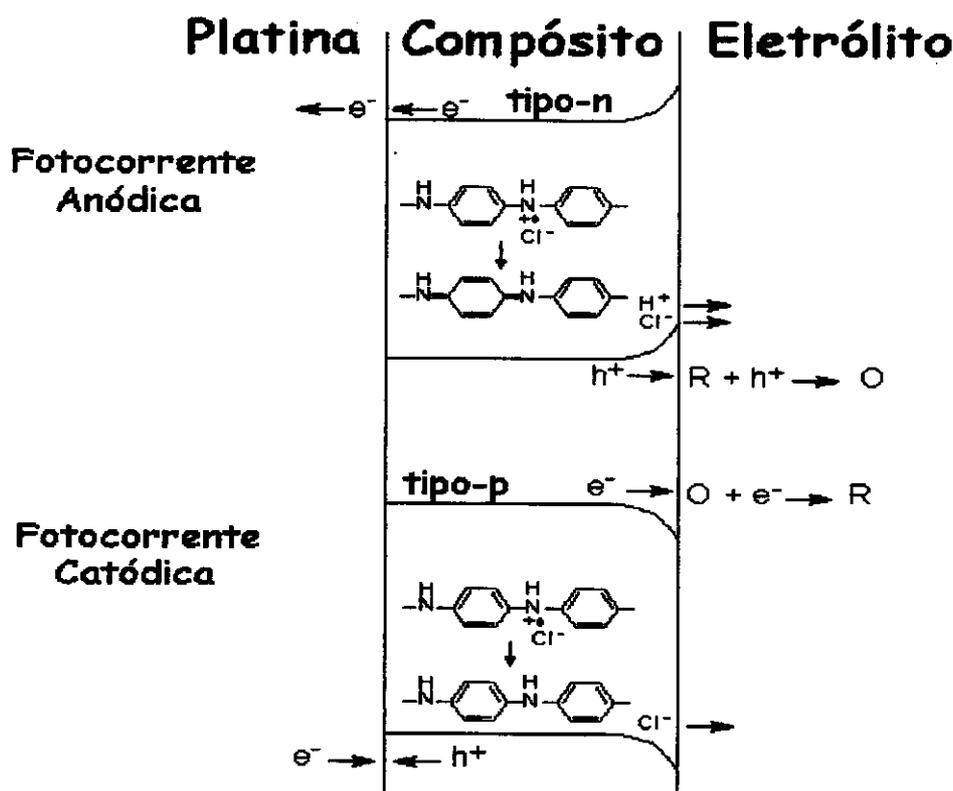


Figura 3.27. Modelo para o movimento dos elétrons, em resposta à irradiação ($E_{h\nu} > E_{bg}$) do composto contendo polianilina. A parte superior da figura mostra o mecanismo que origina a fotocorrente anódica, onde a PANi se comporta como um semiconductor do tipo-n, havendo captura de buracos pelo par redox e a oxidação da cadeia polimérica. Na parte inferior da figura é apresentado o mecanismo para um semiconductor do tipo-p, com a captura de elétrons pelo par redox. Alternativamente, uma parte oxidada do polímero é reduzida, com ânions deixando o filme para restabelecer a eletronegatividade do sistema. Uma fotocorrente catódica é determinada nesta situação.

nesta situação a PANi intercalada no hospedeiro, comportou-se como um semiconductor tipo-p. A Figura 3.27 ilustra esta inversão de comportamento apresentada pela PANi.

Atribuímos essa inversão de comportamento às variações nas energias dos níveis eletrônicos e, portanto, no *band-gap* da polianilina em função do seu estado de oxidação. Segundo Brédas¹⁵¹, o *band-gap* de polímeros conjugados baseados em anéis aromáticos, diminui linearmente em função do aumento do caráter quinônico. Quando a contribuição quinônica na geometria do polímero torna-se grande, o topo da banda ocupada de mais alta energia (HO) se desloca para baixo no diagrama de

energia e, o fundo da banda desocupada de mais baixa energia (LU) se desloca para cima, com quantidade similar em energia. Isto demonstra que a estrutura quinônica tem um menor potencial de ionização e, uma maior afinidade eletrônica em relação à estrutura aromática. Assim, sob dopagem do tipo-p ou -n, a geometria da cadeia polimérica tenderá a se distorcer (relaxar) localizadamente ao redor das cargas que aparecem na cadeia, a fim de atingir a estrutura quinônica que tem uma maior afinidade com cargas variando, conseqüentemente a energia do *band-gap*. Este comportamento é consistente com o conceito de formação dos defeitos carregados, resultando no aparecimento de estados eletrônicos localizados no interior do *band-gap* (os polarons e bipolarons) quando esses polímeros estão dopados, justificando a inversão do sinal da fotocorrente.

Fotocronoamperometria

Uma outra forma de determinação da resposta fotoeletroquímica deste sistema foi realizada através de experimentos de fotocronoamperometria, isto é, de medidas da corrente em função do tempo após um transiente de luz, mantendo o potencial constante. Determinamos assim, o valor da fotocorrente em vários potenciais e, portanto em vários estados de oxidação da PANi. A Figura 3.28 exemplifica os resultados obtidos em alguns potenciais investigados.

Com o dispositivo na condição de circuito aberto observamos uma fotocorrente catódica, de aproximadamente 35 nA e um tempo de resposta inferior a 1 s, embora o tempo de estabilização tenha sido de aproximadamente 100 s. Nesta condição a PANi comportou-se como um semicondutor do tipo-p, promovendo a foto-redução do par redox na solução eletrolítica.

O mesmo comportamento foi observado com a PANi no estado reduzido ($E = -0,5$ V). Neste caso, obtivemos uma fotocorrente de aproximadamente $9 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Por outro lado, a PANi no estado oxidado passou a comportar-se como um semicondutor do tipo-n, promovendo a foto-oxidação do par redox. Uma fotocorrente anódica, relativamente maior, cerca de $30 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ foi obtida.

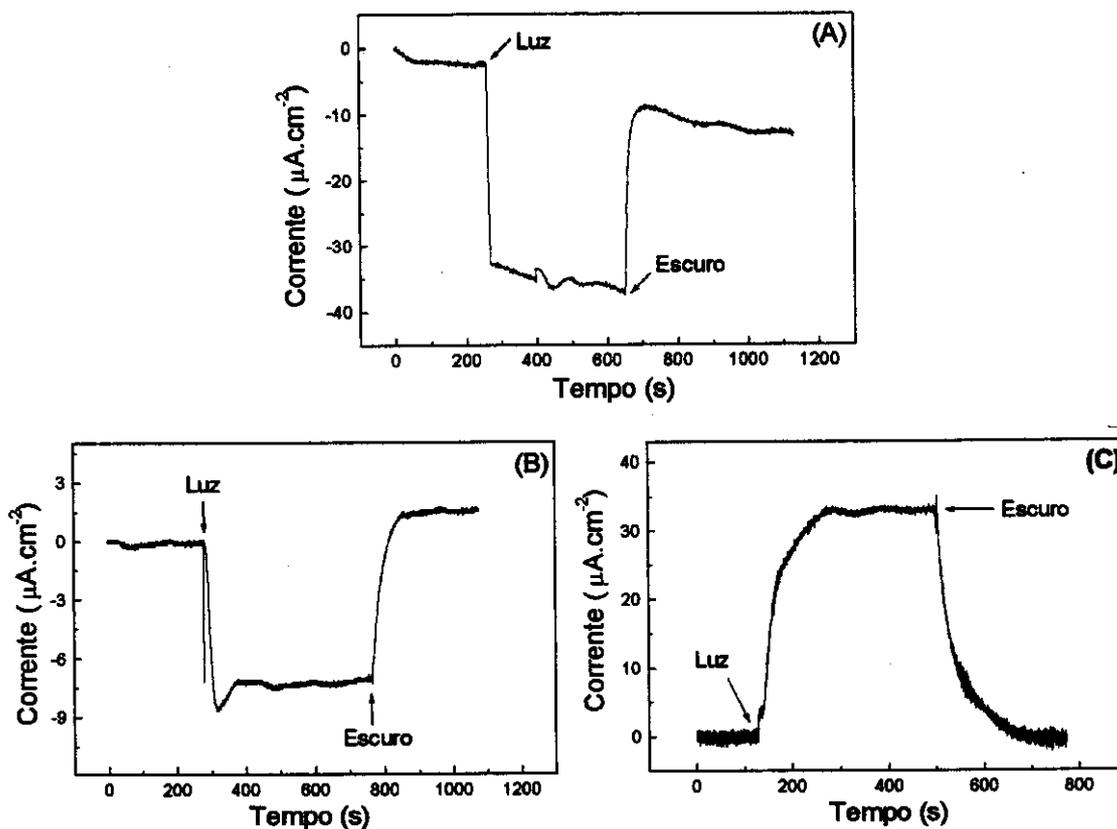


Figura 3.28. Fotocronoamperometria do compósito SnP-C/Fe/PAni com 5,0 mEq de Fe^{3+} em $HClO_4$ 0,1 M $LiClO_4$ 0,1 M, contendo o par redox I_2 0,1 mM/ KI 1,0 mM, na condição de circuito aberto (0,0 V) e, polarizado em -0,5 V (B) e 1,5 V (C).

Investigamos a resposta fotoeletroquímica do compósito em função da sua espessura, isto é, da concentração de material fotoativo (PAni) no filme, Figura 3.29. Constatamos um aumento no valor de fotocorrente em função do aumento da espessura do filme em todos os potenciais investigados, exceto na condição de circuito aberto (0,0 V). Para filmes do compósito com espessuras acima de 11 μm a variação da fotorresposta não foi significativa pois os processos de transporte de massa e transferência de carga tornam-se mais lentos. Além disso, filmes com espessura acima de 11 μm nem sempre apresentaram boa aderência ao substrato. Optamos, portanto, em trabalhar com filmes de 11 μm de espessura nos experimentos de fotoeletroquímica. Ainda na Figura 3.29 é possível observar a inversão do sinal de fotocorrente com a variação do potencial (estado de oxidação da PAni no compósito).

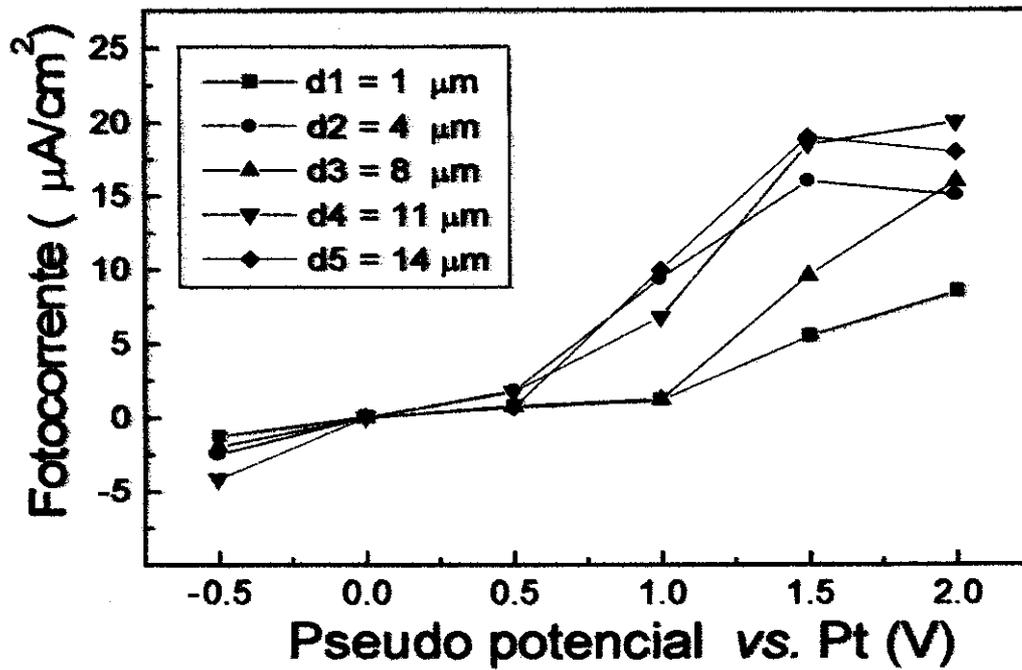


Figura 3.29. Comportamento fotoeletroquímico do composto SnP-C/Fe/PAni em função espessura dos filmes.

Utilizando ITO como substrato para um filme do composto pudemos irradiar o eletrodo de trabalho nas posições EE e SE, ilustradas na Figura 3.30, e observar a resposta fotoeletroquímica do sistema, Figura 3.31.

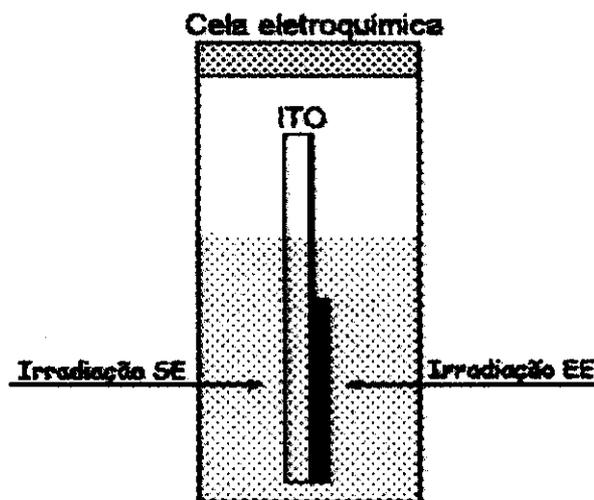


Figura 3.30. Posições de irradiação do eletrodo de trabalho. EE = irradiação eletrólito → eletrodo e SE = irradiação substrato → eletrodo.

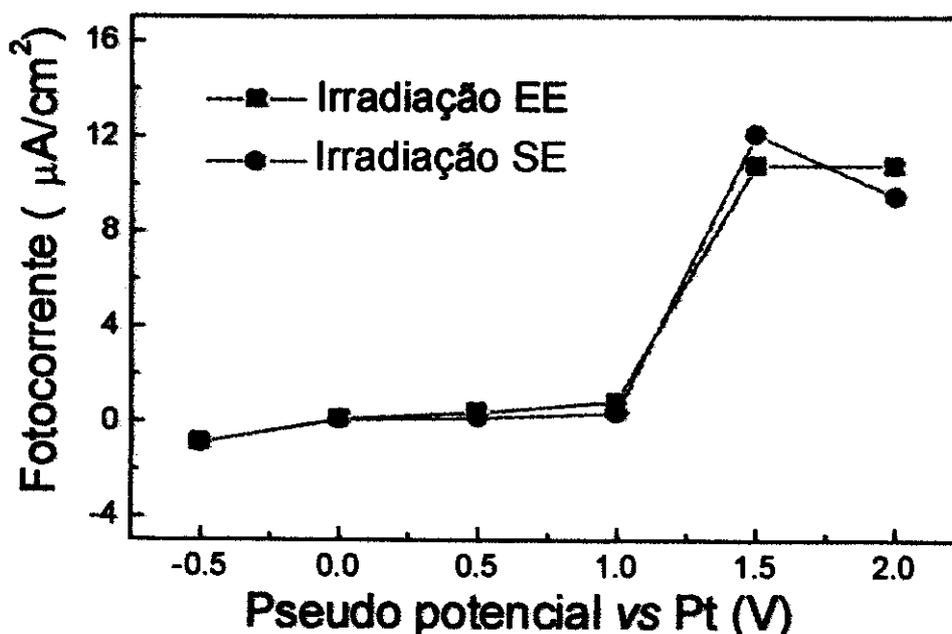


Figura 3.31. Comportamento fotoeletroquímico do composto SnP-C/Fe/PAni em função da direção de incidência da irradiação policromática. Espessura do filme = 11 μm .

Os polímeros condutores apresentam uma superfície porosa, permitindo que o eletrólito penetre no interior do filme tornando-se difícil definir a interface polímero/eletrólito. No caso do composto, o fato do polímero estar intercalado no interior das lamelas do hospedeiro, faz com que a interface que se forma seja hospedeiro/eletrólito ao longo de toda extensão do filme. Morgenstern e cols¹⁵² estudaram a influência da espessura de PT para explicar o comportamento fotoeletroquímico deste polímero. Foi constatado que a espessura do filme não é o parâmetro físico primário que governa a resposta das junções, mas sim a estrutura e morfologia do filme. Esta equivalência na morfologia do filme, para o composto, mais o fato de não termos a interface substrato/polímero, faz com que a fotocorrente gerada não se altere com a direção de incidência da irradiação. Este fato pôde ser comprovado na Figura 3.31, onde não observamos uma variação significativa no comportamento fotoeletroquímico do sistema em função da direção de incidência da luz. Concluimos que as interfaces substrato/composto e composto/eletrólito são equivalentes, em função da homogeneidade do material obtido através do processo de intercalação. Todos os demais experimentos fotoeletroquímicos foram realizados com irradiação EE.

Investigamos também a influência do tipo de substrato (ITO ou platina) na resposta fotoeletroquímica do composto, Figura 3.32. Observamos valores de fotocorrente significativamente maiores quando utilizamos platina como substrato.

Apesar do ITO utilizado possuir baixa resistividade ($\approx 50 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$), a resistividade da platina é significativamente menor, favorecendo os processos de transferência de carga na interface substrato/composto, favorecendo a separação do par elétron-buraco antes de ocorrer a recombinação, intensificando, conseqüentemente, o processo fotoeletroquímico (aumento na fotocorrente).

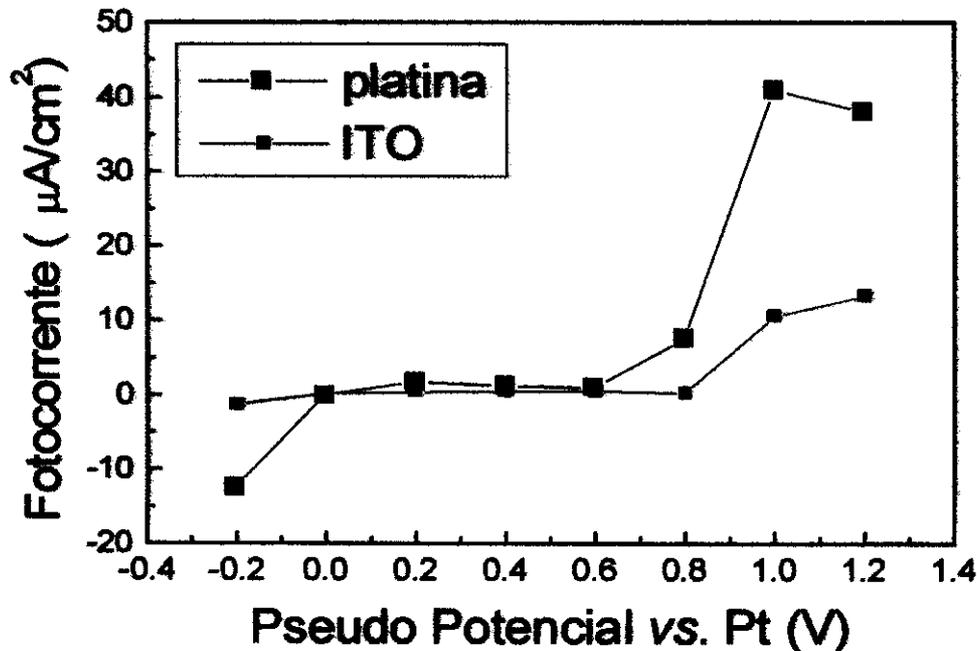


Figura 3.32. Comportamento fotoeletroquímico do composto SnP-C/Fe/PAni depositado sobre os substratos ITO e platina. Filmes com espessura de 11 μm .

Um fator importante a ser considerado no processo de geração de fotocorrente, é a estabilidade do composto durante períodos prolongados de exposição à irradiação. Os valores de fotocorrente foram determinados através de fotocronoamperogramas, conforme especificado na Parte Experimental (Figura 2.5) Na Figura 3.33, apresentamos um gráfico mostrando a fotocorrente obtida em função do tempo de irradiação. Notamos que após um período de 25 h de irradiação contínua o filme perde aproximadamente 30 % de eficiência com uma leve tendência à estabilização. Neste caso, o fator determinante não é a diminuição da concentração do par redox, em virtude da evaporação do iodo e absorção do iodeto pelas cadeias poliméricas, pois mesmo trocando a solução por uma nova, a fotocorrente continuou a diminuir. Isto indica que o material fotoativo (PAni) do composto está sofrendo decomposição devido a irradiação.

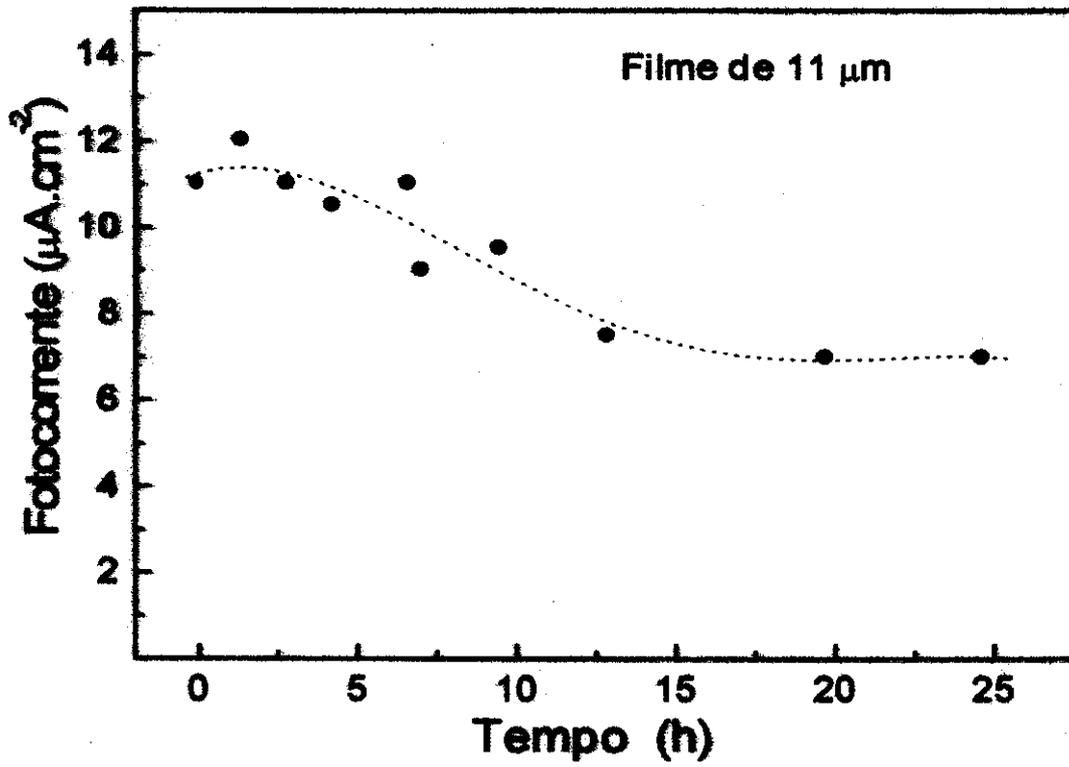


Figura 3.33. Fotocorrente gerada, em função de períodos prolongados de exposição do filme à irradiação policromática. Filme de 11 μm de espessura, utilizando ITO como substrato.

Capítulo 4

CONCLUSÕES

Após este trabalho experimental e interpretação dos resultados referentes, principalmente, ao compósito SnP-C/Fe/PAni com 5,0 mEq de Fe^{3+} chegamos às seguintes conclusões:

i. Obtivemos a polianilina, dentro das lamelas do hospedeiro 2- carboxietil fosfonato de estanho IV, através de síntese química, utilizando como oxidante o Fe^{3+} (solução FeCl_3). A presença de hidrogênios ácidos, do grupo carboxila, no hospedeiro, permite a troca iônica entre hidrogênio e ferro. O potencial de redução: $\text{Fe}^{3+} + 1 e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\Delta E^0 = 0,77 \text{ V}$, foi suficiente para iniciar a polimerização e crescimento autocatalítico da cadeia.

ii. O método de síntese utilizado, meio ácido (HCl 1,0 M), proporcionou a síntese da polianilina em sua forma condutora, sal esmeraldina, de coloração verde, tendo Cl^- como contra-ânion no processo de neutralização de cargas.

iii. Duas concentrações diferentes de Fe^{3+} (1,0 e 5,0 mEq) trocadas com o hospedeiro, ocasionaram a formação de quantidades diferentes de PAni, indicando que o fator limitante na polimerização da anilina é a concentração do agente

oxidante. Através deste método, o máximo de PANi intercalada nas lamelas, foi de aproximadamente 4,0 %, conforme verificado através da análise elementar de CHN.

iv. Na caracterização do compósito, todos os resultados evidenciaram a formação da PANi entre as lamelas do hospedeiro. Resultados de Difractometria de raios-X, onde a distância interlamelar aumentou quando realizamos a troca iônica com ferro e posterior polimerização da PANi (hospedeiro contendo 1,0 mEq de Fe^{3+}), foram o indicativo mais forte de que estes processos ocorrem no interior das lamelas. Resultados de FTIR, onde o espectro do compósito é uma sobreposição dos espectros dos componentes individuais, comprovaram que a estrutura formada entre as lamelas corresponde ao sal esmeraldina, ou seja, a forma condutora da PANi. O comportamento térmico do compósito, acompanhado por ATG, mostrou uma estabilidade intermediária entre o hospedeiro e a PANi pura. Medidas de condutividade, realizadas pelo método 4 pontas, reforçaram a proposta de formação da PANi entre as lamelas, visto ser uma medida de superfície, e não apresentar alterações na ordem de condutividade entre as amostras (hospedeiro e compósito). Porém, um aumento significativo na condutividade foi constatado quando dissolvemos a matriz hospedeira em HF e NaOH, obtendo a PANi pura. Assim, como os demais métodos físicos, estudos de microscopia eletrônica de varredura não evidenciaram mudanças na morfologia do hospedeiro com a presença de Fe^{3+} e PANi.

Através do estudo das propriedades eletroativas do compósito SnP-C/Fe/PAni com 5,0 mEq de Fe^{3+} , por diferentes métodos, chegamos as seguintes conclusões:

i. Espectros na região do visível e infravermelho próximo, permitiram o estudo das várias transições eletrônicas que ocorrem, nas várias formas da PANi (leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina), permitindo a determinação da energia envolvida nas principais transições, assim como o *band-gap* destas estruturas. Através dos espectros, pudemos determinar qual a forma estrutural em que a PANi se encontra. Os espectros da forma esmeraldina, básica em NaOH 1,0 M e sal em HCl 1,0 M, foram obtidos de maneira reversível.

ii. Resultados de voltametria cíclica comprovaram o comportamento eletroativo da PANi, com a presença de dois processos redox, atribuídos a interconversão entre as formas da PANi. Notamos que, com o aumento da porcentagem de PANi no compósito, a resposta de corrente obtida no voltamograma é mais definida e maior. A síntese da PANi, feita à baixas temperaturas, alterou a

linearidade das cadeias de PANi, limitada somente pela concentração de Fe^{3+} presente, mas proporcionou a obtenção de voltamogramas mais definidos, indicando maior ordenamento das cadeias. O fato da PANi ser estável em HF e NaOH permitiu que a matriz fosse dissolvida para o estudo da PANi pura, sintetizada entre as lamelas. Neste caso, observamos a maior evidência de formação de cadeias mais ordenadas, pois a PANi pura obtida normalmente, tanto por síntese química quanto eletroquímica, apresenta um terceiro par de picos redox nos voltamogramas, atribuídos à presença de ligações cruzadas. Em todos os voltamogramas, tanto dos compósitos quanto da PANi extraída da matriz, não notamos a presença deste terceiro pico.

iii. Estudos de cronoamperometria, indicaram boa estabilidade do compósito, com a eficiência coulômbica mantendo-se estável, depois de 1300 pulsos redox.

iv. As características fotoeletroquímicas da PANi intercalada, foram investigadas. Observamos fotocorrente anódica ou catódica, dependendo do potencial aplicado. A variação no sinal da fotocorrente com o potencial, indica que não somente a energia do *band-gap* se altera com o potencial, mas também pode ocorrer uma mudança na posição das bordas das bandas, em relação ao potencial padrão do par redox presente na solução. Os resultados de fotocorrente dependem, portanto, do estado de oxidação da PANi. No processo de oxidação sob irradiação, a concentração de íons Cl^- dopantes aumenta e de íons hidrogênio diminui no filme de PANi, que se comporta como um semicondutor tipo-n. Quando diminuimos o potencial, no processo de redução, a fotocorrente anódica diminui e, a potenciais abaixo de 0,45 V ocorre uma inversão de comportamento de semicondutor do tipo-n para tipo-p. Para PANi funcionando como semicondutor tipo-p, a fotocorrente catódica aumenta com a diminuição do potencial. A fotocorrente da PANi atinge zero entre 0,4 e 0,45 V. Neste intervalo de potencial encontra-se, provavelmente, o potencial de banda plana, onde processos de recombinação de carga no semicondutor são favorecidos, resultando em um decréscimo significativo da fotocorrente.

Experimentos de fotocronoamperometria utilizados na determinação da fotorresposta do sistema também evidenciaram a inversão do sinal de fotocorrente em função do estado de oxidação da PANi. Nenhuma variação significativa no comportamento fotoeletroquímico foi observado variando-se a direção de incidência da irradiação do eletrodo de trabalho. Concluimos que a ausência da interface substrato/polianilina faz com que não ocorra alteração na fotocorrente devido a direção de incidência da irradiação.

Observamos um aumento da fotorresposta do sistema em função do aumento da espessura dos filmes analisados. Os melhores resultados foram obtidos com filmes de 11 μm de espessura.

Consideramos promissor o estudo fotoeletroquímico do composto SnP-C/Fe/PAni uma vez que obtivemos valores de fotocorrente comparáveis aos da literatura¹⁵³⁻¹⁵⁷, utilizando filmes contendo apenas 4 % de material fotoativo (polianilina). O composto apresentou uma boa estabilidade à exposição de irradiação policromática, mantendo 60 % de fotocorrente depois de 25 h de irradiação.

Capítulo 5

TRABALHOS FUTUROS

Por se tratar de um projeto pioneiro no grupo, a investigação teve um aspecto geral enquanto caracterização. Portanto, baseado nos resultados obtidos nesta tese e, em vista da experiência adquirida ao longo do trabalho, são propostos os seguintes estudos futuros:

- ➡ Alterar o metal utilizado como oxidante na síntese química da anilina. Além do ferro III, que foi utilizado, pode-se intercalar outros metais de transição, desde que tenham potencial de redução superior a 0,56 V *vs* ENH, suficiente para oxidar o monômero. Entre outros citamos o cobre, cério, vanádio, etc..

- ➡ Inverter a ordem de obtenção da polianilina. Neste trabalho, inicialmente intercalamos o oxidante e posteriormente a anilina que, ao difundir-se pelas lamelas, na presença do oxidante, sofre polimerização. Pode-se primeiro intercalar a anilina, através de uma interação ácido (hospedeiro) base (anilina), e em seguida, na presença de um oxidante (p. ex. persulfato de amônio), obtermos a polianilina.

- ➡ Variar os parâmetros de síntese, na tentativa de otimizar a obtenção do compósito: temperatura, relação entre oxidante e monômero, tempo de síntese, concentração do oxidante, etc..

- ➡ Investigar a conformação das cadeias no interior das lamelas do hospedeiro (ordenamento, interação físico-química entre hospedeiro-convidado, etc.).

- ➡ Intercalar outros polímeros condutores no interior das lamelas, como politiofeno e polipirrol, e comparar os resultados.

- ➡ Com relação ao estudo fotoeletroquímico, pode-se otimizar os processos de conversão da energia luminosa em energia elétrica utilizando-se irradiação monocromática, comprimento de onda fixo, eletrólito polimérico sólido, alterar o par redox, etc..

Estas são algumas sugestões que justificariam a continuação da investigação deste tipo de material mas, em função da potencialidade do sistema, muitos outros aspectos podem ser abordados, de acordo com o interesse e criatividade dos pesquisadores.

Capítulo 5

Bibliografia

- 1) Shirakawa H. e Ikeda S., *Polymer*, **2** (1971) 231.
- 2) Shirakawa H. e Ikeda S., *J. Polymer Sci., Chem.*, **12** (1974) 929.
- 3) Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K. e Heeger A.J., *J. Chem.Soc.: Chem. Commun.*, (1977) 578.
- 4) Willstatter and Moore, *Ber.*, **40** (1907) 2665.
- 5) Willstatter and Dorogi, *Ber.*, **42** (1909) 2147, 4118.
- 6) Green A.G. e Woodhead A.E., *J. Chem. Soc.*, **97** (1910) 2388.
- 7) Huang W.S, Humphrey B.D. e MacDiarmid A.G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **82** (1986) 2385.
- 8) Genies E.M., Syed A.A. e Tsintavis C., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **121** (1985) 181.
- 9) Mattoso L.H, *Quím. Nova*, **19** (1996) 388.
- 10) Mohilner D.M., Adams R.N e Argersinger W.J.Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **84** (1962) 3618.
- 11) Breitenbach M. e Heckner K.-H., *J. Electroanal. Chem.*, **43** (1973) 267.
- 12) Hand R.L. e Nelson R.F., *J. Electrochem. Soc.*, **125** (1978) 1059.
- 13) Geniès E.M. e Tsintavis C., *J. Electroanal. Chem.*, **195** (1985) 109.
- 14) Geniès E.M., Boyle A., Lapkowski M. e Tsintavis C., *Synth. Met.*, **36** (1990) 139.
- 15) Cao Y., Smith P. e Heeger A.J., *Synth. Met.*, **48** (1992) 91.
- 16) Paul E.W., Ricco A.J. e Wrighton M.S., *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 1441.
- 17) MacDiarmid A.G., Chiang J.C., Halpern M., Huang W.S., Mu S.L., Somasiri N.L.D., Wu W. e Yaniger S.I., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **121** (1985) 173.
- 18) Bredas J.L. e Street G.B., *Acc. Chem. Res.*, **18** (1985) 309.
- 19) MacDiarmid A.G., Chiang J.C., Richter A.F. e Epstein A.J., *Synth. Met.*, **18** (1987) 285.
- 20) Zoppi R.A. e De Paoli M.-A., *Quím. Nova*, **16** (1993) 560.
- 21) Dalven R., "Introduction to Applied Solid State Physics", 2º edição.
- 22) Syed A.A. e Dinesan M.K., *Talanta*, **38** (1991) 815.
- 23) Melo C.P., *Ciência Hoje*, **6** (1987) 38.
- 24) Nechtschein M., Genoud F., Nenardo C., Nizoguchi K., Travers J.P. e Villeret B., *Synth. Met.*, **29** (1989) E211.

- 25) Angelopoulos M., Ray A., MacDiarmid A.G. e Epstein A.J., *Synth. Met.*, **21** (1987) 21.
- 26) MacDiarmid A.G. e Epstein A.J., *The polianilines: potential technology basead on new chemistry and new properties In Proceedings of the European Physical Society Industrial Workshop Science and Application of Conducting Polymers Lofthus*; Salaneck W.R e Clark D.T. (Eds), IOP Publishing: Norway, 1990.
- 27) Gruber J. e Utley J.H.P., Resumos da 17^o Reunião Anual da SBQ, Caxambu, (1994) QO-106.
- 28) Adams P.N., Laughlin P.J. e Monkman A.P., *Solid State Commun.*, **91** (1994) 875.
- 29) MacDiarmid A.G., *Materials at PENN* 1992, 3, Mar.
- 30) Roth S. e Graupner W., *Synth. Met.*, **55-57** (1993) 3623.
- 31) Neste Chemicals, *Neste-Uniiax new technology development*, Porvoo, Finland, Catálogo.
- 32) Uniiax Corporation, *UNIAX Polymers Conduct™*, Santa Barbara, Catálogo.
- 33) Schoch K.F. e Saunders H.E., *IEEE Spectrum*, **1** (1992) June.
- 34) Park Y.W. e Lee H., *Proceedings of the International Conference on Science and Technology of Sinthetic Metals*, 1994, Seoul, Coréia, Jun., publicado em *Synth. Met.*, **69-71** (1995) 2320.
- 35) Kitani A., Kaya M., Yano J., Yoshikawa K. e Sasaki K., *Synth. Met.*, **18** (1987) 341.
- 36) Bartlett N. e McQuillan W., in "Intercalation Chemistry", editado por Whittingham M.S. e Jacobson A.J., Academic Press Inc., Nova Iorque, 1982.
- 37) Schöllhorn R., *Physica*, **98 B** (1980) 89.
- 38) Whittingham M.S. e Dines M.B., *Surv. Prog. Chem.*, **9** (1980) 55.
- 39) Ulloa S.E. e Kirczenow G., *Comments Cond. Mat. Phys.*, **12** (1986) 181.
- 40) Kirczenow G., *Phys. Rev. Let.*, **52** (1984) 437.
- 41) Kirczenow G., *Phys. Rev. Let.*, **B 31** (1985) 5375.
- 42) Dines M.B., *J. Chem. Educ.*, **51** (1974) 221.
- 43) Hooley J.G., *Mater. Sci. Eng.*, **31** (1977) 15.
- 44) Thomas J.M., Adams J.M., Graham S.H. e Tennakoon D.T.B., *Adv. Chem. Ser. No.*, **163** (1977) 298.
- 45) Kummer J.T., *Prog. Solid State Chem.*, **7** (1972) 141.
- 46) Safram S.A., *Phys. Rev. Let.*, **44** (1980) 937.
- 47) Adams J.M., "Inorganic Solids", John Wiley & Sons, Nova Iorque, (1974).

- 48) Whittinghan M.S., *Prog. Solid State Chem.*, **12** (1978) 41.
- 49) Whittinghan M.S., *Science*, **192** (1976) 1126.
- 50) Dickens P.G. e Whittinghan M.S., *Q. Rev. Chem. Soc.*, **22** (1968) 30.
- 51) Halbert T.R., in "Intercalation Chemistry", Whittinghan M.S. e Jacobson A.J., Academic Press Inc., Nova Iorque, (1982) 375.
- 52) Bartlett N. e McQuillan N.W., in "Intercalation Chemistry", Whittinghan M.S. e Jacobson A.J., Academic Press Inc., Nova Iorque, (1982) 27.
- 53) Kikkawa S., Kanamaru F. e Koizumi M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52** (1979) 963.
- 54) Kittel C., in "Introduction to Solid State Physics", John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1976, 205.
- 55) Michel E. e Weiss A., *Z. Naturforsch., Teil B* **20** (1965) 1307.
- 56) Michel E. e Weiss A., *Z. Naturforsch., Teil B* **22** (1967) 1100.
- 57) Vesely V. e Pekárek V., *Talanta*, **19** (1972) 219.
- 58) Alberti G. e Costantino U., *J. Chromatogr.*, **102** (1974) 5.
- 59) Alberti G. e Costantino U., in "Intercalation Chemistry", Whittinghan M.S. e Jacobson A.J., Academic Press Inc., Nova Iorque, (1982) 147.
- 60) Alberti G., *Acc. Chem. Res.*, **11** (1978) 163.
- 61) Clearfield A. e Smith D.G., *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 431.
- 62) Alberti G. e Costantino U., *J. Mol. Catal.*, **27** (1984) 235.
- 63) Clearfield A., *J. Mol. Catal.*, **27** (1984) 251.
- 64) Allulli S., Ferragina C., LaGinestra A., Massucci M.A. e Tomassini N., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39** (1977) 1043.
- 65) Alberti G. e Costantino U. e Giovagnotti M.L.L., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41** (1979) 643.
- 66) Gamble F.R., Osiecki J.H. e DiSalvo F.J., *J. Chem. Phys.*, **55** (1971) 3525.
- 67) Clearfield A. e Ortiz-Avila C.Y., *Inorg. chem.*, **24** (1985) 1773.
- 68) Clearfield A., Wan B.Z., Anthony R.G. e Peng G.Z., *J. Catal.*, **101** (1986) 19.
- 69) Alberti G., Costantino U. e Guilietti R., *Gazz. Chim. Ital.*, **113** (1983) 547.
- 70) Dines M.B., Cooksey R.E., Griffith P.C. e Lane R.H., *Inorg. Chem.*, **22** (1983) 1003.
- 71) Yamanaka S., *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 2811.
- 72) Yamanaka S., Tanaka M. e Tsujimoto M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41** (1979) 605.
- 73) Yamanaka S., Yamasaka K. e Hattori M., *J. Inclusion Phenom.*, **2** (1984) 297.
- 74) Yamanaka S., Hattori M. e Sakamoto K., *J. Phys. Chem.*, **88** (1984) 2067.

- 75)** Alberti G., Allulli S., Costantino U. e Tomassini N., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40** (1978) 1113.
- 76)** DiGiacomo P.M. e Dines M.B., *Inorg. Chem.*, **20** (1981) 92.
- 77)** Alberti G., Costantino U. e Giovagnotti M.L.L., *J. Chromatogr.*, **180** (1979) 45.
- 78)** Maya L., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **15** (1979) 207.
- 79)** Maia D.J., Zarbin A.J.G., Alves O.L. e De Paoli M.A., *Adv. Mater.*, **7** (1995) 792.
- 80)** Wu C.G. e Bein T.; *Science*, **264** (1994) 1757.
- 81)** Mehrotra V., Keddie J.L., Miller J.M. e Giannelis E.P., *J. Non Cryst. Sol.*, **136** (1991) 97.
- 82)** Nishida F., Dunn B., Knobbe E.T, Fuqua P.D., Kaner R.B. e Mattes B.R., *Mat. Res. Soc.; Symp. Proc.*, **180** (1990) 97.
- 83)** Enzel P. e Bein T.J., *J. Phys. Chem.*, **93** (1989) 6270.
- 84)** Bein T.J. e Enzel P., *Synth. Met.*, **29** (1989) E163.
- 85)** Kanatzidis M.G., Wu C.G., Marcy H.O., DeGroot D.C. e Kannewurf C.R., *Adv. Mater.*, **2** (1990) 364.
- 86)** Prassidies K., Bell C.J., Dianoux A.J., Wu and C.G. e Kanatzidis M.G, *Physica B*, **181** (1992) 668.
- 87)** Liu Y.J., DeGroot D.C., Schindler J.L., Kannewurf C.R. Kanatzidis e M.G., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **593** (1993).
- 88)** Kanatzidis M.G., Wu C.G., Marcy H.O. e Kannewurf C.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 4139.
- 89)** Kerr T.A., Wu H. e Nazar L.F., *Chem. Mater.*, **8** (1996) 2005.
- 90)** Liu Y.J. e Kanatzidis M.G., *Inorg. Chem.*, **32** (1993) 2989.
- 91)** (a) Mehrotra V. e Giannelis E.P., *Solid State Commun.*, **77** (1991) 155.
(b) Mehrotra V. e Giannelis E.P., *Solid State Commun.*, **51** (1992) 115.
- 92)** Bonnet B., El Mejjad R., Herzog M.H., Jones D.J. e Rozière J., *Mater. Sci Forum*, **91-93** (1992) 177.
- 93)** Van Dyke L.S. e Martin C.R., *Langmuir*, **6** (1990) 1123.
- 94)** Ozin G.A., *Adv. Mater.*, **4** (1992) 612.
- 95)** Medeiros M.E., Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, 1991.
- 96)** P.W. Atkins; in "Physical Chemistry", 4ª edição, Oxford University Press, Oxford (1990), pag 953.
- 97)** Batich C.D., Leitinem H.A. e Zhou H.C., *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 883.
- 98)** Van Dyke L.S. e Martin C.R., *Synth. Met.*, **36** (1990) 275.
- 99)** Penner R.M. e Martin C.R., *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986) 2206.

- 100) Kivelson S. e Heeger A.J., *Synth. Met.*, **22** (1988) 371.
- 101) Micaroni L. e De Paoli M.-A., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **43** (1996) 79.
- 102) Kaneto M. e Nakamura H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 346 (1985).
- 103) Desilvestro J. e Haas O., *Electrochim. Acta*, **36** (1991) 361.
- 104) Shen P.K. e Tian Z., *Electrochim. Acta*, **34** (1989) 1611.
- 105) Kaneto M., Nakamura H., *Chem. Abstr.*, **105** (1987) 236748n.
- 106) Phillips S.D., Yu G., Cao Y. e Heeger A.J., *Phys. Rev. B*, **39** (1989) 10702.
- 107) Bard A.J. e Faulker L.R., "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", cap. 14, John Wiley & Sons, Nova Iorque (1980).
- 108) Wöhrlé D. e Meissner D., *Adv. Mater.*, **3** (1991) 129.
- 109) Sze S.M., "Physics of Semiconductor Devices", 2ª ed., John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1981.
- 110) Smart L e Moore E., "Solid State Chemistry: An Introduction", Ed. Chapman & Hall, Londres, 2ª edição, pag. 136.
- 111) Finklea H.O., *J. Chem. Educ.*, **60** (1983) 325.
- 112) Schmickler W., *Chem. Rev.*, **96** (1996) 3177.
- 113) Gerischer H., *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 4249.
- 114) Silmara das Neves, Tese de Doutorado, IQ-Unicamp, 1997.
- 115) Medeiros M.E. e Alves O.L., *J. Mater. Chem.*, **2** (1992) 1075.
- 116) Yasuda A. e Shimidzu T., *Synth. Met.*, **61** (1993) 239.
- 117) Mu S. e Kan J., *Electrochim. Acta*, **41** (1996) 1593.
- 118) Francisco M.S.Garrido, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, 1989.
- 119) Clearfield A. e Thomas J.R., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **5** (1969) 775.
- 120) Garrido F.M.S. e Alves O.L., *J. Non-Cryst. Sol.*, **121** (1990) 775.
- 121) Wey Y, Sun Y. e Tan X, *J. Phys. Chem.*, **93** (1989) 4878.
- 122) Wey Y, Tan X, Sun Y e Focke W.W., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **27** (1989) 2385.
- 123) Dietze V.U., Infrared spectra of acids phosphonic I. Alkyl-phosphonic acids, *J. Prakt. Chem.*, **316** (1974) 293.
- 124) Quillard S., Louarn G, Lefrant s.e MacDiarmid A.G., *Phys. Rev. B*, **50** (1994) 12496.
- 125) Rocco A.M. e De Paoli M.-A., *J. Braz. Chem. Soc.*, **4** (1993) 97.
- 126) Banerjee P. e Mandal B.M., *Synth. Met.*, **74** (1995) 257.

- 127) Gospodinova N., Mokreva P., Tsanov T. e Terlemezyan L., *Polymer*, **38** (1997) 743.
- 128) Huang W.S., Humphrey B.D. e Macdiarmid A.G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **82** (1986) 2385.
- 129) (a) KEITHLEY Model 236 Source Measurement Unit Operator's manual.
(b) Smiths F.M., *Bell System Techn. J.*, **37** (1958) 711.
- 130) Zallen R., *The Physical of Amorphous Solids*, John Wiley & Sons (ed.) 1983.
- 131) Cai Z. e Martin C.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 4138.
- 132) Wolter A., Banka E., Genoud F., Pron A e Nechtschein M., *Synth. Met.*, **84** (1997) 753.
- 133) Traore M.K., Stevenson W.T.K., McCormick B.J., Dorey R.C., Wen Shao e Meyers D., *Synth. Met.*, **40** (1991) 137.
- 134) Medeiros M.E. e Alves O.L., *Thermochim. Acta*, **241** (1994) 33.
- 135) Geniès E.M., Lapkowiski M. e Penneau J.T., *J. Electroanal. Chem.*, **249** (1988) 97.
- 136) Stilwell D.E. e Park S.M., *J. Electrochem. Soc.*, (1988) 2497.
- 137) Cattarin S., Doubova L. Mengoli G. e Zotti G., *Electrochim. Acta*, **33** (1988) 1077.
- 138) Huang W.S, Humphrey B.D. e MacDiarmid A.G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82** (1986) 2385.
- 139) Stafstrom S., Sjogren B. e Bredas J.L., *Synth. Met.*, **29** (1989) E219.
- 140) Huang W.S. e MacDiarmid G.A., *Polymer*, **34** (1993) 1833.
- 141) Stafstrom S., Bredas J.L., Epstein A.J., Woo H.-S., Tanner D.B., Huang W.S e MacDiarmid G.A., *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987) 1464.
- 142) Santos M.C. e Bredas J.L., *Phys. Ver. Lett.*, **62** (1989) 2499.
- 143) Stafstrom S., Sjogren B. e Bredas J.L., *Synth. Met.*, **29** (1989) E219.
- 144) Huang W.S., Humphrey B.D. e Macdiarmid A.G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **82** (1986) 2385.
- 145) Gerischer H., *Electrochim. Acta*, **35** (1990) 1677.
- 146) Turner J.A., *J. Chem. Educ.*, **60** (1983) 327.
- 147) Shen P.K. e Tian Z.Q., *Electrochim. Acta*, **34** (1989) 1611.
- 148) Tang H., Kitani A. e Shiotani M., *J. Appl. Electrochem.*, **26** (1996) 36.
- 149) Bard A.J., Parsons R. e Jordan J., "Standard Potentials in Aqueous Solution", John Wiley & Sons (ed.), Nova Iorque (1985).
- 150) Tang H., Kitani A. e Shiotani M., *J. Appl. Electrochem.*, **26** (1996) 36 e 45.

-
- 151)** Brédas J.L., *J. Chem. Phys.*, **82** (1985) 3808.
- 152)** Morgenstern T., König U. e Schultze J.W., *Mater. Sci. Forum*, **191** (1995) 213.
- 153)** Kalaji M., Nyholm L., Peter L.M. e Rudge A.J., *J. Electroanal. Chem.*, **310** (1991) 113.
- 154)** Li Z. e Dong S., *Electrochim. Acta*, **37** (1991) 1003.
- 155)** El-Rashiedy O.A. e Holdcroft S., *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 5481.
- 156)** Kilmartin P.A. e Wright G.A., *Electrochim. Acta*, **41** (1996) 1677.
- 157)** Neves S. e De Paoli M.-A., *Synth. Met.*, no prelo.