



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

ANA JÚLIA CAVALCANTE DA SILVA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE COPOLÍMEROS
ELETROCRÔMICOS E FLUORESCENTES DERIVADOS DE PIRROL E
OLIGÔMEROS DE TIOFENO PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS
ELETROCRÔMICOS E DIODOS EMISSORES DE LUZ ORGÂNICOS (OLEDs)**

Maceió – AL

2016

ANA JÚLIA CAVALCANTE DA SILVA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE COPOLÍMEROS
ELETROCRÔMICOS E FLUORESCENTES DERIVADOS DE PIRROL E
OLIGÔMEROS DE TIOFENO PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS
ELETROCRÔMICOS E DIODOS EMISSORES DE LUZ ORGÂNICOS (OLEDs)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do título de doutora em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Adriana Santos
Ribeiro

Maceió – AL

2016

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecária Responsável: Janaina Xisto de Barros Lima

S586p Silva, Ana Júlia Cavalcante da.
Preparação e caracterização espectroscópica de copolímeros eletrocromicos e fluorescentes derivados de pirrol e oligômeros de tiofeno para aplicação em dispositivos eletrocromicos e diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs)
Ana Júlia Cavalcante da Silva. – 2016.
156 f. : il.

Orientadora: Adriana Santos Ribeiro.
Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2016.

Bibliografia: f. 148-156.

1. Copolimerização. 2. Eletrocromismo. 3. Fluorescência. I. Título.

CDU: 678.82



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

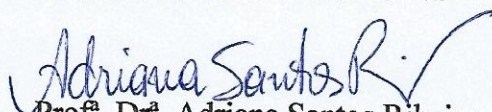


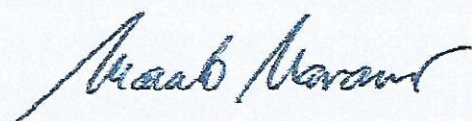
BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

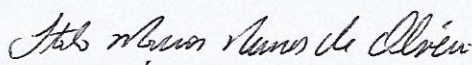
FOLHA DE APROVAÇÃO

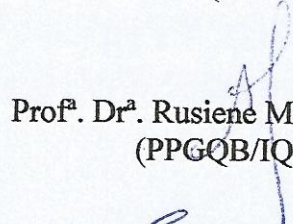
Membros da comissão julgadora da defesa de tese da doutoranda **Ana Júlia Cavalcante da Silva** intitulada: **“Preparação e caracterização espectroscópica de copolímeros electrocrômicos e fluorescentes derivados de pirrol e oligômeros de tiofeno para aplicação em dispositivos electrocrômicos e diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs)”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 26 de agosto de 2016, às 14h, na Sala de Aulas da Pós-Graduação do IQB, na Universidade Federal de Alagoas.

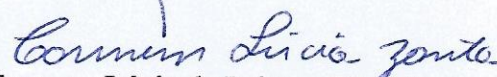
COMISSÃO JULGADORA


Prof.^a. Dr.^a. Adriana Santos Ribeiro
Orientadora (PPGQB/IQB/UFAL)


Prof. Dr. Marcelo Navarro
Coorientador (DQF/UFPE)


Prof. Dr. Ítalo Nunes de Oliveira
(IF/UFAL)


Prof.^a. Dr.^a. Rusiene Monteiro de Almeida
(PPGQB/IQB/UFAL)


Prof.^a. Dra. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta
(PPGQB/IQB/UFAL)

*Dedico esta tese aos meus pais, Manoel
Pedro da Silva e Genaldi Cavalcante da
Silva, pelo apoio em todos os momentos
de minha vida. Amo vocês!*

AGRADECIMENTOS

A Deus, ser supremo, bom e justo, nunca me deixou só, mesmo naqueles momentos que tudo parecia sem sentido.

Aos meus pais, Manoel e Genaldi, que juntos me educaram, orientaram, auxiliaram na formação dos meus princípios e caráter, que sempre estiveram ao meu lado, me apoiaram, incentivaram e não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa da minha vida. Sem vocês, nada disso seria possível.

A minha orientadora Profa. Dra. Adriana Santos Ribeiro pelo apoio, dedicação, paciência, amizade, seus valiosos ensinamentos e entusiasmo ao trabalho, que nos impulsiona a aprender e a crescer como profissionais.

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica, em especial para Andresa Katherine, Rosanny Christhinny e Wanessa Moura, pelo companheirismo, pelas trocas de conhecimentos, experiências e por toda a ajuda que prestaram na realização deste trabalho, além de tornar essa jornada cada dia mais prazerosa.

À Rayanna Uchôa pela ajuda na parte experimental deste trabalho e pela experiência como minha aluna de Iniciação Científica.

A minha amiga de infância Judy Catharina por todo o apoio e amizade.

Aos professores e amigos do Departamento de Química e Biotecnologia que contribuíram na minha formação acadêmica e profissional, em especial aos professores participantes desta banca, pelas oportunidades e ensinamentos passados durante o curso e pela oportunidade de apresentar este trabalho.

Ao Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer, em especial os pesquisadores Viviane Nogueira, Talita Mazon, Marcelo Kioshi, Thebano Emílio, Marcos Mamoru, Alessandra Greatti, Eliana Anete, Helton Pereira, Jilian Nei, Pablo Jenner, Michele Odnicki, Agatha Matsumoto, Valquiria Celina e Elaine pela importante cooperação no desenvolvimento deste trabalho e acolhimento em seus departamentos.

À Camila Rossini pela grande amizade construída e por tornar os meus dias em Campinas – SP mais alegres e divertidos.

À Manu pela ajuda nas análises de fluorescência.

À Profa. Dra. Roselena Faez pelas medidas de MEV.

Ao Prof. Dr Petrus Santa Cruz por ceder gentilmente o software (SpectraLux®).

À Profa. Dra. Ana Flávia Nogueira (IQ/UNICAMP) pela doação do eletrólito.

Ao INCT-INAMI pela bolsa de doutorado e pelo apoio financeiro durante a minha estadia em Campinas.

Aos professores, técnicos e corpo administrativo do Instituto de Química e Biotecnologia.

Aos velhos e novos amigos, bem como os familiares que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

“Há duas formas para viver a sua vida: Uma é acreditar que não existe milagre. A outra é acreditar que todas as coisas são um milagre.”

Fernando Pessoa

RESUMO

A copolimerização dos monômeros 3,3'-Diexil-2,2':5',2":5",2"-quatertiofeno (DQT) e (R)-(-)-N-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicinato de 1-(3-pirrolil)propila (DNBP), como também do 2,2':5',2"-tertiofeno (TTF) e o DNBP foi realizada com sucesso, através de técnicas eletroquímicas. Os copolímeros obtidos apresentaram propriedades otimizadas em comparação com os filmes dos polímeros precursores poli(DQT), poli(TTF) e poli(DNBP). Os filmes de poli(DQT), poli(TTF), poli(DNBP), poli(DQT-co-DNBP) e poli(TTF-co-DNBP) foram caracterizados através das técnicas de espectroscopia de infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroeletróquímica e espectroscopia de fluorescência. A espectroscopia de infravermelho confirmou a presença dos principais grupos funcionais dos homopolímeros nos copolímeros formados. Os dois copolímeros obtidos, em diferentes proporções, apresentaram morfologias intermediárias aos seus polímeros precursores. Foram observadas mudanças reversíveis na coloração dos filmes durante a caracterização eletroquímica por voltametria cíclica em todos os copolímeros, onde os filmes de poli(DQT-co-DNBP) apresentaram uma mudança de coloração de amarelo ou alaranjado no estado reduzido para verde ou azul no estado oxidado, dependendo da proporção dos comonômeros utilizadas para preparar os copolímeros. Enquanto que, todos os filmes de poli(TTF-co-DNBP) exibiram mudança de coloração entre o alaranjado no estado reduzido para marrom no estado oxidado. Essas mudanças são mais significativas nos filmes de poli(DQT-co-DNBP) na proporção 1:5 e nos filmes de poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:8 como mostrado nas coordenadas de cromaticidade xy CIE 1931 e pelos parâmetros electrocromáticos. Os filmes de poli(DQT-co-DNBP) na proporção 1:5 (espessura $0,8 \pm 0,2 \mu\text{m}$) apresentaram contraste cromático ($\Delta T\%$) em 660 nm de 62%, eficiência coulômbica de 48%, eficiência electrocromática (η) de $\sim 230 \text{ C cm}^{-2}$ e estabilidade redox (atingindo $\Delta T\% = 17\%$ em $\lambda = 660 \text{ nm}$ no 1000º ciclo). Já os filmes de poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:8 (espessura $1,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$) apresentaram eficiência coulômbica de aproximadamente 81 %, contraste cromático da ordem de 48 % em $\lambda = 1065 \text{ nm}$ e eficiência electrocromática na faixa de 180 C cm^{-2} para com boa estabilidade até 700 ciclos de carga/descarga. As soluções de poli(DQT) e poli(TTF) e de seus copolímeros com DNBP (independentemente da proporção) em N-metilpirrolidona (NMP) são fluorescentes. Os copolímeros de poli(DQT-co-DNBP) possuem emissões de bandas em 555 e 585 nm quando excitados em 375 nm e os copolímeros de poli(TTF-co-DNBP) emitem em 516 e 548 nm quando excitados em 450 nm. Portanto, esses copolímeros são promissores como materiais que possuem propriedades electrocromáticas e fluorescentes, podendo ser aplicados como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos, tais como dispositivos electrocromáticos e OLEDs.

Palavras-chave: Copolimerização. Electrochromismo. Fluorescência.

ABSTRACT

The copolymerization of the monomers 3,3'' Dihexyl-2,2':5',2'':5'',2''-quaterthiophene (DQT) and (R)-(-)-3-(1-pyrrolyl)propyl-N-(3,5-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate (DNBP), as well as the 2,2':5',2''-terthiophene (TTF) and DNBP was successfully achieved by electrochemical techniques. Poly(DQT), poly(TTF), poly(DNBP), poly(DQT-co-DNBP) and poly(TTF-co-DNBP) films were characterized by infrared spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), spectroelectrochemical and fluorescence spectroscopy techniques. The infrared spectroscopy confirmed the presence of the main functional groups of the homopolymers. The two copolymers obtained in feed ratio showed morphologies their precursor polymers. It was observed, for all copolymers reversible changes in the color of the films during the electrochemical characterization by cyclic voltammetry, the films of poly(DQT-co-DNBP) showed changes from yellow or orange in the reduced state to green or blue in the state oxidized, but this dependent on the proportion of the comonomers. All films of poly(TTF-co-DNBP) exhibited color changes from orange to brown in the reduced state in the oxidized state. These changes are more significant in the films of poly(DQT-co-DNBP) deposited with 1:5 feed ratio and poly(TTF-co-DNBP) deposited with 1:8 feed ratio, as shown by the track of the CIE 1931 xy chromaticity coordinates and by the electrochromic parameters. The films of poly(DQT-co-DNBP) in the ratio 1:5 (thickness $0.8 \pm 0.2 \mu\text{m}$) presented chromatic contrast ($\Delta T\%$) at 660 nm of 62 %, coulombic efficiency of 48 %, electrochromic efficiency (η) $\sim 230 \text{ C cm}^{-2}$ and redox stability ($\Delta T\% = 17\%$ in $\lambda = 660 \text{ nm}$ at the 1000th cycle). While the films of poly(TTF-co-DNBP) in the ratio 1: 8 (thickness $1.0 \pm 0.2 \mu\text{m}$) presented a coulombic efficiency of approximately 81 %, chromatic contrast on the order of 48 % in $\lambda = 1065 \text{ nm}$ and coloration efficiency in the range of 180 C cm^{-2} with good stability up to 700 cycles of charging / discharging. Solutions of poly(DQT) and poly(TTF) its copolymers with DNBP (independently of the feed ratio) in N-methylpyrrolidone (NMP) are fluorescente. The copolymers of poly(DQT-co-DNBP) have emission bands at 555 and 585 nm when excited at 375 nm and copolymers of poly(TTF-co-DNBP) emit at 516 and 548 nm when excited at 450 nm. Therefore, these polymers are promising as materials having fluorescent and electrochromic properties and may be applied as an active layer for optoelectronic devices such as OLEDs and electrochromic devices.

Keywords: Copolymerization. Electrochromism. Fluorescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Estrutura química dos polímeros conjugados mais conhecidos.	27
Figura 2	- Mecanismo de polimerização eletroquímica do pirrol, onde ocorrem acoplamentos do tipo cátion-radical/ cátion-radical.	29
Figura 3	- Representação esquemática dos processos de dopagem e desdopagem (tipo-p e tipo-n) em polímeros condutores.	31
Figura 4	- Diagrama de energia eletrônico do polipirrol.	32
Figura 5	- Estrutura química do pólaron e bipólaron para o polipirrol.	33
Figura 6	- Visão geral de algumas aplicações dos polímeros condutores, os fenômenos que ocorrem e suas possíveis utilizações.	34
Figura 7	- Processo redox e mudança de coloração do polipirrol de acordo com o estado de oxidação. Na forma não-dopada (isolante) apresenta uma coloração amarelo-verde, ao sofrer oxidação reversível a forma condutora, apresenta coloração azul-cinza com inserção de contra-íons.	37
Figura 8	- Esquema mostrando como a cor atinge o olho.	41
Figura 9	- Ilustração do diagrama de cromaticidade.	43
Figura 10	- Esquema representativo de um dispositivo eletrocromico.	44
Figura 11	- Esquema representativo mostrando os dois tipos básicos de DEC: a) operando em modo transmissivo e b) operando em modo refletivo.	45
Figura 12	- Algumas transições possíveis em compostos orgânicos.	47
Figura 13	- Diagrama parcial de níveis de energia para um sistema fotoluminescente.	49
Figura 14	- Comportamento de uma junção <i>pn</i> .	52

Figura 15 -	Componentes básicos de um OLED.	53
Figura 16 -	Eletrônicos já produzidos e que estão sendo desenvolvidos a partir de OLEDs.	54
Figura 17 -	O eletrocromismo dos filmes poliméricos baseados na combinação de 2,2-bitiofeno e pireno: A) amarelo esverdeado, B) marrom areia, C) Chocolate e D) marrom escuro.	57
Figura 18 -	Estrutura química do a) DQT b) TTF.	59
Figura 19 -	Estrutura química do DNBP.	60
Figura 20 -	Esquema de montagem da cela eletroquímica para os experimentos de deposição e caracterização eletroquímica.	64
Figura 21 -	Estrutura do copolímero P(EPI-EO).	67
Figura 22 -	Representação do processo de montagem dos dispositivos eletrocromáticos.	68
Figura 23 -	Esquema ilustrando a copolimerização eletroquímica do DQT e DNBP.	72
Figura 24 -	Esquema ilustrando a copolimerização eletroquímica do TTF e DNBP.	72
Figura 25 -	Curvas de polarização anódica do a) DQT e b) DNBP sobre ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.	73
Figura 26 -	Curvas de polarização anódica do a) TTF e b) DNBP sobre ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.	74
Figura 27 -	VC de a) poli(DQT), b) 1:1 DQT e DNBP c) 1:3 DQT e DNBP, d) 1:5 DQT e DNBP, e) 1:8 DQT e DNBP e f) poli(DNBP) sobre ITO em solução de $CH_3CN/(C_4H_9)_4NBF_4$ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.	76
Figura 28 -	VC de a) poli(TTF), b) 1:1 TTF e DNBP c) 1:3 TTF e DNBP, d) 1:5 TTF e DNBP, e) 1:8 TTF e DNBP e f) poli(DNBP) sobre ITO em solução de $CH_3CN/(C_4H_9)_4NBF_4$ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.	79

- Figura 29** - Espectros de FTIR por reflectância difusa dos filmes de a) poli(DQT), b) poli(DQT-co-DNBP) na proporção 1:1, c) poli(DQT-co-DNBP) na proporção 1:3 d) poli(DQT-co-DNBP) na proporção 1:5, e) poli(DQT-co-DNBP) na proporção 1:8 e f) poli(DNBP) depositado sobre Pt. Detalhe: vista expandida da região de impressão digital. 82
- Figura 30** - Espectros de FTIR por reflectância difusa dos filmes de a) poli(TTF), b) poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:1, c) poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:3, d) poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:5, e) poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:8 e f) poli(DNBP) depositado sobre Pt. Detalhe: vista expandida da região de impressão digital. 84
- Figura 31** - Micrografias MEV dos filmes de a) poli(DQT), b) poli(DQT-co-DNBP) na proporção 1:5 e c) poli(DNBP). 86
- Figura 32** - Micrografias MEV dos filmes de a) poli(TTF), b) poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:1, c) poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:3, d) poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:5, e) poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:8 e f) poli(DNBP). 89
- Figura 33** - VC dos filmes de a) poli(DQT) (—) e dos filmes de poli(DQT-co-DNBP) nas proporções b) 1:1 (—), c) 1:3 (—), d) 1:5 (—), e) 1:8 (—) e f) poli(DNBP) (—), em solução de $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. 90
- Figura 34** - VC dos filmes de a) poli(TTF) (—) e dos filmes de poli(TTF-co-DNBP) nas proporções b) 1:1 (—), c) 1:3 (—), d) 1:5 (—), e) 1:8 (—) e f) poli(DNBP) (—), em solução de $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. 92
- Figura 35** - Caracterização espectroeletróquímica dos filmes de A) poli(DQT), poli(DQT-co-DNBP) eletrodepositados nas proporções: B) 1:1, C) 1:3, D) 1:5, E) 1:8 e F) poli(DNBP) sobre ITO em solução de $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), mostrando a absorção em 95

função do potencial aplicado de 0,0 para 0,45 V em intervalos de 0,05 V.

- Figura 36** - Espectro de absorção exemplificando como é realizado o λ_c no espectro para calcular o E_g . 98
- Figura 37** - Diagrama CIE 1931 para a) poli(DQT), para os filmes de copolímeros de poli(DQT-co-DNBP) nas proporções: b) 1:1, c) 1:3, d) 1:5, e) 1:8 e f) poli(DNBP). 100
- Figura 38** - Luminância (%Y) vs. potencial aplicado para o poli(DQT) (●), para os filmes de poli(DQT-co-DNBP) nas proporções 1:1 (■), 1:3 (▲), 1:5 (★), 1:8 (✱) e para o poli(DNBP) (●). 103
- Figura 39** - Caracterização espectroeletróquímica dos filmes de A) poli(TTF), poli(TTF-co-DNBP) eletrodepositados nas proporções: B) 1:1, C) 1:3, D) 1:5, E) 1:8 e F) poli(DNBP) sobre ITO em solução de $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), mostrando a absorção em função do potencial aplicado de 0,0 para 0,5 V em intervalos de 0,05 V. 107
- Figura 40** - Diagrama CIE 1913 para a) poli(TTF), para os filmes de copolímeros de poli(TTF-co-DNBP) nas proporções: b) 1:1, c) 1:3, d) 1:5, e) 1:8 e f) poli(DNBP). 109
- Figura 41** - Luminância (%Y) vs. potencial aplicado para o poli(TTF) (●), para os filmes de poli(DQT-co-DNBP) nas proporções 1:1 (■), 1:3 (▲), 1:5 (★), 1:8 (✱) e para o poli(DNBP) (●). 112
- Figura 42** - Variação de transmitância em $\lambda = 460 \text{ nm}$ (—) e 640 nm (-----), e cronoamperometrias com $E_1 = 0,0 \text{ V}$ e $E_2 = 0,45 \text{ V}$, para o filme de poli(DQT-co-DNBP) com proporção 1:1 (mol/mol) no a) 1º ciclo e b) 700º ciclo. 115
- Figura 43** - Variação de transmitância em $\lambda = 440 \text{ nm}$ (—) e 660 nm (-----), e cronoamperometrias com $E_1 = 0,0 \text{ V}$ e $E_2 = 0,45 \text{ V}$, para o filme de 116

poli(DQT-co-DNBP) com proporção 1:3 (mol/mol) no a) 1º ciclo e b) 700º ciclo.

- Figura 44** - Variação de transmitância em $\lambda = 440$ nm (—) e 660 nm (-----), e cronoamperometrias com $E1 = 0,0$ V e $E2 = 0,45$ V, para o filme de poli(DQT-co-DNBP) com proporção 1:5 (mol/mol) no a) 1º ciclo e b) 700º ciclo. 117
- Figura 45** - Variação de transmitância em $\lambda = 470$ nm (—) e 700 nm (-----), e cronoamperometrias com $E1 = 0,0$ V e $E2 = 0,45$ V, para o filme de poli(DQT-co-DNBP) com proporção 1:8 (mol/mol) no a) 1º ciclo e b) 700º ciclo. 118
- Figura 46** - Cargas anódica e catódica em função do número de ciclos. Q_{red} (--O--) e Q_{oxi} (--■--) para os filmes de poli(DQT-co-DNBP) na proporções: A) 1:1, B) 1:3, C) 1:5 e D) 1:8. 1 ciclo corresponde a um salto de potencial. 121
- Figura 47** - Variação de transmitância em $\lambda = 440$ nm (—) e 1060 nm (-----), e cronoamperometrias com $E1 = 0,0$ V e $E2 = 0,5$ V, para o filme de poli(TTF-co-DNBP) com proporção 1:1 (mol/mol) no a) 1º ciclo e b) 700º ciclo. 125
- Figura 48** - Variação de transmitância em $\lambda = 460$ nm (—) e 1060 nm (-----), e cronoamperometrias com $E1 = 0,0$ V e $E2 = 0,5$ V, para o filme de poli(TTF-co-DNBP) com proporção 1:1 (mol/mol) no a) 1º ciclo e b) 700º ciclo. 126
- Figura 49** - Variação de transmitância em $\lambda = 460$ nm (—) e 1060 nm (-----), e cronoamperometrias com $E1 = 0,0$ V e $E2 = 0,5$ V, para o filme de poli(TTF-co-DNBP) com proporção 1:1 (mol/mol) no a) 1º ciclo e b) 700º ciclo. 127
- Figura 50** - Variação de transmitância em $\lambda = 460$ nm (—) e 1060 nm (-----), e cronoamperometrias com $E1 = 0,0$ V e $E2 = 0,5$ V, para o filme de poli(TTF-co-DNBP) com proporção 1:1 (mol/mol) no a) 1º ciclo e b) 128

700º ciclo.

- Figura 51** - Cargas anódica e catódica em função do número de ciclos. Q_{red} (—○—) e Q_{oxi} (—■—) para os filmes de poli(TTF-co-DNBP) na proporções: A) 1:1, B) 1:3, C) 1:5 e D) 1:8. 1 ciclo corresponde a um salto de potencial. 131
- Figura 52** - Espectros de emissão do DQT (—), poli(DQT) (—), poli(DQT-co-DNBP) na proporção 1:1 (—) e poli(DQT-co-DNBP) na proporção 1:5 (—) em solução de NMP (excitação em 375 nm). Detalhe: Fotoluminescência de a) DQT, b) poli(DQT) e poli(DQT-co-DNBP) nas proporções c) 1:1 e d) 1:5 em solução de NMP, quando expostos a luz UV. 136
- Figura 53** - Fotoluminescência do filme de poli(TTF) sob luz UV. 137
- Figura 54** - Espectros de emissão do TTF (—), poli(TTF) (—), poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:1 (—) e poli(DQT-co-DNBP) na proporção 1:5 (—) em solução de NMP (excitação em 450 nm). Detalhe: Fotoluminescência de a) TTF, b) poli(TTF) e poli(TTF-co-DNBP) nas proporções c) 1:1 e d) 1:5 em solução de NMP, quando expostos a luz UV. 138
- Figura 55** - Cronoamperogramas dos filmes de a) poli(TTF-co-DNBP) e b) PEDOT:PSS usados no cálculo das cargas Q_{oxi} e Q_{red} para construção de um dos DEC. 140
- Figura 56** - Espectros de absorção do DEC D1 registrados simultaneamente ao salto de potencial. 141
- Figura 57** - Cores do DEC D1 no estado reduzido e oxidado. 142
- Figura 58** - Diagrama CIE e as coordenadas de cor para o DEC D1. 143

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Características necessárias para um dispositivo eletrocromático ser aplicado em *displays*, espelhos retrovisores e janelas eletrocromáticas. 46
- Tabela 2** - Concentrações dos monômeros de DQT e DNBP para as diferentes proporções utilizadas. 65
- Tabela 3** - Concentrações dos monômeros de TTF e DNBP para as diferentes proporções utilizadas. 65
- Tabela 4** - Potenciais de oxidação, cargas de deposição e espessuras dos filmes formados a partir da mistura de DQT e DNBP em diferentes proporções. 78
- Tabela 5** - Potenciais de oxidação, cargas de deposição e espessuras dos filmes formados a partir da mistura de TTF e DNBP em diferentes proporções. 80
- Tabela 6** - Valores de E_{pa} e E_{pc} dos filmes de poli(DQT), poli(DQT-co-DNBP) nas proporções 1:1, 1:3, 1:5, 1:8 e do poli(DNBP), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. 91
- Tabela 7** - Valores de E_{pa} e E_{pc} dos filmes de poli(TTF), poli(TTF-co-DNBP) nas proporções 1:1, 1:3, 1:5, 1:8 e do poli(DNBP), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. 93
- Tabela 8** - Propriedades ópticas e as cores dos filmes de poli(DQT), poli(DQT-co-DNBP) nas proporções 1:1, 1:3, 1:5, 1:8 e do poli(DNBP). 99
- Tabela 9** - Propriedades colorimétricas dos filmes de poli(DQT), poli(DQT-co-DNBP) nas proporções 1:1, 1:3, 1:5, 1:8 e do poli(DNBP). 104

Tabela 10	- Propriedades ópticas e cores dos filmes de poli(TTF), poli(TTF-co-DNBP) nas proporções 1:1, 1:3, 1:5, 1:8 e do poli(DNBP).	108
Tabela 11	- Propriedades colorimétricas dos filmes de poli(TTF), poli(TTF-co-DNBP) nas proporções 1:1, 1:3, 1:5, 1:8 e do poli(DNBP).	113
Tabela 12	- Contraste cromático no comprimento de onda 440 – 470 nm dos filmes de poli(DQT-co-DNBP) nas proporções 1:1, 1:3, 1:5 e 1:8.	119
Tabela 13	- Contraste cromático no comprimento de onda 640 – 700 nm dos filmes de poli(DQT-co-DNBP) nas proporções 1:1, 1:3, 1:5 e 1:8.	119
Tabela 14	- Eficiência coulômbica em função do número de ciclos dos filmes de poli(DQT-co-DNBP) na proporções 1:1, 1:3, 1:5 e 1:8.	122
Tabela 15	- Tempo de resposta eletrocromica dos filmes de poli(DQT-co-DNBP) na proporções 1:1, 1:3, 1:5 e 1:8.	123
Tabela 16	- Eficiência eletrocromica dos filmes de poli(DQT-co-DNBP) na proporções 1:1, 1:3, 1:5 e 1:8.	124
Tabela 17	- Contraste cromático nos comprimentos de onda 440 – 460 nm dos filmes de poli(TTF-co-DNBP) nas proporções 1:1, 1:3, 1:5 e 1:8.	129
Tabela 18	- Contraste cromático nos comprimentos de onda 1060 nm dos filmes de poli(TTF-co-DNBP) nas proporções 1:1, 1:3, 1:5 e 1:8.	129
Tabela 19	- Eficiência coulômbica em função do número de ciclos dos filmes de poli(TTF-co-DNBP) na proporções 1:1, 1:3, 1:5 e 1:8.	132
Tabela 20	- Tempo de resposta eletrocromica dos filmes de poli(TTF-co-DNBP) na proporções 1:1, 1:3, 1:5 e 1:8.	133

Tabela 21	- Eficiência eletrocromica dos filmes de poli(TTF-co-DNBP) na proporções 1:1, 1:3, 1:5 e 1:8.	134
Tabela 22	- Cargas de oxidação e redução (Qoxi e Qred) dos filmes usados na montagem dos dispositivos eletrocromicos.	140
Tabela 23	- Propriedades colorimétricas do DEC D1.	143
Tabela 24	- Parâmetros eletrocromicos para DEC C1.	144

LISTA DE ABREVIATURAS

CIE	<i>International Commission on Illumination</i>
DEC	Dispositivo eletrocromico
DNBP	(R)-(-)-3-(1-pirrolil)propil-N-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicinato
DQT	3,3''-Diexil-2,2':5',2'':5'',2'''-quatertiofeno
E	Potencial
E_{onset}	Potencial inicial de oxidaçã
EC	Eficiência coulombica
EDOT	3,4 etilenodióxitiofeno
E_g	<i>gap</i> de energia
E_g^{op}	<i>gap</i> de energia óptico
E_g^{el}	<i>gap</i> de energia eletroquímico
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
HOMO	Orbital molecular de maior energia ocupado (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
ITO	Óxido de índio dopado com estanho
OLED	Diodo emissor de luz orgânico (<i>Organic Light Emitting Diode</i>)
LUMO	Orbital molecular de menor energia desocupado (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

MFA	Microscopia de Força Atômica
NMP	N-metilpirrolidina
PEDOT	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
P(EPI-EO)	Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)
Pt	Platina
Q	Carga elétrica
Qdep	Carga de deposição
Qoxi	Cargas de oxidação
Qred	Cargas de redução
THF	Tetrahidrofurano
TTF	2,2':5',2"-tertiofeno
UV	Ultravioleta
V	Volts
VC	Voltametria cíclica

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Ampères
cm	Centímetros
eV	Eletrovolts
g	Gramas
h	Constante de Planck
J	Densidade de corrente
M	Metro
mA	Miliampères
mC	Milicoulomb
mL	Mililitro
mV	Milivolts
η	Eficiência electrocrômica
S	Segundos
T	Tempo
τ	Tempo de resposta electrocrômica
V	Volts
μL	Microlitros
μm	Micrometros
$\Delta\%T$	Contraste cromático
λ	Comprimento de onda

λ_c	Comprimento de onda de corte
$\lambda_{m\acute{a}x}$	Comprimento de onda de máxima absorção
v	Velocidade de varredura de potencial

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	24
1.1 Polímeros Condutores	26
1.2 Eletrocromismo	35
1.2.1 Dispositivos eletrocromicos	43
1.3 Fluorescência	46
1.3.1 Diodos Emissores de Luz Orgânicos	50
1.4 Materiais Eletrocromicos e Fluorescentes	55
1.4.1 Preparação de copolímeros	55
2 OBJETIVOS	61
2.1 Gerais	61
2.2 Específicos	61
3 EXPERIMENTAL	62
3.1 Materiais e reagentes	62
3.1.1 Instrumentos	62
3.1.2 Reagentes	62
3.2 Preparações auxiliares	63
3.2.1 Tratamento dos eletrodos ITO com Extran®	63
3.2.2 Limpeza dos eletrodos de referência e contra-eletrodo	63
3.3 Montagem da cela eletroquímica	64
3.4 Preparação dos copolímeros	64
3.5 Deposição dos filmes de PEDOT:PSS condutor por <i>spray</i>	66
3.6 Preparação do eletrólito polimérico	66
3.7 Montagem dos dispositivos eletrocromicos	67

3.8 Caracterização dos filmes obtidos	68
3.8.1 Caracterização por FTIR (reflectância difusa)	68
3.8.2 Caracterização por Microscopia de Eletrônica de Varredura	68
3.8.3 Caracterização Eletroquímica	69
3.8.4 Caracterização Espectroeletroquímica	69
3.8.5 Coordenadas de cor	70
3.8.6 Caracterização por Fluorescência	71
3.9 Caracterização dos Dispositivos Eletrocromicos	71
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	72
4.1 Preparação dos copolímeros	72
4.2 Caracterização dos filmes obtidos	81
4.2.1 Caracterização por FTIR (reflectância difusa)	81
4.2.2 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura	85
4.2.3 Caracterização Eletroquímica	90
4.2.4 Caracterização Espectroeletroquímica	94
4.3 Propriedades Eletrocromicas	113
4.4 Propriedades Fotoluminescentes	135
4.5 Dispositivos Eletrocromicos	139
4.5.1 Montagem dos Dispositivos Eletrocromicos	139
4.5.2 Caracterização dos Dispositivos Eletrocromicos	141
5 CONCLUSÕES	146
REFERÊNCIAS	148

1 INTRODUÇÃO

As exigências do mercado mundial na área de energia são crescentes em relação à busca de novas tecnologias e materiais que aliem baixo custo, boa eficiência e reduzam o impacto ambiental. O interesse por pesquisas relacionadas ao aproveitamento de energia elétrica tem se intensificado nos últimos anos e muitos esforços tem sido direcionados na busca de materiais e tecnologias capazes de promover o aproveitamento desta energia. Neste cenário, uma ampla classe de materiais opticamente ativos vem despertando grande interesse de pesquisa, especialmente aqueles com absorção, transmissão e reflexão controláveis, devido às suas potenciais aplicações. Estes materiais são chamados materiais cromógenos e são conhecidos pela sua capacidade de modificar suas propriedades ópticas em resposta a uma variação nas condições do meio. Um material electrocrômico é aquele que muda de coloração reversivelmente diante de uma reação eletroquímica e este fenômeno é chamado electrocromismo (efeito cromógeno). Entre os materiais electrocrômicos mais estudados, destacam-se os óxidos de metais de transição (WO_3), o azul da Prússia (hexacianoferrato (II) de ferro (III)), os derivados de viologênio (sais de bipyridina) e os polímeros conjugados.

Os polímeros conjugados electrocrômicos são de grande interesse devido a sua eficiência de coloração, tempos de resposta rápida, excelente processabilidade e baixo custo. Para polímeros conjugados, o electrocromismo está relacionado aos processos de dopagem e desdopagem do polímero, que modifica a sua estrutura eletrônica, gerando novos estados eletrônicos no gap de energia, com consequente mudança de coloração. Sendo assim, há uma grande motivação, tanto a nível acadêmico como industrial, direcionada à tecnologia de dispositivos electrocrômicos e diodos emissores de luz no intuito de aumentar a eficiência do uso e/ou consumo de energia elétrica.

O avanço na tecnologia de mostradores digitais ou displays, que apresentam espessuras cada vez menores, aplicados a monitores de TV, celulares, computadores e outros, é de fundamental importância para o aprimoramento de seus componentes. Este desenvolvimento proporciona diminuição dos custos de

processamento de fabricação dos dispositivos, além de melhor desempenho e maior durabilidade, com redução do consumo de energia elétrica do produto final.

Os dispositivos eletrocromicos apresentam coloração variável conforme a aplicação de potencial elétrico. Uma das aplicações mais interessantes desta tecnologia, se encontra nas janelas “inteligentes” que podem ser utilizadas em edifícios, carros, barcos e aviões, controlando o fluxo de luz e calor. Neste caso, dispositivos construídos a partir de materiais com capacidade de regular a luminosidade e o calor em ambientes fechados, contribuem para que o consumo de energia elétrica também seja diminuído, tendo em vista uma necessidade menor de uso de lâmpadas para iluminação e de aparelhos de condicionamento de ar para manter o ambiente a uma temperatura agradável.

Os diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) são dispositivos que apresentam luminescência variável de acordo com a aplicação de potencial. Inversamente ao modo de operação das células fotovoltaicas, utilizadas para a produção de corrente fotoinduzida, os OLEDs são células eletroquímicas que emitem luz a partir da aplicação de um potencial elétrico e são atualmente a tecnologia mais avançada para a fabricação de telas para computadores, telefones celulares, TVs, entre outros.

Sendo assim, a busca por materiais capazes de atuar na construção de dispositivos eletrocromicos, diodos emissores de luz e ainda como reguladores da luminosidade e do aquecimento interno de ambientes é de fundamental interesse para aplicação em novas tecnologias na área de optoeletrônica. Dentre esses materiais destacam-se os polímeros conjugados pelas suas propriedades, como eficiência de coloração, tempos de resposta rápido, excelente processabilidade e baixo custo, quando comparados aos materiais inorgânicos de uso convencional.

1.1 Polímeros Condutores

A ideia de que todos os polímeros eram potencialmente isolantes começou a mudar em 1974 no Instituto Tecnológico de Tóquio, quando acidentalmente um aluno do químico japonês, professor Hideki Shirakawa na tentativa de sintetizar o poli(acetileno) obteve um lustroso filme prateado que parecia uma folha de alumínio. Revendo a metodologia aplicada, o estudante percebeu que havia utilizado uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que a necessária (CHIANG et al., 1977; SHIRAKAWA et al., 1977).

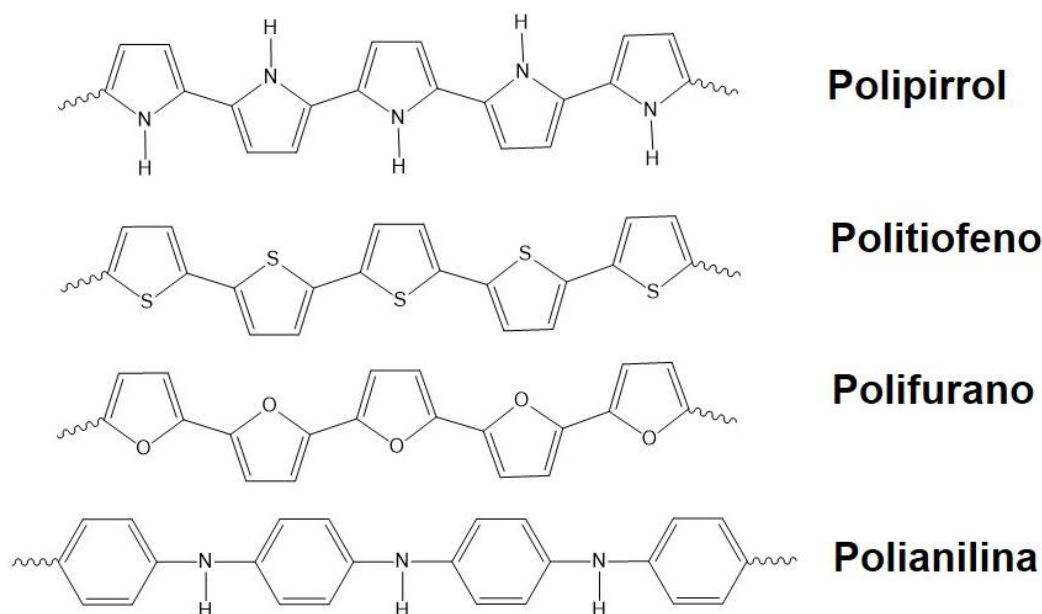
Em 1975, os pesquisadores e professores Alan Heeger e Alan MacDiarmid colaboraram com estudos sobre as propriedades metálicas do poli(sulfonitrilo), (SN)_x, polímero que resultou em um supercondutor a temperaturas extremamente baixas ($T = 0,26$ K). Devido a experiência obtida com os estudos de materiais obtidos a partir do (SN)_x, MacDiarmid e Shirakawa reuniram-se em Tóquio e decidiram retomar e redefinir a polimerização do poliacetileno (GREENE et al., 1975; SHIROTA, 2000; MITSCHKE e BAUERLE, 2000).

Finalmente, em 1977 na Universidade da Pensilvânia, os professores Shirakawa, MacDiarmid e Heeger oxidaram os filmes de poliacetileno com vapores de I₂, Br₂ e Cl₂ (MARDER et al., 1994). Como consequência desta oxidação, os filmes que eram inicialmente prateados tornaram-se dourados, ou seja, passaram de isolantes para n- ou p- dopados apresentando assim alta condutividade, que neste caso foi de 30 S cm^{-1} para o poliacetileno dopado com iodo, maior condutividade encontrada para os polímeros conhecidos na época. Os pesquisadores continuaram a estudar diversas propriedades desse “novo polímero” e graças a esta nova e importante descoberta foram laureados com o prêmio Nobel de Química em 2000, dando início a uma nova classe de materiais, ou seja, a classe dos polímeros condutores (LU et al., 2011).

Os polímeros condutores são geralmente chamados de “metais sintéticos” por possuírem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de metais e semicondutores e por isso são comumente chamados de “polímeros conjugados”, pois são formados por cadeias contendo duplas ligações C=C conjugadas, sendo esta estrutura química, basicamente, o que diferencia os polímeros convencionais

dos polímeros condutores (FERRARIS et al., 1973). As cadeias são denominadas conjugadas porque apresentam uma sequência de ligações simples e duplas alternadas, resultando em elétrons desemparelhados e deslocalizados ao longo da cadeia polimérica (AKCELRUD, 2003). Na estrutura dos polímeros conjugados, também podem ser incorporados heteroátomos, tais como átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre. Isto pode ocorrer dentro ou fora dos seus sistemas conjugados, como polipirrol, politiofeno, polianilina, polifurano, polivinilpirrolidona e seus derivados (RONCALI, 1997). As estruturas de alguns dos polímeros conjugados são mostrados na **Figura 1**.

Figura 1 - Estrutura química dos polímeros conjugados mais conhecidos.



Fonte: Autora, 2016 - Adaptação de CARROLL e ROTH, 2004.

A conjugação na cadeia é um requisito básico para que um polímero se torne um condutor elétrico, entretanto, essa condição não é suficiente, pois a dupla ligação deve sofrer uma perturbação, tanto por meio da remoção de seus elétrons (oxidação) como por meio da inserção de elétrons (redução). Desta forma, esses materiais passam de isolantes a condutores através de um processo de oxirredução, também chamado de “dopagem”, cuja denominação se dá por

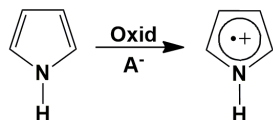
analogia à inserção de elétrons ou formação de vacâncias nos semicondutores inorgânicos (FERRARIS et al., 1973).

Os polímeros conjugados podem ser sintetizados por diversos métodos de polimerização, entre estes podem ser citados a polimerização química oxidativa e polimerização eletroquímica (RONCALI, 1997; XU et al., 2011). A polimerização química oxidativa é preferida quando se deseja obter o polímero na forma de pó e em grandes quantidades, geralmente utiliza-se cloreto férrico (FeCl_3) ou persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) como agente de oxidação (NIEMI et al., 1992; ARMES e MILLER, 1988). Já os polímeros sintetizados via polimerização eletroquímica são obtidos a partir da oxidação anódica do monômero, em condições controladas (WALTMAN e BARGON, 1985). O método eletroquímico oferece algumas vantagens em relação a polimerização química oxidativa, como pequena quantidade de monômero (normalmente cerca de 10-50 mg de material), não utilização de catalisadores e obtenção de um filme polimérico uniforme depositado sobre um eletrodo metálico ou semicondutor, permitindo assim análises posteriores por técnicas eletroquímicas e espectroscópicas (CAMURLU, 2014; SARANYA et al., 2015).

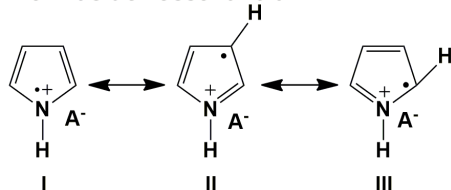
O primeiro polímero condutor obtido eletroquimicamente foi o polipirrol em 1979. Desde então, outros polímeros como politiofeno, polianilina, polifurano e seus derivados têm sido obtidos eletroquimicamente. Existe ainda controvérsias sobre o mecanismo de polimerização desses materiais, devido à complexidade do processo de formação do filme e a falta de abordagens eficazes que investiguem a cinética da reação. No entanto, a polimerização de heterocíclicos de cinco membros pode envolver acoplamento cátion-radical/cátion-radical ou reações de um cátion-radical com um monômero neutro (CAMURLU, 2014; YAVUZ et al., 2010). O mecanismo de eletropolimerização para o polipirrol foi descrito por Diaz et al., 1983 (**Figura 2**) e apoiado posteriormente pelos estudos teóricos de Waltman e Bargon, 1984, sendo este o mecanismo mais frequentemente referido na literatura.

Figura 2 - Mecanismo de polimerização eletroquímica do pirrol, onde ocorrem acoplamentos do tipo cátion-radical/ cátion-radical.

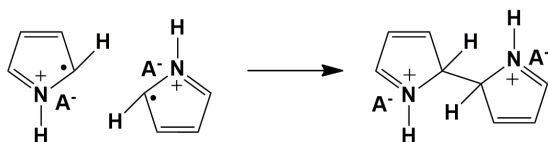
Etapa 1. Oxidação do monômero



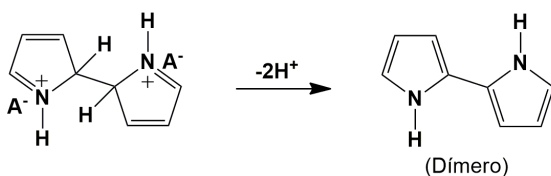
Formas de ressonância



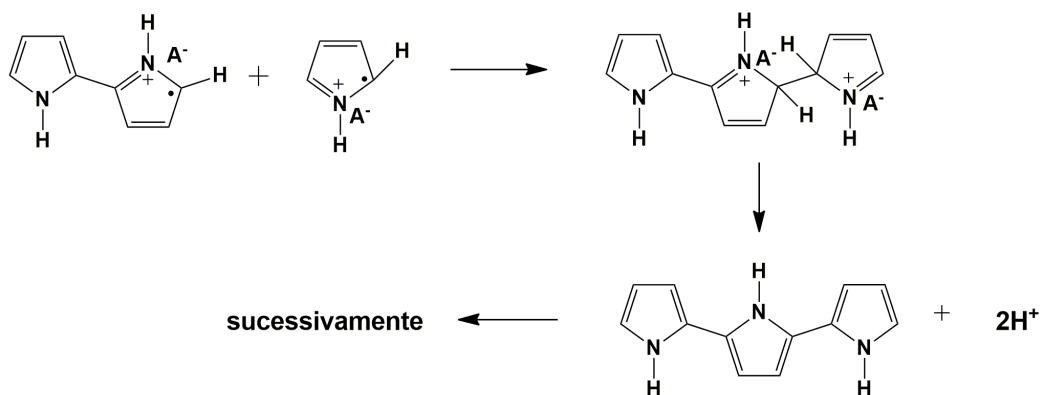
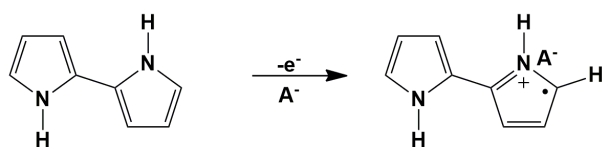
Etapa 2. Acoplamento radical - radical



Etapa 3. Desprotonação / Re-aromatização



Etapa 4. Propagação da cadeia



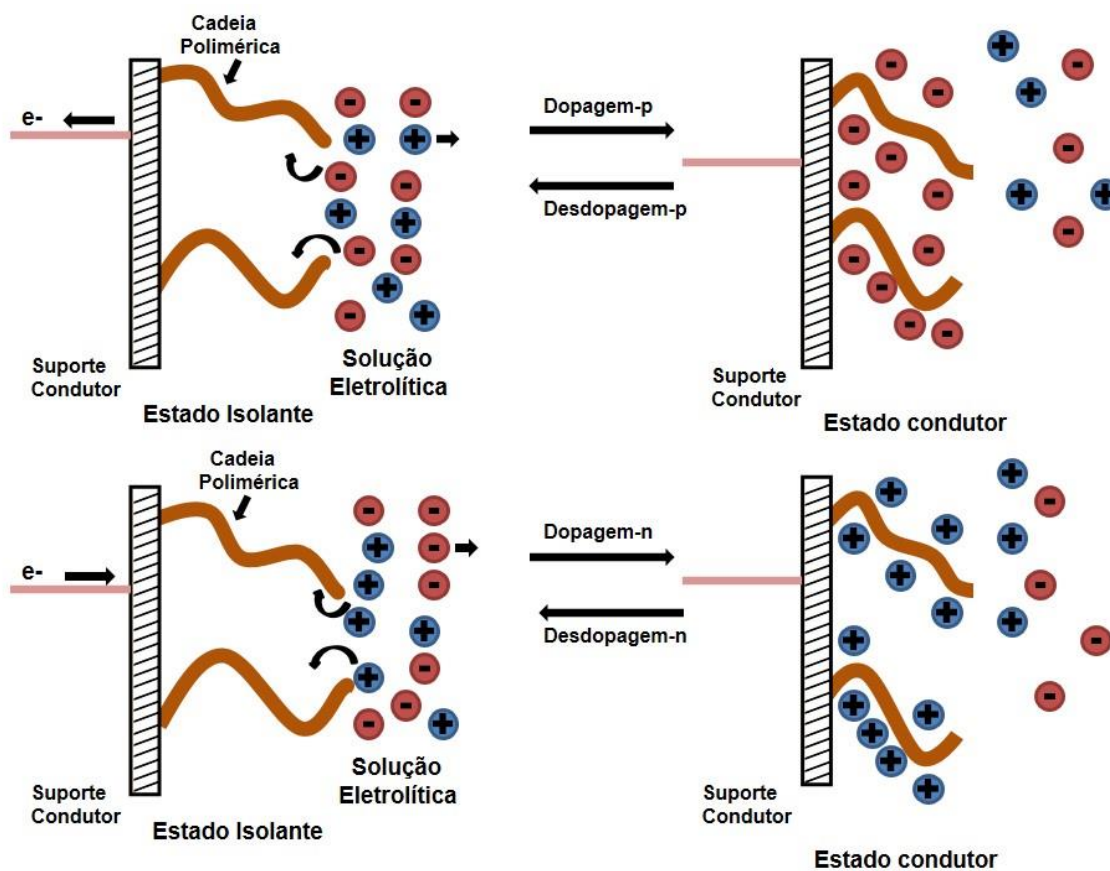
Fonte: Autora, 2016 - Adaptação de Diaz et al., 1983.

Nota: A^- = contra-íon.

A primeira etapa da reação é a determinante do processo, onde ocorre a oxidação do monômero a um cátion radical pela aplicação de um potencial anódico. Em seguida ocorre acoplamento α - α' entre dois radicais, formando assim um dímero. Depois da perda de dois prótons e re-aromatização, o dímero forma o dímero di-cátion di-hidro, tal dímero (e sucessivos oligômeros) é mais fácil oxidar que o monômero e então este forma um dímero radical que reagirá com outro cátion radical através de um acoplamento α - α' . A reação dá continuidade com o dímero cátion radical sofrendo mais reações acopladas, perda de prótons e re-aromatização (CAMURLU, 2014; RONCALI, 1992; COSNIER e KARYAKIN, 2010).

Tipicamente, um elétron é removido da cadeia polimérica a cada três ou quatro unidades de monômero, o que resulta na condutividade elétrica intrínseca e proporciona uma dopagem do tipo-p. No estado oxidado, o polímero tem suas cargas equilibradas com ânions, que também são denominados como “dopantes” que são incorporados no filme polimérico para manter a neutralidade elétrica do sistema (CAMURLU, 2014). Existem dois tipos de dopagem: a do tipo-p onde ocorre a oxidação da cadeia polimérica acompanhada da inserção de ânions dopantes para contrabalancear a carga, e a dopagem do tipo-n onde a cadeia polimérica é reduzida e cátions dopantes entram em sua estrutura (RIOS, 2007) **(Figura 3)**.

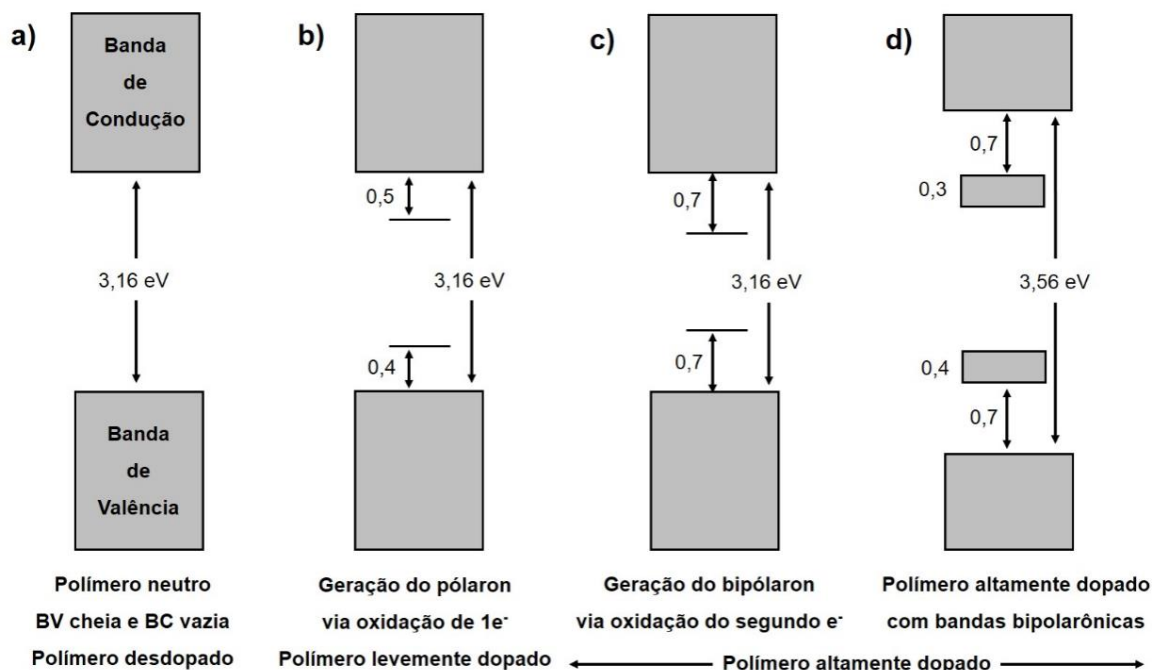
Figura 3 - Representação esquemática dos processos de dopagem e desdopagem (tipo-p e tipo-n) em polímeros condutores.



Fonte: Autora, 2016 - Adaptação de RIOS et al., 2007.

As propriedades elétricas e espectroscópicas dos polímeros conjugados em função dos níveis de dopagem foram primeiramente investigadas teoricamente e experimentalmente para a oxidação do polipirrol, e atualmente é tomado como exemplo ilustrativo extensível aos demais polímeros conjugados (DIAZ et al., 1983; CAMURLU, 2014). A partir do modelo de bandas desenvolvido por Brédas et al. em 1982, pode-se explicar o processo de dopagem nos polímeros conjugados. A **Figura 4** mostra os diagramas de energia para o polipirrol.

Figura 4 - Diagrama de energia eletrônico do polipirrol.



Fonte: Autora, 2016 - Adaptação de CAMURLU, 2014.

A **Figura 4a** apresenta o diagrama de energia do polipirrol na forma neutra. Após a oxidação, a remoção de um elétron da cadeia polimérica forma um cátion radical acompanhado por uma relaxação estrutural local da forma aromática para a quinóide, envolvendo cerca de quatro anéis de pirrol, aliado ao surgimento de dois níveis eletrônicos localizados no gap de energia (E_g) com *spin* resultante de $\frac{1}{2}$ denominado de pólaron, conforme mostrado na **Figura 4b** (BREDAS e STREET, 1985; RONCALI, 1997).

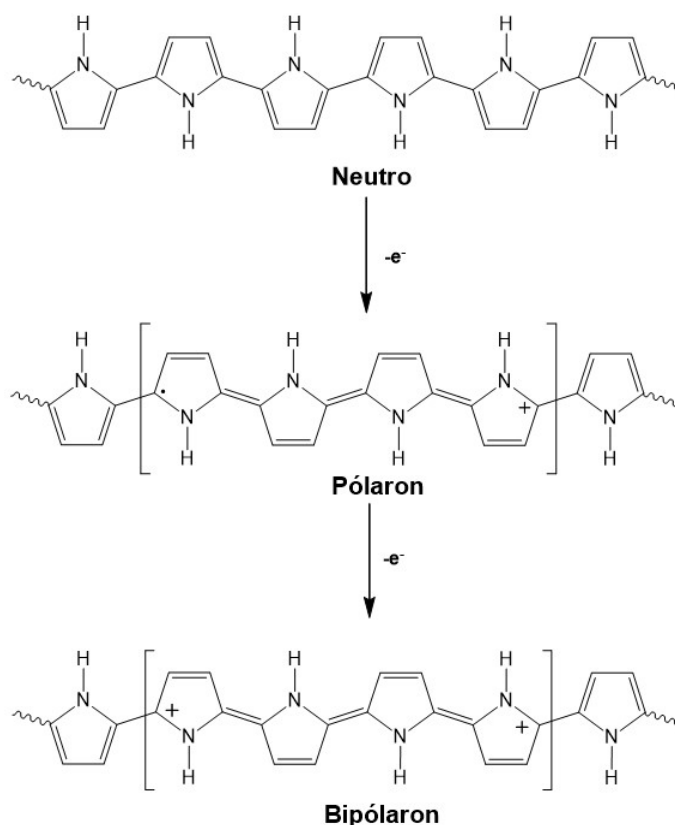
De acordo a **Figura 4c**, a perda de um segundo elétron da cadeia do polipirrol resulta em espécies dicatiônicas no mesmo sítio de relaxação estrutural formado na geração do pólaron, e o diagrama energético resultante passa a apresentar dois níveis de transição energética no gap sem spin, chamados de bipólarons, estudos apontam como sendo energeticamente mais favoráveis do que a formação de dois pólarons independentes, apesar das repulsões coulômbicas entre as cargas de sinais iguais. Altas concentrações de dopantes levam a formação de duas bandas bipolarônicas mais largas no gap, devido a sobreposição entre os estados energéticos bipolarônicos, acarretando no aumento da condutividade promovida por

essas bandas desprovidas de elétrons desemparelhados (BREDAS e STREET, 1985; BEVERINA et al., 2014; KANATZIDIS, 1990; PRON e RONNOU, 2002; BARISCI et al., 2002).

O surgimento dos sub níveis energéticos no gap de energia dos polímeros submetidos ao processo de dopagem, mais comumente dopagem p, influenciam diretamente em suas propriedades espectroscópicas, uma vez que, resultam em mudanças acentuadas em seus espectros de absorção na região visível do espectro eletromagnético apresentando cores dependentes da E_g da estrutura. (BREDAS e STREET, 1985; PATIL et al., 1988; BEVERINA et al., 2014).

Tanto a formação de pólarons como bipólarons é descrita semelhantemente a uma estrutura quinóide, em que as ligações simples assumem caráter de ligações duplas (**Figura 5**) (BEVERINA et al., 2014).

Figura 5 - Estrutura química do pólaron e bipólaron para o polipirrol.



Fonte: Autora, 2016 - Adaptação de CAMURLU, 2014.

Os polímeros conjugados não apresentam apenas propriedades de condução, mas também são de grande interesse devido as suas propriedades ópticas, magnéticas e mecânicas (JANÁKY e RAJESHWAR, 2015). Esta nova classe de materiais combinam as propriedades eletrônicas e ópticas dos semicondutores com as propriedades físicas e mecânicas dos polímeros convencionais e por isso são promissores em diversas aplicações tecnológicas como em baterias, capacitores, células fotovoltaicas, transistores, músculos artificiais, materiais para camuflagem e especialmente na área de dispositivos eletrônicos (YIGIT et al., 2014). Tais polímeros ainda podem ser usados no campo da eletrônica óptica, em dispositivos eletrocromicos, em diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) e displays ópticos (SOMBOONSUB et al., 2010) (**FIGURA 6**).

Figura 6 - Visão geral de algumas aplicações dos polímeros condutores, os fenômenos que ocorrem e suas possíveis utilizações.

APLICAÇÃO	FENÔMENO	UTILIZAÇÃO
Eletrodos	Transferência de carga	Baterias recarregáveis, sensores e capacitores
Dispositivos eletrocromicos	Varição de cor com aplicação de potencial	Janelas inteligentes, espelhos retrovisores e <i>displays</i>
Músculos artificiais	Deformação mecânica de um filme pela aplicação de potencial	Transdutor mecânico para robótica
OLEDs	Emissão de luz	Monitores e mostradores
Protetor antiestático	Eliminação de carga estática	Microeletrônica
Anticorrosivos	Proteção contra corrosão	Tintas
Células solares	Transformação de energia luminosa em energia elétrica	Fonte alternativa de energia
Blindagem eletromagnética	Absorção de radiação (diminui interferências nos equipamentos)	Marinha, aeronáutica e telecomunicações

Fonte: Autora, 2016 - Adaptação de SCHULTZE e KARABULUT, 2005.

Este trabalho tem como foco a utilização de polímeros conjugados com propriedades eletrocromicas e fluorescentes para aplicação em dispositivos eletrocromicos e diodos emissores de luz orgânicos.

1.2 Eletrocromismo

A propriedade de alteração na cor de um material é chamada de cromismo, e recebe um nome específico de acordo com a origem do estímulo físico que ocasiona esse efeito, tal como fotocromismo (quando expostos à luz visível ou ultravioleta), termocromismo (quando sofrem uma variação de temperatura), barocromismo (pela variação da pressão) ou eletrocromismo (através de algum estímulo elétrico). Um material eletrocromico é aquele em que uma mudança de cor reversível ocorre após a redução (ganho de elétrons) ou oxidação (perda de elétrons), na passagem de corrente elétrica após a aplicação de um potencial elétrico adequado (GUNBAS e TOPPARE, 2012; LEVENTIS, 2002; MORTIMER e ROWLEY, 2003). 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 (QUINTANILHA et al., 2014).

A mudança de coloração nos materiais eletrocromicos pode ocorrer entre um estado transparente para colorido, ou entre dois estados coloridos ou entre vários estados coloridos (multieletrocromico). Dependendo do tipo de coloração, estes materiais podem ser classificados como coloridos anodicamente (coloração por oxidação) ou coloridos catódicamente (coloração após redução) (CAMURLU, 2014).

A partir da primeira descoberta deste fenômeno (DICKENS et al., 1973), muitos pesquisadores têm dado grande atenção a esta classe de materiais que pode ser subdividida entre os sistemas de azul da Prússia, indicadores ácido-base, viologêneos, óxidos de metais de transição, complexos de coordenação de lantanídeo e polímeros conjugados (MORTIMER, 1999; RIOS et al., 2010).

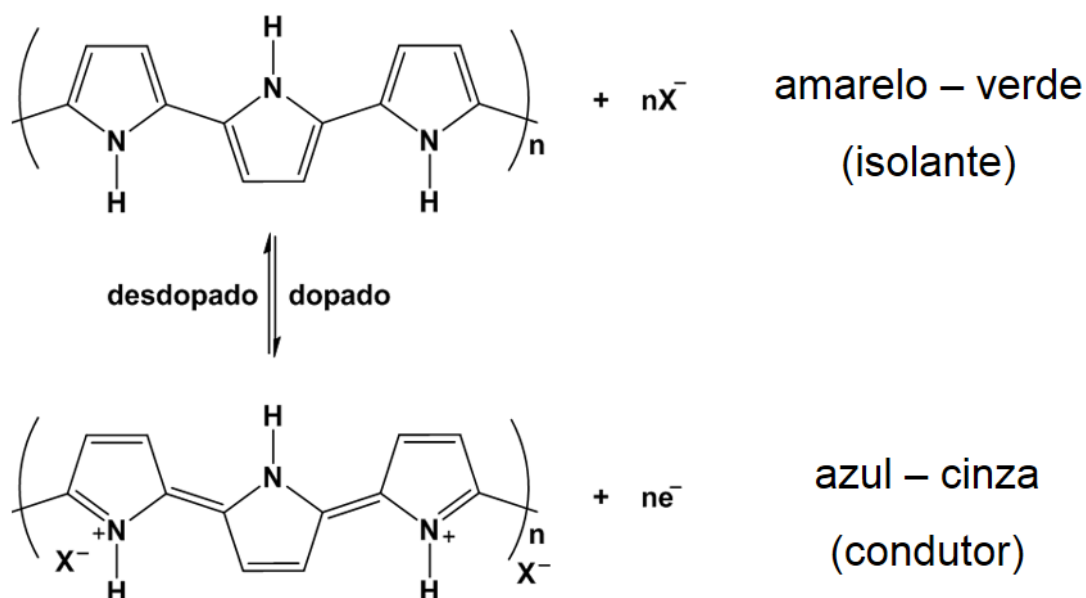
As tecnologias desenvolvidas para o entretenimento visual têm grande impacto na sociedade e vêm recebendo enormes investimentos. A produção

industrial de materiais eletrocromicos é crescente, visando à aplicação nos diferentes tipos de dispositivos optoeletrônicos (QUINTANILHA et al., 2014; BAMFIELD, 2001; MORTIMER et al., 2006, GUNBAS e TOPPARE, 2011).

As principais vantagens dos polímeros conjugados sobre outros sistemas eletrocromicos são: a alta eficiência de coloração, as boas propriedades mecânicas, a facilidade de ajuste de cor através de modificações estruturais nos monômeros, baixos tempos de resposta, baixo custo e facilidade de processamento. O ajuste de cor é certamente uma das propriedades mais desejadas e a possibilidade de realizar esta tarefa é sem dúvida a característica mais interessante dos polímeros conjugados (BEVERINA et al., 2014).

Todos os polímeros condutores são potencialmente eletrocromicos, assim ao mudar o estado redox, novas bandas de absorção óptica são geradas e estas por sua vez são acompanhadas com o transporte simultâneo de carga eletrônica e contra-íons na matriz polimérica. Para estes polímeros o eletrocromismo está relacionado com a modificação da sua estrutura devido aos processos de dopagem e desdopagem, gerando assim novos estados eletrônicos no gap de energia, com conseqüente mudança de coloração (WANG et al., 2011). Entre os polímeros condutores, o polipirrol foi o primeiro a ser investigado devido a suas propriedades ópticas, pois na forma não-dopada (isolante) apresenta uma coloração amarelo-esverdeada, ao sofrer oxidação reversível a forma condutora, apresenta coloração azul-violeta com inserção de contra-íons. Isto é ilustrado na **Figura 7** com o polipirrol.

Figura 7 - Processo redox e mudança de coloração do polipirrol de acordo com o estado de oxidação. Na forma não-dopada (isolante) apresenta uma coloração amarelo-verde, ao sofrer oxidação reversível a forma condutora, apresenta coloração azul-cinza com inserção de contra-íons.



Fonte: Autora, 2016 - Adaptação de MORTIMER et al., 2006.

O gap de energia pode ser classificado tanto como gap de energia óptico ou gap de energia eletroquímico. O gap de energia óptico (E_{g}^{op}) dos polímeros electrocrômicos refere-se a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução, o qual é determinado por meio de técnicas espectroscópicas. Este gap de energia é calculado a partir da borda de absorção de baixa energia do espectro de absorção eletrônico do polímero no estado neutro, usando a relação:

$$E_g = h c / \lambda \quad (1)$$

Onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e o λ é o comprimento de onda de corte medido na extremidade da absorção. O E_{g}^{op} também pode ser estimada por meio da relação Tauc (TAUC et al., 1966; MISRA et al., 2005; GHOBADI, 2013). Por outro lado, o gap de energia eletroquímico (E_{g}^{el}) é medido através da determinação do *onset* dos potenciais de oxidação e redução do

polímero que são obtidos a partir da técnica de voltametria cíclica e compara-se os valores encontrados com um composto de referência (RONCALI, 1992; RONCALI, 1997). Dessa forma, o E_{g}^{el} pode ser calculado de acordo com a relação empírica proposta por Brédas et al. em 1983, da seguinte forma:

$$E^{HOMO} = - (E_{ox}^{onset} + 5,10) \text{ eV} \quad (2)$$

$$E^{LUMO} = - (E_{red}^{onset} + 5,10) \text{ eV} \quad (3)$$

$$E_{g}^{el} = (E^{LUMO} - E^{HOMO}) \text{ eV} \quad (4)$$

Onde o valor energético de - 5,10 eV corresponde aos níveis de energia HOMO / LUMO do par redox de referência, ou seja, o par ferricianato/ferrocianato de potássio (MA et al., 2008; JOHANSSON et al., 2003). Outros valores para o valor energético podem ser adotados, dependendo da referência usada para realizar as medidas eletroquímicas.

De acordo com Ma et al., 2008, além de incertezas experimentais, as diferenças no procedimento experimental utilizado para calcular E_g podem causar uma discrepância entre os valores de E_{g}^{op} e E_{g}^{el} devido ao fato de que no experimento eletroquímico há a presença de uma barreira de cargas referente a interface eletrodo-filme (CAMURLU, 2014).

A mudança de cor observada depende do gap de energia do polímero conjugado. Os filmes finos de polímeros com $E_g > 3,0$ eV são geralmente denominados como coloridos anodicamente, pois são incolores no estado neutro e coloridos no estado dopado devido à absorção na região visível (SOMANI e RASHAKRISHNAN, 2002). Enquanto aqueles com $E_g < 1,5$ eV são denominados coloridos catódicamente, pois são coloridos no estado neutro e incolores no estado dopado. Por outro lado, os polímeros com gaps de energia intermediários mostram mudanças de cores distintas em toda a região visível, como por exemplo o politiofeno ($E_g = 2,0$ eV, vermelho para azul) (CAMURLU, 2014; BEVERINA et al., 2014).

Apesar da diversidade de materiais que apresentam eletrocromismo, apenas aqueles com desempenho favorável em relação aos seus parâmetros

eletrocromicos são potencialmente úteis em aplicações comerciais (MORTIMER, 2013). Portanto, para a operação eficiente de um dispositivo eletrocromico (DEC) os requisitos básicos que um material eletrocromico deve possuir são: alto contraste cromático, alta eficiência coulômbica e eletrocromica, baixo tempo de resposta e boa estabilidade (MORTIMER et al., 2006).

Um dos parâmetros essenciais é o cálculo do contraste cromático, que é medido pela porcentagem de variação máxima de transmitância ($\Delta\%T$) do material eletrocromico em um comprimento de onda (λ) específico (THAKUR et al., 2012).

A eficiência eletrocromica (η), expressa em cm^2C^{-1} , é a razão entre a variação da densidade óptica em determinado comprimento de onda, e a variação de carga usada para induzir a mudança de cor por unidade de área. Está relacionada com a carga injetada no material para haver mudança de coloração. A eficiência eletrocromica é representada pela equação 5, onde $\%T_f$ = transmitância do estado claro para um determinado λ , $\%T_i$ = transmitância do estado escuro para um determinado λ , Q = carga total envolvida no processo (oxidação ou redução) (ARGUN et al., 2004).

A eficiência eletrocromica (η) é determinada pela razão entre a variação da densidade óptica (ΔOD) em determinado comprimento de onda, e a variação de carga (ΔQ) usada para induzir a mudança de cor por unidade de área (ARGUN et al., 2004). η em um determinado comprimento de onda pode ser calculada pela seguinte equação:

$$\eta(\lambda) = \frac{\Delta Abs}{Q} \quad (5)$$

O tempo de resposta eletrocromica (τ) é definido como o tempo necessário para que o material eletrocromico mude de cor entre dois estados redox. Dependendo da condutividade iônica do eletrólito, a acessibilidade dos íons nos sítios ativos (difusão iônica) e o potencial aplicado, o tempo de resposta de um material eletrocromico pode ser da ordem de vários minutos a milissegundos, por exemplo, alguns dispositivos comerciais de grande área possuem tempos de

resposta da ordem de minutos, porém para a maioria dos materiais, este tempo está na ordem de segundos (QUINTANILHA et al., 2014; CAMURLU, 2014; DA ROCHA et al., 2000).

A eficiência coulômbica (EC) é definida pela razão entre as cargas de oxidação (Q_{oxid}) e de redução (Q_{red}) do material ($EC = Q_{\text{oxid}}/Q_{\text{red}}$). O valor ideal para um material eletroativo é que a EC seja igual ou próxima a 100 %, ou seja, que a carga consumida no processo de oxidação seja igual à carga consumida no processo de redução.

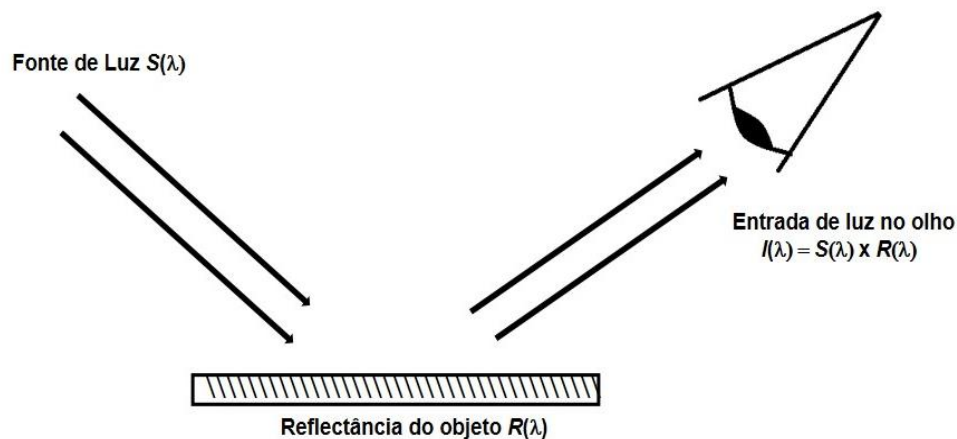
A estabilidade do material eletrocromico é determinada submetendo-o a vários ciclos de alteração de cores, a fim de verificar quantos ciclos o material suporta sem perda significativa das suas propriedades, pois a degradação está associada aos processos redox irreversíveis que ocorrem quando o material é submetido a potenciais mais elevados ou quando íons são inseridos na matriz do material irreversivelmente (ARGUN et al., 2004; QUINTANILHA et al., 2014).

Além da estabilidade, os materiais eletrocromicos devem apresentar memória óptica, também chamada de memória em circuito aberto, que consiste em não haver mudança de coloração depois que cessa a aplicação de um potencial. Para o monitoramento desta característica, o eletrodo é mantido sob um potencial de oxidação ou redução para adquirir a coloração referente a esse estado. Em seguida, o circuito é desligado e sua a variação de cor monitorada em condições de circuito aberto (MASTRAGOSTINO, 1993; QUINTANILHA et al., 2014).

As propriedades de sistemas que envolvem cores também podem ser analisadas por outro método denominado colorimetria. Esta técnica utiliza modelos matemáticos para descrever quantitativamente as percepções do olho humano em relação a cor observada pelo olho humano. Este estudo começou com o trabalho de Young, Helmholtz e Maxwell no início do século XIX, que reconheceu os princípios das misturas de cores aditivas e subtrativas, propondo a natureza tricromática da visão de cores humana. A colorimetria começou a ser formalizada em 1931, quando a *Comissão Internationale de l'Eclairage* (CIE) propôs um sistema de especificação de cor baseado nos valores dos triestímulos X, Y e Z (QUINTANILHA et al., 2014; GILCHRIST e NOBBS, 1999).

Os três fatores que contribuem para a percepção da cor de um objeto são: a natureza da iluminação, as propriedades ópticas do objeto e a resposta do olho humano (**Figura 8**). A natureza da iluminação pode ser caracterizada pela distribuição de energia espectral da fonte de luz $S(\lambda)$, ou seja, a intensidade relativa da luz em cada comprimento de onda no espectro na região do visível. O objeto reflete uma certa fração da luz incidente, e esta pode ser caracterizada pelo espectro de reflectância $R(\lambda)$. A intensidade da luz que entra no olho $I(\lambda)$ é o produto destes termos. Assim, para medir e determinar a cor numericamente é necessário especificar cada um dos três componentes do trio de cores (GILCHRIST e NOBBS, 1999).

Figura 8 - Esquema mostrando como a cor atinge o olho.



Fonte: Autora, 2016 - Adaptação de GILCHRIST e NOBBS, 1999.

No mesmo ano a CIE determinou a padronização das fontes de iluminação para estabelecer modelos matemáticos adequados. Três fontes iluminantes foram adotadas (padrão CIE: *A*, *B* e *C*) como aproximações de três condições mais comuns de iluminação, elas foram definidas para serem fisicamente reproduzíveis. Um conjunto de valores numéricos também foi definido em intervalos de 5 nm ao longo do espectro visível (entre 380 e 720 nm), os quais representam a distribuição espectral relativa da potência do iluminante padrão (SPD) (QUINTANILHA et al., 2014).

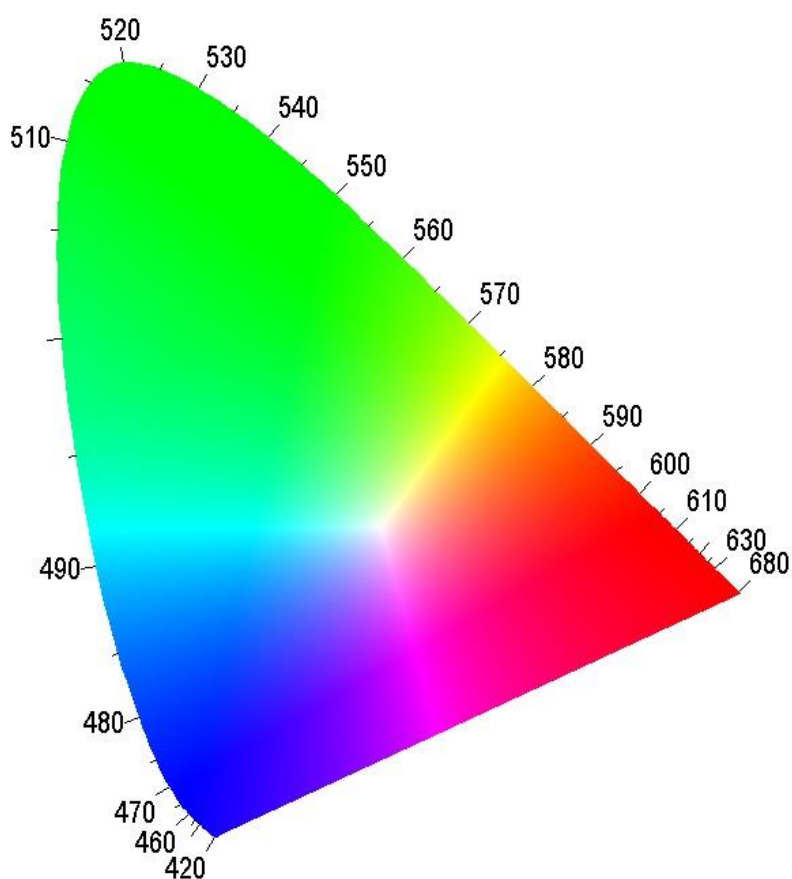
O iluminante padrão A foi criado para representar uma lâmpada de filamento incandescente de tungstênio (temperatura de cor de 2856 K), sua luz é relativamente amarelada, deficiente em azul e rica em comprimentos de onda vermelhos. O iluminante padrão B foi criado para representar a luz do dia juntamente com a luz do sol; e com o iluminante padrão C esperava-se representar a luz do dia média, no entanto ambos os iluminantes B e C apresentaram muito menos energia na região do ultravioleta (UV) comparado à luz do dia, não sendo adequado, por exemplo, para avaliações de amostras fluorescentes que necessitam de radiação na faixa do UV. Por esse motivo em 1963, uma série de um novo iluminante padrão (o iluminante D) foi definido devido a sua distribuição espectral no UV, luz visível e nas proximidades do infravermelho próximo, adequando-o para representar as várias fases da luz do dia. A série do iluminante padrão D são: D75 (temperatura de cor de 7500 K) que representa a luz do dia ao norte do céu, D65 (temperatura de cor de 6500 K) que representa a luz média do dia e D55 (temperatura de cor de 5500 K) que representa a luz solar mais a luz do céu. O D65 é considerado o iluminante-padrão para uso em colorimetria (embora a indústria de artes gráficas tende a preferir o D55) e por isso deve ser incluído em qualquer especificação de cor (QUINTANILHA et al., 2014; GILCHRIST e NOBBS, 1999; BROADBENT, 2010).

O sistema de especificação de cor XYZ foi recomendado pelo CIE para a quantificação numérica de uma cor, pois está estritamente relacionado com o sistema RGB (*red, green e blue*), ou seja, a partir da intensidade da cor obtida no espectro de reflectância (mistura das componentes vermelho, verde e azul é realizado o cálculo dos triestímulos, no qual são também consideradas as distribuições espectrais do iluminante e do observador padrão (GILCHRIST e NOBBS, 1999).

A relação entre os valores de triestímulos e a cor de uma amostra não é obtida facilmente, pois esta depende também de cores adjacentes e do estado de adaptação dos olhos. Para melhor interpretação do alto nível de dificuldade provocado pela natureza tridimensional da cor, o sistema CIE considera apenas uma ou duas dimensões de cada vez. Para tanto, o valor triestímulo Y passou a representar a luminância da amostra. As coordenadas de cromaticidade (x , y e z),

que representam outras duas dimensões da cor, são empregadas na construção de um gráfico de y versus x . Assim, para todas as cores têm-se que: $x + y + z = 1$. Por essa razão, apenas duas das coordenadas de cromaticidade são necessárias para se construir um gráfico bidimensional que é chamado de diagrama de cromaticidade. A utilização deste diagrama em medidas electrocrômicas facilita a visualização rápida de mudanças de cor do material (QUINTANILHA et al., 2014; BROADBENT, 2010). A representação deste gráfico pode ser observada na **Figura 9**.

Figura 9 – Ilustração do diagrama de cromaticidade.



Fonte: Autora, 2016.

1.2.1 Dispositivos electrocrômicos

Os dispositivos electrocrômicos são constituídos por cinco camadas como mostrado na **Figura 10**, estes atuam basicamente como uma célula electroquímica

na qual o eletrodo de trabalho (filme eletrocromico) é separado do contra-eletrodo (filme opticamente passivo ou eletroquimicamente complementar) por um eletrólito sólido, líquido ou gel transparente e a mudança de coloração ocorre devido aos processos de carga e descarga da célula eletroquímica mediante aplicação de um potencial (BEAUJUGE e REYNOLDS, 2010; DE PAOLI e GAZOTTI, 2002).

Figura 10 - Esquema representativo de um dispositivo eletrocromico.



Fonte: Autora, 2016 - Adaptação de BEAUJUGE e REYNOLDS, 2010.

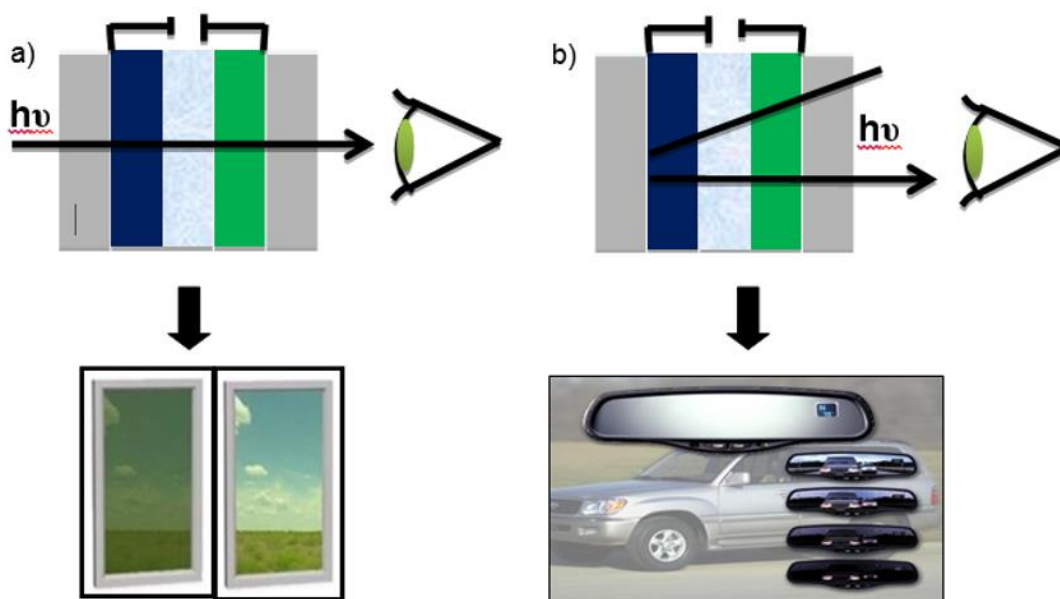
Os materiais eletrocromicos geralmente são depositados sobre substratos transparentes recobertos com uma camada condutora de óxido de índio dopado com estanho (ITO) e técnicas eletroquímicas, tais como voltametria cíclica, coulometria e cronoamperometria são utilizadas *in situ* com medições espectroscópicas para a caracterização de tais eletrodos modificados (SOMANI e RADHAKRISHNAN, 2002).

Na construção de um DEC, um dos materiais ativos eletroquimicamente deve possuir coloração anódica e o outro, quando existir, deve possuir coloração catódica, pois um deles se oxida e o outro se reduz e seus estados coloridos e descoloridos coincidem. (OLIVEIRA et al., 2000). O eletrólito sólido, líquido ou gel

deve ser um condutor iônico de forma que os íons contrabalancem as cargas injetadas (DE PAOLI e GAZOTTI, 2002).

Dependendo dos materiais utilizados, os DEC podem operar de dois modos diferentes: através da reflexão da luz, os quais encontram aplicação na indústria automotiva como tetos solares, espelhos retrovisores, vidros ou para-brisas e em outros setores tecnológicos como na construção de displays e óculos electrocrômicos, ou através da transmissão de luz ou calor, cujas as aplicações mais visadas encontram-se na indústria arquitetônica onde os DEC podem ser usados como janelas electrocrômicas para controlar a luminosidade e a troca de calor com o ambiente externo (DE PAOLI e GAZOTTI, 2002). A **Figura 11** mostra o princípio de funcionamento desses dois modos de operação dos DEC.

Figura 11- Esquema representativo mostrando os dois tipos básicos de DEC: a) operando em modo transmissivo e b) operando em modo refletivo.



Fonte: Autora, 2016 - Adaptação de GAZOTTI et al., 2001.

Na **Tabela 1** são mostradas as características desejáveis para que um DEC possa ser aplicado em displays, espelhos retrovisores e janelas electrocrômicas.

Tabela 1 - Características necessárias para um DEC ser aplicado em displays, espelhos retrovisores e janelas eletrocromáticas.

	Displays	Espelhos	Janelas
Área / cm ²	1 – 50	150	10 ⁴ - 10 ⁸
nº de ciclos	10 ⁶ - 10 ⁸	10 ⁵	10 ⁴
Contraste Cromático ($\Delta\% T$)	> 20	> 20	> 30
eficiência coulômbica (EC / %)	~ 100	~ 100	~ 100
Tempo de resposta / s	0,1 – 10	1 – 10	10 - 10 ⁴
Tempo de vida / anos	> 5	> 5	10 – 20
Cor	variável	neutra	Neutra

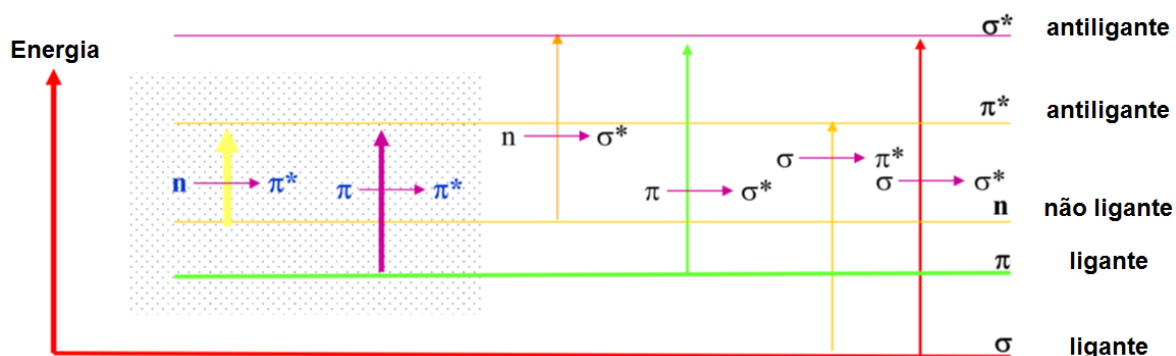
Fonte: Autora, 2016 - Adaptação de RAUH, 1999.

Nos últimos anos as indústrias estão mostrando grande interesse em relação ao desenvolvimento e produção em escala comercial de dispositivos eletrocromáticos poliméricos. No grupo de Eletroquímica da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) foram montados DECs usando os seguintes materiais eletrocromáticos poliméricos: poli(DNBP) e PEDOT, depositados sobre ITO/vidro e utilizado como condutor iônico o eletrólito polimérico poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) P(EPI-EO) com LiClO₄ na proporção 84:16, produzido por Daiso Co., Ltd. (Osaka) (DA SILVA et al., 2011).

1.3 Fluorescência

Os polímeros conjugados estudados nesta tese, possuem em suas estruturas ligações entre os elementos H, C, N, O e S, onde as transições observadas envolvem os elétrons σ , n e π . As energias dos vários tipos de orbitais moleculares diferem significativamente e os tipos de transições eletrônicas vão depender das energias quantizadas que serão absorvidas. São possíveis quatro tipos de transições conhecidas: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ segundo mostra o esquema da **Figura 12**.

Figura 12 - Algumas transições possíveis em compostos orgânicos.



Fonte: Autora, 2016 - Adaptação de ROUESSAC e ROUESSAC, 2007.

Os elétrons sigma (σ) são mais estáveis, necessitando assim de maior energia para a excitação, esta energia corresponde a uma faixa do UV distante e extremo a qual está fora da faixa dos espectrofotômetros comuns (mais usual entre 185 e 900 nm). Desta forma, são principalmente os elétrons n e π do estado fundamental, de menor energia, que aparecem no espectro do UV próximo e correspondem apenas a saltos quânticos a estados excitados de menor energia. Isto nos informa que em termos energéticos, os elétrons σ estão abaixo do nível de energia dos elétrons n e π e os elétrons σ^* estão acima dos elétrons n e π^* . Assim as transições eletrônicas $\sigma \rightarrow \sigma^*$ são maiores em energia que as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ (ROUESSAC e ROUESSAC, 2007).

Uma das transições eletrônicas de maior interesse na química orgânica são as transições $n \rightarrow \pi^*$ em que os elétrons de um par não-ligante recebe energia quantizada para ir a um estado de maior energia π antiligante. Alguns exemplos desta demonstração são os compostos carbonílicos como cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos e tioésteres. As transições $\pi \rightarrow \pi^*$ ocorrem também nos compostos carbonílicos já que existem elétrons π do oxigênio ou do enxofre ligados ao carbono. Estas transições $\pi \rightarrow \pi^*$ se verificam principalmente em compostos insaturados e anéis aromáticos. Se os compostos possuírem ligações duplas ou triplas conjugadas, a energia necessária para a transição começa a diminuir à medida que aumenta as conjugações, e assim, o máximo de absorção ocorre em comprimentos de ondas maiores. Se houver um número suficiente de insaturações

conjugadas, a absorção irá se deslocar para a região do espectro do visível e o composto irá apresentar cor (ROUESSAC e ROUESSAC, 2007).

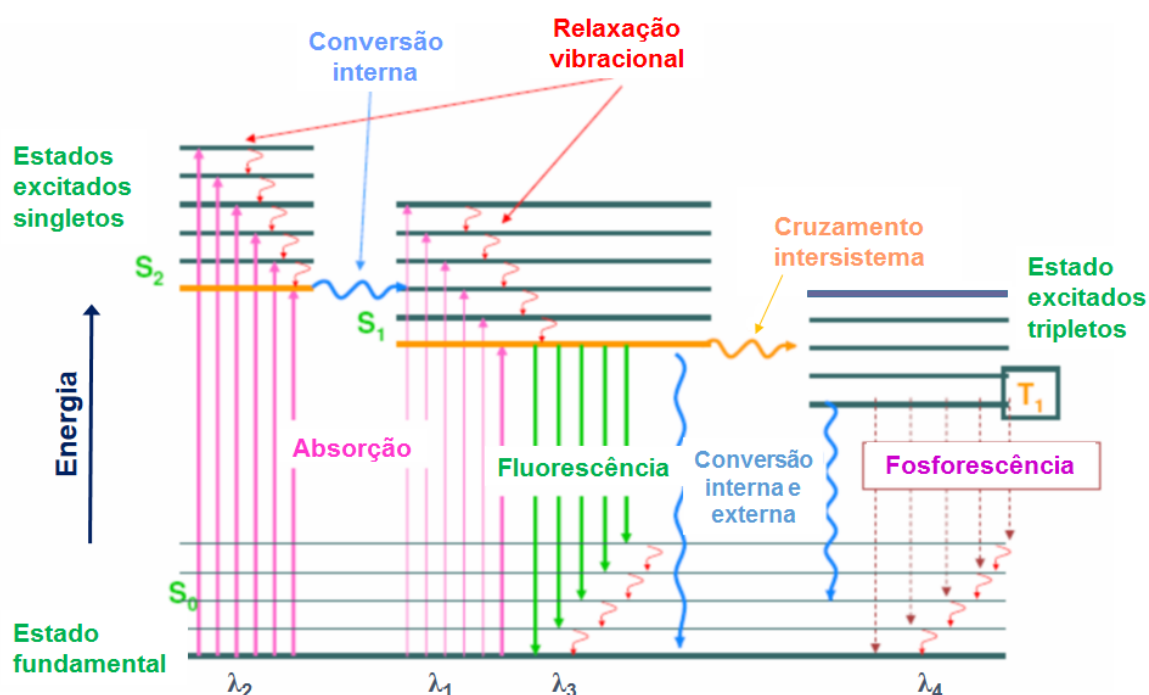
A transição entre dois diferentes estados eletrônicos provoca alterações nas configurações vibracionais e rotacionais associadas a estes níveis. Portanto, um número muito grande de transições é possível quando ocorre a excitação de moléculas com luz visível ou ultravioleta, dando origem a bandas no espectro, que correspondem a sobreposição de todas estas transições possíveis (EISBERG e RESNICK, 1983).

As transições entre os níveis eletrônicos de energia são resultados da absorção de radiação eletromagnética na região do UV-Vis. Desta forma, um elétron é promovido a partir de um orbital ocupado para um orbital não ocupado de maior energia potencial. Geralmente a maior probabilidade de transição ocorre a partir do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital molecular não ocupado de menor energia (LUMO) (PAVIA et al., 2001).

Os processos que ocorrem entre a absorção e emissão de luz são normalmente ilustrados pelo diagrama Jablonski (**Figura 13**) e são muitas vezes utilizados como ponto de partida para a discussão de absorção e emissão de luz, sendo usados para ilustrar processos moleculares que podem ocorrer em estados excitados (LAKOWICZ, 1999).

A fluorescência de compostos moleculares pode ser conhecida de forma semelhante a absorção de UV-Vis, através da troca considerável de energia entre os orbitais de fronteira HOMO e LUMO. Moléculas inicialmente no estado eletrônico fundamental S_0 são instantaneamente excitados pela absorção de energia para um nível vibracional V_i do estado eletrônico excitado S_1 . As moléculas relaxam para o nível de estado vibracional V_0 deste estado eletrônico S_1 de forma muito rápida (10^{-12} s) devido à conversão interna sem a emissão de fótons. A partir deste nível de energia S_1 a qual a fluorescência ocorre (10^{-9} a 10^{-7} s) retornando a molécula ao estado do nível eletrônico vibracional V_0 no estado fundamental S_0 (MARTELLI e ATVARS, 2002).

Figura 13 – Diagrama parcial de níveis de energia para um sistema fotoluminescente.



Fonte: Autora, 2016 - Adaptação de SKOOG et al., 2008.

Na trajetória da fluorescência que acompanha a relaxação de energia, a molécula pode manter parte da energia que ela recebeu na forma de energia vibracional do estado fundamental. Este excesso de energia vibracional é dissipado através de processos não-radiativos chamados de relaxação vibracional. A emissão de fóton de baixa energia é também possível e dá aumento a fluorescência em meio infravermelho. A simetria observada entre as bandas de absorção (menor comprimento de onda) e a fluorescência (maior comprimento de onda) é sempre observada quando os espectros são sobrepostos (LAKOWICZ, 1999).

A fosforescência corresponde a diferentes processos de relaxação. Após a fase de absorção, que corresponde a transferência de elétrons para o nível S_1 , uma inversão de spin pode ocorrer se a relaxação vibracional é lenta, conduzindo o elétron a um estado tripleto que é sensivelmente mais estável. Por isso, ao retornar ao estado eletrônico fundamental, será mais lento, pois irá envolver a inversão de spins destes elétrons. Por essa razão o tempo de meia vida para a fosforescência é

maior do que a fluorescência.

A análise do diagrama de Jablonski, revela que a energia de emissão é geralmente menor do que a de absorção. Assim, a fluorescência normalmente ocorre em energias mais baixas ou comprimentos de onda mais longos.

O fenômeno da eletroluminescência em semicondutores foi observado primeiramente por Round em 1907 durante a passagem de uma corrente elétrica por um cristal (carborundum e carbeto de silício) que emitia luz amarelada (ROUND, 1907). A eletroluminescência em cristais inorgânicos se desenvolveu a partir de 1960 com o estudo de processos de dopagem de cristais de arseneto de gálio. Em materiais orgânicos a geração de eletroluminescência se iniciou em 1985 com a utilização de um material chamado Alq₃ (8-hidroxiquinolina de alumínio). A descoberta de polímeros conjugados eletroluminescentes, que são polímeros fluorescentes que emitem luz quando excitados pelo fluxo de uma corrente elétrica, foi um grande avanço no campo dos dispositivos emissores de luz (ANTONIADIS, 2004).

A partir do primeiro trabalho que relatou um Diodo Emissor de Luz (LED) baseado em um polímero fluorescente, o poli(p-fenileno vinileno) (PPV) em 1990 um grande número de polímeros conjugados fluorescentes têm sido sintetizados e investigados (BURROUGHES et al., 1990). As moléculas orgânicas de fluoreno, carbazol, tiofeno e seus derivados fundidos e benzotiadiazol e seus derivados têm sido utilizadas para sintetizar vários polímeros conjugados fluorescentes de acordo com as exigências específicas para determinadas aplicações (GUO et al., 2013). Esta nova geração de materiais fluorescentes pode competir e até substituir os materiais semicondutores inorgânicos que são utilizados no mercado comercial de dispositivos emissores de luz, tais como LEDs, lasers poliméricos e sensores fluorescentes (ALSALHI et al., 2011; QIN et al., 2012).

1.3.1 Diodos Emissores de Luz Orgânico

Desde que o fenômeno de eletroluminescência em materiais orgânicos foi observado pela primeira vez em 1963 em um semicondutor orgânico de cristais de antraceno, houve extensos esforços de pesquisa na produção de dispositivos

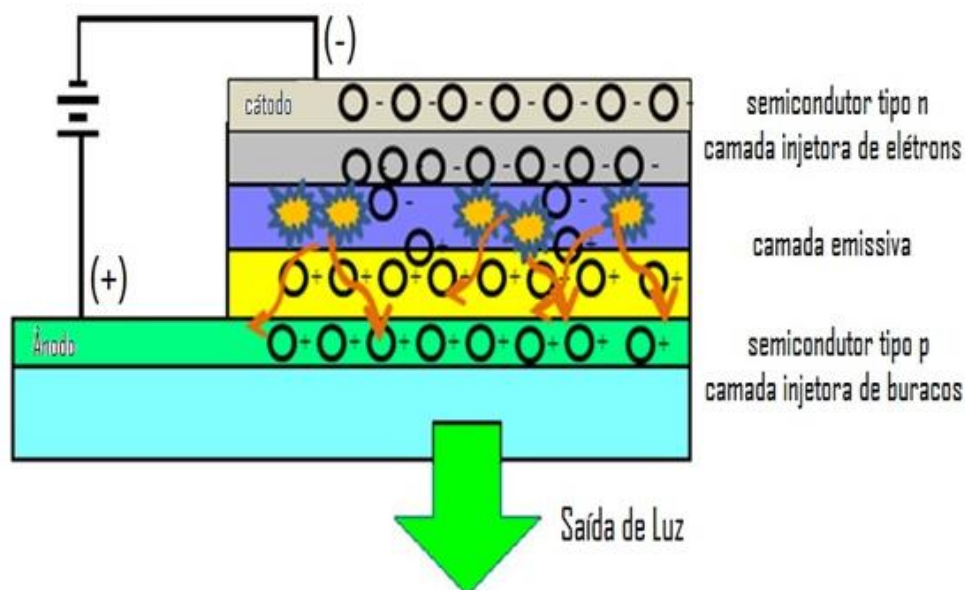
orgânicos eletroluminescentes, devido as suas potenciais aplicações (KAUR, 2003; ROMDHANE et al., 2003). Vincent et al., foram responsáveis pelo desenvolvimento destes dispositivos orgânicos utilizando um filme de antraceno sublimado sobre eletrodos de alumínio oxidado (KAUR, 2003).

Os polímeros condutores são utilizados desde 1990 como materiais eletroluminescentes (BURROUGHERS et al., 1990). Para que ocorra tal fenômeno, um polímero, além de ser semicondutor, deve ser eletroluminescente, isto é, ser capaz de emitir luz visível ao absorver radiação ultravioleta. Estes polímeros têm sido utilizados com sucesso para a construção de dispositivos ópticos e eletrônicos como Transistores de Efeito de Campo e Diodos Emissores de Luz. Entre estes dispositivos, os Diodos Emissores de Luz Orgânicos baseados em polímeros, têm atraído um grande interesse industrial devido a diversas vantagens em relação a outros dispositivos, como a baixa tensão de operação, o baixo custo dos materiais de partida, a possibilidade de serem fabricados também em substratos flexíveis, o baixo consumo de energia e a possibilidade de uma grande seleção de cores de emissão utilizando diferentes materiais orgânicos (BERNIUS et al., 2000; DROLET et al., 2002; ROMDHANE et al., 2003).

Ao contrário das células fotovoltaicas, que são utilizadas para a produção de corrente fotoinduzida, os OLEDs funcionam de modo inverso ao de uma célula fotoeletroquímica, ou seja, emitem luz ao receber um impulso elétrico.

Diversos dispositivos eletrônicos podem ser determinados usando as propriedades combinadas de semicondutores dopados do tipo n e semicondutores dopados do tipo p . Na **Figura 14** pode ser observado a junção de um semicondutor tipo n com um semicondutor tipo p que é conhecida como junção pn , deste modo, um diodo apresenta tal junção. Quando um semicondutor tipo n se torna negativo em relação ao semicondutor tipo p , elétrons fluem de um circuito elétrico externo para o semicondutor tipo n . Numa junção pn , os elétrons e vacâncias se combinam. À medida que os elétrons se movem do semicondutor tipo p para o circuito, um novo suprimento de vacâncias é criado no semicondutor tipo p , assim elétrons extra na banda de condução do semicondutor tipo n caem nas vacâncias da banda de valência do semicondutor tipo p , fazendo com que ele apresente o estado de menor energia e produza luz (HARRIS, 2001).

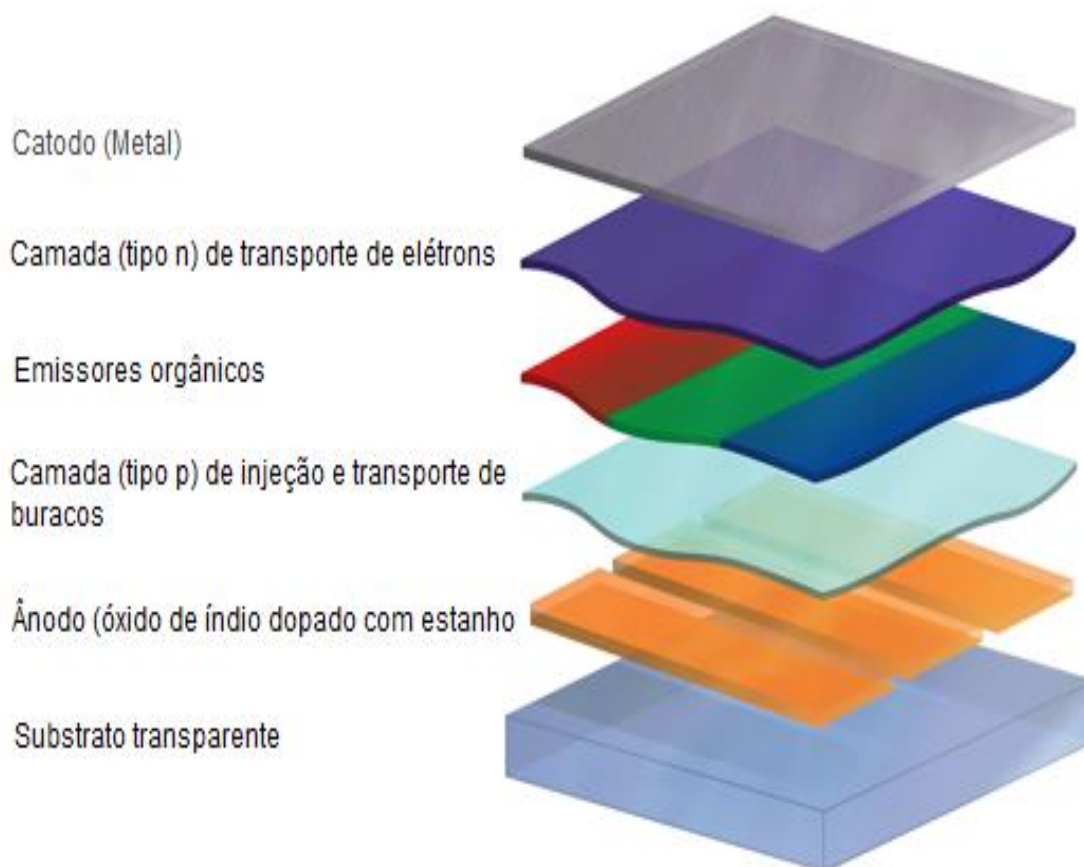
Figura 14 - Comportamento de uma junção *pn*.



Fonte: Autora, 2016 - Adaptação de BALDO et al., 2002.

Um balanço equilibrado na injeção de elétrons e vacâncias vindos dos eletrodos opostos é necessário para a obtenção de um dispositivo com alta eficiência, deste modo é esperado que não haja excesso de cargas positivas ou negativas trafegando pelo dispositivo (HUANG et al., 2009).

A **Figura 15** mostra a arquitetura básica de um diodo emissor de luz orgânico que se baseia em uma geometria do tipo sanduíche (KALINOWSKI, 2008). Por exemplo, ao se colocar um filme de poli(p-fenileno vinileno) entre dois eletrodos, é possível observar a emissão de luz amarelo-esverdeada durante a aplicação de uma diferença de potencial. O cátodo é o eletrodo responsável em injetar elétrons no polímero condutor; o outro eletrodo é o ânodo que necessita ser opticamente transparente (para a luz sair ou entrar no dispositivo), este retira elétrons, injetando buracos no polímero condutor. Quando os elétrons e buracos injetados se recombinam no seio do polímero, ocorre a emissão de luz, cuja cor pode variar em função do tipo de polímero usado (DROLET et al., 2002).

Figura 15 - Componentes básicos de um OLED.

Fonte: Autora, 2016 - Adaptação de LAMANSKY et al., 2001.

O ânodo é constituído de uma liga metálica de alto potencial de ionização. Esta liga é uma película muito fina e transparente de óxido de índio dopado com estanho (ITO), que, por sua vez, se encontra depositada sobre um substrato transparente (vidro), por onde a luz é transmitida para o exterior.

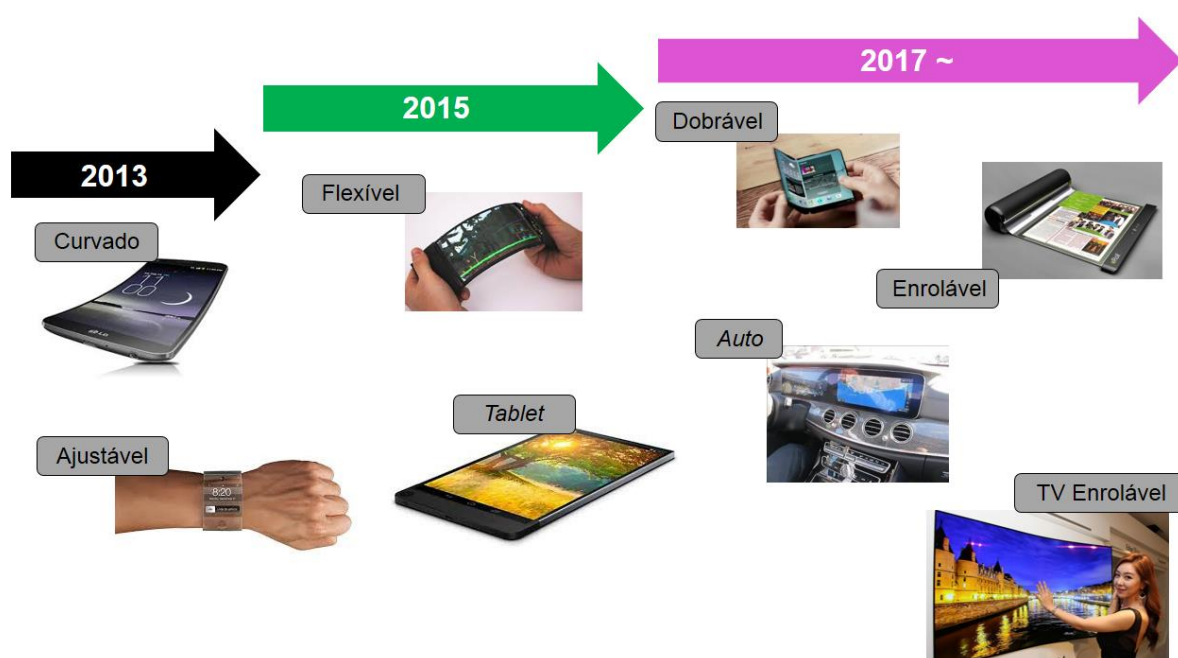
O cátodo é geralmente um metal com baixo potencial de ionização, como exemplo, pode ser citado o Alumínio, o Cálcio ou o Magnésio.

A camada emissora de luz constitui-se geralmente de um corante, cuja função é a de sintonizar o comprimento de onda de fluorescência ou de favorecer os processos de transferência de carga para um centro emissor a fim de aumentar a eficiência de luminescência. Sendo assim, a imobilização de compostos fluorescentes em uma matriz polimérica, é uma estratégia interessante para obtenção de camadas emissoras de luz com alto rendimento quântico.

A demanda por dispositivos construídos com materiais orgânicos (polímeros) é crescente, pois apresentam grandes vantagens em relação aos obtidos com materiais inorgânicos, como os displays de cristal líquido (LCD – *Liquid Crystal Display*). Os OLEDs requerem menor potência, são capazes de alto brilho e possibilitam uma grande diversidade de cores; outra grande vantagem é que a luz por eles emitida é brilhante em todas as direções (ao contrário do que ocorre em visores de cristal líquido). Deste modo, apresentam menor custo de produção e são materiais ambientalmente corretos (KALINOWSKI, 2008).

Tal dispositivo encontra aplicação direta na produção de diversos equipamentos inovadores da eletroeletrônica, tais como: componente em painéis flexíveis (papel eletrônico) e telas para laptops, telefones celulares, televisores e máquinas fotográficas (**Figura 16**).

Figura 16 - Eletroeletrônicos já produzidos e que estão sendo desenvolvidos a partir de OLEDs.



Fonte: Autora, 2016.

Sendo assim, a busca por novos materiais poliméricos que sejam eletrocromáticos e eletroluminescentes é um elemento chave para impulsionar a

pesquisa de novas moléculas ou complexos moleculares que possibilitem novas aplicações.

1.4 Materiais Eletrocromicos e Fluorescentes

Há muitos trabalhos na literatura que falam sobre polímeros conjugados eletrocromicos e polímeros conjugados fluorescentes, porém há poucos trabalhos que mostram a preparação, caracterização e aplicação de polímeros conjugados que apresentam ambas as propriedades eletrocromicas e fluorescentes no mesmo material. Para se obter tais materiais poliméricos, podem ser adotadas diferentes estratégias, tais como:

- a) a modificação de um polímero eletrocromico através da inserção de substituintes fluorescentes no monômero;
- b) sistemas π – conjugados estendidos e anéis aromáticos fundidos;
- c) síntese de polímeros com grupamentos doadores-aceptores (D-A) e
- d) preparação de copolímeros em que pelo menos um dos comonômeros é fluorescente.

Dentre tais estratégias, a preparação de copolímeros foi utilizada neste trabalho a fim de se obter materiais poliméricos com propriedades eletrocromicas e fluorescentes.

1.4.1 Preparação de copolímeros

A copolimerização de diferentes monômeros através de reações químicas ou eletroquímicas podem de forma eficaz modificar as estruturas e as propriedades dos polímeros conjugados, obtendo assim novos materiais com propriedades controladas sem sofrer as desvantagens experimentais associadas a síntese de novos homopolímeros, ou seja, a utilização de rotas sintéticas complexas para se obter monômeros sofisticados. Desta forma, a copolimerização é uma das estratégias mais interessantes para controlar as propriedades eletrocromicas e fluorescentes, pois pode resultar em uma combinação intermediária das propriedades de cada polímero utilizado, resultando em materiais com novas cores,

diferentes daquelas encontradas nos polímeros precursores (BEAUJUGE e REYNOLDS, 2010; BULUT e CIRPAN, 2005).

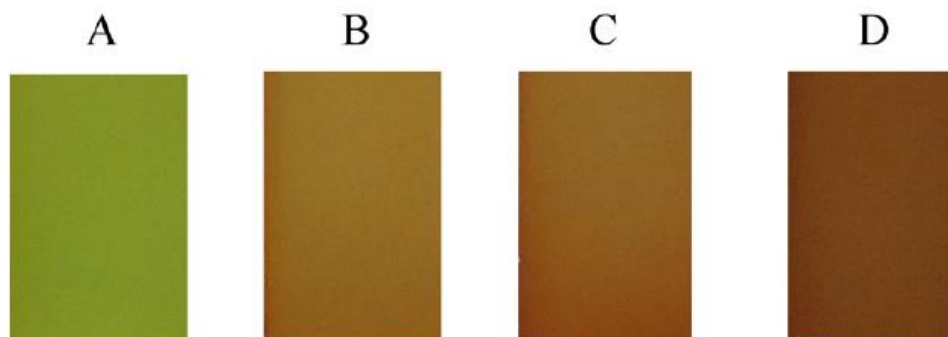
Deste modo, dois ou mais monômeros diferentes podem reagir simultaneamente para formar um copolímero, sendo este processo chamado de copolimerização, onde as unidades de repetição são diferentes (MARINHO, 2005). Desta forma, à medida que aumenta o número de monômeros diferentes usados para formar o copolímero, aumenta-se drasticamente o número de copolímeros diferentes que podem ser formados. Mesmo que sejam usados somente dois tipos de monômeros, copolímeros com propriedades diferentes podem ser preparados variando a quantidade de cada monômero (BRUICE, 2006).

Vale ressaltar que, para que ocorra um processo de copolimerização eficiente o potencial de oxidação dos monômeros de partida devem ser relativamente próximos, geralmente inferior a 0,2 V, principalmente quando se deseja preparar cadeias copoliméricas com unidades monoméricas alternadas. Caso esta diferença de potencial for acima de 0,2 V pode-se utilizar como estratégia o método estabelecido por Kuwabata et al., que consiste em variar as proporções dos comonômeros envolvidos no processo (KUWABATA et al., 1988).

Xu et al., prepararam copolímeros com propriedades eletrocromicas e fluorescentes baseados na combinação de 2,2-bitiofeno e pireno em acetonitrila, variando as proporções dos comonômeros. Os copolímeros obtidos apresentaram propriedades eletrocromicas com variação múltipla de cores entre o amarelo esverdeado para o marrom areia, chocolate e marrom escuro após oxidação (**Figura 17**), boa estabilidade térmica e morfologia suave. Os espectros de fluorescência mostraram que os copolímeros são bons emissores de luz verde (XU et al., 2010).

De forma similar, Yue et al., mostraram que as propriedades eletroquímicas, eletrocromicas e fluorescentes podem ser controladas através das diferenças nas proporções dos comonômeros de benzeno (cujo o polímero é emissor de luz verde claro) e tiofeno em dietil eterato de trifluoreto de boro BFEE/CH₃CN (emite luz amarelo esverdeada) (YUE et al., 2010).

Figura 17 - O eletrocromismo dos filmes poliméricos baseados na combinação de 2,2-bitiofeno e pireno: A) amarelo esverdeado, B) marrom areia, C) Chocolate e D) marrom escuro.



Fonte: Autora, 2016 - Adaptação de XU et al., 2010.

A copolimerização de oligotiofenos é particularmente interessante, pois estes possuem propriedades ajustáveis que afetam o comportamento dos polímeros formados e podem ainda minimizar as interações estéricas entre a cadeia principal do polímero e os substituintes, melhorando assim o controle da regioregularidade.

Entre a variedade de oligômeros usados na síntese dos materiais semicondutores, os oligotiofenos tornaram-se materiais de grande interesse devido as suas propriedades, como a deslocalização de elétrons, alta polarizabilidade dos átomos de enxofre e organização supramolecular acoplada com a acessibilidade sintética. A fim de modificar e melhorar as propriedades de alguns homopolímeros, vários trabalhos têm focado a copolimerização eletroquímica de oligotiofenos com diferentes monômeros (MISHRA et al., 2009; DONG et al., 2010; JENART et al., 2012).

Os derivados de oligotiofenos, como o quatertiofeno e o tertiofeno, constituem uma classe interessante que formam polímeros eletroativos com potencial aplicação na eletrônica orgânica, pois possuem eletroluminescência (quando são diluídos em determinados solventes e/ou na forma de filmes finos eletropolimerizados) e eletrocromismo (quando são eletrodepositados em uma superfície condutora). Tais oligotiofenos podem ser utilizados como componentes de camadas ativas para aplicação em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos como diodos eletroluminescentes, transistores de efeito de campo orgânicos

(TEFOs), sensores, células fotovoltaicas e dispositivos eletrocromicos (JADAMIEC et al., 2007).

O 3,3'-Diexil-2,2':5',2":5",2"-quatertiofeno (DQT) é geralmente depositado em uma superfície condutora através de evaporação a alto vácuo para a montagem de dispositivos (ACKERMANN et al., 2003; ACKERMANN et al., 2004). Entretanto, devido a presença de substituintes alquila na cadeia oligomérica, que confere solubilidade ao polímero formado (LANZI et al., 2008), este pode ser eletropolimerizado diretamente na superfície do eletrodo, pois é altamente dependente da concentração e do potencial aplicado, porém pode levar a formação de filmes fracamente aderentes a superfície do eletrodo (JONES e HIGGINS, 1999). Uma estratégia para melhorar a formação de um filme (aderência e uniformidade) eletropolimerizado sobre a superfície de um eletrodo é a copolimerização com um outro monômero que apresente alguma outra propriedade desejada (VARIS et al., 2007; TURKANSLAN et al., 2007; NIE et al., 2008).

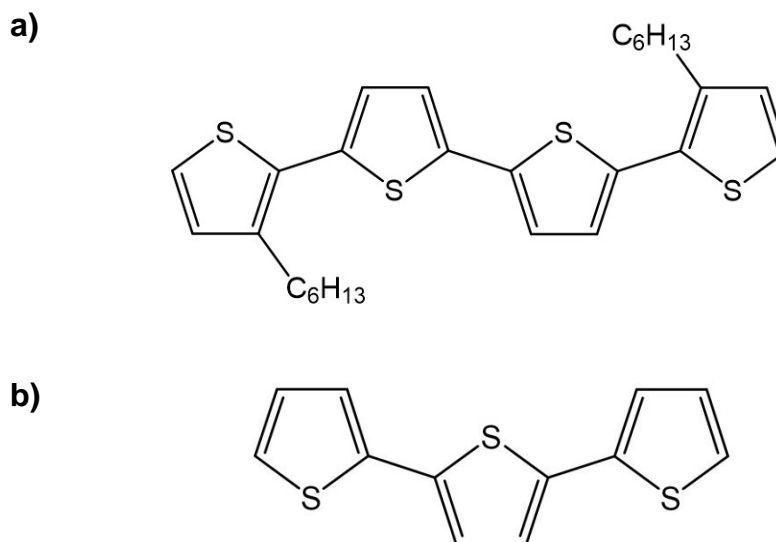
A polimerização eletroquímica de tertiofeno e seus derivados foi intensamente estudada nos últimos anos, principalmente para se obter sensores que possuem na sua superfície substituintes capazes de detectar íons metálicos (VISY et al., 1994; AUDEBERT et al., 1998; MOORLAG et al., 2005).

Seol et al., obtiveram um copolímero a partir da eletropolimerização do 2,2':5',2"-tertiofeno (TTF) com o 3,4-etilenodioxipirrol e suas propriedades espectroeletroquímicas foram investigadas. Tal copolímero eletrocromico apresentou variação múltipla de cores entre o azul escuro, marrom e laranja-avermelhado após oxidação, respectivamente. Os experimentos de cronoamperometria de duplo salto de potencial mostraram que o copolímero formado tem uma boa estabilidade, rápido tempo de resposta e alto contraste óptico (SEOL et al., 2009).

Neste trabalho, os oligotiofenos DQT e TTF (**Figura 18**) foram copolimerizados eletroquimicamente com um derivado de pirrol já estudado pelo grupo anteriormente, o (R)-(-)-N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de 1-(3-pirrolil)propila (DNBP), com o intuito de melhorar as propriedades dos monômeros

de partida e também obter novos materiais com propriedades electrocrômicas e fluorescentes.

Figura 18 - Estrutura química do a) DQT b) TTF.



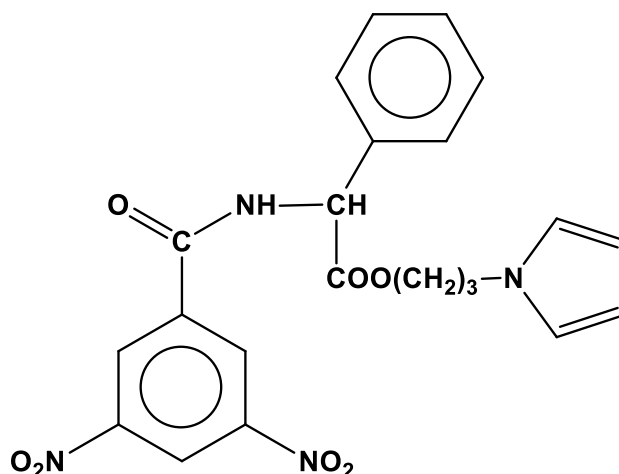
Fonte: Autora, 2016.

No grupo de Eletroquímica da UFAL os monômeros (R)-(-)- e (S)-(+)-N-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicinato de 1-(3-pirrolil) propila, DNBP, foram sintetizados, eletropolimerizados sobre eletrodos de ITO/vidro e seu comportamento electroquímico investigado (RIBEIRO et al., 1999; RIBEIRO et al., 2005). O poli(DNBP) apresenta variação cromática quando submetido a ciclos redox, e comportamento de um semicondutor que pode ser n-dopado ou p-dopado, portanto este derivado de pirrol foi utilizado na obtenção de eletrodos modificados para a construção de dispositivos electrocrômicos e capacitores (RIBEIRO et al., 2008).

O DNBP é uma molécula volumosa (**Figura 19**), o que, durante o processo de deposição, dá origem a uma superfície mais porosa com tamanho de poro grande. Isto facilita o processo de entrada/saída dos íons do dopante durante o processo redox do polímero (RIBEIRO et al., 2005). Como resultados para a preparação de filmes poliméricos para a construção de dispositivos electrocrômicos, foi observado um tempo de resposta relativamente rápido de 5 segundos e uma boa estabilidade até 450 ciclos, o que é considerado baixo para aplicação em

dispositivos eletrocromicos, além de possuir eficiência coulômbica de aproximadamente 76%, onde esta por sua vez deve ser próxima a 100% (RIBEIRO et al., 2006).

Figura 19 - Estrutura química do DNBP.



Fonte: Autora, 2016.

A fim de melhorar as propriedades do poli(DNBP) para a construção de dispositivos eletrocromicos, foi adicionada a cadeia deste derivado de pirrol os oligotiofenos DQT e TTF, devido as suas propriedades já mencionadas e assim preparar copolímeros com propriedades eletrocromicas e fluorescentes.

Os resultados obtidos a partir da caracterização dos copolímeros de poli(DQT-co-DNBP) e poli(TTF-co-DNBP) como eletrodo eletrocromico, sugere-se a sua aplicação como eletrodo primário de um dispositivo eletrocromico.

2 OBJETIVOS

2.1 Gerais

Preparação e caracterização de copolímeros baseados em derivados de oligotiofenos, o 3,3''-Diexil-2,2':5',2'':5'',2''-quatertiofeno (DQT) e o 2,2':5',2''-tertiofeno (TTF) com um derivado de pirrol, o (R)-(-)-N-(3,5-dinitrobenzoil- α -fenilglicinato de 3-(1-pirrolil)propila (DNBP), como também a montagem de dispositivos eletrocrômicos constituídos com o copolímero preparado, poli(TTF-co-DNBP), como material principal e poli(3,4-etilenodióxitiofeno) (PEDOT), como material eletrocrômico secundário.

2.2 Específicos

- Eletrodeposição dos comonômeros: DQT, TTF e DNBP, através do método de deposição potenciostático;
- Caracterização dos polímeros e copolímeros obtidos por Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
- Avaliação das propriedades morfológicas dos materiais obtidos.
- Caracterização dos filmes obtidos através das técnicas espectroeletródicas de espectrovoltametria cíclica e espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial;
- Avaliação dos parâmetros eletrocrômicos, como contraste cromático, eficiência coulômbica, eficiência eletrocrômica, tempo de resposta e estabilidade a ciclos redox dos filmes dos copolímeros obtidos;
- Caracterização por fluorescência das soluções dos copolímeros obtidos.
- Construção e caracterização de um dispositivo eletrocrômico baseado no copolímero poli(TTF-co-DNBP) como material primário e PEDOT:PSS como material secundário.

3 EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e métodos

3.1.1 Instrumentos

Os filmes dos polímeros e copolímeros foram depositados usando um Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT30 acoplado a um computador.

Foram utilizados eletrodos transparentes de óxido de In dopado com Sn (ITO) como eletrodo de trabalho (Delta Technologies, $R_s \sim 8-12 \Omega \text{ cm}^{-2}$); uma placa de platina (eletrodeposição) ou um fio de platina (espectroeletróquímica) como contra-eletrodo; e um eletrodo de referência Ag/Ag^+ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em CH_3CN (+ 0,404 V vs. NHE) (construído no laboratório).

Os espectros de infravermelho por reflectância difusa foram medidos em um espectrofotômetro Nicolet 510.

Os espectros na região UV/visível/infravermelho próximo foram registrados em um espectrofotômetro de arranjo de diodos Hewlett Packard 8453 acoplado a um computador.

As micrografias das superfícies dos filmes poliméricos foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 6340F usando elétrons secundários.

As espessuras dos filmes poliméricos depositados sobre ITO/vidro foram medidas em um perfilômetro AEP Technology modelo Nanomap-500LS 3D.

Os espectros de fluorescência foram obtidos em um espectrofotômetro de fluorescência FLS920 equipado com um monocromador TMS300, um sistema de detecção fótonmultiplicador de fótons S900 e um laser diodo pulsado EPL-375.

3.1.2 Reagentes

Foram utilizados os monômeros 3,3''-Diexil-2,2':5',2'':5'',2''-quatertiofeno (DQT), 2,2':5',2''-tertiofeno (TTF) (ambos obtidos comercialmente pela Aldrich) e o

(*R*)-(-)-3-(1-pirrolil)propil-*N*-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato (DNBP), cuja metodologia de síntese foi descrita por Ribeiro et al., 1999.

Como eletrólito suporte foi utilizado o tetrafluoroborato de tetrabutilamônio (C_4H_9)₄NBF₄ (Aldrich, > 98 %) em acetonitrila anidra CH₃CN (Aldrich).

Para a montagem dos dispositivos eletrocromicos foi utilizado como material secundário o poli(estireno sulfonato) dopado com poli(etileno dioxitofeno), PEDOT:PSS, (Clevios PH500, H.C. Starck) depositado por spray. Como eletrólito polimérico foi usado o poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), P(EPI-EO), apresentando a relação 16:84 entre os comonômeros, além de perclorato de lítio (LiClO₄) e tetrahidrofurano (THF).

3.2 Preparações auxiliares

3.2.1 Tratamento dos eletrodos ITO com Extran®

Os eletrodos ITO foram imersos em uma solução 10% de Extran® e mantidos por 30 minutos. Após esse tempo, cada eletrodo foi lavado com água destilada e mantido em recipiente contendo a mesma, por mais 30 minutos. A fim de retirar todo o Extran ainda contido nos eletrodos, os mesmos foram lavados novamente com água destilada e mantidos em álcool isopropílico por 30 minutos. Decorrido esse tempo, os eletrodos foram retirados e secados à temperatura ambiente.

Após a secagem, a área de 1,0 cm² foi delimitada com uma fita adesiva aplicada no lado condutor do eletrodo, que foi verificado através da medida de resistência utilizando um multímetro digital, logo após os eletrodos ITO foram armazenados em dessecador a vácuo.

3.2.2 Limpeza dos eletrodos de referência e contra-eletrodo

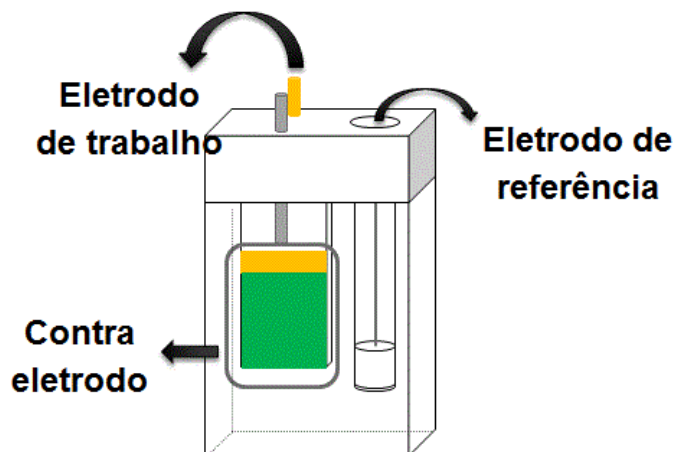
Os eletrodos utilizados na deposição eletroquímica foram limpos antes e depois da realização dos experimentos, os óxidos presentes na superfície do eletrodo de cobre utilizado como contato elétrico do eletrodo de trabalho (ITO) foram removidos com o uso de uma lixa d'água; a placa de platina e o fio de platina

utilizados como contra eletrodo para a eletrodeposição e para a espectroeletroquímica, respectivamente, foram polidos com um feltro umedecido com alumina, e o eletrodo de Ag/Ag⁺ em CH₃CN utilizado como eletrodo de referência foi lavado com CH₃CN e em seguida seco com lenços de papel.

3.3 Montagem da cela eletroquímica

A cela eletroquímica (**Figura 20**) utilizada nos experimentos de eletrodeposição e experimentos espectroeletroquímicos foi montada usando uma cubeta de vidro óptico com secção de 1,0 cm x 3,0 cm com uma tampa de teflon. O eletrodo de trabalho (ITO) foi colocado paralelo a uma distância fixa do contra-eletrodo (placa de platina) e o eletrodo de referência de Ag/Ag⁺ em CH₃CN foi fixado o mais próximo possível do eletrodo de trabalho.

Figura 20 - Esquema de montagem da cela eletroquímica para os experimentos de deposição e caracterização eletroquímica.



Fonte: Autora, 2016.

3.4 Preparação dos copolímeros

Para os experimentos de eletrodeposição dos filmes dos copolímeros de poli(DQT-co-DNBP) e poli(TTF-co-DNBP) foram utilizadas soluções com diferentes proporções entre os comonômeros. Em um balão volumétrico de 5 mL foram

adicionados massas equivalentes de DQT e DNBP ou TTF e DNBP, cujas concentrações para cada uma das proporções a serem preparadas encontram-se descritas nas **Tabelas 2 e 3**, respectivamente. Em seguida o volume final foi completado com uma solução de CH_3CN contendo $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ como eletrólito de suporte para cada uma das preparações.

Tabela 2 - Concentrações dos monômeros de DQT e DNBP para as diferentes proporções utilizadas.

Proporções	DQT (mol L^{-1})	DNBP (mol L^{-1})
1:1	0,01	0,01
1:3	0,0033	0,01
1:5	0,002	0,01
1:8	0,00125	0,01

Fonte: Autora, 2016.

Tabela 3 - Concentrações dos monômeros de TTF e DNBP para as diferentes proporções utilizadas.

Proporções	TTF (mol L^{-1})	DNBP (mol L^{-1})
1:1	0,01	0,01
1:3	0,0033	0,01
1:5	0,002	0,01
1:8	0,00125	0,01

Fonte: Autora, 2016.

Os filmes de poli(DQT-co-DNBP) e poli(TTF-co-DNBP) foram depositados em ITO através do método potenciodinâmico com velocidade de varredura (v) = 20 mV s^{-1} . Os filmes obtidos foram lavados com CH_3CN para remover excessos de eletrólito. Foram obtidos também filmes de poli(DQT), poli(TTF) e poli(DNBP) nas

mesmas condições. A eletrodeposição foi realizada utilizando uma solução com o monômero DQT, TTF ou DNBP ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) em CH_3CN contendo $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ como eletrólito de suporte.

3.5 Deposição dos filmes de PEDOT:PSS condutor por *spray*

Foi utilizado uma solução de PEDOT: PSS aquoso. Antes da deposição a solução foi homogeneizada em banho de ultrassom durante 20 minutos e foi filtrada com filtro seringa com membrana de politetrafluoretileno (PTFE) (Millipore, tamanho de poro de 0,45 μm). Em seguida, o PEDOT:PSS foi depositado por *spray* ultrassônico sobre ITO, onde foram obtidos filmes com 10 e 20 camadas. Os substratos foram então submetidos a tratamento térmico em estufa a vácuo a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas.

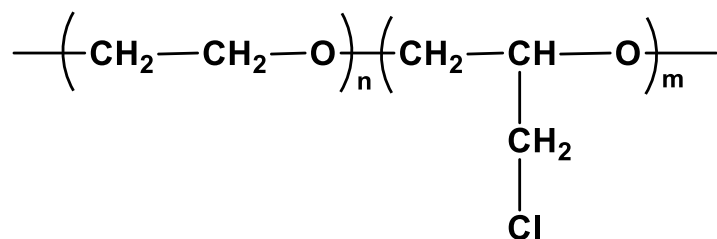
A deposição dos filmes de PEDOT:PSS foi realizada na Central Analítica do Departamento do Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer.

3.6 Preparação do eletrólito polimérico

Como eletrólito polimérico foi usado um filme contendo uma mistura de poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), P(EPI-EO) apresentando a relação 16:84 entre os comonômeros, e LiClO_4 , obtido pela evaporação de uma solução em THF. As propriedades deste eletrólito foram descritas por GAZOTTI et al., 1998.

O P(EPI-EO) (**Figura 21**) é um copolímero produzido pela Daiso Co. Ltd. Osaka, Japão, em diversas proporções entre os comonômeros. O copolímero 1:1 é comercializado com o nome de Epichlomer-C e copolímeros com outras proporções são produzidos em escala piloto (RIBEIRO, 2003).

Figura 21 - Estrutura do copolímero P(EPI-EO).



Fonte: Autora, 2016.

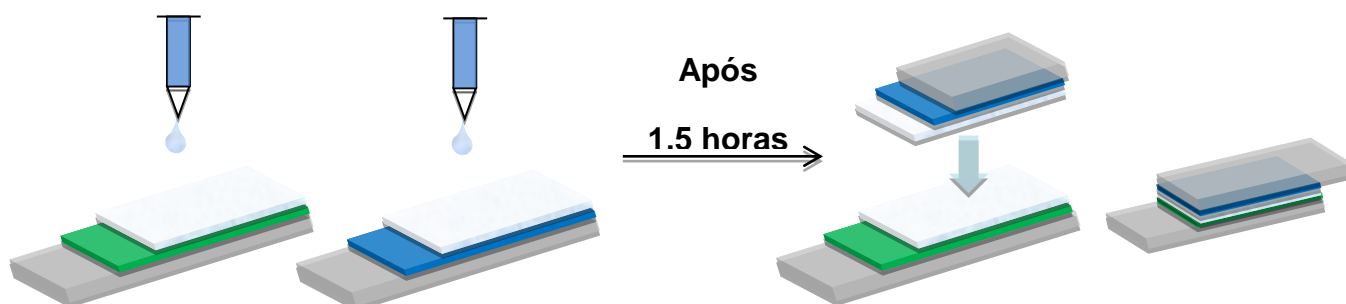
O eletrólito polimérico foi preparado pela dissolução de 0,30 g de P(EPI-OE) e 0,016 g de LiClO₄ (15 % m/m) em 5,0 mL de THF sob constante agitação por 48 horas em temperatura ambiente.

3.7 Montagem dos dispositivos electrocrômicos

Antes de iniciar o processo de montagem dos dispositivos, os filmes electrocrômicos de poli(TTF-co-DNBP) e PEDOT:PSS foram submetidos a experimentos de cronoamperometria em solução eletrolítica de (C₄H₉)₄NBF₄ 0,1 mol L⁻¹ em CH₃CN, para avaliar as cargas de oxidação (Q_{oxi}) e redução (Q_{red}) de cada um deles. O poli(TTF-co-DNBP) foi reduzido aplicando-se um potencial de - 0,5 V e retomando ao potencial 0,0 V por 20 s e o PEDOT:PSS foi oxidado aplicando-se um potencial de + 0,5 V e retomando para - 0,5 V por 20 s.

Um volume de 100 µL do eletrólito polimérico foram gotejados uniformemente com o auxílio de uma micropipeta sobre a superfície dos eletrodos de poli(TTF-co-DNBP) e PEDOT:PSS que apresentaram maior proximidade entre os valores de Q_{oxi} e Q_{red}. Em seguida, esperou-se aproximadamente 1,5 h para evaporação parcial do solvente, onde os eletrodos permaneceram apoiados em uma superfície nivelada e protegidos por uma cápsula de vidro. Em seguida o dispositivo foi montado, unindo cuidadosamente os dois eletrodos até a fixação destes pelo eletrólito, como mostrado na **Figura 22**. Os dispositivos electrocrômicos permaneceram pressionados por um grampo por 48 h em dessecador a vácuo.

Figura 22 - Representação do processo de montagem dos dispositivos electrocrômicos.



Fonte: Autora, 2016.

Os dispositivos montados obedeceram a seguinte configuração:

ITO | poli(TTF-co-DNBP) | P(EPI-OE) + LiClO₄ | PEDOT:PSS | ITO

3.8 Caracterização dos filmes obtidos

3.8.1 Caracterização por FTIR (reflectância difusa)

As amostras dos polímeros precursores e dos copolímeros de poli(DQT-co-DNBP) e de poli(TTF-co-DNBP) foram eletrodepositados sobre uma placa de platina (Pt) por voltametria cíclica (VC) na forma de filmes espessos ($0,0 \leq E \leq 0,85$ V, $v = 50$ mV s⁻¹; n° de ciclos = 50) utilizando (C₄H₉)₄NBF₄ como eletrólito de suporte.

As medidas foram realizadas na Central Analítica do Departamento do Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer.

3.8.2 Caracterização por Microscopia de Eletrônica de Varredura

As imagens da superfície dos filmes dos copolímeros de poli(DQT-co-DNBP) e poli(TTF-co-DNBP) e dos homopolímeros de poli(DQT), poli(TTF) e poli(DNBP) foram obtidas a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para essas medidas os filmes foram desdopados aplicando-se um potencial de 0,0 V, em seguida foram lavados com CH₃CN e metalizados com ouro.

As análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron.

3.8.3 Caracterização Eletroquímica

Os filmes dos copolímeros de poli(DQT-co-DNBP) e poli(TTF-co-DNBP) e dos homopolímeros de poli(DQT) e poli(TTF) foram caracterizados eletroquimicamente através de experimentos de voltametria cíclica com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , utilizando $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ como eletrólito de suporte.

Para os filmes de poli(DQT) e poli(DQT-co-DNBP) nas diferentes proporções os potenciais dos experimentos de voltametria cíclica variaram entre $0,0 \leq E \leq 0,45 \text{ V}$ e para os filmes de poli(TTF) e poli(TTF-co-DNBP) nas diferentes proporções os potenciais variaram entre $0,0 \leq E \leq 0,5 \text{ V}$.

3.8.4 Caracterização Espectroeletroquímica

Para a caracterização espectroeletroquímica foram utilizados os filmes dos copolímeros de poli(DQT-co-DNBP) e poli(TTF-co-DNBP) como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra-eletrodo e Ag/Ag^+ em CH_3CN como eletrodo de referência.

A cela eletroquímica foi colocada no caminho óptico de um espectrofotômetro, tomando-se o cuidado de posicionar os eletrodos metálicos de modo que o feixe de luz atravessasse apenas o eletrodo de trabalho. Os eletrodos foram conectados ao potenciostato possibilitando a aplicação dos potenciais desejados sobre os filmes e o simultâneo monitoramento de seus espectros. Foram obtidos espectros dos filmes em seus diferentes estados de coloração na região do UV/visível/infravermelho próximo ($300 \leq \lambda \leq 1100 \text{ nm}$). Esta região foi escolhida para caracterização dos filmes porque o vidro no qual o óxido de In dopado com Sn se encontra depositado (ITO/vidro) interfere nos espectros registrados em comprimento de onda inferior a 300 nm .

Foram realizadas varreduras de potencial e cronoamperometria de duplo salto de potencial, juntamente com a aquisição de espectros na região UV/visível/infravermelho próximo, com o objetivo de acompanhar as modificações cromáticas do filme de acordo com a variação do potencial aplicado.

Nos experimentos de cronoamperometria de duplo salto de potencial o espectrofotômetro foi ajustado para registrar a variação de absorção nos comprimentos de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) dos estados reduzido e oxidado dos copolímeros, sendo estes comprimentos de onda 440 - 470 nm e 640 - 700 nm para os filmes de poli(DQT-co-DNBP) e 440 - 460 nm e 1060 nm para os filmes de poli(TTF-co-DNBP), respectivamente. Os potenciais aplicados foram de $E_{\text{inicial}} = 0,0$ e $E_{\text{final}} = + 0,45$ V para o poli(DQT-co-DNBP) e de $E_{\text{inicial}} = 0,0$ e $E_{\text{final}} = + 0,5$ V para o poli(TTF-co-DNBP) com o tempo de duração de cada salto de potencial de 20 s, esses parâmetros foram definidos após experimentos preliminares de voltametria cíclica e cronoamperometria.

Todos os experimentos de caracterização espectroeletróquímica foram realizados em duplicata ou triplicata, apresentando boa repetitividade.

3.8.5 Coordenadas de cor

As coordenadas de cor xy CIE 1931 e as coordenadas de espaço de cor CIELAB 1976 ($L^*a^*b^*$) foram adquiridas usando uma planilha do Microsoft® Excel® desenvolvida por Mortimer e Varley, 2011. Para a simulação da luz natural do meio da manhã para o meio da tarde, a distribuição relativa de energia de um iluminante padrão D55 à temperatura constante (5500K radiação negra) foi utilizada nos cálculos. As coordenadas de cromaticidade variam de acordo com a espessura do filme, desta forma, as espessuras dos copolímeros obtidos foram medidas, a fim de analisar os filmes com espessuras semelhantes. As medidas de espessuras foram realizadas na Central Analítica do Departamento do Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer.

As coordenadas de cor para os filmes obtidos nos estados reduzido e oxidado foram plotadas usando um software v.2.0 Beta SpectraLux® (SANTA-CRUZ e TELES, 2003), gentilmente cedido pelo Profº Dr Petrus Santa Cruz do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

3.8.6 Caracterização por Fluorescência

Os monômeros de DQT e TTF (~0,05 mg), os polímeros precursores de poli(DQT) e poli(TTF) e os filmes dos copolímeros de poli(DQT-co-DNBP) e poli(TTF-co-DNBP) eletrodepositados em ITO/vidro foram solubilizados em 5 mL de N-metilpirrolidina (NMP). Antes das medidas, todas as soluções foram purgadas com nitrogênio (N₂) por 10 minutos. Foram registrados os espectros de fluorescência de todas as soluções.

3.9 Caracterização dos Dispositivos Eletrocromáticos

Para a caracterização espectroeletroquímica dos dispositivos eletrocromáticos, estes foram adequadamente adaptados no espectrofotômetro de modo que o feixe de luz os atravessasse perpendicularmente. O eletrodo modificado com poli(TTF-co-DNBP) (eletrodo primário) foi conectado como eletrodo de trabalho e o PEDOT:PSS (eletrodo secundário) foi conectado como contra eletrodo em curto-circuito à conexão do eletrodo de referência do potenciostato. Foram registrados espectros na região do UV/visível/infravermelho próximo ($300 \leq \lambda \leq 1100$ nm) simultaneamente aos experimentos de cronoamperometria, em $E_{\text{inicial}} = 1,0$ V e $E_{\text{final}} = 1,5$ V com duração de 60 s.

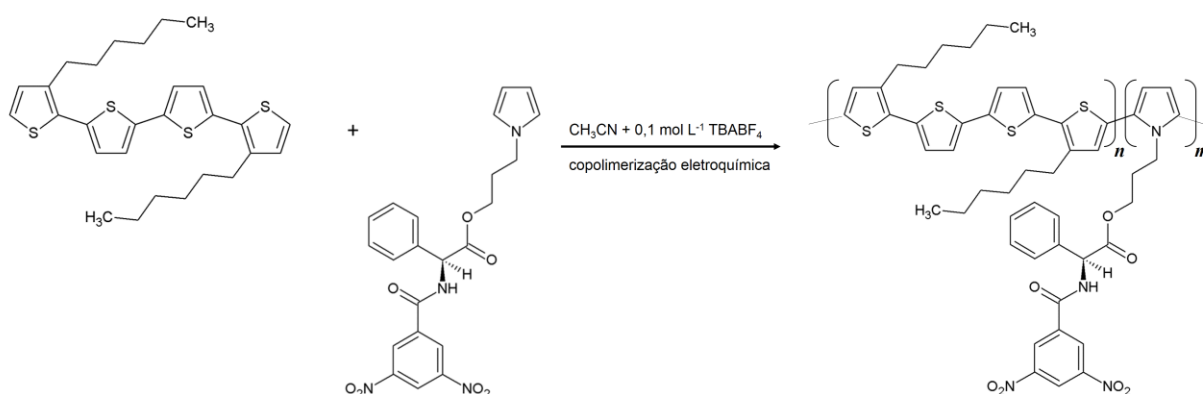
Para aquisição dos parâmetros eletrocromáticos (contraste cromático, tempo de resposta eletrocromático, eficiência coulômbica e eficiência eletrocromática), foram realizados experimentos de espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial, utilizando o mesmo sistema mencionado anteriormente, sendo que os parâmetros utilizados foram $E_{\text{inicial}} = 0,0$ e $E_{\text{final}} = 1,5$ V, $t_{\text{salto}} = 30$ s e $\lambda = 640$ nm. Nas medidas espectroscópicas dos DEC, foi utilizado como “branco” uma montagem com a seguinte configuração: ITO | P(EPI-OE) + LiClO₄ | ITO.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Preparação dos copolímeros

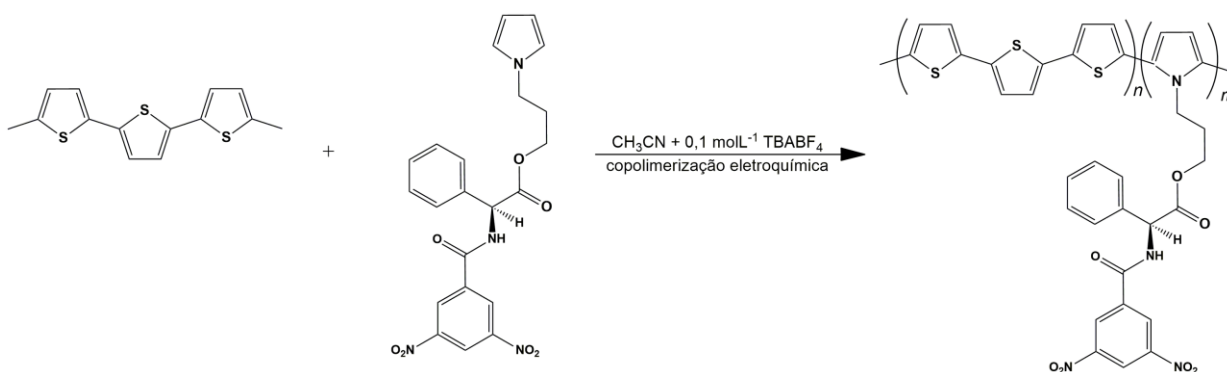
As **Figura 23** e **24** mostram os esquemas da síntese eletroquímica para o poli(DQT-co-DNBP) e para o poli(TTF-co-DNBP), respectivamente.

Figura 23 – Esquema ilustrando a copolimerização eletroquímica do DQT e DNBP.



Fonte: Autora, 2016.

Figura 24 - Esquema ilustrando a copolimerização eletroquímica do TTF e DNBP.

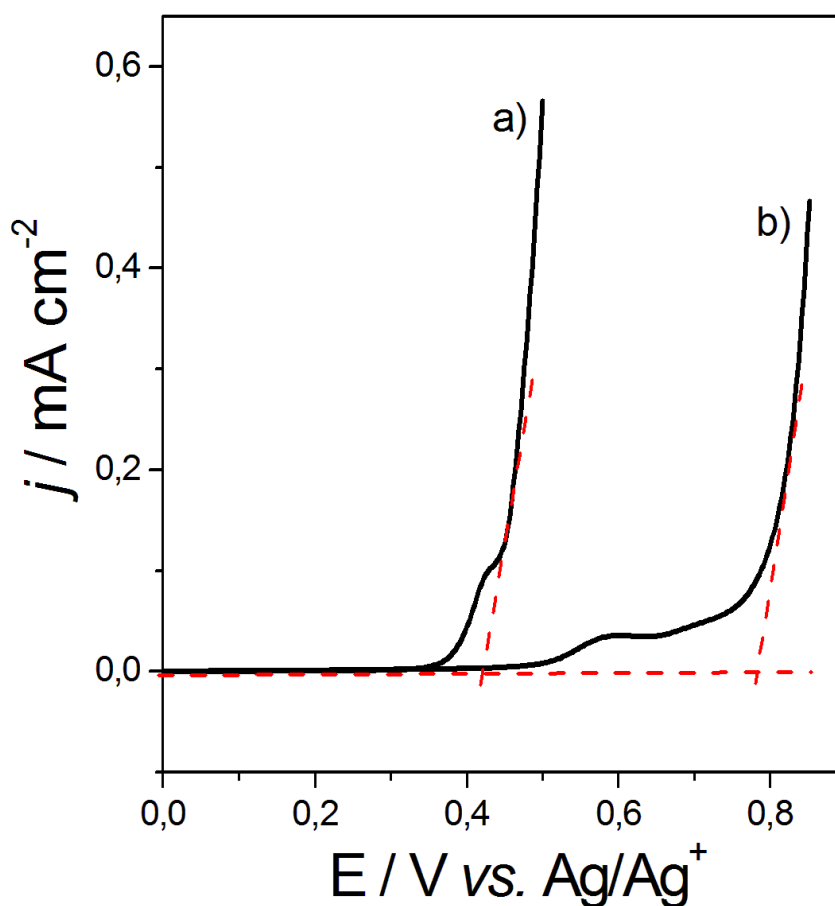


Fonte: Autora, 2016.

Para preparar cadeias de copolímeros com unidades monoméricas alternadas, os potenciais de oxidação dos monômeros de partida devem ser relativamente próximos, geralmente inferior a 0,2 V (VARIS et al., 2007; LATONEN et al., 1999; WAN et al., 1999).

Como pode ser observado na **Figura 25**, o potencial inicial de oxidação (E_{onset}) do DQT é 0,42 V Ag/Ag⁺, enquanto que o potencial de oxidação do DNBP é 0,78 V, de modo que a diferença entre os potenciais de oxidação dos monômeros de partida é cerca de 0,36 V.

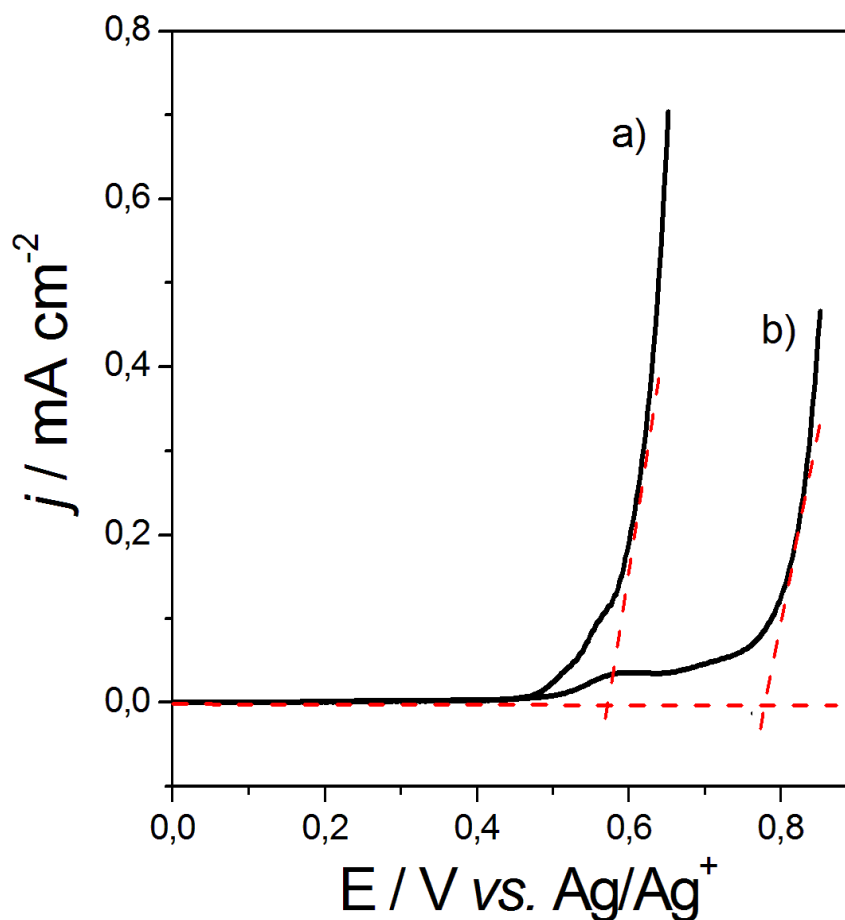
Figura 25 - Curvas de polarização anódica do a) DQT e b) DNBP sobre ITO em solução de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ em CH_3CN (0,1 mol L⁻¹), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Autora, 2016.

Já na **Figura 26** observa-se que a diferença de potencial entre os monômeros TTF e DNBP é de 0,22 V, pois o potencial de oxidação do monômero TTF é 0,56 V.

Figura 26 - Curvas de polarização anódica do a) TTF e b) DNBP sobre ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Autora, 2016.

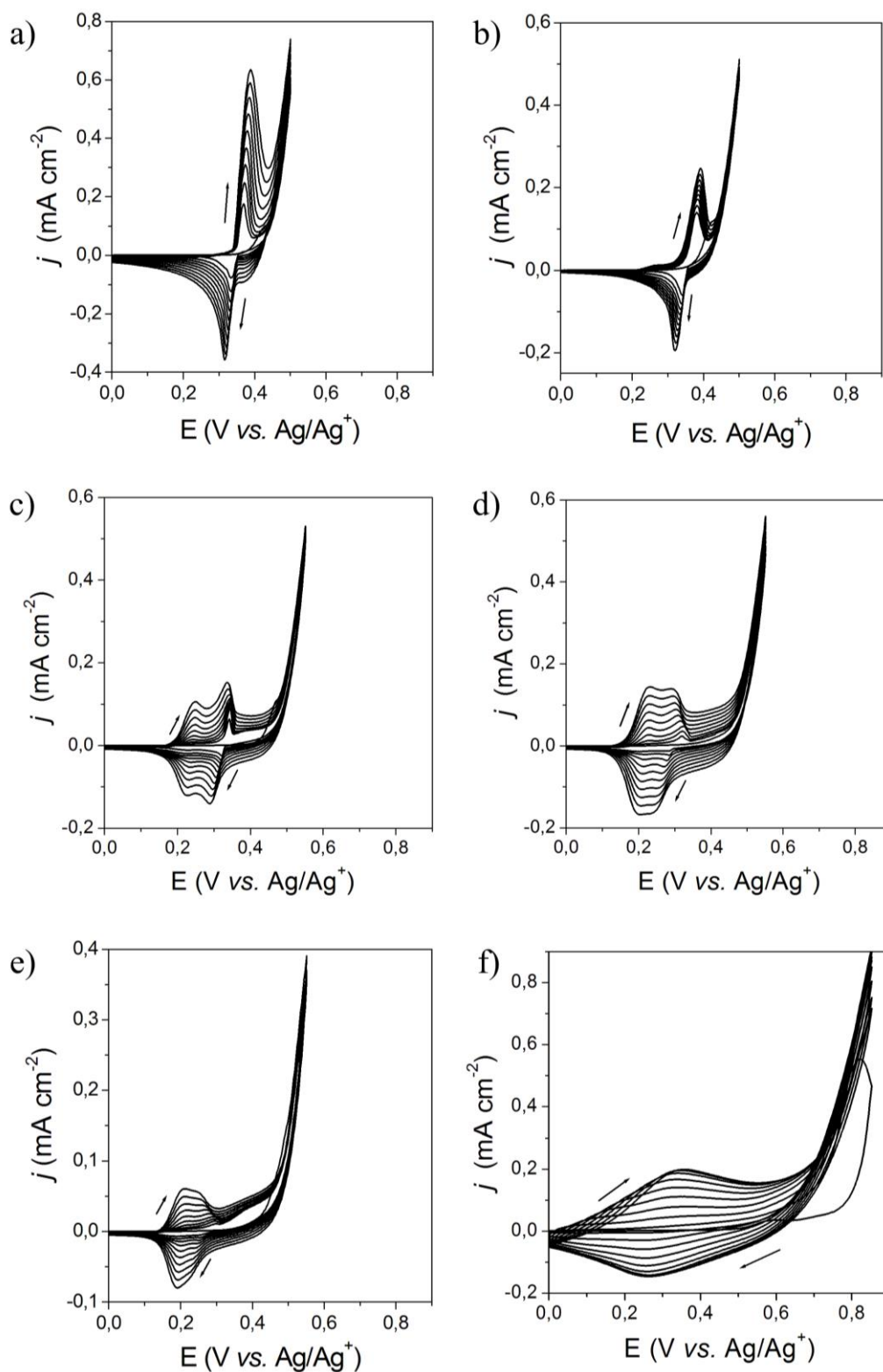
A diferença de potencial entre os monômeros de partida é acima de 0,2 V, portanto foi utilizado como estratégia o método estabelecido por Kuwabata et al., para garantir a copolimerização. Tal estratégia consiste em oxidar o monômero com menor potencial de oxidação, ou seja, o DQT e o TTF em potenciais mais elevados, usando uma maior concentração do monômero que possui o maior potencial de oxidação, neste caso, o DNBP (KUWABATA et al., 1988). Este método foi utilizado

por outros pesquisadores para preparar copolímeros baseados na combinação dos monômeros de 3,4 etilenodioxitiofeno (EDOT) com 5-cianoindol (NIE et al., 2008) e benzantrono com tiofeno (YUE et al., 2010).

Desta forma, foram realizados uma serie de experimentos utilizando soluções com os monômeros DQT + DNBP e TTF + DNBP em diferentes proporções (1:1, 1:3, 1:5 e 1:8) em CH₃CN contendo 0,10 mol L⁻¹ de (C₄H₉)₄NBF₄ como eletrólito de suporte, a fim de investigar as proporções adequadas para a síntese eletroquímica. Foram realizadas varreduras de potencial exploratórias a partir de E_{inicial} = 0,0 V vs. Ag/Ag⁺ em CH₃CN até o surgimento do *loop* de nucleação referente à oxidação dos comonômeros, mostrando a formação do filme sobre a superfície do eletrodo ITO.

Como pode ser observado na **Figura 27**, foi realizado um estudo do comportamento voltamétrico das diferentes proporções das misturas de DQT e DNBP, a fim de obter filmes com cargas de deposição (Q_{dep}) similares.

Figura 27 - VC de a) poli(DQT), b) 1:1 DQT e DNBP c) 1:3 DQT e DNBP, d) 1:5 DQT e DNBP e DNBP, e) 1:8 DQT e DNBP e f) poli(DNBP) sobre ITO em solução de $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Autora, 2016.

Os voltamogramas cíclicos registrados durante a eletropolimerização do DQT (**Figura 27 A**) mostram a formação de um par redox bem definido com potencial de pico anódico (E_{pa}) $\sim 0,39$ V e potencial de pico catódico (E_{pc}) $\sim 0,32$ V. Pode-se observar que houve um aumento gradual na intensidade de corrente, o que indica que uma camada de material eletroativo foi depositada sobre a superfície do eletrodo ITO, no entanto, ao retirar os eletrodos modificados da solução, os filmes desprenderam da superfície do eletrodo ITO. Comportamento semelhante foi observado por Jones e Higgins com outros aquil-tertiofenos e quatertiofenos e por Zotti et al., com uma série de oligômeros de tiofeno dialcoxi-substituído, onde atribuíram tal comportamento à elevada solubilidade dos polímeros/oligômeros formados, conduzindo assim a deposição de uma alta taxa de oligômeros solúveis (JONES e HIGGINS, 1999; ZOTTI et al., 1995; HENDERSON e COLLARD, 1995). Portanto, como pode ser visto na **Figura 27 A**, os baixos valores de corrente durante o processo de deposição do poli(DQT) pode ser atribuído à solubilidade do polímero-/oligômero formado.

Quando a proporção de DQT e DNBP foi a mesma (1:1), os voltamogramas cíclicos foram semelhantes aos resultados observados para o poli(DQT) (**Figura 27 B**), no entanto, um filme aderente foi eletrodepositado sobre a superfície do eletrodo ITO. O aumento da concentração de DNBP na mistura leva à formação de filmes de polímeros eletrodepositados em potenciais de oxidação ligeiramente mais elevados (0,55 V), apresentando dois picos redox que tendem a sobrepor-se a medida que a proporção de DNBP aumenta. Desta forma, o surgimento de novos pares redox em potenciais diferentes dos potenciais dos homopolímeros indicou a formação de copolímeros. Pode-se dizer que houve um comportamento sinérgico deslocando tanto o potencial de oxidação do DNBP, mesmo na mais elevada porcentagem de DNBP na mistura, como também o E_{pa} e E_{pc} dos copolímeros quando comparados com cada homopolímero. Tal efeito pode ser explicado pela diminuição da redução de interação causado pelos grupos volumosos presentes no DNBP e as cadeias laterais alquílicas presentes no DQT (WAGNER et al., 2011; XIANG et al., 2010).

Os filmes eletrodepositados utilizando os monômeros em diferentes proporções apresentaram boa homogeneidade e aderência ao substrato ITO. Pode

ser observado que os potenciais de oxidação dos copolímeros formados foram maiores em relação ao poli(DQT) e menores que o poli(DNBP), aumentando conforme o aumento da concentração do DNBP, enquanto que as Q_{dep} variaram entre aproximadamente 34 – 70 mC cm⁻², as espessuras dos filmes foram relativamente próximas, variando entre 0,7 – 0,9 μm (**Tabela 4**).

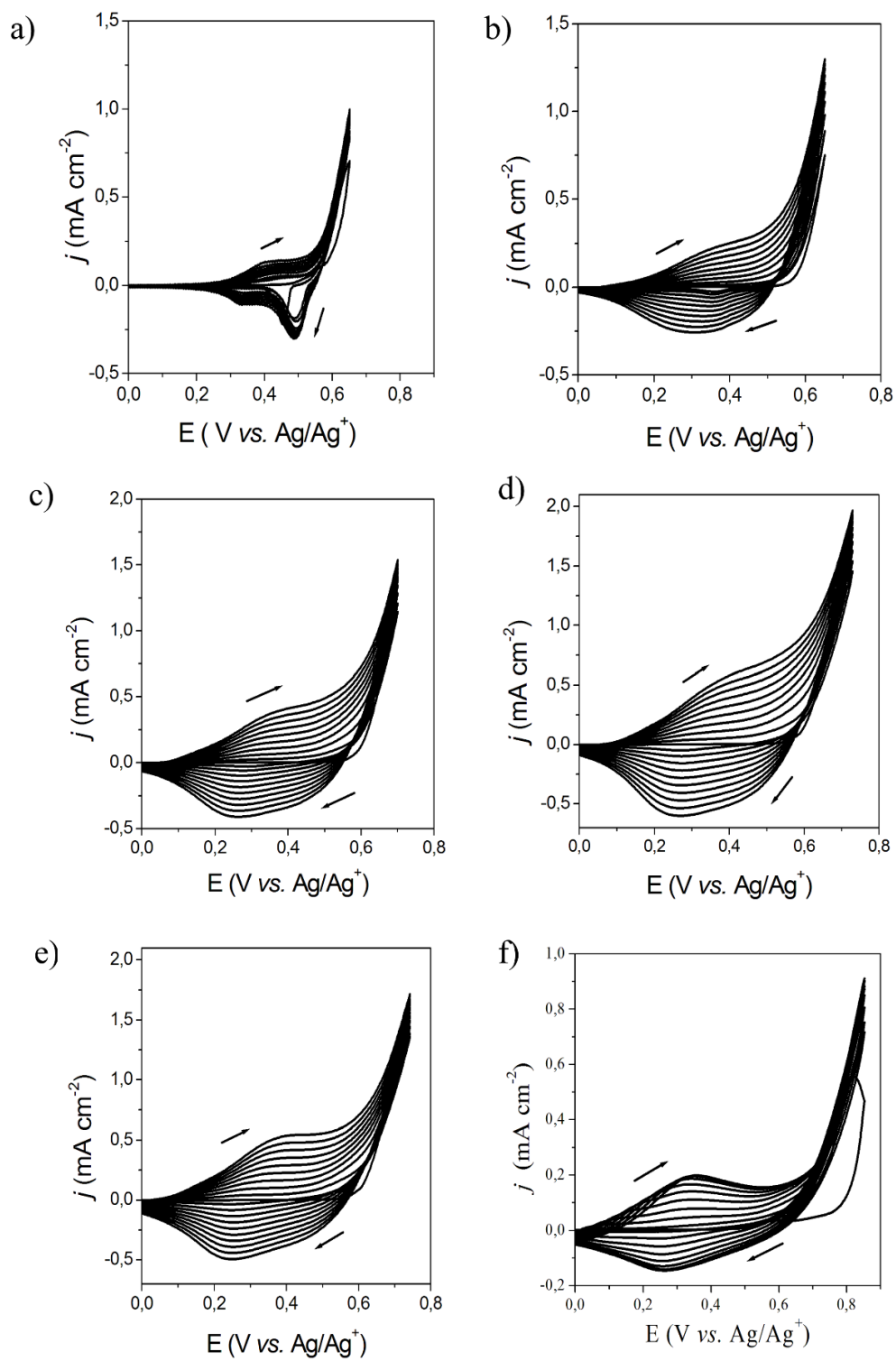
Tabela 4 - Potenciais de oxidação, cargas de deposição e espessuras dos filmes formados a partir da mistura de DQT e DNBP em diferentes proporções.

Proporções DQT e DNBP	E_{onset} (V)	$Q_{(\text{dep})}$ (mC cm⁻²)	Espessura (μm)
1:1	0,50	42,25	0,85
1:3	0,53	70,15	0,92
1:5	0,55	57,62	0,72
1:8	0,57	34,77	0,80

Fonte: Autora, 2016.

A **Figura 28** mostra o estudo do comportamento voltamétrico para as misturas de TTF e DNBP nas diferentes proporções.

Figura 28 - VC de a) poli(TTF), b) 1:1 TTF e DNBP, c) 1:3 TTF e DNBP, d) 1:5 TTF e DNBP, e) 1:8 TTF e DNBP e f) poli(DNBP) sobre ITO em solução de $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Autora, 2016.

A **Figura 28 A** mostra as curvas voltamétricas para o poli(TTF), onde é possível observar apenas um pico de oxidação, bem definido, em 0,49 V, tal comportamento também foi observado para alguns derivados de tertiofeno (JADAMIEC et al., 2007; ZANARDI et al., 2006), enquanto que as curvas voltamétricas da **Figura 28 F** mostram a presença de um par redox em 0,23 V e 0,34 V referente a dopagem/desdopagem do polímero. Os voltamogramas cíclicos registrados das soluções de TTF e DNBP nas proporções 1:1, 1:3, 1:5 e 1:8 (mol/mol) (**Figura 28 B, C, D e E**) apresentaram diferenças em relação aos voltamogramas referentes aos homopolímeros. Pode-se notar a presença de novos pares redox diferentes dos homopolímeros, além disso pode também ser observado que a densidade de corrente referente as misturas aumentou em comparação com a densidade de corrente para o poli(TTF) e para o poli(DNBP). Portanto, as mistura obtidas apresentam voltamogramas com aspectos diferentes, mas relacionados aos dois homopolímeros precursores, o que indica a formação de um copolímero de TTF e DNBP, ou seja, poli(TTF-co-DNBP).

Os filmes eletrodepositados utilizando os monômeros em diferentes proporções apresentaram potenciais de oxidação maiores que o poli(TTF) e menores que o poli(DNBP), aumentando conforme o aumento da concentração do DNBP, onde as Q_{dep} variaram entre 44 – 72 mC cm⁻² e as espessuras entre 0,6 – 0,8 µm como pode ser observado na **Tabela 5**.

Tabela 5 - Potenciais de oxidação, cargas de deposição e espessuras dos filmes formados a partir da mistura de TTF e DNBP em diferentes proporções.

Proporções TTF e DNBP	E_{onset} (V)	$Q_{(dep)}$ (mC cm ⁻²)	Espessura (µm)
1:1	0,65	72,36	0,61
1:3	0,67	44,15	0,73
1:5	0,68	63,96	0,66
1:8	0,69	48,72	0,79

As cadeias alquílicas presentes no poli(DQT) dificultam o processo de eletropolimerização, diminuindo a planaridade das cadeias poliméricas devido ao impedimento estérico causado pelos grupos volumosos (diexil), observando assim a formação de polímeros/oligômeros solúveis após o término da eletrodeposição, o que não foi observado para o filme de poli(TTF) (BAUERLE e GAUDL, 1991).

Foi observado que os potenciais de oxidação do poli(DQT-co-DNBP) foram menos anódicos em relação aos potenciais de oxidação do poli(TTF-co-DNBP), isto pode ser devido à presença dos quatro anéis de tiofeno na estrutura do DQT, atuando assim como um espaçador entre as unidades volumosas do DNBP (grupo 3,5-dinitrobenzoíla), diminuindo a torção da cadeia polimérica e, conseqüentemente, aumentando a planaridade da cadeia do copolímero levando a um aumento na condutividade e estabilidade do material híbrido, ou seja, diminuindo o potencial de oxidação.

4.2 Caracterização dos filmes obtidos

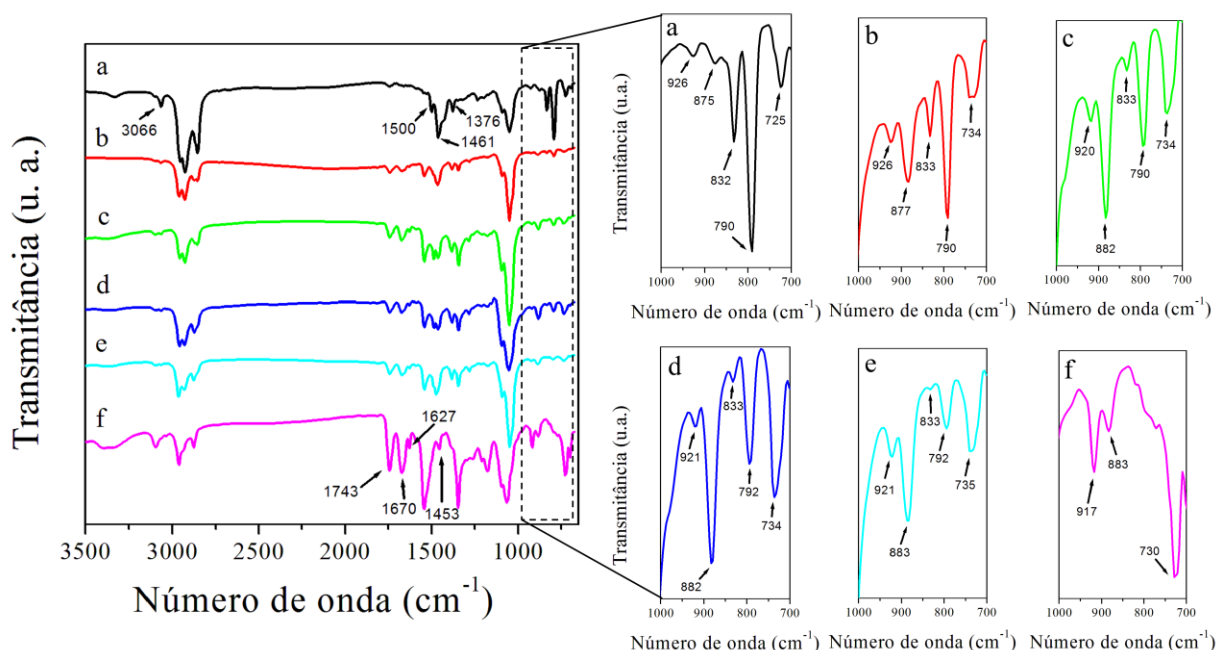
4.2.1 Caracterização por FTIR (reflectância difusa)

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica instrumental simples e rápida que pode evidenciar a presença de vários grupos funcionais (SOLOMONS e FRYHLE, 2000). Os resultados provenientes desta técnica fornecem dados de fundamental importância para comprovar a presença dos principais grupos funcionais dos polímeros precursores nos copolímeros formados.

Poli(DQT-co-DNBP)

A **Figura 29** mostra os espectros de FTIR (reflectância difusa) dos filmes de poli(DQT), poli(DQT-co-DNBP) e poli(DNBP) depositados pelo método potenciodinâmico na superfície de Pt, usando $(C_4H_9)_4NBF_4$ como eletrólito.

Figura 29 - Espectros de FTIR por reflectância difusa dos filmes de a) poli(DQT), b) poli(DQT-co-DNBP) na proporção 1:1, c) poli(DQT-co-DNBP) na proporção 1:3 d) poli(DQT-co-DNBP) na proporção 1:5, e) poli(DQT-co-DNBP) na proporção 1:8 e f) poli(DNBP) depositado sobre Pt. Detalhe: vista expandida da região de impressão digital.



Fonte: Autora, 2016.

Os espectros do poli(DNBP) mostram bandas características em 1743 e 1670 cm^{-1} que são atribuídas ao estiramento da ligação C=O do éster e da amida, respectivamente, e ambas as bandas podem ser observadas nos espectros dos copolímeros em todas as proporções dos comonômeros. As bandas em 1627, 1453, e 730 cm^{-1} são atribuídos aos modos de estiramento e deformação angular do anel benzênico. Devido à baixa intensidade dos picos em 1627 e 1453 cm^{-1} , não foi possível identificá-los nos espectros dos copolímeros, mas o pico em 730 cm^{-1} pode ser visto.

A evolução das bandas na região da impressão digital (detalhe na **Figura 29**) à medida que a concentração de DNBP aumenta mostra-se interessante, pois os picos em 832 e 790 cm^{-1} aparecem nos espectros de todos os copolímeros, mas a sua intensidade diminui com o aumento na concentração de DNBP, inferindo assim, que há uma diminuição de unidades de DQT incorporadas nos copolímeros. Uma

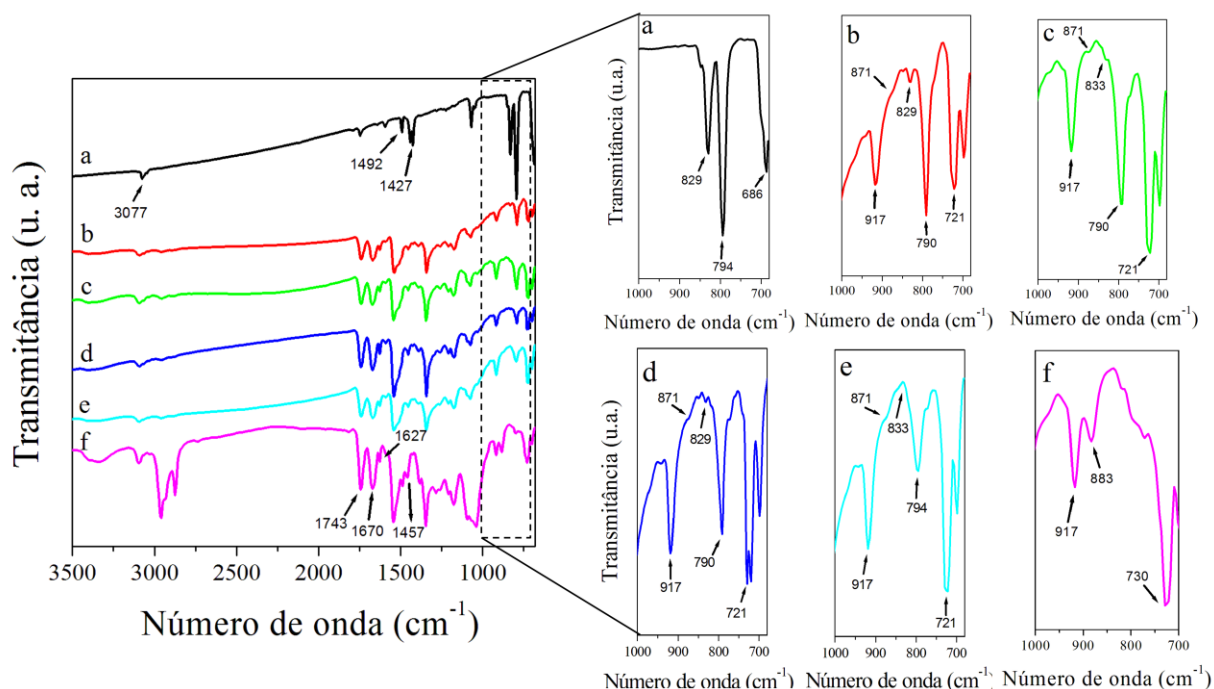
outra característica interessante é a evolução das bandas em torno de 926, 875 e 725 cm^{-1} (no espectro do poli(DQT)) nos espectros dos copolímeros. Neste caso, os picos movem-se de 926 a 921 cm^{-1} , 875 a 883 cm^{-1} e 725 a 735 cm^{-1} com o aumento da proporção de DNBP no copolímero. Isto pode ser considerado como evidência de copolimerização distinguindo-se a partir da simples adição dos espectros de poli(DQT) e poli(DNBP) indicando que as unidades de DNBP são incorporadas na cadeia do copolímero.

Portanto, os espectros dos filmes de poli(DQT-co-DNBP) em todas as proporções indicam a copolimerização entre as unidades de DQT e DNBP, evidenciando assim que a reação de polimerização entre esses dois monômeros foi alcançada com sucesso.

Poli(TTF-co-DNBP)

A **Figura 30** mostra os espectros de FTIR por reflectância difusa dos filmes de poli(TTF), poli(TTF-co-DNBP) e poli(DNBP) depositados pelo método potenciodinâmico na superfície de Pt, usando $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ como eletrólito.

Figura 30 - Espectros de FTIR por reflectância difusa dos filmes de a) poli(TTF), b) poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:1, c) poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:3, d) poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:5, e) poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:8 e f) poli(DNBP) depositado sobre Pt. Detalhe: vista expandida da região de impressão digital.



Fonte: Autora, 2016.

Os picos em 1627, 1457, e 730 cm^{-1} são atribuídos aos modos de estiramento e deformação angular do anel benzênico (presente na estrutura do poli(DNBP)), devido à baixa intensidade dos picos em 1627 e 1453 cm^{-1} , não foi possível identificá-los nos espectros dos copolímeros, mas o pico em 730 cm^{-1} pode ser claramente observado na vista expandida do espectro do poli(DNBP), como também nos espectros dos copolímeros, onde este pico foi deslocado para 721 cm^{-1} .

No espectro do poli(TTF), as banda em 1492 e 1427 cm^{-1} são originadas a partir dos modos de estiramento das ligações C=C e C-C do anel tiofênico. As bandas em 3077 e 790 cm^{-1} são relacionadas as vibrações de estiramento e deformação angular da ligação C-H $_{\beta}$, respectivamente (SEOL et al., 2009). As bandas relacionadas as vibrações da ligação C-S do anel tiofênico do TTF aparecem em 829 cm^{-1} no espectro do TTF e variam entre 833 a 829 cm^{-1} nos espectros dos copolímeros e a outra banda referente a essas vibrações aparece em 871 cm^{-1}

apenas nos espectros dos copolímeros. Pode-se notar na região da impressão digital (detalhe na **Figura 30**) nos espectros dos copolímeros que a intensidade da banda em $829 - 833 \text{ cm}^{-1}$ diminui à medida que a proporção de DNBP aumenta, fato já observado nos espectros dos copolímeros do poli(DQT-co-DNBP), mostrando assim que há uma diminuição de unidades de TTF incorporadas nos copolímeros.

De acordo com os resultados, a copolimerização entre os monômeros TTF e DNBP foi realizada com sucesso, pois os espectros dos filmes de poli(TTF-co-DNBP) em todas as proporções indicaram a reação de copolimerização entre as unidades do TTF e do DNBP.

4.2.2 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

As propriedades dos polímeros conjugados são fortemente dependentes da sua morfologia e estrutura. De acordo com Turkarslan et al., e Nie et al., a análise da morfologia dos filmes dos homopolímeros e de seus copolímeros pela técnica de microscopia eletrônica de varredura pode fornecer resultados que evidencie a copolimerização (TURKARSLAN et al., 2007; NIE et al., 2008).

Ribeiro et al., discutiram as diferenças na morfologia de filmes de poli(DNBP) depositados pelos métodos potenciodinâmico e galvanostático por microscopia de força atômica (MFA), onde relatou que as morfologias dos filmes eletrodepositados pelos diferentes métodos são semelhantes e apresentam grãos globulares (RIBEIRO et al., 2005).

Poli(DQT-co-DNBP)

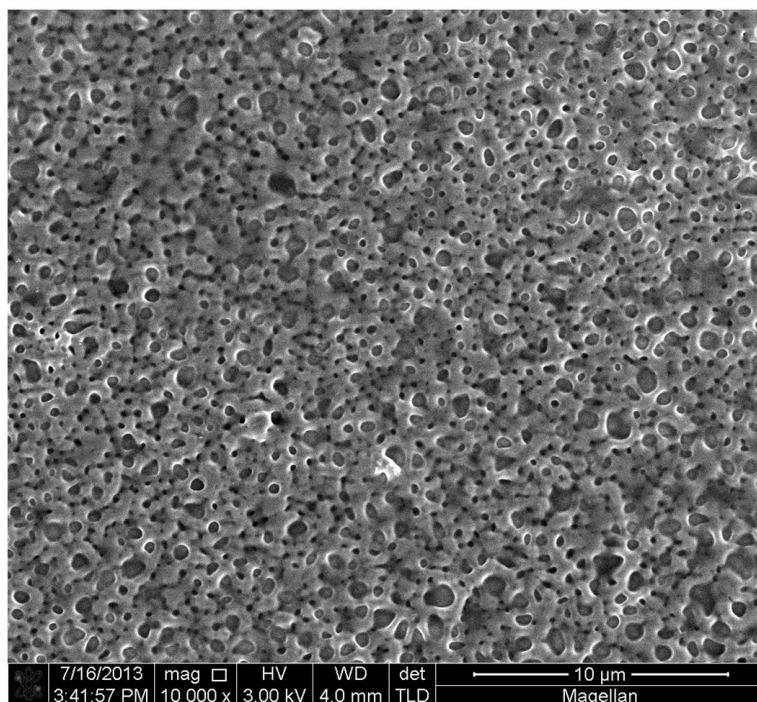
A fim de analisar a superfície morfológica dos filmes de poli(DQT), poli(DNBP) e do filme de copolímero na proporção 1:5, estes foram investigados por MEV. Na **Figura 31**, pode-se notar que o poli(DQT) possui uma superfície semelhante a uma esponja com poros de diâmetro inferior a $1 \mu\text{m}$. Tais poros podem ter origem devido a dissolução dos oligômeros e/ou polímeros que ocorreu durante o processo de

eletropolimerização (HENDERSON e COLLARD, 1995). Já a morfologia do poli(DNBP) é homogênea e compacta com grãos globulares (RIBEIRO et al., 2005).

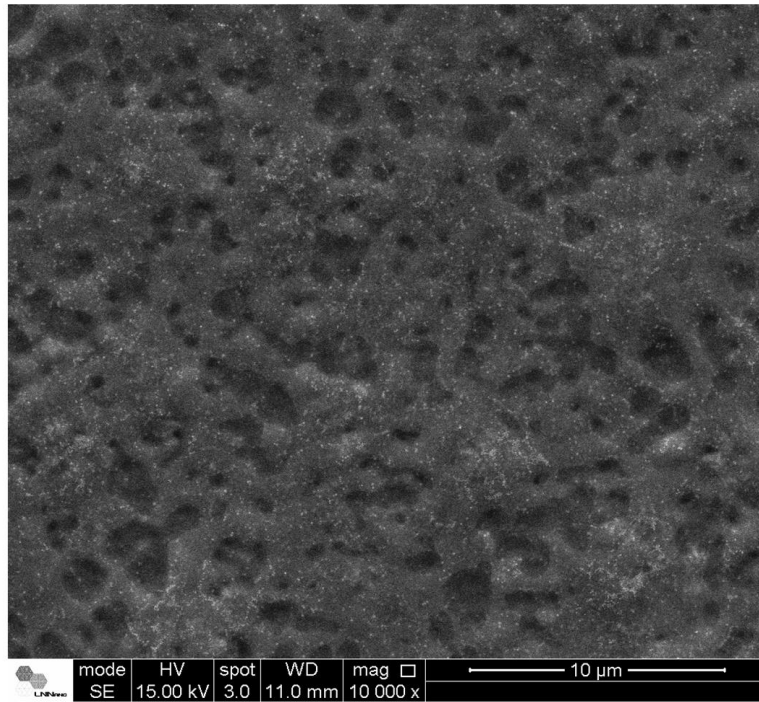
Pode-se notar que a morfologia do filme de copolímero é intermediária entre as morfologias dos filmes de poli(DQT) e poli(DNBP), confirmando mais uma vez a formação de copolímero. Para as outras proporções, as morfologias dos copolímeros são bastante semelhantes, exceto para o copolímero depositado na proporção 1:1, que neste caso, a sua morfologia foi idêntica a morfologia do poli(DQT).

Figura 31 - Micrografias MEV dos filmes de a) poli(DQT), b) poli(DQT-co-DNBP) na proporção 1:5 e c) poli(DNBP).

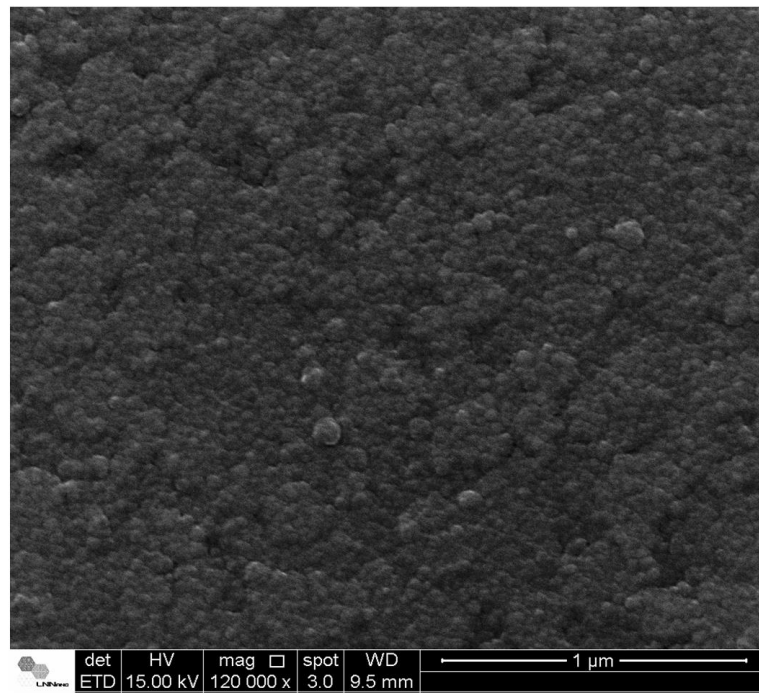
a)



b)



c)



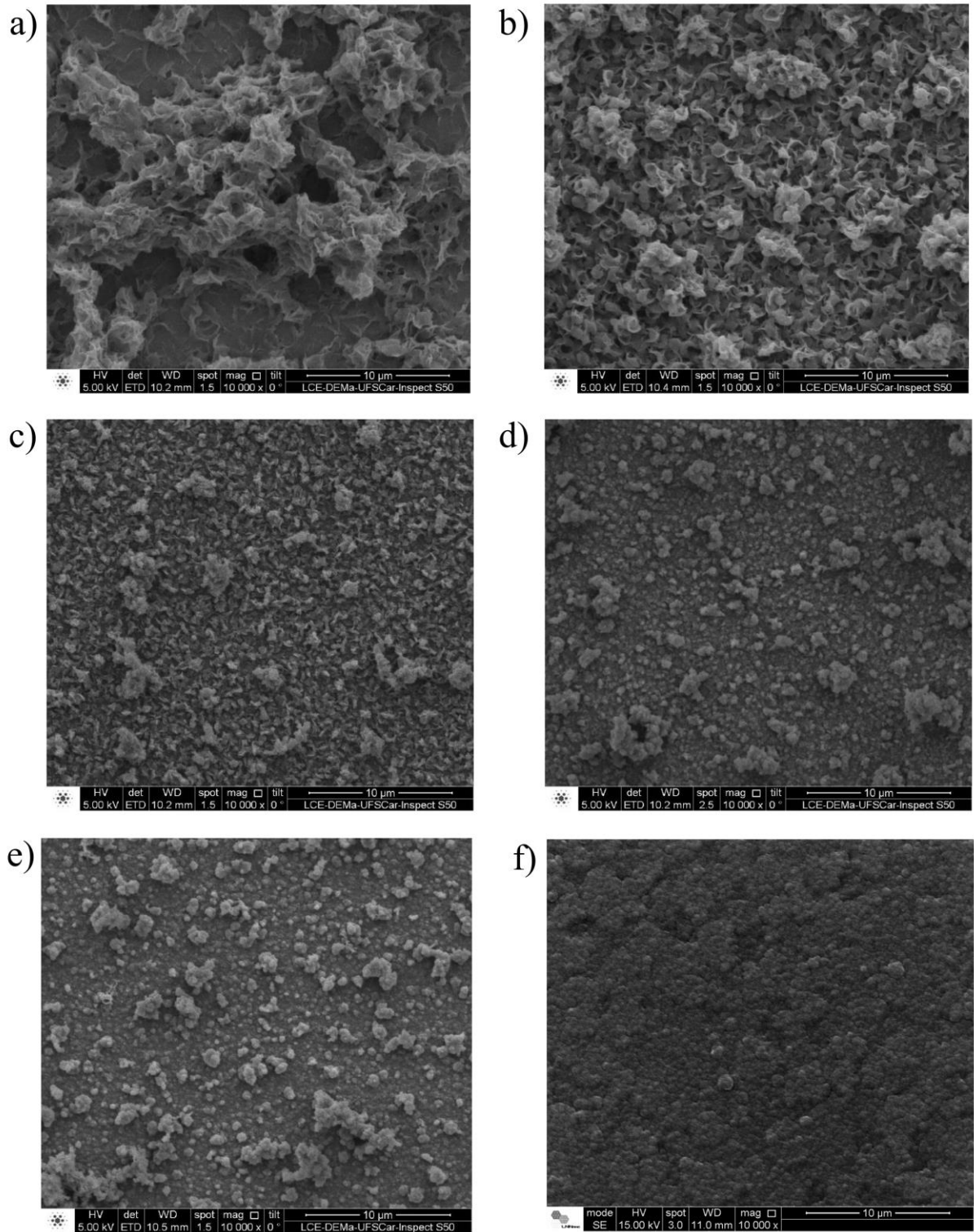
Fonte: Autora, 2016.

Poli(TTF-co-DNBP)

As morfologias dos filmes poliméricos de poli(TTF), poli(DNBP) e dos copolímeros de poli(TTF-co-DNBP) nas diferentes proporções podem ser observadas na **Figura 32**. Pode-se notar que o poli(TTF) apresenta uma superfície enrugada, enquanto que o filme de poli(DNBP) exibe uma superfície granulada. O filme de poli(TTF-co-DNBP) na proporção de 1:1 possui uma superfície enrugada, semelhante ao poli(TTF), já os filmes de copolímeros nas proporções 1:3 e 1:5 apresentam superfícies similares, onde pode-se notar que as morfologias irão adquirindo superfícies mais granuladas e menos enrugadas a medida que a proporção de poli(DNBP) aumenta. Esta diferença nas superfícies analisadas dos homopolímeros e dos copolímeros pode ser atribuída ao efeito da copolimerização.

Seol et al., discutiram as diferenças nas morfologias de dois homopolímeros, o poli 3,4 etilenodioxipirrol (PEDOP) e o poli(TTF), e do copolímero formado a partir desses dois materiais, onde foi observada uma superfície lisa para o filme de PEDOP e uma superfície enrugada para o poli(TTF), ambos os filmes apresentaram uma estrutura homogênea e compacta. Já o filme do copolímero de PEDOP com TTF exibiu superfície semelhante a grânulos (SEOL et al., 2009).

Figura 32 - Micrografias MEV dos filmes de a) poli(TTF), b) poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:1, c) poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:3, d) poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:5, e) poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:8 e f) poli(DNBP).

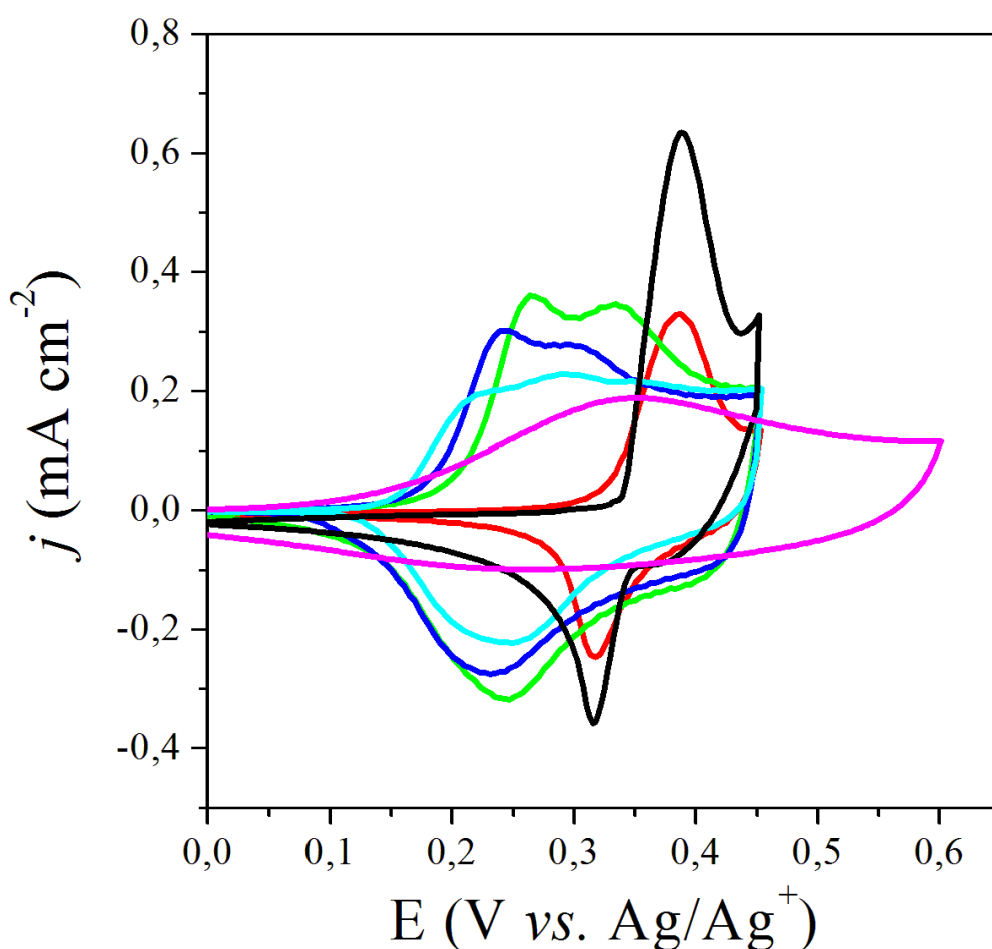


4.2.3 Caracterização Eletroquímica

Poli(DQT-co-DNBP)

Os filmes de poli(DQT), poli(DNBP) e poli(DQT-co-DNBP) nas diferentes proporções foram caracterizados por voltametria cíclica, variando-se o potencial entre 0,0 e 0,45 V com $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Os voltamogramas mostrados são aqueles obtidos para o primeiro ciclo de varredura do poli(DQT), poli(DNBP) e poli(DQT-co-DNBP) nas diferentes proporções, como pode ser observado na **Figura 33**.

Figura 33 - VC dos filmes de a) poli(DQT) (—) e dos filmes de poli(DQT-co-DNBP) nas proporções b) 1:1 (—), c) 1:3 (—), d) 1:5 (—), e) 1:8 (—) e f) poli(DNBP) (—), em solução de $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.



Os voltamogramas cíclicos dos filmes de copolímeros nas diferentes proporções apresentaram o mesmo comportamento mostrado durante a eletropolimerização, ou seja, as características dos voltamogramas cíclicos são dependentes das proporções dos comonômeros.

O voltamograma cíclico do poli(DQT-co-DNBP) com proporção de 1:1 apresentou comportamento semelhante ao filme de poli(DQT), exibindo apenas um par redox com um pico anódico (E_{pa}) em 0,39 V e um pico catódico (E_{pc}) em 0,32 V, enquanto que os voltamogramas cíclicos dos copolímeros eletrodepositados nas proporções de 1:3, 1:5 e 1:8 mostraram dois picos de oxidação e apenas um largo pico de redução (**Tabela 6**). Estes dois picos de oxidação tendem a sobrepor-se a medida que a proporção de DNBP aumenta nos filmes dos copolímeros. Embora os filmes de poli(DQT) e poli(DQT-co-DNBP) depositado na proporção 1:1 apresentaram os mesmos valores de E_{pa} e E_{pc} , é possível observar diferenças na simetria entre seus picos de oxidação e redução no voltamograma cíclico. Esta diferença pode ser atribuída à maior solubilidade do poli(DQT) (oligômeros), em comparação com os seus copolímeros.

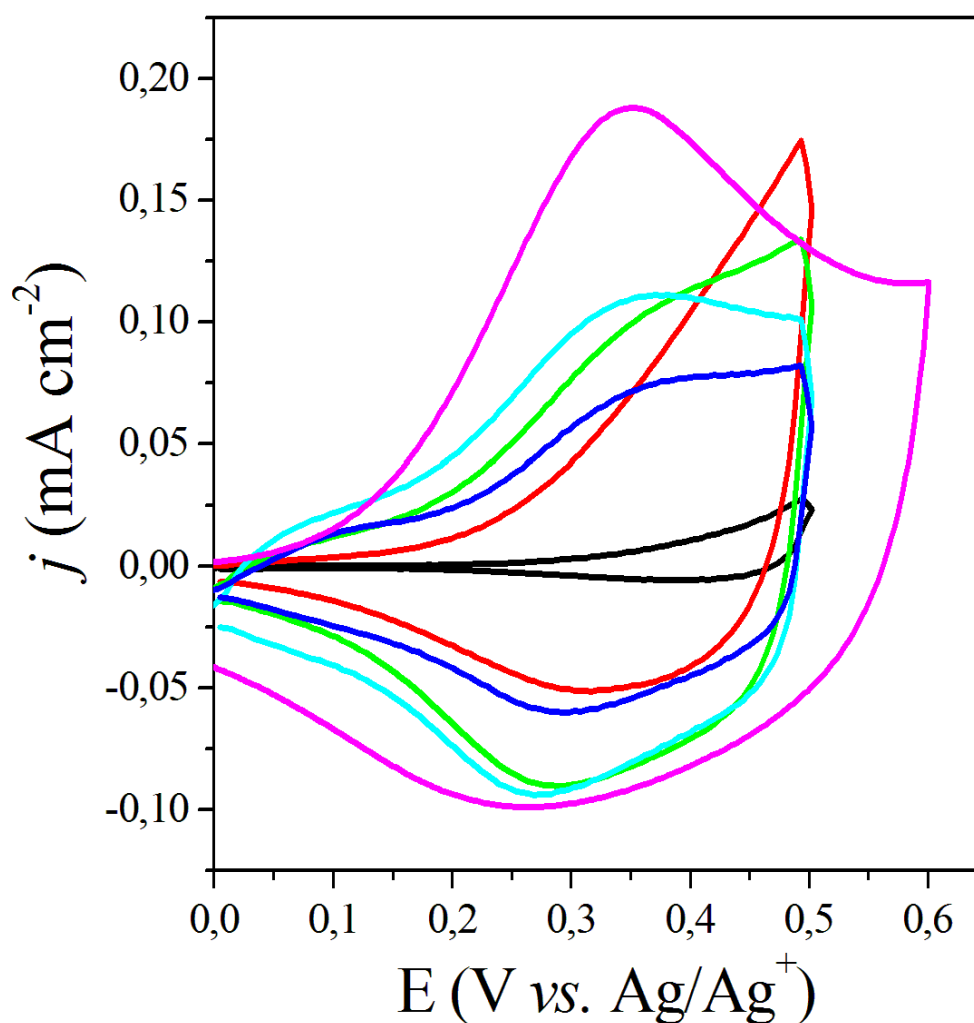
Tabela 6 - Valores de E_{pa} e E_{pc} dos filmes de poli(DQT), poli(DQT-co-DNBP) nas proporções 1:1, 1:3, 1:5, 1:8 e do poli(DNBP), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

	E_{pa1} (V)	E_{pa2} (V)	E_{pc1} (V)
Poli(DQT)	0,39	-	0,32
Poli(DQT-co-DNBP) 1:1	0,39	-	0,32
Poli(DQT-co-DNBP) 1:3	0,27	0,33	0,25
Poli(DQT-co-DNBP) 1:5	0,24	0,30	0,24
Poli(DQT-co-DNBP) 1:8	0,23	0,30	0,24
Poli(DNBP)	0,35	-	0,27

Poli(TTF-co-DNBP)

Os filmes de poli(TTF), poli(DNBP) e poli(TTF-co-DNBP) nas diferentes proporções foram caracterizados por voltametria cíclica, variando-se o potencial entre 0,0 e 0,5 V com $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Os voltamogramas mostrados são aqueles obtidos para o primeiro ciclo de varredura do poli(DQT), poli(DNBP) e poli(DQT-co-DNBP) nas diferentes proporções, como pode ser observado na **Figura 34**.

Figura 34 - VC dos filmes de a) poli(TTF) (—) e dos filmes de poli(TTF-co-DNBP) nas proporções: b) 1:1 (—), c) 1:3 (—), d) 1:5 (—), e) 1:8 (—) e f) poli(DNBP) (—), em solução de $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.



O voltamograma cíclico do filme de poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:1 apresentou comportamento semelhante ao filme de poli(TTF), porém com densidade de corrente maior, além de um ombro mal definido em $E_{pc} = 0,31$ V. Já os filmes de copolímeros nas proporções de 1:3, 1:5 e 1:8 apresentaram comportamentos voltamétricos semelhantes, exibindo cada filme um par redox que pode ser atribuído ao poli(DNBP), onde este apresenta um par redox bem definido na região anódica com $E_{pa} = 0,35$ V e $E_{pc} = 0,27$ V, conferido ao processo de dopagem/desdopagem do polímero (RIBEIRO et al., 2005). A **Tabela 7** mostra os valores de E_{pa} e E_{pc} para os filmes poliméricos estudados.

Tabela 7 - Valores de E_{pa} e E_{pc} dos filmes de poli(TTF), poli(TTF-co-DNBP) nas proporções 1:1, 1:3, 1:5, 1:8 e do poli(DNBP), $v = 20$ mV s⁻¹.

	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)
Poli(TTF)	-	-
Poli(TTF-co-DNBP) 1:1	-	0,31
Poli(TTF-co-DNBP) 1:3	0,34	0,28
Poli(TTF-co-DNBP) 1:5	0,35	0,29
Poli(TTF-co-DNBP) 1:8	0,34	0,26
Poli(DNBP)	0,35	0,27

Fonte: Autora, 2016.

4.2.4 Caracterização Espectroeletróquímica

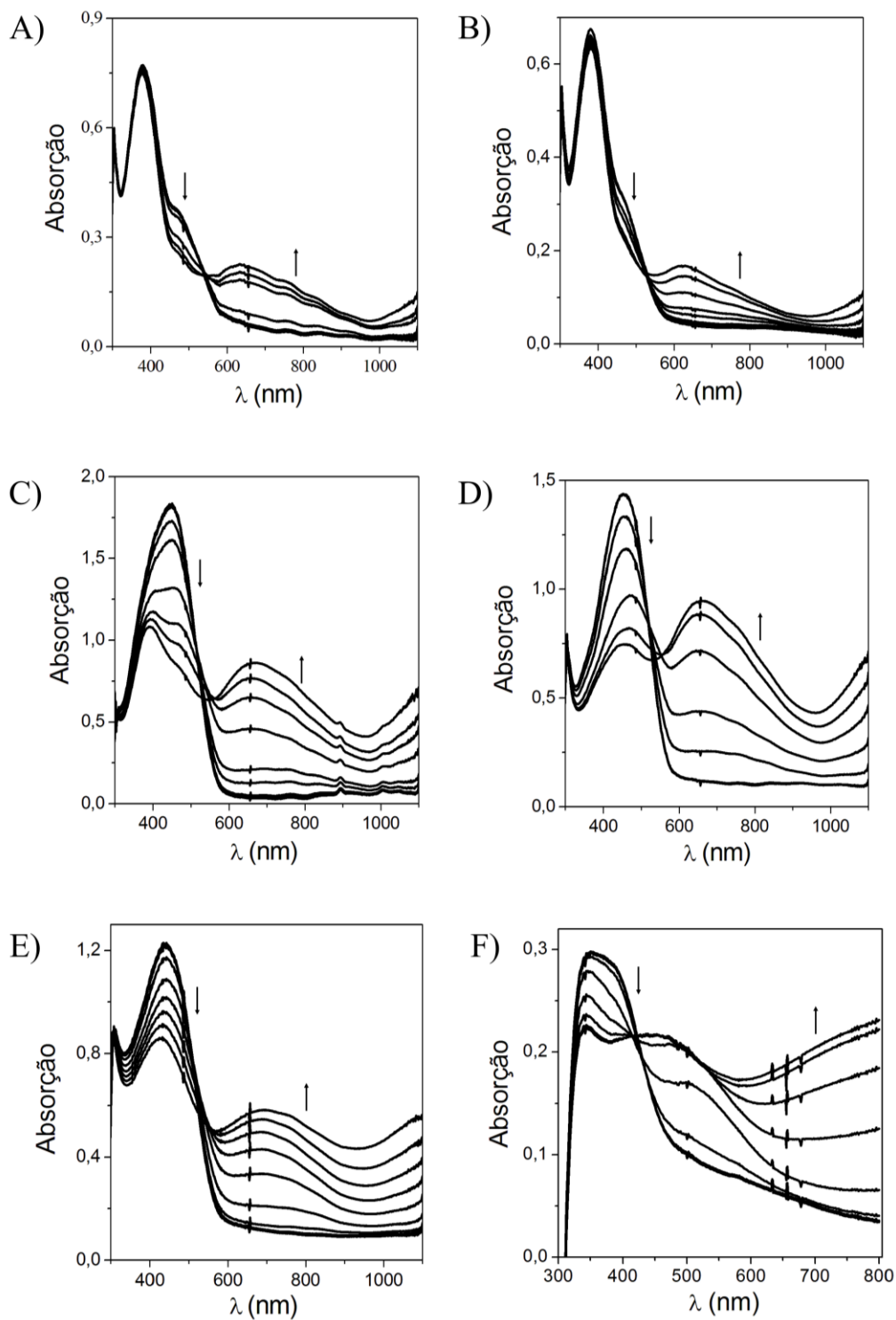
A caracterização espectroeletróquímica combina técnicas espectroscópicas aliadas aos experimentos de eletróquímica (espectrovoltametria cíclica ou espectrocronoamperometria) proporcionando uma maneira útil de determinar a janela de potencial em que se encontra o contraste máximo de cor e também para medir o $\lambda_{\text{máx}}$ dos filmes nos estados reduzido e oxidado, fornecendo assim, informações importantes sobre a estrutura eletrônica do polímero condutor.

Poli(DQT-co-DNBP)

A variação dos espectros de absorção dos filmes de poli(DQT-co-DNBP) nas diferentes proporções foram registrados em função do comprimento de onda durante os experimentos de VC ($0,0 \leq E \leq 0,45$ V), usando $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ como eletrólito. O conjunto ITO + solução de eletrólito + cubeta de vidro com caminho óptico de 1,0 cm foi usado como “branco”.

As mudanças nos espectros de absorção dos filmes de copolímero nas diferentes proporções em função do potencial aplicado ao eletrodo durante a voltametria cíclica são apresentados na **Figura 35**.

Figura 35 - Caracterização espectroeletrônica dos filmes de A) poli(DQT), poli(DQT-co-DNBP) eletrodepositados nas proporções: B) 1:1, C) 1:3, D) 1:5, E) 1:8 e F) poli(DNBP) sobre ITO em solução de $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), mostrando a absorção em função do potencial aplicado de 0,0 para 0,45 V em intervalos de 0,05 V.



Os espectros registrados do filme de poli(DQT-co-DNBP) na proporção 1:1 são semelhantes aos espectros dos filmes de poli(DQT), onde pode-se observar uma banda com um $\lambda_{\text{máx}}$ em 460 nm quando o polímero encontra-se no estado reduzido (0,0 V) referente a transição $\pi-\pi^*$. No estado oxidado pode-se notar uma faixa de transição de energia mais baixa em $\lambda_{\text{máx}} = 640$ nm. Um ponto isosbético em 540 nm, relacionado a transição do estado reduzido para o oxidado (pólaron/bipólaron) também foi observado no espectro.

O filme de poli(DNBP) na forma reduzida exibe uma banda com um $\lambda_{\text{máx}}$ em 350 nm e um ombro em aproximadamente 390 nm, característico da transição interbandas $\pi-\pi^*$. Os espectros de absorção do filme na forma oxidada apresentam uma faixa de transição de energia mais baixa com um $\lambda_{\text{máx}}$ em 460 nm, atribuído à presença da banda bipólaron, e uma banda larga na região do infravermelho próximo em 800 nm. Um ponto isosbético em 420 nm, relacionado à transição do estado reduzido para o estado oxidado, foi observado em todos os espectros.

Os espectros dos filmes dos copolímeros nas proporções 1:3, 1:5 e 1:8 apresentaram comportamento semelhante e exibiram uma banda com $\lambda_{\text{máx}}$ na faixa de 440-453 nm, no estado reduzido (0,0 V). Com o aumento do potencial a intensidade desta banda diminui e é deslocada para comprimentos de onda menores. É possível observar a formação de uma nova banda em aproximadamente 660 nm para os filmes de copolímeros nas proporções 1:3 e 1:5 e em 692 nm para o filmes de poli(DQT-co-DNBP) depositado na proporção 1:8.

Além disso, um aumento na absorbância global na região do infravermelho próximo (NIR, acima de 800 nm) foi identificada para todos os filmes de copolímero. Este comportamento se deve a formação de bipolarons, atribuído ao estado altamente condutor dos copolímeros (SATO et al., 1986; CHUNG et al., 1984).

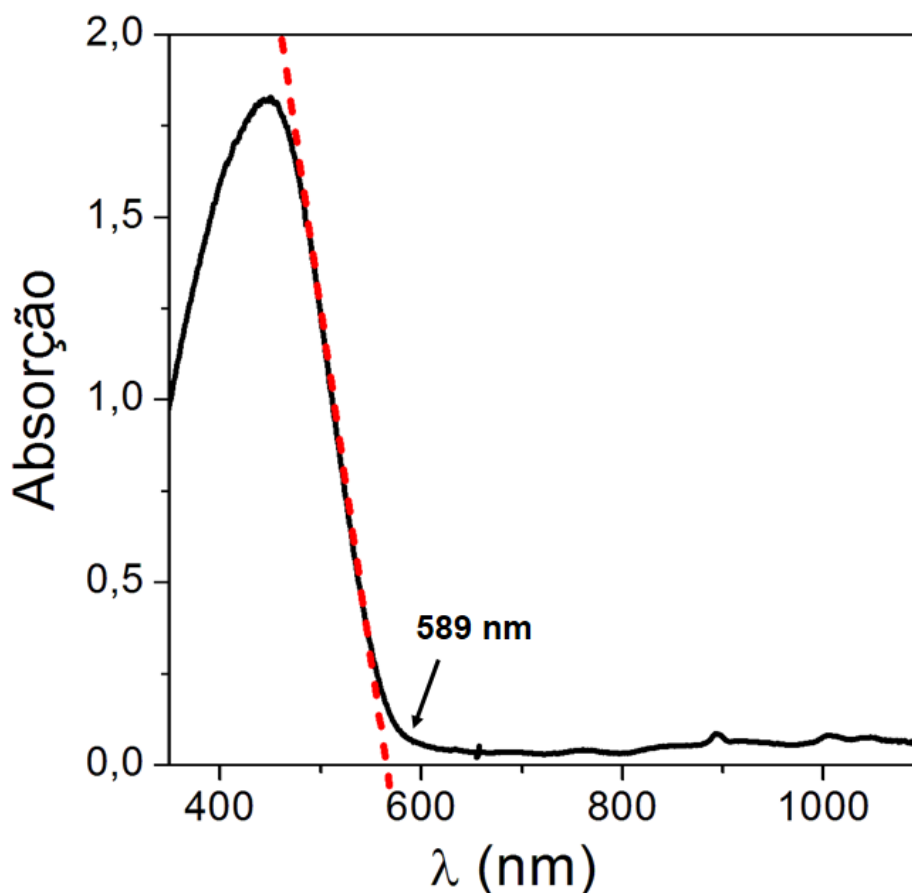
A partir dos espectros dos filmes de poli(DQT), poli(DNBP) e poli(DQT-co-DNBP) nas diferentes proporções foi possível obter o valor do $\lambda_{\text{máx}}$ nos estados reduzido e oxidado, como apresentados na **Tabela 8**. Outro importante valor que se pode calcular através do espectro de absorção, é o *gap* de energia (E_g). O *gap* de

energia de um semicondutor corresponde à diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução (WHITE, 1999) e pode ser determinado de diferentes formas. Em uma delas, considera-se o $\lambda_{\text{máx}}$ no espectro (FINKLEA, 1983); outra forma consiste em considerar que a luz com comprimento de onda menor que o comprimento de onda de corte (λ_c) é absorvido para gerar portadores de cargas enquanto que, luz com maior comprimento de onda atravessa o semicondutor. O λ_c corresponde ao comprimento de onda no início da absorção do material, chamado de borda de absorção e, nesse caso, o *gap* de energia pode ser determinado no início da transição $\pi-\pi^*$ (KITTEL, 1986).

Neste trabalho, o método usado para o cálculo de E_g foi aquele que considera o λ_c no espectro referente ao polímero no estado reduzido (**Figura 36**), através da equação 1, onde h é a constante de Planck ($4,14 \times 10^{-15}$ eVs) e c a velocidade da luz ($3,00 \times 10^8$ ms⁻¹) (WHITE, 1999).

A comparação dos valores de E_g (**Tabela 8**) obtidos para o poli(DQT), para os copolímeros de poli(DQT-co-DNBP) nas diferentes proporções e para o poli(DNBP) mostraram que a introdução do DNBP na cadeia do poli(DQT) levou a um valor intermediário no $\lambda_{\text{máx}}$ para os copolímeros. Além disso, o valor de E_g para o poli(DQT) é de 1,97 eV, muito menor do que o calculado por FACCHETTI et al., 2004 para o DQT (2,88 eV), indicando que, mesmo com a dissolução dos oligômeros durante o processo de eletropolimerização, um filme eletroativo foi depositado sobre a superfície do eletrodo.





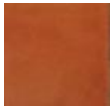




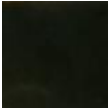

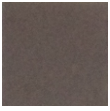
Figura 36 - Espectro de absorção exemplificando como é realizado o λ_c no espectro para calcular o E_g .



Fonte: Autora, 2016.

As cores dos homopolímeros e dos copolímeros de poli(DQT-co-DNBP) nas diferentes proporções nos estados reduzido e oxidado são mostradas na **Tabela 8**. O filme de poli(DQT) apresenta as cores marrom e azul escuro nos estados reduzido e oxidado, respectivamente. O poli(DNBP) varia de verde claro no estado reduzido para marrom claro no estado oxidado. Enquanto que o filme de poli(DQT-co-DNBP) na proporção 1:1 apresentou uma coloração alaranjada no estado reduzido e azul escuro no estado oxidado, já os filmes de copolímeros nas proporções 1:3, 1:5 e 1:8 variaram de laranja no estado para reduzido para um azul esverdeado no estado oxidado.

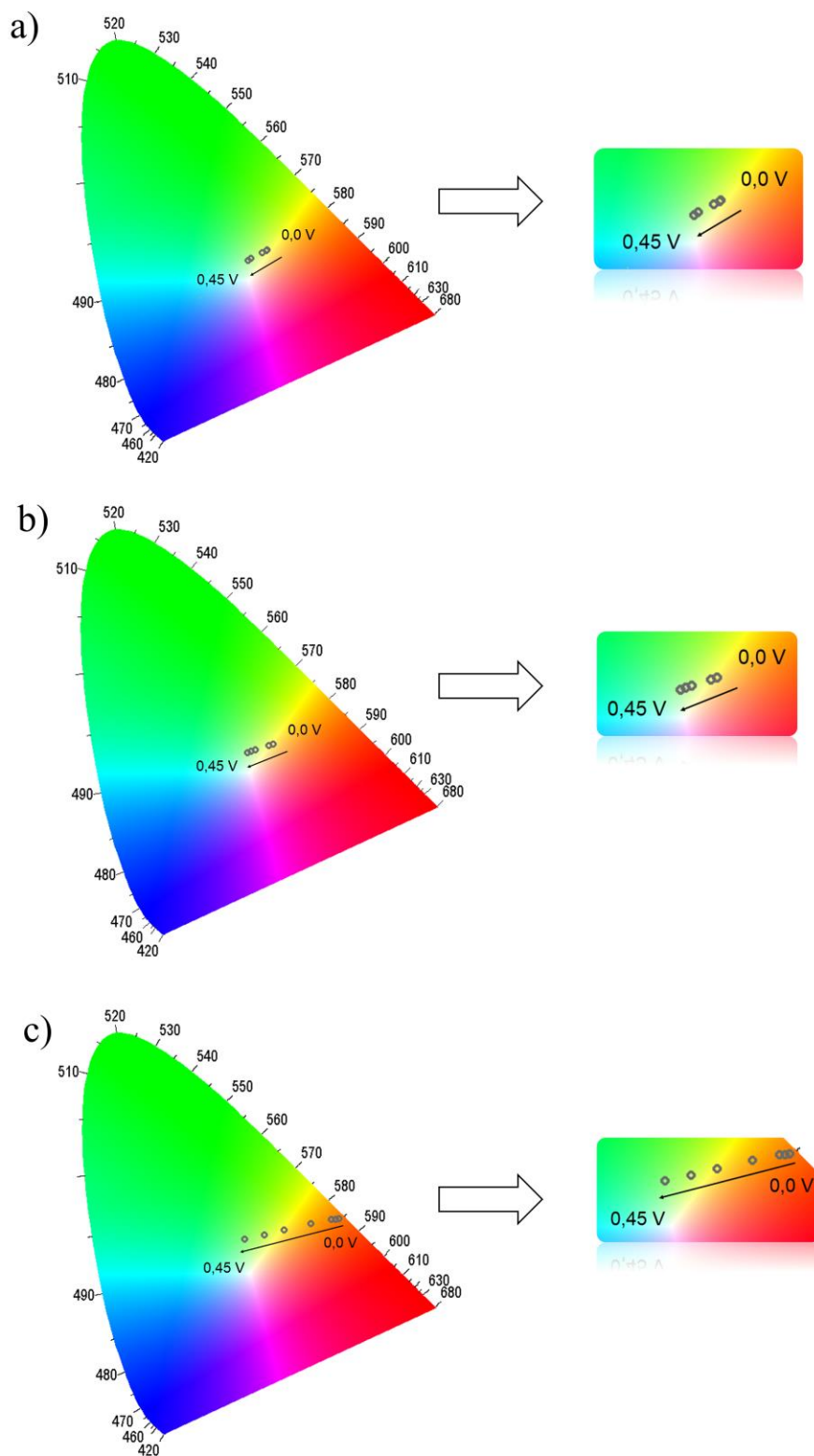
Tabela 8 - Propriedades ópticas e as cores dos filmes de poli(DQT), poli(DQT-co-DNBP) nas proporções 1:1, 1:3, 1:5, 1:8 e do poli(DNBP).

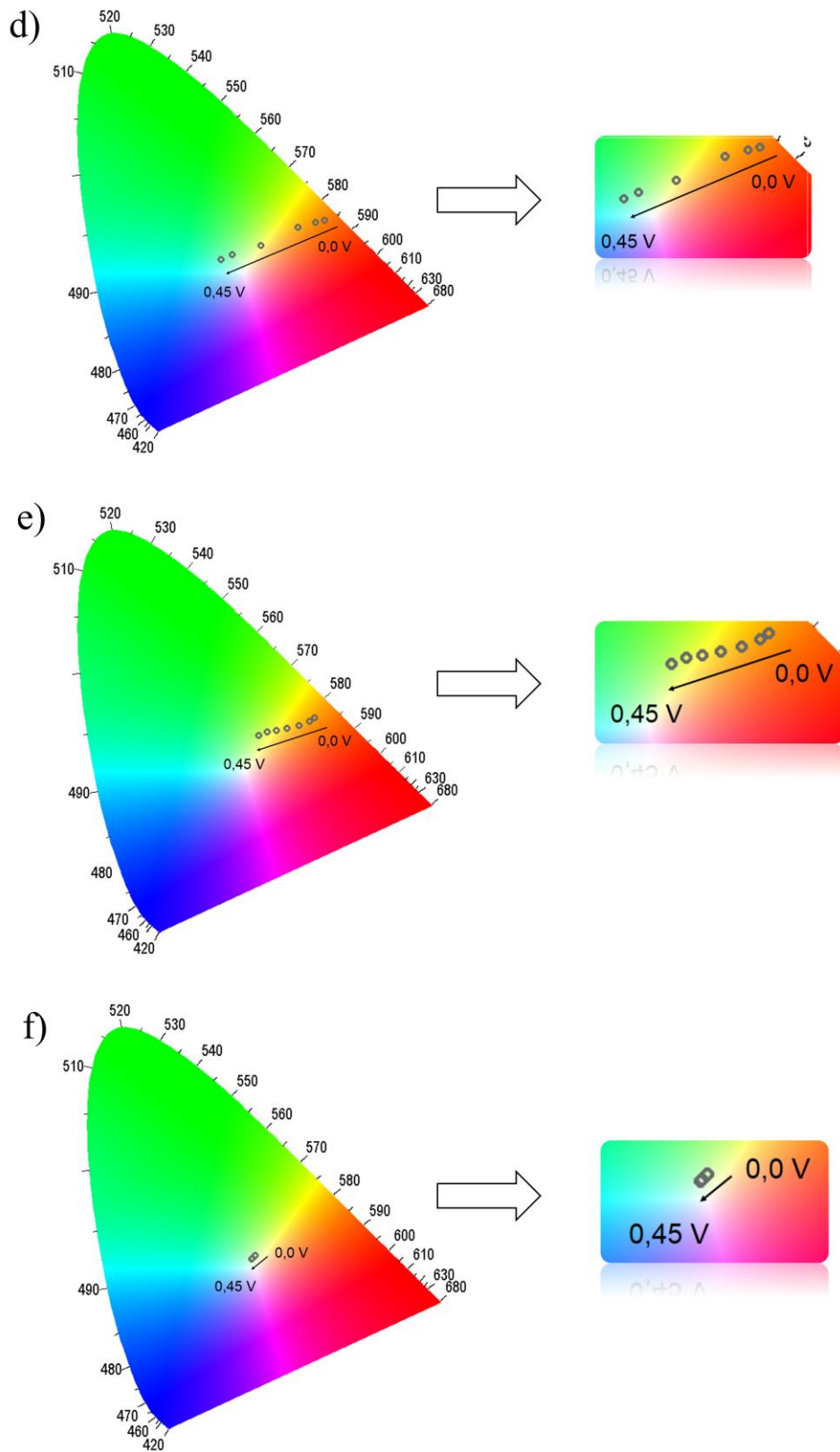
	$\lambda(\text{máx})$		Eg (eV)	Cores dos Filmes	
	0,0 (V)	0,45 (V)		Reduzido	Oxidado
Poli(DQT)	381	381, 638	1,97		
Poli(DQT-co-DNBP) 1:1	380	380, 641	2,08		
Poli(DQT-co-DNBP) 1:3	446	390, 659	2,11		
Poli(DQT-co-DNBP) 1:5	453	459, 657	2,11		
Poli(DQT-co-DNBP) 1:8	440	431, 692	2,10		
Poli(DNBP)	350	460	2,38		

Fonte: Autora, 2016.

A descrição de uma cor, ou a comparação entre duas cores é um processo subjetivo e é difícil defini-las com precisão. Assim, a fim de dar uma melhor interpretação as mudanças nos espectros de absorção de acordo com o potencial aplicado ao sistema, as coordenadas de cor xy CIE 1931 dos filmes de poli(DQT), poli(DQT-co-DNBP) nas diferentes proporções e do poli(DNBP) foram calculadas utilizando uma planilha de cálculos do Microsoft Excel desenvolvida por Mortimer e Varley (MORTIMER e VARLEY, 2011) e plotadas no software apropriado (SpectraLux®). A **Figura 37** mostra o diagrama CIE com a trajetória de cor de acordo com a variação de potencial.

Figura 37 – Diagrama CIE 1931 para a) poli(DQT), para os filmes de copolímeros de poli(DQT-co-DNBP) nas proporções: b) 1:1, c) 1:3, d) 1:5, e) 1:8 e f) poli(DNBP).

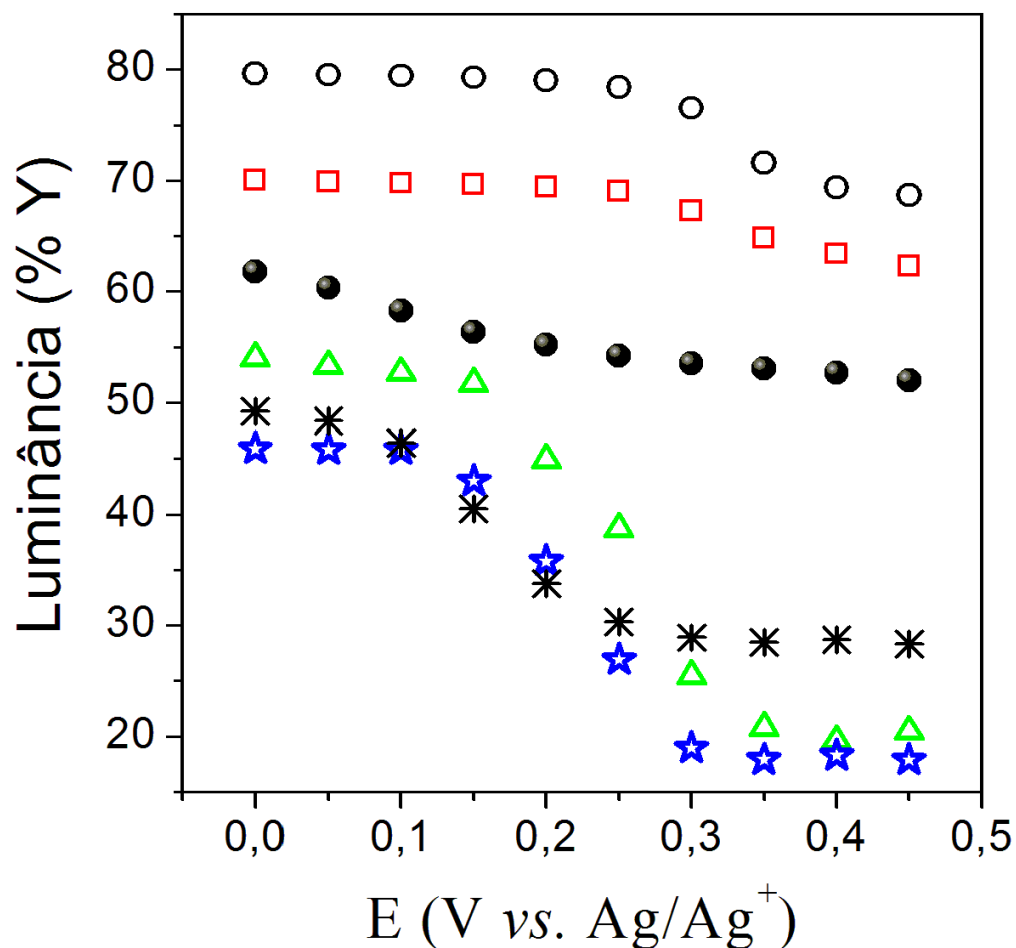




Pode-se notar que a variação de cor dos filmes de poli(DQT), poli(DNBP) e do copolímero de poli(DQT-co-DNBP) na proporção 1:1 foi pequena em relação aos filmes de poli(DQT-co-DNBP) nas proporções 1:3, 1:5 e 1:8 que tiveram uma grande mudança de cor em função do potencial aplicado. Neste caso, os filmes tiveram uma variação da cor laranja no estado reduzido (0,0 V) passando por amarelo claro até chegar ao verde ou azul no estado oxidado (0,45 V) dependendo da proporção de cada comonômero usado para preparar os filmes.

A luminância (%Y) pode oferecer uma perspectiva diferente sobre a transmitância luminosa do filme em relação a espectroeletróquímica, onde um baixo valor de luminância corresponde a um material opaco, enquanto um alto valor de luminância é característico de um material altamente transparente, dando assim uma percepção das mudanças de brilho. Desta forma, a luminância e as coordenadas cromáticas fornecem informações importantes, que permite ao observador compreender as mudanças de cor do material (THOMPSON et al., 2000). A **Figura 38** mostra o gráfico de luminância x potencial onde pode-se notar que os filmes de poli(DQT) e do copolímero de poli(DQT-co-DNBP) na proporção de 1:1 apresentaram comportamento similar com uma pequena variação de luminância entre os estados reduzido e oxidado. O filme de poli(DNBP) também apresentou uma pequena variação dos valores de luminância de acordo com o potencial aplicado, sendo estes (50 – 60%) mais baixos que os filmes de poli(DQT) e do copolímero na proporção 1:1, indicando assim que o filme de poli(DNBP) é mais opaco. No entanto, as mudanças no contraste claro/escuro são mais evidenciadas nos copolímeros nas proporções de 1:3 e 1:5.

Figura 38 – Luminância (%Y) vs. potencial aplicado para o poli(DQT) (○), para os filmes de poli(DQT-co-DNBP) nas proporções 1:1 (□), 1:3 (△), 1:5 (★), 1:8 (✱) e para o poli(DNBP) (●).



Fonte: Autora, 2016.

Os valores das coordenadas CIELAB 1976 L^* a^* b^* de cada homopolímero e de seus copolímeros nas diferentes proporções são mostrados na **Tabela 9**. L^* pode ser interpretado como a variável de luminosidade do material, enquanto a^* e b^* estão relacionados com a saturação de cor vermelho-verde e amarelo-azul, respectivamente. Os filmes de poli(DQT) e de todos os copolímeros mostraram valores positivos de a^* (cor percebida como vermelho) e b^* (cor percebida como amarelo) no estado reduzido, atingindo um máximo ($a^* = 27$) para o copolímero na proporção de 1:5. Os filmes de poli(DQT) e do copolímero de poli(DQT-co-DNBP) na

proporção 1:1 são amarelos e os copolímeros nas proporções de 1:3, 1:5 e 1:8 são alaranjados no estado reduzido. Para o filme de poli(DNBP) no estado reduzido, a^* é negativo indicando que a cor percebida é verde e b^* é positivo (amarelo) dando uma cor verde amarelado. Quando o potencial aumenta (de 0,0 V para 0,45 V), uma mudança negativa (para o verde) em a^* ocorre, juntamente com a diminuição do valor de b^* para o poli(DQT) e todos os filmes de copolímeros quantificando o estado de cor percebida como uma combinação de verde e amarelo em 0,45 V. Esta mudança é mais significativa para o copolímero na proporção 1:5, quando b^* muda para valores negativos (para o azul) e a cor deste copolímero é uma combinação de verde e azul. Já o filme de poli(DNBP) no estado oxidado, os valores de a^* e b^* são positivos, mas pequenos e a cor do filme é marrom.

Tabela 9 - Propriedades colorimétricas dos filmes de filmes de poli(DQT), poli(DQT-co-DNBP) nas proporções 1:1, 1:3, 1:5, 1:8 e do poli(DNBP).

	E (V)	L^*	a^*	b^*
Poli(DQT)	0,0	92	2	30
	0,45	87	- 6	13
Poli(DQT-co-DNBP) 1:1	0,0	87	8	30
	0,45	83	- 6	11
Poli(DQT-co-DNBP) 1:3	0,0	78	31	104
	0,45	51	- 13	14
Poli(DQT-co-DNBP) 1:5	0,0	73	27	82
	0,45	50	- 12	- 1
Poli(DQT-co-DNBP) 1:8	0,0	76	19	73
	0,45	60	- 4	23
Poli(DNBP)	0,0	83	- 1	5
	0,45	78	1	5

Fonte: Autora, 2016.

Poli(TTF-co-DNBP)

A variação dos espectros de absorção dos filmes de poli(TTF), poli(DNBP) e poli(TTF-co-DNBP) nas diferentes proporções foram registrados em função do comprimento de onda durante os experimentos de VC ($0,0 \leq E \leq 0,5$ V), usando $(C_4H_9)_4NBF_4$ como eletrólito. As mudanças nos espectros de absorção dos filmes de copolímero nas diferentes proporções em função do potencial aplicado ao eletrodo durante a voltametria cíclica são apresentados na **Figura 39**.

Os espectros dos filmes de poli(TTF) não apresentaram bandas de absorção significativa, porém pode-se notar que a medida que aumenta a proporção de poli(DNBP) nos filmes dos copolímeros, as bandas de $\lambda_{m\acute{a}x}$ aumentam. No estado reduzido os filmes de poli(TTF-co-DNBP) em todas as proporções exibiram uma banda com $\lambda_{m\acute{a}x} \sim 444 - 450$ nm, característico da transição interbanda $\pi-\pi^*$. Ao aumentar o potencial para 0,5 V é possível observar a formação de uma nova banda na região do infravermelho próximo (1060 nm), este comportamento se deve a formação de bipólaron, atribuído ao estado condutor dos copolímeros. Pode-se notar que a medida que aumenta a proporção de DNBP, esta banda apresenta uma maior absorção, como no caso dos filmes de poli(TTF-co-DNBP) depositado na proporção 1:8. Em todos os casos, é possível observar a presença de um ponto isobéptico em $\lambda \sim 560$ nm, este é característico da transição do estado neutro para o estado oxidado.

A partir dos espectros dos filmes de poli(TTF), poli(DNBP) e poli(TTF-co-DNBP) nas diferentes proporções foi possível obter o valor do $\lambda_{m\acute{a}x}$ nos estados reduzido e oxidado, como apresentados na **Tabela 10**. A comparação dos valores de E_g obtidos para o poli(TTF), os copolímeros de poli(TTF-co-DNBP) nas diferentes proporções e para o poli(DNBP) mostraram que a introdução do DNBP na cadeia do poli(TTF) conduziu a um valor intermediário no $\lambda_{m\acute{a}x}$ para os copolímeros.

Pode-se observar que os valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$ no estado reduzido (0,0 V) para os filmes de poli(DQT-co-DNBP) nas proporções 1:3, 1:5, 1:8 e para os filmes de poli(TTF-co-DNBP) em todas as proporções foram relativamente próximos, ou seja, na faixa entre 440 – 450 nm, apresentando assim um desvio para o vermelho do

espectro eletromagnético em relação aos seus polímeros precursores, que apresentam no estado reduzido $\lambda_{\text{máx}}$ entre 350 – 380 nm, indicando assim uma maior conjugação dos copolímeros formados. Desta forma, os valores de E_g foram semelhantes entre os copolímeros de poli(DQT-co-DNBP) e poli(TTF-co-DNBP). Varis et al., preparou um copolímero a partir de 1-(4-nitrofenil)-2,5-di(2-tienil)-1H-pirrol e EDOT, onde foi observado valor de E_g intermediário em relação aos polímeros precursores (VARIS et al., 2007).

As cores dos filmes de poli(TTF-co-DNBP) eletrodepositados em diferentes proporções variaram entre vermelho-alaranjado no estado reduzido para marrom no estado oxidado. O filme de poli(TTF) apresenta as cores laranja escuro e laranja claro nos estados reduzido e oxidado, respectivamente (**Tabela 10**).

Figura 39 - Caracterização espectroeletróquímica dos filmes de A) poli(TTF), poli(TTF-co-DNBP) eletrodepositados nas proporções: B) 1:1, C) 1:3, D) 1:5, E) 1:8 e F) poli(DNBP) sobre ITO em solução de $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), mostrando a absorção em função do potencial aplicado de 0,0 para 0,5 V em intervalos de 0,05 V.

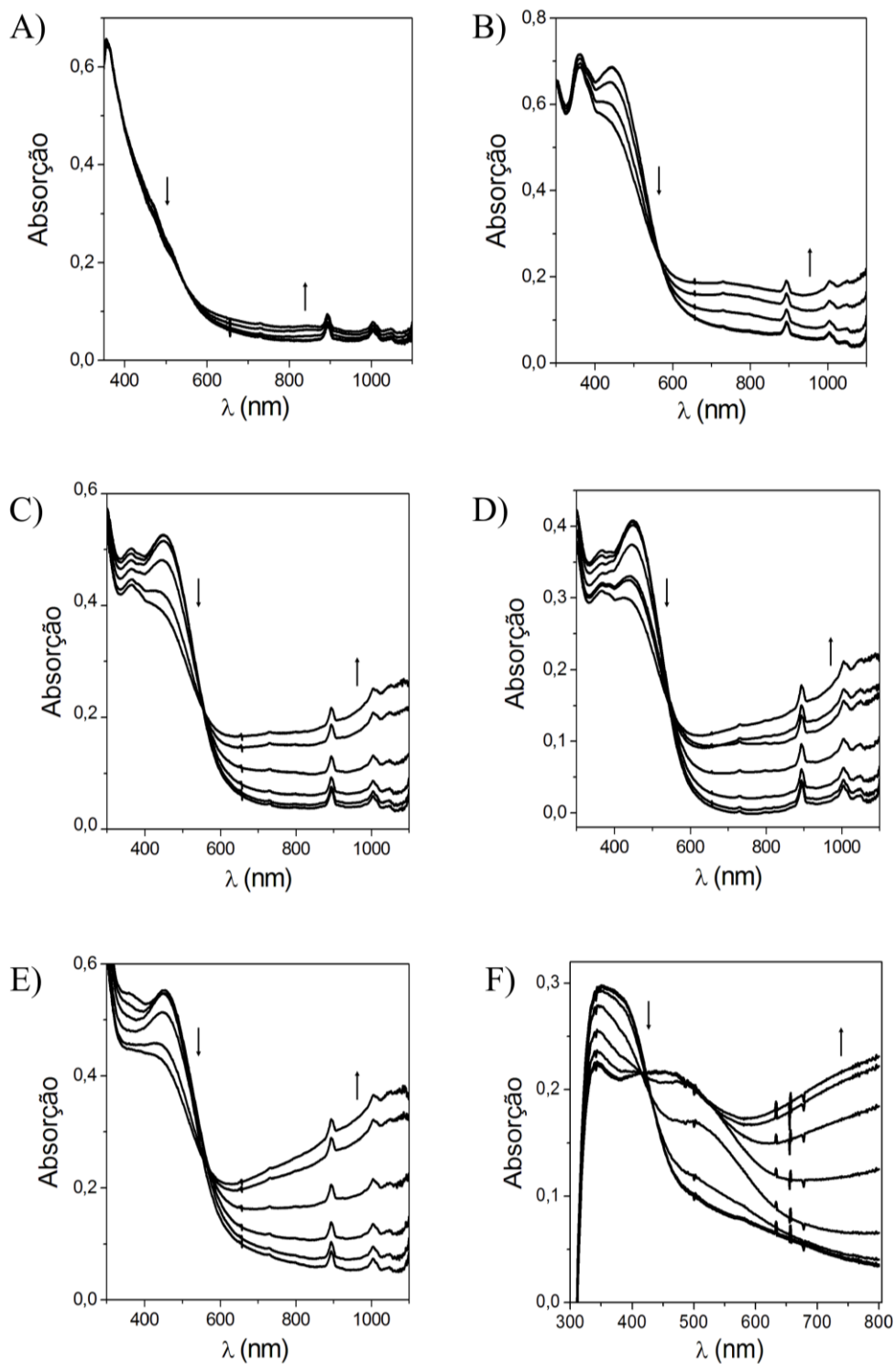
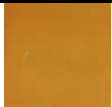

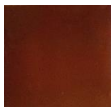
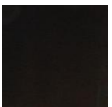


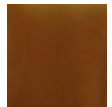
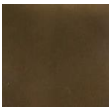
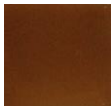
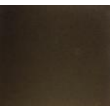

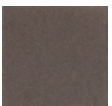


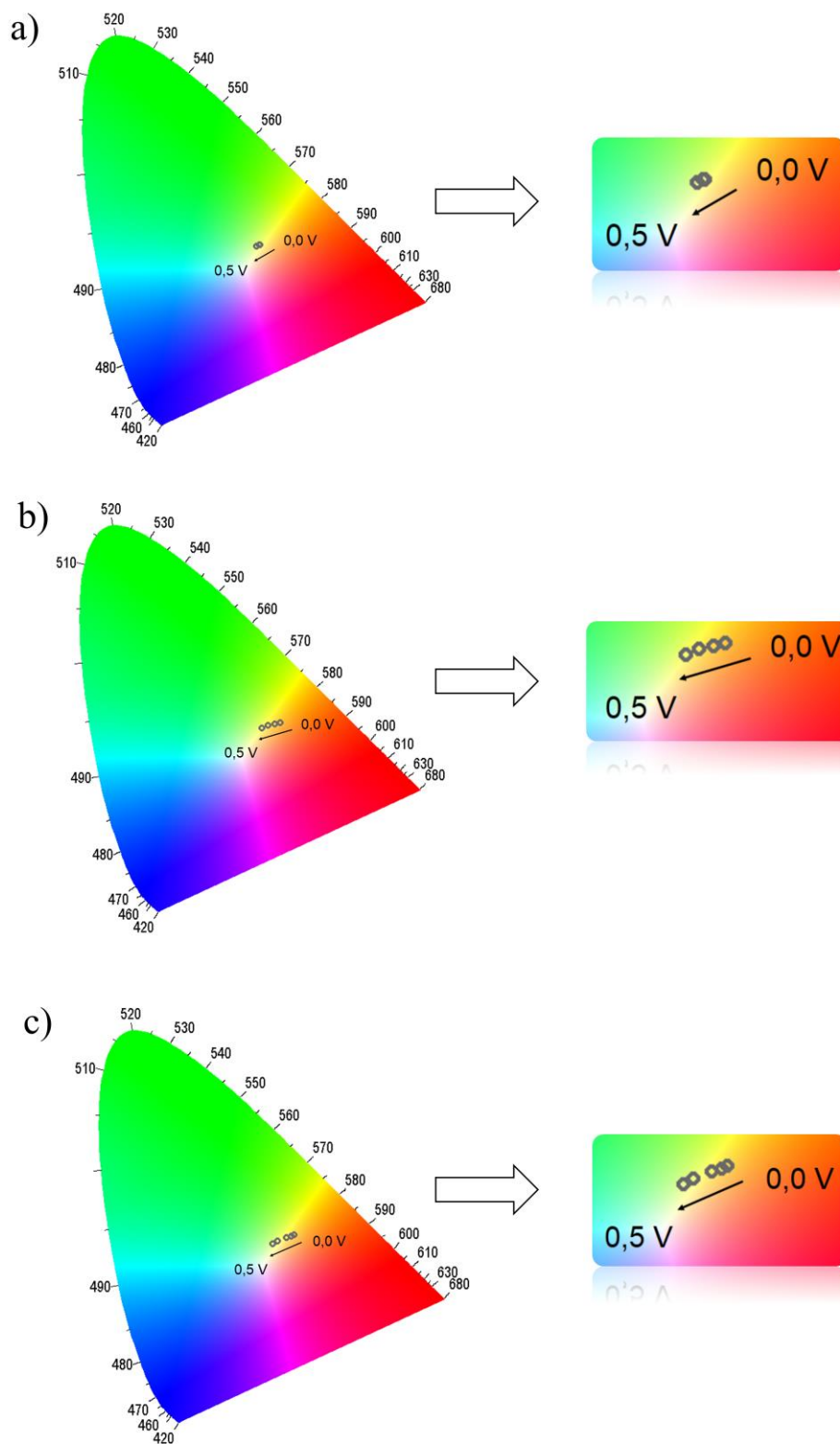
Tabela 10 - Propriedades ópticas e cores dos filmes de poli(TTF), poli(TTF-co-DNBP) nas proporções 1:1, 1:3, 1:5, 1:8 e do poli(DNBP).

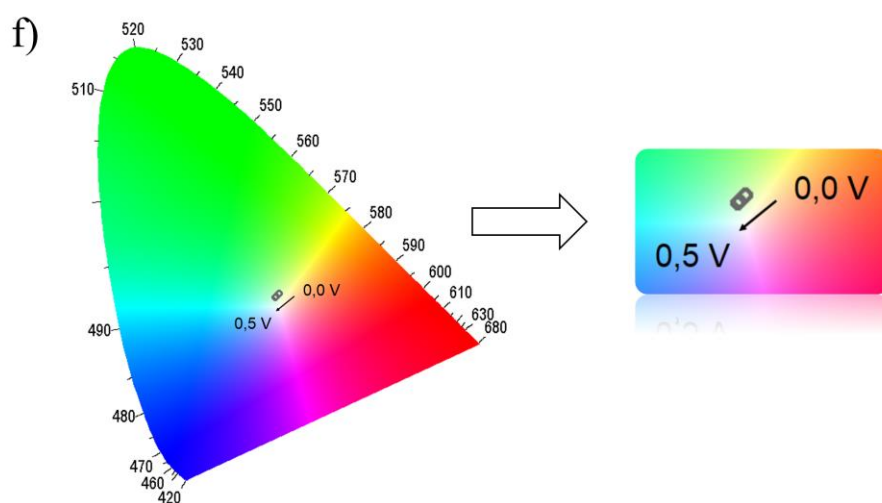
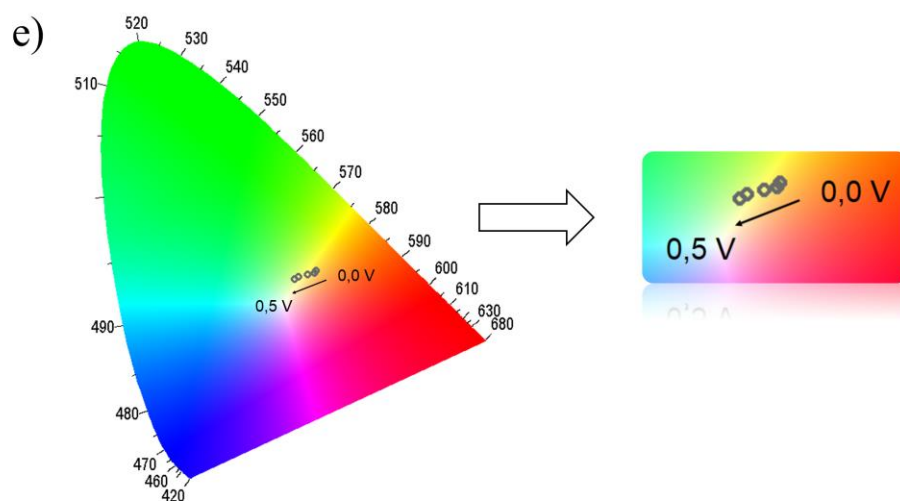
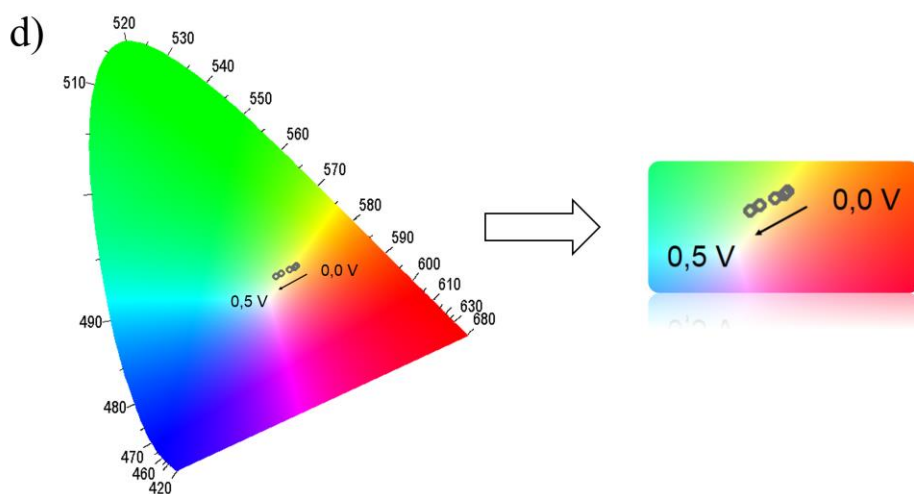
	$\lambda(\text{máx})$		Eg (eV)	Cores dos Filmes	
	0,0 (V)	0,5 (V)		Reduzido	Oxidado
Poli(TTF)	356	360, 895	1,95		
Poli(TTF-co-DNBP) 1:1	444	443, 1060	2,00		
Poli(TTF-co-DNBP) 1:3	450	439, 1060	2,05		
Poli(TTF-co-DNBP) 1:5	447	438, 1060	2,06		
Poli(TTF-co-DNBP) 1:8	448	435, 1060	2,05		
Poli(DNBP)	350	460	2,38		

Fonte: Autora, 2016.

As coordenadas de cor CIE 1931 dos filmes de poli(TTF), poli(TTF-co-DNBP) em diferentes proporções e do poli(DNBP) foram calculadas e podem ser observadas na **Figura 40**, onde o diagrama CIE indica a trajetória da cor quando o potencial varia de 0,0 V até 0,5 V.

Figura 40 – Diagrama CIE 1913 para a) poli(TTF), para os filmes de copolímeros de poli(TTF-co-DNBP) nas proporções: b) 1:1, c) 1:3, d) 1:5, e) 1:8 e f) poli(DNBP).

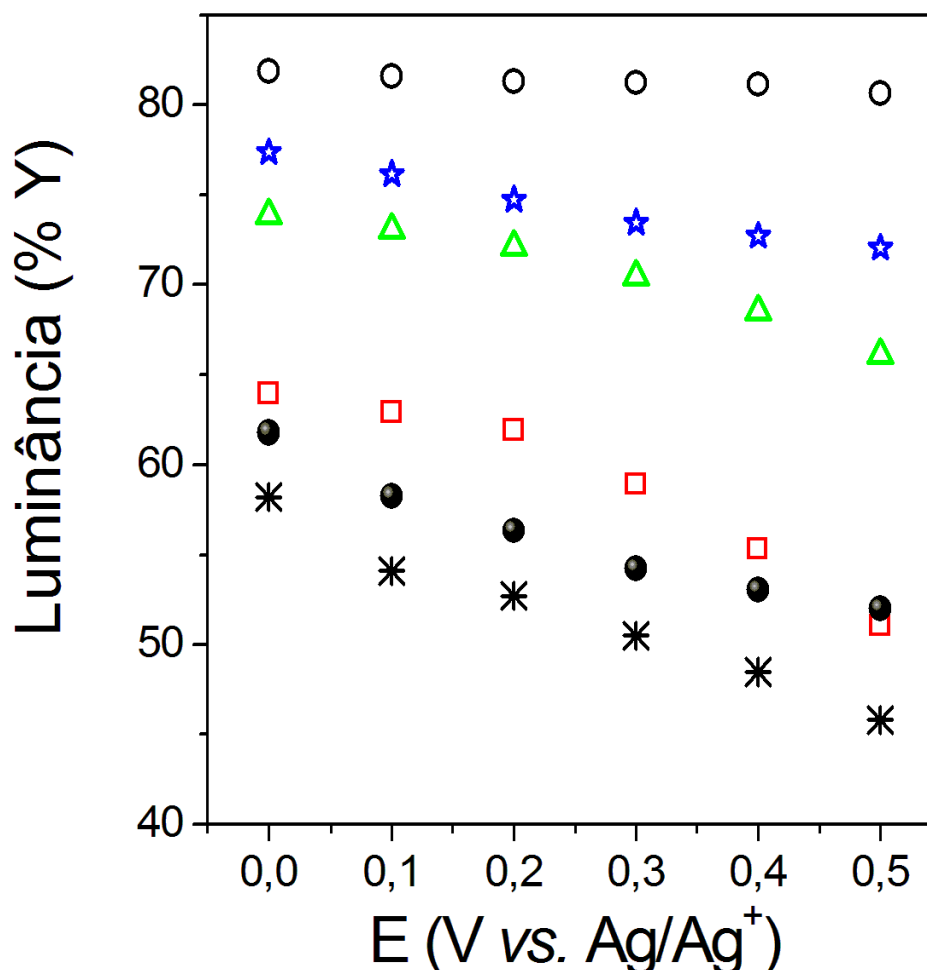




Pode-se notar a partir dos diagramas CIE 1931 que a variação de cores de todos os filmes de poli(TTF-co-DNBP) foram semelhantes, variando entre a coloração alaranjada no estado reduzido (0,0 V) para uma coloração amarela no estado oxidado (0,5 V). No entanto, as cores foram diferentes daquelas observadas para os polímeros precursores, ou seja, o poli(TTF) e o poli(DNBP), onde estes apresentaram uma pequena variação de cor em função do potencial aplicado.

A **Figura 41** mostra o gráfico de luminância vs. potencial elétrico, onde pode-se observar que o filme de poli(TTF) apresentou uma pequena variação dos valores de luminância de acordo com o potencial aplicado em relação aos demais filmes, inclusive do poli(DNBP), indicando assim que o filme de poli(TTF) é mais opaco em relação a todos os filmes estudados. Dentre os filmes de poli(TTF-co-DNBP), o que apresentou mudança de contraste claro/escuro mais acentuada foram os filmes nas proporções 1:1 e 1:8.

Figura 41 – Luminância (%Y) vs. potencial aplicado para o poli(TTF) (○), para os filmes de poli(TTF-co-DNBP) nas proporções 1:1 (□), 1:3 (△), 1:5 (★), 1:8 (✱) e para o poli(DNBP) (●).



Fonte: Autora, 2016.

Os valores das coordenadas CIELAB 1976 L^* a^* b^* de cada homopolímero e dos copolímeros de poli(TTF-co-DNBP) nas diferentes proporções são mostrados na **Tabela 11**. Os filmes de poli(TTF) e de todos os copolímeros mostraram valores positivos de a^* e b^* , tanto no estado reduzido como no estado oxidado, atingindo um máximo ($a^* = 14$ e $b^* = 41$) para o copolímero na proporção de 1:1. Houve uma pequena diminuição dos valores de a^* e b^* para o filme de poli(TTF) entre os estados reduzido e oxidado, apresentando assim uma pequena variação de cor. Já para os copolímeros de poli(TTF-co-DNBP) as diminuições dos valores de a^* e b^*

quando o potencial aumenta (de 0,0 V para 0,5 V) foram mais acentuadas, quantificando assim, o estado de cor percebida como uma combinação de vermelho e amarelo em ambos os potenciais, porém como os valores de a^* e b^* em 0,0 V são maiores, a cor percebida é o vermelho-alaranjado no estado oxidado, os valores de a^* e b^* dos filmes de copolímero diminuem, daí a coloração percebida é o marrom.

Tabela 11 - Propriedades colorimétricas dos filmes de poli(TTF), poli(TTF-co-DNBP) nas proporções 1:1, 1:3, 1:5, 1:8 e do poli(DNBP).

	E (V)	L^*	a^*	b^*
Poli(TTF)	0,0	93	4	25
	0,5	92	2	22
Poli(TTF-co-DNBP) 1:1	0,0	78	14	41
	0,5	79	5	28
Poli(TTF-co-DNBP) 1:3	0,0	84	12	36
	0,5	82	3	19
Poli(TTF-co-DNBP) 1:5	0,0	90	9	34
	0,5	88	1	17
Poli(TTF-co-DNBP) 1:8	0,0	81	11	33
	0,5	80	2	18
Poli(DNBP)	0,0	83	- 1	5
	0,45	78	1	5

Fonte: Autora, 2016.

4.3 Propriedades Eletrocromáticas

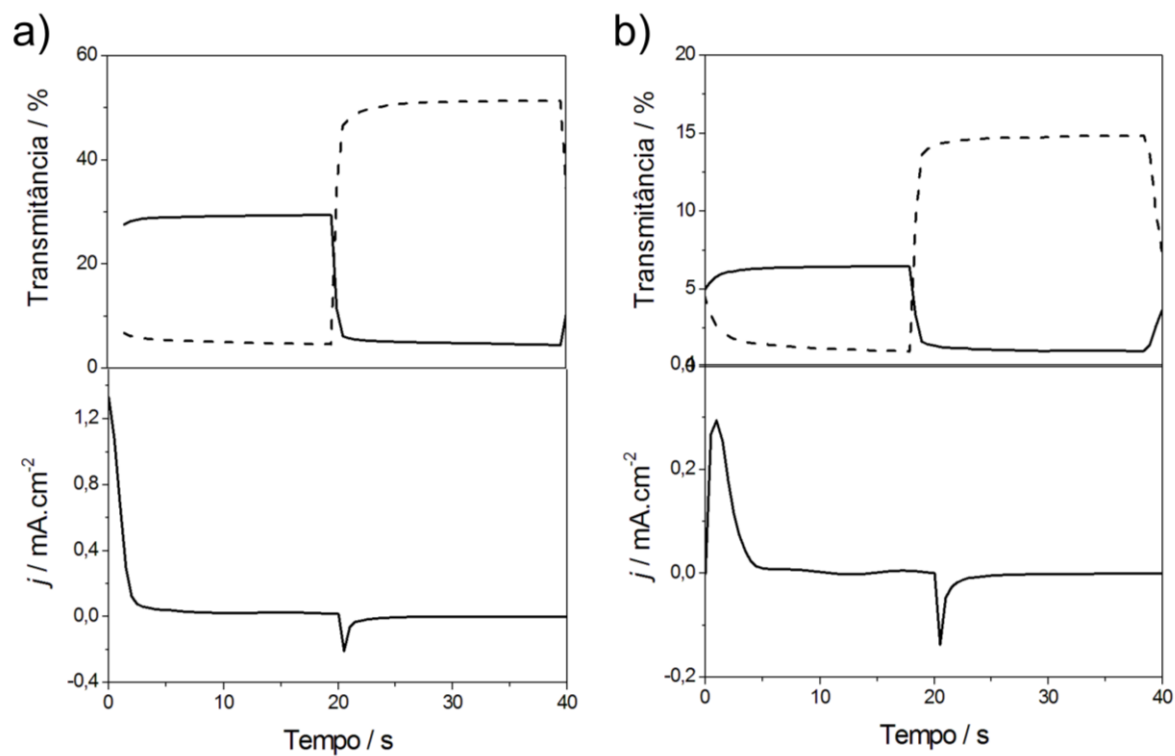
O interesse em se estudar as propriedades eletrocromáticas dos filmes de poli(DQT-co-DNBP) e poli(TTF-co-DNBP) se deve a possibilidade de aplicação destes materiais na construção de dispositivos eletrocromáticos. Um dos requisitos necessários para esta aplicação é a estabilidade do material a um grande número de ciclos redox e de mudança de coloração. Deste modo, os filmes de poli(DQT-co-DNBP) e poli(TTF-co-DNBP) nas diferentes proporções foram investigados através

de experimentos de espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial com o propósito de se obter os parâmetros eletrocrômicos de cada filme e avaliar a sua estabilidade frente a um grande número de ciclos redox.

Poli(DQT-co-DNBP)

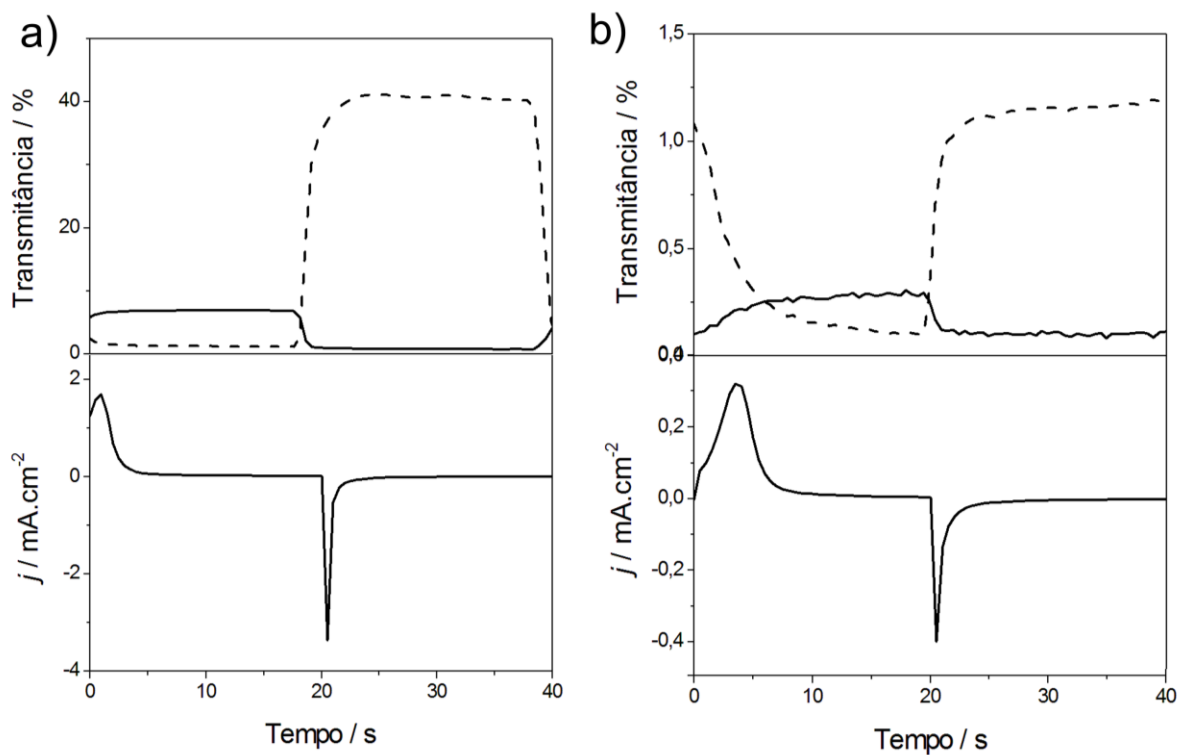
Os estudos por espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial foram realizados aplicando-se saltos duplos de potencial com $E_1 = 0,0$ V e $E_2 = 0,45$ V com duração de 20 s, onde foram realizados 700 saltos de potencial. Os valores de E_1 , E_2 e λ usados nos experimentos foram estimados a partir dos estudos realizados previamente por voltametria cíclica para avaliar a faixa de potencial em que ocorrem as variações cromáticas e os comprimentos de onda onde ocorrem as maiores variações nos valores de absorção destes filmes. Os valores máximos de absorção dos estados reduzido e oxidado dos filmes de poli(DQT-co-DNBP) nas proporções 1:1 ($\lambda = 460$ nm e 630 nm), 1:3 ($\lambda = 440$ nm e 650 nm), 1:5 ($\lambda = 440$ nm e 650 nm) e 1:8 ($\lambda = 470$ nm e 680 nm) foram registrados simultaneamente aos saltos de potencial. As respostas eletroquímicas e ópticas obtidas nos experimentos de espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial dos filmes de poli(DQT-co-DNBP) nas proporções de 1:1, 1:3, 1:5 e 1:8 são mostradas nas **Figuras 42, 43, 44 e 45**, respectivamente.

Figura 42 - Variação de transmitância em $\lambda = 460$ nm (—) e 640 nm (-----), e cronoamperometrias com $E1 = 0,0$ V e $E2 = 0,45$ V, para o filme de poli(DQT-co-DNBP) com proporção 1:1 (mol/mol) no a) 1º ciclo e b) 700º ciclo.



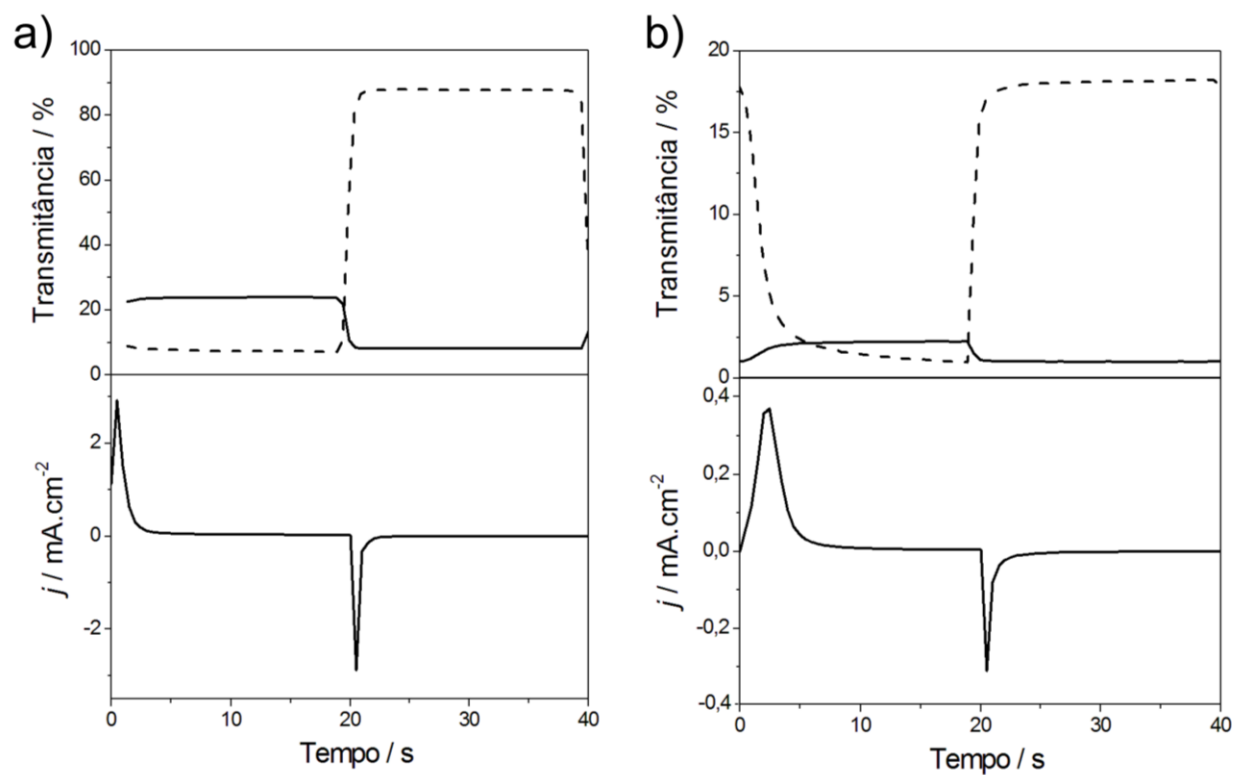
Fonte: Autora, 2016.

Figura 43 - Variação de transmitância em $\lambda = 440$ nm (—) e 660 nm (-----), e cronoamperometrias com $E1 = 0,0$ V e $E2 = 0,45$ V, para o filme de poli(DQT-co-DNBP) com proporção 1:3 (mol/mol) no a) 1º ciclo e b) 700º ciclo.



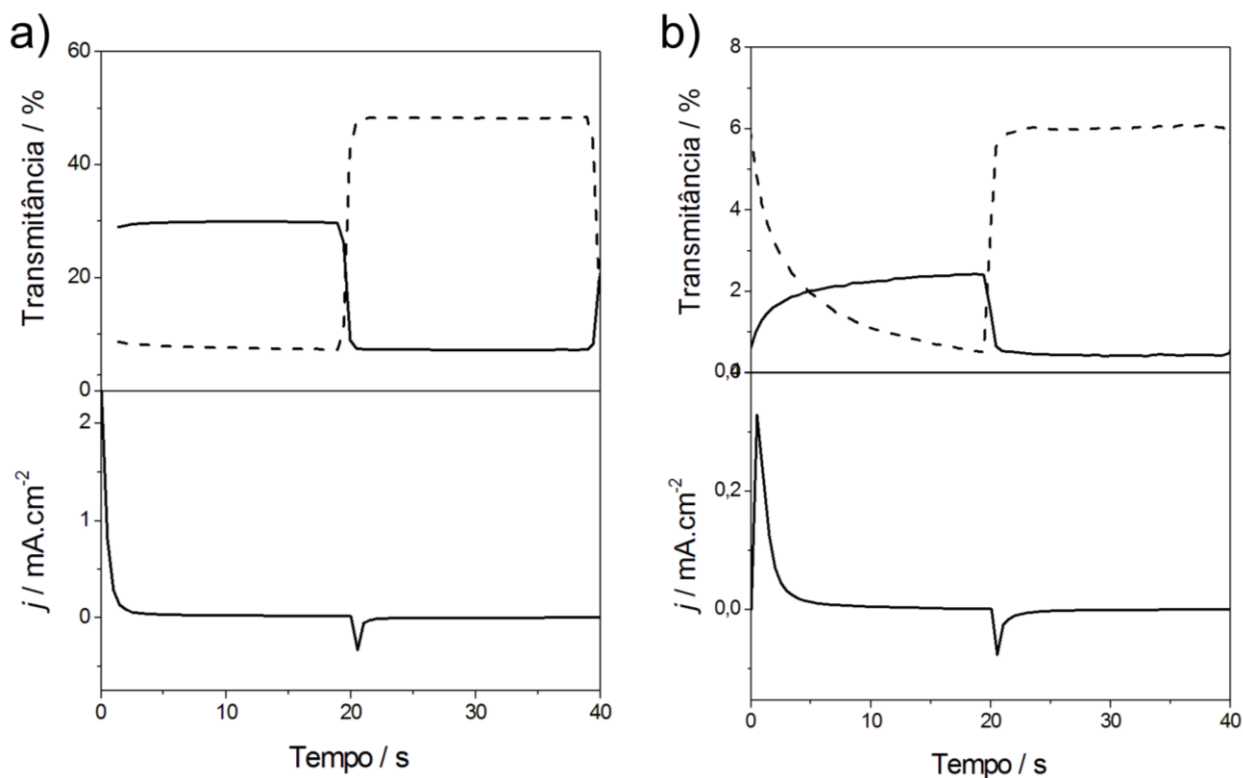
Fonte: Autora, 2016.

Figura 44 - Variação de transmitância em $\lambda = 440$ nm (—) e 660 nm (-----), e cronoamperometrias com $E_1 = 0,0$ V e $E_2 = 0,45$ V, para o filme de poli(DQT-co-DNBP) com proporção 1:5 (mol/mol) no a) 1º ciclo e b) 700º ciclo.



Fonte: Autora, 2016.

Figura 45 - Variação de transmitância em $\lambda = 470$ nm (—) e 700 nm (-----), e cronoamperometrias com $E1 = 0,0$ V e $E2 = 0,45$ V, para o filme de poli(DQT-co-DNBP) com proporção 1:8 (mol/mol) no a) 1º ciclo e b) 700º ciclo.



Fonte: Autora, 2016.

Como os $\lambda_{\text{máx}}$ dos copolímeros são diferentes, os parâmetros de $\Delta\%T$ e η foram medidos em diferentes comprimentos de onda (próximo do $\lambda_{\text{máx}}$ de cada um), a fim de conseguir o maior contraste para cada filme.

Contraste Cromático ($\Delta\%T$)

A partir dos gráficos de transmitância foi obtido o parâmetro de $\Delta\%T$ para os filmes de poli(DQT-co-DNBP) nas diferentes proporções, no estado reduzido e no estado oxidado. A **Tabela 12** mostra os valores obtidos para os comprimentos de onda de máxima de absorção (440 – 470 nm) estudados para cada copolímero. Já a **Tabela 13** apresenta os valores de $\Delta\%T$ para os comprimentos de onda na faixa 640 – 700 nm de cada copolímero.

Tabela 12 - Contraste cromático no comprimento de onda 440 – 470 nm dos filmes de poli(DQT-co-DNBP) nas proporções 1:1, 1:3, 1:5 e 1:8.

Poli(DQT-co-DNBP)	λ	$\Delta T\%_{01^\circ}$	$\Delta T\%_{700^\circ}$
1:1	460 nm	23,21	5,44
1:3	440 nm	5,91	0,206
1:5	440 nm	15,65	1,23 ^a
1:8	470 nm	22,35	1,98

^a Valor para o 1000^o ciclo.

Fonte: Autora, 2016.

Tabela 13 - Contraste cromático no comprimento de onda 640 – 700 nm dos filmes de poli(DQT-co-DNBP) nas proporções 1:1, 1:3, 1:5 e 1:8.

Poli(DQT-co-DNBP)	λ	$\Delta T\%_{01^\circ}$	$\Delta T\%_{700^\circ}$
1:1	640 nm	35,09	13,72
1:3	660 nm	55,76	1,05
1:5	660 nm	62,22	17,27 ^a
1:8	700 nm	50,46	5,62

^a Valor para o 1000^o ciclo.

Fonte: Autora, 2016.

Os valores obtidos de $\Delta\%T$ nos comprimentos de onda entre 440 – 470 nm para os filmes de poli(DQT-co-DNBP) nas proporções de 1:1, 1:5 e 1:8 foram de 23, 15 e 22%, respectivamente, que é maior quando comparado ao $\Delta\%T$ do filme de poli(DNBP) com carga de deposição (Q_{dep}) igual a 60 mC cm⁻² em 485 nm no primeiro ciclo ($\Delta\%T = 11,0$) (RIBEIRO et al., 2006).

Como o copolímero de poli(DQT-co-DNBP) na proporção 1:5 apresentou o maior valor de $\Delta\%T$ em $\lambda = 660$ nm em relação aos demais copolímeros, este foi submetido a 1000 ciclos de carga e descarga, onde mostrou $\Delta\%T = 17\%$ no 1000º ciclo, com as mudanças de cor ainda perceptíveis aos olhos. Por outro lado, quando os filmes de poli(DQT) e poli(DNBP) foram submetidos nas mesmas condições experimentais, estes filmes atingiram apenas 100 e 350 ciclos de carga e descarga, respectivamente, apresentando uma diminuição brusca do contraste cromático ($\Delta\%T < 10\%$).

O valor de $\Delta\%T$ em $\lambda = 660$ nm para o filme de poli(DQT-co-DNBP) na proporção 1:5 foi maior em relação aos resultados encontrados pelos autores Wang et al., 2011, onde prepararam um copolímero baseado no 4,4'-di(N-carbazol)bifenil com o 2,2'-bitiofeno, onde foi alcançado $\Delta\%T$ próximo a 51% em $\lambda = 667$ nm para o primeiro ciclo.

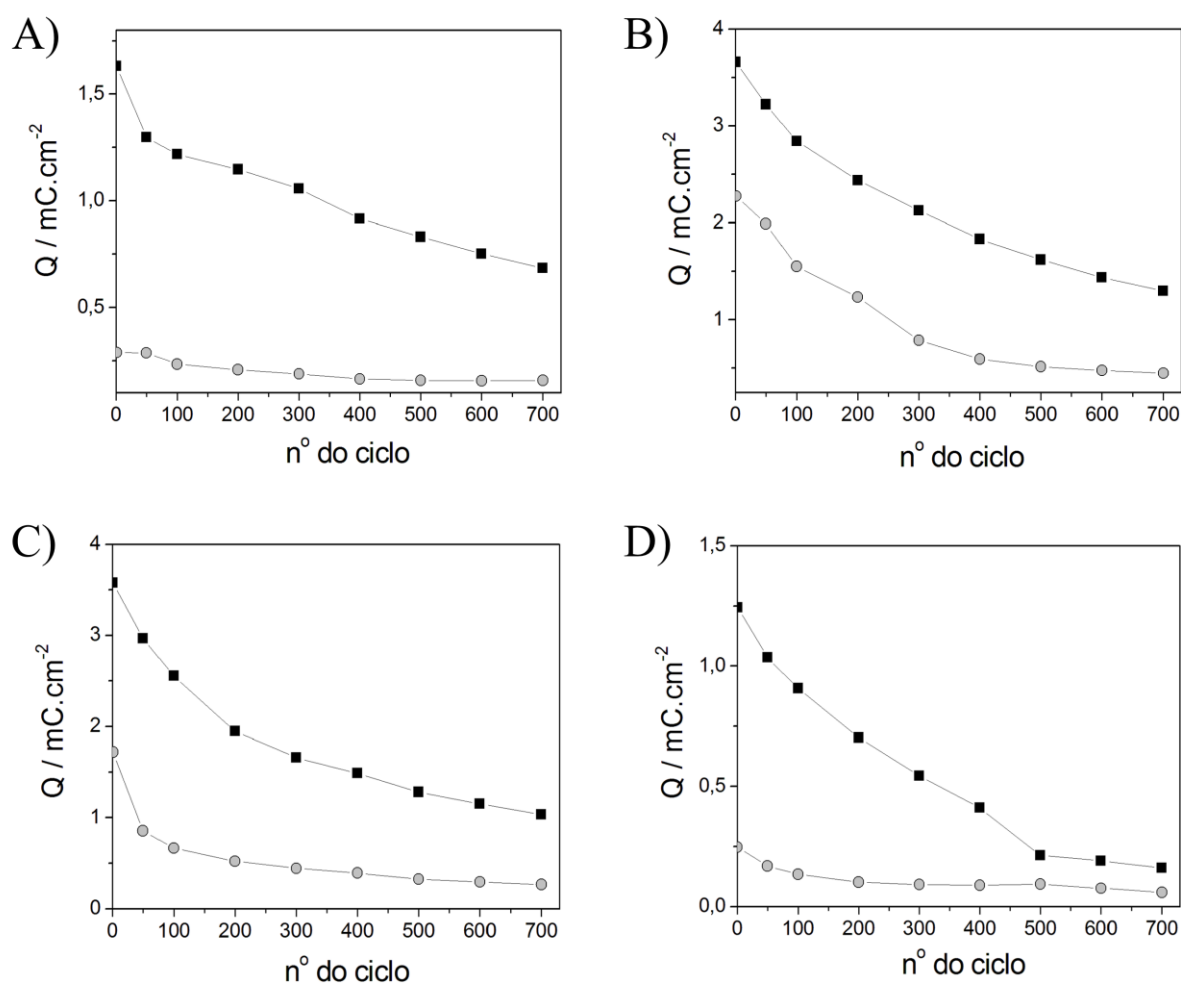
Para a aplicação em janelas inteligentes, um filme polimérico deve apresentar 30% de contraste cromático (MASTRAGOSTINO, 1993). Neste caso, todos os filmes apresentaram $\Delta T\%$ maior que 30% entre 640 - 700 nm no primeiro ciclo e apenas o filme de poli(DQT-co-DNBP) na proporção 1:5 que apresentou $\Delta\%T$ maior que 15% no 1000º ciclo, possuindo um bom contraste visível, podendo assim ser empregado na construção de dispositivos eletrocromáticos.

Eficiência Coulômbica

As cargas de oxidação e de redução dos filmes de poli(DQT-co-DNBP) nas diferentes proporções foram calculadas a partir da integração dos gráficos de

corrente *versus* tempo (*I vs. t*) obtidos nos experimentos de cronoamperometria de duplo salto de potencial e são apresentados na **Figura 46**.

Figura 46 - Cargas anódica e catódica em função do número de ciclos. Q_{red} (---○---) e Q_{oxi} (---■---) para os filmes de poli(DQT-co-DNBP) na proporções: A) 1:1, B) 1:3, C) 1:5 e D) 1:8. 1 ciclo corresponde a um salto de potencial.



Fonte: Autora, 2016.

A EC de cada um dos filmes foi obtida a partir da razão entre as cargas Q_{red}/Q_{oxi} para o 1º e 700º ciclo, como mostradas na **Tabela 14**.

Tabela 14 - Eficiência coulômbica em função do número de ciclos dos filmes de poli(DQT-co-DNBP) na proporções 1:1, 1:3, 1:5 e 1:8.

Poli(DQT-co-DNBP)	Eficiência Coulômbica (%)	
	1º ciclo	700º ciclo
1:1	13,16	23,09
1:3	62,15	34,51
1:5	48,09	25,86
1:8	19,92	36,39

Fonte: Autora, 2016.

Para um processo totalmente reversível, os valores de EC devem ser próximos de 100 %, pois as cargas de oxidação e redução devem ser praticamente iguais. Segundo os resultados apresentados na **Tabela 14**, os valores de EC obtidos nos experimentos encontram-se abaixo do esperado. Em todos os casos foi possível observar que $Q_{oxi} > Q_{red}$. Isto se deve a diferenças na cinética do processo de inserção/deinserção de íons do dopante.

Tempo de Resposta

Outra característica importante a ser estudada em um material eletrocromico antes de utilizá-lo como componente ativo em um dispositivo eletrocromico é o tempo de resposta (τ), ou seja, o tempo em que ele leva para alterar sua coloração após o estímulo elétrico.

O tempo de resposta foi estimado a partir das curvas de transmitância vs. tempo (nos dois comprimentos de onda selecionados), obtidas para cada um dos filmes investigados a partir dos experimentos de espectrocronoamperometria.

Na **Tabela 15**, pode-se observar que, de uma maneira geral os valores de τ são maiores quando os filmes passam do estado reduzido para o estado oxidado. Este comportamento indica que a cinética de inserção do ânion é mais lenta que a de inserção e pode ser atribuído a mudanças conformacionais no copolímero para que ocorra a entrada do ânion (LISOWSKA-OLEKSIK et al., 2001; BELMONTE et al., 2001; BELMONTE et al., 2004).

Tabela 15 - Tempo de resposta eletrocromica dos filmes de poli(DQT-co-DNBP) na proporções 1:1, 1:3, 1:5 e 1:8.

poli(DQT-co-DNBP)	λ / nm	τ_{oxi} / s	τ_{red} / s
1:1	460	2,5	1,0
	640	2,5	1,5
1:3	440	3,0	1,5
	660	3,0	1,5
1:5	440	2,5	1,5
	660	2,5	2,0
1:8	470	2,0	1,0
	700	1,5	1,0

Fonte: Autora, 2016.

Foi também observado para o poli(DNBP) que os valores de τ são maiores quando os filmes passam do estado reduzido para o estado oxidado, atingindo $\tau_{oxi} = 5s$ e $\tau_{red} = 2s$ (RIBEIRO et al., 2005), portanto a copolimerização resultou em uma diminuição dos tempos de respostas do poli(DNBP).

Eficiência Eletrocromica

A eficiência eletrocromica foi calculada de acordo com a equação 5, usando os dados obtidos nos experimentos de espectrocronoamperometria para os filmes de poli(DQT-co-DNBP) nas diferentes proporções. A **Tabela 16** mostra as eficiências

eletrocrômicas nos máximos de absorção da forma reduzida (η_{red}) e da forma oxidada (η_{oxi}).

Tabela 16 - Eficiência eletrocrômica dos filmes de poli(DQT-co-DNBP) na proporções 1:1, 1:3, 1:5 e 1:8.

poli(DQT-co-DNBP)	λ / nm	η_{oxi} / $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$	η_{red} / $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$
1:1	460	92,99	104,21
	640	110,03	247,58
1:3	440	84,96	124,03
	660	149,28	253,30
1:5	440	184,01	223,85
	660	205,53	266,86
1:8	470	122,70	250,16
	700	148,70	303,02

Fonte: Autora, 2016.

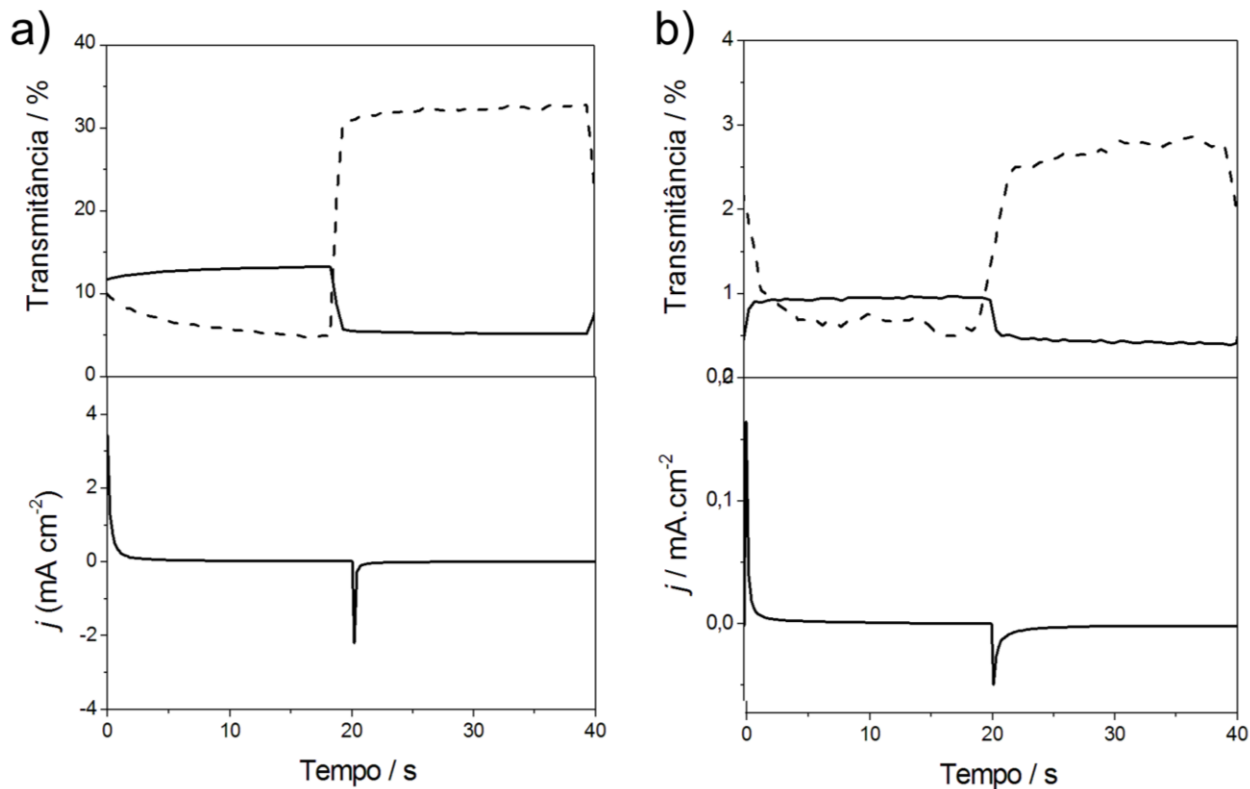
Pode-se notar que os valores de η_{oxi} e η_{red} são maiores para os comprimentos de onda mais elevados (640 – 700 nm) para todos os copolímeros. O copolímero de poli(DQT-co-DNBP) na proporção 1:5 foi o filme que apresentou η_{oxi} e η_{red} mais semelhantes nos dois comprimentos de onda estudados, além dos valores serem cerca de 10 vezes mais elevados em relação aos valores encontrados para o poli(DNBP) com Q_{dep} igual a 60 mC cm^{-2} , onde apresentou os valores de $\eta_{oxi} = 22,7 \text{ cm}^2 \text{C}^{-1}$ e $\eta_{red} = 30,2 \text{ cm}^2 \text{C}^{-1}$ em 485 nm (RIBEIRO et al., 2006).

Os valores de η calculados para esses filmes poliméricos estão de acordo com os valores relatados na literatura para derivados de tiofeno e de pirrol (entre 100 e $300 \text{ cm}^2 \text{C}^{-1}$) (GUMBAS et al., 2008; DATA et al., 2014), indicando que o poli(DQT-co-DNBP) na proporção 1:5 é um material promissor para aplicação em dispositivos eletrocrômicos no que se refere ao consumo de energia, visto que é necessário uma pequena quantidade de carga injetada por área para que ocorra a mudança de coloração.

Poli(TTF-co-DNBP)

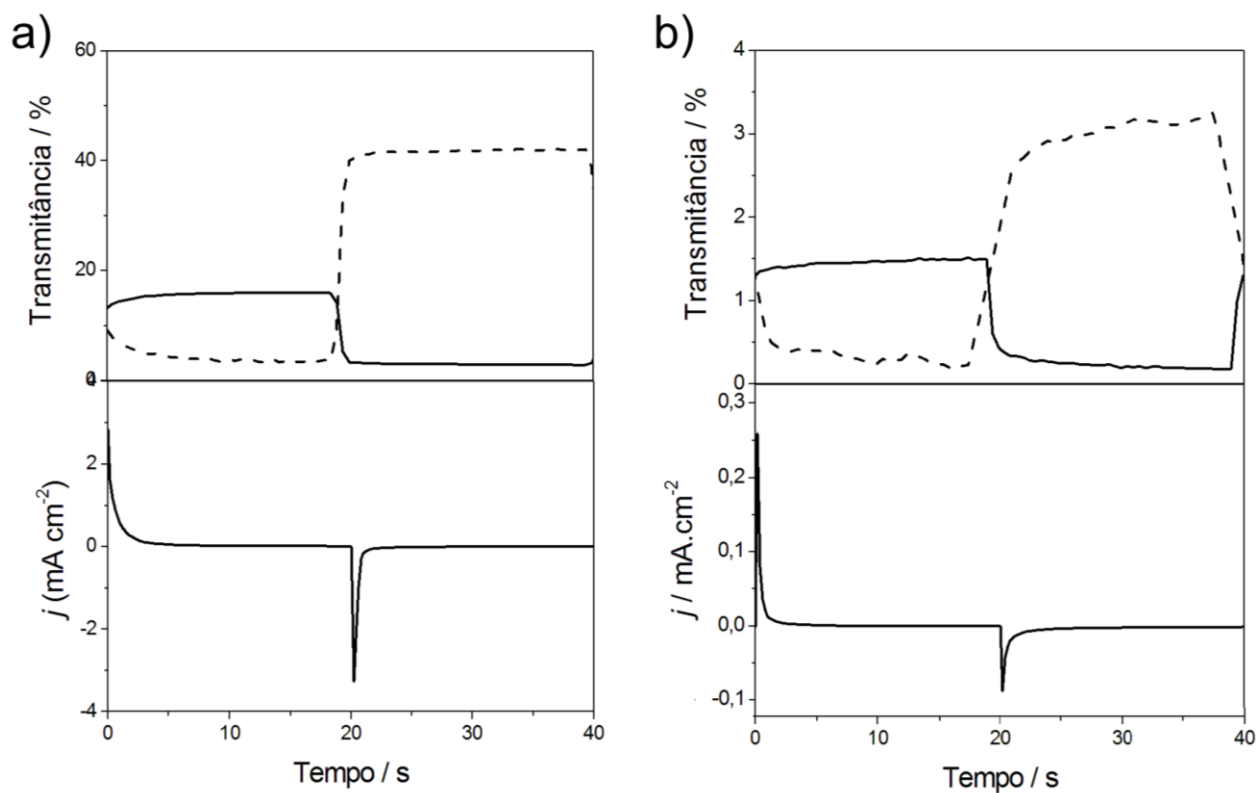
Os filmes de poli(TTF-co-DNBP) nas diferentes proporções tiveram suas respostas ópticas monitoradas no comprimento de onda de máxima absorção dos estados reduzido e oxidado (1:1: $\lambda = 440$ nm e 1060 nm; 1:3: $\lambda = 460$ nm e 1060 nm; 1:5: $\lambda = 460$ nm e 1060 nm e 1:8: $\lambda = 460$ nm e 1060 nm) através da técnica de espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial, onde foram registrados espectros aplicando-se saltos duplos de potencial com $E_1 = 0,0$ V e $E_2 = 0,5$ V com duração de 20 s, sendo realizados 700 saltos de potencial. As **Figuras 47, 48, 49 e 50** apresentam as respostas eletroquímicas e ópticas dos filmes de poli(TTF-co-DNBP) nas proporções de 1:1, 1:3, 1:5 e 1:8, respectivamente.

Figura 47 - Variação de transmitância em $\lambda = 440$ nm (—) e 1060 nm (-----), e cronoamperometrias com $E_1 = 0,0$ V e $E_2 = 0,5$ V, para o filme de poli(TTF-co-DNBP) com proporção 1:1 (mol/mol) no a) 1º ciclo e b) 700º ciclo.



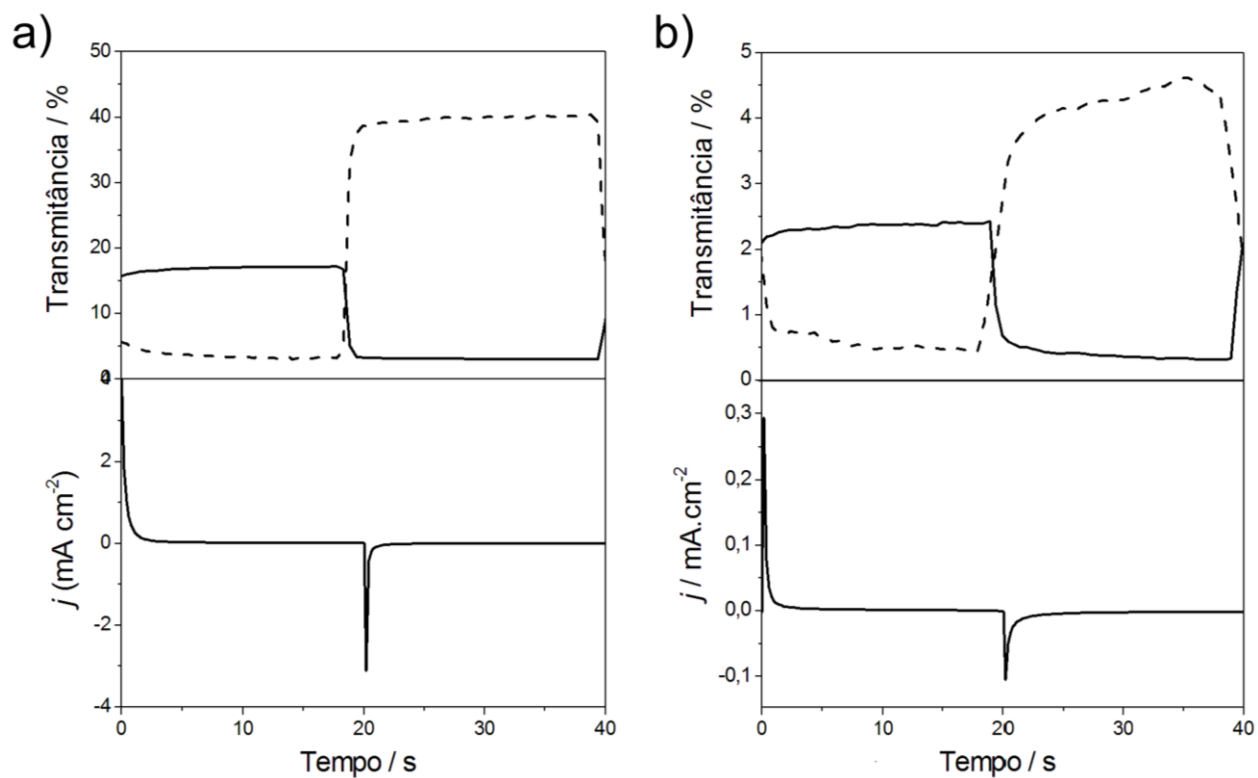
Fonte: Autora, 2016.

Figura 48 - Variação de transmitância em $\lambda = 460$ nm (—) e 1060 nm (-----), e cronopotenciogramas com $E_1 = 0,0$ V e $E_2 = 0,5$ V, para o filme de poli(TTF-co-DNBP) com proporção 1:3 (mol/mol) no a) 1º ciclo e b) 700º ciclo.



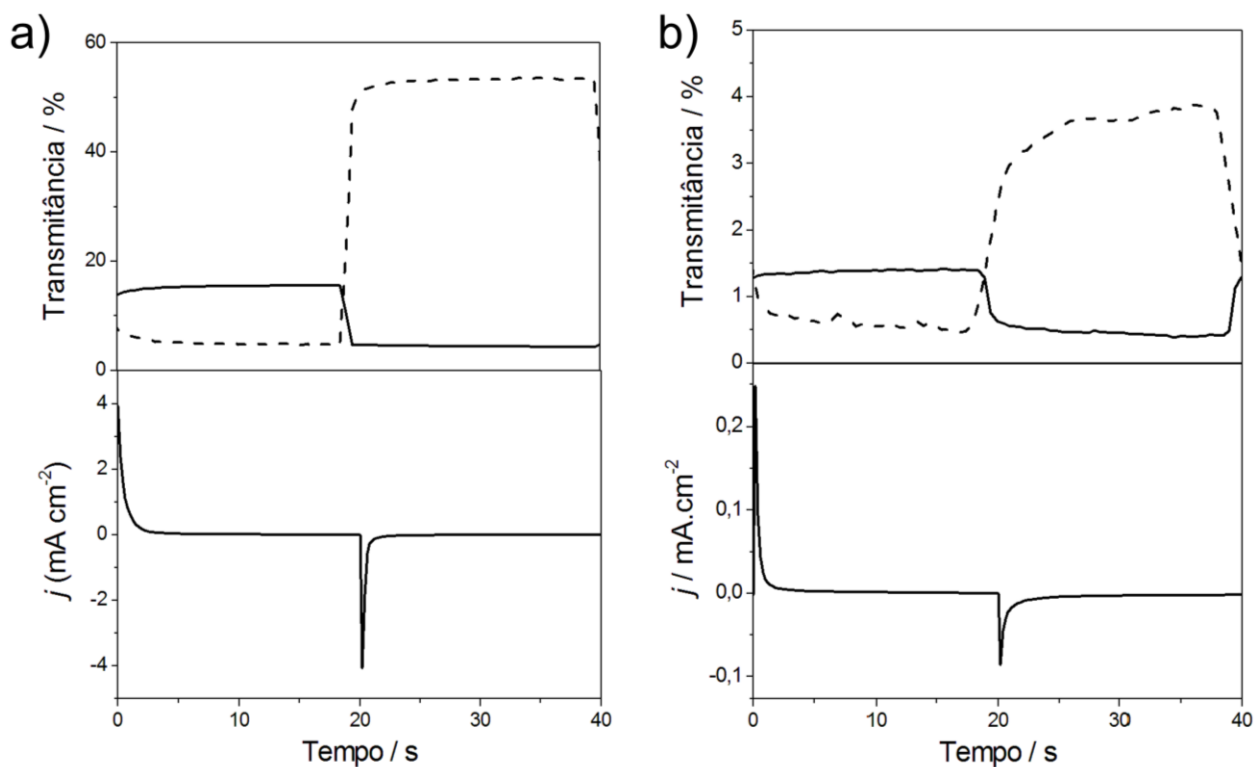
Fonte: Autora, 2016.

Figura 49 - Variação de transmitância em $\lambda = 460$ nm (—) e 1060 nm (-----), e cronoamperometrias com $E_1 = 0,0$ V e $E_2 = 0,5$ V, para o filme de poli(TTF-co-DNBP) com proporção 1:5 (mol/mol) no a) 1º ciclo e b) 700º ciclo.



Fonte: Autora, 2016.

Figura 50 - Variação de transmitância em $\lambda = 460$ nm (—) e 1060 nm (-----), e cronoamperometrias com $E1 = 0,0$ V e $E2 = 0,5$ V, para o filme de poli(TTF-co-DNBP) com proporção 1:8 (mol/mol) no a) 1º ciclo e b) 700º ciclo.



Fonte: Autora, 2016.

Como os $\lambda_{\text{máx}}$ dos copolímeros são diferentes, os parâmetros de $\Delta\%T$ e η foram medidos em diferentes comprimentos de onda (próximo do $\lambda_{\text{máx}}$ de cada um), a fim de se obter o maior contraste cromático para cada filme.

Contraste Cromático ($\Delta\%T$)

A partir dos gráficos de transmitância foi obtido o parâmetro de $\Delta\%T$ para os filmes de poli(TTF-co-DNBP) nas diferentes proporções, no estado reduzido e no estado oxidado. A **Tabela 17** mostra os valores obtidos para os comprimentos de onda de máxima de absorção (440 – 460 nm) estudados para cada copolímero. Já a

Tabela 18 apresenta os valores de $\Delta\%T$ para os comprimentos de onda em 1060 nm de cada copolímero.

Tabela 17 - Contraste cromático nos comprimentos de onda 440 – 460 nm dos filmes de poli(TTF-co-DNBP) nas proporções 1:1, 1:3, 1:5 e 1:8.

Poli(TTF-co-DNBP)	λ	$\Delta T\%_{01^\circ}$	$\Delta T\%_{700^\circ}$
1:1	440 nm	7,68	0,513
1:3	460 nm	12,84	1,26
1:5	460 nm	13,94	1,94
1:8	460 nm	10,92	0,961

Fonte: Autora, 2016.

Tabela 18 - Contraste cromático nos comprimentos de onda 1060 nm dos filmes de poli(TTF-co-DNBP) nas proporções 1:1, 1:3, 1:5 e 1:8.

Poli(TTF-co-DNBP)	λ	$\Delta T\%_{01^\circ}$	$\Delta T\%_{700^\circ}$
1:1	1060 nm	26,56	0,524
1:3	1060 nm	37,34	2,69
1:5	1060 nm	35,46	3,60
1:8	1060 nm	47,95	3,38

Fonte: Autora, 2016.

Os valores obtidos de $\Delta\%T_{1^\circ}$ para os filmes de poli(TTF-co-DNBP) em todas as proporções no $\lambda = 440$ ou 460 nm foram menores em relação ao copolímero desenvolvido por Wang et al., 2007 baseado em 4,4'-di(N-carbazol)bifenil e 2,2'-bitiofeno que obteve $\Delta\%T_{1^\circ} = 51,6\%$, porém os valores de $\Delta\%T_{1^\circ}$ encontrados para os filmes de poli(TTF-co-DNBP) na região do infravermelho próximo ($\lambda = 1060$ nm) foram maiores em relação ao copolímero de TTF com 3,4-etilenodioxipirrol sintetizado pelos autores Seol et al., 2009, onde foi obtido $\Delta\%T_{1^\circ} = 30\%$.

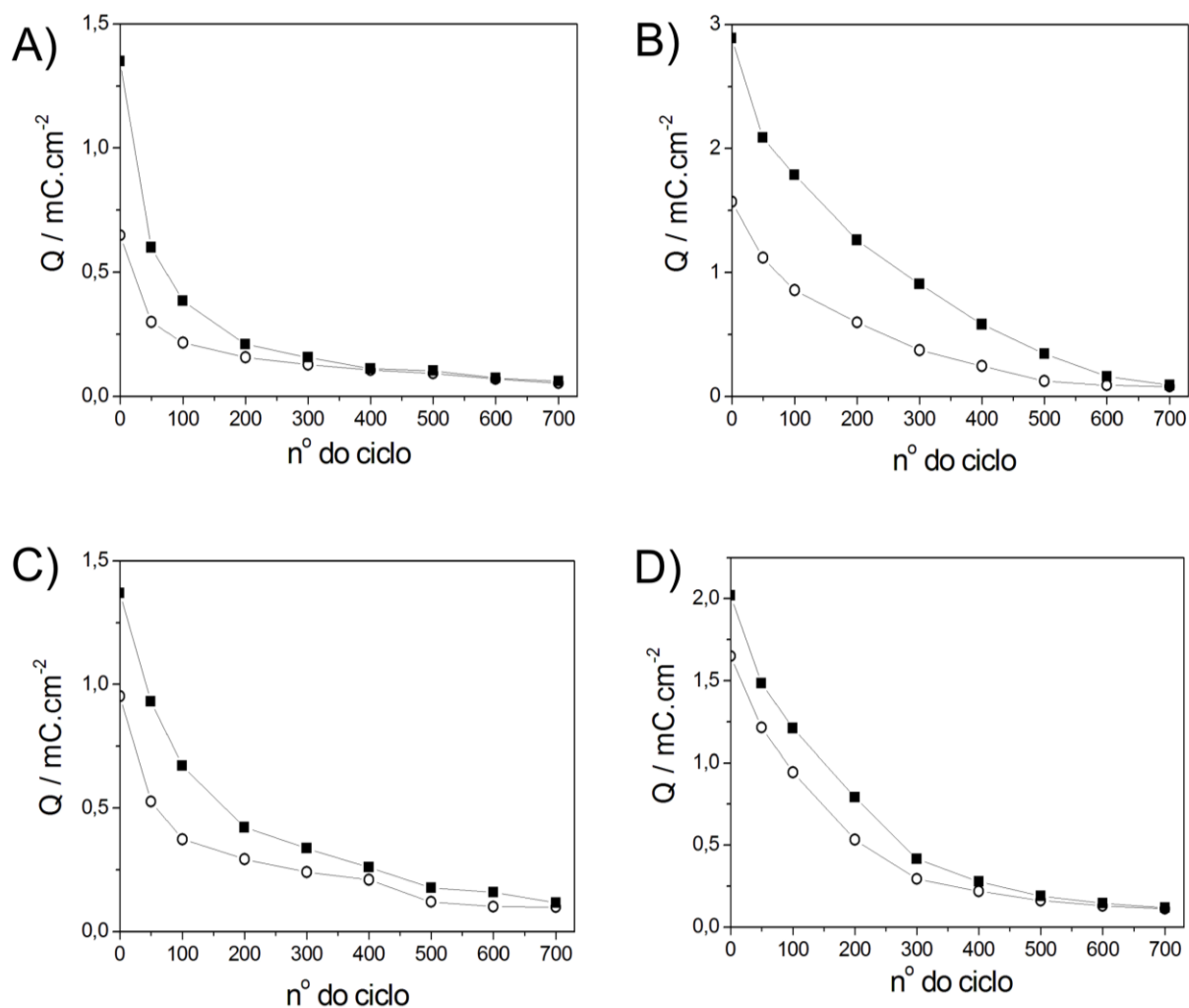
Como pode ser observado o copolímero de poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:8 apresentou o maior valor de $\Delta\%T_{1^\circ}$ na região do infravermelho próximo em relação aos demais copolímeros e este valor foi maior em relação aos resultados encontrados pelos autores Varis et al., 2007, onde prepararam um copolímero baseado em um derivado de pirrol com o 3,4 etilenodioxitiofeno (EDOT). O copolímero de poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:8 apresentou $\Delta\%T = 3,38\%$ no 700º ciclo, apesar desse valor de contraste cromático ser baixo, as mudanças de cor ainda podem ser visualizadas claramente.

Os filmes de poli(TTF-co-DNBP) apresentaram valores de contrastes cromáticos abaixo de 30% na região do visível, porém o filme de poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:8 atingiu $\Delta T\% > 40\%$ na região do infravermelho próximo (1060 nm). Esta característica é interessante, pois permite a aplicação deste novo material em sistemas eletrocromáticos que absorvam radiação na região do infravermelho próximo, permitindo assim o controle da temperatura ambiente.

Eficiência Coulômbica

A **Figura 51** mostra as cargas Q_{oxi} e Q_{red} de cada um dos filmes nas diferentes proporções obtidos a partir das curvas I vs. t dos experimentos de cronoamperometria de duplo salto de potencial.

Figura 51 - Cargas anódica e catódica em função do número de ciclos. Q_{red} (---○---) e Q_{oxi} (---■---) para os filmes de poli(TTF-co-DNBP) na proporções: A) 1:1, B) 1:3, C) 1:5 e D) 1:8. 1 ciclo corresponde a um salto de potencial.



Fonte: Autora, 2016.

A EC de cada um dos filmes foi obtida a partir da razão entre as cargas Q_{red}/Q_{oxi} para o 1^o e 700^o ciclo, como mostradas na **Tabela 19**.

Tabela 19 - Eficiência coulômbica em função do número de ciclos dos filmes de poli(TTF-co-DNBP) na proporções 1:1, 1:3, 1:5 e 1:8.

Poli(TTF-co-DNBP)	Eficiência Coulômbica (%)	
	1º ciclo	700º ciclo
1:1	48,07	87,56
1:3	54,32	89,09
1:5	69,48	85,08
1:8	81,68	94,06

Fonte: Autora, 2016.

Com os resultados obtidos pode-se notar que a EC para o primeiro ciclo é menor em relação ao último ciclo, provavelmente esse comportamento é devido à mudança morfológica na estrutura do filme durante os processos de ciclagem, indicando que o processo de dopagem/desdopagem necessita de certo número de ciclos redox para estabilizar.

De forma semelhante aos filmes dos copolímeros de poli(DQT-co-DNBP), pode-se observar na **Figura 51** que os valores de Q_{oxi} também foram maiores que Q_{red} para os filmes de poli(TTF-co-DNBP) em todas as proporções e isso se deve ao mesmo motivo já mencionando para os copolímeros de poli(DQT-co-DNBP), ou seja, se deve a diferença na cinética do processo de inserção/deinserção de íons do dopante. Porém nota-se que nos últimos ciclos de carga e descarga os valores das cargas de oxidação e redução tendem a serem próximos, mas não iguais. Desta forma, o copolímero de poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:8 apresentou EC próxima a 100% no último ciclo de carga e descarga. Além disso, o valor de EC do mesmo copolímero foi maior em relação aos valores de EC dos homopolímeros precursores, onde o poli(TTF) apresentou 19,58% e o poli(DNBP) 76% para o 1º ciclo.

Não foi possível obter uma comparação do valor da EC dos copolímeros de poli(DQT-co-DNBP) e poli(TTF-co-DNBP) com outros copolímeros, pois não constam estes valores nos artigos explorados para a revisão das propriedades electrocrômicas.

Tempo de resposta

O tempo de resposta foi estimado a partir das curvas de transmitância em $\lambda = 440/460$ nm e 1060 nm vs. t, obtidas para cada um dos filmes investigados a partir dos experimentos de espectrocronoamperometria. Os valores obtidos para os tempos de resposta de oxidação (τ_{oxi}) e redução (τ_{red}) são mostrados na **Tabela 20**.

Tabela 20 - Tempo de resposta electrocrômica dos filmes de poli(TTF-co-DNBP) na proporções 1:1, 1:3, 1:5 e 1:8.

Poli(TTF-co-DNBP)	λ / nm	τ_{oxi} / s	τ_{red} / s
1:1	440	2,5	1,0
	1060	3,5	1,0
1:3	460	4,0	1,5
	1060	3,5	2,5
1:5	460	2,0	1,5
	1060	3,0	2,0
1:8	460	2,0	1,0
	1060	3,5	2,0

Fonte: Autora, 2016.

Pode-se observar que de maneira semelhante aos resultados obtidos para os copolímeros de poli(DQT-co-DNBP), os valores de τ são maiores quando os filmes de poli(TTF-co-DNBP) em todas as proporções passam do estado reduzido para o estado oxidado e isso se deve a cinética de inserção e desinserção do ânion do dopante.

Eficiência Eletrocrômica

A **Tabela 21** mostra as eficiências eletrocrômicas nos máximos de absorção da forma reduzida (η_{red}) e da forma oxidada (η_{oxi}).

Tabela 21 - Eficiência eletrocrômica dos filmes de poli(TTF-co-DNBP) na proporções 1:1, 1:3, 1:5 e 1:8.

Poli(TTF-co-DNBP)	λ / nm	η_{oxi} / cm² C⁻¹	η_{red} / cm² C⁻¹
1:1	440	101,18	210,47
	1060	114,29	237,75
1:3	460	54,22	99,80
	1060	78,02	143,63
1:5	460	94,89	136,55
	1060	148,90	214,28
1:8	460	71,68	87,75
	1060	167,82	205,45

Fonte: Autora, 2016.

Pode-se observar que o comportamento dos filmes dos copolímeros de poli(TTF-co-DNBP) foram semelhantes aos filmes de poli(DQT-co-DNBP), onde os valores calculados para η_{oxi} e η_{red} em $\lambda = 1060$ nm foram maiores em relação aos valores de η_{oxi} e η_{red} para os comprimentos de onda menores (440 – 460 nm).

O filme de poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:8 apresentou valores de $\eta_{oxi} = 71,68$ cm² C⁻¹ e $\eta_{red} = 87,75$ cm² C⁻¹ em 460 nm, onde η_{oxi} é maior e η_{red} praticamente igual ao filme de poli(DNBP) com a mesma Qdep (40 mC cm⁻²), onde foram encontrados valores de $\eta_{oxi} = 43,6$ cm² C⁻¹ e $\eta_{red} = 83,9$ cm² C⁻¹ em 485 nm (RIBEIRO et al., 2005).

Estes resultados sugerem que o poli(TTF-co-DNBP) é um material promissor para aplicação em dispositivos eletrocrômicos, uma vez que uma quantidade

relativamente pequena de carga injetada por unidade de área é necessária para que ocorra uma mudança de cor perceptível. Além disso, tal material ainda pode ser aplicado em sistemas eletrocromicos que controlam a temperatura ambiente, pois estes absorvem de maneira eficaz na região do infravermelho próximo.

4.4 Propriedades Fotoluminescentes

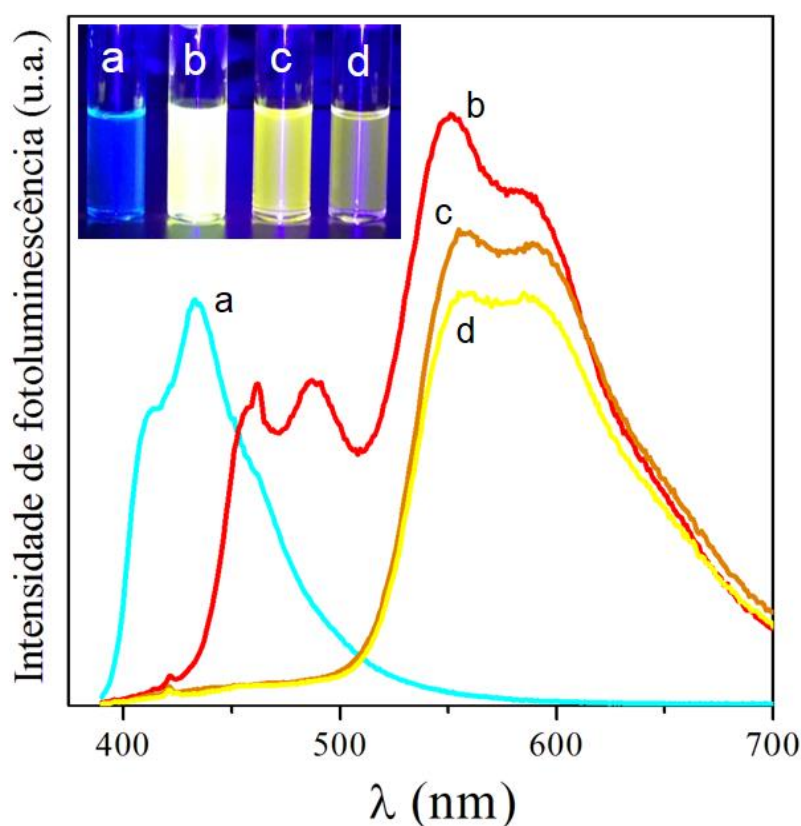
Poli(DQT-co-DNBP)

O monômero DQT e o poli(DQT) são emissores de luz enquanto que o monômero DNBP e o poli(DNBP) não são fluorescentes, portanto, a caracterização desses materiais por espectroscopia de fluorescência fornece informações adicionais sobre a formação de copolímeros. As propriedades de fotoluminescência do DQT e de seus derivados têm sido discutidas na literatura. FACCHETTI et al., observaram duas bandas de emissão em 463 e 492 nm para o DQT em solução de tetrahidrofurano quando excitado em 402 nm (FACCHETTI et al., 2004; WAN et al., 2008; JENARD et al., 2012).

Os espectros na **Figura 52** mostram duas bandas de emissão em 450 e 480 nm. Os espectros das soluções de poli(DQT) e poli(DQT-co-DNBP) em N-metilpirrolidina (NMP) mostram que eles também são fluorescentes com duas bandas de emissão em 555 e 585 nm quando excitados a 375 nm, mas a intensidade da fotoluminescência diminui quando a proporção de DQT no copolímero é reduzida. Yue et al., observaram comportamento semelhante ao investigar um copolímero de benzantreno e tiofeno, em que as intensidades de emissão dos filmes de copolímeros dissolvidos em dimetilsulfóxido (DMSO) diminuiram à medida que as proporções de benzantreno/tiofeno também diminuiram (YUE et al., 2010). É possível observar duas bandas adicionais em 458 e 488 nm no espectro do poli(DQT), que são atribuídas à presença de oligômeros formados durante o processo de eletropolimerização. Tais bandas de emissão estão ausentes nos espectros dos copolímeros, o que sugere que a polimerização de DQT com o DNBP evita a formação de oligômeros solúveis. Além disso, o fracionamento das bandas devido ao acoplamento vibracional pode ser claramente visto nos espectros

de fluorescência do DQT, do poli(DQT) e dos copolímeros. Este acoplamento pode ser atribuído a planarização do sistema em consequência da excitação, isto é, o estado fundamental da solução é em média torcida, enquanto o estado excitado é mais plano, tendo uma maior caráter quinóide (FACCHETTI et al., 2008; YUE et al., 2010). Comparado com o DQT, é possível observar um grande deslocamento batocrômico no comprimento de onda de emissão do poli(DQT) e de todos os copolímeros. Este desvio para o vermelho do espectro de emissão pode ser atribuído ao aumento do tamanho da cadeia conjugada do polímero/copolímero, em comparação com o DQT (XIE et al., 2011; LU et al., 2008). Não ocorre mudança no comprimento de onda de emissão, a medida que as proporções dos copolímeros são alteradas.

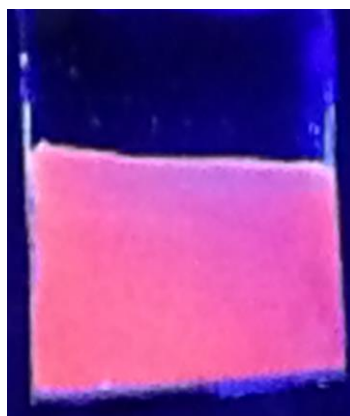
Figura 52 - Espectros de emissão do DQT (—), poli(DQT) (—), poli(DQT-co-DNBP) na proporção 1:1 (—) e poli(DQT-co-DNBP) na proporção 1:5 (—) em solução de NMP (excitação em 375 nm). Detalhe: Fotoluminescência de a) DQT, b) poli(DQT) e poli(DQT-co-DNBP) nas proporções c) 1:1 e d) 1:5 em solução de NMP, quando expostos a luz UV.



Poli(TTF-co-DNBP)

O monômero TTF e o poli(TTF) são bons emissores de luz, em particular o poli(TTF) emite luz em solução e também no estado sólido, como pode ser observado na **Figura 53**. É importante enfatizar que, tanto o rendimento quântico de fluorescência quanto o de eletroluminescência são difíceis de serem obtidos no estado sólido, quer devido à ausência de padrões, quer devido à complexidade dos processos de transferência de energia no estado sólido. Em geral, a literatura cita que a eficiência da fotoluminescência dos polímeros eletroluminescentes é muito menor no estado sólido do que em solução, pois no estado sólido os luminóforos tendem a formar agregados que muitas vezes sequestram parcialmente ou totalmente a emissão de luz (QIN et al., 2012; DE OLIVEIRA et al., 2005). Desta forma, apesar o poli(TTF) apresentar emissão de luz no estado sólido, foi realizada a caracterização por espectroscopia de fluorescência do monômero TTF, do poli(TTF) e dos filmes de poli(TTF-co-DNBP) nas proporções 1:1 e 1:3 apenas em solução de NMP.

Figura 53 - Fotoluminescência do filme de poli(TTF) sob luz UV.

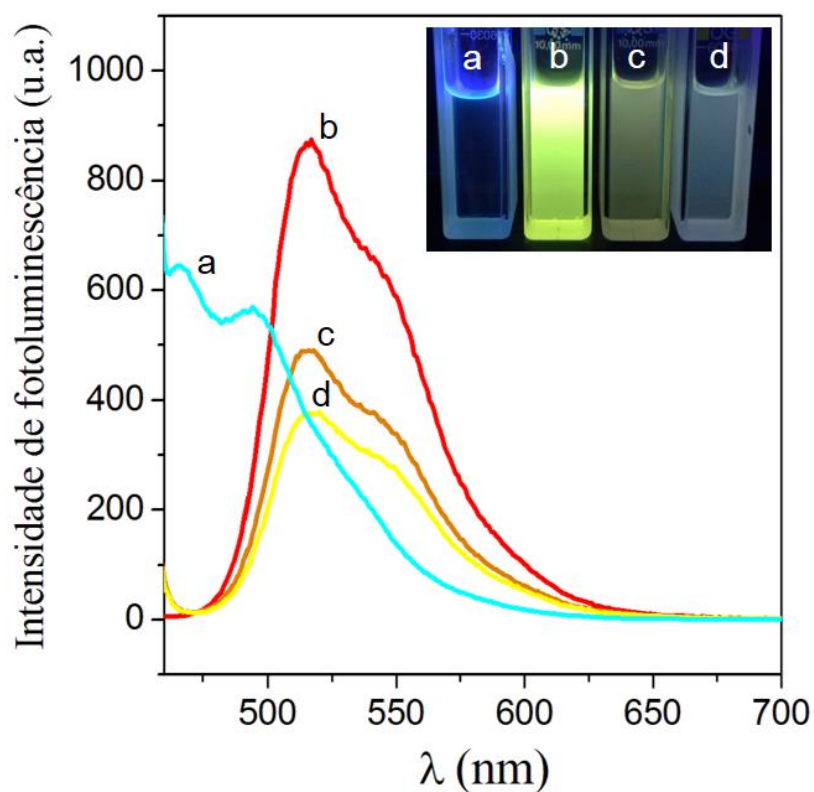


Fonte: Autora, 2016.

Os espectros na **Figura 54** mostram duas bandas de emissão em 466 e 495 nm para a solução do monômero TTF. Pode-se notar que houve um descolamento de tais bandas relacionadas ao monômero para 516 e 548 nm nos espectros das soluções de poli(TTF) e poli(TTF-co-DNBP) quando excitados em 450 nm. Como tal

deslocamento ocorreu para comprimentos de onda de mais baixa energia, pode-se dizer que houve um aumento da conjugação da cadeia polimérica. Porém, da mesma forma que foi observado para os copolímeros de poli(DQT-co-DNBP), a intensidade da fotoluminescência diminuiu quando a proporção de TTF no copolímero é reduzida. Nota-se também nos espectros do poli(TTF) e dos copolímeros que ocorreu a separação das bandas devido ao acoplamento vibracional.

Figura 54 - Espectros de emissão do TTF (—), poli(TTF) (—), poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:1 (—) e poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:5 (—) em solução de NMP (excitação em 450 nm). Detalhe: Fotoluminescência de a) TTF, b) poli(TTF) e poli(TTF-co-DNBP) nas proporções c) 1:1 e d) 1:5 em solução de NMP, quando expostos a luz UV.



Fonte: Autora, 2016.

A copolimerização entre os oligotiofenos DQT e TTF com o derivado de pirrol DNBP, levam a uma interessante combinação das propriedades observadas nos homopolímeros, sendo ainda uma excelente ferramenta para o ajuste controlado da cor, tornando esses materiais promissores para aplicações em OLEDs e DECs.

4.5 Dispositivos Eletrocrômicos

Os resultados obtidos para os filmes de poli(TTF-co-DNBP) como eletrodo eletrocrômico motivaram a construção de um dispositivo eletrocrômico. Como este copolímero apresenta variação de coloração entre vermelho-alaranjado no estado reduzido para marrom no estado oxidado, e absorve fortemente na região do infravermelho próximo, sugere-se a aplicação do mesmo na construção de janelas inteligentes ou *displays*.

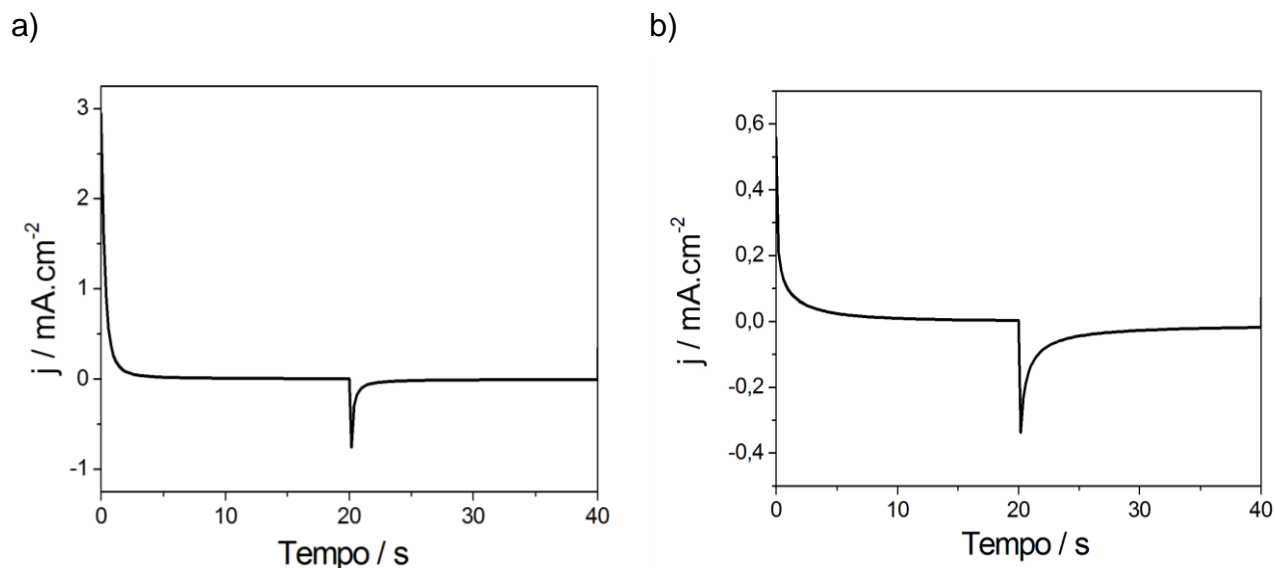
4.5.1 Montagem dos Dispositivos Eletrocrômicos

Foi realizado um estudo prévio dos filmes de poli(TTF-co-DNBP) e PEDOT:PSS usados na construção do dispositivo eletrocrômico para avaliar as cargas de oxidação e redução de cada um deles. O poli(TTF-co-DNBP) na proporção de 1:8 foi escolhido para montagem do DEC por obter melhores propriedades eletrocrômicas quando comparado com as outras proporções, como visto anteriormente.

Para um bom desempenho do dispositivo, as cargas Q_{oxi} e Q_{red} dos dois materiais devem ser iguais ou muito próximas para se construir um dispositivo eletrocrômico com EC ~ 100%.

Os experimentos de cronoamperometria para aquisição dos valores de Q_{oxi} e Q_{red} de cada um dos filmes foram realizados usando uma solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ como eletrólito em CH_3CN . O poli(TTF-co-DNBP) foi reduzido aplicando-se um potencial de 0,5 V e retomando ao potencial 0,0 V, consecutivas vezes durante 80 s e o PEDOT foi oxidado aplicando-se um potencial de + 0,5 V e retomando para - 0,5 V, consecutivas vezes durante 100 s (**Figura 55**).

Figura 55 - Cronoamperogramas dos filmes de a) poli(TTF-co-DNBP) e b) PEDOT:PSS usados no cálculo das cargas Q_{oxi} e Q_{red} para construção de um dos DEC.



Fonte: Autora, 2016.

Cada par de filmes de poli(TTF-co-DNBP) e PEDOT:PSS que apresentou maior proximidade entre os valores de Q_{oxi} e Q_{red} foi usado para construir um DEC, conforme relacionado na **Tabela 22**.

Tabela 22 - Cargas de oxidação e redução (Q_{oxi} e Q_{red}) dos filmes usados na montagem dos dispositivos electrocrômicos.

DEC	Poli(TTF-co-DNBP)		PEDOT	
	$Q_{oxi} / \text{mC cm}^{-2}$	$Q_{red} / \text{mC cm}^{-2}$	$Q_{oxi} / \text{mC cm}^{-2}$	$Q_{red} / \text{mC cm}^{-2}$
D1	0,96	0,51	0,78	0,84
D2	1,12	0,49	0,88	1,05
D3	1,72	0,84	1,03	1,19

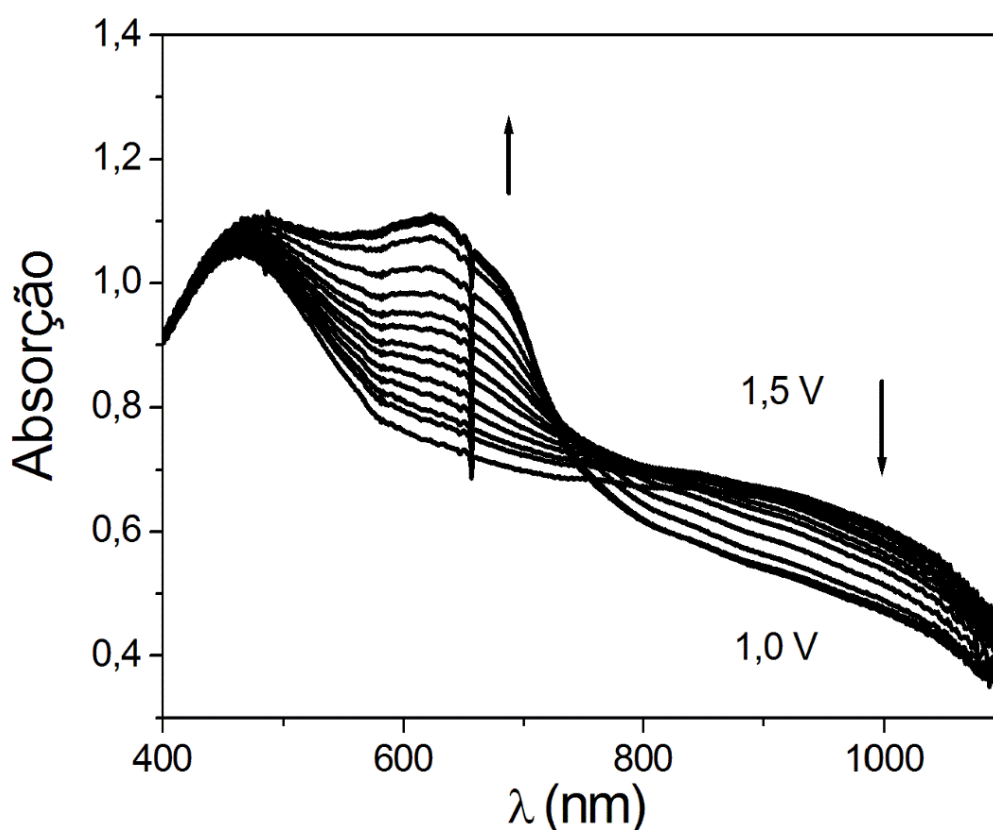
Fonte: Autora, 2016.

4.5.2 Caracterização dos Dispositivos Eletrocromáticos

Devido à impossibilidade de se trabalhar com um eletrodo de referência padrão entre os eletrodos do DEC, foi necessário utilizar o próprio eletrodo modificado com PEDOT:PSS como pseudo-referência para avaliar a faixa de potencial útil do DEC.

Foram aplicados saltos de potencial ($1,0 \leq E \leq 1,5$ V) com duração de 60 s em cada potencial, simultaneamente ao registro dos espectros de absorção a cada 30 s (**Figura 56**), para avaliação do comprimento de onda com maior variação de absorção/transmitância do DEC. O intervalo de potencial foi escolhido com base na aplicação que resultou no aumento de absorção nas regiões do UV/visível/infravermelho próximo ($400 \leq \lambda \leq 1100$ nm) e na alteração da cor do filme.

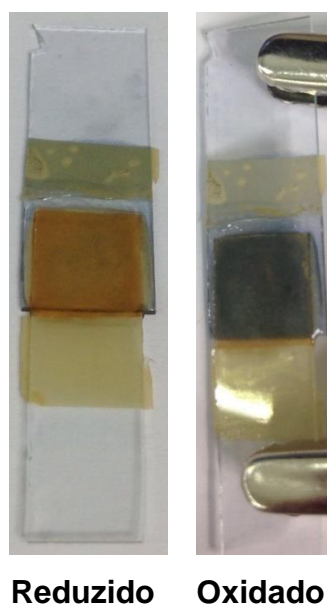
Figura 56 - Espectros de absorção do DEC D1 registrados simultaneamente ao salto de potencial.



Fonte: Autora, 2016.

Nos estudos de cronoamperometria, foram aplicados saltos duplos de potencial variando entre $E_1 = 0,0 \text{ V}$ e $E_2 = 1,5 \text{ V}$ com duração de 30 s, usando o poli(TTF-co-DNBP) como eletrodo de trabalho e o PEDOT como contra-eletrodo. Foram registrados espectros para observar a variação de transmitância em $\lambda = 640 \text{ nm}$, simultaneamente aos saltos de potencial. O DEC apresentou duas colorações diferentes, vermelho-alaranjado no estado em $E = 1,0 \text{ V}$ e azul-acinzentado em $E = 1,5 \text{ V}$, como mostrado na **Figura 57**.

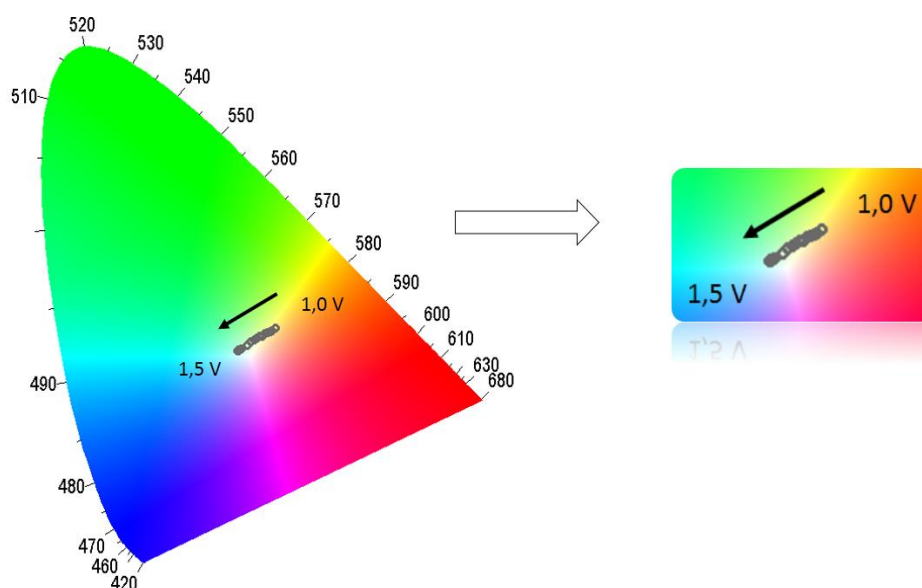
Figura 57 - Cores do DEC D1 no estado reduzido e oxidado.



Fonte: Autora, 2016.

A **Figura 58** mostra o diagrama CIE indicando a trajetória da cor quando o potencial varia de 1,0 V até 1,5 V.

Figura 58 - Diagrama CIE e as coordenadas de cor para o DEC D1.



Fonte: Autora, 2016.

Pode-se notar que a mudança de cor corresponde às cores vistas à olho nu através da variação do potencial no DEC.

Os valores das coordenadas CIELAB 1976 L^* a^* b^* para o DEC são mostrados na **Tabela 23**.

Tabela 23 - Propriedades colorimétricas do DEC D1.

	E (V)	L^*	a^*	b^*
DEC D1	1,0	45	7	14
	1,5	35	0	-1

Fonte: Autora, 2016.

Houve uma diminuição acentuada dos valores de a^* e b^* para o DEC D1 quando o potencial aumenta de 1,0 V para 1,5 V, apresentando inicialmente uma combinação de vermelho e amarelo (Se a^* e b^* são valores positivos) e posteriormente uma combinação de verde e azul (Se a^* e b^* são negativos). Essa

diminuição dos valores de a^* e b^* é identificada pela mudança de cor do DEC de vermelho-alaranjado para azul-acinzentado.

A partir dos espectros de absorção foram obtidos os parâmetros de contraste cromático e tempo de resposta. Através dos gráficos de cronoamperometria de duplo salto de potencial foi obtida a eficiência coulômbica no primeiro ciclo, visto que foram realizados 500 ciclos e a eficiência eletrocromática.

Foi observado que o dispositivo estudado apresentou valores de contraste cromático próximos à 10% em $\lambda = 640$ nm, com boa estabilidade até 500 ciclos de carga/descarga.

A eficiência coulômbica do dispositivo atingiu o valor de 36% durante o processo de dopagem/desdopagem. Em relação ao tempo de resposta eletrocromática do dispositivo, o valor médio encontrado para passar do estado reduzido para o oxidado foi de 28 s e para passar do estado oxidado para o reduzido foi de 16 s.

A eficiência eletrocromática foi calculada para o dispositivo no estado oxidado e no estado reduzido em $\lambda = 640$ nm. Os valores obtidos variaram entre $250 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ e $1230 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$. Os valores dos parâmetros eletrocromáticos foram consolidados na **Tabela 24**.

Tabela 24 - Parâmetros eletrocromáticos para DEC D1.

	$\Delta\%T$ (%)	EC (%)	t_{oxi} / s	t_{red} / s	η_{oxi} / $\text{cm}^2 \text{ C}^{-1}$	η_{red} / $\text{cm}^2 \text{ C}^{-1}$
DEC D1	10	36	28	16	250	1230

Fonte: Autora, 2016.

Comparando estes resultados com o DEC construído com o poli(DNBP) como eletrodo primário e PEDOT como eletrodo secundário (DA SILVA et al., 2011), pode-se afirmar que estes possuem um maior tempo de vida útil quando submetidos a sucessivos ciclos redox, mas valores de contraste cromático e eficiência coulômbica menores e valores de tempo de resposta maiores.

Foi possível construir um DEC sob condições ambientes, com um bom contraste cromático, apresentando parâmetros eletrocromicos que podem ser otimizados no sentido de se obter um dispositivo adequado a aplicações comerciais.

5 CONCLUSÕES

Foi possível obter copolímeros entre os derivados de oligotiofenos DQT e TTF com DNBP em diferentes proporções, através de polimerização eletroquímica pelo método potenciodinâmico, onde foram obtidos filmes uniformes e aderentes ao substrato ITO.

Os resultados de FTIR permitiram comprovar a formação dos filmes dos copolímeros de poli(DQT-co-DNBP) e poli(TTF-co-DNBP) em diferentes proporções. A comparação entre os espectros de FTIR dos filmes de poli(DQT) ou poli(TTF), dos copolímeros em diferentes proporções e do poli(DNBP) mostrou que as bandas características de ambos homopolímeros foram mantidas na estrutura do copolímero.

Os filmes de poli(DQT-co-DNBP) e poli(TTF-co-DNBP) apresentaram morfologia característica de ambos polímeros precursores, que variaram conforme a proporção de cada polímero.

Os voltamogramas cíclicos dos filmes de poli(DQT-co-DNBP) e poli(TTF-co-DNBP) nas diferentes proporções mostraram que os copolímeros apresentaram comportamento intermediário, com características atribuídas aos seus homopolímeros precursores.

Os filmes dos copolímeros de poli(DQT-co-DNBP) exibiram colorações variando do alaranjado no estado reduzido para azul escuro no estado oxidado. Os filmes de poli(TTF-co-DNBP) nas diferentes proporções apresentaram cores variando do vermelho-alaranjado no estado reduzido para marrom no estado oxidado, além de apresentar uma alta absorção na região do infravermelho próximo.

Os parâmetros eletrocromáticos dos filmes de poli(DQT-co-DNBP) e poli(TTF-co-DNBP) foram, de modo geral, superiores aos encontrados para o poli(DNBP). Foi observado também um alto contraste cromático do filme de poli(DQT-co-DNBP) na proporção 1:5 na região do visível (cerca de 60%) e do filme de poli(TTF-co-DNBP) na proporção 1:8 na região do infravermelho próximo (cerca de 50%).

Os resultados obtidos a partir da caracterização por fluorescência dos copolímeros de poli(DQT-co-DNBP) e poli(TTF-co-DNBP) mostraram que o poli(DQT), poli(TTF) e os seus copolímeros são emissores de luz amarela. Desta

forma, a combinação das estruturas dos monômeros DQT com DNBP e TTF com DNBP são promissoras para a aplicação como materiais que apresentam propriedades eletrocromicas e fluorescentes.

Os dispositivos eletrocromicos construídos a partir do poli(TTF-co-DNBP) como eletrodo primário e do PEDOT:PSS como eletrodo secundário apresentaram variação de cor de vermelho alaranjado para azul acinzentado e contraste cromático perceptível.

REFERÊNCIAS

ACKERMANN, J. et al. Effect of end- substitution of hexyl chains on the growth and electrical properties of quaterthiophene thin films. **Applied Surface Science**, v. 212–213, p. 26, 2003.

_____. et al. Control of growth and charge transport properties of quaterthiophene thin films via hexyl chain substitutions. *Organic Electronics*, v. 5, p. 213, 2004.

ALSALHI, M. S. et al. Recent advances in conjugated polymers for light emitting devices. **Int. J. Mol. Sci.**, v. 12, p. 2036, 2011.

AKCELRUD, L. Electroluminescent polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 875, 2003.

ANTONIADIS, H. **Overview of OLED Display Technologies**. In <http://www.ewh.ieee.org/soc/cpmt/presentations/cpmt0401a.pdf>, 2004.

ARGUN, A. A. et al. Multicolored electrochromic in polymers: structure and devices. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 4401, 2004.

ARMES, S. P.; MILLER, J. F. Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulphate. **Synthetic Metals**, v. 22, p. 385, 1988.

ATVARIS, T.D.Z.; MARTELI, C. **Espectroscopia de Luminescência**. In www.chemkeys.com, 2002.

AUDEBERT, P. et al. Electrochemistry and Polymerization Mechanisms of Thiophene–Pyrrole–Thiophene Oligomers and Terthiophenes. *Experimental and Theoretical Modeling Studies*. **Journal Physical Chemical B**, v. 102, p. 8661, 1998.

BALDO, M. A.; HOLMES, R. J.; FORREST, S. R. Prospects for electrically pumped lasers. **Physical Review B**, v. 66, 035321, 2002.

_____. et al. Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film. **Physical Review B**, v. 60, p. 14422, 1999.

_____. et al. Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence. **Applied Physics Letters**, v. 75, p. 4, 1999.

BAMFIELD, P. **Chromic phenomena: technological applications of colour chemistry**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2001.

BEAUJUGE, P. M.; REYNOLDS J. R. Color control in π -conjugated organic polymers for use in electrochromic devices. **Chemical Review**, v. 110, p. 268, 2010.

BELMONTE, G.G. et al. Switching behaviour in lightly doped polymeric porous film electrodes. Improving distributed impedance models for mixed conduction conditions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.508, p. 48, 2001.

_____. et al. Analysis of ion diffusion and charging in electronically conducting polydicarbazole films by impedance methods. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3413, 2004.

BERNS, R. S. **Principles of Color Technology**, 3rd ed.; John Wiley & Sons: New York, 2000.

BERNIUS, M.T. et al. Progress with light-emitting polymers. **Advanced Materials**, v. 12, p. 1737, 2000.

BEVERINA, L.; PAGANI, G. A.; SASSI M. Multichromophoric electrochromic polymers: colour tuning of conjugated polymers through the side chain functionalization approach. **Chemical Communications**, v. 50, p. 5413, 2014.

BURROUGHES, J. H. et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v.374, p.539, 1990.

BRÉDAS, J. L.; CHANCE, R. R.; SILBEY, R. Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers: polarons in polyacetylene and polyparaphenylene. **Physical Review B**, v. 26, p. 5843, 1982.

BROADBENT, A. D. Colorimetry, Methods. **Elsevier Ltd.**, 2010.

BRUICE, P. Y. **Química orgânica**. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. v. 2.

BULUT, U.; CIRPAN, A. Dual-type electrochromic devices based on conducting copolymers of thiophene-functionalized monomers. **Synthetic Metals**, v. 148, p. 65, 2005.

CAMURLU, P. Polypyrrole derivatives for electrochromic applications. **RSC Advances**, v. 4, p. 55832, 2014.

CARROL, D.; ROTH, S. **One-dimensional metals**. 2nd ed. Darmstadt: Willey-VCH, 2004.

COSNIER, S.; KARYAKIN, A. **Electropolymerization**: concepts, materials and applications. Weinheim: Willey-VCH, 2010.

CHIANG, C. K. et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, **Phys. Rev. Lett.** v. 33, p. 1098, 1977.

CHUNG, T.C. et al. Charge storage in doped poly (thiophene): optical and electrochemical studies. **Physical Review B**, v. 30, p. 702, 1984.

DA ROCHA, A. S. et al. Respostas óticas de filmes eletrocromicos de oxido de tungstênio, depositados da solução precursora HWO_3 . **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, São Carlos, v. 19, n. 2, 2000.

DA SILVA, A. J. et al. Dual-type electrochromic device based on polypyrrole and polythiophene derivatives. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 95, p. 2255, 2011.

DE PAOLI, M-A.; GAZOTTI, W. A. Electrochemistry, polymers and opto-Electronic Devices: A combination with a future. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, Campinas, v. 13, p. 410, 2002.

DIAZ, A. F.; GENIES, E. M.; BIDAN, G. Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 149, p. 101, 1983.

DONG, H. et al. High performance organic semiconductors for field-effect transistors. **Chemical Communications**, v. 46, p. 5222, 2010.

DROLET, N. Red–green–blue light-emitting diodes. **Journal of Optics A: Pure and Applied Optics**, v 4, p. 252, 2002.

FACCHETTI, A. et al. Building blocks for type molecular and polymeric electronics. Perfluoroalkyl versus alkyl functionalized oligothiophenes. Systematic synthesis, spectroscopy, electrochemistry, and solid state organization. **Journal of American Chemical Society**, v. 126, p. 13859, 2004.

FERRARIS, J. et al. Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex. **Journal of American Chemical Society**, v. 95, p. 948, 1973.

FUNT, B. L.; DIAZ, A. F. Organic Electrochemistry: an Introduction and a Guide, Marcel Dekker, New York, 1991, pp. 1337.

GAUPP, C. L.; REYNOLDS, J. R. Multichromic copolymers based on 3,6-bis(2-(3,4-ethylenedioxythiophene))-*N*-alkylcarbazole derivatives. **Macromolecules**, v. 36, p. 6305, 2003.

GAZOTTI, W. A. et al. Optical devices based on conductive polymers. In: NALWA, H. S. (Ed.). **Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices**. New York: Academic Press, 2001. v. 10, p. 53.

GILCHRIST, A.; NOBBS, J. Colorimetry, Theory. **Elsevier Ltd.**, v. 1, p. 337, 1999.

GREENE, R. L. et al. Superconductivity in Polysulfur Nitride. **Physical Review Letters**, v. 34, p. 577, 1975.

GUNBAS, G.; TOPPARE, L. Electrochromic conjugated polyheterocycles and derivatives—highlights from the last decade towards realization of long lived aspirations. **Chemical Communications**, v. 48, p. 1083, 2012.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 5^a ed. Rio de Janeiro: LTC, (2001).

HENDERSON, P.T.; COLLARD, D.M. Thiophene: alkylthiophene copolymers from substituted dialkyl oligothiophenes. **Chemical Materials**, v. 7, p. 1879, 1995.

HUANG, Z.H. Influence of electrochemical treatment of ITO surface on nucleation and growth of OLED hole transport layer. **Thin Solid Films**, v. 517, p. 4810, 2009.

JADAMIEC, M. et al. Electrochemical and spectroelectrochemical evidence of dimerization and oligomerization during the polymerization of terthiophenes. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 6146, 2007.

JENARD, M. et al. Quaterthiophene - based dimers containing an ethylene bridge: molecular design, synthesis and optoelectronic properties. **Tetrahedron**, v. 68, p. 349, 2012.

JONES, C.L.; HIGGINS, S.J. Symmetrical alkyl-substituted oligothiophenes as ligands: complexation of the $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}]p$ moiety by hexyl-substituted ter- quater- and quinque-thiophenes. **Journal Materials Chemical**, v. 9, p. 865, 1999.

JOU, J. et al. Efficient pure-white organic light-emitting diodes with a solution-processed, binary-host employing single emission layer. **Applied Physics Letters**, v. 14, p. 88, 2006.

KALINOWSKI, J. Optical materials for organic light-emitting devices. **Optical Materials**, v. 30, p. 792, 2008.

KAUR, A. Design and development of organic light emitting diodes. **Current Applied Physics**, v. 3, p. 215, 2003.

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**, New York: John Wiley & Sons, 1986.

KUWABATA, S. et al. Copolymerization of pyrrole and thiophene by electrochemical oxidation and electrochemical behavior of the resulting copolymers, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 135, p. 1691, 1988.

LAMANSKY, S. et al. Highly phosphorescent bis-cyclometalated iridium complexes: synthesis, photophysical characterization, and use in organic light emitting diodes. **Journal American Chemical Society**, v. 123, p. 4304, 2001.

LANZI, M. et al. New photo active oligo- and poly- alkylthiophenes. **Polymer**, v. 49, p. 4942, 2008.

LATONEN, R. M.; KVARNSTRON, C.; IVASKA, A. Electrochemical synthesis of a copolymer of poly(3-octylthiophene) and poly(paraphenylene). **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 1933, 1999.

LEE, R. H.; LIN, K. T.; HUANG, C. Y. High red, green, and blue color purity electroluminescence from MEH-PPV and polyalkylfluorenes-based bright White polymer light emitting displays. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, v. 45, p. 330, 2007.

LEVENTIS, N. Electrochromic devices. In: **ENCYCLOPEDIA of Science and Technology**. 9th. New York: McGraw-Hill, 2002. v. 6, p. 254.

LISOWSKA-OLEKSIK, A., KAZUBOWSKA, K., KUPNIEWSKA, A. Ionic transport of Li⁺ in polymer films consisting of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and poly(4-styrenesulphonate). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 501, p. 54, 2001.

LU, X. et al. One-dimensional conducting polymer nanocomposites: Synthesis, properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 671, 2011.

MA, C.-Q. et al. Solution-Processed Bulk-Heterojunction Solar Cells Based on Monodisperse Dendritic Oligothiophenes. **Advanced Functional Materials**, v. 18, p. 3323, 2008.

MARINHO, J. R. D. **Macromoléculas e polímeros**. Barueri: Manole, 2005.

MARDER, S. R. et al. Large first hyperpolarizabilities in push-pull polyenes by tuning of the bond length alternation and aromaticity. **Science**, v. 263, p. 511, 1994.

MASTRAGOSTINO, M. Electrochromic devices in applications of electroactive polymers. In: SCROSATI, B. (Ed.). **Applications of electroactive polymers**. New York: Chapman & Hall, 1993. p. 223.

MISHRA, A. et al. Functional oligothiophenes: molecular design for multidimensional nanoarchitectures and their applications, **Chemical Review**, v. 109, p. 1141, 2009.

MISRA, A. et al. Electrochemical and optical studies of conjugated polymers for three primary colours. **Indian Journal of Pure and Applied Physics**, v. 44, p. 921, 2005.

MITSCHE, U.; BAUERLE, P. The electroluminescence of organic materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, p. 1607, 2000.

MOORLAG, C. et al. Metal-containing conjugated materials: oligomers, polymers, and nanomaterials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 2433, 2005.

MORTIMER, R. J. Organic electrochromic materials. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 2971, 1999.

_____; DYER, A. L.; REYNOLDS, J. R. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. **Displays**, v. 27, p. 2, 2006.

_____; ROWLEY, N. M. Metal complexes as dyes for optical data storage and electrochromic materials. In: . McCLEVERTY, J. A.; MEYER, T. J.; WARD, M.D. (Ed.). **Comprehensive coordination chemistry II: from biology to nanotechnology**. 2003. v. 9, p. 581.

_____; VARLEY, T.S., Quantification of colour stimuli through the calculation of CIE chromaticity coordinates and luminance data for application to in situ colorimetry studies of electrochromic materials. **Displays**, v. 32, p. 35, 2011.

NIE, G. et al. Electrosyntheses and characterizations of a new soluble conducting copolymer of 5-cyanoindole and 3,4-ethylenedioxythiophene. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 8351, 2008.

NOWACKI, B. et al. Highly efficient polymer blends from a polyfluorene derivative and PVK for LEDs. **Polymer**, v. 50, p. 6057, 2009.

OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, R. M.; TORRESI, S. I. C. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: A busca de novos materiais e desenhos mais simples. **Química Nova**, São Paulo, v. 1, p. 23, 2000.

OLIVEIRA, H. P. M. et al. Dispositivos Poliméricos Eletroluminescentes, **Química Nova**, v. 29, p. 277, 2006.

PRON, A.; RONNOU, P. Processible conjugates polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. **Progress in polymer science**, v. 27, p. 135, 2002.

QIN, A. et al. Luminogenic polymers with aggregation-induced emission characteristics. **Progress in Polymer Science**, v. 37, p. 182, 2012.

QUINTANILHA, R. C. et al. Eletrocromismo: fundamentos e a aplicação de nanomateriais no desenvolvimento de eletrodos de alto desempenho. **Química Nova**, v. 37, p. 677, 2014.

RAMOS, J.C. et al. Synthesis and characterization of poly[(R)-(-) and (S)-(+)-3-(1'-pyrrolyl)propyl-N-(3',5''-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate]s as chiral oligomers of pyrrole. **Synthetic Metals**, v. 160, p. 1920, 2010.

RAUH, R. D. Electrochromic windows: an overview. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 3165, 1999.

RIOS, E.C. **Dispositivo eletrocromico baseado no poli(3-metiltiofeno)**. Dissertação (Mestrado em Química: Físico-Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

RIBEIRO, A. S. et al. Characterization by atomic force microscopy of electrodeposited films of polypyrrole dinitrobenzoyl-derivative. **Microscopy Microanalysis**. v. 11 (supp 3), p. 146, 2005.

RIBEIRO, A. S. et al. The effect of the conditions of electrodeposition on the capacitive properties of dinitrobenzoyl-derivative polypyrrole films. **Journal of Power Sources**. v. 177, p. 669, 2008.

_____. et al. Electrochemical and morphological characterization of poly[(R)-(-)-3-(l-pyrrolyl)propyl-N-(3,5-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate] films deposited on ITO electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 580, p. 313, 2005.

_____. et al. Electrochromism of dinitrobenzoyl-derivatised polypyrrole films deposited on ITO/glass electrodes. **Electrochimica Acta**. v. 51, p. 4892, 2006.

_____. et al. Synthesis of (R)-(-) and (S)-(+)-3-(1-pyrrolyl)propyl- N-(3,5-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate and derivatives. A suitable chiral polymeric phase precursor. **Tetrahedron: Asymmetry**, v. 10, p. 3735, 1999.

RIOS E. C. et al. Electrochromic devices based on poly(3-methylthiophene) and various secondary electrochromic materials. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 94, p. 1338, 2010.

RONCALI, J. **Chem. Rev.**, v. 97, p. 173, 1997.

ROMDHANE, S. UV and white electroluminescence in AVB polymer, **Synthetic Metals**, v. 139, p. 245, 2003.

ROUND, H. J. The electroluminescence of inorganic materials. **Electrical World**, v. 9, p. 309, 1907.

SANTA-CRUZ, P. A.; TELES, F. S. **Spectra Lux Software v.2.0 Beta**: Ponto Quântico Nanodispositivos, RENAMI, 2003.

SARANYA, K. et al. Developments in conducting polymer based counter electrodes for dye-sensitized solar cells – An overview. **European Polymer Journal**, v. 66, p. 207, 2015.

SATO, M. et al. Electrochemical preparation of conducting poly(3- methylthiophene): comparison with polythiophene and poly(3-ethylthiophene). **Synthetic Metalas**, v. 14, p. 279, 1986.

SCHULTZE, J. W.; KARABULUT H. Application potential of conducting polymers. **Electrochimica Acta**. v. 50, p. 1739, 2005.

SEOL, H.; JEONG H.; JEON, S. Optoelectrochemical properties of copolymer of terthiophene with 3,4-ethylenedioxythiophene. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 636, p. 107, 2009.

SHIRAKAWA H. et al. **J. Chem. Soc. Chem. Commun.** v. 578, 1977.

SHIROTA, Y. Organic materials for electronic and optoelectronic devices. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, p. 1, 2000.

SILVA, A. J. C. et al. A multielectrochromic copolymer based on pyrrole and thiophene derivatives. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 103, p. 108, 2012.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomson, 2008.

SOMANI P. R.; RASHAKRISHNAN S. Electrochromic materials and devices: present and future. **Materials Chemistry and Physics**. v. 77, p. 117, 2002.

SOMBOONSUB, B. et al. Comparison of the thermally stable conducting polymers PEDOT, PANi, and PPy using sulfonated poly(imide) templates. **Polymer**. v. 51, p. 4472, 2010.

SVIRSKIS, D. et al. Electrochemically controlled drug delivery based on intrinsically conducting polymers. **Journal of Controlled Release**. v. 146, p. 6, 2010.

TARKUC, S. et al. Electrochromic properties of poly (1-(phenyl)-2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole-co-3,4-ethylenedioxy thiophene) and its application in electrochromic devices. **Optical Materials**. v. 30, p. 1489, 2007.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **Basic Solid State Physics**, v. 15, p. 627, 1966.

THOMPSON, B.C. et al. In situ colorimetric analysis of electrochromic polymers and devices, **Chemical Materials**, v. 12, p. 1563, 2000.

VARIS, S. et al. A novel multielectrochromic copolymer based on 1-(4-nitrophenyl)-2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole and EDOT. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 603, p. 8, 2007.

VISY, C. et al. Electrochemically polymerized terthiophene derivatives carrying aromatic substituents. **Macromolecules**, v. 27, p.3322, 1994.

WAGNER, K. A multiswitchable poly (terthiophene) bearing a spiropyran functionality: understanding photo-and electrochemical control. **Journal American Chemical Society**, v. 133, p. 5453, 2011.

WALTAMAN R. J.; BARGON, J. Reactivity/structure correlations for the electropolymerization of pyrrole: An INDO/CNDO study of the reactive sites of oligomeric radical cations. **Tetrahedron**, v. 40, p. 3963, 1984.

WAN, X.B. et al. The electrochemical copolymerization of pyrrole and furan in a novel binary solvent system, **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 470, p. 23, 1999.

WANG, L. et al. Electrosyntheses and characterizations of novel electrochromic and fluorescent copolymers based on 2,2'-bithiophene and pyrene. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 8855, 2010.

_____. et al. Electrosyntheses, characterizations and electrochromic properties of a copolymer based on 4,4'-di(N-carbazoyl) biphenyl and 2,2'-bithiophene. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 95, p. 1867, 2011.

WATANABE, S. et al. High-efficiency phosphorescent OLEDs using chemically doped layers. **Journal of Photopolymer Science and Technology**, v. 18, p. 83, 2005.

WHITE, M. A. **Properties of materials**. New York: Oxford University Press, 1999.

XIANG, N. et al. Synthesis and characterization of porphyrin-terthiophene and oligothiophene p-conjugated copolymers for polymer solar cells. **European Polymer Journal**, v. 46, p. 1084, 2010.

XU, Y.; ZHANG F.; FENG X. **Small**. v. 7, p. 1338, 2011.

YAVUZ, A. et al. Synthesis and electropolymerization of the phthalocyanines with 4-(2,5-di-2-thiophen-2-yl-pyrrol-1-yl) substituents. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 639, p. 116, 2010.

YUE, R.-r. et al. Electrosyntheses and characterization of a fluorescent conducting polymer of benzantrone and thiophene. **Chinese Journal Polymer Science**, v. 28, p. 771, 2010.

ZANARDI, C. et al. Synthesis and electrochemical polymerisation of 3'-functionalised terthiophenes: Electrochemical and spectroelectrochemical characterisation. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 4859, 2006.

ZOTTI, G. et al. Conducting polymers from anodic coupling of some regiochemically defined dialkoxy-substituted thiophene oligomers. **Synthetic Metals**, v. 73, p. 217, 1995.