

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CAMPUS A. C. SIMÕES
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
CURSO LICENCIATURA EM QUÍMICA

VITÓRIA ROCHA DE OLIVEIRA

ELETRODEPOSIÇÃO DE UM DERIVADO DE BIS(TIOFENO)-FLUORENO (FBT)
SOBRE SUPERFÍCIES CONDUTORAS PARA REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES
DIGITAIS LATENTES

Maceió, AL

2023

VITÓRIA ROCHA DE OLIVEIRA

ELETRODEPOSIÇÃO DE UM DERIVADO DE BIS(TIOFENO)-FLUORENO (FBT)
SOBRE SUPERFÍCIES CONDUTORAS PARA REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES
DIGITAIS LATENTES

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Licenciatura em Química da
Universidade Federal de Alagoas, como
requisito parcial à obtenção do título de
Licenciatura em Química.

Orientador: Prof. Dr^a. Adriana Santos Ribeiro.
Coorientador: Prof. Dr. Fred Augusto Ribeiro
Nogueira.

Maceió, AL

2023

atologação na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária: Helena Cristina Pimentel do Vale CRB4 - 661

- O48c Oliveira, Vitória Rocha de.
Eletr deposição de um derivado de bis(tiofeno)-fluoreno (FBT) sobre superfícies condutoras para revelação de impressões digitais latentes / Vitória Rocha de Oliveira. – 2023.
62 f. : il.
- Orientadora: Adriana Santos Ribeiro.
Coorientador: Fred Augusto Ribeiro Nogueira.
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química : Licenciatura) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2023.
- Bibliografia: f. 55-62.
1. Poli(bistiofeno-fluoreno). 2. Eletr deposição. 3. Superfícies condutoras. 4. Eletrocromismo. 5. Impressões digitais. I. Título.

CDU: 544.6:621.357

Folha de Aprovação

VITÓRIA ROCHA DE OLIVEIRA

ELETRODEPOSIÇÃO DE UM DERIVADO DE BIS(TIOFENO)-FLUORENO (FBT) SOBRE SUPERFÍCIES CONDUTORAS PARA REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES

Trabalho de Conclusão de Curso submetido à banca examinadora do curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Alagoas e aprovada em 01 de agosto de 2023.

Documento assinado digitalmente
 ADRIANA SANTOS RIBEIRO
Data: 03/08/2023 10:43:50-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

(Orientadora – Prof^ª. Dr^ª. Adriana Santos Ribeiro, UFAL)

Documento assinado digitalmente
 FRED AUGUSTO RIBEIRO NOGUEIRA
Data: 02/08/2023 18:06:19-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

(Corientadora – Prof. Dr. Fred Augusto Ribeiro Nogueira,

Banca examinadora:

Documento assinado digitalmente
 ROSANNY CHRISTHINNY DA SILVA
Data: 02/08/2023 17:53:16-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

(Examinadora Externa - Prof^ª. Dr^ª. Rosanny Christhinny da Silva, IFAL)

(Examinadora Interna – Prof^ª. Dr^ª. Marília Oliveira Fonseca Goulart, UFAL)

Documento assinado digitalmente
 MARILIA OLIVEIRA FONSECA GOULART
Data: 02/08/2023 16:08:28-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dedico este trabalho aos meus pais e aos meus irmãos por todo esforço, incentivo e por sonharem comigo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro a Deus por todas as oportunidades e pelas pessoas incríveis que foram colocadas em meu caminho.

À minha família, meus pais José e Maria, pela educação, pelos valores ensinados, por todo esforço para que eu chegasse até aqui e todo incentivo durante a jornada. Aos meus irmãos Willian, Janete, Janice, Janaina, Janielma, Janielly e Wellington, por sempre acreditarem em mim e nos meus sonhos. Sem vocês esse momento não seria possível.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Adriana Santos Ribeiro por me dar a oportunidade de realizar esse trabalho e por toda dedicação, disponibilidade e motivações.

Meu enorme agradecimento ao meu coorientador Prof. Dr. Fred Augusto Ribeiro Nogueira por ter me apresentado a beleza do mundo científico, por ter acreditado no meu potencial e por todo apoio e motivação durante a trajetória.

A todos do Laboratório de Eletroquímica Polímeros e Ciências Forenses – LEPFor que me ajudaram direto ou indiretamente com o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos do Laboratório de Eletroquímica e Estresse Oxidativo- LEEO Tauane, Elaine, Rafael e Eric, por todos os momentos de descontração durante o processo.

Aos meus amigos de graduação Diogo, Samara, Lívia, Carinne, Bruno e Orlando, por toda o apoio e por toda a parceria durante esses quatro anos.

Aos meus amigos Jeane e Messias, por todas as palavras de apoio e por todo suporte pessoal e profissional.

A todos que de alguma forma contribuíram direto ou indiretamente para a minha construção pessoal e profissional.

*A mente que se abre a uma nova ideia, jamais
voltará ao seu tamanho original.*

Albert Einstein

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades eletroquímicas e electrocrômicas de filmes de poli(bistiofeno-fluoreno) preparados eletroquimicamente e depositados sobre superfície de aço inoxidável e ITO. Além disso, foi avaliado o potencial de aplicação dos filmes de poli(bistiofeno-fluoreno), obtidos em superfícies de aço inoxidável, como revelador de impressão digital latente. Os filmes poliméricos foram obtidos pelos métodos eletroquímicos e caracterizados por técnicas eletroquímicas e ópticas. As revelações das impressões digitais foram obtidas em filmes poliméricos com a incidência de luz ultravioleta (365 nm). Durante a deposição potenciodinâmica a formação do polímero foi evidenciada pelo *loop* de nucleação do polímero, com a eletrodeposição galvanostática foi observado um aumento no valor do potencial devido à formação do cátion radical. No método galvanostático, a diferença entre o perfil da curva da eletrodeposição em aço inoxidável e em ITO pode estar relacionada à cinética de nucleação. Na voltametria cíclica os filmes de poli(bistiofeno-fluoreno) depositados pelos métodos potenciodinâmico e galvanostático apresentaram perfis semelhantes, isto é, um par redox com potenciais de pico anódico (**E_{pa}**) de $0,8 \pm 0,02$ V e pico catódico (**E_{pc}**) de $0,6 \pm 0,02$. Na caracterização espectroeletroquímica, os filmes de poli(bistiofeno-fluoreno) depositados pelos métodos potenciodinâmico e galvanostático apresentaram comportamento electrocrômico quando submetidos a ciclos redox. As revelações das impressões digitais apresentaram fluorescência, alto contraste e nitidez em filmes de poli(bistiofeno-fluoreno) tanto no estado reduzido (0,0 V) como no estado oxidado (0,9 V) com classificação na escala *UK Home Office* entre 3 e 4. Os resultados obtidos neste estudo confirmam a viabilidade da utilização do poli(bistiofeno-fluoreno) para o desenvolvimento de dispositivos electrocrômicos e como revelador de impressão digital latente.

Palavras-chave: poli(bistiofeno-fluoreno); eletrodeposição; superfícies condutoras; electrocromismo; impressões digitais.

ABSTRACT

In this study was studied the electrochemical and electrochromic properties of films poly(bisthiophene-fluorene) prepared electrochemically and deposited stainless steel surface and ITO. In addition, the potential application of poly(bisthiophene-fluorene) films, obtained on stainless steel surfaces, as a latent fingerprint developer was evaluated. The polymeric films were obtained using electrochemical methods and characterized by electrochemical and optical techniques. The development of fingerprints were obtained in polymeric films with incidence of ultraviolet light (365 nm). During potentiodynamic deposition polymer formation was evidenced by polymer nucleation *loop*, with galvanostatic electrodeposition an increase in the potential value was observed due to the formation of the radical cation. In galvanostatic method, the difference between the electrodeposition curve profile on stainless steel and on ITO may be related to the nucleation kinetics. In cyclic voltammetry of poly(bisthiophene-fluorene) films deposited by potentiodynamic and galvanostatic methods showed similar profiles, that is, a redox pair with anodic peak potential of (**E_{pa}**) de 0.8 ± 0.02 V and cathodic peak potential (**E_{pc}**) of 0.6 ± 0.02 V (**E_{pa}**). In the spectroelectrochemical characterization, the poly(bisthiophene-fluorene) films deposited by potentiodynamic and galvanostatic methods showed electrochromic behavior when subjected to redox cycles. Fingerprint developments showed fluorescence, high contrast and sharpness on poly(bisthiophene-fluorene) films in both the reduced (0.0 V) and oxidized (0.9 V) states rated on the UK Home Office scale between 3 and 4. The results obtained in this study confirm the feasibility of using poly(bisthiophene-fluorene) for the development of electrochromic devices and as a latent fingerprint developer.

Keywords: poly(bisthiophene-fluorene); electrodeposition; conductive surfaces; electrochromism; fingerprints.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Faixa de condutividade dos polímeros conjugados.	17
Figura 2 - Método de eletrodeposição potenciodinâmico. Em (a) perturbação aplicada e em (b) sinal da resposta.	19
Figura 3 - Método de eletrodeposição potencioestático. Em (a) perturbação aplicada e em (b) sinal da resposta.	20
Figura 4 - Método de eletrodeposição galvanostático. Em (a) perturbação aplicada e em (b) sinal da resposta.	21
Figura 5 - Estrutura de bandas dos materiais condutores (a), isolantes (c) e semicondutores (d) semicondutores.	22
Figura 6 - Formação de estados pólarons e bipólarons entre a banda de valência e a banda de condução dos polímeros conjugados.	23
Figura 7 - Estrutura do monômero de fluoreno.	24
Figura 8 - Estrutura do monômero de tiofeno.	25
Figura 9 - Estrutura do monômero do Bistiofeno-2,2'-(9,9 Dioctil-(H-Fluoreno-2,7-diil) (FBT).	26
Figura 10 - Método de revelação de impressão digital latente pela eletrodeposição de polímeros conjugados.	27
Figura 11 - Quantitativo anual de artigos de acordo com a plataforma Scopus. Palavra-chave I em (a), II em (b) e III em (c), respectivamente.	31
Figura 12 - Comparação entre o quantitativo anual de artigos e patentes. Palavra-chave I em (a) e II em (b), respectivamente.	32
Figura 13 - Quantitativo de artigos por área de conhecimento. Palavra-chave I em (a), II em (b) e III em (c).	33
Figura 14 - Placa de aço inoxidável e área de deposição delimitada com fita adesiva.	36
Figura 15 - Eletrodo de ITO e área de deposição delimitada com fita adesiva.	37
Figura 16 - Sistema eletroquímico utilizado para obtenção dos filmes poliméricos.	38
Figura 17 - Revelação das impressões digitais sob luz ultravioleta (365 nm).	40

Figura 18 - Voltamograma cíclico da eletrodeposição potenciodinâmica do filme de PFBT sobre eletrodos de aço inoxidável em solução de LiClO ₄ em CH ₃ CN (0,1 mmol L ⁻¹) com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. No detalhe: loop de nucleação.	42
Figura 19 - Voltamograma cíclico da eletrodeposição potenciodinâmica do filme de PFBT sobre eletrodos de ITO em solução de LiClO ₄ em CH ₃ CN (0,1 mmol L ⁻¹) com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. No detalhe: <i>loop</i> de nucleação.....	43
Figura 20 - Cronoamperograma obtido durante a deposição potenciostática dos filmes de PFBT sobre eletrodos de aço inoxidável em solução de LiClO ₄ em CH ₃ CN (0,1 mol L ⁻¹). ...	44
Figura 21 - Cronopotenciograma obtido durante a deposição galvanostática do filme de FBT sobre eletrodos de aço inoxidável em solução de LiClO ₄ em CH ₃ CN (0,1 mol L ⁻¹), $i = 1,63 \text{ mA}$	45
Figura 22 - Cronopotenciograma obtido durante a deposição galvanostática do filme de FBT sobre eletrodos de ITO em solução de LiClO ₄ em CH ₃ CN (0,1 mol L ⁻¹), $i = 0,75 \text{ mA}$	46
Figura 23 - Voltamograma cíclico (a) e espectros de absorção UV/Vis (b) dos filmes de PFBT depositados pelo método potenciodinâmico com carga de deposição de 25,0 mC cm ⁻² em solução de LiClO ₄ com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$	48
Figura 24 - Voltamograma cíclico (a) e espectros de absorção UV/Vis (b) dos filmes de PFBT depositados pelo método de galvanostático com carga de deposição de 25,0 mC cm ⁻² em solução de LiClO ₄ com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$	49
Figura 25 - Mudança de coloração pela mudança de potencial dos filmes de PFBT depositados em aço inoxidável. Em (b) mudança de coloração do filme e em (b) trajetória de cores calculada no espaço de cores CIE 1931.	50
Figura 26 - Revelação das impressões digitais latentes sob luz ultravioleta nos filmes de PFBT depositados pelo método potenciodinâmico (a), potenciostático (b) e galvanostático (c).	51
Figura 27 - Mudança de coloração dos filmes poliméricos de PFBT depositados pelo método potenciodinâmico (a), potenciostático (b) e galvanostático (c) em contato com o resíduo de impressões digitais latentes.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estrutura e condutividade dos principais polímeros conjugados.	18
Tabela 2. Quantitativo de artigos e patentes referente aos termos de busca selecionados.	30
Tabela 3. Principais códigos IPCs das publicações de patentes.	33
Tabela 4. Classificação das revelações das impressões digitais pela escala UK Home Office	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CIE	<i>Commission Internationale de l'Eclairage</i>
cm	Centímetro
Epa	Potencial de pico anódico
Epc	Potencial de pico catódico
FBT	Bistiofeno-2,2'-(9,9-Dioctil-(9H-Fluoreno-2,7-diil))
HOMO	Orbital molecular de maior energia ocupado (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>).
IDL	Impressão digital latente
IPC	Classificação Internacional de Patentes (<i>International Patent Classification</i>)
ITO	Óxido de índio dopado com estanho
L	Litro
LUMO	Orbital molecular de menor energia desocupado (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
mA	miliÂmpere
MD	Multímetro digital
mL	Mililitro
mol	Mol
mV	miliVolts
nm	Nanometro
PFBT	Poli[Bistiofeno-2,2'-(9,9-Dioctil-(9H-Fluoreno-2,7-diil))]
s	Segundo
t	Tempo
UV	Ultravioleta
V	Volt

LISTA DE SÍMBOLOS

i	Corrente
j	Densidade de corrente
λ	Lambda
$>$	Maior que
$<$	Menor que
π^*	Orbital pi antiligante
π	Orbital pi ligante
π	Pi
E	Potencial
σ	Sigma
v	Velocidade de varredura de potencial

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Polímeros conjugados	16
2.1.1 Polimerização eletroquímica dos polímeros conjugados.....	18
2.1.2 Propriedades eletrônicas dos polímeros conjugados	21
2.1.3 Aplicações.....	23
2.2 Derivados de polifluorenos e politiofenos: propriedades electrocrômicas e fluorescentes	24
2.3 Aplicação em ciências forenses	26
2.4 Estudo de prospecção	28
2.4.1 Prospecção Tecnológica do PFBT	29
3 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS	35
3.1 Objetivos gerais	35
3.2 Objetivos específicos	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.2 Limpeza dos eletrodos de trabalho	36
4.2.1 Eletrodos de aço inoxidável.....	36
4.2.2 Eletrodos de ITO	36
4.3. Limpeza dos eletrodos de referência e contra-eletrodo	37
4.4 Eletrodeposição do PFBT	37
4.5 Caracterização espectroeletroquímica	38
4.6 Revelação de impressões digitais	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1 Eletrodeposição do PFBT	41
5.2 Caracterização espectroeletroquímica	46
5.3 Revelação de impressões digitais	50
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	54
REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros conjugados são uma classe de materiais que combinam as propriedades típicas dos polímeros convencionais com as dos materiais condutores. Tais polímeros conjugados têm se tornado um dos principais tópicos de pesquisa devido às suas excelentes propriedades elétricas, ópticas e magnéticas que os tornam materiais úteis para aplicação em dispositivos eletrocromicos (XU; ZHANG; FENG, 2011), OLEDs (BARAN et al., 2010), células solares orgânicas (JUNG et al., 2016), transistores de efeito de campo orgânicos (YUAN et al., 2016) armazenamento de energia (WANG et al., 2016), sensores fluorescentes, baterias (KARTHIKEYAN; AMARESH; ARAVINDAN, 2013), sensores de drogas (CHENG et al., 2013) e reveladores de impressões digitais latentes (BROWN; HILMAM, 2012).

Devido à variedade de aplicações, os polímeros conjugados tornaram-se atrativos para o desenvolvimento de novas tecnologias. Em aplicações práticas os dispositivos eletroquímicos, mais especificamente dispositivos fluorescentes, baseados em polímeros conjugados, apresentam vantagens em relação aos materiais tradicionais. Essas vantagens são: alto contraste óptico com contínua variação de transmitância e independência em relação ao ângulo de visão, memória óptica, estabilidade aos raios ultravioletas e ampla operação nas mais variadas faixas de temperatura (QUINTANILHA et al., 2014a). Estas propriedades têm sido exploradas em uma ampla gama de aplicações como dispositivos eletrocromicos, diodos emissores de luz poliméricos, sensores e lasers (BRANDÃO et al., 2014).

Uma das características mais importantes dos polímeros conjugados é a capacidade eletrocromica (LIMA et al., 2018), que consiste na mudança das propriedades ópticas de um determinado material após a aplicação de um estímulo elétrico na forma de corrente ou potencial. A mudança de coloração neste tipo de material ocorre devido à presença de grupos ou moléculas cromógenas, que absorvem a perturbação elétrica e como resposta, alteram suas propriedades ópticas. Materiais podem ser considerados eletrocromicos se apresentam distintas mudanças de coloração reversíveis quando submetidos a uma reação de oxirredução, sejam estas mudanças de transparente para colorido, ou mesmo a mudança entre cores (QUINTANILHA et al., 2014b).

Muitos materiais cromógenos podem mudar sua coloração quando expostos a luz visível ou ultravioleta (LIANG et al., 2013). Em materiais fluorescentes a excitação eletrônica é provocada pela absorção de fótons, seguido pela emissão de luz quando elétrons voltam para o estado fundamental (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2007). Os polímeros conjugados

fluorescentes são capazes de emitir luz visível, ao absorver radiação ultravioleta e podem ser usados para em diversas aplicações.

Além de todas as aplicações listadas, os polímeros conjugados têm se destacado, atualmente, na área de ciências forenses, sendo utilizados como sensores de drogas (FU et al., 2013) e reveladores de impressões digitais latentes em superfícies metálicas (COSTA et al., 2020).

A revelação de impressões digitais através da eletrodeposição de polímeros conjugados em superfícies metálicas, como aço inoxidável, tem sido amplamente estudada pela comunidade científica, a fim de obter um método prático, rápido e eficiente. COSTA e colaboradores (2020), utilizaram a eletrodeposição de PEDOT, polímero conjugado derivado do tiofeno, para revelação de impressões digitais latentes e, utilizaram a eletrodeposição de uma bicamada de polímero conjugado fluorescente para otimizar a revelação.

As impressões digitais são definidas como um resíduo encontrado em superfícies que foram tocadas por um indivíduo com as mãos desprotegidas. Essas impressões são notavelmente únicas para cada indivíduo e podem ser usadas como ferramenta primária de identificação humana em investigações forenses (LEITZEK et al., 2022). As marcas de dedo deixadas podem ser visíveis ou não. Para serem visíveis, a marca é “impressa” pelo contato de dedos contaminados por substâncias como tinta, sangue, sujeira, gordura, entre outras, que revelam um contraste com a superfície. Materiais que se deformam com o contato do dedo, como cera ou argila mole, também deixam marcas visíveis. As marcas não visíveis, são denominadas como impressões digitais latentes (IDL), que consistem basicamente das secreções naturais da pele. Neste caso, são necessárias técnicas de revelação, por meio de processos físicos ou químicos, no qual é fundamental a escolha da técnica correta, para extrair detalhes e não danificar a impressão digital (REIS, 2019)

Tendo em vista, o crescente estudo do uso de polímeros conjugados na área de ciências forenses, o presente trabalho buscou estudar um polímero conjugado fluorescente, derivado do tiofeno, eletroquimicamente depositados em superfícies metálicas, a fim de propor uma aplicação desse material como revelador de impressões digitais latentes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

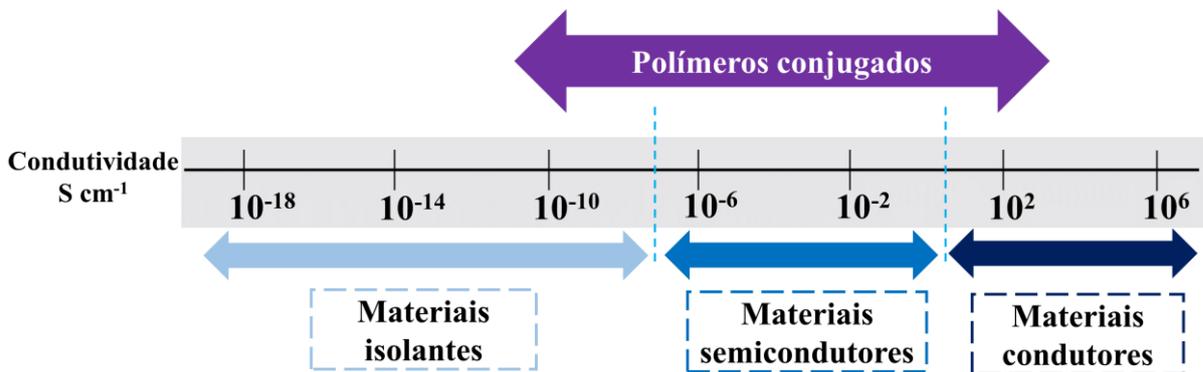
2.1 Polímeros conjugados

Os polímeros conjugados são macromoléculas semicondutoras caracterizadas por possuir, em sua estrutura química, ligações σ (sigma) e π (pi) alternadas entre os átomos. As ligações π conferem a essa classe de materiais propriedades físicas, químicas e elétricas únicas (SAINI; PANDEY; AWASTHI, 2021). A macromolécula formada resulta da conjugação eletrônica entre cada unidade de repetição. A mistura resultante de orbitais moleculares produz uma estrutura de banda semicondutora, assim como uma banda de valência e uma banda de condução (PAVASE et al., 2018).

Nas moléculas dos polímeros conjugados ocorre a sobreposição de orbitais atômicos p_z do átomo de carbono, que geram orbitais moleculares ocupados (π ligantes - π) e orbitais desocupados (π antiligantes - π^*). A diferença energética entre esses orbitais é chamada gap de energia (*band gap*). O orbital ocupado de maior energia é também conhecido como HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e o orbital desocupado de menor energia é conhecido como LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Esses orbitais criados fornecem ao material a característica de conduzir cargas (ROSA; TOLEDO, 2021).

As propriedades dos polímeros conjugados se devem, principalmente, ao transporte de elétrons que, torna esses materiais condutores elétricos e permite que eles assumam um comportamento metálico ou semicondutor (Figura 1). Essas características contrastam com os polímeros convencionais que são tipicamente isolantes (QIU; HAMMER; MÜLLEN, 2020). Da mesma maneira, comparado aos materiais inorgânicos, os polímeros conjugados são utilizados para produção de dispositivos flexíveis, pois possuem as vantagens de baixo custo, baixo peso e boa flexibilidade. Além disso, materiais semicondutores poliméricos solúveis podem ser facilmente obtidos, o que favorece as produções em larga escala (RIBEIRO; MORTIMER, 2016).

Figura 1 - Faixa de condutividade dos polímeros conjugados.



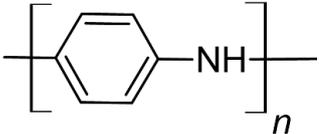
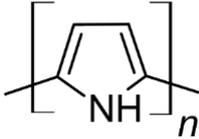
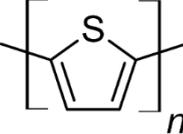
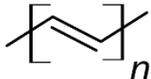
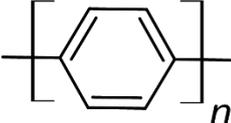
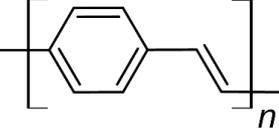
Fonte: Autor (2023) - Adaptado de (KAUR et al., 2015).

Essa classe de materiais tem como principais polímeros (Tabela 1) a polianilina (PANI), polipirrol (PPy), politiofeno (PT), poliacetileno, poli (p-fenileno), poli (p-fenilenovinileno) e seus derivados (SAINI; PANDEY; AWASTHI, 2021).

As propriedades intrínsecas desses materiais, como a condutividade, *band gap*, orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO), orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO), comportamento eletrocromico, propriedade de fluorescência e eletroluminescência têm uma relação direta com a funcionalidade ou adequação do polímero para o campo de estudo (CARBAS, 2022). Dessa maneira, conhecer as estruturas químicas dos monômeros possibilita ajustar o polímero de modo a favorecer a aplicação de interesse (PAVASE et al., 2018).

Os polímeros conjugados foram projetados para uso em uma ampla gama de aplicações devido às suas propriedades semicondutoras, condutoras, eletroquímicas e/ou ópticas (PANKOW; THOMPSON, 2020). As aplicações são diversas, incluindo energia fotovoltaica, transistores de efeito de campo, diodos emissores de luz, dispositivos eletrocromicos, materiais de bioimagem, *drug delivery* e fotossensibilizadores em terapia fotodinâmica (GOBALASINGHAM; THOMPSON, 2018).

Tabela 1 - Estrutura e condutividade dos principais polímeros conjugados.

Polímeros conjugado	Fórmula estrutural	Condutividade (S cm ⁻¹)
Polianilina (PANI)		10 - 10 ³
Polipirrol (PPy)		600
Politiofeno		200
Poliacetileno		10 ³ - 10 ⁶
Poli(p-fenileno)		500
poli(p-fenileno vinileno)		1

Fonte: Autora (2023) – Adaptado de FAEZC et al., (2000).

2.1.1 Polimerização eletroquímica dos polímeros conjugados

As funcionalidades dos polímeros conjugados são favorecidas a partir do conhecimento da estrutura química do monômero, pois é possível ajustar as propriedades do material de acordo com a aplicação desejada. Esses ajustes são realizados no processo de síntese do polímero de interesse. Entre as rotas sintéticas, as que ganham destaque são as polimerizações oxidativas química e eletroquímica. Esse tipo de síntese utiliza um método simples, prático e econômico e, em condições adequadas é conhecido pela obtenção de polímeros conjugados de alta qualidade (PAVASE et al., 2018).

A síntese química utiliza polimerização por condensação ou adição e permite rotas diferentes para obter uma variedade de polímeros conjugados. A polimerização eletroquímica é relativamente simples e, portanto, a mais utilizada para obter esses materiais. As vantagens da via eletroquímica incluem a facilidade de síntese, dopagem simultânea entre outras (KAUR et

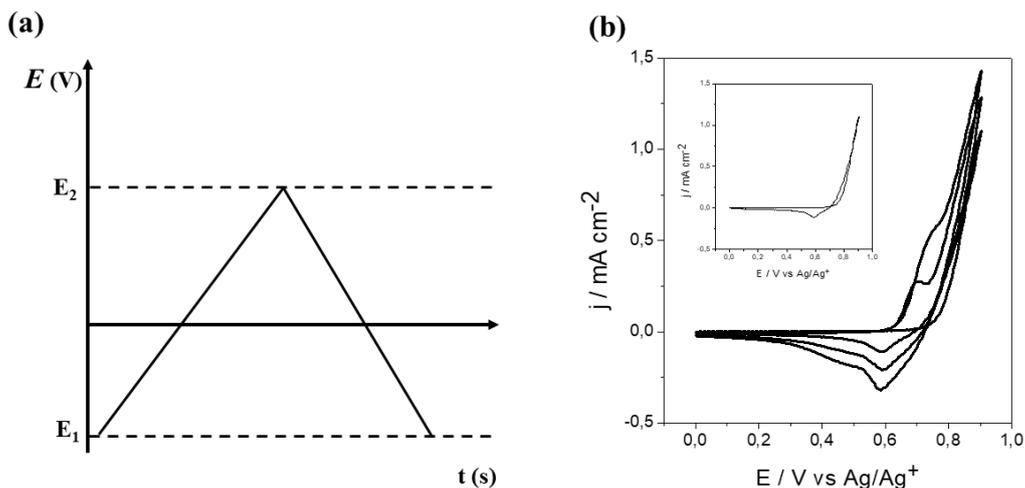
al., 2015).

Na eletropolimerização as reações ocorrem na superfície de um eletrodo o que permite a obtenção de filmes poliméricos. Os filmes obtidos podem ser diretamente usados em aplicações eletroquímicas. Outro ponto importante desse tipo de processo, é a capacidade de controlar as micro e nanoestruturas e a espessura dos filmes pela manipulação de parâmetros eletroquímicos como potencial ou densidade de corrente aplicados e as cargas integradas usadas na polimerização eletroquímica (LI; SHI, 2011). Além disso o material do eletrodo, solvente, contra íon e os monômeros influenciam na natureza dos processos que ocorrem. Todas essas condições eletroquímicas são importantes porque definem a solubilidade e/ou deposição do polímero obtido (WALLACE et al., 2009).

Para obtenção de um polímero conjugado pela via eletroquímica alguns dos principais métodos eletroquímicos como, galvanostático, potenciostático, voltametria cíclica e outros métodos potenciodinâmicos são largamente estudados nessa área. Em todos esses métodos é necessário o uso de um sistema configurado com três eletrodos: eletrodo de trabalho, contraeletrodo e eletrodo de referência (VERMA et al., 2023).

No método potenciodinâmico é utilizada a técnica de voltametria cíclica. Voltametria cíclica é a primeira técnica aplicada para estudar um sistema eletroquímico novo. Essa técnica é baseada em realizar uma varredura linear de potencial de um eletrodo de trabalho. Dependendo do estudo que será realizado um ou mais ciclos podem ser usados. Durante a varredura do potencial, o potenciostato mede a corrente resultante do potencial aplicado (Figura 2a). Essa relação de corrente versus potencial é expressa em um gráfico chamado de voltamograma cíclico (Figura 2b) (WANG, 2006).

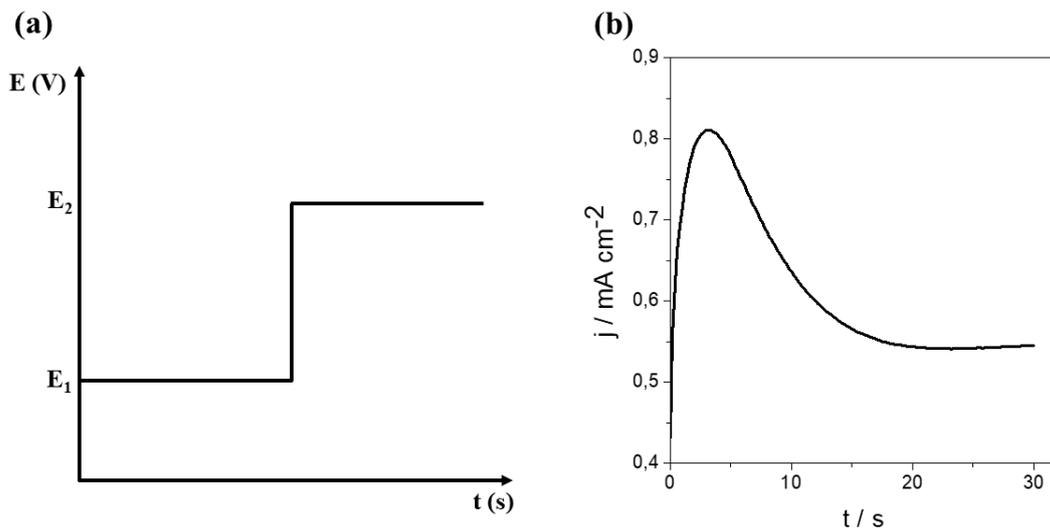
Figura 2 - Método de eletrodeposição potenciodinâmico. Em (a) perturbação aplicada e em (b) sinal da resposta.



Fonte: Autora (2023) – Adaptado de (BRETT; BRETT, 1996).

O método potenciostático é caracterizado pelo ajuste do potencial no eletrodo de trabalho para um valor específico que, é mantido constante, durante um período de tempo. A corrente que corresponde ao potencial aplicado (Figura 3a) é registrada até o momento em que este potencial é estabelecido (ANTROPOV, 1977). No método potenciostático é utilizada a técnica de cronoamperometria que se baseia no estudo da variação da corrente em função do tempo (BRETT; BRETT, 1996). Com esta técnica é possível monitorar a corrente que passa no sistema eletroquímico após a aplicação de um ou dois valores de potencial (cronoamperometria de duplo salto) em um intervalo de tempo determinado (ZOSKI, 2007). Essas medidas produzem uma curva corrente versus tempo, chamada de cronoamperograma (Figura3b).

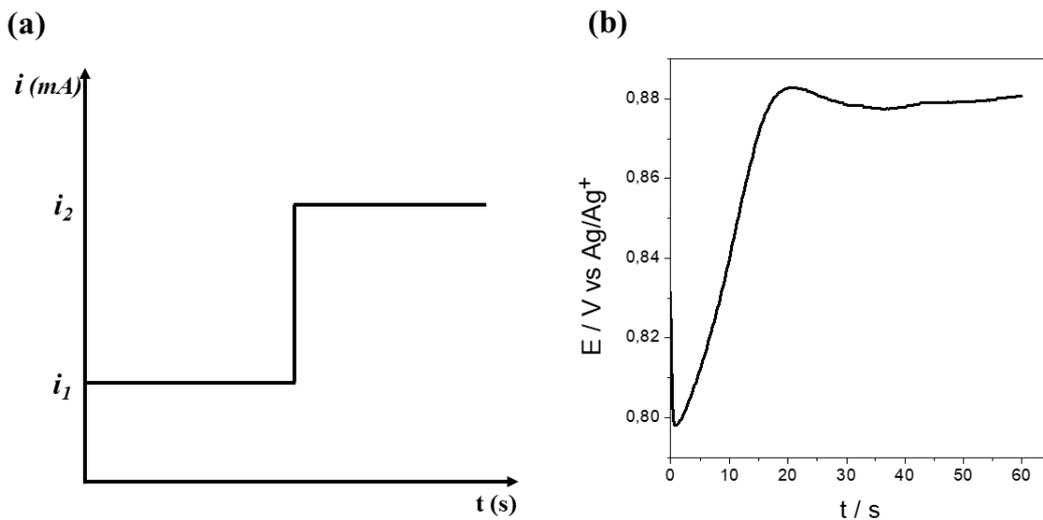
Figura 3 - Método de eletrodeposição potenciostático. Em (a) perturbação aplicada e em (b) sinal da resposta.



Fonte: Autor (2023) – Adaptado de (BARD; FAULKNER, 2000).

O método galvanostático é usado pela técnica de cronopotenciometria, em que o valor de corrente aplicado gera uma variação de potencial em função do tempo (BRETT; BRETT, 1996). Esta técnica consiste na aplicação de uma corrente controlada (Figura 4a), geralmente uma corrente constante, que passa entre eletrodo de trabalho e contra eletrodo. O potencial do eletrodo de trabalho é monitorado em função do tempo com relação a um eletrodo de referência adequado (LINGANE; PETERS, 2012). A curva resultante de potencial versus tempo, como expressa na Figura 4b, é chamada de cronopotenciograma.

Figura 4 - Método de eletrodeposição galvanostática. Em (a) perturbação aplicada e em (b) sinal da resposta.



Fonte: Autor (2023) – Adaptado de (BARD; FAULKNER, 2000).

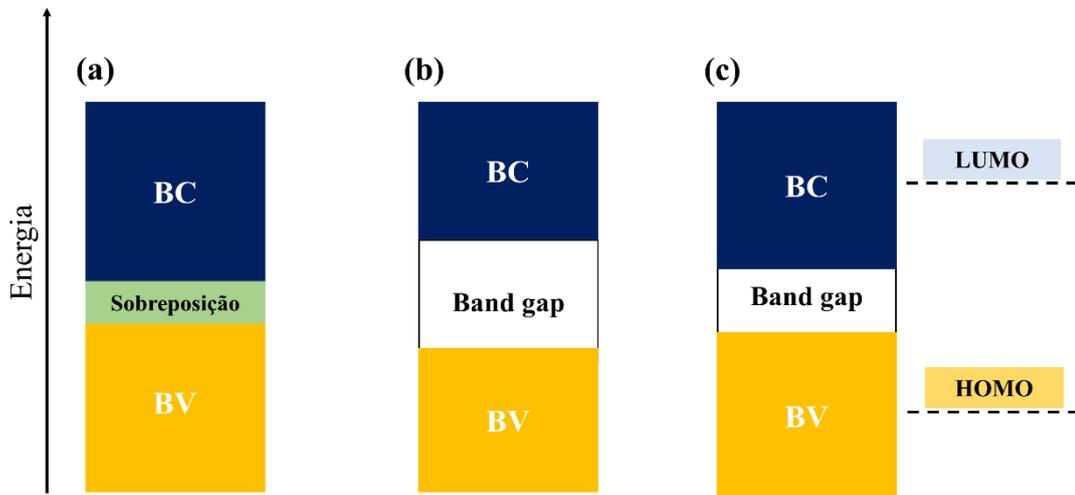
2.1.2 Propriedades eletrônicas dos polímeros conjugados

A explicação da condutividade elétrica dos polímeros conjugados é dada pela teoria de bandas. As propriedades elétricas de um material sólido são explicadas pela estrutura da sua banda eletrônica, isto é, pelo arranjo das bandas eletrônicas mais externas e pela maneira que elas são preenchidas com elétrons. Existem quatro tipos de estrutura de bandas diferentes (imagem diagrama de bandas). A primeira estrutura (Figura 5a) é característica de alguns metais, em que a banda mais externa está parcialmente preenchida. Para a segunda estrutura de banda, existe a superposição de uma banda vazia com uma banda preenchida (Figura 5b). Essa estrutura também é encontrada nos metais (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2012).

As outras estruturas possuem uma banda de valência (BV), que está completamente preenchida com elétrons e está separada de uma banda de condução (BC) vazia por um espaçamento chamado de *band gap*. A magnitude do *band gap* entre a BV e a BC é o que difere essas estruturas. Nos materiais isolantes (Figura 5b), o *band gap* é relativamente amplo, enquanto nos semicondutores (Figura 5c) ele é estreito. A energia de Fermi para essas duas bandas está centralizada dentro do *band gap* (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2012).

Essas propriedades eletrônicas e condutoras dos polímeros conjugados estão relacionadas à sua energia de *band gap*, que é determinada pela lacuna entre a banda de valência ou orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) e a banda de condução ou orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO) (VU et al., 2018).

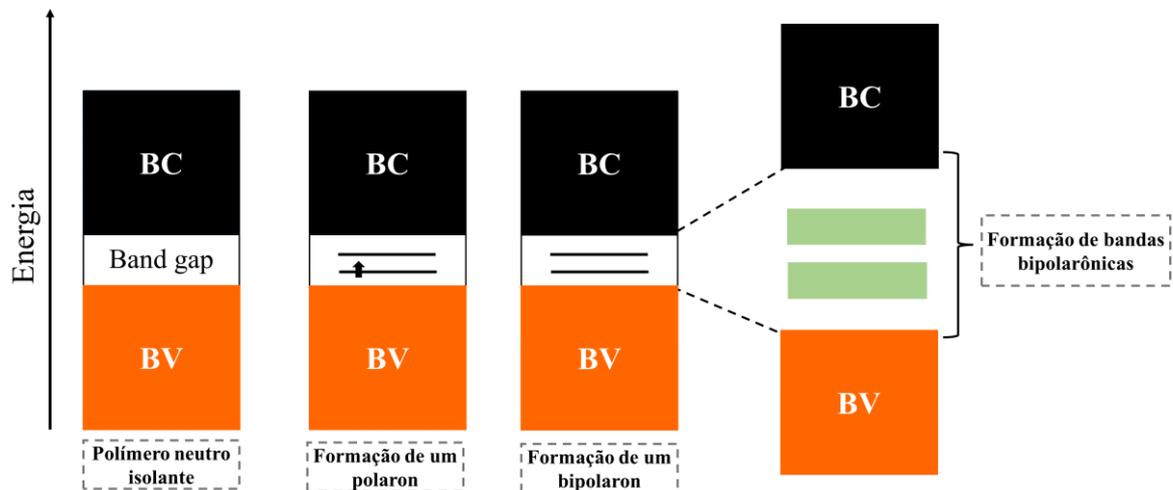
Figura 5 - Estrutura de bandas dos materiais condutores (a), isolantes (b) e semicondutores (c).



Fonte: Autora (2023) – Adaptado de (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2012) .

A condutividade de alguns polímeros aromáticos não pode ser explicada unicamente pela teoria de bandas, pois essa característica não está associada apenas ao movimento de elétrons desemparelhados (LIMA et al., 2018). Dessa forma, a condutividade desses materiais passa a ser justificada, de maneira mais específica, pela formação de defeitos na cadeia polimérica. Esse defeito na cadeia é caracterizado pela formação de um estado eletrônico chamado pólaron, conhecido quimicamente como um cátion radical. Na eletropolimerização, a primeira oxidação, com a remoção do primeiro elétron, gera um pólaron no *band gap*. Quando um segundo elétron é removido da cadeia podem ocorrer dois processos: a formação de outro estado pólaron ou a remoção de um elétron do estado pólaron que já existe, gerando um estado bipólaron. Um bipólaron é conhecido como um defeito duplamente carregado ou um dicátion. A formação de um bipolaron é energeticamente mais favorecida comparada à formação de dois estados pólarons, já que esses últimos sofrem repulsão por possuírem mesmo sinal. Desse modo, oxidações sucessivas geram bandas de bipólarons (Figura 6) dentro do *band gap* que permite a movimentação de cargas nos polímeros conjugados (LYONS, 1994) (LIMA et al., 2018).

Figura 6 - Formação de estados pólarons e bipolarons entre a banda de valência e a banda de condução dos polímeros conjugados.



Fonte: Autora (2023) – Adaptado de (FAEZC et al., 2000).

2.1.3 Aplicações

As propriedades eletrônicas e ópticas dos polímeros conjugados têm chamado a atenção da comunidade científica para o uso desses materiais em diversos campos de aplicação. Essas propriedades são consequências diretas das reações de oxidação e redução que ocorrem durante o processo de obtenção dos polímeros e que permite a exploração desses materiais em diversas aplicações tecnológicas (IBANEZ et al., 2018).

As descobertas científicas sobre os polímeros conjugados possibilitaram sua ampla utilização o que os tornaram concorrentes de outros materiais condutores nas pesquisas e na indústria. As propriedades eletroquímicas e semicondutoras dos polímeros conjugados permitiram uma série de aplicações de dispositivos, como diodos emissores de luz, eletrocromicos, fotovoltaicos, sensores e transistores de efeito de campo. Além disso, esses materiais podem ser usados em filmes, revestimento anticorrosivo, baterias, capacitores, supercapacitores e conversor de energia solar (LIMA et al., 2018).

No Brasil, De Paoli e colaboradores (2000) iniciaram as pesquisas sobre a síntese e as propriedades semicondutoras dos polímeros conjugados. Atualmente, as pesquisas sobre essa classe de material, vêm ganhando força no cenário nacional atingindo uma vasta área de aplicação. As aplicações são diversas como sensores ópticos de pH (SILVA et al., 2023), células solares orgânicas (ARIAS et al., 2022) (ALBUQUERQUE et al., 2020), sensores elétricos para

detecção de compostos voláteis (OLIVEIRA et al., 2018) e aplicações forenses (COSTA et al., 2020).

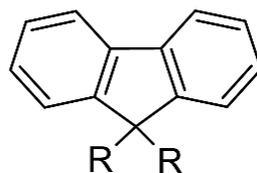
O grupo de pesquisa de eletroquímica, polímeros e ciências forenses (LEPFor) da Universidade Federal de Alagoas, tem estudado os polímeros conjugados para diversas aplicações inovadoras como desenvolvimento de dispositivos eletrocromáticos e fluorescentes (NOGUEIRA et al., 2019; SILVA et al., 2011, 214DC), uso de polímeros conjugados para revelação de impressões digitais latentes em superfícies metálicas (ASSIS; COSTA; RIBEIRO, 2020; COSTA et al., 2020a, 2020b), desenvolvimento de sensores para detecção de explosivos (SANTOS et al., 2021) e sensores ópticos de pH (SILVA et al., 2023).

2.2 Derivados de polifluorenos e politiofenos: propriedades eletrocromáticas e fluorescentes

Uma das principais vantagens dos polímeros conjugados é a possibilidade de ajustar as características para a aplicação de interesse do material polimérico no seu processo de obtenção. A variedade de aplicações possíveis para os polímeros conjugados está associada às propriedades ópticas e eletrônicas que podem ser ajustadas pela modificação do monômero a partir da ligação com diferentes grupos funcionais (NOGUEIRA et al., 2019).

Entre os polímeros conjugados uma das classes que mais ganham destaque são os polifluorenos e derivados por possuírem uma estrutura rígida e termicamente estável. O monômero, fluoreno, permite adaptar a estrutura química (Figura 7) para processabilidade ou funcionalidade do polímero resultante, devido à ponte metileno (posição C9). Os polifluorenos são amplamente investigados, pois são o único grupo de polímeros conjugados que emitem cores em toda a faixa visível com alta eficiência e baixa voltagem operacional. Além disso, apresentam propriedades interessantes para aplicações em dispositivos eletrocromáticos, LEDs e células solares (CARBAS, 2022).

Figura 7 - Estrutura do monômero de fluoreno.



Fonte: Autora (2023).

É evidente o uso típico de polifluorenos em diodos emissores de luz devido ao seu *band gap* intrínseco e alta eficiência quântica de fotoluminescência. Entretanto, as deficiências do

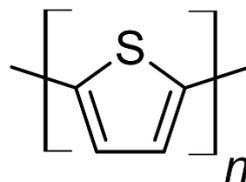
nível de energia HOMO e mobilidades de portadores de carga desequilibradas, podem resultar em um baixo desempenho nos dispositivos desenvolvidos. Nesse sentido, os derivados de polifluorenos podem ser estruturalmente modificados para otimização de suas propriedades do ponto de vista químico (GUO et al., 2022).

Para ajustar propriedades e manipular as aplicações, atualmente, os cientistas possuem uma variedade de métodos de síntese que permitem obter copolímeros bem definidos (GMUCOVA, 2021). Essas metodologias de acoplamento de grupos podem ser usadas para construir fluorenos, poli e macrocíclicos, ou para estender a conjugação π com outros grupos aromáticos ao longo da cadeia polimérica (SHAYA et al., 2022).

A copolimerização é um processo muito utilizado para ajustar as propriedades ópticas dos polímeros conjugados. Os polifluorenos absorvem na região do ultravioleta (UV) e emitem luz azul. Entretanto, o ajuste de cores dos polifluorenos pode cobrir todo o espectro visível. Esse ajuste é facilmente obtido através do acoplamento de comonômeros apropriados, como benzeno, naftaleno, tiofeno ou benzotiadíol (SHAYA et al., 2022).

Entre os monômeros citados, o tiofeno (Figura 8) gera polímeros e derivados que destacam-se nas mais diversas aplicações devido a suas muitas vantagens como boa estabilidade térmica, *band gaps* menores e, características ópticas, como o tempo de resposta rápido, alto contraste, boa processabilidade, entre outros. Progresso significativo foi alcançado no projeto e síntese de materiais à base de tiofeno com novas estruturas moleculares e excelentes propriedades de fluorescência /emissividade (DONG; SHI; LU, 2020; VAHDATIYEKTA et al., 2022).

Figura 8 - Estrutura do monômero de tiofeno.

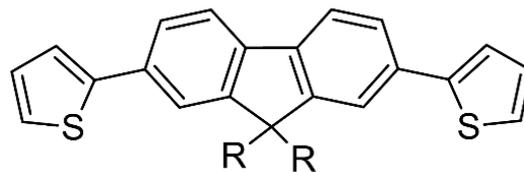


Fonte: Autora (2023).

Muitos politiofenos, como o polibistiofeno, que possui unidades aromáticas alternadas, podem ter suas propriedades ópticas e electrocromicas alteradas, a partir da modificação na localização e aromaticidade da cadeia polimérica principal de conjugação. O preparo de sistemas π conjugados estendidos baseados na introdução de uma ponte de fluoreno na cadeia principal do bistiofeno pode gerar materiais que exibem propriedades electrocromicas e fluorescentes, como o bistiofeno-2,2'-(9,9-Dioctil-(9H-Fluoreno-2,7-diil) (FBT) (Figura 9)

(NOGUEIRA et al., 2019; RIBEIRO; MORTIMER, 2016). Alguns pesquisadores têm explorado polímeros a base de bistiofeno-fluoreno para aplicações específicas. A exemplo disso, Fu e colaboradores (2013) sintetizaram o FBT para ser aplicado como quimiosensor e detectar vapores de compostos contendo o grupo amino pelo aumento da fluorescência.

Figura 9 - Estrutura do monômero do Bistiofeno-2,2'-(9,9-Dioctil-(9H-Fluoreno-2,7-diil) (FBT).



Fonte: Autora (2023).

Entre os polímeros conjugados desenvolvidos, os copolímeros de fluoreno e tiofeno surgem como uma classe importante devido a sua estabilidade química, propriedades eletrônicas e ópticas únicas, a viabilidade para métodos regioseletivos e a possibilidade de introduzir grupos substituintes apropriados nas diferentes posições do anel aromático (YU; LIN, 2014).

2.3 Aplicação em ciências forenses

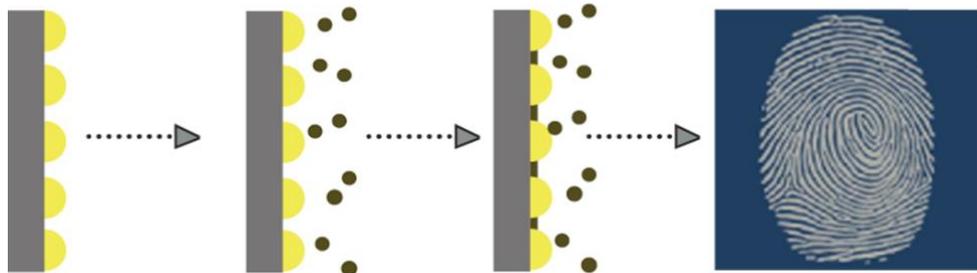
Entre as mais diversas aplicações dos polímeros conjugados as aplicações em ciências forenses vêm ganhando destaque, principalmente, na revelação de impressões digitais latente (IDL) em superfícies metálicas pelo método de eletrodeposição. Berselini e colaboradores (2001) iniciaram os estudos utilizando a eletrodeposição do polipirrol em superfícies de Pt, Au, Ag e Ergal (liga de Al). Em (2012), Hillman e colaboradores deram continuidade aos estudos ampliando a aplicação para revelar IDLs em superfícies metálicas como aço inoxidável/latão por meio da eletrodeposição de polipirrol (PPy), polianilina (PANI), poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT) e seus copolímeros. Costa e colaboradores (2020) vêm explorando essa área propondo a otimização da metodologia.

Esses estudos sobre revelação de IDLs têm sido amplamente explorados pela comunidade científica, tendo em vista que as impressões digitais são frequentemente encontradas em cenas de crimes e, são, em particular, uma das formas mais antigas de individualização. Porém, as impressões digitais latentes (IDLs) são aquelas que não podem ser vistas a olho nu e, para serem avaliadas precisam primeiro ser detectadas e reveladas utilizando várias técnicas que podem ser usadas diretamente no local do crime ou posteriormente em

laboratórios (STEINER; ROUX; SEBASTIEN, 2019).

Um dos novos métodos de revelação das IDLs em superfícies metálicas é realizado pela eletrodeposição de polímeros conjugados em regiões onde não há resíduo sebáceo, uma vez que esse resíduo é caracterizado como isolante elétrico e o polímero precisa de uma superfície condutora para ser eletrodepositado. Assim, o filme polimérico é formado entre as cristas da IDL, fazendo um desenho e formando uma imagem em negativo da impressão digital, como apresentado na Figura 10. Além disso, essa metodologia permite a otimização das revelações a partir de ajustes nos métodos eletroquímicos - potenciodinâmico, galvanostático e potencioestático - usados no processo (COSTA et al., 2020a).

Figura 10 - Método de revelação de impressão digital latente pela eletrodeposição de polímeros conjugados.



Fonte: COSTA (2020).

Essa metodologia é caracterizada pela afinidade do polímero conjugado com a superfície de deposição, isto é, o metal. Entretanto, existem métodos de revelação das IDLs que se baseiam na interação, química ou física, entre o resíduo da impressão digital e o material revelador. Os métodos mais comumente aplicados para revelação de IDLs em diferentes superfícies envolvem pós coloridos, luminescentes, magnéticos ou termoplásticos, suspensão em pó/reagentes de pequenas partículas, vaporização de cianoacrilato, deposição de metal a vácuo, nitrato de prata, solução de ninidrina e 1,2-indadiona e corantes fluorescentes (ASSIS et al., 2023).

Os reveladores fluorescentes vêm ganhando destaque nesse campo de estudo, pois são mais vantajosos quando comparado aos não fluorescentes, devido a seu alto contraste, sensibilidade, seletividade e menor dependência de instrumentos. Além disso, esses reveladores destacam-se por otimizar as revelações de IDLs que se encontram em superfícies coloridas, pois provocam um contraste de cores entre a IDL e o fundo da superfície em que está depositada (CHEN et al., 2018; LIAN et al., 2020).

Os materiais reveladores fluorescentes que têm chamado muito a atenção da

comunidade científica são os reveladores baseados em polímeros conjugados fluorescentes, devido a sua facilidade de síntese com custo relativamente baixo, baixa toxicidade, forte emissão e alta resistência ao fotobranqueamento e sua boa estabilidade mecânica e boa processabilidade, características que os destacam entre outros fluoróforos moleculares pequenos (CHEN et al., 2017). Alguns autores como Chen et al., (2018), Chen et al., (2017) e Wang et al., (2021) relataram o sucesso no desenvolvimento de novos materiais fluorescentes baseados em polímeros conjugados e seu uso em metodologias inovadoras para revelação de IDLs.

O estudo de revisão, recente, realizado por Assis e colaboradores (2023), mostrou o potencial de aplicação dos polímeros conjugados e/ou fluorescentes para revelação de IDLs. Mas, ainda no campo das ciências forenses, os polímeros conjugados fluorescentes estão sendo explorados em uma ampla faixa de aplicações para além da revelação de IDLs, contando com o desenvolvimento de sensores para identificação de vapores de compostos contendo o grupo amino, relatado por Fu e colaboradores (2013) e, o desenvolvimento de materiais para detecção de explosivos nitroaromáticos, como foi estudado e desenvolvido por Santos e colaboradores (2021).

2.4 Estudo de prospecção

Diante do contexto de possibilidades, apresentado, em que o uso de polímeros conjugados fluorescentes pode promover e potencializar as mais diversas aplicações que impactam muitas esferas da sociedade, faz-se necessário um estudo prospectivo sobre o uso de desses materiais do ponto de vista científico e tecnológico. Os estudos de prospecção tecnológica são importantes, pois permitem o mapeamento de novos materiais em termos de desenvolvimento científico e tecnológico futuro e que podem contribuir, significativamente, no setor industrial e econômico de uma sociedade (MAYERHOFF, 2008).

A prospecção tecnológica está baseada nas mudanças tecnológicas, em mudanças funcionais ou no tempo e finalidade de uma inovação. Ela une informações e processos de gestão tecnológica, permitindo previsões sobre possíveis estados futuros da tecnologia ou fatores que afetam sua contribuição (AMPARO; RIBEIRO; GUARIEIRO, 2012). As previsões são importantes, principalmente para empresas, pois as incertezas que envolvem pesquisa e desenvolvimento e o cenário econômico levam as empresas inovadoras a buscar estratégias competitivas adequadas para seus produtos e para o setor em que atuam (PARANHOS; RIBEIRO, 2018).

Agregar a uma pesquisa o estudo de prospecção é buscar entender o estado atual das

técnicas ou das pesquisas acerca do objeto de estudo, buscando possíveis patentes, melhoria do que já está patenteado, quais países estão interessados no objeto de estudo ou na tecnologia desenvolvida e, quais são os outros pesquisadores que trabalham com a mesma linha de pesquisa e aplicação. Toda essa busca sistemática é importante para conhecer os competidores no mercado, isto é, entender como o objeto de estudo se posiciona frente às outras tecnologias (QUINTELLA et al., 2011).

2.4.1 Prospecção Tecnológica do **PFBT**

Para compreender o cenário mundial das pesquisas sobre o uso de polímeros conjugados derivados de tiofeno, mais especificamente o **PFBT**, foi efetuada uma busca em três bases de dados para patentes e uma base de dados para artigo. As palavras-chave (termos de busca) escolhidas para realizar essa pesquisa foram utilizadas na língua inglesa e formaram um grupo de palavras dividido em: *(Conducti* OR Conjugated) AND Polymer* (I)*, *(Conducti* OR Conjugated) AND Polymer*AND Thiophene Derivative (II)*, *(Conducti* OR Conjugated) AND Polymer* AND Thiophene Derivative AND fluoresc* (III)*, *(Conducti* OR Conjugated) AND Polymer* AND Thiophene Derivative AND fluoresc* AND fluorene bithiophene (IV)*, *(Conducti* OR Conjugated) AND Polymer* AND Thiophene Derivative AND fluoresc* AND Poly(Fluorene(Bithiophene)) (V)*. Esses termos foram selecionados de modo a obter uma visão generalizada, a partir de uma perspectiva mundial, sobre como vem sendo estudado e aplicado os materiais dessa linha de pesquisa (polímeros conjugados e derivados do tiofeno).

Com os resultados da base de dados Scopus, expressos na Tabela 2, foi verificado interesse da comunidade científica em pesquisas sobre polímeros conjugados (I). Entretanto, ao avaliar o número de publicações de artigos sobre polímero conjugado associado aos derivados do tiofeno (III a V) observa-se um número de publicações reduzido, quando comparado ao termo de busca I, isso pode estar relacionado ao fato de que a área de polímeros conjugados por si só é considerada nova e ampla e, estudos de polímeros conjugados específicos, ainda são recentes. Na avaliação das publicações de patentes (Tabela 2) baseada na busca das bases de dados Espacenet, Derwent Innovations e WIPO (Patentscop) foi verificado que o interesse em proteger as descobertas científicas e produções tecnológicas nessas áreas segue uma tendência semelhante à observada com as publicações de artigos, mas com um quantitativo de patentes considerado limitado, sendo um indicativo de que, dentro dessa área, ainda há muitas possibilidades de estudo e desenvolvimento tecnológico a partir desses materiais (polímeros conjugados), para as mais diversas aplicações.

Com as palavras-chaves IV e V foi encontrado apenas um artigo em que, Nogueira e

colaboradores (2019) estudaram o **PFBT** e seu potencial de aplicação em dispositivos eletrocromicos e fluorescentes apresentando resultados promissores para as aplicações propostas, o que é um indicativo de que ainda há muito para explorar desse material, para essas e outras aplicações.

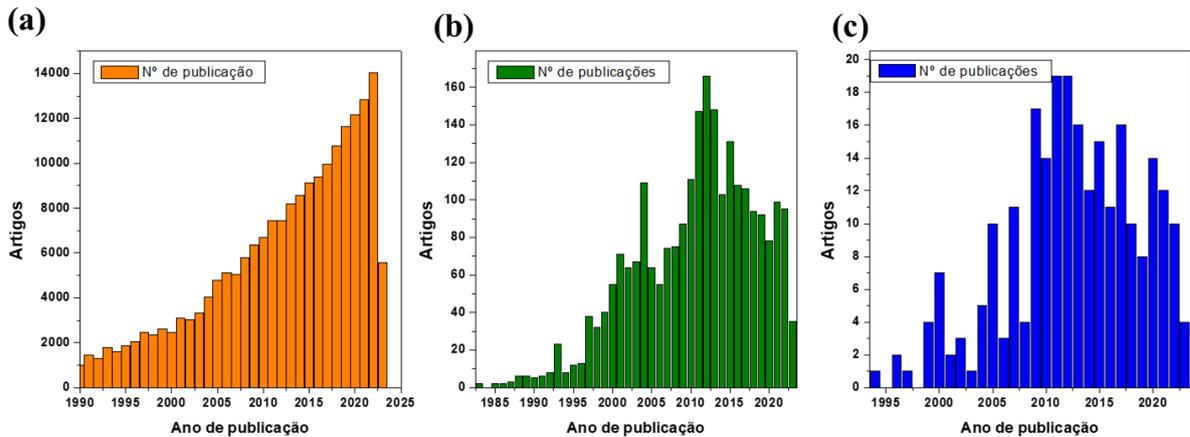
Tabela 2 - Quantitativo de artigos e patentes referente aos termos de busca selecionados.

Palavras-chaves	SCOPUS	WIPO	Derwent	ESPACENET
I	203.295	138.453	178.563	101.457
II	2.440	195	1.807	208
III	251	0	79	1
IV	1	0	0	0
V	1	0	0	0

Fonte: Autora (2023).

Com os resultados dessa busca foi possível coletar dados que permitiram traçar um perfil mais preciso sobre a área de pesquisa que está sendo avaliada. Na Figura 11 está expresso o resultado da busca do quantitativo de artigos por ano, utilizando as palavras-chaves I, II e III. É possível verificar que as pesquisas na área de polímeros condutores/conjugados (Figura 11a) vem crescendo a cada ano, com um aumento significativo, indicando que esses materiais têm sido cada vez mais explorados nas mais diversas linhas de pesquisa, a depender das aplicações. Porém, os gráficos obtidos para as palavras-chaves II (Figura 11b) e III (Figura 11c) apresentaram oscilações na quantidade de publicações por ano, esse perfil pode estar relacionado a especificidade do material estudado, ou seja, ao especificar o tipo do polímero, essas variações já são esperadas devido a necessidade de um estudo mais rigoroso e minucioso para geração de uma produção científica. Em todos os gráficos a barra correspondente ao ano de 2023 ainda pode sofrer um aumento, tendo em vista que a coleta desses dados foi realizada no primeiro semestre do ano.

Figura 11 - Quantitativo anual de artigos de acordo com a plataforma Scopus. Palavra-chave I em (a), II em (b) e III em (c), respectivamente.

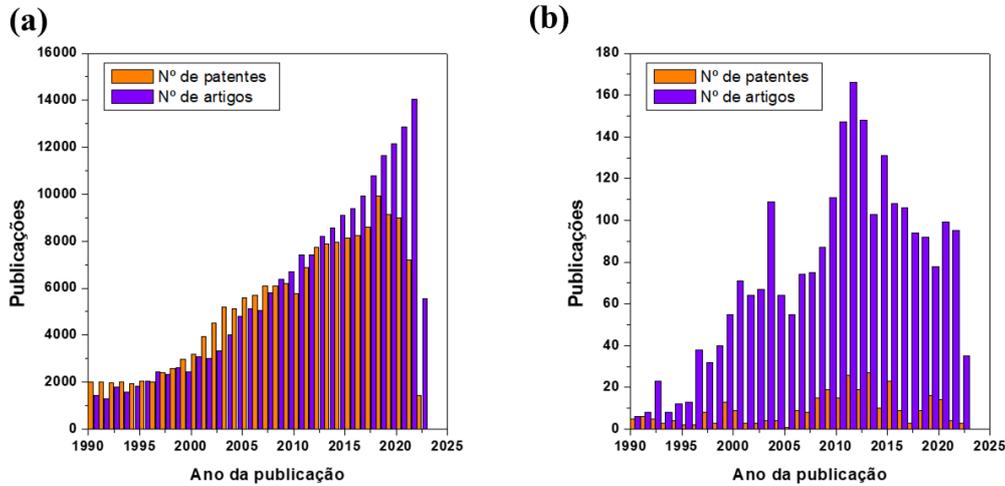


Fonte: Autora (2023).

Associando os artigos e as patentes, foi realizada uma comparação do quantitativo dessas publicações por ano. Com os dados obtidos da palavras-chave I (Figura 12a) foi identificado que, de modo geral, a quantidade de patentes e artigos segue uma relação de proporcionalidade a cada ano, isto é, até o ano de 2018 essas quantidades estão consideravelmente próximas. Ainda com estes dados, é observado que no período de 1990 a 2007 o quantitativo de patentes supera os artigos, essa tendência indica um maior interesse dos pesquisadores da época em proteger as ideias e inovações que estavam surgindo. Além disso, esse período está associado ao marco histórico dos polímeros condutores, pois em 1970 foi registrada a descoberta desses materiais e em 2000 foi concedido o prêmio Nobel aos pesquisadores dessa descoberta. Entre a descoberta e o momento atual as pesquisas nessa área expandiu-se muito, devido a outras inovações e a gama de aplicações que utilizando os polímeros condutores (FILHO, 2000).

No comparativo de dados utilizando a palavra-chave II (Figura 12b) é identificado um perfil diferente do que foi visto para a palavra-chave I, pois há uma diferença bem acentuada entre a quantidade de patentes e artigos, sendo o quantitativo de patentes muito inferior ao de artigos em cada ano. Essa diferença pode estar associada ao fato de as pesquisas com polímeros conjugados derivados do tiofeno ainda serem poucas e, o quantitativo de patentes baixo indica dois principais fatores: a necessidade de pesquisas com maiores inovações, isto é, pesquisas que precisam de uma melhor estruturação e a falta de interesse dos pesquisadores em proteger as inovações produzidas, seja ela científica ou tecnológica.

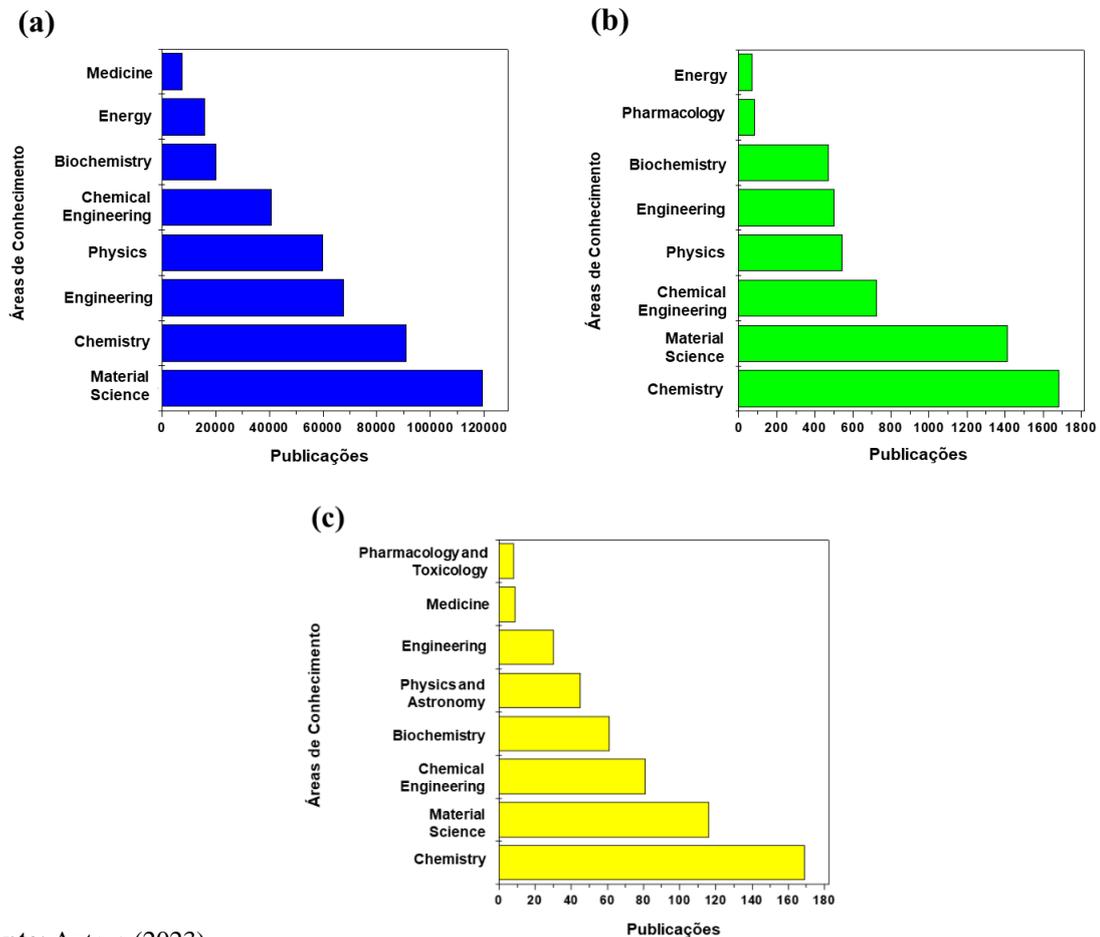
Figura 12 - Comparação entre o quantitativo anual de artigos e patentes. Palavra-chave I em (a) e II em (b), respectivamente.



Fonte: Autora (2023).

Ao comparar os quantitativos de artigos por área de conhecimento (Figura 13) foi observado que as áreas que se destacam pelo maior número de publicações são ciência dos materiais e química, sendo as duas primeiras no ranking de quantidade de artigos na análise das três palavras-chave (I, II e III). Foi identificado também que, nas buscas para polímeros específicos – derivados do tiofeno - (Figura 13b e 13c), a área de química supera a área de ciências dos materiais, o que pode estar associado a uma quantidade considerável de estudos envolvendo a síntese dos polímeros dessa classe. Essa avaliação foi confirmada através da análise das áreas de conhecimento para patentes (Tabela 3) através do código de Classificação Internacional de Patentes - IPC (*International Patent Classification*). Nas três bases utilizadas os códigos IPCs de maior destaque, para as palavras-chave I, II e III foi o C08 que corresponde a área de química, mais especificamente, compostos macromoleculares orgânicos; sua preparação ou seu processamento químico; composições baseadas nos mesmos e, o H01 que representa a área de eletricidade, especificamente, elementos elétricos. Essas análises indicam uma relação direta entre artigos e patentes, isto é, em ambos os casos as publicações estão sendo realizadas majoritariamente nas mesmas áreas. É importante ressaltar que, a área de conhecimento principal é definida pelos primeiros dígitos do código IPC, os últimos dígitos diferem por subáreas.

Figura 13 - Quantitativo de artigos por área de conhecimento. Palavra-chave I em (a), II em (b) e III em (c).



Fonte: Autora (2023).

Tabela 3 - Principais códigos IPCs das publicações de patentes.

Palavra-chave	WIPO	Derwent Inovations	Espacenet
I	C08L, H01M	C08K, H01M	C08K, H01B
II	H01L, C08G	C08G, H01L	C08G, H01G
III	-	C09K, H01L	C08G

Fonte: Autora (2023).

Com a análise de dados realizada, é possível identificar que a área de polímeros conjugados tem despertado cada vez mais o interesse da comunidade científica, em diversas áreas de conhecimento, em especial, na área de química e ciência dos materiais. É notório, também, um interesse considerável em proteger as inovações utilizando polímeros conjugados. Entretanto, o número limitado de artigos e patentes para polímeros derivados do tiofeno, especificamente o **PFBT**, indica que há um espaço a ser preenchido nessa linha de pesquisa o

que chama a atenção, do ponto de vista social, científico e econômico, para a importância de estudar, conhecer e desenvolver tecnologias inovadoras a partir desse material.

3 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

3.1 Objetivos gerais

Este trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de novos materiais híbridos, derivados de polímeros conjugados, úteis para aplicação em dispositivos eletroquímicos para revelação de impressões digitais latentes presentes em superfícies metálicas.

3.2 Objetivos específicos

- Depositar eletroquimicamente filmes poliméricos usando o Bistiofeno- 2,2'-(9,9-Dioctil-(H-Fluoreno-2,7-diil) (FBT).
- Caracterizar os filmes poliméricos usando técnicas eletroquímicas e espectroeletroquímicas.
- Avaliar o comportamento electrocromático dos filmes de PFBT.
- Revelar impressões digitais latentes.
- Analisar as imagens das impressões digitais latentes.

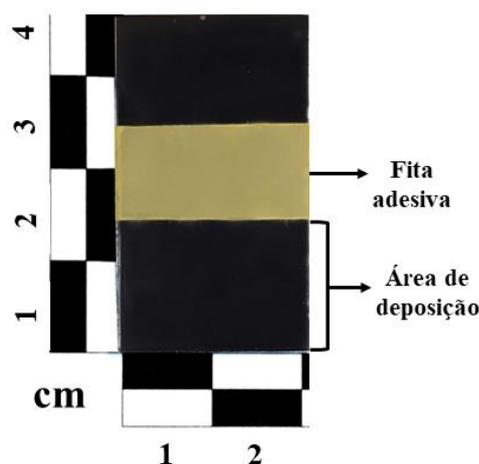
4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2 Limpeza dos eletrodos de trabalho

4.2.1 Eletrodos de aço inoxidável

Os eletrodos de trabalho de **aço inoxidável** (Figura 14) foram lavados com água destilada, em seguida foram deixados submersos em álcool isopropílico durante 20 minutos até que fosse removido qualquer tipo de resíduo, após esse processo os eletrodos foram deixados para secar a temperatura ambiente. Posteriormente à limpeza, em uma das faces do eletrodo foi delimitada a área eletroquimicamente ativa com 3 cm² (Figura 14), utilizando uma fita adesiva, a outra face foi isolada, também com fita adesiva, para evitar que o polímero deposite no lado oposto do eletrodo.

Figura 14 - Placa de aço inoxidável e área de deposição delimitada com fita adesiva.



Fonte: Autora (2023).

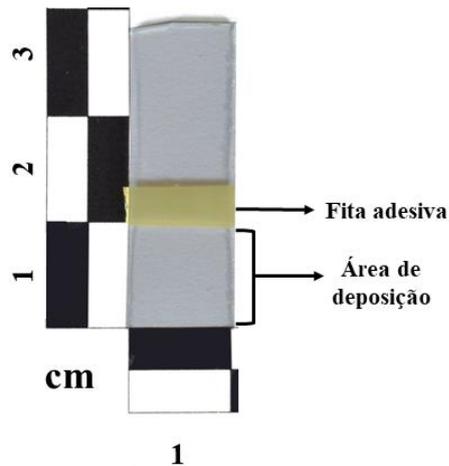
Após a deposição eletroquímica do **PFBT**, o eletrodo modificado **aço inoxidável-polímero** foi lavado com acetonitrila P.A (99,8%) (CH₃CN) por cinco minutos para remover o excesso de eletrólito e monômero/oligômero da superfície da matriz polimérica.

4.2.2 Eletrodos de ITO

Os eletrodos de óxido de índio dopado com estanho (**ITO**, do inglês: *Indium Thin Oxide*) (*Delta Technologies*) usados como eletrodo de trabalho foram deixados submersos em um béquer contendo uma solução 10% de detergente Extran alcalino (*MERK*) por 30 minutos, em seguida foram lavados com água destilada por mais 30 minutos. Logo depois, os eletrodos

ficaram imersos em álcool iso-propílico durante 20 minutos e deixados em papel absorvente para secar. Após a limpeza, com o auxílio de um multímetro digital (MD-6300) foi verificado a superfície condutora do eletrodo, delimitando uma área de 1 cm^2 , utilizando uma fita adesiva (Figura 15). Os ITOs foram levados para um dessecador à vácuo.

Figura 15 - Eletrodo de ITO e área de deposição delimitada com fita adesiva.



Fonte: Autora (2023).

Após a deposição eletroquímica do **PFBT**, a limpeza do eletrodo modificado **ITO-polímero** foi realizada com o mesmo procedimento descrito para os eletrodos modificados de **aço inoxidável-polímero** (seção anterior).

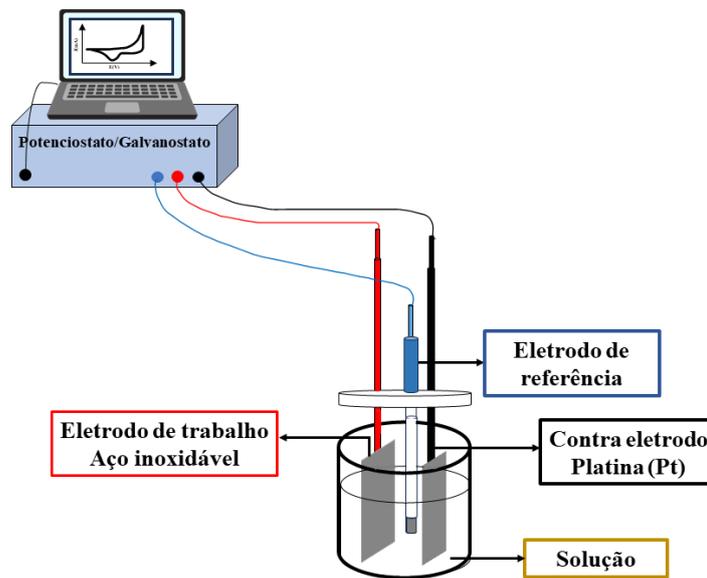
4.3. Limpeza dos eletrodos de referência e contra-eletrodo

Os eletrodos de referência e contra eletrodo foram limpos antes e depois da realização dos experimentos. O eletrodo de platina utilizado como contra-eletrodo foi limpo com um feltro umedecido com alumina (Al_2O_3) e o fio de cobre usado como contato elétrico do eletrodo de trabalho **ITO** foi limpo com uma lixa d'água. O eletrodo de Ag/Ag^+ em CH_3CN utilizado como eletrodo de referência foi lavado com CH_3CN .

4.4 Eletrodeposição do PFBT

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30 onde a aquisição dos dados e o gerenciamento do potenciostato/galvanostato foram realizados por um microcomputador usando o software fornecido pela Autolab, de acordo com o sistema da Figura 16.

Figura 16 - Sistema eletroquímico utilizado para obtenção dos filmes poliméricos.



Fonte: Autora (2023).

Os filmes foram obtidos através dos métodos de deposição potenciodinâmico e galvanostático nos dois tipos de eletrodos (aço inoxidável e ITO), porém, os filmes depositados pelo método potencioestático foram obtidos apenas em aço inoxidável. Inicialmente as tentativas de obtenção do polímero foram realizadas através do método de deposição potenciodinâmico, onde a faixa de potencial foi aumentada gradativamente até a obtenção do polímero. A eletrodeposição foi realizada em uma célula de um único compartimento, utilizando uma placa de platina ($1,0 \text{ cm}^2$) como contra-eletrodo e um eletrodo de Ag/Ag^+ em CH_3CN como eletrodo de referência.

Para a eletrodeposição do **PFBT** foram preparadas 10 mL de uma solução, em acetonitrila (CH_3CN), com concentração de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do monômero FBT e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 (perclorato de lítio), utilizado como eletrólito suporte. Foi necessário submeter a solução a um processo ultrassônico durante 40 minutos para garantir a dissolução completa do monômero.

4.5 Caracterização espectroeletroquímica

Para acompanhar as modificações cromáticas do filme de acordo com a variação do potencial aplicado foram realizadas voltametrias cíclicas, juntamente com a aquisição de

espectros na região ultravioleta/visível.

A caracterização espectroeletróquímica foi realizada em um espectrofotômetro *Shimadzu Multispec* 1501 com arranjo de diodos onde a cela eletroquímica utilizada nos experimentos espectroeletróquímicos foi montada usando uma cubeta de vidro óptico com secção de 1,0 x 3,0 cm com uma tampa de teflon. O eletrodo de trabalho (**ITO**) foi colocado no caminho óptico do espectrofotômetro, o contraeletrodo (fio de platina) foi colocado paralelo e a uma distância fixa do eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência foi fixado fora do caminho do feixe de luz do espectrofotômetro.

Os experimentos de espectroeletróquímica dos polímeros depositado em eletrodos de **ITO** foram realizados em uma solução de LiClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em CH_3CN anidra. Durante os experimentos de espectrovoltametria cíclica o eletrodo de **ITO** foi utilizado como branco e o espectrofotômetro ajustado para registrar a variação de absorbância em intervalos de tempo de 2,5 s para a obtenção de espectros nos estados reduzido e oxidado dos polímeros. Os espectros foram adquiridos pela varredura do comprimento de onda na faixa de 300 - 1100 nm.

A avaliação da mudança de cor dos filmes de **PFBT** foi realizada obtendo as coordenadas de cromaticidade xy CIE 1931 (*Commission Internationale de l'Eclairage*) através do aplicativo *Color Grab* TM v. 3.9.2, desenvolvido pela *Loomatix Ltd.* As coordenadas de cromaticidade xy foram rastreadas no diagrama de cromaticidade CIE com o *Software Spectra Lux*® v.2.0 Beta.

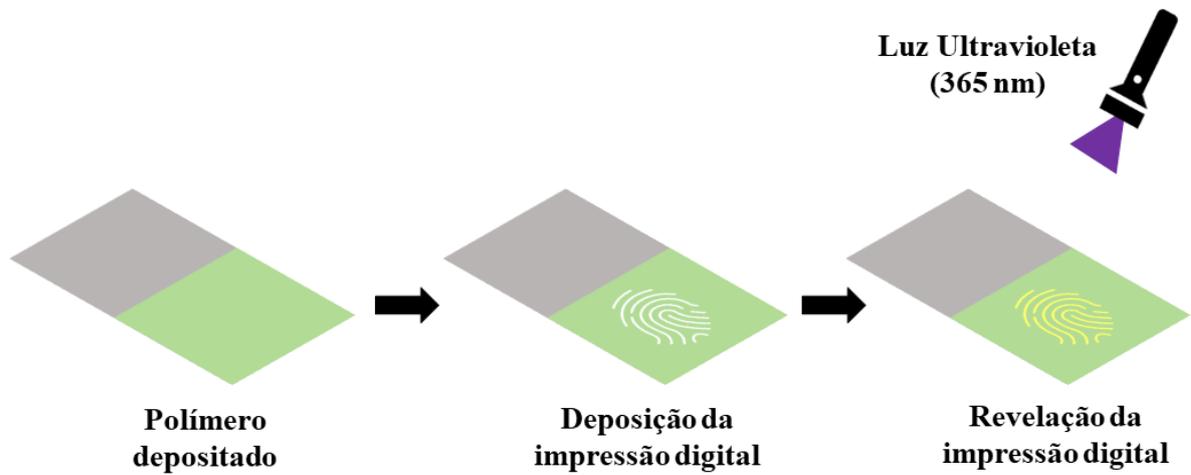
4.6 Revelação de impressões digitais

Para a coleta das impressões digitais, os doadores lavaram as mãos com água e sabão para remover qualquer tipo de contaminante e, para produzir as impressões, os doadores friccionaram os dedos nas áreas ao redor da testa, nariz e atrás das orelhas coletando resíduos sebáceos, pois estas regiões são de alta concentração de secreções glandulares.

As impressões digitais foram depositadas na superfície do eletrodo modificado aço inoxidável-polímero. O processo foi realizado com o mínimo de pressão para evitar distorções das imagens das digitais.

As revelações das impressões digitais foram obtidas em uma câmara escura com a incidência de luz ultravioleta 365 nm sob a superfície onde a impressão digital foi depositada (Figura 17). Uma câmera digital de um *smartphone* foi utilizada para registrar as imagens das revelações digitais.

Figura 17 - Revelação das impressões digitais sob luz ultravioleta (365 nm).



Fonte: Autora (2023).

As imagens das revelações das impressões digitais foram pontuadas por três avaliadores de acordo com a classificação da escala UK Home Office. Com o resultado da avaliação, foi realizado um cálculo de média aritmética para obter a pontuação final de cada imagem.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Eletrodeposição do PFBT

O polímero **PFBT** foi obtido através da eletrodeposição pelos métodos eletroquímicos potenciodinâmico, potenciostático e galvanostático resultando em filmes poliméricos na superfície de eletrodos de aço inoxidável e **ITO**.

Na eletrodeposição pelo método potenciodinâmico (Figura 18 e 19) o perfil redox do **FBT** foi avaliado através da técnica de voltametria cíclica. Esta técnica permitiu realizar uma varredura de potencial a partir de valores iniciais (0,0 V) até o surgimento do *loop* de nucleação do polímero. Na Figura 18 e 19 são apresentados os voltamogramas cíclicos referente à eletrodeposição do **PFBT** que foi realizada em solução de LiClO_4 em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .

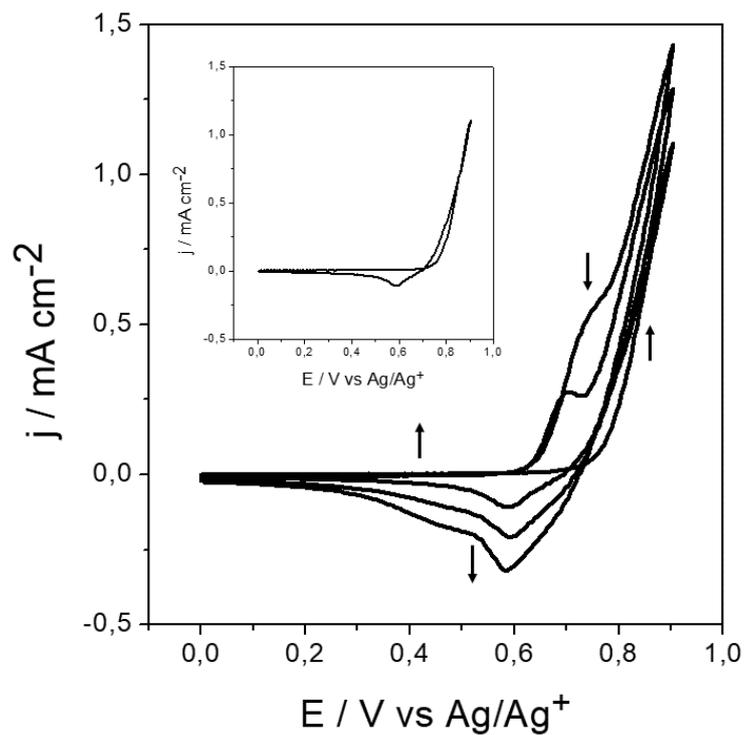
Ao comparar as deposições realizadas pelo método potenciodinâmico sob a aço inoxidável (Figura 18) e ITO (Figura 19) é observado que os perfis dos voltamogramas são similares e ambos permitem as mesmas interpretações sobre o perfil redox do **PFBT**.

Com o primeiro ciclo dessa eletrodeposição foi verificado que a oxidação do monômero inicia em 0,8 V. O aumento da corrente a partir do potencial de 0,8 V corresponde ao processo de polimerização, dado que, de acordo com o mecanismo da polimerização do tiofeno, há a formação de um cátion radical que é acoplado a outro cátion radical, formando um dímero. Como o potencial de oxidação do dímero é menor que o potencial de oxidação do monômero, há a formação de trímeros e assim sucessivamente no mesmo potencial, assim, a corrente, neste potencial, aumenta subitamente. Quando a curva do gráfico se desloca no sentido catódico, o potencial começa a diminuir, mas ainda há formação de polímero e a corrente permanece elevada, ocorrendo o *loop* de nucleação (HEINZE et al., 2007; ZHAO; PICKUP, 1996).

A partir do segundo ciclo de varredura é verificado o surgimento de um par redox com potencial de pico anódico (**E_{pa}**) em 0,7 V e um potencial de pico catódico (**E_{pc}**) em 0,6 V, devido à presença de uma camada eletroativa do filme polimérico formado no primeiro ciclo. Além disso, nos voltamogramas obtidos (Figura 18 e 19) também foi observado que nas sucessivas varreduras de potencial ocorre um deslocamento da corrente de pico anódico para valores mais positivos e da corrente catódica para valores mais negativos. Esse perfil observado a partir do segundo ciclo indica a formação do polímero, o que aponta para a deposição de um filme eletroativo e condutor sobre a superfície do eletrodo, o mesmo perfil foi observado por

Nogueira e colaboradores (2019) ao obter filmes de **PFBT** em superfícies de eletrodos de **ITO**.

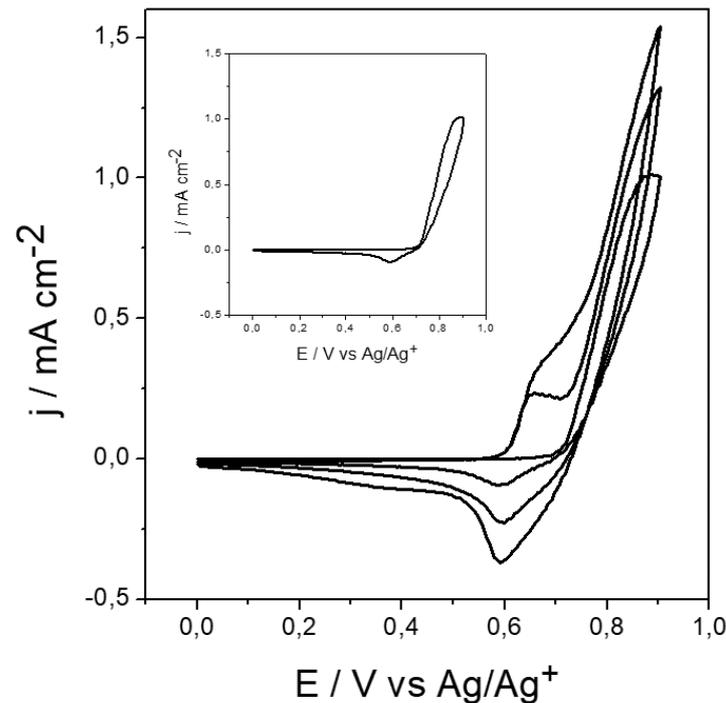
Figura 18 - Voltamograma cíclico da eletrodeposição potenciodinâmica do filme de **PFBT** sobre eletrodos de aço inoxidável em solução de LiClO_4 em CH_3CN ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. No detalhe: loop de nucleação.



Fonte: Autora (2023).

O **FBT** apresentou um potencial de oxidação menor que o potencial de oxidação do tiofeno puro, relatado em outros trabalhos como AMBADE e colaboradores(2016) ($2,0 \text{ V vs Ag/AgCl}$) e ATILGAN e colaboradores (2010) ($2,0 \text{ V vs Ag/AgCl}$). Essa redução do potencial de oxidação também foi observada por Lapkowski e colaboradores (2011; 2012) ao introduzir grupos espaçadores π , como o fluoreno, em uma cadeia principal de bistiofeno, modificando o grau de conjugação do monômero gerando um aumento na extensão da ligação π - π^* , o que desloca o potencial para valores menores.

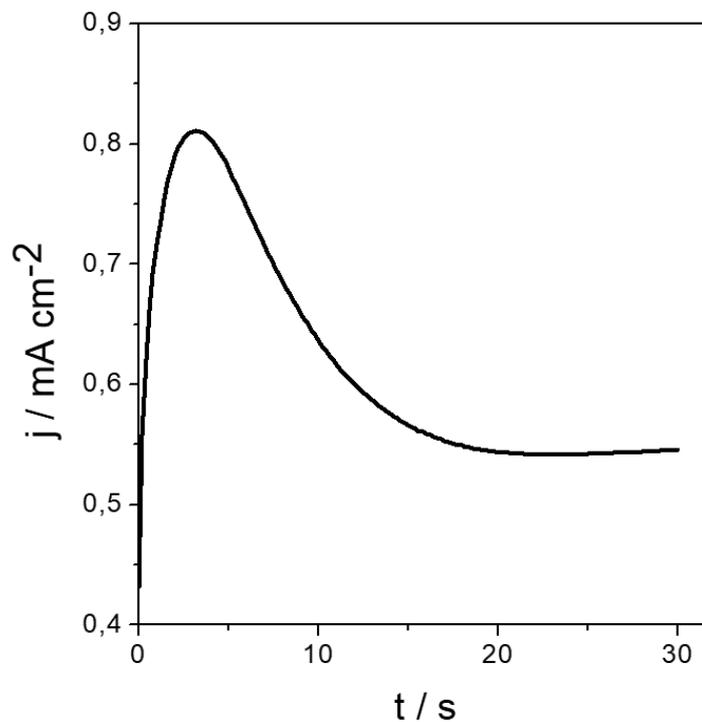
Figura 19 - Voltamograma cíclico da eletrodeposição potenciodinâmica do filme de **PFBT** sobre eletrodos de **ITO** em solução de LiClO_4 em CH_3CN ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. No detalhe: *loop* de nucleação.



Fonte: Autora (2023).

A Figura 20 apresenta o cronoamperograma obtido durante a deposição potencioestática dos filmes de **PFBT** ($E = 0,9 \text{ V}$; $t = 30 \text{ s}$) em superfície de aço inoxidável. O valor de potencial utilizado na deposição potencioestática, foi retirado do voltamograma obtido na Figura 18. No cronoamperograma (Figura 20) é observado um aumento gradativo da corrente e em seguida uma diminuição gradativa com posterior estabilização no valor limite de corrente do polímero formado. Os dados obtidos neste cronoameprograma fornecem o valor de corrente que deve ser utilizado para a deposição galvanostática. O valor da corrente a ser utilizada deve ser igual ou inferior a aproximadamente $0,8 \text{ mA cm}^{-2}$, pois este é o valor limite de densidade de corrente obtido. Acima desse valor, durante o processo, é possível causar sobreoxidação do filme polimérico.

Figura 20 - Cronoamperograma obtido durante a deposição potencioestática dos filmes de **PFBT** sobre eletrodos de aço inoxidável em solução de LiClO_4 em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $E = 0,9 \text{ V}$.



Fonte: Autora (2023).

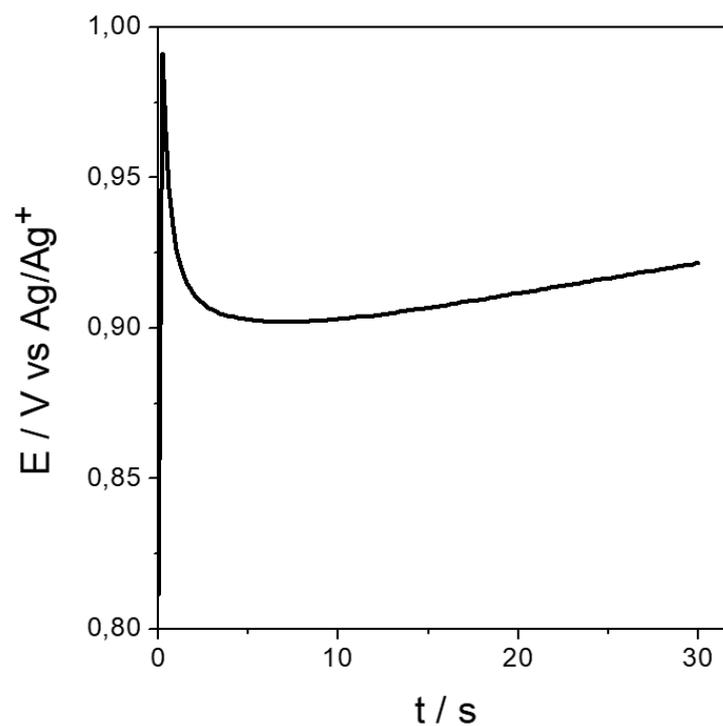
Nas Figuras 21 e 22 estão as curvas obtidas pela deposição galvanostática dos filmes em aço inoxidável e **ITO**, respectivamente, com corrente (i) constante de $1,63 \text{ mA}$ (Figura 21) e $0,75 \text{ mA}$ (Figura 22), controlando o tempo de polimerização o que gerou filmes com diferentes cargas de deposição. Na figura 21, é observado que há um aumento no valor do potencial, no início da polimerização, devido à formação do cátion radical. Esse potencial inicial maior é necessário para promover a oxidação do monômero. Em seguida a curva tende a se estabilizar em uma faixa média de potencial, isto é, o potencial necessário para o crescimento da cadeia polimérica (acoplamento de dímeros, trímeros, etc).

No cronopotenciograma da Figura 22 observa-se, no início do processo, uma diminuição do potencial que está associada com a polarização do eletrodo de **ITO**, em seguida há um aumento do potencial que corresponde a oxidação do monômero e, logo após, a curva estabiliza em uma faixa média de potencial indicando o crescimento da cadeia polimérica.

Entretanto, a curva obtida pela deposição galvanostática do **PFBT** em **ITO** tem um perfil distinto da curva apresentada na Figura 21, essa diferença pode estar relacionada à

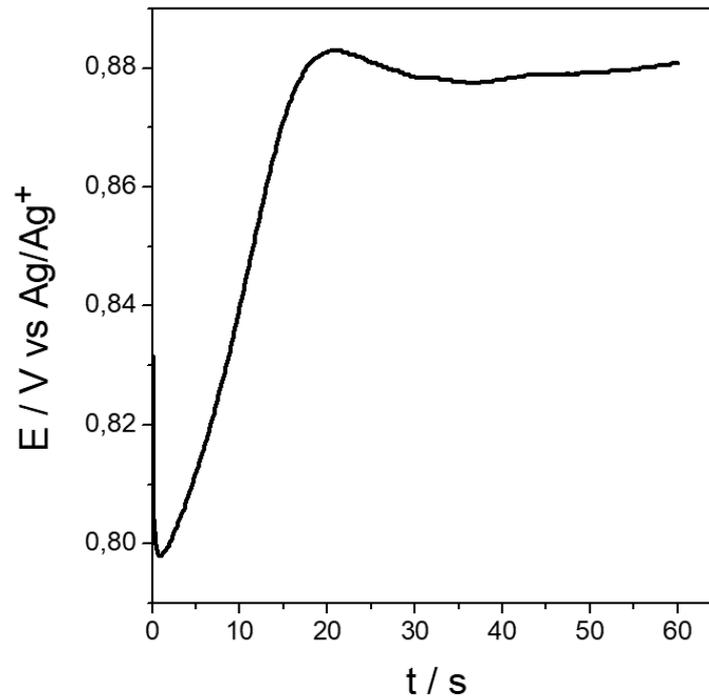
cinética de nucleação do polímero, processo que ocorre na interface eletrodo/solução. Sugere-se que no aço inoxidável (figura 21) ocorre um processo de nucleação instantânea ($t < 5$) que logo é seguida do crescimento do filme polimérico, enquanto no ITO a nucleação pode ser progressiva, ocorrendo entre $0 < t < 15$, seguindo para o crescimento do filme polimérico a partir de 15 segundos (RANDRIAMAHAZAKA; NOE; CHEVROT, 1999). Tendo em vista, a natureza dos eletrodos de trabalho, sendo o **ITO** um semiconductor e o aço inoxidável um material condutor, é necessário levar em consideração os processos que ocorrem na interface solução/eletrodo de trabalho de um sistema eletroquímico que podem gerar diferentes respostas em função da superfície.

Figura 21 - Cronopotenciograma obtido durante a deposição galvanostática do filme de **PFBT** sobre eletrodos de aço inoxidável em solução de LiClO_4 em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $i = 1,63 \text{ mA}$.



Fonte: Autora (2023).

Figura 22 - Cronopotenciograma obtido durante a deposição galvanostática do filme de **PFBT** sobre eletrodos de **ITO** em solução de LiClO_4 em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $i = 0,75 \text{ mA}$.



Fonte: Autora (2023).

Os filmes depositados pelos métodos de deposição potenciodinâmico e galvanostático apresentaram uma camada de material depositado sobre a superfície do **ITO** mais homogênea comparada aos filmes depositados pelo método potenciostático. Alguns autores como Ribeiro et al. (2005) verificou por imagem de microscopia de força atômica que filmes poliméricos obtidos pelos métodos de deposição potenciodinâmico e galvanostático apresentam grãos bem definidos e maiores quando comparado ao método potenciostático. Assim, os filmes escolhidos para a caracterização espectroeletroquímica foram os filmes de **PFBT** depositados pelos métodos potenciodinâmico e galvanostático.

5.2 Caracterização espectroeletroquímica

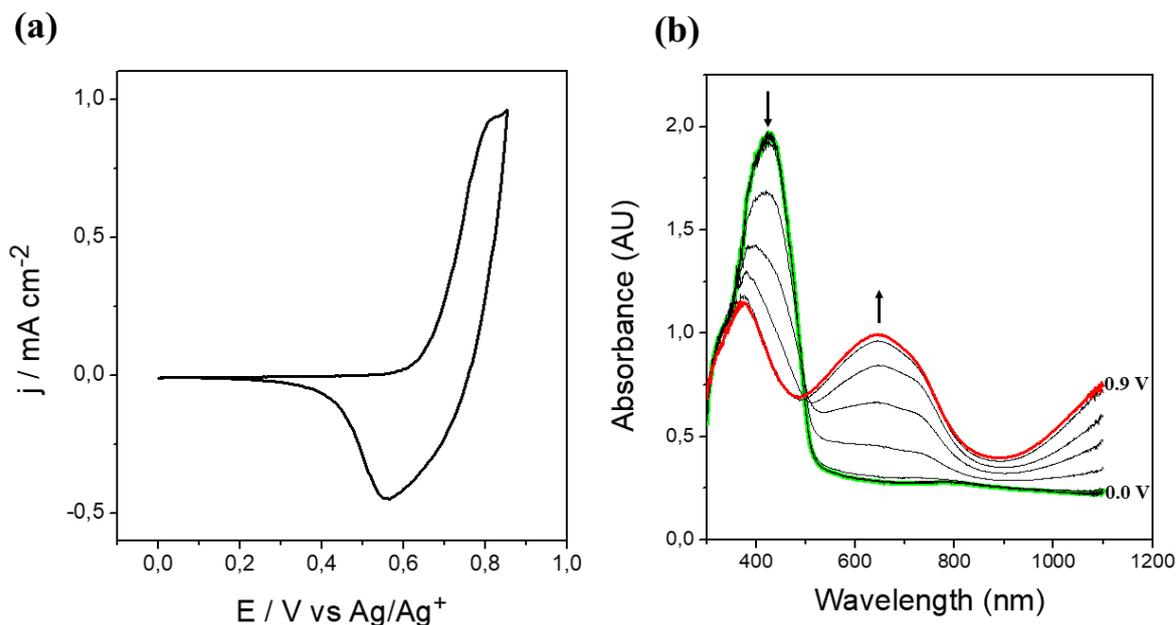
A espectroeletroquímica combina técnicas espectroscópicas aliadas aos experimentos de eletroquímica e a aquisição dos resultados é realizada de forma simultânea. Isto permite a aquisição de parâmetros eletroquímicos e ópticos dos filmes de polímeros condutores depositados sobre eletrodos de **ITO**, fornecendo informações adicionais sobre o que está

ocorrendo durante a reação eletrodica a fim de encontrar a relação entre os processos redox e as absorções na região do UV-Vis (DATA et al., 2012; HÄRTINGER; MACHADO; DE PAOLI, 1998).

As Figuras 23 e 24 mostram os espectros de absorção dos filmes de **PFBT**, depositados pelo método potenciodinâmico (Figura 23) e galvanostático (Figura 24), quando se aplica uma varredura de potencial. Foi observado que os filmes apresentaram comportamento electrocrômico quando submetidos a ciclos redox, pois ocorrem diferenças de absorção significativas dos filmes na forma oxidada e na forma neutra. Para os polímeros o estado neutro é caracterizado por uma banda entre 360 e 440 nm e durante o processo de oxidação, por aumento de potencial e dopagem eletroquímica, ocorre o surgimento de duas bandas entre 620 - 700 nm e 1050 - 1100 nm, este comportamento indica a formação de polarons e bipolarons nos polímeros.

Os espectros registrados durante a varredura de potencial, durante o processo de caracterização por espectrovoltametria cíclica do filme de **PFBT** na Figura 23, mostram a formação de bandas de absorção em $\lambda = 368$ nm quando o polímero encontra-se no estado neutro referente a transição $\pi-\pi^*$ do **PFBT** e em $\lambda = 643$ nm quando o polímero encontra-se no estado oxidado, os espectros registrados mostram uma diminuição da absorção da banda de 368 nm e o aumento simultâneo da absorção da banda em 643 nm durante o processo de oxidação/redução. Um ponto isobéstico em 499 nm, relacionado a transição do estado reduzido para o oxidado (polaron/bipolaron) também foi observado no espectro.

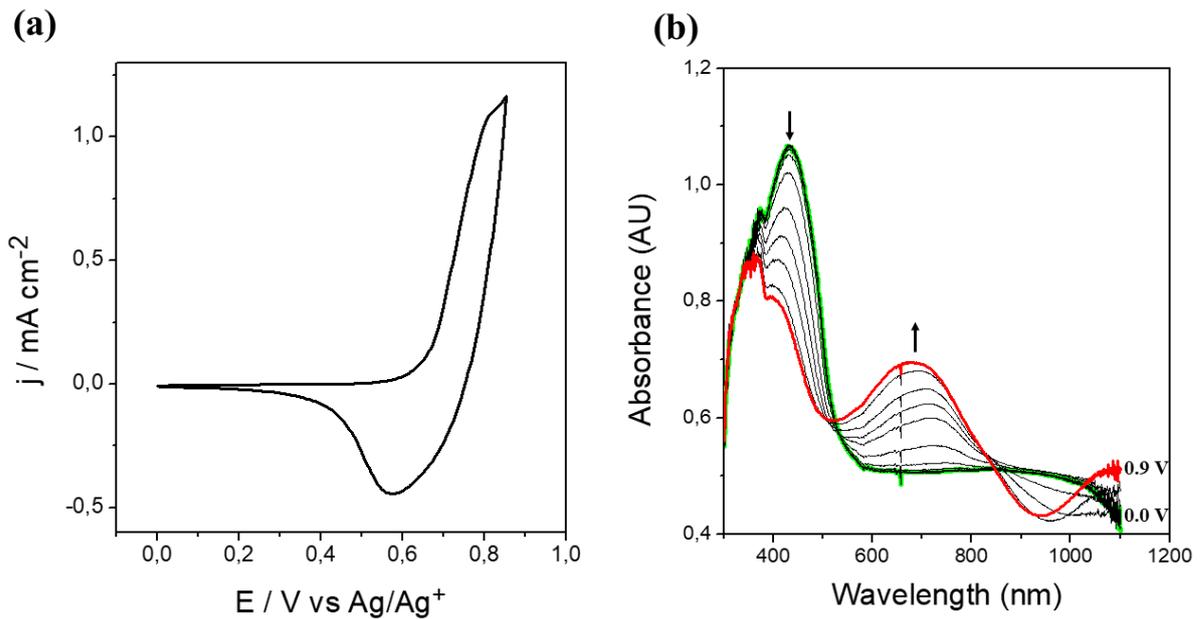
Figura 23 - Voltamograma cíclico (a) e espectros de absorção UV/Vis (b) dos filmes de **PFBT** depositados pelo método potenciodinâmico com carga de deposição de $25,0 \text{ mC cm}^{-2}$ em solução de LiClO_4 com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Autora (2023).

Os espectros dos filmes de **PFBT** na Figura 24, mostram a formação de bandas de absorção em $\lambda = 433 \text{ nm}$ quando o polímero encontra-se no estado neutro referente a transição $\pi\text{-}\pi^*$ do politiofeno e em $\lambda = 678 \text{ nm}$ quando o polímero encontra-se no estado oxidado, da mesma forma que acontece com os filmes na Figura 23 os espectros mostram uma diminuição da absorção da banda em 433 nm e o aumento simultâneo da absorção da banda em 678 nm durante o processo de oxidação/redução e um ponto isobéstico em 520 nm .

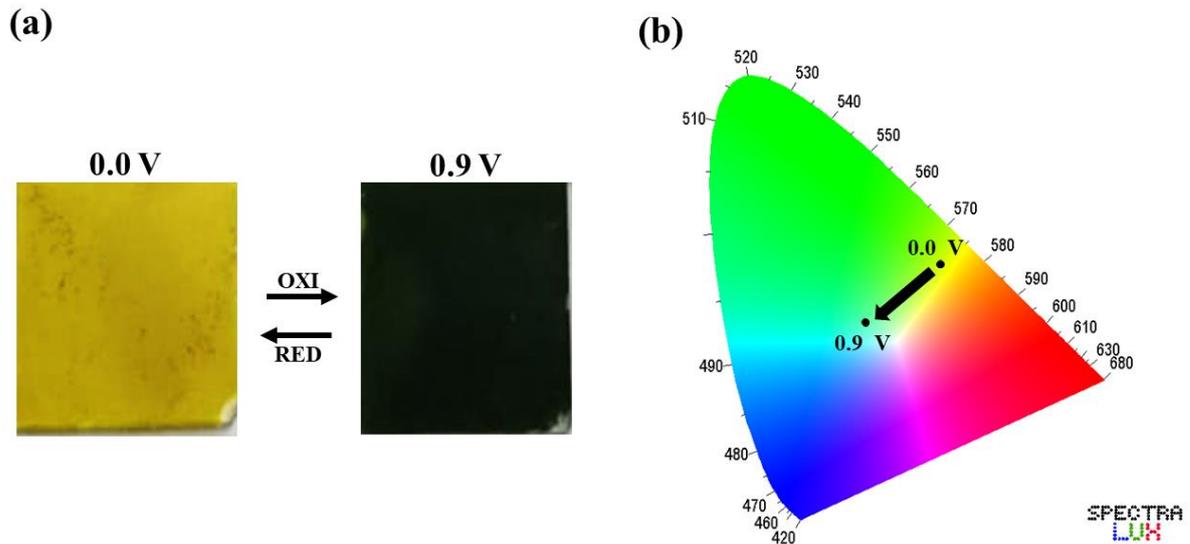
Figura 24 - Voltamograma cíclico (a) e espectros de absorção UV/Vis (b) dos filmes de **PFBT** depositados pelo método de galvanostático com carga de deposição de $25,0 \text{ mC cm}^{-2}$ em solução de LiClO_4 com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Autora (2023).

Ainda é possível realizar outras observações com as mudanças de absorções no espectro, ao avaliar as mudanças de cores vistas pelo olho humano, de acordo com o potencial aplicado no sistema eletroquímico. Para isso, na Figura 25 são apresentadas a mudança de coloração e as coordenadas de cromaticidade CIE1931 que foram calculadas dos espectros dos filmes de **PFBT** alterando o potencial de 0,0 V para 0,9 V. Na Figura 25 é observado que a cor do filme polimérico muda de amarelo (coordenadas: $x = 0,4295$; $y = 4608$) no estado neutro ($E = 0,0 \text{ V}$) para uma região entre verde e azul do espectro (coordenadas: $x = 0,3150$; $y = 0,3649$) no estado oxidado ($E = 0,9 \text{ V}$). Além da mudança de cor visualizada pelo olho humano, há uma mudança no filme de **PFBT** com relação a sua característica fluorescente. Como já foi relatado por Nogueira e colaboradores (2019), o **PFBT** tem um comportamento em que sua fluorescência pode ser extinta ao ser submetido a potenciais anódicos (0,9 V) e recuperada ao aplicar o potencial reverso (0,0 V).

Figura 25 - Mudança de coloração pela mudança de potencial dos filmes de **PFBT** depositados em aço inoxidável. Em (a) mudança de coloração do filme e em (b) trajetória de cores calculada no espaço de cores CIE 1931.



Fonte: Autora (2023).

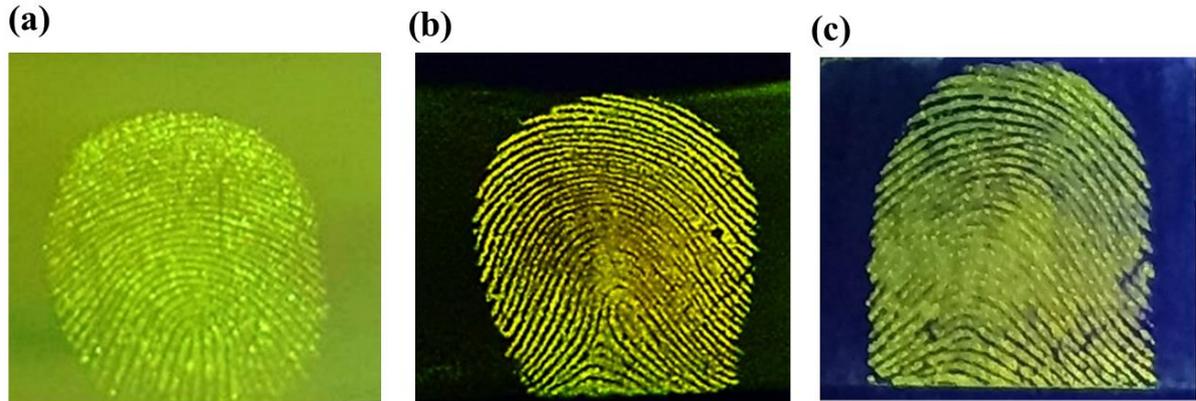
5.3 Revelação de impressões digitais

A fluorescência e a coloração dos filmes poliméricos de **PFBT** obtidos eletroquimicamente, em placas de aço inoxidável foi avaliada nos testes com o resíduo que compõe impressões digitais latentes (IDLs), sendo a revelação das IDLs visualizada com uma luz ultravioleta. A imagem das revelações está apresentada na Figura 26 com as IDLs testadas nos filmes obtidos pelos métodos potenciodinâmico (Figura 26a), potencioestático (Figura 26b) e galvanostático (Figura 26c). De acordo com esses resultados foi observado que ao transferir o resíduo da impressão digital para o filme polimérico ela foi revelada pela radiação ultravioleta, pois apresentou uma fluorescência característica, tanto para o filme no estado reduzido (Figura 26a) como para o filme no estado oxidado (Figura 26b e 26c).

Com esses resultados foi verificado que o filme de **PFBT** obtido pelo método potenciodinâmico (Figura 26a), que se encontra em seu estado reduzido (0,0 V), apresenta fluorescência, entretanto, a região onde a IDL foi depositada apresenta uma fluorescência com coloração diferente resultando em um contraste entre a região com resíduo e sem resíduo da IDL. Já os filmes obtidos pelo método potencioestático (Figura 26b) e galvanostático (Figura 26c) que estão no seu estado oxidado (0,9 V) não são fluorescentes, porém a região onde encontra-se a IDL apresentou fluorescência ao ser submetida a luz ultravioleta, formando um

contraste entre a IDL e a superfície com o filme polimérico.

Figura 26 - Revelação das impressões digitais latentes sob luz ultravioleta nos filmes de **PFBT** depositados pelo método potenciodinâmico (a), potenciostático (b) e galvanostático (c).

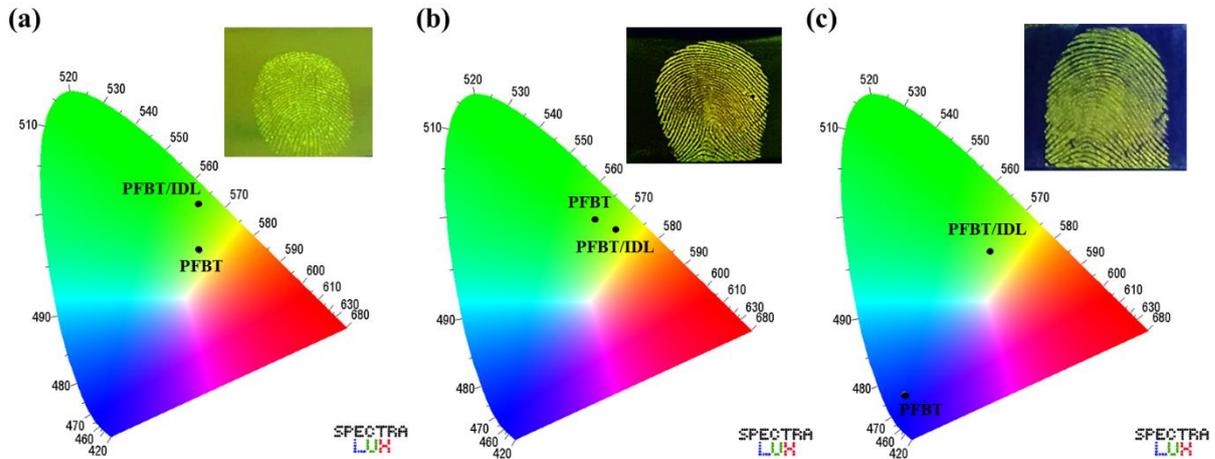


Fonte: Autora (2023).

Para avaliar essas mudanças de cores, vistas pelo olho humano, foram calculadas as coordenadas de cromaticidade CIE1931 das três revelações obtidas. Na Figura 27 estão os gráficos dos espectros com setas que indicam o sentido da mudança de coloração da região onde há apenas filme polimérico de **PFBT** e, a região onde tem resíduo da IDL em contato com **PFBT**. Na Figura 27a – filme depositado pelo método potenciodinâmico -, é observado que há uma mudança de coloração de amarelo esverdeado (coordenadas: $x = 0,3816$; $y = 0,4495$), na região do filme polimérico, para amarelo verde (coordenadas: $x = 0,3773$; $y = 0,5594$) na região da IDL.

Já na Figura 27b – filme depositado pelo método potenciostático - a mudança de cor vai de amarelo verde (coordenadas: $x = 0,3614$; $y = 0,5312$) para amarelo esverdeado (coordenadas: $x = 0,4096$; $y = 0,5061$). Na Figura 27c – filme depositado pelo método galvanostático - a mudança de coloração é mais acentuada, pois o filme polimérico de **PFBT** tem coloração azul (coordenadas: $x = 0,1536$; $y = 0,1114$) e a IDL apresenta fluorescência com coloração na região do amarelo esverdeado (coordenadas: $x = 0,3588$; $y = 0,4548$) do espectro de cores.

Figura 27 - Mudança de coloração dos filmes poliméricos de **PFBT** depositados pelo método potenciodinâmico (a), potencioestático (b) e galvanostático (c) em contato com o resíduo de impressões digitais latentes.



Fonte: Autora (2023).

Mudanças de fluorescência semelhante a estas foram relatadas por Fu e colaboradores (2013) ao estudar o aumento de fluorescência significativo do **PFBT** em contato com vapores de compostos contendo grupo amino, devido as interações que ocorrem entre os orbitais π - π^* do **PFBT** com os grupos funcionais dessas espécies. É possível teorizar uma interação semelhante entre os resíduos das impressões digitais e o filme polimérico de **PFBT**, pois parte desse resíduo é constituído por compostos orgânicos, dentre eles, aminoácidos e proteínas que possuem o grupo amino em sua estrutura. Além disso, estudos anteriores, já quantificaram 20 aminoácidos presentes em impressões digitais, o que corrobora com a possibilidade de interação proposta (CAAD et al. 2015).

Cada IDL revelada foi classificada de acordo com a escala *UK Home Office* (SEARS et al., 2012). Essa análise utiliza uma escala de pontuação que de 0 a 4 (0 = menor a 4 = maior) baseada no grau de visualização da crista. Nesse sistema é avaliado os fluxos de linhas contínuas com a possibilidade de determinar o tipo fundamental da impressão digital. Alguns fatores podem interferir nessa pontuação, como a quantidade de resíduos presentes no dedo no momento da deposição da impressão digital, os constituintes desses resíduos e a superfície onde a revelação vai ocorrer.

As impressões digitais reveladas em contato com o filme de **PFBT** e submetida a luz ultravioleta estão classificadas na escala *UK Home Office* e suas pontuações estão expressas na Tabela 4. A revelação da impressão digital obtida no filme depositado pelo método potencioestático foi classificada com grau 4, o que significa que foi obtida uma impressão digital

completa com todas as cristas contínuas, nítida e com bom contraste entre as cristas e o filme polimérico. Já as revelações nos filmes depositados pelo método potenciodinâmico e galvanostático ficaram com pontuação de grau 3, sendo revelações que apresentaram partes da impressão digital com cristas contínuas, o que sugere uma otimização no processo que possibilite padronizar a classificação.

Tabela 4 - Classificação das revelações das impressões digitais pela escala UK Home Office.

Polímero	Superfície	Método eletroquímico	Classificação
PFBT + Luz UV	Aço inoxidável	Potenciodinâmico	3
		Potenciostático	4
		Galvanostático	3

Fonte: Autora (2023).

Esses resultados indicam a viabilidade do **PFBT** para ser utilizado como revelador de impressões digitais latente, devido a sua propriedade de fluorescência e eletrocromismo, o que destaca esse material entre os reveladores convencionais, pois técnicas utilizando materiais fluorescentes apresentam alta resolução e alto contraste entre a imagem revelada e a superfície onde encontra-se a IDL (WANG et al., 2021).

Os resultados apresentados são promissores e, por este motivo, processos e mecanismos envolvendo a interação do **PFBT** com a composição de impressões digitais e seu potencial como revelador serão estudados e discutidos com maiores detalhes em trabalhos futuros.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi possível obter a formação dos filmes poliméricos na superfície do eletrodo de **aço inoxidável** pelos métodos de deposição potenciodinâmico, potenciostático e galvanostático. Na superfície do eletrodo de **ITO** foram obtidos filmes poliméricos pelos métodos potenciodinâmico e galvanostático. Durante os experimentos de caracterização espectroeletroquímica do polímero verificou-se que o mesmo apresentou respostas electrocrômicas devido a mudança de coloração ocorrida durante a caracterização. Nos testes com as impressões digitais foi confirmada a viabilidade de aplicação do **PFBT** como um revelador de impressões digitais latentes, devido à fluorescência detectada na região da impressão digital e o alto contraste entre a revelação e a superfície do eletrodo modificado. A prospecção tecnológica indicou o crescente interesse em pesquisas na área de polímeros conjugados, entretanto, poucos estudos com o **PFBT**, principalmente para aplicação na área de ciências forenses. Diante dos resultados obtidos nos estudos eletroquímicos e de prospecção foi possível confirmar a viabilidade da utilização do **PFBT** para o desenvolvimento de dispositivos electrocrômicos e como revelador de impressão digital latente. Os resultados promissores do **PFBT** tornam esse material um objeto de estudo em trabalhos futuros para otimização das aplicações propostas.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, Lais Schmidt; ARIAS, Jose Jonathan Rubio; SANTOS, Bianca Pedroso; MARQUES, Maria de Fátima Vieira; MONTEIRO, Sergio Neves. Synthesis and characterization of novel conjugated copolymers for application in third generation photovoltaic solar cells. **Journal of Materials Research and Technology**, [S. l.], v. 9, n. 4, p. 7975–7988, 2020. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.05.009 2238-7854.
- AMPARO, K. K. S.; RIBEIRO, M. C. O.; GUARIEIRO, L. L. N. Estudo de caso utilizando mapeamento de prospecção tecnológica como principal ferramenta de busca científica. **Perspectivas em Ciência da Informação**, [S. l.], v. 17, n. 4, p. 195–209, 2012.
- ANTROPOV, L. I. **Theoretical Electrochemistry**. 2^a ed., [s.l.] : Mir Publishers, 1977.
- ARIAS, Jose Jonathan Rubio; MOTA, Isabela Custodio; ALBUQUERQUE, Lais Schmidt; DAHMOUCHE, Karim; MARQUES, Maria de Fatima Vieira. A GIWAXS study of crystallization in annealed conjugated polymers presenting technological interest for organic solar cell applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics volume**, [S. l.], v. 33, p. 1838–1850, 2022.
- ASSIS, A. M. L.; COSTA, C. V.; ALVES, M. S.; MELO, J. C. S.; OLIVEIRA, V. R.; TONHOLO, J.; HILLMAN, A. R.; RIBEIRO, A. S. From nanomaterials to macromolecules: Innovativetechnologies for latent fingerprint development. **WIREs Forensic Science**, [S. l.], v. 5, n. 2, p. 1–34, 2023. DOI: 10.1002/wfs2.1475.
- ASSIS, A. M. L.; COSTA, C. V.; RIBEIRO, Adriana S. Eletroquímica Forense Aplicada na Revelação de Impressões Digitais Latentes. **REVISTA BRASILEIRA DE CIENCIAS POLICIAIS**, [S. l.], v. 11, 2020.
- BERSELLINI, C.; GAROFANO, L.; GIANNETTO, M.; LUSARDI, F.; MORI, G. Development of latent fingerprints on metallic surfaces using electropolymerization processes. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 46, n. 4, p. 871–877, 2001. DOI: 10.1520/JFS15060J.
- BRETT, Ana Maria Oliveira; BRETT, Christopher M. A. **Eletroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**. 1^a ed., Coimbra - Portugal: Livraria Almedina, 1996.
- BROWN, R. M.; HILLMAN, A. R. Electrochromic enhancement of latent fingerprints by poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **Phys. Chem. Chem. Phys**, [S. l.], v. 14, p. 8653–8661, 2012. DOI: 10.1039/c2cp40733g.
- CALLISTER JR, Willian D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8^a ed., Rio de Janeiro: LTC, 2012. ISBN: 978-85-216-2124-9.
- CARBAS, Buket Bezgin. Fluorene based electrochromic conjugated polymers: A review. **Polymer**, [S. l.], v. 254, p. 125040, 2022. DOI: 16/j.polymer.2022.125040.
- CHEN, Hong; MA, Rong-Liang; CHEN, Yun; FAN, Li-Juan. Fluorescence Development of Latent Fingerprint with Conjugated Polymer Nanoparticles in Aqueous Colloidal Solution. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S. l.], v. 9, p. 4908–1915, 2017. DOI:

10.1021/acsami.6b1595.

CHEN, Hong; MA, Rong-Liang; FAN, Zhinan; CHEN, Yun; WANG, Zizheng; FAN, Li-Juan. Fluorescence development of fingerprints by combining conjugated polymer nanoparticles with cyanoacrylate fuming. **Journal of Colloid and Interface Science**, [*S. l.*], v. 528, p. 200–207, 2018. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.05.079.

COSTA, C. V.; ASSIS, A. M. L.; FREITAS, Johnatan D.; TONHOLO, Josealdo; RIBEIRO, Adriana S. A Low-Potential Electrochemical Method for Fast Development of Latent Fingerprints on Brass Cartridge Cases by Electrodeposition of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **Nano Select**, [*S. l.*], v. 1, p. 405–412, 2020 a. DOI: 10.1002/nano.202000040.

COSTA, C. V.; GAMA, Lillia I. L. M.; DAMASCENO, Natali O.; ASSIS, A. M. L.; SOARES, Wanessa M. G.; SILVA, Rosanny C.; TONHOLO, Josealdo; RIBEIRO, Adriana S. Bilayer systems based on conjugated polymers for fluorescence development of latent fingerprints on stainless steel. **Synthetic Metals**, [*S. l.*], v. 262, p. 116347, 2020 b. DOI: 10.1016/j.synthmet.2020.116347.

DONG, Ben; SHI, Tao; LU, Yun. Multicolor conjugated polymers containing thiophene/indole moieties and the influence of structures on their photophysical properties. **Polymer**, [*S. l.*], v. 206, p. 122820, 2020. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122820.

FU, Yanyan; SHI, Liqi; ZHU, Defeng; HE, Chao; WEN, Dan; HE, Qingguo; CAO, Huimin; CHENG, Jiangong. Fluorene–thiophene-based thin-film fluorescent chemosensor for methamphetamine vapor by thiophene–amine interaction. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [*S. l.*], v. 180, p. 2–7, 2013. DOI: 10.1016/j.snb.2011.10.031.

GMUCOVA, Katarína. Structural properties versus electronic structure of donor-acceptor alternating copolymers: A review. **Synthetic Metals**, [*S. l.*], v. 274, p. 116718, 2021. DOI: 10.1016/j.synthmet.2021.116718.

GOBALASINGHAM, Nimal S.; THOMPSON, Barry C. Direct arylation polymerization: A guide to optimal conditions for effective conjugated polymers. **Progress in Polymer Science**, [*S. l.*], v. 83, p. 135–201, 2018. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2018.06.002.

GUO, Feng; ZHANG, Mingrui; ZHAO, Sen; HU, Liwen; XIAO, Biao; YING, Lei; YANG, Renqiang. Efficient polyfluorene derivatives for blue light-emitting diodes enabled by tuning conjugation length of bulky chromophores. **Dyes and Pigments**, [*S. l.*], v. 199, p. 110059, 2022. DOI: 10.1016/j.dyepig.2021.110059.

IBANEZ, Jorge G.; RINCON, Marina. E.; GUTIERREZ-GRANADOS, Silvia; CHAHMA, M'hamed; JARAMILLO-QUINTERO, Oscar A.; FRONTANA-URIBE, Bernardo A. Conducting Polymers in the Fields of Energy, Environmental Remediation, and Chemical–Chiral Sensors. **Chemical Reviews**, [*S. l.*], v. 118, p. 4731–4816, 2018. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00482.

KAUR, Gagan; ADHIKARI, Raju; CASS, Peter; BOWN, Mark; GUNATILLAKE, Pathiraja. Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications. **RSC Advances**, [*S. l.*], v. 5, p. 37553–37567, 2015. DOI: 10.1039/c5ra01851j.

LI, Chun; SHI, Gaoquan. Synthesis and electrochemical applications of the composites of

conducting polymers and chemically converted graphene. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 56, p. 10737–10743, 2011. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.12.081.

LIAN, Jie; MENG, Fanda; WANG, Wei; ZHANG, Zhitao. Recent Trends in Fluorescent Organic Materials for Latent Fingerprint Imaging. **Frontiers in Chemistry**, [S. l.], v. 8, p. 594864, 2020. DOI: 10.3389/fchem.2020.594864.

LIMA, P. H. C.; FONSECA, D. F.; BRAZ, C. J. F.; CUNHA, C. T. C. Polímeros Condutores com Propriedades Eletrocrômicas: Uma Revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, [S. l.], v. 13, p. 1–17, 2018. ISSN: 1809-8797.

LINGANE, Peter James; PETERS, Dennis G. Chronopotentiometry. **C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry**, [S. l.], p. 587–634, 2012. DOI: 10.1080/1040834.

LYONS, Michael E. G. **Electroactive Polymer Electrochemistry Part 1: Fundamentals**. New York: Springer Science+Business Media, LLC, 1994. ISBN: 978-1-4419-3242-.

MAIA, Daltamir J.; DE PAOLI, Marco-A.; ALVES, Oswaldo L.; ZARBIN, Aldo J. G.; NEVES, Silmara. Conductive polymer synthesis in solid host matrices. **Química Nova**, [S. l.], v. 23, n. 2, 2000. DOI: 10.1590/S0100-4042200000200011.

MANIVASAGAN, Panchanathan; KIM, Jungbae; JANG, Eue-Soon. Recent progress in multifunctional conjugated polymer nanomaterialbased synergistic combination phototherapy for microbial infection theranostics. **Coordination Chemistry Reviews**, [S. l.], v. 470, p. 214701, 2022. DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214701 0010-8545.

MAYERHOFF, Z. D. V. L. Uma Análise Sobre os Estudos de Prospecção Tecnológica. **Cadernos de Prospecção**, [S. l.], v. 1, n. 1, p. 7–9, 2008.

NOGUEIRA, Fred A. R.; SILVA, Ana Julia C.; FREITAS, Johnnatan D.; TINTINO, Amanda S.; SANTOS, Anna Paula L. A.; OLIVEIRA, Italo N.; RIBEIRO, Adriana S. Transmissive to Dark Electrochromic and Fluorescent Device Based on Poly(fluorene-bisthiophene) Derivative. **J. Braz. Chem. Soc.**, [S. l.], v. 30, n. 12, p. 2702–2711, 2019. DOI: 10.21577/0103-5053.20190202.

OLIVEIRA, Vinicius J. R.; CITOLINO, L. V. L.; CAMACHO, S. A.; ALESSIO, P.; OLIVATI, C. A. Langmuir-Schaefer films of regioregular polythiophene derivatives as VOCs sensors. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 217, p. 421–426, 2018. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.06.070.

PANKOW, Robert M.; THOMPSON, Barry C. The development of conjugated polymers as the cornerstone of organic electronics. **Polymer**, [S. l.], v. 207, p. 122874, 2020. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122874.

PARANHOS, R. C. S.; RIBEIRO. The Importance of Patent-Based Technological Prospects and their Search Objectives. **Cadernos de Prospecção – Salvador**, [S. l.], v. 11, n. 5, p. 1274–1292, 2018. DOI: 10.9771/cp.v12i5.28190.

PAVASE, Tushar Ramesh et al. Recent advances of conjugated polymer (CP) nanocomposite-based chemical sensors and their applications in food spoilage detection: A comprehensive review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [S. l.], v. 273, p. 1113–1138, 2018. DOI: 10.1016/j.snb.2018.06.118.

QIU, Zijie; HAMMER, Brenton A. G.; MÜLLEN, Klaus. Conjugated polymers – Problems and promises. **Progress in Polymer Science**, [S. l.], v. 100, p. 101179, 2020. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2019.101179.

QUINTELLA, C. M.; MEIRA, M.; GUIMARÃES, A. K.; TANAJURA, A. S.; SILVA. Prospecção Tecnológica como uma Ferramenta Aplicada em Ciência e Tecnologia para se Chegar à Inovação. **Rev. Virtual Quim.**, [S. l.], v. 3, n. 5, p. 406–415, 2011. DOI: 10.5935/1984-6835.20110044.

RAJ A, G. Kiran et al. Conductive polymers and composites-based systems: An incipient stride in drug delivery and therapeutics realm. **Journal of Controlled Release**, [S. l.], v. 355, p. 709–729, 2023. DOI: 10.1016/j.jconrel.2023.02.017.

RIBEIRO, Adriana Santos; MORTIMER, Roger J. Conjugated conducting polymers with electrochromic and fluorescent properties. *Em: Electrochemistry*. [s.l.: s.n.]. v. 13. p. 21–49.

ROSA, Eduardo H. S.; TOLEDO, Luiz F. R. B. A review of the principles of operation of organic solar cells. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, [S. l.], v. 43, p. e20200519, 2021. DOI: 10.1590/1806-9126-RBEF-2020-0519.

SAINI, Nishel; PANDEY, Kamakshi; AWASTHI, Kamendra. Conjugate polymer-based membranes for gas separation applications: current status and future prospects. **Materials Today Chemistry**, [S. l.], v. 22, p. 100558, 2021. DOI: 10.1016/j.mtchem.2021.100558.

SANTOS, Anna Paula L. A. et al. A turn-off fluorescent sensor based on electrospun polycaprolactone nanofibers and fluorene(bisthiophene) derivative for nitroaromatic explosive detection. **FORENSIC SCIENCE INTERNATIONAL**, [S. l.], v. 329, p. 111056, 2021. DOI: 10.1016/j.forsciint.2021.111056.

SHAYA, Janah; CORRIDON, Peter R.; AL-OMARI, Basem; AOUDI, Abdulrahman; SHUNNAR, Abeer; MOHIDEEN, Mohamed I. H.; QURASHI, Ahsanulhaq; MICHEL, Benoît Y.; BURGER, Alain. Design, photophysical properties, and applications of fluorene-based fluorophores in two-photon fluorescence bioimaging: A review. **Journal of Photochemistry & Photobiology, C: Photochemistry Reviews**, [S. l.], v. 52, p. 100529, 2022. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2022.100529.

SILVA, Ana Julia C.; NOGUEIRA, Fred A. Ribeiro; TONHOLO, Josealdo; RIBEIRO, Adriana S. Dual-type electrochromic device based on polypyrrole and polythiophene derivatives. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, [S. l.], v. 95, p. 2255–2259, 2011. DOI: 10.1016/j.solmat.2011.03.032.

SILVA, Luis P. A.; NETO, Jorge L.; SANTOS, Anna Paula L. A.; SILVA, Ana Júlia C.; LIMA, Dimas J. P.; RIBEIRO, Adriana Santos. A yellow to magenta multielectrochromic, pH sensor polymer based on 2,5-di(thienyl)pyrrole modified with methyl orange azo dye. **Synthetic Metals**, [S. l.], v. 292, p. 117241, 2023. DOI: 10.1016/j.synthmet.2022.117241.

SILVA, Rosanny C.; NOGUEIRA, Fred A. R.; TONHOLO, Josealdo; SARMENTO, Marina V.; MORTIMER, Roger J.; FAEZC, Roselena; RIBEIRO, Adriana S. Enhancing the electrochromic response of polyaniline films by the preparation of hybrid materials based on polyaniline, chitosan and organically modified clay. **RSC Advances: : an international journal to further the chemical sciences**, [S. l.], v. 4, p. 14948–14955, 214DC. DOI: 10.1039/C3RA47474G.

STEINER, R.; ROUX, C.; SEBASTIEN, M. Controlling fingerprint variability for research purposes: A review. **WIREs Forensic Science**, [S. l.], v. 1, p. 1–20, 2019. DOI: 10.1002/wfs2.1338.

VAHDATIYEKTA, Parastoo; ZNIBER, Mohammed; BOBACKA, Johan; HUYNH, Tan-Phat. A review on conjugated polymer-based electronic tongues. **Analytica Chimica Acta**, [S. l.], v. 1221, p. 340114, 2022. DOI: 10.1016/j.aca.2022.340114.

VERMA, Arunima; GUPTA, Rajeev; VERMA, Ajay Singh; KUMAR, Tanuj. A review of composite conducting polymer-based sensors for detection of industrial waste gases. **Sensors and Actuators Reports**, [S. l.], v. 5, p. 100143, 2023. DOI: 10.1016/j.snr.2023.100143.

VU, Khanh B.; VU, Van V.; THU, Huong Phung Thi; GIANG, Ha N.; TAM, Nguyen Minh; NGO, Son Tung. Conjugated polymers: A systematic investigation of their electronic and geometric properties using density functional theory and semi-empirical methods. **Synthetic Metals**, [S. l.], v. 246, p. 128–136, 2018. DOI: 10.1016/j.synthmet.2018.10.007.

WALLACE, Gordon G.; SPINKS, Geoffrey M.; KANE-MAGUIRE, Leon A. P.; TEASDALE, Peter R. **CONDUCTIVE ELECTROACTIVE POLYMERS: Intelligent Polymer Systems**. 3. ed., United States of America: CRC Press Taylor & Francis Group, 2009. 60–61 p. ISBN: 978-1-4200-6709-5.

WANG, Joseph. **ANALYTICAL ELECTROCHEMISTRY**. 3^a ed., United States of America: WILEY-VCH, 2006. ISBN: 13 978-0-471-67879-3.

WANG, Jun; PENG, Rui; LUO, Yufeng; WU, Qing; CUI, Qianling. Preparation of fluorescent conjugated polymer micelles with multi-color emission for latent fingerprint imaging. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 615, p. 126192, 2021. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.126192.

YU, Chin-Yang; LIN, Wei-Lun. Preparation and characterization of alternating copolymers containing fluorene and thiophene derivatives. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 53, p. 246–252, 2014. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.02.002.

ZOSKI, Cynthia G. **Handbook of Electrochemistry**. 1^a ed., United States of America: Elsevier, 2007. ISBN: 978-0-444-51958-0.

AMBADE, Rohan B. et al. Controlled Growth of Polythiophene Nanofibers in TiO₂ Nanotube Arrays for Supercapacitor Application. **Journal of Materials Chemistry A**, [S. l.], 2016. DOI: 10.1039/C6TA08038C.

ATILGAN, Nurdan; CIHANER, Atilla; ÖNAL, Ahmet M. Electrochromic performance and ion sensitivity of a terthienyl based fluorescent polymer. **Reactive and Functional Polymers**, 4. [S. l.], v. 70, 4, p. 244–250, 2010.

BARAN, Derya; BALAN, Abidin; CELEBI, Selin; ESTEBAN, Beatriz Meana; NEUGEBAUER, Helmut; SARICIFTCI, N. Serdar; TOPPARE, Levent. Processable multipurpose conjugated polymer for electrochromic and photovoltaic applications Chemistry of Materials. **Chemistry of Materials**, [S. l.], v. 22, p. 2978–2987, 2010.

BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2. ed., United States of America: JOHN WILEY & SONS, INC, 2000.

BRANDÃO; VIANA, Júlio; BUCKNALL, David G.; BERNARDO, Gabriel. Solventless processing of conjugated polymers—A review. **Synthetic Metals**, [S. l.], v. 197, p. 23–33, 2014.

BRETT, Ana Maria Oliveira; BRETT, Christopher M. A. **Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**. 1ª ed., Coimbra - Portugal: Livraria Almedina, 1996.

CALLISTER JR, Willian D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2012. ISBN: 978-85-216-2124-9.

COSTA, C. V. **Inovação em Biometria Forense: Polímeros Condutores Aplicados na Revelação de Impressões Digitais Latentes**. Universidade Federal de Alagoas, 2020. . Acesso em: 10 jun. 2023.

COSTA, C. V.; ASSIS, A. M. L.; FREITAS, Johnnatan D.; TONHOLO, Josealdo; RIBEIRO, Adriana S. A Low-Potential Electrochemical Method for Fast Development of Latent Fingerprints on Brass Cartridge Cases by Electrodeposition of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **Nano Select**, [S. l.], v. 1, p. 405–412, 2020. DOI: 10.1002/nano.202000040.

DATA, P.; LAPKOWSKI, M.; MOTYKA, R.; SUWINSKI, J. Influence of heteroaryl group on electrochemical and spectroscopic properties of conjugated polymers. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 83, p. 271–282, 2012.

FAEZC, Roselena; REIS, Cristiane; FREITAS, Patrícia Scandiucci; KOSIMA, Oscar K.; RUGGER, Giacomo; DE PAOLI. Polímeros Condutores. **Química Nova na Escola**, 11. [S. l.], 11, p. 13–18, 2000.

FILHO, Romeu C. Rocha. Nobel 2000 polímeros condutores: descoberta e aplicações. **Química Nova na Escola**, 12. [S. l.], 12, p. 11–14, 2000.

FU, Yanyan; SHI, Liqi; ZHU, Defeng; HE, Chao; WEN, Dan; HE, Qingguo; CAO, Huimin; CHENG, Jiangong. Fluorene–thiophene-based thin-film fluorescent chemosensor for methamphetamine vapor by thiophene–amine interaction. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [S. l.], v. 180, p. 2–7, 2013. DOI: 10.1016/j.snb.2011.10.031.

HÄRTINGER, Stefan; MACHADO, Dirnei Aparecido; DE PAOLI, Marco-A. CONSTRUÇÃO DE UMA CÉLULA ESPECTROELETROQUÍMICA TERMOSTATIZADA E SUA APLICAÇÃO PARA ESTUDAR POLÍMEROS ELETROCRÔMICOS. **Química Nova**, 3. [S. l.], v. 21, 3, p. 343–347, 1998.

HEINZE, J.; RASCHE, A.; PAGELS, M.; GESCHKE, M. On the Origin of the So-Called Nucleation Loop during Electropolymerization of Conducting Polymers. **Journal Phys. Chem.**, [S. l.], v. 111, 2007.

JUNG, In Hwan; KIM, Ji-Hoon; NAM, So Youn; LEE, Changjin; HWANG, Do-Hoon; YOONA, Sung Cheol. A di(1-benzothieno)[3,2-b:2',3'-d]pyrrole and isoindigo-based electron donating conjugated polymer for efficient organic photovoltaics. **Journal of Materials Chemistry C**, [S. l.], v. 4, 2016.

KARTHIKEYAN, K.; AMARESH, V.; ARAVINDAN, W. S. Li(Mn1/3Ni1/3Fe1/3)O2– Polyaniline hybrids as cathode active material with ultra-fast charge–discharge capability for

lithium batteries. **Journal of power sources**, [S. l.], v. 232, p. 240–245, 2013.

KAUR, Gagan; ADHIKARI, Raju; CASS, Peter; BOWN, Mark; GUNATILLAKE, Pathiraja. Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications. **RSC Advances**, [S. l.], v. 5, p. 37553–37567, 2015. DOI: 10.1039/c5ra01851j.

LAPKOWSKI, M.; DATA, P.; GOLBA, S.; SOLODUCHO, J.; NOWAKOWSKA-OLEKSY, A. S. Unusual band-gap migration of N-alkylcarbazole-thiophene derivative. **Optical Materials**, [S. l.], v. 33, p. 1445–1448, 2011.

LAPKOWSKI, Mieczysław; DATA, Przemysław; NOWAKOWSKA-OLEKSY, Anna; SOŁODUCHOC, Jadwiga; ROSZAK, Szczepan. Electrochemical characterization of alternate conducting carbazole–bisthiophene units. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 131, p. 757–763, 2012.

LEITZEK, A. F.; BERNEIRA, L. M.; ROSA, B. N.; MOREIRA, B. C.; MARIOTTI, K. C.; VENZK, D.; PEREIRA, C. M. P. A QUÍMICA DE PRODUTOS NATURAIS APLICADOS A REVELADORES DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES. **Química Nova**, 4. [S. l.], v. 45, 4, p. 424–434, 2022.

LIANG, J.; LI, L.; NIU, X.; YU, Z. Elastomeric polymer light-emitting devices and displays. *Nature Photonics*. **Nature Photonics**, [S. l.], v. 7, p. 817–824, 2013.

QUINTANILHA, R. C.; MELLO, R. M. Q.; ROSARIO, A. V.; MICARONI, L. Dispositivo Eletrocromático Sólido Constituído por Poli(o-metoxianilina) e Óxido de Tungstênio Sintetizados Eletroquimicamente. **RVQ**, 5. [S. l.], v. 6, 5, p. 1446–1465, 2014 a.

QUINTANILHA, Ronaldo C.; ROCHA, Igor; VICHESSI, Raquel B.; LUCHT, Emili; NAIDEK, Karine; WINNISCHOFER, Herbert; VIDOTTI, Marcio. ELETROCROMISMO: FUNDAMENTOS E A APLICAÇÃO DE NANOMATERIAIS NO DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS DE ALTO DESEMPENHO. **Química Nova**, 4. [S. l.], v. 37, 4, p. 677–688, 2014 b.

RANDRIAMAHAZAKA, H.; NOE, V.; CHEVROT, C. Nucleation and growth of poly(3,4 ethylenedioxythiophene) in acetonitrile on platinum under potentiostatic conditions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [S. l.], v. 472, p. 103–111, 1999.

REIS, C. F. **REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES COM MATERIAIS HÍBRIDOS MAGNETO-FLUORESCENTES POR ESIPT**. Universidade Fedetal do Rio Grande do Sul, 2019.

RIBEIRO, A. S.; RIBEIRO, L. M. O.; SILVA JR, J. G.; NAVARRO, M.; TONHOLO, J. Characterization by Atomic Force Microscopy of Electrodeposited Films of Polypyrrole Dinitrobenzoyl derivative. **Microsc Microanal**, [S. l.], v. 11, p. 146–149, 2005.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, R. **Principles of Instrumental Analysis**. 6. ed., [s.l.: s.n.].

WANG, Faxing; LIU, Zaichun; WANG, Xiaowei; YUAN, Xinhai; WU, Xiongwei; ZHU, Yusong; FU, Lijun; WU, Yuping. A conductive polymer coated MoO₃ anode enables an Al-ion capacitor with high performance. **Journal of Materials Chemistry A**, [S. l.], v. 14, 2016.

XU, Youyong; ZHANG, Fan; FENG, Xinliang. Patterning of Conjugated Polymers for Organic Optoelectronic Devices. **Small**, 10. [S. l.], v. 7, 10, p. 1338–1560, 2011.

YUAN, Wei; HAN, Gaoyi; XIAO, Yaoming; CHANG, Yunzhen; LIU, Cuixian; LI, Miaoyu; LI, Yanping; ZHANG, Ying. Flexible electrochemical capacitors based on polypyrrole/carbon fibers via chemical polymerization of pyrrole vapor. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 337, p. 274–282, 2016.

ZHAO, Ziwei S.; PICKUP, Peter G. Electrocatalytic deposition of poly(3-bromothiophene). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [S. l.], v. 404, 1996.