Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – CCET

Departamento de Química – DQI

CARACTERIZAÇÃO ESPECTROELETROQUÍMICA E TERMOANALÍTICA DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS À BASE DE POLÍMEROS NATURAIS PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE INTERESSE TECNOLÓGICO

Dante Alighieri Alves de Mello

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para a obtenção do título de Mestre em Ciências (Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Silvio César de Oliveira

Campo Grande MS

2009

CARACTERIZAÇÃO ESPECTROELETROQUÍMICA E TERMOANALÍTICA DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS À BASE DE POLÍMEROS NATURAIS PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE INTERESSE TECNOLÓGICO

Dante Alighieri Alves de Mello

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para a obtenção do título de Mestre em Ciências (Físico-Química).

BANCA EXAMINADORA:

_____

Prof. Dr. Silvio César de Oliveira

Orientador – DQI/UFMS

_____

Prof. Dr. Giuseppe Abíola Câmara da Silva

DQI/UFMS

_____

Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi

IQ/USP

Dedicado aos meus pais, Paulo e Marinês, por me proporcionarem a oportunidade de estudar; e à minha esposa, Celisse, por suas ações que me conduziram a concretizar este sonho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Silvio César de Oliveira pela orientação desde a Iniciação Científica.

Ao co-orientador Prof. Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira (UFGD) pela realização dos experimentos de análise térmica.

À Profa. Dra. Dorotéia de Fátima Bozano (DFI/UFMS) pela generosa concessão das placas de ITO, fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Eduardo Ariel Ponzio (UFF) pelas sugestões e interpretações de experimentos eletroquímicos.

A Profa. Dra. Ângela Delben e ao Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente pela realização dos experimentos de microscopia eletrônica de varredura no DFI/UFMS.

Ao aluno de doutorado Márcio Roberto da Silva Oliveira (IF/USP) pelo seu auxílio e incentivo desde a graduação e acolhida no CRUSP.

Ao Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi e à Prof. Dra. Susana Inês Córdoba de Torresi (IQ/USP) pelas idéias para montagem e operação do fotocolorímetro, que resultaram na adaptação do dispositivo de teflon ao espectrofotômetro.

Ao Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski (UNIPAR) pela concessão dos diversos tipos de amido.

Ao Prof. Dr. Eduardo José de Arruda (UCDB) pela concessão da quitosana.

Ao Juscelino Cândido, marceneiro do Departamento de Artes Visuais da UFMS, pela construção do adaptador ao dispositivo de teflon para o espectrofotômetro.

Ao aluno de iniciação científica Rogers Espinosa de Oliveira (DQI/UFMS) pela sua dedicação aos trabalhos do grupo.

Ao aluno de doutorado Hebert Almeida de Menezes (DQI/UFMS) pelas inúmeras contribuições desde a Iniciação Científica.

Aos estudantes do LP-5 e LP-6 do DQI/UFMS pela cooperação: Adriana, Andréia, Antonio Marcos, Bruno, Daniela, Edgard, Fábio de Lima, Fábio Gozzi, Gisele, João Bosco, Michelli, Pâmela, Renan, Ricardo, Sandra, Simone, Tatiane, Robson.

Aos secretários do Mestrado em Química da UFMS Celestino Gonçalves de Oliveira e Maria Otávia P. Vasco Toledo pelo excelente atendimento e atenção que deles recebi durante o curso.

À FUNDECT, PROPP/UFMS e FADEMS pelo suporte financeiro.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....I

LISTA DE SÍMBOLOS.....VI

LISTA DE ABREVIATURAS.....VII

RESUMO.....IX

ABSTRACT.....X

1. INTRODUÇÃO.....1

1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS.....1

1.1.1. Condicionador de ar e o consumo de eletricidade.....1

1.2. MATERIAIS CROMÓGENOS.....3

1.3. ELETROCROMISMO.....3

1.3.1. Dispositivos eletrocrômicos.....4

1.3.1.1 Inserção de íons.....4

1.3.1.2 Eletrodeposição reversível de metais.....5

1.3.2. Dispositivos eletrocrômicos de complexo prata-amônia.....6

1.3.3. Dispositivos eletrocrômicos de cobre no estado sólido.....6

1.3.4. Dispositivos eletrocrômicos de chumbo-cobre no estado líquido.....7

1.3.5. Materiais eletrocrômicos de bismuto-cobre no estado líquido.....8

1.4. VANTAGENS DE UM ELETRÓLITO POLIMÉRICO DO ESTADO SÓLIDO.....8

1.4.1. Amido.....10

1.4.2. Proteína de origem animal.....11

1.5. OBJETIVOS.....12

2. PARTE EXPERIMENTAL.....14

2.1. ELETRÓLITOS 14
2.1.1. Reagentes 14
2.1.2. Matrizes poliméricas 15
2.1.3. Preparo dos eletrólitos 15
2.1.3.1 Amido 15
2.1.3.2 Proteína de origem animal 15
2.2. EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS 16
2.2.1. Janelas eletrocrômicas – celas eletroquímicas 16
2.2.1.1 Eletrodo de trabalho 17
2.2.1.2 Contra-eletrodo 17
2.2.1.3 Eletrodo de referência 17
2.2.2. Estudo fotométrico 17
2.2.3. Estudo eletroquímico 18
2.2.3.1 Voltametria Cíclica e Cronoamperometria 18
2.2.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica 18
2.2.4. Análise Térmica 18
2.2.5. Estudo da microestrutura dos filmes eletrodepositados sobre o ITO 18
3. RESULTADOS E INTERPRETAÇÃO 19
3.1. ELETRÓLITOS LÍQUIDOS 19
3.1.1. Cobre 19
3.1.2. Chumbo 19
3.2. ELETRÓLITO GELIFICADO COM AMIDO ETERIFICADO 22
3.2.1. Cobre 22
3.2.2. Chumbo 24
3.3. ELETRÓLITO GELIFICADO COM AMIDO OXIDADO ACETILADO 24

3.3.1. Cobre 24
3.3.2. Chumbo 26
3.4. ELETRÓLITO GELIFICADO COM PROTEÍNA DE ORIGEM ANIMAL 28
3.4.1. Cobre 28
3.4.1.1 Espectro de Transmitância 28
3.4.1.2 Transmitância versus Absorbância 29
3.4.1.3 Voltametria Cíclica 30
3.4.1.4 Cronoamperometria 33
3.4.1.5 Efeito Memória 38
3.4.1.6 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica 41
3.4.1.7 Termogravimetria 44
3.4.1.8 Microscopia Eletrônica de Varredura 45
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS 47
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 49
6. APÊNDICE – Espectroscopia de impedância eletroquímica 53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1. Representação esquemática de uma possível configuração para um dispositivo eletrocrômico de inserção de íons: (1) e (7) vidro; (2) e (6) condutor transparente (ITO); (3) condutor iônico; (4) eletrólito; (5) filme eletrocrômico. 4

Figura 1-2. Representação esquemática de dispositivo para o sistema de eletrodeposição reversível: (1) vidro; (2) contra-eletrodo; (3) eletrólito; (4) material eletrocrômico eletrodepositado; (5) condutor transparente (ITO). 6

Figura 1-3. Estrutura química da amilose. 11

Figura 1-4. Estrutura química e representação da amilopectina. 11

Figura 2-1. Eletrólito gelificado obtido a partir da proteína de origem animal com 80mM de $CuCl_2$. 16

Figura 2-2. Dispositivo eletrocrômico de eletrodeposição reversível montado em cubeta de quartzo contendo a solução gelificada Cu10oxi. 16

Figura 2-3. Dispositivo eletrocrômico de eletrodeposição reversível: (1) Tampa de teflon; (2) Espaçador de teflon; (3) Eletrodo de trabalho (ITO); (4) Eletrodo de referência; (5) Contra-eletrodo (placa de platina); (6) Janela de vidro; (7) Caixa de teflon; (8) Dispositivo eletrocrômico montado. 17

Figura 3-1. Perfis potenciodinâmicos de j/E (—) a 10 $mV.s^{-1}$ e T/E (–•–•–) com λ = 525 nm para o eletrólito Cu10liq. 19

Figura 3-2. Perfis potenciodinâmicos de j/E (—) a 10 $mV.s^{-1}$ e T/E (–•–•–) com λ = 525 nm para os eletrólitos: (A) Pb18liq; (B) Pb20Na20liq; (C) Pb20Na50liq; (D) Pb20Na100liq; (E) Pb20Na20HCl; (F) Pb18Na1000HCl. 20

Figura 3-3. Perfis potenciodinâmicos de j/E (—) a 10 $mV.s^{-1}$ e T/E (–•–•–) com λ = 525 nm para o eletrólito Cu10ete. 22

Figura 3-4. (A) Variação de absorbância com λ = 525 nm medida simultaneamente com a cronoamperometria do eletrólito Cu10ete; (B) rampas de potencial utilizadas. 23

Figura 3-5. Perfis potenciodinâmicos de j/E (—) a 10 $mV.s^{-1}$ e T/E (–•–•–) com λ = 525 nm para o eletrólito Pb20Na20ete. 24

Figura 3-6. Perfis potenciodinâmicos de j/E (—) a 10 $mV.s^{-1}$ e T/E (–•–•–) com λ = 525 nm para a solução gelificada Cu10oxi. 25

Figura 3-7. (A) Variação de absorbância com λ = 525 nm medida simultaneamente com a cronoamperometria do eletrólito Cu10oxi; (B) rampas de potencial utilizadas. 26

Figura 3-8. Perfis potenciodinâmicos de j/E (—) a 10 $mV.s^{-1}$ e T/E (–•–•–) com λ = 525 nm para o eletrólito Pb18oxi entre os potenciais de -1,5V a 0,5V. 26

Figura 3-9. Perfis potenciodinâmicos de j/E (—) a 10 $mV.s^{-1}$ e T/E (–•–•–) com λ = 525 nm para o eletrólito Pb20Na20oxi. 27

Figura 3-10. Espectro de transmitância em função do comprimento de onda para o dispositivo constituído pelo eletrólito Cu90gel no estado oxidado (—) e reduzido (–•–•–). 28

Figura 3-11. Perfis potenciodinâmicos de j/E (—) a 10 $mV.s^{-1}$ e T/E (–•–•–) com λ = 525 nm para os eletrólitos gelificados constituídos de 1g proteína + $CuCl_2$: (A) 10mM; (B) 20mM; (C) 30mM; (D) 40mM; (E) 50mM; (F) 60mM; (G) 70mM; (H) 80mM; (I) 90mM. 31

Figura 3-12. Variação de transmitância medida com λ = 525 nm em função da concentração do material eletrocrômico $CuCl_2$. 32

Figura 3-13. Variação de absorbância (–•–•–) com λ = 525 nm medida simultaneamente com a cronoamperometria (—) dos eletrólitos gelificados constituídos de 1g proteína + $CuCl_2$: (A) 10mM; (B) 20mM; (C) 30mM; (D) 40mM; (E) 50mM; (F) 60mM; (G) 70mM; (H) 80mM; (I) 90mM. 34

Figura 3-14. Rampas de potencial aplicadas por 4 ciclos no conjunto de experimentos mostrados na Figura 3-13. 35

Figura 3-15. Variação de transmitância medida durante 50 ciclos de deposição/dissolução com λ = 525 nm dos eletrólitos gelificados constituídos de 1g proteína + $CuCl_2$: (A) 10mM; (B) 20mM; (C) 30mM; (D) 40mM; (E) 50mM; (F) 60mM; (G) 70mM; (H) 80Mm; (I) 90mM. 36

Figura 3-16. Variação de transmitância do eletrólito Cu90gel medida durante 220 ciclos de deposição/dissolução com λ = 525 nm. 37

Figura 3-17. Variação de transmitância (–•–•–) com λ = 525 nm medida simultaneamente com a cronoamperometria (—) para obtenção do "efeito memória" dos eletrólitos gelificados nas seguintes concentrações de cobre: (A) 10mM; (B) 20mM; (C) 30mM; (D) 40mM; (E) 50mM; (F) 60mM; (G) 70mM; (H) 80mM; (I) 90mM. 40

Figura 3-18. Diagramas de Nyquist obtidos para o eletrólito gelificado de cobre no potencial E = -0,1V (região de corrente catódica) nas concentrações: (A) 0mM; (B) 6mM; (C) 10mM; (D) 20mM; (E) 30mM; (F) 40mM; (G) 50mM; (H) 60mM; (I) 70mM; (J) 80mM; (K) 90mM; (L) 100mM. 43

Figura 3-19. Variação da condutividade iônica total do eletrólito em função da concentração de cobre.....44

Figura 3-20. Termogravimetria do eletrólito Cu50gel e da proteína (branco) em atmosfera de ar sintético. 45

Figura 3-21. Micrografia dos agregados de cobre metálico formados sobre o ITO através da amostra Cu50 após pulso de potencial em -0,90V por 1000s: (A) interface do depósito com o ITO; (B) ampliação do depósito em 2000x; (C) ampliação do depósito em 10000x; (D) ampliação do depósito em 20000x. 46

Figura 6-1. Formas de onda da CA para um potencial aplicado e uma corrente resultante. 54

Figura 6-2. Diagrama de Nyquist representando um capacitor puro devido à presença de semicírculo perfeito. 54

Figura 6-3. Diagrama de Nyquist ideal para um filme fino redox. 55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-1. Algumas aplicações dos polímeros condutores. 9

LISTA DE SÍMBOLOS

E	potencial elétrico
j	densidade de corrente
Ω	ohm
l	espessura do filme
I	corrente elétrica
s	área da superfície de contato entre o ITO e o eletrólito
j	densidade de corrente $\left(j = \frac{I}{s}\right)$
R	resistência elétrica
λ	comprimento de onda
σ	condutividade
Z	impedância
A	amplitude máxima
ω	freqüência angular em radianos por segundo = $2\pi f$
f	freqüência em Hertz
t	tempo
θ	deslocamento de fase em radianos

LISTA DE ABREVIATURAS

PIB	produto interno bruto
ECM	Material eletrocrômico
ITO	óxido de estanho dopado com índio
FTO	óxido de estanho dopado com flúor
TG	termogravimetria
DTG	termogravimetria derivada
DSC	calorimetria exploratória diferencial
MEV	microscópio eletrônico de varredura
EIE	espectroscopia de impedância eletroquímica
CC	corrente contínua
CA	corrente alternada
E_{pa}	potencial de pico anódico
E_{pc}	potencial de pico catódico
E_{ca}	potencial de circuito aberto
E_{1v}	potencial do primeiro vértice
E_{2v}	potencial do segundo vértice
Cu10liq	$CuCl_2$ 10 mM
Pb18liq	$Pb(NO_3)_2$ 18mM
Pb20Na20liq	$Pb(NO_3)_2$ 20mM + $NaNO_3$ 20mM
Pb20Na50liq	$Pb(NO_3)_2$ 20mM + $NaNO_3$ 50mM
Pb20Na100liq	$Pb(NO_3)_2$ 20mM + $NaNO_3$ 100mM
Pb20Na20HCl	$Pb(NO_3)_2$ 20mM + $NaNO_3$ 20mM + HCl 1M
Pb18Na1000HCl	$Pb(NO_3)_2$ 18mM + $NaNO_3$ 1M + HCl 1M

Cu10oxi	$CuCl_2$ 10 mM + amido oxidado acetilado 4% m/m + glicerina
Cu10ete	$CuCl_2$ 10 mM + amido eterificado 6% m/m + glicerina
Pb18oxi	$Pb(NO_3)_2$ 18mM + amido oxidado acetilado 4% m/m + glicerina
Pb20Na20ete	$Pb(NO_3)_2$ 20mM + $NaNO_3$ 20mM + amido eterificado 6% m/m
Cu10gel	$CuCl_2$ 10 mM + 1g proteína
Cu20gel	$CuCl_2$ 20 mM + 1g proteína
Cu30gel	$CuCl_2$ 30 mM + 1g proteína
Cu40gel	$CuCl_2$ 40 mM + 1g proteína
Cu50gel	$CuCl_2$ 50 mM + 1g proteína
Cu60gel	$CuCl_2$ 60 mM + 1g proteína
Cu70gel	$CuCl_2$ 70 mM + 1g proteína
Cu80gel	$CuCl_2$ 80 mM + 1g proteína
Cu90gel	$CuCl_2$ 90 mM + 1g proteína

RESUMO

Uma fração significativa da energia utilizada em países industrializados é destinada à refrigeração de ambientes. O calor do sol transmitido através de portas e janelas transparentes freqüentemente é o componente que mais demanda trabalho nos sistemas de refrigeração. As chamadas "janelas inteligentes" podem reduzir substancialmente os gastos envolvidos na refrigeração e iluminação de ambientes através de alterações em suas propriedades ópticas. O objetivo deste trabalho é desenvolver eletrólitos sólidos para aplicação em dispositivos eletrocrômicos de eletrodeposição reversível. Para tanto foi realizada a caracterização espectroeletroquímica e termoanalítica de um polímero natural de origem animal utilizando cobre como material eletrocrômico. As medidas de voltametria cíclica, cronoamperometria e análise cromogênica demonstraram que foram obtidas boas condições de transparência (transmitância inicial de 70%), pequena janela de potencial (2,1V), reversibilidade óptica e variação de transmitância nas regiões do espectro de luz visível (70%) e infravermelho próximo (20%). Verificou-se a ocorrência do efeito memória através da manutenção de um pequeno pulso de potencial (-0,20V) comparado ao potencial de deposição (-1,0V). O aumento no número de ciclos de deposição e dissolução favoreceu a variação de transmitância e a reversibilidade fotoeletroquímica. Experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica permitiram a determinação da condutividade do eletrólito nas diversas concentrações estudadas (chegando a $7{,}5 \times 10^{-3}$ $S.cm^{-1}$ para 80mM de $CuCl_2$). Através da termogravimetria verificou-se que o eletrólito apresenta boa estabilidade térmica, pois a perda de massa detectada até 100ºC corresponde apenas à evaporação de água e o gel apenas se decompõe a partir de 200ºC. Através da microscopia de eletrônica de varredura confirmou-se que o depósito de cobre formado sobre o ITO é homogêneo e organizado.

ABSTRACT

A significant part of the energy used in industrialized countries is destined to the environment refrigeration. The heat of the sun transmitted through doors and transparent windows frequently is the component that more demand work in refrigeration systems. The so called “smart windows” can significantly reduce the costs involved in the refrigeration and illumination of the environments by modifications in their optical properties. The objective of this work is to develop solid electrolytes for applications in electrochromic devices of reversible electrodeposition. For this it was made the spectroelectrochemical and thermoanalytical characterization of a natural polymer from animal origin using copper as electrochromic material. The measures of cyclic voltammetry, chronoamperometry and cromogenic analysis have show it were obtained good conditions of transparency (initial transmittance of 70%), small window of potential (2,1V), optical reversibility and transmittance variation in the regions of the spectrum of visible light (70%) and near infra-red ray (20%). It was verified the occurrence of the memory effect through a little potencial pulse (-0,20V) compared with the deposition potential (-1,0V). The increase in the number of deposition/dissolution cycles favored the transmittance variation and the fotoelectrochemical reversibility. Experiments of electrochemical impedance spectroscopy to be make possible the determination of the electrolyte conductivity in the diverse studied concentrations (arriving $7{,}5 \times 10^{-3}$ S.cm^{-1} for 80mM of $CuCl_2$). Through of the thermogravimetry it was verified that the electrolyte presents good thermal stability, therefore the loss of mass until 100ºC corresponded only to the evaporation of water and the decomposition of electrolyte only happens above of 200ºC. Through of the scanning electron microscopy it was confirmed that the copper deposit formed on the ITO is homogeneous and organized.

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

O bem-estar humano é fortemente relacionado ao uso de energia. Esta ligação é freqüentemente expressa nos termos do Índice de Desenvolvimento Humano das Nações Unidas. Este índice mostra que países onde a população possui alta expectativa de vida, elevada quantidade de estudantes matriculados nas escolas, adultos bem escolarizados e altos valores per capita do PIB consomem no mínimo 4000 kWh de eletricidade anualmente por habitante. [1]

Um relatório recente mostra que a energia total consumida no mundo irá ascender 59% entre 1999 e 2020, chegando até um valor de aproximadamente 2×10^{14} kWh. [2]

A produção de energia elétrica através de usinas termoelétricas à base de carvão conduz à liberação de dióxido de carbono à atmosfera. A maioria dos países da União Européia têm emissões de carbono anuais relacionadas à energia entre 1 e 3 toneladas de CO_2 per capita. Estes níveis diminuíram significativamente desde 1985 em diversos países industrializados, mas países com indústrias em expansão - como Grécia e Portugal - aumentaram as emissões de carbono, principalmente devido ao aumento da utilização de condicionadores de ar. [3]

1.1.1. Condicionador de ar e o consumo de eletricidade

A utilização crescente do condicionamento de ar serve como evidência para o aumento na demanda do padrão de vida e conforto da humanidade. Geralmente, os condicionadores de ar funcionam através da eletricidade. O aumento acontece de modo generalizado – até mesmo em países como a Suécia (geralmente considerado como sendo frio) e em algumas regiões no sudeste da Ásia (onde edifícios antigos, mesmo aqueles sem valor arquitetônico, tendem a ser “decorados” com condicionadores de ar ruidosos e movidos à eletricidade). Em algumas

regiões 50% do consumo de eletricidade é destinado a promover um ambiente interno com temperatura mais agradável. [4]

A principal razão pela qual o condicionamento de ar é necessário deve-se ao fato de que as janelas dos edifícios permitem a entrada de energia solar. A metade desta energia vem da luz visível e a outra metade vem da radiação infravermelha invisível, em comprimentos de onda maiores do que aqueles que o olho humano pode visualizar. Mas a solução para o problema da energia não é remover excessivamente as janelas ou diminuir suas transmitâncias. A razão principal para ter janelas é porque elas criam um contato visual entre o meio interno e o meio externo - um contato necessário para o nosso bem estar. Uma razão secundária para a utilização das janelas é que elas permitem a entrada da luz solar durante o dia. De modo geral, as áreas de janelas e fachadas de vidro aumentaram em edifícios novos, ao longo dos anos. Esta medida pode ser uma tendência arquitetônica passageira, mas está de acordo com uma necessidade de bem estar para o ser humano. [5]

Sendo assim, as "janelas inteligentes" (que apresentam transmitância variável) podem promover um bom contato visual entre os ambientes interno e externo, e simultaneamente diminuir a quantidade de energia solar que entra nos ambientes, gerando assim uma menor necessidade de refrigeração (conseqüentemente uma maior economia de eletricidade). A situação ótima de funcionamento destas janelas acontece ao garantir que somente metade da energia solar (correspondente à formação da luz visível) seja admitida no interior do ambiente enquanto o restante seja refletido para fora.

A energia solar que incide em uma superfície vertical por ano é em média da ordem de 1000kWh/m^2. Metade deste valor (500 kWh/m^2) corresponde à luz infravermelha que, ao menos em tese, pode ser refletida utilizando-se uma tecnologia adequada.[6]

1.2. MATERIAIS CROMÓGENOS

Uma ampla classe de materiais opticamente ativos tem despertado enorme interesse, especialmente aqueles com absorção, transmissão ou reflexão controláveis, devido às suas potenciais aplicações. Estes materiais são chamados materiais cromógenos e são conhecidos pela sua capacidade de mudar suas propriedades ópticas em resposta a uma mudança nas condições do meio.

1.3. ELETROCROMISMO

O eletrocromismo é um efeito cromógeno e uma propriedade característica que alguns materiais ou sistemas apresentam de mudar de cor (absorção e/ou reflexão espectral) reversivelmente, em resposta a um potencial elétrico externo aplicado.

O interesse por dispositivos eletrocrômicos reside no fato de apresentarem um grande número de características desejáveis tais como: alto contraste óptico com contínua variação de transmitância e independência em relação ao ângulo de visão, memória óptica (requer maior quantidade de energia apenas durante o escurecimento), funcionamento em pequena janela de potencial (1-5 V), estabilidade aos raios ultravioleta e ampla operação nas mais variadas faixas de temperatura. Estas características favoráveis podem superar as já conhecidas deficiências de janelas ou visores de cristais líquidos, colocando os dispositivos eletrocrômicos em uma posição destacada na produção de painéis de grande ângulo de observação. [7]

Dispositivos eletrocrômicos são favorecidos para diversas aplicações em vidros porque quando mudam de cor permanecem no estado escurecido (efeito memória) e sem dispersão. [8] Exemplos da utilização comercial de dispositivos eletrocrômicos incluem embalagens de pilhas alcalinas para avaliar a carga da bateria[9], espelhos retrovisores de automóveis para evitar o ofuscamento do motorista[8], visores de capacetes[10] e janelas inteligentes. Janelas

razoavelmente grandes vêm sendo apresentadas e instaladas em edifícios pela *Flabeg* (empresa alemã) e outras companhias estão trabalhando na introdução de dispositivos para tetos solares em automóveis. [8]

1.3.1. Dispositivos eletrocrômicos

Os diversos materiais ou sistemas eletrocrômicos podem ser classificados de acordo com seu mecanismo de coloração como sendo: (A) materiais de inserção de íons, que são os condutores mistos, isto é, eletrônico e iônico, nos quais íons podem ser introduzidos rápida e reversivelmente[11] no filme eletrocrômico, como o azul da Prússia e trióxido de tungstênio[12]; (B) ou os de eletrodeposição reversível, nos quais acontece uma reação redox, às vezes acoplada com uma reação química.

1.3.1.1 Inserção de íons

Materiais de inserção de íons mudam de cor através da simultânea incorporação (ou ejeção) de íons e elétrons na estrutura do filme fino, que é geralmente limitado por uma superfície condutora transparente[12]. A Figura 1-1 mostra uma possível configuração para um dispositivo desta natureza:

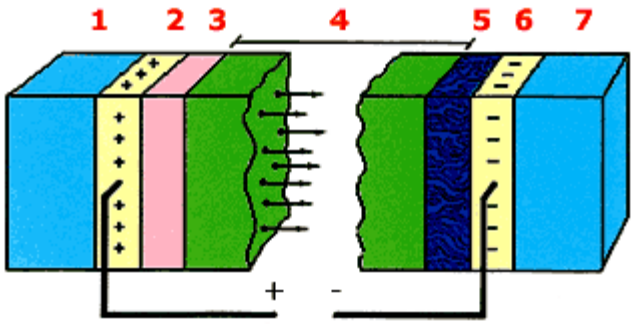


Figura 1-1. Representação esquemática de uma possível configuração para um dispositivo eletrocrômico de inserção de íons: (1) e (7) vidro; (2) e (6) condutor transparente (ITO); (3) condutor iônico; (4) eletrólito; (5) filme eletrocrômico.

Para garantir a eletroneutralidade do meio, a inserção de um íon, em geral um cátion monovalente M^+, dentro da rede do composto, deve ser acompanhada pela injeção de um elétron, balanceando a estrutura eletrônica do composto:[7]

$$ECM + xM^+ + xe^- \rightleftharpoons M_xECM \qquad \textbf{(1-1)}$$

e, vice-versa, a inserção de um ânion, em geral monovalente A^-, deve ser acompanhada pela perda de um elétron:

$$ECM + xA^- \rightleftharpoons A_xECM + xe^- \qquad \textbf{(1-2)}$$

onde ECM representa o material eletrocrômico. O processo de inserção de íons induz a mudanças na distribuição eletrônica da rede cristalina do ECM e, portanto, nas suas propriedades ópticas.

1.3.1.2 Eletrodeposição reversível de metais

Recentemente, têm-se desenvolvido dispositivos eletrocrômicos bastante promissores baseados na deposição–dissolução reversível de metais. Estes dispositivos, também chamados de janelas e visores inteligentes, contêm o material eletrocrômico dissolvido no eletrólito e um filme fino de metal é formado sobre um substrato transparente por passagem de corrente elétrica.

Os materiais de eletrodeposição reversível, como o nome implica, efetuam uma mudança de cor através da deposição e dissolução de filmes finos em um substrato condutor transparente. Exemplos notáveis destes materiais são os viológenos e a prata.[13]

Um dispositivo eletrocrômico de eletrodeposição reversível[14] é constituído, basicamente, por um par de eletrodos com o material eletrocrômico dissolvido em um eletrólito encaixado entre eles, como mostra a Figura 1-2.

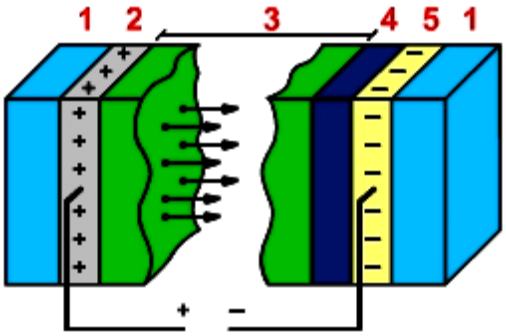


Figura 1-2. Representação esquemática de dispositivo para o sistema de eletrodeposição reversível: (1) vidro; (2) contra-eletrodo; (3) eletrólito; (4) material eletrocrômico eletrodepositado; (5) condutor transparente (ITO).

1.3.2. Dispositivos eletrocrômicos de complexo prata-amônia

Através da adição de volumes crescentes de amônia (28%) a uma solução aquosa de nitrato de prata, D. Carrière et. al.[15] observaram a atividade eletrocrômica da solução aquosa de prata(I)-amônia. Neste trabalho o dispositivo eletrocrômico de eletrodeposição reversível construído a partir desta solução demonstrou rápido tempo de escurecimento (1 a 2 segundos), elevado contraste óptico, com variação de transmitância entre 80% (estado transparente) e 4% (estado escurecido) e uma ciclabilidade de, no mínimo, 2000 ciclos.

1.3.3. Dispositivos eletrocrômicos de cobre no estado sólido

Filmes transparentes de óxido de cobre(I) preparados sobre substratos condutores de FTO por oxidação anódica de filmes de cobre através de *sputtering* ou pela eletrodeposição direta de Cu_2O transformam-se em filmes opacos e reversíveis de cobre metálico quando reduzidos em eletrólitos alcalinos. O mesmo filme de Cu_2O transforma-se no óxido de cobre(II) reversível (de coloração preta) quando ciclado em potenciais mais anódicos.[16]

Devido a estas características a transição do cobre a óxido de cobre (I) revela um novo dispositivo eletrocrômico por coloração catódica, o qual combina um estado metálico altamente reflexivo com um estado altamente transparente. A transição de cobre (I) para

óxido de cobre (II) pode igualmente ser útil em tal sistema ou, a partir de melhorias no grau de escurecimento, encontrar outras aplicações mais específicas.[16]

Em um trabalho posterior[17] verificou-se que o cobre metálico exibe uma elevada reflectância na região do infravermelho próximo (embora seja bem menos reflexivo em comprimentos de onda menores do que 600 nm) e que o Cu_2O apresenta baixa reflectância tanto na região do espectro de luz visível quanto do infravermelho próximo. Estas características transformam o par cobre-óxido de cobre(I) atrativo para utilização em aplicações arquitetônicas onde a alta reflectância no visível pode ser indesejável, mas onde a elevada modulação na reflectância e transmitância da luz infravermelha podem conduzir à uma economia de energia significativa.

Outra proposta de utilização das propriedades eletrocrômicas do cobre foi relatada em eletrólitos não-aquosos para aplicação em dispositivos eletrocrômicos de eletrodeposição reversível. [18] Neste sistema verificou-se que a adição sucessiva de amônia líquida até um valor limite favorece o aumento na condutividade do eletrólito, chegando a um valor da ordem de $1{,}6.10^{-2}$ $S.cm^{-1}$.

1.3.4. Dispositivos eletrocrômicos de chumbo-cobre no estado líquido

Em um trabalho publicado recentemente[19] foi investigada a influência do cloreto de cobre nas propriedades eletrocrômicas do chumbo metálico. Observou-se que os valores de transmitância no estado colorido diminuíram até 40% com a adição de cobre na solução. Além disso, a variação de transmitância para o processo de coloração/descoloração foi 34% maior na presença do cobre e o sistema utiliza uma pequena janela de potencial para a deposição de chumbo (1,6V). Anteriormente a análise destes filmes por microscopia óptica indicou que a presença de cobre conduz à formação de um filme uniforme, enquanto que na sua ausência foram observados aglomerados de chumbo não-uniformes. [20]

Os processos de nucleação de chumbo e cobre em eletrodos de ITO foram estudados por meio de saltos potenciostáticos. [21] Este trabalho teve por objetivo determinar as características do processo de eletrodeposição reversível para o preparo adequado de superfícies para estudos futuros envolvendo dispositivos eletrocrômicos. A análise potenciostática de correntes transientes indicou um mecanismo de nucleação instantânea (identificado através da sobreposição de corrente catódica na varredura reversa da voltametria cíclica) com o crescimento controlado por difusão dos íons em três dimensões para a nucleação de chumbo e cobre. Os resultados foram confirmados por microscopia eletrônica de varredura.

1.3.5. Materiais eletrocrômicos de bismuto-cobre no estado líquido

A partir da caracterização[22] óptica da eletrodeposição reversível de bismuto e da influência do cobre como aditivo através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) verificou-se que o bismuto (na ausência de cobre) não forma uma camada compactada sobre o ITO, ao contrário, são formados cristais dispersos de aspecto dendrítico. No entanto, observou-se que a geometria dos cristais foi completamente modificada na presença de cobre. Sua aparência ficou mais arredondada, de modo que esta caracterização física dos depósitos demonstrou que a diferença na intensidade de absorção é devido à grande variedade na morfologia dos filmes obtidos, que depende da velocidade de eletrodeposição ser rápida ou lenta.

1.4. VANTAGENS DE UM ELETRÓLITO POLIMÉRICO DO ESTADO SÓLIDO

Segundo F. Gray[23] o conceito de eletrólito polimérico diz respeito a materiais que se encaixem em qualquer uma das quatro seguintes categorias:

a) Um sistema solvente sólido, onde a fase condutora iônica é formada por um sal dissolvido em uma matriz formada por um polímero polar. Este é o eletrólito

polimérico em sua descrição original.

b) Um eletrólito gel que é formado por um sal dissolvido em um líquido polar e tem a ele adicionado um polímero para promover estabilidade mecânica. O polímero seria uma espécie de matriz para a acomodação da solução.

c) Uma borracha iônica, que é formada por uma mistura de sal fundido a baixas temperaturas e uma pequena quantidade de polímero com alta massa molar.

d) Uma membrana ionômera, em particular, um condutor de prótons polieletrólito usado como eletrólito em membranas de troca protoiônicas (PEM) em células a combustível.

Os eletrólitos desenvolvidos neste trabalho são pertencentes à categoria b, descrita anteriormente. A Tabela 1-1 abaixo mostra algumas aplicações dos polímeros condutores, dentre elas os dispositivos eletrocrômicos: [8]

Aplicação	Propriedade	Uso
Eletrodos	Transferência de carga	Baterias recarregáveis, sensores, capacitores
Dispositivos eletrocrômicos	Variação de cor com aplicação de potencial	Janelas inteligentes
Músculos artificiais	Movimentação mecânica de um filme pela aplicação de potencial	Transdutor mecânico para robótica
LEDs	Emissão de luz	Monitores e mostradores
Protetor antiestático	Eliminação da carga estática	Microeletrônica
Anticorrosivos	Proteção contra corrosão	Tintas
Células solares	Transformação de energia luminosa em energia elétrica	Fonte alternativa de energia
Blindagem eletromagnética	Absorção de radiação (diminui interferência nos equipamentos eletrônicos)	Marinha, aeronáutica e telecomunicações

Tabela 1-1. Algumas aplicações dos polímeros condutores.

Neste trabalho foram estudados eletrólitos sólidos devido a uma série de vantagens que estes possuem em comparação aos eletrólitos líquidos: [24]

a) Minimização de vazamentos e da evaporação do eletrólito, o que poderia afetar o desempenho do dispositivo;

b) Diminuição da sensibilidade a contaminantes atmosféricos;

c) Maior segurança, no caso da quebra acidental de uma janela construída com este tipo de eletrólito, visto que geralmente o eletrólito é constituído de um meio ácido.

d) Possibilidade da construção de dispositivos com diversas geometrias;

e) Facilidade de montagem.

Algumas propriedades do eletrólito devem ser tomadas em conta, tal como a sua resistência elétrica, que tem grande interferência na eficiência final do produto. Quando usados em capacitores e baterias, os eletrólitos poliméricos devem possuir boa estabilidade mecânica e boa condutividade iônica ($\geq 10^{-5}$ S.cm^{-1}), uma vez que eles também devem agir como separador e isolante entre o ânodo e cátodo. [25] Em dispositivos eletrocrômicos além de boa condutividade o eletrólito polimérico também deve ser opticamente transparente.

Em um trabalho recente[26] obteve-se um dispositivo eletrocrômico flexível com base em um eletrólito gelificado, o poli(vinil butiral) (PVB), que apresentou mudança de coloração reversível entre o estado transparente e uma cor primária através de reação eletroquímica. Foi obtido um valor de condutividade iônica do gel eletrolítico maior do que 10^{-4} S.cm^{-1} e verificou-se que este parâmetro depende da proporção do polímero na solução.

1.4.1. Amido

Para formar o gel eletrolítico são utilizados diversos tipos de amido[27], polímero escolhido devido à sua capacidade de formar soluções transparentes de alta viscosidade.

O amido é formado pela mistura de dois homopolissacarídeos (amilose e amilopectina) constituídos por anéis de anidroglicose, que se encontram unidos por meio das ligações 1,4-α -glicosídeas. A amilose é um polímero linear, composto de cerca de 250-300 unidades de glicose em ligações (1-4)-α-Dglucose (Figura 1-3) e a amilopectina, um polímero ramificado,

que contêm 1000 unidades de glicose, sendo que a cada 25 unidades encontra-se ramificação em ligação (1-6)-α-D-glucose (Figura 1-4).[28]

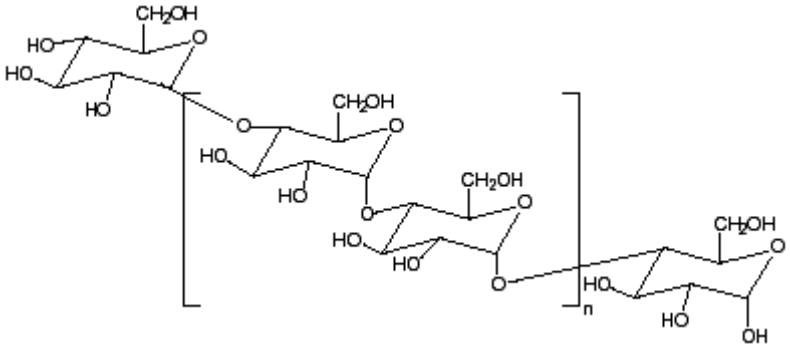


Figura 1-3. Estrutura química da amilose.

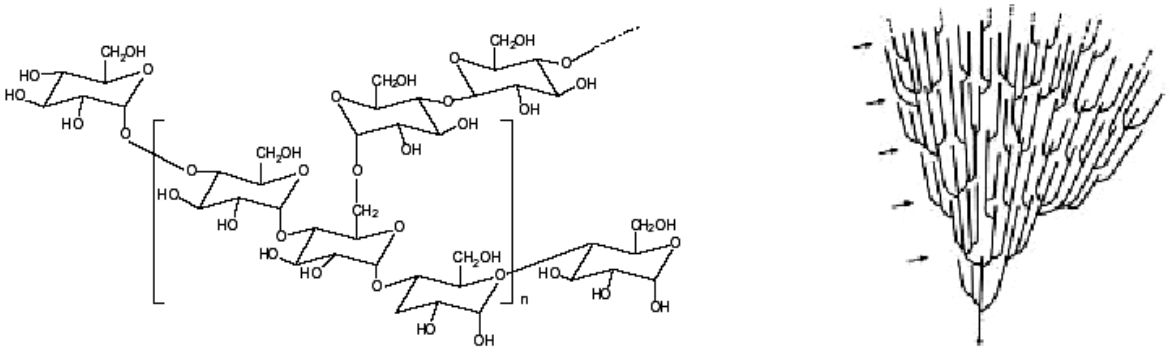


Figura 1-4. Estrutura química e representação da amilopectina.

O amido pode também ser modificado para melhorar suas propriedades como transparência e viscosidade, a exemplo do amido oxidado acetilado (Am.CO-$COCH_3$), que é obtido em duas etapas[29]. Inicialmente passa por um tratamento com hipoclorito de sódio:

$$\text{Amido-}CH_2OH + NaOCl \rightarrow \text{Amido-COOH} + NaCl \qquad \textbf{(1-3)}$$

e posteriormente o amido oxidado (Am.-COOH) é eterificado com anidrido acético:

$$\text{Am.-COOH} + \text{anidrido acético} \rightarrow \text{Am.CO-}COCH_3 + CH_3COOH \qquad \textbf{(1-4)}$$

1.4.2. Proteína de origem animal

Em 2003 um polímero derivado de uma proteína de origem animal (gelatina comercial incolor Oetker®) foi utilizado pela primeira vez[30] na confecção de gel eletrolítico para aplicação em dispositivos eletrocrômicos. Esta gelatina foi escolhida para formar o sistema

gelificado pela sua capacidade de preparar soluções transparentes com alta viscosidade, baixo custo (uma vez que é um material utilizado na indústria alimentícia) e ausência de toxicidade. Neste trabalho verificou-se que o bismuto em meio gelificado não apresenta reversibilidade óptica, porém uma ampla variação de transmitância e reversibilidade óptica foi observada quando Cu^{2+} foi adicionado ao eletrólito. Em um estudo publicado recentemente[31] este sistema apresentou aumento considerável na variação de transmitância e manutenção da completa reversibilidade óptica a partir de reações de entrecruzamento com glicerol e formaldeído com a vantagem de utilizar a mesma janela de potencial.

Um estudo da condutividade iônica da gelatina foi realizado através de espectroscopia de impedância eletroquímica. [32] O aumento da condutividade aconteceu em função do aumento da temperatura e da concentração de ácido acético. A explicação destes resultados é que o movimento dos seguimentos da cadeia do polímero é ampliado com o aumento da temperatura. Além disso, com o aumento da concentração de ácido tem-se um acréscimo no número de portadores móveis de carga. A microscopia eletrônica de varredura da gelatina indicou também uma morfologia superficial uniforme do eletrólito.

Dispositivos eletrocrômicos com Nb_2O_5: Mo foram montados utilizando a gelatina como eletrólito. [33,34] A maior variação de transmitância (18%) entre o estado transparente e colorido foi obtida na região visível do espectro em 550nm. Este valor foi estável até 10000 ciclos de deposição/dissolução, chegando a 14% após 25000 ciclos.

1.5. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi encontrar um eletrólito sólido com características favoráveis para aplicação em dispositivos eletrocrômicos de eletrodeposição reversível, tais como: elevada variação de transmitância na região do espectro de luz visível e infravermelho próximo, reversibilidade fotoeletroquímica, ciclabilidade, efeito memória, estabilidade

térmica e mecânica, boa condutividade iônica e morfologia uniforme do eletrodepósito formado sobre o substrato (ITO).

2. PARTE EXPERIMENTAL

Estudaram-se matrizes poliméricas naturais de quitosana, amido e proteína de origem animal, nas quais foram inseridos íons cobre ou chumbo e utilizadas as seguintes técnicas experimentais de caracterização:

- Voltametria cíclica e cronoamperometria medidas simultaneamente com a análise cromogênica para o estudo fotoeletroquímico;

- Termogravimetria (TG) para a verificação da estabilidade térmica dos eletrólitos quando submetidos a altas temperaturas, uma vez que dispositivos eletrocrômicos estão sujeitos às intempéries climáticas e exposição direta à luz solar.

- Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para determinação da condutividade iônica dos eletrólitos nas diversas concentrações estudadas;

- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para caracterização física e química do material eletrodepositado na superfície do vidro condutor (ITO).

2.1. ELETRÓLITOS

2.1.1. Reagentes

As soluções foram preparadas com água deionizada (resistividade 18,2 MΩ.cm) por processo MilliQ no aparelho Milli-Q Plus (Millipore). Foram utilizados os seguintes reagentes com padrão de análise:

$CuCl_2.2H_2O$ – Cloreto de cobre II dihidratado (Aldrich);

$C_3H_5(OH)_3$ – Glicerina (G.Q.);

$Pb(NO_3)_2$ – Nitrato de chumbo (VETEC);

$NaNO_3$ – Nitrato de sódio (VETEC).

2.1.2. Matrizes poliméricas

- Quitosana – Sigma;
- Amido eterificado – Indústria Avebe de Guairá (PR);
- Amido oxidado acetilado – Indústria Avebe de Guairá (PR);
- Proteína de origem animal – gelatina em folhas incolor sem sabor Dr. Oetker®.

2.1.3. Preparo dos eletrólitos

2.1.3.1 Amido

Inicialmente o amido foi dissolvido em 50 mL de água através de agitação com barra magnética durante 5 minutos. Em seguida o sistema foi submetido ao aquecimento em banho-maria (97º C) por 60 minutos, continuando sob agitação. Adicionou-se 10 mL da solução de cloreto de cobre e após 60 minutos foi acrescentado 0,24 mL de glicerina (massa equivalente a 10% da massa de amido) ficando sob agitação e aquecimento por mais 30 minutos.

2.1.3.2 Proteína de origem animal

Em uma placa de Petri o sal de cobre foi dissolvido em 4 mL de água deionizada. Em seguida acrescentou-se 1g de gelatina em folhas e após 10 minutos teve início o aquecimento da amostra a 50ºC. Após homogeneizar a solução e deslocar as bolhas de ar para as bordas da placa utilizando-se uma espátula de vidro o eletrólito ficou a 25ºC por 30 minutos e em seguida foi mantido em geladeira à temperatura de 10º C. O resultado deste procedimento para uma concentração de $CuCl_2$ igual a 80mM é mostrado na Figura 2-1 abaixo:

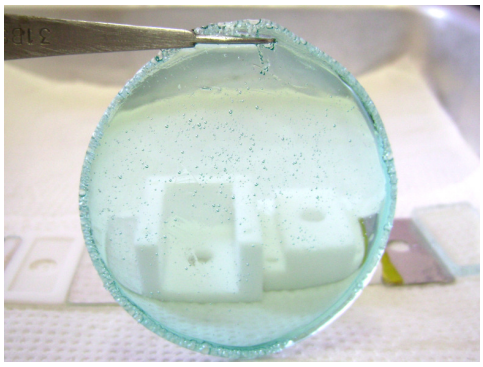


Figura 2-1. Eletrólito gelificado obtido a partir da proteína de origem animal com 80mM de $CuCl_2$.

Embora não foi possível deslocar todas as bolhas para as bordas da placa as amostras foram preparadas com homogeneidade em regiões da gelatina com área suficiente para cobrir o contra-eletrodo (572 mm^2), como mostrado na parte inferior da Figura 2-1.

2.2. EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS

2.2.1. Janelas eletrocrômicas – celas eletroquímicas

Os dispositivos do estado líquido e constituídos de amido foram montados em cubetas de quartzo e plástico, apropriadas para uso em um espectrofotômetro, como mostra a Figura 2-2.



Figura 2-2. Dispositivo eletrocrômico de eletrodeposição reversível montado em cubeta de quartzo contendo a solução gelificada Cu10oxi.

A Figura 2-3 mostra uma representação esquemática para o dispositivo eletrocrômico de eletrodeposição reversível utilizando a proteína de origem animal como eletrólito, montado em uma cela eletroquímica de teflon.

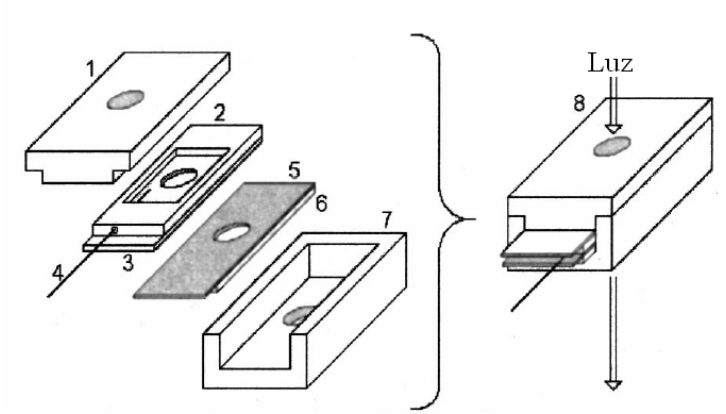


Figura 2-3. Dispositivo eletrocrômico de eletrodeposição reversível: (1) Tampa de teflon; (2) Espaçador de teflon; (3) Eletrodo de trabalho (ITO); (4) Eletrodo de referência; (5) Contra-eletrodo (placa de platina); (6) Janela de vidro; (7) Caixa de teflon; (8) Dispositivo eletrocrômico montado.

2.2.1.1 Eletrodo de trabalho

Vidro constituído por um revestimento condutor de ITO, apresentando área geométrica de 45 mm^2 para o dispositivo montado em cubeta e 28 mm^2 para a cela eletroquímica em teflon.

2.2.1.2 Contra-eletrodo

Placa de platina com área geométrica de 45 mm^2 para o dispositivo montado em cubeta e 572 mm^2 para a cela eletroquímica em teflon.

2.2.1.3 Eletrodo de referência

Fio de prata com depósito de cloreto de prata (Ag/AgCl) realizado em meio de KCl.

2.2.2. Estudo fotométrico

Utilizou-se o espectrofotômetro HITACHI modelo U-3000 e as leituras foram realizadas em comprimento de onda fixo de 525 nm.

2.2.3. Estudo eletroquímico

2.2.3.1 Voltametria Cíclica e Cronoamperometria

Realizados com o potenciostato/galvanostato AutoLab PGSTAT-12.

2.2.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Realizada com o potenciostato/galvanostato AutoLab PGSTAT-128N equipado com um módulo FRA. Os parâmetros que apresentaram os melhores resultados após inúmeros ensaios preliminares foram os seguintes: intervalo de freqüência de 1mHz a 25KHz (total de 70 pontos) com amplitude RMS de 15mV.

2.2.4. Análise Térmica

Experimentos de termogravimetria foram realizados através do equipamento TGA/SDTA 851^{e} utilizando cadinhos de alumina, com razão de aquecimento a 20ºC/min e fluxo de ar sintético a 90 mL/min no intervalo de temperatura entre 15ºC e 900ºC.

2.2.5. Estudo da microestrutura dos filmes eletrodepositados sobre o ITO

O dispositivo foi desmontado após a aplicação de um potencial de deposição (-0,90V) durante 1000s e a microestrutura do depósito de cobre foi estudada através das técnicas de micrografia e microanálise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o equipamento MEV JEOL modelo JSM 6380LV.

O depósito sobre o ITO foi previamente recoberto com um filme fino de ouro (inicialmente no estado gasoso) para melhorar a visualização do material eletrodepositado. O equipamento utilizado foi o Sputtering Denton Vacuum modelo desk III.

3. RESULTADOS E INTERPRETAÇÃO

3.1. ELETRÓLITOS LÍQUIDOS

3.1.1. Cobre

A Figura 3-1 apresenta os gráficos obtidos a partir da voltametria cíclica (j/E) e da análise cromogênica (T/E) medidas simultaneamente para o eletrólito constituído por 10mM de $CuCl_2$ (solução aquosa). Todas as voltametrias cíclicas realizadas neste trabalho correspondem ao primeiro ciclo de deposição/dissolução do dispositivo.

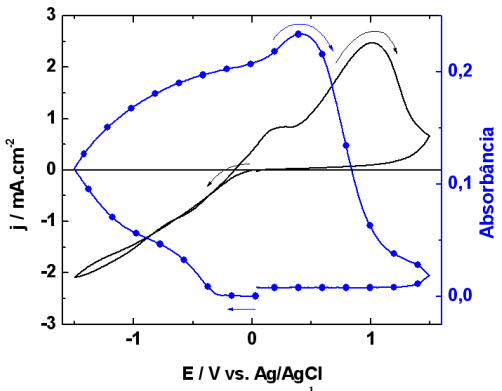


Figura 3-1. Perfis potenciodinâmicos de j/E (—) a 10 $mV.s^{-1}$ e T/E (–●–●–) com λ = 525 nm para o eletrólito Cu10liq.

Observou-se uma significativa variação de absorbância e o dispositivo quase apresentou completa reversibilidade óptica, sendo a carga de deposição ($1{,}45x10^{-1}$ C) maior do que a carga de dissolução ($1{,}04x10^{-1}$ C).

3.1.2. Chumbo

A Figura 3-2 apresenta um conjunto de gráficos da voltametria cíclica (j/E) e da respectiva análise cromogênica (T/E) para os eletrólitos aquosos utilizando chumbo como material eletrocrômico. Aplicou-se uma variação linear de potencial a partir do potencial de circuito aberto, seguindo até o potencial do primeiro vértice (região de corrente catódica). Na

seqüência foi realizada a varredura reversa até o potencial do segundo vértice (região de corrente anódica), retornando finalmente ao potencial inicial.

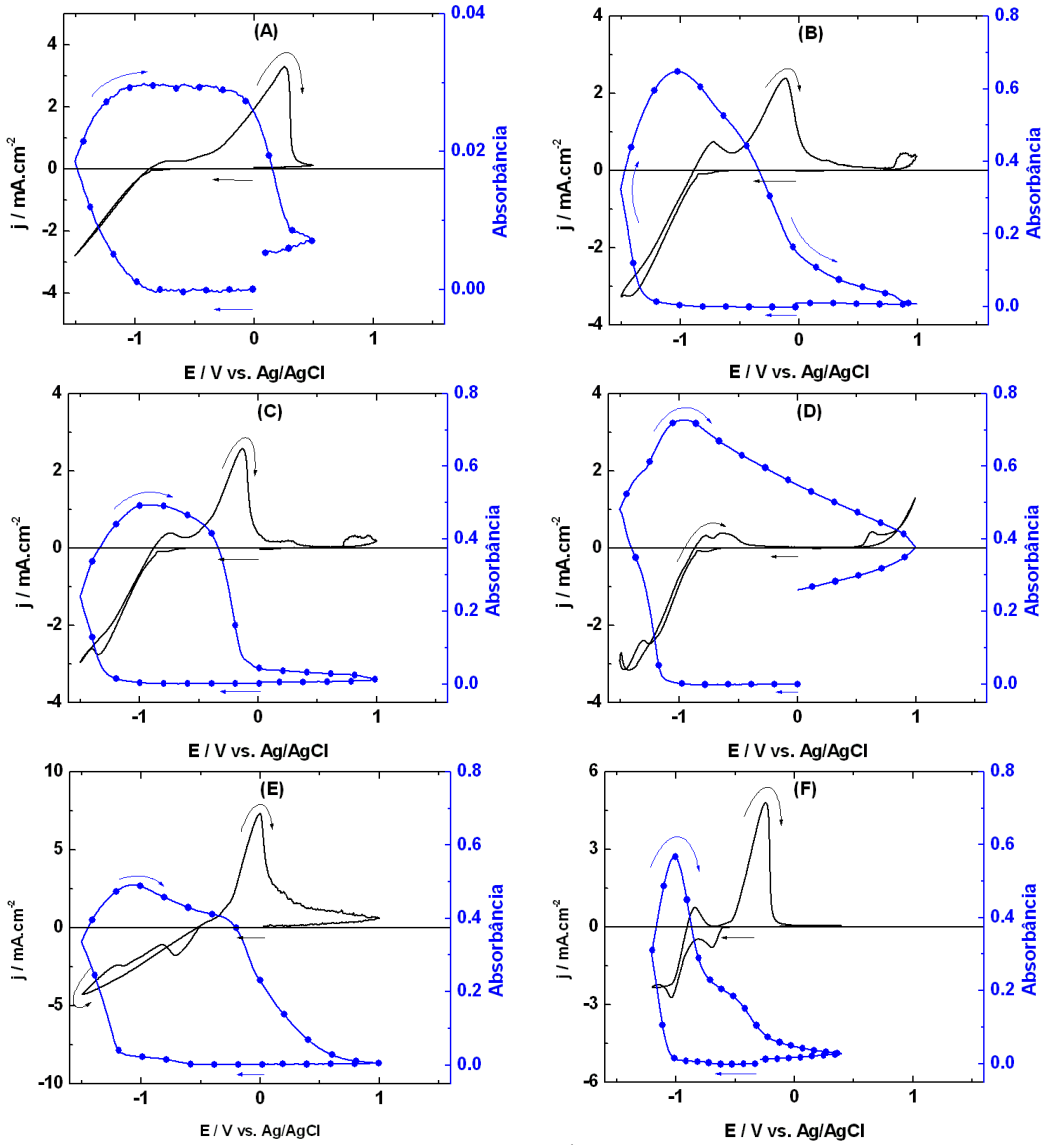


Figura 3-2. Perfis potenciodinâmicos de j/E (—) a 10 mV.s^{-1} e T/E (—●—) com λ = 525 nm para os eletrólitos: (A) Pb18liq; (B) Pb20Na20liq; (C) Pb20Na50liq; (D) Pb20Na100liq; (E) Pb20Na20HCl; (F) Pb18Na1000HCl.

O voltamograma para o sistema Pb18Na1000 descrito na literatura[19] apresenta um pico de corrente catódica correspondente à redução do Pb^{2+} a Pb^0 em -0,6V e um pico de corrente anódica correspondente à oxidação do Pb^0 a Pb^{2+} em 0,2V.

O voltamograma do eletrólito Pb18liq, mostrado na Figura 3-2A, apresenta apenas um pico de corrente anódica bem definido em 0,26V, correspondente à conversão de chumbo metálico a Pb^{2+}. Mesmo assim este sistema não apresentou completa reversibilidade óptica

nestas condições, uma vez que a carga de deposição ($7,58x10^{-2}$ C) foi maior do que a carga de dissolução ($6,53x10^{-2}$ C).

Trabalhando com 20mM de $Pb(NO_3)_2$ e com a adição de 20 mM de $NaNO_3$ (Figura 3-2B) o sistema apresentou um aumento considerável na variação de absorbância mas ainda não demonstrava completa reversibilidade óptica, isto é, novamente a carga de deposição ($1,13x10^{-1}$ C) foi maior do que a carga de dissolução ($0,58x10^{-1}$ C). O aparecimento de um terceiro pico de corrente anódica nos potenciais próximos de 1V pode estar relacionado à reações de evolução de gases[35], uma vez que trata-se de um meio aquoso. Após o término do experimento observou-se a presença de depósitos no fundo da cubeta e no eletrodo de platina.

Aumentando para 50mM a concentração de $NaNO_3$ (Figura 3-2C) a variação de absorbância diminuiu comparativamente ao sistema mostrado na Figura 3-2B, no entanto obteve-se a completa reversibilidade óptica deste sistema, mesmo que através de um processo lento de dissolução.

Verificou-se que o aumento da concentração de nitrato de sódio para 100mM (Figura 3-2D) favoreceu o escurecimento da janela, mas esta alteração comprometeu a sua reversibilidade óptica.

Os resultados mostrados na Figura 3-2E foram obtidos através do eletrólito Pb20Na20liq após adição de 1M de HCl neste sistema, que favoreceu a sua completa reversibilidade.

A Figura 3-2F apresenta os resultados do sistema constituído de chumbo em meio aquoso com adição de 1M de HCl e 1M de $NaNO_3$. Neste experimento obteve-se melhor variação de absorbância (na ordem de 0,6) e reversibilidade óptica.

Analisando o conjunto de experimentos mostrados na Figura 3-2 nota-se que a adição de $NaNO_3$ ao eletrólito é fundamental para o aumento na variação de absorbância. Entretanto, deve-se também adicionar HCl para que seja obtida a completa reversibilidade óptica do sistema. O sistema correspondente à Figura 3-2F reúne as melhores condições deste conjunto

de experimentos, tendo inclusive uma maior velocidade de dissolução do eletrodepósito e a vantagem de necessitar de uma menor janela de potencial.

3.2. ELETRÓLITO GELIFICADO COM AMIDO ETERIFICADO

3.2.1. Cobre

A Figura 3-3 apresenta os gráficos obtidos a partir da voltametria cíclica (j/E) e da análise cromogênica (T/E) medidas simultaneamente para o eletrólito Cu10ete. A varredura tem início em um potencial de circuito aberto (0V) e ao atingir -1,5V o seu sentido é invertido, seguindo até 0,8V quando novamente inverte o seu sentido e retorna ao potencial inicial.

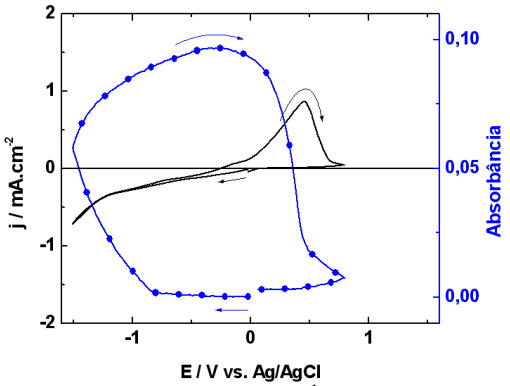


Figura 3-3. Perfis potenciodinâmicos de j/E (—) a 10 $mV.s^{-1}$ e T/E (–●–●–) com λ = 525 nm para o eletrólito Cu10ete.

Varrendo no sentido negativo de potencial observa-se um aumento na absorbância em -0,80V e uma ampliação na densidade de corrente em -1,20V. Ao atingir valores positivos de potencial a absorbância começa a diminuir, principalmente na região de 0,45V (pico de dissolução). Este sistema não apresenta completa reversibilidade óptica, dado que a carga de deposição ($3,01x10^{-2}$ C) é maior do que a carga de dissolução ($1,60x10^{-2}$C). Sua variação de absorbância foi aproximadamente a metade da variação de absorbância do sistema Cu10liq (Figura 3-1).

A verificação da variação de absorbância em resposta a rampas de potencial aplicadas em um dispositivo eletrocrômico é fundamental para garantir sua aplicação, pois deste modo pode-se analisar por quantos ciclos uma janela eletrocrômica pode funcionar e de que maneira acontece a transição dos estados transparente/escurecido. Através da imposição de pulsos de potencial foi possível verificar o tempo de deposição e dissolução do cobre e a respectiva variação de absorbância após inúmeros ciclos.

A Figura 3-4A apresenta o gráfico da variação de absorbância em função do tempo (A/t) para o eletrólito Cu10ete após 30 ciclos de deposição/dissolução. Em cada ciclo aplicou-se inicialmente um potencial de célula aberta (0,05V) durante 5s, em seguida um potencial de deposição (-1,3V) durante 60 segundos e finalmente um potencial de dissolução (1,0V) durante 25 segundos, como mostra o gráfico da Figura 3-4b.

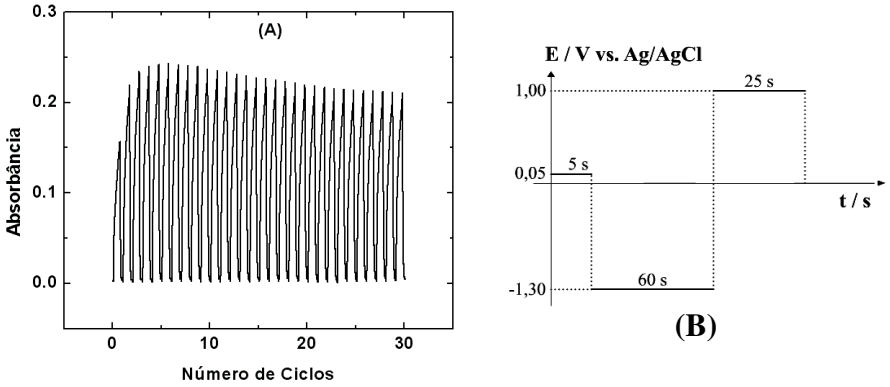


Figura 3-4. (A) Variação de absorbância com λ = 525 nm medida simultaneamente com a cronoamperometria do eletrólito Cu10ete; (B) rampas de potencial utilizadas.

Nos 6 primeiros ciclos o valor de absorbância aumenta gradativamente a cada ciclo sem prejudicar a reversibilidade óptica do sistema. No entanto a partir do sétimo ciclo a absorbância para a janela no estado escurecido diminui a cada ciclo. Ou seja, há uma tendência, embora pequena, de diminuição da eficiência do sistema.

3.2.2. Chumbo

A Figura 3-5 apresenta os gráficos obtidos a partir da voltametria cíclica (j/E) e da análise cromogênica (T/E) medidas simultaneamente para o eletrólito Pb20Na20ete.

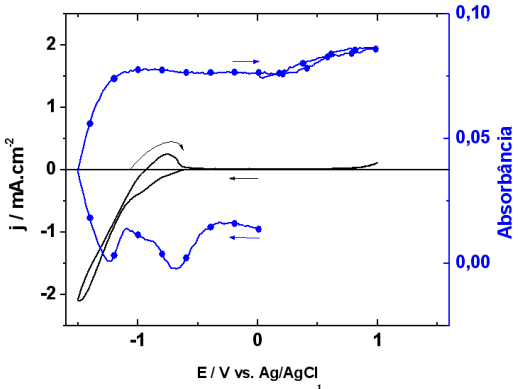


Figura 3-5. Perfis potenciodinâmicos de j/E (—) a 10 $mV.s^{-1}$ e T/E (–●–●–) com λ = 525 nm para o eletrólito Pb20Na20ete.

No início da varredura foram observadas oscilações na absorbância, possivelmente devido à mobilidade de bolhas no eletrólito. Aconteceu a formação de insolúvel branco ao redor do eletrodo de referência. Este experimento não apresenta reversibilidade óptica (carga de deposição bem maior do que carga de dissolução). Por estas características, este sistema não apresentou o perfil adequado para aplicação em dispositivos eletrocrômicos, principalmente devido à ausência de reversibilidade óptica, pouca variação de absorbância e à formação de substâncias indesejáveis, que podem prejudicar a transmitância do eletrólito no estado transparente.

3.3. ELETRÓLITO GELIFICADO COM AMIDO OXIDADO ACETILADO

3.3.1. Cobre

A Figura 3-6 apresenta os gráficos da voltametria cíclica (j/E) e da análise cromogênica (T/E) para a solução gelificada Cu10oxi. A varredura tem início em um potencial de circuito

aberto (-0,02V) e após atingir -1,2V o seu sentido é invertido, seguindo até 0,8V e em seguida retorna ao potencial inicial.

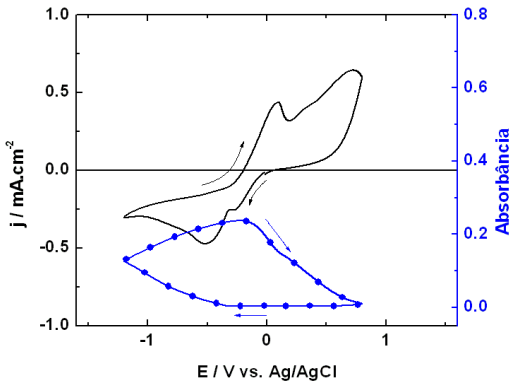


Figura 3-6. Perfis potenciodinâmicos de j/E (—) a 10 mV.s^{-1} e T/E (–•–•–) com λ = 525 nm para a solução gelificada Cu10oxi.

Varrendo no sentido negativo aparece um primeiro pico de corrente catódica em cerca de -0,30V que corresponde à primeira redução de Cu^{+2} a Cu^{+1}. Seguindo com a voltametria observa-se em aproximadamente -0,50V o aparecimento de outro pico de corrente catódica que corresponde à deposição de cobre Cu^{0} a partir de Cu^{+1}. Nesta região acontece um aumento na variação de absorbância e seguindo com a varredura a deposição de cobre tem continuidade, uma vez que a corrente ainda é catódica. O máximo da variação de absorbância é observado quando o potencial chega em -0,20V.

Continuando a varredura, sob potenciais ainda mais positivos, começa a aparecer uma corrente anódica na qual se inicia a dissolução do cobre metálico, acompanhada pela diminuição na absorbância. Observam-se dois picos de corrente bem definidos em 0,09V e 0,73V, correspondentes ao processo de dissolução do cobre, que acontece em duas etapas:

$$Cu^{0} \rightarrow Cu^{1+} + 1e^{-} \qquad (0,09V) \qquad \textbf{(3-1)}$$

$$Cu^{1+} \rightarrow Cu^{2+} + 1e^{-} \qquad (0,73V) \qquad \textbf{(3-2)}$$

Um dos aspectos favoráveis do Cu10oxi para aplicação em dispositivos diz respeito à janela de potencial utilizada, que neste caso é bem menor (2V) em comparação ao Cu10ete (3,2V). Além disso, os processos de deposição e dissolução acontecem mais rapidamente.

A Figura 3-7A apresenta o gráfico da variação de absorbância (A/t) para o eletrólito Cu10oxi após 30 ciclos de deposição/dissolução. Em cada ciclo aplicou-se inicialmente um potencial de célula aberta (0,04V) durante 5s, em seguida um potencial de deposição (-1,0V) durante 60 segundos e finalmente um potencial de dissolução (0,7V) durante 25 segundos, como mostra o gráfico da Figura 3-7B.

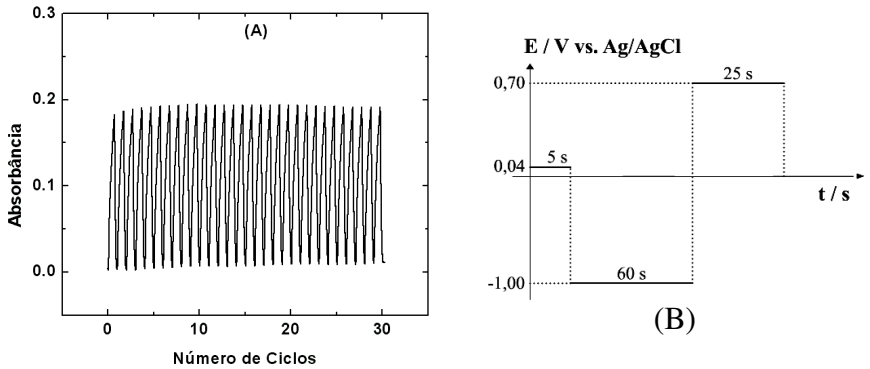


Figura 3-7. (A) Variação de absorbância com λ = 525 nm medida simultaneamente com a cronoamperometria do eletrólito Cu10oxi; (B) rampas de potencial utilizadas.

Neste caso os valores de absorbância não diminuem com o amento da quantidade de ciclos. Apesar disso a dissolução do eletrólito não é tão efetiva com o aumento da quantidade de ciclos, mas isto pode ser corrigido aumentando-se o tempo de dissolução ou até mesmo o potencial de dissolução.

3.3.2. Chumbo

A Figura 3-8 apresenta os gráficos obtidos a partir da voltametria cíclica (j/E) e da análise cromogênica (T/E) medidas simultaneamente para o eletrólito Pb18oxi.

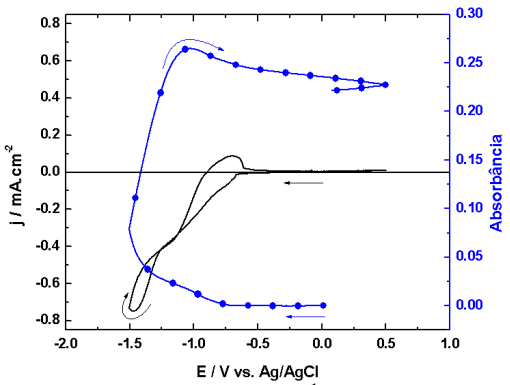


Figura 3-8. Perfis potenciodinâmicos de j/E (—) a 10 mV.s^{-1} e T/E (–●–●–) com λ = 525 nm para o eletrólito Pb18oxi entre os potenciais de -1,5V a 0,5V.

Varrendo no sentido negativo de potencial observa-se um aumento na densidade de corrente em -0,70V seguido de uma pequena variação na absorbância. Seguindo com a voltametria na varredura reversa nota-se uma descontinuidade de corrente em -0,65V com conseqüente decréscimo da absorbância. A carga de dissolução ($1,3x10^{-3}$ C) é bem menor do que a carga de deposição ($22,3x10^{-3}$ C) e devido a esta característica o sistema é irreversível.

A Figura 3-9 apresenta os gráficos obtidos a partir da voltametria cíclica (j/E) e da análise cromogênica (T/E) medidas simultaneamente para o eletrólito Pb20Na20oxi.

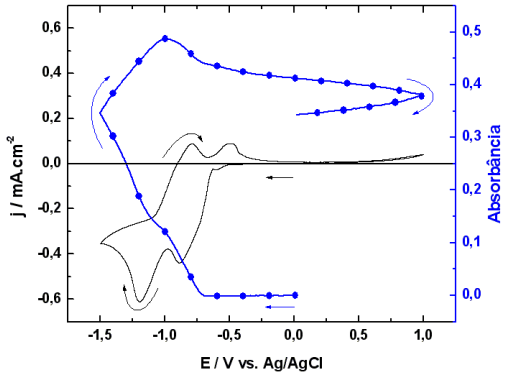


Figura 3-9. Perfis potenciodinâmicos de j/E (—) a 10 $mV.s^{-1}$ e T/E (–●–●–) com λ = 525 nm para o eletrólito Pb20Na20oxi.

A partir do gráfico notam-se dois picos de deposição bem definidos: o primeiro em -0,9V e o segundo em -1,20V, seguidos de grande aumento na absorbância. O voltamograma apresenta também dois picos de dissolução pouco pronunciados em -0,80V e -0,50V. No entanto a magnitude desta carga de dissolução é bem menor do que a carga de deposição, conseqüentemente a maior parte do material depositado não é redissolvido e assim o dispositivo apresenta irreversibilidade óptica. Ao término das medidas observou-se a formação de um precipitado branco gelificado na solução e sobre o eletrodo de prata. O precipitado mudou de cor após alguns minutos (marrom avermelhado). Possivelmente trata-se de um complexo de prata (fotossensível), uma vez que a prata muda para colorações avermelhadas quando exposta à luz.

3.4. ELETRÓLITO GELIFICADO COM PROTEÍNA DE ORIGEM ANIMAL

3.4.1. Cobre

3.4.1.1 Espectro de Transmitância

A Figura 3-10 apresenta o espectro de transmitância para a região do visível e do infravermelho próximo para o dispositivo constituído pelo eletrólito Cu90gel antes e após a deposição de cobre sobre o ITO, ou seja, nos estados oxidado e reduzido, respectivamente.

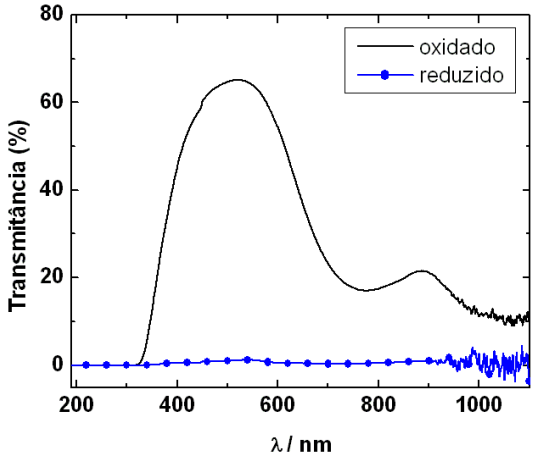


Figura 3-10. Espectro de transmitância em função do comprimento de onda para o dispositivo constituído pelo eletrólito Cu90gel no estado oxidado (—) e reduzido (–●–●–).

Nota-se que a maior variação de transmitância (65%) aconteceu na região de 525nm (justamente a região na qual o olho humano apresenta maior sensibilidade[36]). Assim, os experimentos fotoeletroquímicos deste trabalho foram realizados neste comprimento de onda fixo.

Esta variação de transmitância na região do espectro de luz visível possibilita a aplicação deste eletrólito em painéis de informação, espelhos retrovisores de automóveis, visores, displays, setor de privacidade, óculos de sol e de grau, tetos-solares e janelas eletrocrômicas. O dispositivo também apresentou variação de transmitância na região do infravermelho próximo, favorecendo a utilização deste sistema em aplicações arquitetônicas nos locais que

utilizam condicionadores de ar, podendo reduzir substancialmente os gastos de energia elétrica na refrigeração destes ambientes. [17]

3.4.1.2 Transmitância versus Absorbância

Com o objetivo de adequar os experimentos cromogênicos com uma unidade de medida mais apropriada às aplicações industriais de um dispositivo eletrocrômico optou-se por trabalhar com a escala de transmitância (ao invés de absorbância) em todos os experimentos do eletrólito constituído pela proteína de origem animal.

Deste modo, considerou-se que uma transmitância de 100% corresponde ao ar atmosférico (medida determinada para a linha de base do espectrofotômetro). Já uma transmitância de 0% corresponde ao total bloqueio da luz incidente na janela eletrocrômica (condição ótima de escurecimento em um dispositivo deste tipo).

Verificou-se que o dispositivo montado com gelatina sem a adição de cobre apresentou uma transmitância inicial de 73,4% em 525nm (região do verde no espectro de luz visível). Ou seja, 26,4% da luz é absorvida pelos seguintes componentes do dispositivo: janela de vidro, ITO e eletrólito.

Com a adição de cobre no eletrólito a transmitância da janela no estado transparente ficou em média na ordem de 70%, mesmo em altas concentrações de cobre. Este valor foi um referencial no sentido de indicar, quando necessário, quais eletrólitos deveriam ser preparados novamente caso as bolhas de ar não fossem completamente deslocadas para as bordas da placa de Petri e também se a prensagem do eletrólito no dispositivo de teflon não fosse suficientemente boa.

3.4.1.3 Voltametria Cíclica

A Figura 3-11 apresenta o conjunto de gráficos da voltametria cíclica e da respectiva variação de transmitância para os eletrólitos constituídos pela proteína de origem animal utilizando cobre em diversas concentrações como material eletrocrômico. Aplicou-se uma variação linear de potencial a partir do potencial de circuito aberto, seguindo até o potencial do primeiro vértice (-1,1V) na região de corrente catódica. Na seqüência foi realizada a varredura reversa até o potencial do segundo vértice (região de corrente anódica), retornando finalmente ao potencial inicial. O potencial utilizado no segundo vértice foi de 1,00V, exceto para a amostra Cu90, com 1,20V, pois este sistema precisou de maior potencial para que o eletrodepósito fosse completamente redissolvido no eletrólito.

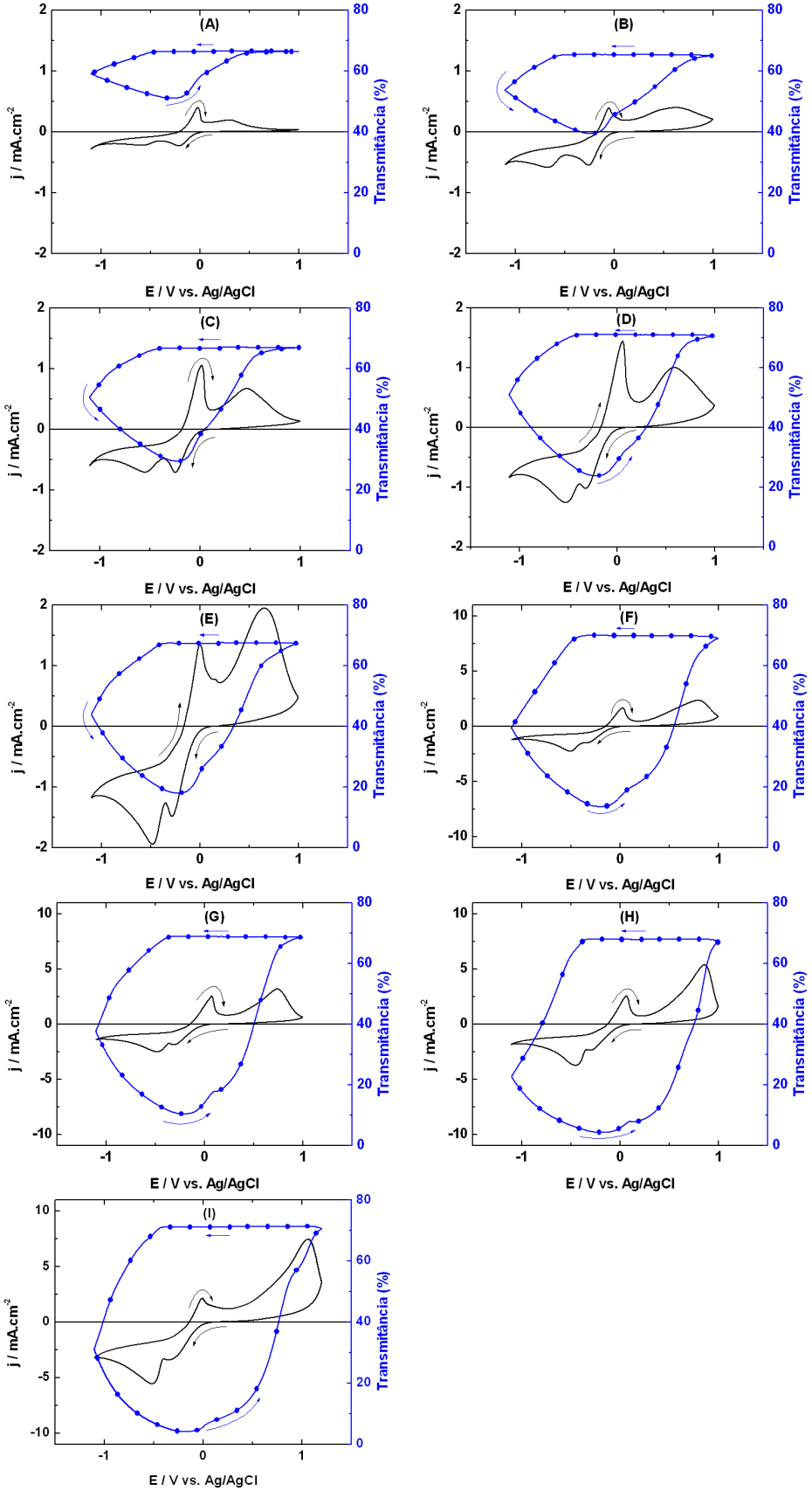


Figura 3-11. Perfis potenciodinâmicos de j/E (—) a 10 $mV.s^{-1}$ e T/E (–•–•–) com λ = 525 nm para os eletrólitos gelificados constituídos de 1g proteína + $CuCl_2$: (A) 10mM; (B) 20mM; (C) 30mM; (D) 40mM; (E) 50mM; (F) 60mM; (G) 70mM; (H) 80mM; (I) 90mM.

Analisando a Figura 3-11A observa-se que em -0,30V aparece o primeiro pico de redução (correspondente à formação de Cu^{1+}), mas o dispositivo ainda não demonstra efeito eletrocrômico nesta região. A partir de -0,67V acontece a formação de cobre metálico (Cu^0), que é depositado sobre a superfície condutora do ITO, diminuindo assim a transmitância. A transmitância continua a diminuir após a inversão de sentido da varredura até -0,23V (chegando a uma variação de 15,3%), indicando acúmulo de cobre pois a corrente nesta região ainda é catódica. Em -0,10V identifica-se o primeiro pico de corrente anódica (formação de Cu^{1+}), mas a dissolução do depósito é mais efetiva a partir do segundo pico de oxidação, que acontece em 0,64V. A partir do potencial de 0,60V obtido durante a varredura reversa o dispositivo já se apresenta em situação de completa reversibilidade óptica.

Na concentração de $CuCl_2$ igual a 90 mM (Figura 3-11I) foi necessário aplicar maior potencial de dissolução para remover completamente o eletrodepósito sobre o ITO, mas mesmo assim o sistema apresentou completa reversibilidade óptica.

A partir do conjunto de gráficos mostrados na Figura 3-11 nota-se que o aumento na concentração de cobre até o valor limite de 90mM favorece a variação de transmitância. A Figura 3-12 apresenta um resumo dos dados de variação de transmitância em função da concentração de cobre obtidos nestes experimentos de voltametria cíclica.

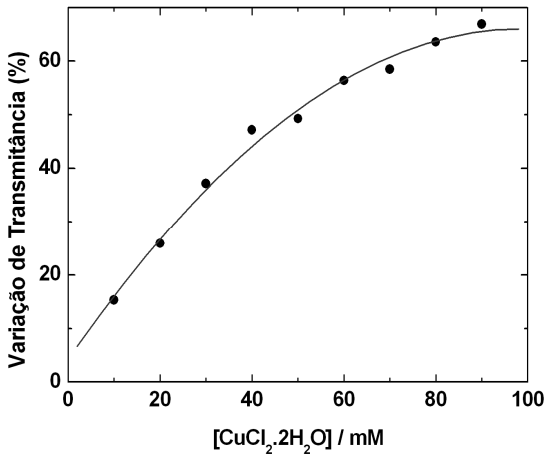


Figura 3-12. Variação de transmitância medida com λ = 525 nm em função da concentração do material eletrocrômico $CuCl_2$.

Embora a maior variação de transmitânia obtida corresponda ao dispositivo com 100mM de cloreto de cobre, nota-se que a partir de 50mM o aumento na variação de transmitância é menos acentuado. Sendo assim, a concentração mais adequada para o sistema proposto é de 80mM de $CuCl_2$. Este resultado está em conformidade com o experimento de cronoamperometria mostrado na Figura 3-13I adiante.

3.4.1.4 Cronoamperometria

Quando um dispositivo eletrocrômico é ciclado continuamente entre seus estados colorido e descolorido, a falha do dispositivo ocorrerá eventualmente como resultado das mudanças físicas na fase sólida ou devido a reações químicas paralelas. [37] O *ciclo de vida* é uma medida da estabilidade de um dispositivo eletrocrômico, sendo o número de ciclos possível medido antes que aconteça tal falha. O maior objetivo da fabricação de um dispositivo é obviamente maximizar o *ciclo de vida*.

Para efeito de comparação ao sistema estudado neste trabalho, citamos um dispositivo eletrocrômico de grande área geométrica (17,5 x 30,0cm^2) que também é constituído de um eletrólito polimérico do estado sólido e cobre como material eletrocrômico. Este dispositivo apresentou reações eletrocrômicas sem perda significativa da transparência óptica após mais de 10.000 ciclos à temperatura ambiente. [38]

O conjunto de gráficos da Figura 3-13 reúne os experimentos de variação de transmitância em função do tempo de medida simultaneamente com a cronoamperometria dos eletrólitos gelificados em diversas concentrações de material eletrocrômico durante quatro ciclos. As rampas de potencial utilizadas são mostradas na Figura 3-14.

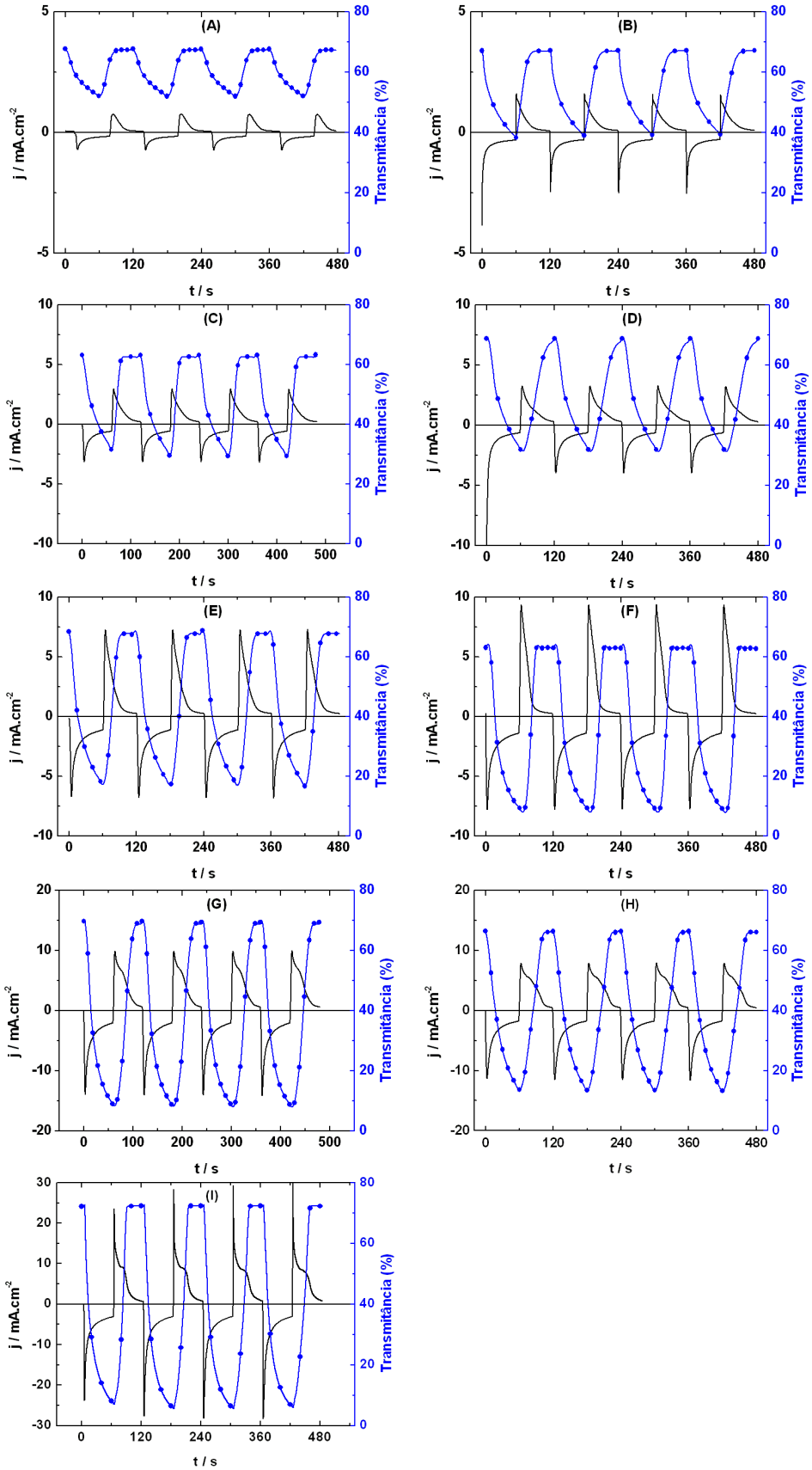


Figura 3-13. Variação de absorbância (–●–●–) com λ = 525 nm medida simultaneamente com a cronoamperometria (—) dos eletrólitos gelificados constituídos de 1g proteína + $CuCl_2$: (A) 10mM; (B) 20mM; (C) 30mM; (D) 40mM; (E) 50mM; (F) 60mM; (G) 70mM; (H) 80mM; (I) 90mM.

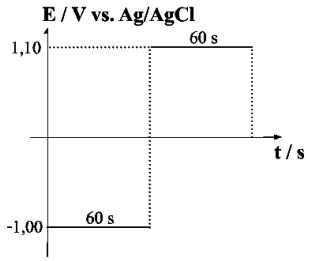


Figura 3-14. Rampas de potencial aplicadas por 4 ciclos no conjunto de experimentos mostrados na Figura 3-13.

Observou-se que o dispositivo apresentou completa reversibilidade óptica e um aumento contínuo na variação de transmitância ao longo dos ciclos. O eletrólito Cu90gel apresentou a maior variação de transmitância dentre o conjunto de experimentos cronoamperométricos mostrados na Figura 3-13.

Com o objetivo de verificar o comportamento do sistema gelatina-cobre quando submetido a diversos ciclos sucessivos foram realizados os experimentos de cronoamperometria durante 50 ciclos, como mostra o conjunto de gráficos da Figura 3-15.

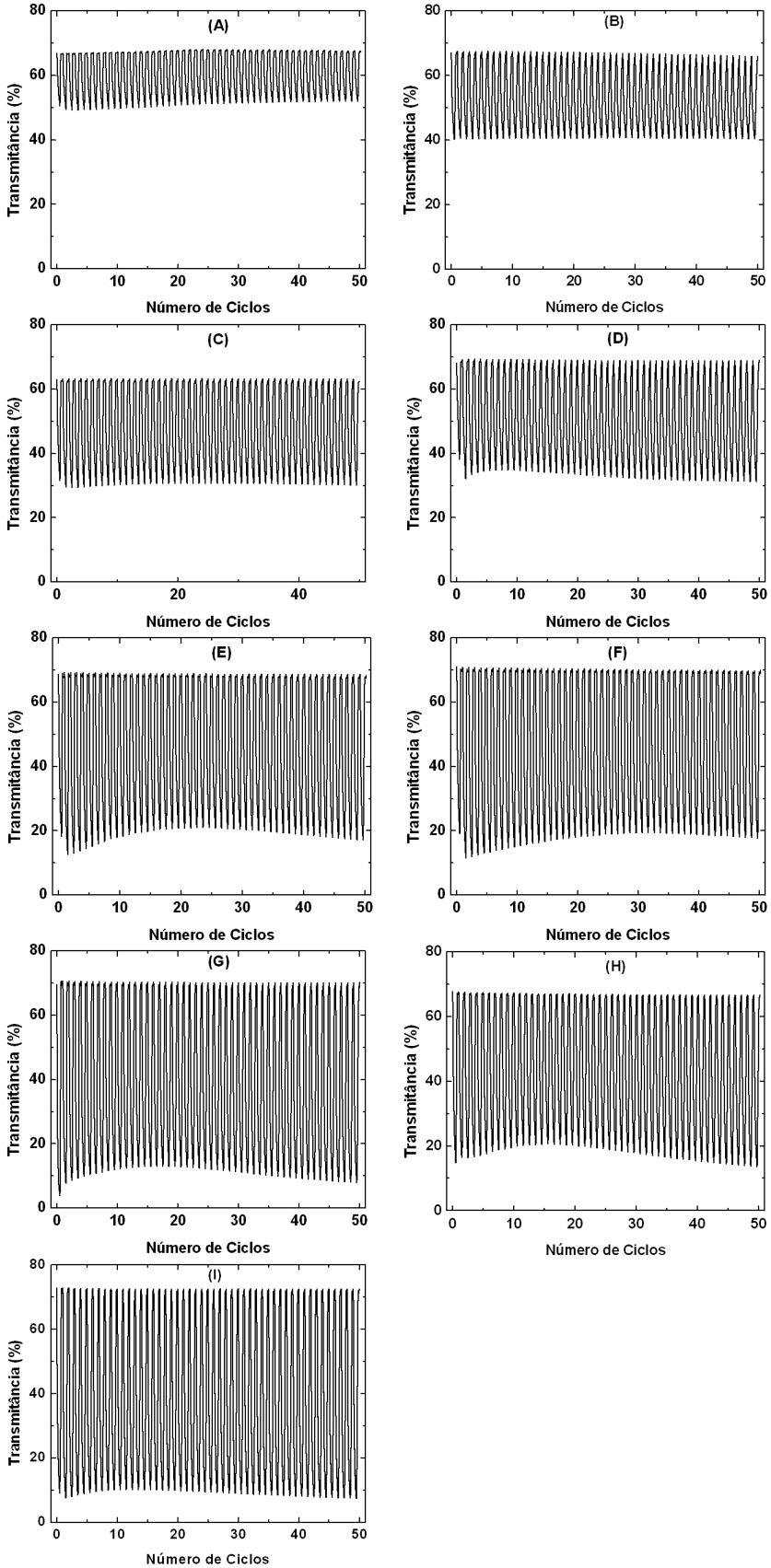


Figura 3-15. Variação de transmitância medida durante 50 ciclos de deposição/dissolução com λ = 525 nm dos eletrólitos gelificados constituídos de 1g proteína + $CuCl_2$: (A) 10mM; (B) 20mM; (C) 30mM; (D) 40mM; (E) 50mM; (F) 60mM; (G) 70mM; (H) 80Mm; (I) 90mM.

Nota-se que após o sexto ciclo a variação de transmitância apresenta uma constância com o passar do tempo. Com esta quantidade de ciclos a variação de transmitância e a reversibilidade óptica são favoráveis. Isto demonstra a viabilidade de aplicação deste eletrólito em janelas inteligentes, pois a vida útil de um dispositivo desta natureza é diretamente proporcional à ciclabilidade do mesmo.

Como o eletrólito Cu90 apresentou a maior variação de transmitância dentre os sistemas estudados foi repetida a cronoamperometria deste eletrólito durante 220 ciclos (capacidade máxima de aquisição de dados do espectrofotômetro HITACHI U-3000) para verificar se nestas condições a variação de transmitância e a reversibilidade óptica seriam mantidas. Os dados obtidos são mostrados na Figura 3-16.

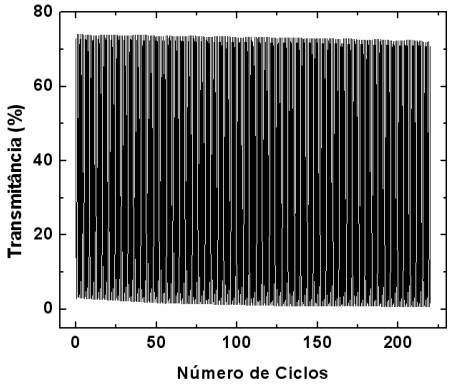


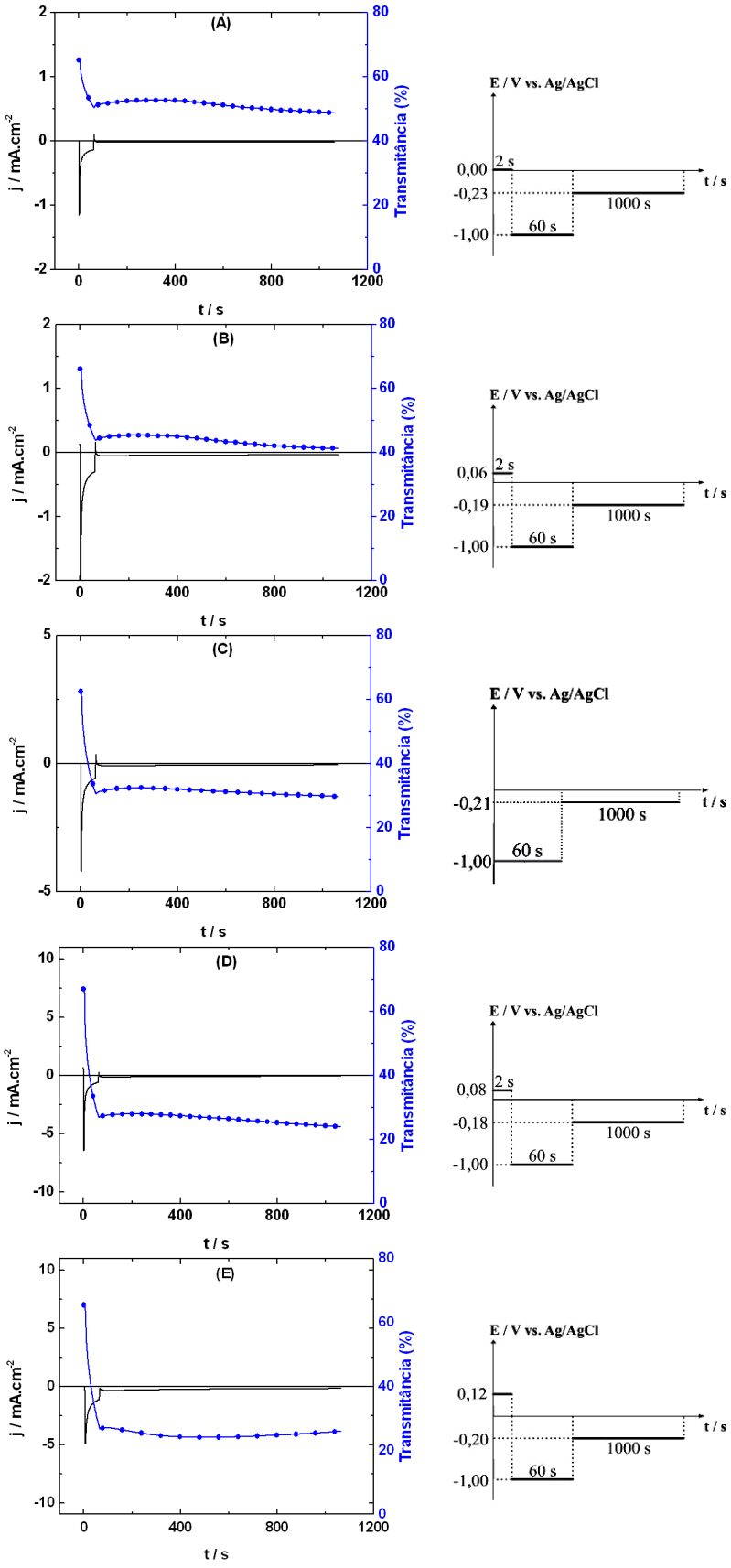
Figura 3-16. Variação de transmitância do eletrólito Cu90gel medida durante 220 ciclos de deposição/dissolução com λ = 525 nm.

A janela continuou apresentando variação de transmitância da ordem de 70% e completa reversibilidade óptica em todos os ciclos. Até o ciclo de número 50 a transmitância diminuiu em função do tempo (região do gráfico próxima a 0%), sendo que a partir deste ciclo o seu grau de escurecimento se manteve em função do tempo.

3.4.1.5 Efeito Memória

O efeito memória é uma característica essencial em um dispositivo eletrocrômico, pois torna possível a manutenção do estado colorido utilizando um pequeno pulso de potencial comparado ao potencial de deposição do material eletrocrômico. No caso do eletrodepósito permanecer sobre o ITO em potencial de circuito aberto, a eficiência do efeito memória pode ser considerada de 100%, pois nesta situação não há necessidade de utilização da energia elétrica para manter a janela no estado escurecido.

Com o objetivo de encontrar uma condição na qual o depósito permanecesse sobre o ITO sem a necessidade de aplicar altos valores de potencial foram realizados os experimentos de "efeito memória", que são mostrados no conjunto de gráficos da Figura 3-17.


(A)
j / mA.cm-2
Transmitância (%)
t / s
E / V vs. Ag/AgCl
0,00
-0,23
-1,00
2 s
60 s
1000 s
t / s
(B)
j / mA.cm-2
Transmitância (%)
t / s
E / V vs. Ag/AgCl
0,06
-0,19
-1,00
2 s
60 s
1000 s
t / s
(C)
j / mA.cm-2
Transmitância (%)
t / s
E / V vs. Ag/AgCl
-0,21
-1,00
60 s
1000 s
t / s
(D)
j / mA.cm-2
Transmitância (%)
t / s
E / V vs. Ag/AgCl
0,08
-0,18
-1,00
2 s
60 s
1000 s
t / s
(E)
j / mA.cm-2
Transmitância (%)
t / s
E / V vs. Ag/AgCl
0,12
-0,20
-1,00
60 s
1000 s
t / s

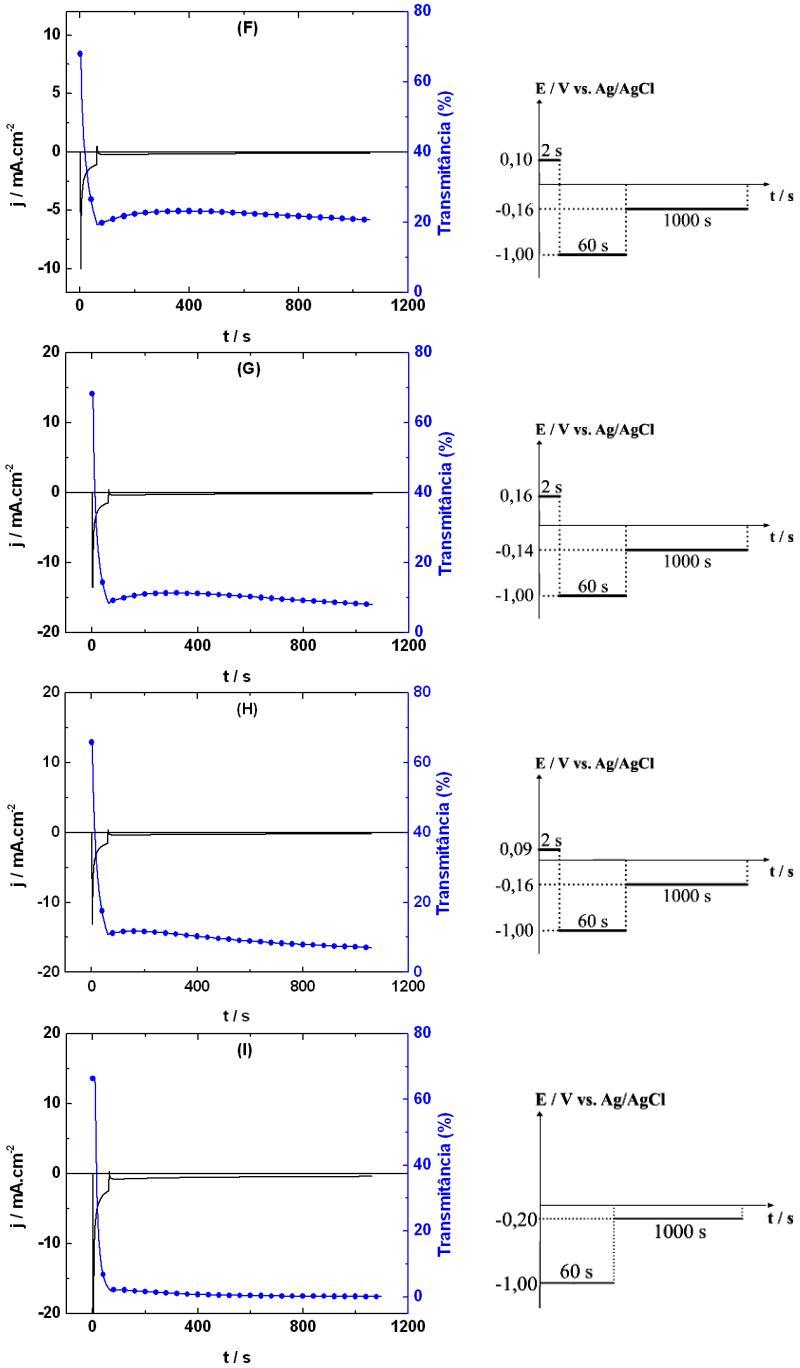


Figura 3-17. Variação de transmitância (–●–●–) com λ = 525 nm medida simultaneamente com a cronoamperometria (—) para obtenção do "efeito memória" dos eletrólitos gelificados nas seguintes concentrações de cobre: (A) 10mM; (B) 20mM; (C) 30mM; (D) 40mM; (E) 50mM; (F) 60mM; (G) 70mM; (H) 80mM; (I) 90mM.

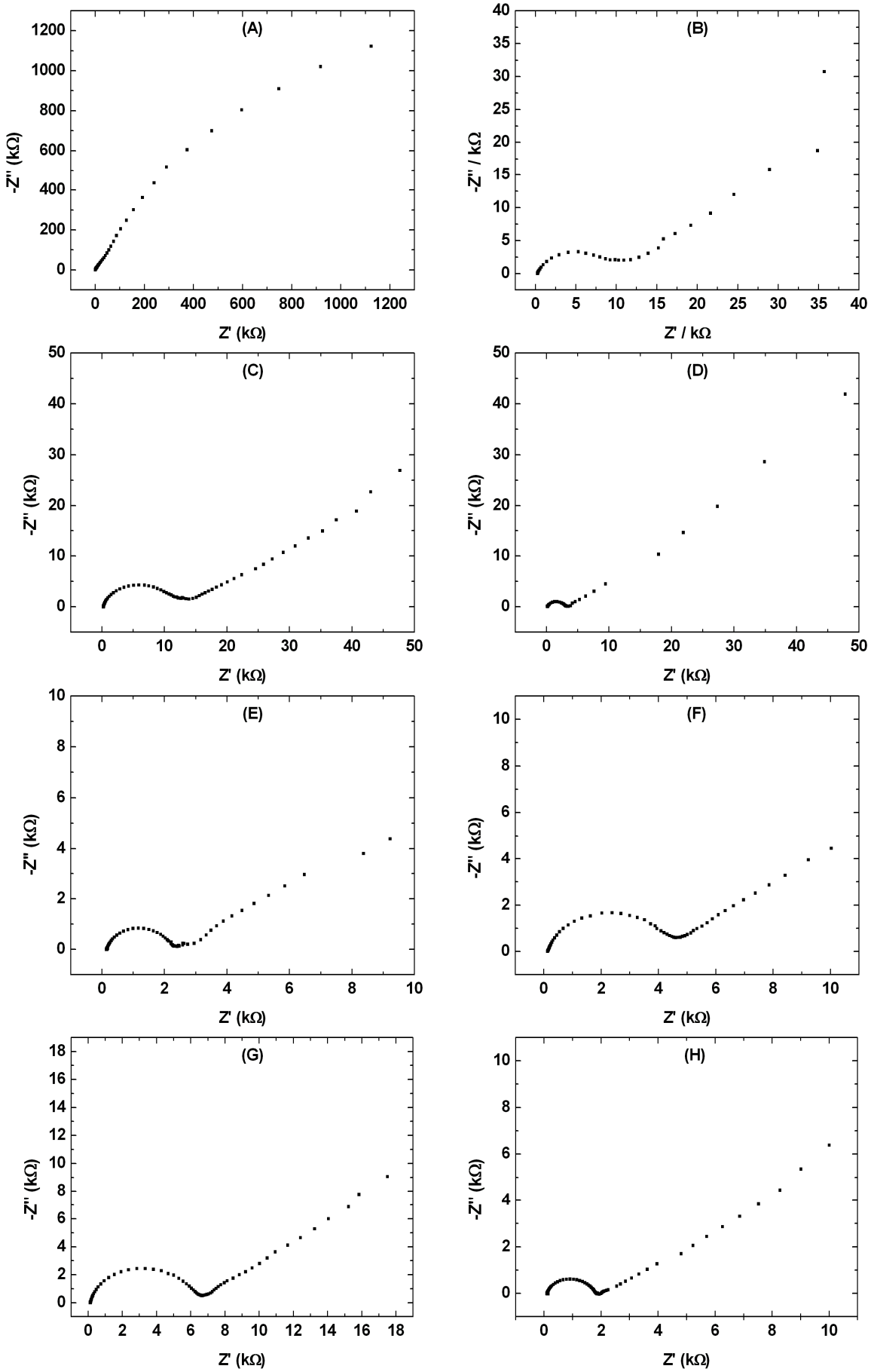
Verificou-se que o dispositivo não apresenta efeito memória quando submetido apenas ao potencial de circuito aberto. Possivelmente isto aconteceu devido à presença do oxigênio atmosférico, uma vez que este gás poderia causar a oxidação do eletrodepósito (filmes pequenos são muito reativos), removendo assim o depósito de cobre da superfície do ITO.

No entanto, aplicando-se um potencial suficiente apenas para não redissolver o eletrodepósito no eletrólito (em média –0,19V) o depósito permanece sobre a superfície do vidro condutor.

A aplicação deste potencial é favorável ao sistema, pois ao aplicar novamente o potencial de dissolução o eletrodepósito é completamente redissolvido no eletrólito. Além disso, pode-se obter uma economia média de energia elétrica da ordem de 81% na manutenção do estado colorido neste dispositivo, pois o potencial necessário para manter o efeito memória corresponde em média a 19% do potencial de deposição.

3.4.1.6 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Figura 3-18 mostra os resultados obtidos através dos experimentos de EIE para o eletrólito gelificado constituído de proteína de origem animal e cobre em diversas concentrações.


(A)
-Z'' (kΩ)
Z' (kΩ)
(B)
-Z'' / kΩ
Z' / kΩ
(C)
-Z'' (kΩ)
Z' (kΩ)
(D)
-Z'' (kΩ)
Z' (kΩ)
(E)
-Z'' (kΩ)
Z' (kΩ)
(F)
-Z'' (kΩ)
Z' (kΩ)
(G)
-Z'' (kΩ)
Z' (kΩ)
(H)
-Z'' (kΩ)
Z' (kΩ)

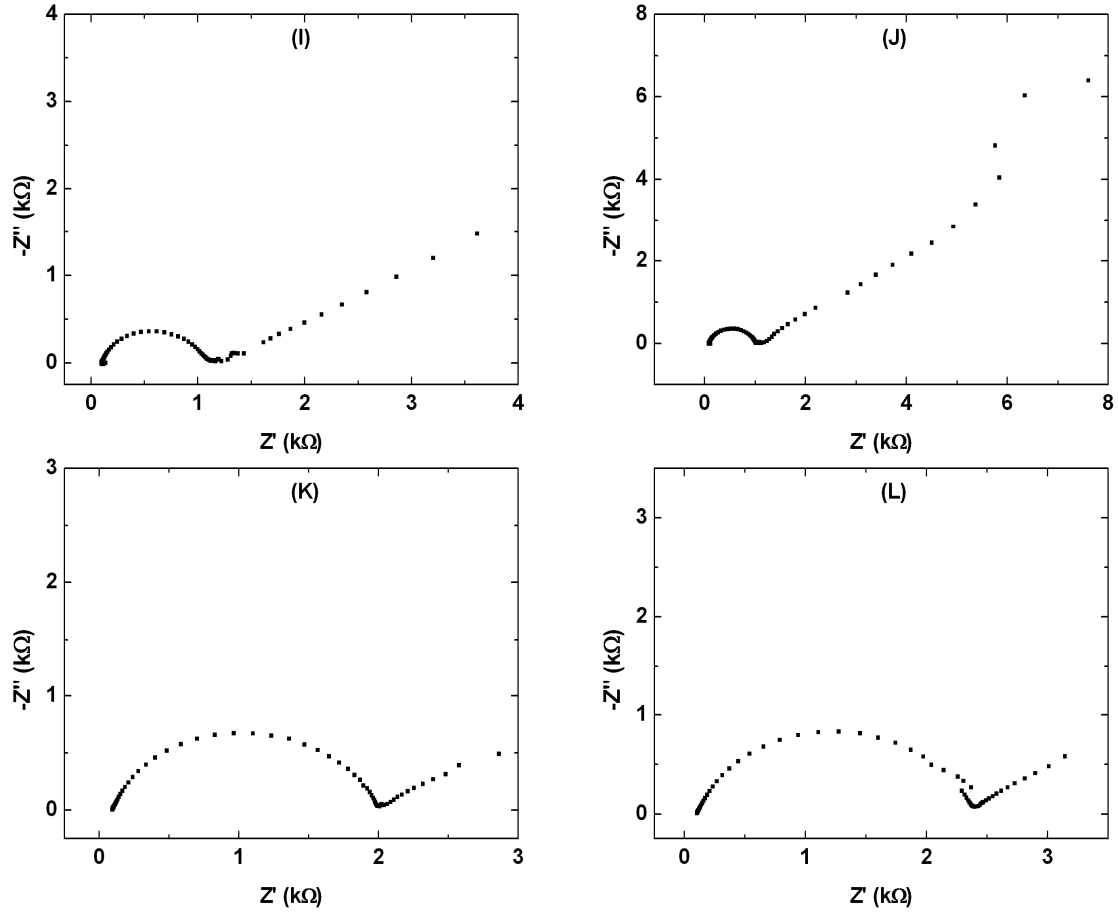


Figura 3-18. Diagramas de Nyquist obtidos para o eletrólito gelificado de cobre no potencial E = -0,1V (região de corrente catódica) nas concentrações: (A) 0mM; (B) 6mM; (C) 10mM; (D) 20mM; (E) 30mM; (F) 40mM; (G) 50mM; (H) 60mM; (I) 70mM; (J) 80mM; (K) 90mM; (L) 100mM.

A condutividade iônica total do eletrólito σ ($S.cm^{-1}$) pode ser calculada através da seguinte equação: [39,40]

$$\sigma = \frac{l}{s.R} \qquad \textbf{(3-3)}$$

onde l é a espessura da amostra em cm, s a área superficial em cm^2 e R pode ser considerado como Z_r ou a parte real da impedância Z.

A condutividade iônica nas concentrações estudadas foi calculada admitindo-se a espessura do eletrólito l = 0,18cm, a área superficial do eletrodo de trabalho s = 0,28cm^2 e a resistência do eletrólito R foi obtida pela primeira intersecção do semi-círculo com o eixo real em cada gráfico mostrado na Figura 3-18, em conformidade com o Diagrama de Nyquist

mostrado na Figura 6-3 do Apêndice. A Figura 3-19 apresenta os resultados obtidos em função da concentração de $CuCl_2$:

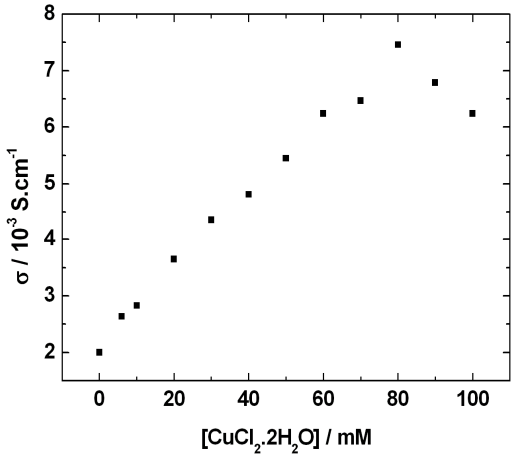


Figura 3-19. Variação da condutividade iônica total do eletrólito em função da concentração de cobre.

Aumentando-se a concentração de cobre os valores de condutividade iônica também aumentaram até a concentração 80mM de $CuCl_2$. A diminuição da condutividade a partir de 90mM deve-se à uma possível dissociação incompleta do sal. [34]

O valor de condutividade iônica que atende as necessidades atuais dos eletrólitos sólidos a temperatura ambiente é da ordem de 10^{-3} $S.cm^{-1}$. [41] Em um trabalho recente[32] o valor máximo de condutividade obtido para a gelatina (proteína de origem animal) utilizando sal de lítio ($LiClO_4$) a 7,9% m/m, foi da ordem de $1{,}5x10^{-5}$. Em outro trabalho[42] a condutividade obtida para o $LiClO_4$ (1 mol L^{-1}) em meio líquido (solução de carbonato de propileno) foi aproximadamente duas ordens de grandeza maior (10^{-3} $S.cm^{-1}$).

Assim, no presente trabalho obteve-se um bom valor de condutividade para um dispositivo do estado sólido ($7{,}5x10^{-3}$ $S.cm^{-1}$), obtido através do eletrólito Cu80gel.

3.4.1.7 Termogravimetria

A Figura 3-20 apresenta os resultados da termogravimetria para a proteína pura (sem adição de água) e para o eletrólito gelificado constituído de proteína e 50mM de $CuCl_2$,

concentração escolhida por ser um valor intermediário dentre as concentrações de cloreto de cobre II estudadas neste trabalho.

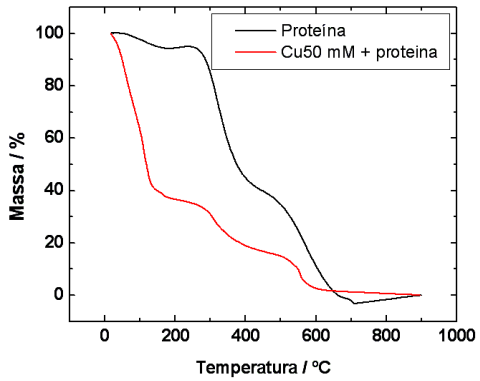


Figura 3-20. Termogravimetria do eletrólito Cu50gel e da proteína (branco) em atmosfera de ar sintético.

Como o eletrólito Cu50gel apresenta maior quantidade de água do que a proteína pura a primeira perda de massa é associada à evaporação de água. Na prática, esta perda de água pode ser minimizada se o eletrólito estiver isolado do ambiente externo.

No entanto, é importante garantir que não acontecerá a decomposição térmica do eletrólito em temperaturas às quais a janela estará exposta diariamente. Este comportamento é favorável na proteína visto que sua decomposição térmica acontece somente em temperaturas acima de 200ºC, favorecendo assim a aplicação deste eletrólito em janelas eletrocrômicas.

3.4.1.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os resultados da microestrutura dos filmes de cobre eletrodepositados sobre o ITO são apresentados na Figura 3-21.

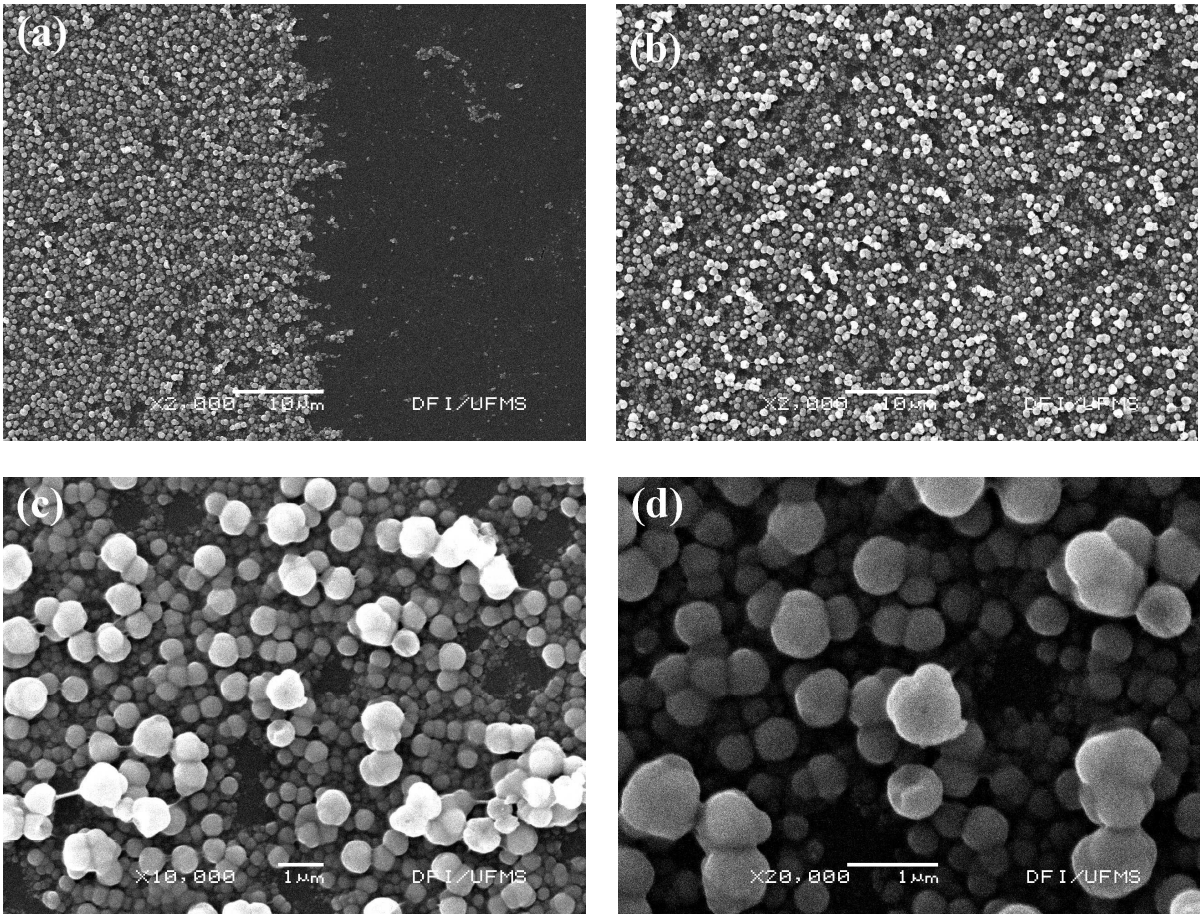


Figura 3-21. Micrografia dos agregados de cobre metálico formados sobre o ITO através da amostra Cu50 após pulso de potencial em -0,90V por 1000s: (A) interface do depósito com o ITO; (B) ampliação do depósito em 2000x; (C) ampliação do depósito em 10000x; (D) ampliação do depósito em 20000x.

Os experimentos realizados através de MEV confirmaram que o filme eletrodepositado sobre o ITO é uniforme e constituído de cobre metálico (identificado através da microanálise). Este comportamento favorece um dispositivo eletrocrômico de eletrodeposição reversível, pois minimiza a possibilidade da janela apresentar regiões com falhas no escurecimento, ou seja, o escurecimento da janela tende a acontecer uniformemente por toda a superfície do substrato.

Os grânulos de cobre metálico apresentam geometria esférica[22] e formam aglomerados, gerando assim agregados mais volumosos. Com o aumento no tamanho dos grânulos depositados o bloqueio da passagem de luz através da janela é mais efetivo, favorecendo a variação de transmitância do sistema.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nas condições estudadas neste trabalho os eletrólitos líquidos constituídos de cobre ou chumbo demonstraram pouca variação de absorbância, reversibilidade fotoeletroquímica incompleta e necessidade da utilização de maiores janelas de potencial.

O eletrólito gelificado com amido oxidado acetilado apresentou o melhor desempenho dentre os eletrólitos constituídos de amido, com picos de potencial bem definidos, boa variação de absorbância e reversibilidade óptica. Porém não foi obtida uma consistência firme deste eletrólito, sendo, portanto inviável a sua utilização como eletrólito sólido por apresentar características de um líquido (embora viscoso) que podem ocasionar vazamentos.

Quanto ao eletrólito constituído de proteína de origem animal e cobre (material eletrocrômico) verificou-se que o aumento na concentração de cobre é favorável até o valor limite de 90mM, sendo obtida nesta concentração uma variação de transmitância da ordem de 70%.

Através dos experimentos de cronoamperometria verificou-se que o sistema gelatina-cobre 90mM apresenta completa reversibilidade óptica por no mínimo 220 ciclos, sendo que o escurecimento da janela aumenta continuamente com o passar dos ciclos.

Os experimentos de efeito memória demonstraram o potencial deste sistema em manter o estado de escurecimento aplicando-se um pequeno pulso de potencial, comparativamente ao potencial necessário para o escurecimento da janela.

A viabilidade de aplicação deste eletrólito em janelas inteligentes para redução do consumo de eletricidade devido à utilização do ar condicionado pode ser justificada também através do espectro de transmitância mostrado na Figura 3-10, uma vez que na região do infravermelho próximo a luz é bloqueada quando o cobre se apresenta eletrodepositado sobre o ITO, ou seja, no estado reduzido.

A técnica de EIE possibilitou verificar que a condutividade do eletrólito aumenta linearmente com o aumento na concentração de cobre até 80mM, chegando ao valor de $7,5x10^{-3}$ S/cm. Este alto valor de condutividade iônica evidencia a rápida difusão iônica do eletrólito e com isso o dispositivo pode apresentar rápidas respostas de deposição/dissolução.

O eletrólito apresentou boa estabilidade térmica, conforme demonstraram os experimentos de TG-DTG, uma vez a perda de massa detectada até 100ºC correspondia apenas à evaporação de água, ou seja, o eletrólito apenas se decompõe em condições mais drásticas de temperatura (acima de 200ºC).

Por fim os experimentos de MEV demonstraram a capacidade deste eletrólito em bloquear a passagem de luz de modo eficiente devido a algumas características deste eletrodepósito: uniformidade, homogeneidade e formação dos agregados de cobre mais volumosos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. S. G. Benka, Physics Today 55 (2002) 38-39.
2. Disponível em: <http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo>. Acesso em: 19 jan. 2009.
3. M. Santamouris, A. Argiriou, Int. J. Sol. Energy 15 (1994) 69.
4. C.G. Granqvist, Smart Mater. Bulletin 10 (2002) 9.
5. M. Wigginton, Glass in Architecture (Phaidon, London, UK, 1996).
6. A. Azens, E. Avendaño, J. Backholm, L. Berggren, G. Gustavsson, R. Karmhag, G.A. Niklasson, A. Roos, C.G. Granqvist, Mater. Sci. Eng. B 119 (2005) 220-221.
7. S.C. Oliveira, R.M. Torresi, Quím. Nova 23 (2000) 79.
8. C.M. Lampert, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 76 (2003) 497.
9. R. Faez, C. Reis, P.S. Freitas, O.K. Kosima, G. Ruggeri, M.-A. De Paoli, Quím. Nova na Escola 11 (2000) 13-18.
10. C.M. Lampert, Mater. Today 7 (2004) 31-32.
11. A. Donnadieu, Mater. Sci. Eng. B 3 (1989) 185-195.
12. B.M. Howard, J.P. Ziegler, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 39 (1995) 309-316.
13. J.P. Ziegler, B.M. Howard, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 39 (1995) 317-331.
14. J.P. Ziegler, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 56 (1999) 478.
15. D. Carrière, A. Du Pasquier, R.H. Urbina, J.-M. Tarascon, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 62 (2000) 431-439.
16. T.J. Richardson, J.L. Slack, M.D. Rubin, Electrochim. Acta 46 (2001) 2281-2284.
17. T.J. Richardson, Solid State Ion. 165 (2003) 308.
18. M. Herlem, M. Székely, E. Sutter, C. Mathieu, A.-M. Gonçalves, E. Caillot, G. Herlem, B. Fahys, Electrochim. Acta 46 (2001) 2969.

19. C.O. Avellaneda, M.A. Napolitano, E.K. Kaibara, L.O.S. Bulhões, Electrochim. Acta 50 (2005) 1317-1321.

20. L.H. Mascaro, E.K. Kaibara, L.O. Bulhoes, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 273-274.

21. L.O.S. Bulhões, L.H. Mascaro, J. Solid State Electrochem. 8 (2004) 238-243.

22. S.I. Córdoba de Torresi, I.A. Carlos, J. Electroanal. Chem. 414 (1996) 14-15.

23. V.P.R. Silva, V. Caliman, G.G. Silva, Polímeros: Ciência e Tecnologia 15 (2005) 249-255.

24. S.C. Oliveira, Estudo espectroeletroquímico da deposição de bismuto em meio gelificado: construção de dispositivo eletrocrômico de transmitância variável. 2003. 104 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

25. E.C. Rios, Dispositivo eletrocrômico baseado no poli(3-metiltiofeno). 2007. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química do Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

26. N. Kobayashi, S. Miura, M. Nishimura, Y. Goh, Electrochim. Acta 53 (2007) 1643-1647.

27. D.C. Dragunski, Preparação de eletrólitos poliméricos a partir do amido. 2003. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química da USP, Universidade de São Paulo, São Paulo.

28. D.C. Dragunski, A. Pawlicka, Molecular Crystal Liquid Crystal 374 (2002) 561-568.

29. E. Raphael, Eletrólitos sólidos poliméricos a base de amido de mandioca: nativo, acetilado e oxidado-acetilado. 2006. 110 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos.

30. S.C. Oliveira, L.C. Morais, A.A.S. Curvelo, R.M. Torresi, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) 578-581.

31. S.C. Oliveira, L.C. Morais, A.A.S. Curvelo, R.M. Torresi, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 85 (2005) 495.

32. D.F. Vieira, C.O. Avellaneda, A. Pawlicka, Electrochim. Acta 53 (2007) 1405-1407.

33. C.O. Avellaneda, D.F. Vieira, A. Al-Kahlout, E.R. Leite, A. Pawlicka, M.A. Aegerter, Electrochim. Acta 53 (2007) 1650.

34. C.O. Avellaneda, D.F. Vieira, A. Al-Kahlout, S. Heusing, E.R. Leite, A. Pawlicka, M.A. Aegerter, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 92 (2008) 230.

35. L.M. Tosta, Comportamento eletrocrômico de filmes de azul da prússia em carbonato de propileno. 2008. 113f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

36. Y. Ohno, S. Brown, Optics and Photonics News 12 (2001) 38-40.

37. P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, Electrochromism: Fundamentals and Applications. New York, VCH, Weinhein, 1995.

38. K.-C. HO, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 1099-1104.

39. E.M. Girotto, M.-A. De Paoli, J. Braz. Chem. Soc. 10 (1999) 399.

40. S. Rajendran, M. Sivakumar, R. Subadevi, Mater. Letters 58 (2004) 641-649.

41. G.G. Silva, N.H.T. Lemes, C.N.P. Fonseca, M.-A. De Paoli, Solid State Ion. 93 (1996) 105-116.

42. E.M. Girotto, M.-A. De Paoli, Quím. Nova 22 (1999) 362.

43. Princeton Applied Research. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. Disponível em: <http://new.ametek.com/content-manager/files/PAR/078.pdf>. Acesso em 10 mar. 2009

44. A.J. Bard, L.R. Faulkner, Techniques Based on Concepts of Impedance (Chapter 10), Electrochemical Methods (Fundamentals and Applications), 2nd. ed., Wiley, Chichester, 2001.

45. R.G.F. Costa, Dispositivos eletrocrômicos com eletrólitos sólidos poliméricos à base de amido. 2006. 91 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

6. APÊNDICE – Espectroscopia de impedância eletroquímica

Quando utilizada para estudar sistemas eletroquímicos, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) pode fornecer informações do mecanismo de cinética usando uma variedade de técnicas e formatos de saída (capacitância, admitância, dentre outros)[43], que podem aperfeiçoar a interpretação dos dados para sistemas experimentais específicos. Por esta razão a EIE está sendo utilizada no estudo da corrosão, dos semicondutores, das baterias, da galvanização, e da síntese eletro-orgânica.

Na teoria de corrente contínua (CC), um exemplo especial da teoria de CA onde a freqüência é igual a 0 Hz, a resistência é definida pela Lei de Ohm:

$$E = I.R \qquad \textbf{(6-1)}$$

Usando a Lei de Ohm pode-se aplicar um potencial de CC a um circuito, medir a corrente resultante (I), e calcular a resistência (R) - ou determinar algum termo da equação se os outros dois são conhecidos. O potencial é medido em volts (V), a corrente em ampères (A) e a resistência em ohms (Ω). Um resistor é o único elemento que dificulta o fluxo dos elétrons em um circuito de CC. Na teoria da CA, onde a freqüência é diferente de zero, a equação análoga é:

$$E = I.Z \qquad \textbf{(6-2)}$$

Os valores de impedância (equivalente da resistência em CA) são igualmente medidos em ohms (Ω). Em circuitos de CA o fluxo dos elétrons pode ser dificultado por resistores, capacitores e indutores.

Em uma célula eletroquímica os fatores que podem impedir o fluxo de elétrons são: cinética lenta do eletrodo, reações químicas precedentes lentas e a difusão. Desta forma, estes parâmetros podem ser considerados análogos aos resistores, capacitores e indutores, que impedem o fluxo dos elétrons em um circuito de CA.

A Figura 6-1 mostra os gráficos típicos de uma onda senoidal da tensão (E) aplicada através de um circuito dado e da CA resultante (I).

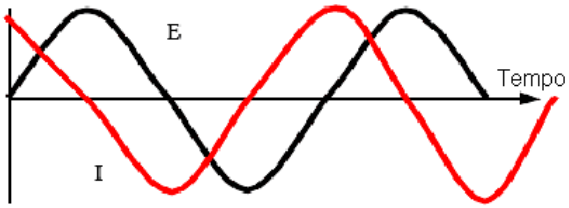


Figura 6-1. Formas de onda da CA para um potencial aplicado e uma corrente resultante.

Note que os dois traços são diferentes na amplitude e no tempo um comparativamente ao outro, isto é, realizam-se fora de fase. No caso de uma rede puramente resistiva, as duas formas de onda não seriam deslocadas. Realizar-se-iam exatamente na fase, diferindo somente na amplitude. A onda de seno atual pode ser descrita pela equação:

$$I(t) = A \text{ sen } (\omega t + \theta) \qquad \textbf{(6-3)}$$

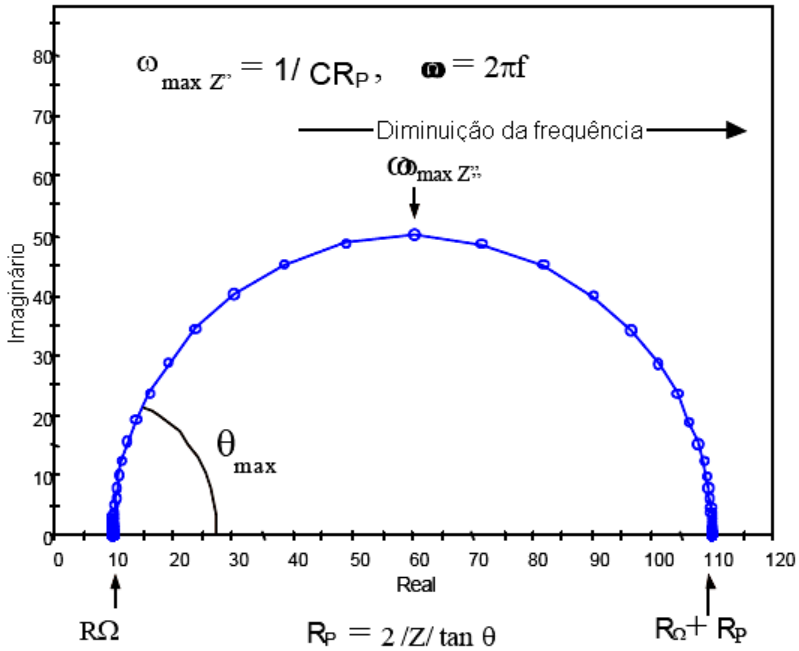


Figura 6-2. Diagrama de Nyquist representando um capacitor puro devido à presença de semicírculo perfeito.

A parte real da impedância no plano complexo combinará as características de dois casos limites[44], como ilustra a Figura 6-3. [42]

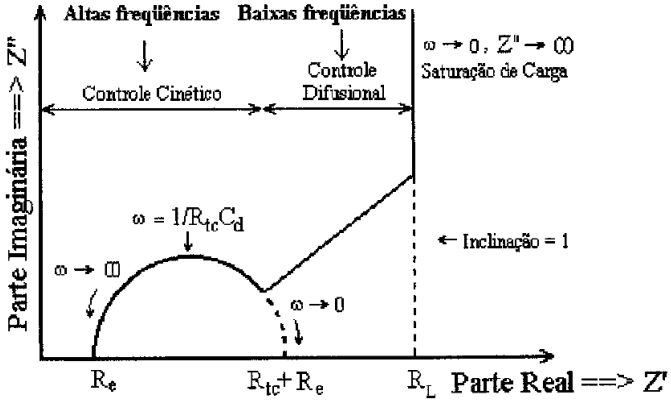


Figura 6-3. Diagrama de Nyquist ideal para um filme fino redox.

Entretanto, ambas as regiões podem não ser bem definidas para estes sistemas. A característica determinante é a resistência de transferência de carga R_{ct}, e sua relação com a impedância de Warburg, que é controlada por difusão.

Assumindo-se que filmes poliméricos comportam-se como um eletrodo poroso, as seguintes regiões podem ser observadas no diagrama de Nyquist em um espectro de impedância: [45]

Região de controle cinético:

- Em freqüências acima de 10^4 Hz: semicírculos, devido aos componentes capacitivos e resistivos do eletrólito e da fase polimérica;

- Em freqüências entre 10^2 e 10^4 Hz: semicírculos de transferência de carga, associados aos efeitos de interface.

Região controlada pelo transporte de massa:

- Em freqüências entre 10^0 e 10^2 Hz: a região de Warburg, devida à difusão semi-infinita das espécies no filme polimérico, e definida por uma linha reta com inclinação de 45º;

- Em freqüências abaixo de 10^0 Hz: um comportamento capacitivo, devido à limitação do transporte de massa por acúmulo de cargas.