

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
BACHARELADO EM QUÍMICA COM ÊNFASE EM QUÍMICA AMBIENTAL

UESLEY ANTONIO STIVAL

**SÍNTESE ELETROQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS
CONJUGADOS DERIVADOS DO BENZOSELENODIAZOL E
BENZOTIADIAZOL COM POTENCIAL APLICAÇÃO EM
DISPOSITIVOS EMISSORES DE LUZ**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA
2017

UESLEY ANTONIO STIVAL

**SÍNTESE ELETROQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS
CONJUGADOS DERIVADOS DO BENZOSELENODIAZOL E
BENZOTIADIAZOL COM POTENCIAL APLICAÇÃO EM
DISPOSITIVOS EMISSORES DE LUZ**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do curso de Bacharelado em Química, do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. João Batista Floriano
Coorientadora: Profa. Dra. Paula Cristina Rodrigues

CURITIBA
2017

UESLEY ANTONIO STIVAL

**SÍNTESE ELETROQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS
CONJUGADOS DERIVADOS DO BENZOSELENODIAZOL E
BENZOTIADIAZOL COM POTENCIAL APLICAÇÃO EM
DISPOSITIVOS EMISSORES DE LUZ**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – Profa. Dra. Regina Maria Queiroz de Mello
Universidade Federal do Paraná

Membro 2 – Prof. Dr. Carlos Marcus Gomes da S. Cruz
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Orientador – Prof. Dr. João Batista Floriano
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Coorientadora – Prof. Dra. Paula Cristina Rodrigues
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Coordenador de Curso – Prof. Dr. Luiz Marcos de Lira Faria

Curitiba, 3 de julho de 2017.

AGRADECIMENTOS

Quero deixar aqui meu agradecimento a todos aqueles que de alguma forma se envolveram com este Trabalho de Conclusão de Curso, mesmo não estando citados formalmente.

Agradeço a Deus pela oportunidade concedida, saúde e disposição que pude ter durante o trabalho e também na graduação. Também à minha família, especialmente meus pais que sempre me apoiaram em todos os momentos.

Agradeço a todos os professores da UTFPR que tive durante a graduação e que forneceram a base e o conhecimento para realizar este trabalho, especialmente ao prof. João Batista Floriano pela fundamental orientação, além de todo o apoio e paciência que teve desde a supervisão do meu estágio. Também à profa. Paula Cristina Rodrigues, que sempre nos aconselhou com seu importante conhecimento quando obstáculos apareciam.

Agradeço aos professores da banca examinadora pela atenção e contribuição com este trabalho.

Por fim, agradeço aos vários amigos e colegas que fiz durante esta jornada, especialmente ao Cleverson Campos pelas muitas conversas bem-humoradas.

RESUMO

STIVAL, Uesley Antonio. **Síntese Eletroquímica e Caracterização de Polímeros Conjugados Derivados do Benzoselenodiazol e Benzotiadiazol com Potencial Aplicação em Dispositivos Emissores de Luz**. 2017. 65 f. Trabalho de Conclusão de Curso - (Bacharelado em Química com Ênfase em Ambiental), Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

Desde a descoberta dos polímeros condutores em meados da década de 1970, muito se evoluiu em termos de aplicações, dispositivos e técnicas de produção. Atualmente, a síntese desses polímeros a partir de métodos eletroquímicos, ou eletropolimerização, ainda encontra barreiras na aplicação industrial apesar das suas vantagens, como maior simplicidade, diferentemente da via química. Assim, uma simplificação do processo, como reduzir a necessidade de ambientes rigorosamente inertes e anidros, poderia trazer significativos benefícios econômicos e ambientais, além de impulsionar a aplicação desta técnica em novos produtos. Neste ponto, polímeros mais estáveis ambientalmente tem grande aplicação em dispositivos emissores de luz, como as LECs (do inglês, *Light-emitting Electrochemical Cells*). Neste trabalho, estudou-se obtenção de dois compostos poliméricos através da eletropolimerização do TBT (4,7-di-2-tienil-2,1,3- benzotiadiazol) e do TBSeT (4,7-di-2-tienil-2,1,3- benzoselenodiazol), em meio às condições ambientes (presença de ar e umidade). A eletrossíntese foi realizada por voltametria cíclica, sobre eletrodos de FTO (*Fluorine-doped tin oxide*) e ITO (*Indium tin oxide*) em meio eletrolítico de acetonitrila (ACN)/diclorometano (DCM)/LiClO₄, este último atuando como eletrólito suporte. Como resultado, foram obtidos os polímeros PTBT e PTBSeT, que apresentaram boa estabilidade nos meios de síntese (LiClO₄ 0,1 mol·dm⁻³/DCM:ACN) e aquoso (LiClO₄ 0,1 mol·dm⁻³) nas condições testadas, mas não em meio ácido aquoso (HCl 0,1 mol·dm⁻³). O PTBT exibiu bandas de absorção em 260, 320 e 520 nm e o PTBSeT em 340 e 560 nm, onde suas intensidades variaram em função de um potencial aplicado (eletrocromismo). A fluorescência foi alcançada somente para o PTBT, em 630 nm, e ambos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR). A morfologia entre os filmes poliméricos do PTBT e do PTBSeT apresentou variação, sendo que entre os filmes espesso e fino para o PTBT não houve mudança significativa, mas o mesmo não se aplica ao PTBSeT. Por fim, tentativas iniciais de aplicação dos dispositivos demonstraram que a metodologia de construção poderia ser aperfeiçoada.

Palavras-chave: Polímeros condutores. Eletrossíntese. Dispositivos optoeletrônicos. TBT. TBSeT.

ABSTRACT

STIVAL, Uesley Antonio. **Electrochemical Synthesis and Characterization of Benzoselenadiazole and Benzothiadiazole-based Conjugated Polymers with Potential Application in Light-Emitting Devices.** 2017. 65 f. Undergraduate (Baccalaureate) dissertation (Bachelor in Chemistry with Emphasis in Environmental Chemistry) – Academic Department of Chemistry and Biology, Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2017.

Since the discovery of conducting polymers in the mid-1970s, much has evolved in terms of applications, devices and production techniques. Currently, the synthesis of these polymers by electrochemical methods, or electropolymerization, still finds barriers in the industrial application despite their advantages, as more simplicity, unlike the chemical pathway. Thus, a simplification of the process, such as reducing the need to strictly inert and anhydrous environments, could bring significant economic and environmental benefits, as well as boost the application of this technique in new products. At this point, more environmentally stable polymers have great application in light emitting devices, such as Light-emitting Electrochemical Cells (LECs). In this work, two polymeric compounds were obtained by electropolymerization of TBT (4,7-di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole) and TBSeT (4,7-di-2-thienyl-2,1,3-benzoselenadiazole), amid ambient conditions (presence of air and moisture). The electrosynthesis was carried out by cyclic voltammetry on FTO (Fluorine-doped tin oxide) and ITO (Indium tin oxide) electrodes in electrolytic acetonitrile (ACN)/dichloromethane (DCM)/LiClO₄, the latter acting as supporting electrolyte. As a result, PTBT and PTBSeT polymers were obtained, which showed good stability in the synthesis (LiClO₄ 0.1 mol·dm⁻³/DCM: ACN) and aqueous media (LiClO₄ 0.1 mol·dm⁻³) in the conditions tested, but not in aqueous acid medium (HCl 0.1 mol·dm⁻³). PTBT exhibited absorption bands at 260, 320 and 520 nm and PTBSeT at 340 and 560 nm, where their intensities varied as a function of an applied potential (electrochromism). Fluorescence was only achieved for PTBT at 630 nm, and both were characterized by infrared spectroscopy (FTIR). The morphology between the PTBT and PTBSeT polymer films varied, and between the thick and thin films for the PTBT there was no significant change, but the same did not apply to PTBSeT. Finally, initial attempts to application of the devices showed that the construction methodology could be improved.

Keywords: Conductive polymers. Electrosynthesis. Optoelectronic devices. TBT. TBSeT.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Consumo global de energia elétrica para a iluminação artificial	12
Figura 2 - Diagrama de energia para as bandas de valência (BV) e condução (BC)	16
Figura 3 - Exemplificação da geração de bandas para o Poliacetileno (PA)	17
Figura 4 - Esquerda-Demonstração do mecanismo de condução em PCs. (a) O agente dopante adiciona ou remove elétrons para/da a cadeia, criando uma localização da carga pela distorção do local do retículo (b). A este processo denomina-se pôlaron (c) (um íon radical associado a distorção da estrutura. O pôlaron pode viajar pela cadeia permitindo a condução elétrica. Direita-Diagrama de bandas para pôlaron (a) e bipôlaron (b)	18
Figura 5 - Polimerização oxidativa por cloreto férrico, onde Ar representa um anel aromático.....	20
Figura 6 - Esquema de um sistema eletroquímico de três eletrodos para síntese eletroquímica.....	22
Figura 7 - Mecanismo de polimerização heterocíclica via síntese eletroquímica	22
Figura 8 - (a) Varredura de potencial ao longo do tempo, E_{λ} é o potencial de mudança. (b) Voltamograma obtido para um analito em sistema reversível.....	24
Figura 9 - Estruturas dos monômeros (a) TBT e (b) TBSeT.....	24
Figura 10 - Esquema comparativos entre os dispositivos (a) OLED e (b) LEC	26
Figura 11 - Esquemas dos perfis de montagem comuns em LECs: (a) célula sanduiche e (b) célula plana.....	27
Figura 12 - Fluxograma do processo desenvolvido no estudo	28
Figura 13 - Demonstração das arquiteturas para as LECs construídas com e sem monômero.	32
Figura 14 - Voltamogramas cíclicos da eletropolimerização de $1 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de TBT/FTO (a) e TBSeT/ITO (b), em $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de $\text{LiClO}_4/\text{DCM}:\text{ACN}$ a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$..	34
Figura 15 - Fotografias de alguns dos filmes de PTBT/FTO (acima) e PTBSeT/ITO (abaixo) feitos.....	35
Figura 16 - Voltamogramas cíclicos do PTBT/FTO (a) e PTBSeT/ITO (b) nas regiões anódica (acima) e catódica (abaixo), realizados em meio de síntese ($\text{LiClO}_4/\text{DCM}:\text{ACN}$), a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. De a \rightarrow l: (a) 0,50 V, (b) 0,55 V, (c) 0,60 V, (d) 0,65 V, (e) 0,70 V, (f) 0,75 V, (g) 0,80 V, (h) 0,85 V, (i) 0,90 V, (j) 1,00 V, (k) 1,10 V, (l) 1,20 V	36
Figura 17 - Varredura cíclica do PTBT (a) e PTBSeT (b) para verificar estabilidade em meio de síntese ($\text{LiClO}_4/\text{DCM}:\text{ACN}$), a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	38
Figura 18 - Acima, voltamogramas cíclicos do PTBT (a) e PTBSeT (b) na direção anódica em meio aquoso (LiClO_4 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). Abaixo, teste de estabilidade para o PTBT (c) e PTBSeT (d) no mesmo meio.....	39
Figura 19 - Voltametrias cíclicas em região de potencial onde não ocorre processos faradáicos em velocidades de varredura variadas para o PTBT (a) e PTBSeT (b) em meio aquoso de LiClO_4 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	40
Figura 20 - Análise voltamétrica do PTBT (a) e PTBSeT (b) na região anódica (acima) e teste de estabilidade (abaixo). Ensaios feitos em meio ácido (HCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	41
Figura 21 - Voltamogramas do PTBT (a) e PTBSeT (b) em meio de síntese realizados antes e após o teste em meio ácido, realizados a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	42

Figura 22 - Espectros de absorção associados a diferentes potenciais entre -0,25 e 1,20 V para o PTBT (a) e o PTBSeT (b) em ITO, sob meio de síntese (LiClO_4 0,1 mol·dm ⁻³ /DCM:ACN)	43
Figura 23 - Voltamogramas do PTBT (a) e PTBSeT (b) antes a após a realização da espectroeletroquímica, em meio de síntese (LiClO_4 0,1 mol·dm ⁻³ /DCM:ACN) a 50 mV·s ⁻¹	44
Figura 24 - Espectros de absorção do TBT e TBSeT em meio de síntese (LiClO_4 /DCM:ACN) e PTBT e PTBSeT em clorofórmio e eletrodepositados.....	46
Figura 25 - Espectro de fluorescência do PTBT em solução de clorofórmio	48
Figura 26 - Espectros de infravermelho do PTBT e PTBSeT, bem como de seus monômeros.	50
Figura 27 - Micrografias do PTBT em filmes espesso (a e c) e fino (b e d).....	53
Figura 28 - Micrografias de PTBSeT em filmes espesso (a e c) e fino (b e d). (e) representa a maior aproximação alcançada para o filme fino (30000x). (f) branco realizado em ITO/PET	54
Figura 29 - Fotografia das LECs construídas a partir do TBT e seu monômero. Da esquerda para a direita: monômero em eletrólito sólido com (1) e sem polímero (2) e eletrólito sólido e entre placas de ITO com polímero (3) e sobre uma placa de ITO com polímero (4)	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estruturas químicas e dados de condutividade de alguns polímeros condutores (PCs)	15
Tabela 2 - Comparação entre a polimerização química e a eletroquímica de monômeros como o TBT ou TBSeT	21
Tabela 3 - Metodologias utilizada na síntese dos filmes para as diferentes etapas do estudo	29
Tabela 4 - Atribuições das principais bandas do espectro de infravermelho para o PTBT e PTBSeT e seus monômeros	51

LISTA DE SIGLAS

ACN	Acetonitrila
ATR	Refletância Total Atenuada
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
DCE	Dupla Camada Elétrica
DCM	Diclorometano
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
EDOT	3,4-etilenodioxitiofeno
EF	Nível de energia de Férm
E_g	Energia do <i>band gap</i>
E_{pa}	Potencial de pico anódico
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
FTO	<i>Fluorine-doped tin oxide</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
iTMC-LEC	<i>ionic Transition-Metal Complex-LEC</i>
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i>
LCD	<i>Liquid Crystal Display</i>
LEC	<i>Light-emitting Electrochemical Cell</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OLED	<i>Organic Light-emitting Diodes</i>
PC	Polímeros condutores
PCE	Polímero Condutor Extrínseco
PCI	Polímero Condutor Intrínseco
PEG	Poli(etilenoglicol)
PEO	Poli(óxido de etileno)
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PT	Politiofeno
PTBSeT	Poli(4,7-di-2-tienil-2,1,3-benzoselenodiazol)
PTBT	Poli(4,7-di-2-tienil-2,1,3-benzotiadiazol)

SCE	Eletrodo de calomelano saturado
TBSeT	4,7-di-2-tienil-2,1,3-benzoselenodiazol
TBT	4,7-di-2-tienil-2,1,3-benzotiadiazol
UV-Vis	Ultravioleta e visível
VC	Voltametria Cíclica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 JUSTIFICATIVA	12
3 OBJETIVOS	13
3.1 OBJETIVO GERAL	13
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
4 REFERENCIAL TEÓRICO	14
4.1 POLÍMEROS CONDUTORES.....	14
4.1.1 Análise descritiva e histórica	14
4.1.2 Condução elétrica em polímeros condutores.....	15
4.1.3 Dopagem	17
4.2 METODOLOGIAS DE SÍNTESE.....	19
4.2.1 Polimerização química.....	19
4.2.2 Polimerização eletroquímica	20
4.2.2.1 Voltametria cíclica.....	23
4.3 PTBT e PTBSET	24
4.4 DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS.....	25
5 METODOLOGIA.....	28
5.1 SÍNTESE ELETROQUÍMICA.....	28
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAIS	29
5.2.1 Eletroquímica	29
5.2.2 Espectroscópica	31
5.2.3 Morfológica.....	31
5.3 ESTUDO COMPARATIVO E APLICAÇÃO POTENCIAL.....	32
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
6.1 ESTUDO COMPARATIVO	33
6.1.1 Eletrossíntese.....	33
6.1.2 Caracterização eletroquímica	35
6.1.2.1 Meio de síntese	35
6.1.2.2 Meio aquoso.....	38
6.1.2.3 Meio ácido.....	40
6.1.2.4 Espectroeletroquímica.....	42
6.1.3 Caracterização espectroscópica	45
6.1.3.1 Espectroscopia de UV-Vis.....	45
6.1.3.2 Espectroscopia de fluorescência.....	47

6.1.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	49
6.1.4 Análise morfológica	52
6.2 DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS	55
7 CONCLUSÕES	57
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	58
REFERÊNCIAS.....	59

1 INTRODUÇÃO

A evolução da tecnologia impulsionou o investimento por parte do setor industrial em melhores processos e no desenvolvimento de novos produtos, levando a um grande incentivo em pesquisa nestas áreas. Aliado a isso, surge a preocupação ambiental com produtos que utilizem processos mais eficientes e com menor uso de recursos, o que por sua vez traz benefícios econômicos em geral.

Neste contexto, a partir da descoberta que alguns materiais poderiam trazer as propriedades mecânicas dos polímeros e as condutoras dos metais, chamados polímeros condutores (PCs), diversas áreas tecnológicas ganharam um importante avanço, como a televisiva, robótica, de energias renováveis e de iluminação. Com isso, a pesquisa em busca do estudo de suas propriedades e desenvolvimento destes novos materiais poliméricos condutores atrai um grande interesse¹.

Ainda assim, a síntese dos PCs ainda acaba sendo um ponto delicado que muitas vezes necessita de análise aprofundada para a sua melhoria e implementação. Das principais formas de produção, a síntese eletroquímica apresenta as maiores dificuldades de aplicação industrial, apesar de já existirem exemplos como na produção em pequena escala para componentes eletrônicos². Uma proposta que auxiliaria nesse ponto é a melhoria da síntese por meio de sua flexibilização, como para a rigorosa necessidade de proteção contra o meio externo e à umidade. Em determinados PCs não seria necessária esta etapa caso fossem estáveis nestas condições (presença de ar e umidade), por isso a necessidade de pesquisa.

Além desse benefício, polímeros como esses seriam importantes na construção de produtos tecnológicos com arquiteturas não tão sofisticadas, como as Células Eletroquímicas Emissoras de Luz (LECs), que são dispositivos emissores de luz semelhantes aos Diodos Emissores de Luz Orgânicos (OLEDs), mas que não exigem um minucioso isolamento externo e funcionam por um mecanismo eletroquímico. As reduções de custo, por exemplo, podem trazer um grande interesse ao setor de iluminação artificial, que movimentou em torno de € 70 bilhões (setenta bilhões de Euros) em 2012³. Por isso, o investimento em PCs que possuam estabilidade ambiental é muito importante para o desenvolvimento dessa área.

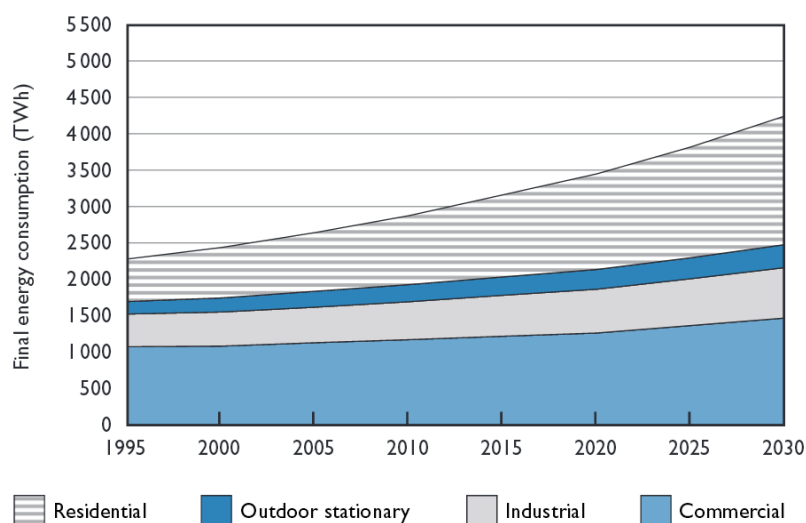
2 JUSTIFICATIVA

Desde a descoberta da condutividade elétrica em polímeros, muito se avançou a respeito de vantagens, versatilidade a aplicações. Assim, surgiu a necessidade de ampliar a produção para aprimorar a comercialização dos produtos derivados desses polímeros, trazendo grande desenvolvimento na área de síntese.

Atualmente, destacam-se as vias química e eletroquímica para a sua síntese, sendo que a primeira tem grande aplicação em processos industriais. No entanto, apesar de menos empregada, a síntese eletroquímica mostra várias vantagens em relação à outra, podendo inclusive favorecer algumas propriedades dos polímeros^{4,5} (ver Referencial Teórico, seção [4.2.2](#)). Sendo assim, melhorias nesta forma de produção poderiam impulsionar para uma melhor aplicação industrial. Como citado, a proposta de síntese em condições ambientes ajudaria nessa questão e, como resultado do teste, também influiria na pesquisa em dispositivos emissores de luz.

Segundo dados recentes, o consumo energético apenas no setor de iluminação corresponde a 20% da matriz energética global, cerca de 3,5 PWh (2012). Considerando o aumento populacional e a nossa dependência por esse setor, o consumo aumentará gradativamente de forma não linear com o tempo (1,9 % ao ano), como visto na Figura 1. Além disso, corresponde à emissão de 2 Gt de CO₂, cerca de 7% das emissões do mundo^{3,6}. Portanto, o investimento em dispositivos emissores de luz com maior eficiência e baixo custo é fundamental para nossa realidade.

Figura 1- Consumo global de energia elétrica para a iluminação artificial



Fonte: Waide⁷, 2006.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente estudo foi sintetizar eletroquimicamente os polímeros Poli(4,7-di-2-tienil-2,1,3-benzotiadiazol) (PTBT) e Poli(4,7-di-2-tienil-2,1,3-benzoselenodiazol) (PTBSeT), em sistema aberto (atmosfera não anidra), bem como caracterizá-los através de alguns métodos eletroquímicos, espectroscópicos e morfológicos e analisar comparativamente suas propriedades. Por fim, baseando-se nos resultados obtidos, avaliar a aplicação em dispositivos emissores de luz, como as LECs.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter eletroquimicamente os polímeros PTBT e PTBSeT em meio não aquoso, mas não anidro e em atmosférico ambiente, empregando voltametria cíclica;
- Verificar a estabilidade eletroquímica dos polímeros em diferentes meios eletrolíticos empregando técnicas eletroquímicas como voltametria cíclica;
- Caracterizar os compostos poliméricos quanto as suas propriedades optoeletrônicas e morfológicas, por meio da espectroeletroquímica de UV-Vis (que será denominada simplesmente de espectroeletroquímica daqui em diante), espectroscopia de fluorescência e infravermelho e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Avaliar a possibilidade de aplicação dos polímeros em dispositivos emissores de luz dentro dos seus limites de estabilidade, tendo como base as informações obtidas pelos objetivos anteriores.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 POLÍMEROS CONDUTORES

4.1.1 *Análise descritiva e histórica*

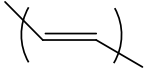
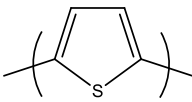
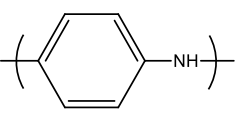
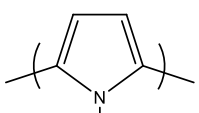
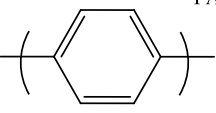
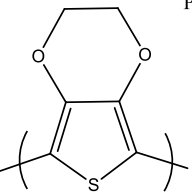
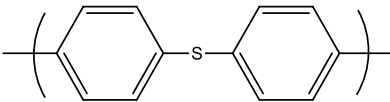
A química de polímeros condutores (PCs) tem alcançado um importante destaque nos meios de pesquisa atualmente, em parte devido ao seu grande potencial na descoberta e desenvolvimento dos mais variados produtos tecnológicos⁸. Dentre eles, pode se citar alguns exemplos em especial como eletrodos para baterias recarregáveis, transdutores para robótica, capacitores eletrolíticos, dispositivos optoeletrônicos, sensores para gases e líquidos e células fotovoltaicas^{1,8}.

Os PCs tiveram a sua descoberta recentemente, apesar de já existirem exemplares como a polianilina desde a segunda metade do século XIX. Até a década de 1970, a condutividade elétrica era concebida apenas aos compostos metálicos em geral, restando aos polímeros o reconhecimento como isolantes elétricos e térmicos¹. Em 1977, porém, estudos mostraram um interessante resultado com o poliacetileno por um grupo de pesquisadores, os Drs. Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger e Hideki Shirakawa. Há relatos que o polímero modificado foi acidentalmente descoberto quando o assistente do Dr. Shirakawa se enganou na proporção de iodo adicionado, produzindo um composto flexível com brilho metálico em vez da forma pulverizada anteriormente conhecida. O material guardado foi mais tarde analisado pelos pesquisadores que constataram um aumento de 10 milhões de vezes na condutividade em relação ao polímero anterior, um resultado equivalente à condutividade do cobre, o que mais tarde lhes rendeu o Prêmio Nobel de Química, em 2000^{1,9}.

Desde então, existe uma grande variedade de PCs descobertos e novos surgem em universidades e centros de pesquisa a todo instante. Estes se classificam em dois grupos principais: os Polímeros Condutores Intrínsecos (PCIs), que apresentam condutividade associada ao sistema π -conjugado e serão melhor

detalhados na sequência; e os Polímeros Condutores Extrínsecos (PCEs), onde a condução elétrica ocorre pela adição de substâncias químicas na matriz polimérica (dopagem química)⁸. A Tabela 1 apresenta a estrutura e dados de alguns PCs.

Tabela 1 - Estruturas químicas e dados de condutividade de alguns polímeros condutores (PCs)

Estrutura			Polímero	Condutividade/ S·cm ⁻¹
			PA	1000-1,7·10 ⁵
trans-Poliacetileno PA	Politiofeno PT	Polianilina PANI	PPi	100-7500
			PT	10-1000
Polipirrol PPi	Poli(p-fenileno) PPP		PPP	100-1000
			PEDOT	1000
Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) PEDOT	Poli(fenileno-sulfeto) PPS		PPS	3-300
			PANI	30-200

Fonte: Adaptado de Toksabay⁴, 2014; Balint⁵, 2014.

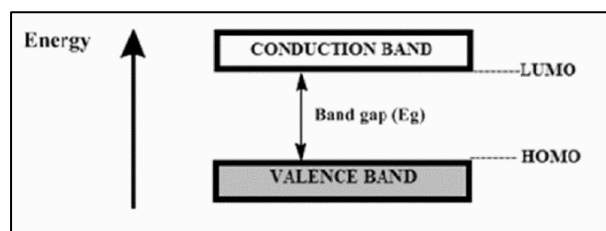
4.1.2 Condução elétrica em polímeros condutores.

Tendo como base a física do estado sólido, os materiais são classificados quanto a sua condutividade em isolantes, semicondutores e condutores, onde o fundamento que os separa em grupos depende da Teoria de Bandas. Essa teoria propõe que na conjunção de vários átomos os orbitais se subdivide em estados energéticos discretos e muito próximos, e a distribuição eletrônica ocorre do menor para o maior nível de energia, sendo que o maior nível de energia ocupado é denominado de HOMO (do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*). Como

consequência, geram-se bandas de energia distintas denominadas Banda de Valência (BV, que contém os elétrons de maior estado energético) e Banda de Condução (BC, formada por níveis eletrônico não ocupados) que contém o LUMO (do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Entre elas há uma lacuna onde estados de energia não são ocupados por elétrons, denominada banda proibida ou *band gap* (E_g)^{1,8}.

No caso de materiais isolantes, o valor da separação entre as bandas é alto o suficiente para impedir a condução elétrica, diferentemente dos semicondutores onde o E_g permite a transição eletrônica entre as bandas por agitação térmica ou excitação luminosa, por exemplo. Nos metais, a BV é semipreenchida e permite que elétrons próximos ao EF (nível de energia de Fermi) sejam promovidos a níveis infinitesimalmente mais energéticos na própria banda^{1,4}. A Figura 2 mostra a representação das bandas descritas.

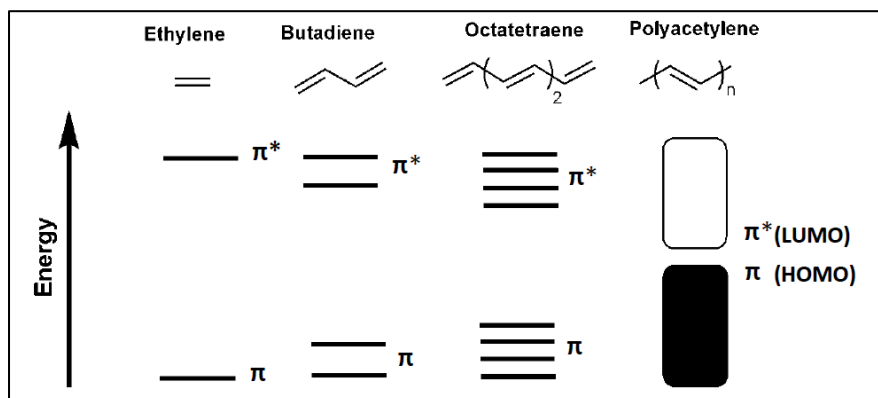
Figura 2 - Diagrama de energia para as bandas de valência (BV) e condução (BC)



Fonte: Toksabay⁴, 2014.

Com relação aos PCs, uma propriedade semelhante aos compostos inorgânicos como metais e sólidos cristalinos também acontece. De início, os monômeros isolados, sobretudo aqueles com ligações π , possuem orbitais moleculares ligantes (π) e antiligantes (π^*). A medida que a cadeia polimérica se forma, os níveis energéticos se desdobram em níveis próximos entre si, e dão origem a duas bandas diferentes, como exemplificado na Figura 3, onde a diferença entre o HOMO e o LUMO é a energia necessária para a transição eletrônica ocorrer no polímero (*Band gap*). A largura dessa diferença define as propriedades elétricas e ópticas intrínsecas do material^{2,4}.

Figura 3 - Exemplificação da geração de bandas para o Poliacetileno (PA)



Fonte: Toksabay⁴, 2014.

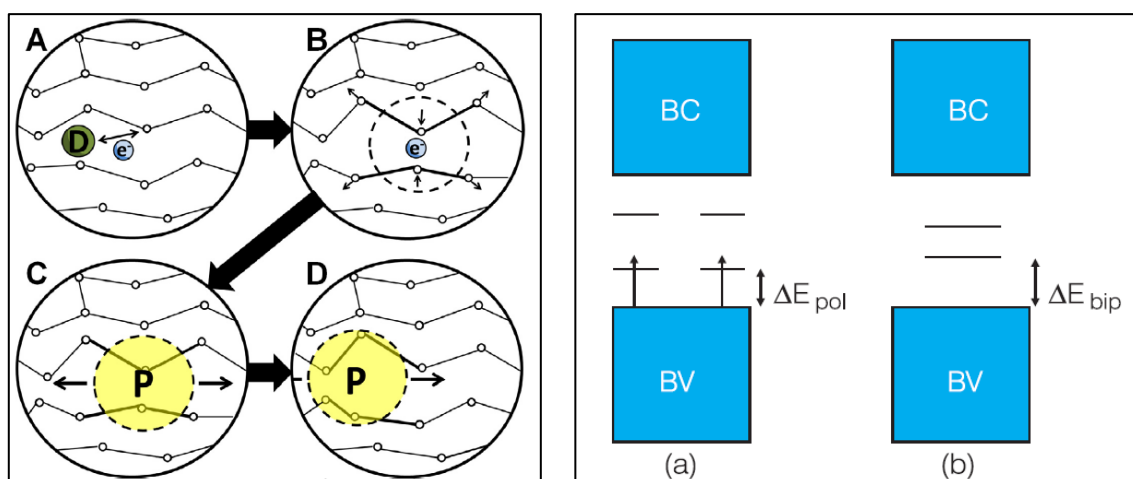
4.1.3 Dopagem

A condução elétrica em polímeros é um fenômeno dependente de muitos fatores, onde a principal característica é a conjugação. As ligações tipo σ (sigma) tem uma forte energia de ligação associada, enquanto que as de tipo π são mais fracamente localizadas. Além disso, os orbitais-p das ligações π sofrem superposição e facilitam a deslocalização eletrônica⁵. No entanto, há um processo fundamental para os polímeros que traz um impressionante resultado para as propriedades eletrônica, elétrica, magnética e óptica do material, a dopagem, que envolve a remoção ou adição de elétrons (oxidação/redução parcial reversível) do/no sistema π -conjugado. Há muitas técnicas distintas para esse processo, contudo os dois grupos principais são: a dopagem química e a eletroquímica^{5,10}.

A dopagem química leva à formação de cargas positivas ou negativas, as quais são balanceadas pela incorporação de contra íons (ânions ou cátions), denominados dopantes¹. Tomando a oxidação como exemplo (doping tipo-p), a abstração de um elétron da ligação π por um agente oxidante, como I_2 , Br_2 ou AsF_5 , causa uma perturbação na nuvem eletrônica polimérica, mas esta não se deslocaliza completamente por ação coulômbica com o contra-íon e a uma distorção local na matriz polimérica^{11,12}. Fisicamente este processo é chamado pôlaron, que na linguagem química seria um íon radical (cátion radical) de carga unitária e spin $\frac{1}{2}$ juntamente com uma distorção da estrutura¹². Assim, uma alta concentração de contra-íons é necessária para que um pôlaron possa se mover no campo próximo a

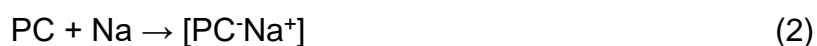
eles, diferentemente de semicondutores inorgânicos¹. A Figura 4 descreve a condução polarônica de um polímero através da dopagem.

Figura 4 - Esquerda-Demonstração do mecanismo de condução em PCs. (a) O agente dopante adiciona ou remove elétrons para/da cadeia, criando uma localização da carga pela distorção do local do retículo (b). A este processo denomina-se pôlaron (c) (um íon radical associado a distorção da estrutura. O pôlaron pode viajar pela cadeia permitindo a condução elétrica. Direita-Diagrama de bandas para pôlaron (a) e bipôlaron (b)

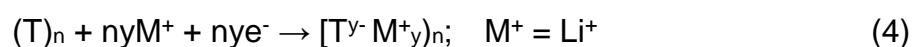
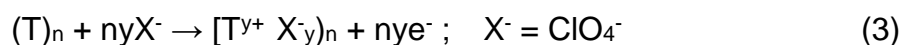


Fonte: Balint⁵, 2014; Meier, 2014⁶.

Estudos teóricos¹² verificaram o que seria mais favorável na remoção de um segundo elétron da cadeia polimérica: a formação de um segundo pôlaron ou a ionização do já existente, gerando um bipôlaron. Um bipôlaron é definido como um par de cargas iguais (no caso, um dicátion com spin nulo) associado a uma forte distorção do retículo. Contraditoriamente, este sistema é energeticamente mais estável que a formação de dois pôlarons, pois a deformação estrutural compensa a repulsão coulômbica entre cargas de mesmo sinal. Para ambos os casos, os estados energéticos encontram-se no *band gap* (Figura 4-Direita). As reações abaixo são exemplos de dopagem tipo-p e tipo-n¹¹, respectivamente.



Outro mecanismo de dopagem comum é o eletroquímico. Semelhante ao anterior, o polímero pode sofrer a adição ou remoção de elétrons, mas desta vez por meio de um potencial externo (anódico ou catódico) em um eletrodo. A carga gerada é compensada pelos íons da solução eletrolítica. Particularmente, este método possui vantagens em relação ao anterior como o controle no nível de dopagem através da corrente, reversibilidade do processo e o uso de compostos distintos¹⁰. Abaixo, exemplos de reações para o politiofeno (PT)¹³.



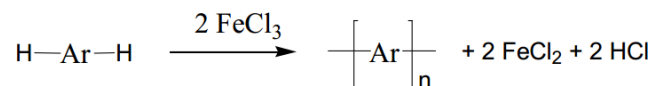
4.2 METODOLOGIAS DE SÍNTESE

Mediante o desenvolvimento da nova área em PCs, muitos métodos de produção foram desenvolvidos desde a década de 1970, como polimerização química, eletroquímica, fotoquímica, emulsão concentrada, inclusão, de estado sólido e pirólise a plasma. Contudo, destacam-se as técnicas química e eletroquímica na produção dos mais diversos tipos de materiais poliméricos^{4,5}.

4.2.1 Polimerização química

A síntese química de polímeros é considerada a técnica mais comumente empregada, em parte por sua praticidade e aplicabilidade industrial. Durante o processo, são adicionados oxidantes químicos na solução com monômero, como $FeCl_3$ e $(NH_4)_2S_2O_8$ (Figura 5), na polimerização de monômeros como anilina, tiofeno, pirrol e derivados. O resultado pode ser na forma de um precipitado ou filme.

Figura 5 - Polimerização oxidativa por cloreto férrico, onde Ar representa um anel aromático



Fonte: Bundgaard¹⁴, 2007.

Derivados do TBT e do TBSeT, alvos do estudo, são comumente submetidos à síntese química, em parte por sua complexidade estrutural, muitas vezes utilizando catalizadores a base de paládio, como Pd(PPh₃)₄, e temperaturas acima de 100°C por horas ou dias¹⁵⁻¹⁹. Assim, além do custo associado a esse processo, a condutividade dos polímeros é prejudicada em comparação à síntese eletroquímica, pois é sensivelmente afetada pela pureza dos reagentes, tempo de reação, temperatura, etc., tornando difícil a reprodutibilidade do processo⁵. Além disso, a polimerização de compostos como o TBT e o TBSeT quimicamente não é simples pois o acoplamento C-C (carbono-carbono) não ocorre facilmente, necessitando de etapas adicionais como possivelmente a halogenação do monômero (como a bromação) em ambos os grupos tiofeno ou seguindo a reação de Stille, que se baseia no acoplamento de um composto organoestanhado (no caso, normalmente com trimetilestanho) com um haleto orgânico catalisado por paládio, usando atmosfera inerte. Por isso, a via eletroquímica se torna uma importante opção para a polimerização de compostos estruturalmente semelhante aos monômeros do estudo.

4.2.2 Polimerização eletroquímica

A síntese eletroquímica de PCs, ou eletropolimerização, se baseia nos princípios básicos da via química (oxidação monomérica), mas com o trabalho realizado por um potencial externo aplicado. São várias as vantagens desse método, destacando-se a produção direta sobre um eletrodo de maneira simples e reprodutível, certo controle na espessura do filme formado e a facilidade do método em relação ao químico^{4,5} (para análise mais detalhada, ver Tabela 2). Neste caso, inúmeras variáveis devem ser consideradas pois afetam a morfologia do filme, como o meio eletrolítico, concentração do monômero, pH, temperatura, tempo de deposição,

corrente e potencial de polimerização (oxidação)^{11,20}. Esta última se torna de fundamenta importância para a técnica pois, ao contrário da síntese química, alguns compostos podem não sofrer polimerização na aplicação de um potencial elétrico²⁰. Por isso, são muito usados compostos heterocíclicos como pirrol e tiofeno nas laterais da estrutura monomérica por causa do seu potencial de oxidação e estabilidade¹¹.

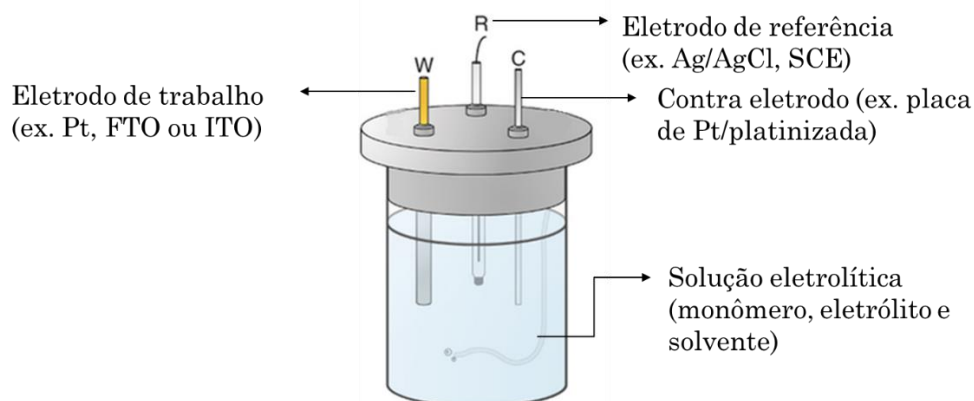
Tabela 2 - Comparação entre a polimerização química e a eletroquímica de monômeros como o TBT ou TBSeT

Metodologia	Vantagens	Desvantagens
Polimerização química	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Produção em larga escala ▪ Não necessita de equipamentos específicos 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Não produz filmes finos ▪ Síntese complexa
Polimerização eletroquímica	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Produz filmes finos ▪ Controle da espessura do filme ▪ Facilidade de síntese ▪ Dopagem simultânea ▪ Utiliza condições mais brandas (temperatura ambiente) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Necessidade de equipamentos específicos para a síntese

Fonte: Adaptado de Guinard²⁰, 2007.

Nos dias atuais, o processo se realiza em um sistema eletroquímico de três eletrodos (Figura 6), composto por eletrodos de trabalho, referência e auxiliar (contra eletrodo). No eletrodo de trabalho ocorre a principal etapa que é a formação e deposição do filme polimérico na sua superfície. São exemplos comuns placas de platina (Pt), ITO (*Indium tin oxide*) e FTO (*Fluorine-doped tin oxide*). O eletrodo de referência atua exclusivamente na medida do potencial do eletrodo de trabalho durante o processo, como o Ag/AgCl ou eletrodo de calomelano saturado (SCE), onde a corrente elétrica não flui entre eles. Neste caso, ela passa entre os eletrodos de trabalho e o contra eletrodo para não causar perturbações nas espécies próximas ao eletrodo de referência e no seu potencial. Placas de platina/platinizada podem ser usadas como contra eletrodo^{20,21}.

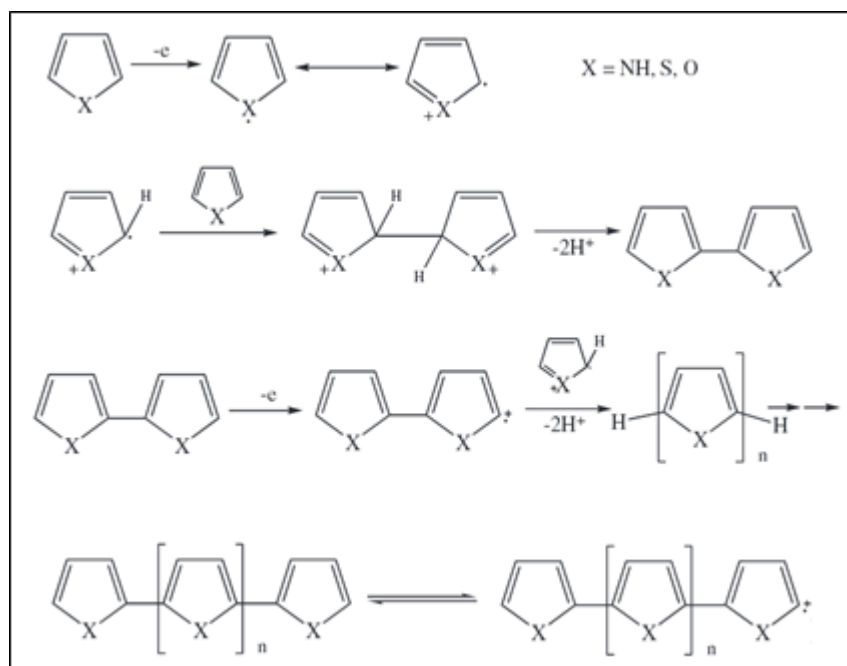
Figura 6 - Esquema de um sistema eletroquímico de três eletrodos para síntese eletroquímica



Fonte: Adaptado de Guinard²⁰, 2007.

O processo se desencadeia em uma solução contendo, além do próprio solvente, o eletrólito suporte (agente dopante) e o monômero. A aplicação de um potencial anódico promove a oxidação de um monômero nas proximidades do eletrodo, gerando um cátion radical. Este pode reagir tanto com um monômero neutro quanto com outro cátion radical em uma reação em série originando a estrutura polimérica²⁰ (ver Figura 7).

Figura 7 - Mecanismo de polimerização heterocíclica via síntese eletroquímica



Fonte: Tang¹⁶, 2013.

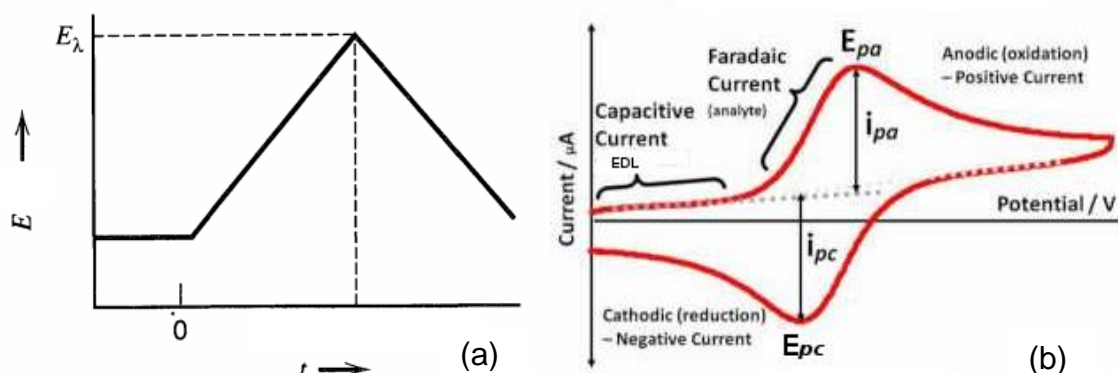
Dentre as técnicas eletroquímicas empregadas na eletropolimerização, destacam-se a galvanostática, potenciostática e potenciodinâmica. Nesta última pode se encontrar a voltametria cíclica (VC), considerada a principal forma de estudo e síntese eletroquímica de polímeros⁵.

4.2.2.1 Voltametria cíclica

De todos os métodos disponíveis para estudar os processos eletroquímicos, os de varredura de potencial são provavelmente os mais usados, como a VC. Seu fundamento está na aplicação de um potencial linearmente variado com o tempo ao eletrodo de trabalho (Figura 8 (a)), o que conduz à ocorrência de correntes capacitiva (pela carga da dupla camada elétrica) e faradaica (reações de oxirredução). Inicialmente, considerando uma varredura no sentido anódico (positivo), o aumento do potencial causa uma migração iônica e a formação da dupla camada elétrica. Este movimento de cargas gera a chamada corrente capacitiva ou não faradaica. A medida que o potencial aumenta, outros fenômenos acontecem como a oxidação do analito que formam um pico de corrente dita corrente faradaica (corrente de pico anódica, i_{pa}). O potencial neste ponto chama-se potencial de pico anódico (E_{pa}). Com isso, há uma depleção na concentração do analito próximo ao eletrodo, pois a troca de elétrons entre o eletrodo e a espécie eletroativa é mais rápida que a velocidade de deslocamento por difusão das espécies do seio da solução, e por isso, a corrente diminui. Caso o sistema em estudo seja reversível, no sentido inverso fenômenos semelhantes ocorrem na mesma sequência^{8,21} (Figura 8 (b)).

Para a análise, alguns cuidados são importantes como janela de potencial trabalhada onde o eletrólito não seja eletroativo e o solvente seja estável. Para isso geralmente a janela é testada variando-se gradativamente até se observar alguma atividade não desejada⁸. Outro fator prático é a distância entre os eletrodos de trabalho e referência que devem ser mantidos próximos entre si para reduzir o efeito da resistência da solução. Esta resistência conduz a um deslocamento entre os potenciais de pico anódico e catódico e suas correntes de pico são menores²¹.

Figura 8 - (a) Varredura de potencial ao longo do tempo, E_{λ} é o potencial de mudança. (b) Voltamograma obtido para um analito em sistema reversível

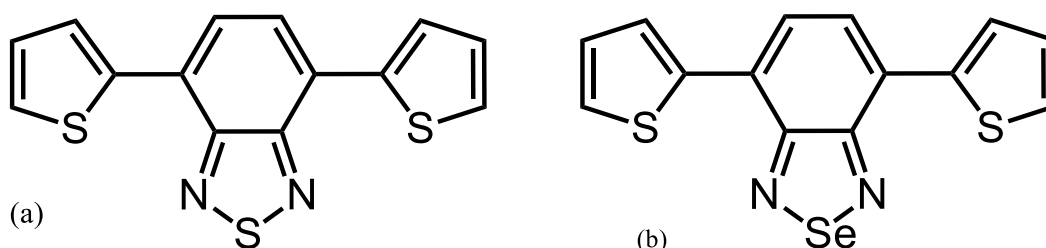


Fonte: Adaptado de Bard²², 2001; Das²³, 2013.

4.3 PTBT e PTBSET

No presente estudos, os materiais poliméricos avaliados serão baseados nos monômeros TBT (4,7-di-2-tienil-2,1,3-benzotiadiazol) e TBSeT (4,7-di-2-tienil-2,1,3-benzoselenodiazol) (Figura 9). Pode-se encontrar na literatura vários trabalhos relacionados a estes compostos, em aplicações fotovoltaicas¹⁵⁻¹⁹ e eletrocromicas^{24,25} principalmente, mas não tratando especificamente deles e sim de seus derivados. Sendo assim, existem poucas fontes de estudo específicas a eles.

Figura 9 - Estruturas dos monômeros (a) TBT e (b) TBSeT



Ambos possuem uma semelhança estrutural, diferenciando apenas entre os átomos de enxofre e selênio, bem como é possível separá-los em duas partes distintas: os grupos tiofeno apresentam propriedades de doação de elétrons, enquanto

que o grupo central possui maior eletronegatividade e, portanto, uma tendência aceitadora. Essa classe de polímeros tipo doador-aceitador (D-A) vem tendo grande interesse na área por proporcionar uma transferência de carga interna, podendo ser controlada para diversas aplicações. Além disso, possuem um baixo valor de “*band gap*” comparativamente aos demais polímeros^{15,26}.

Dos trabalhos encontrados na literatura, a síntese dos polímeros se baseia na via eletroquímica. Atwani et al.²⁷ realizou a eletropolimerização do TBT para estudar as propriedades eletroquímicas, eletrocromáticas e morfológicas, baseando-se em conceitos do trabalho pioneiro de Yamashita²⁸ e colaboradores.

Cihaner e Algi²⁹ trabalharam no estudo comparativo das propriedades ópticas e eletrocromáticas entre o TBSiT e um derivado estrutural (ESeE - 4,7-di-2,3-dihydrothieno [3,4-b][1,4]dioxin-5-yl-2,1,3-benzoselenadiazole). O estudo também realiza um interessante comparativo entre eles e seus análogos com enxofre, em parte baseado nas referências anteriormente citadas.

Apesar disso, todos os trabalhos encontrados realizam a síntese sob condições especiais, com ambiente anidro e atmosfera inerte, a fim de evitar problemas como a degradação. Contudo, verifica-se que derivados de tiofeno são passíveis de serem sintetizados sob condições naturais por suas propriedades eletroquímicas, por exemplo, o alto potencial de oxidação em torno de 1,6 V vs SCE¹¹. Isso significa que compostos como o politiofeno (não dopado) são estáveis em meio aberto (presença de água e oxigênio)³⁰. Sendo assim, se torna uma grande vantagem para uma produção industrial e até para uma possível aplicação prática em dispositivos optoeletrônicos desde que respeitados os limites de potencial suportados.

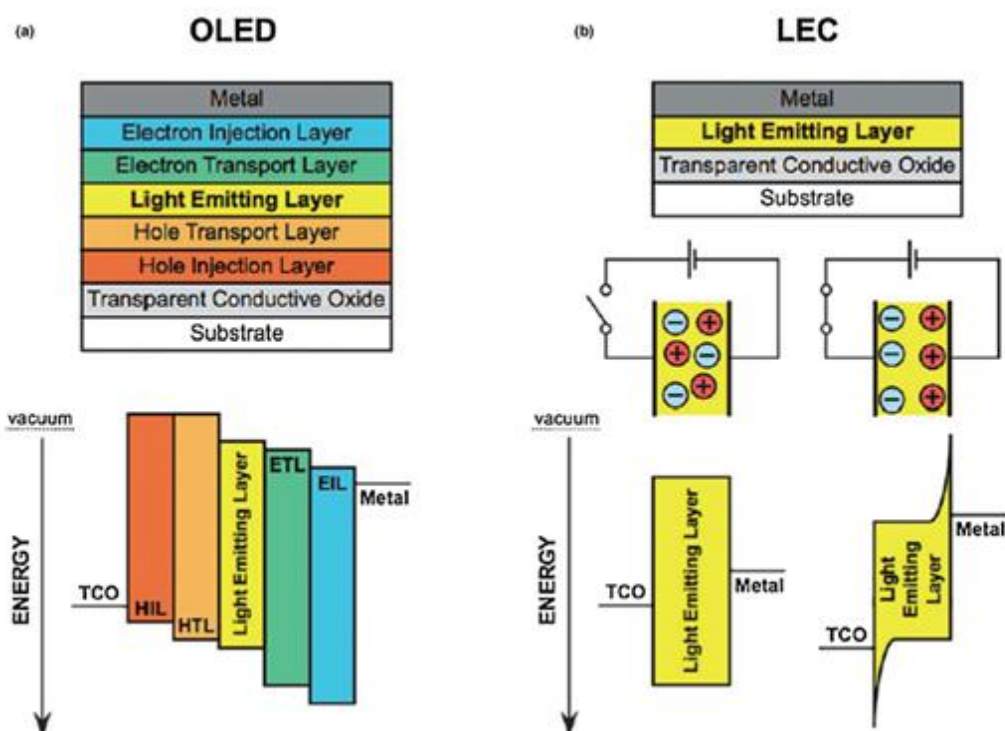
4.4 DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS

Dentre as inúmeras aplicações dos PCs encontram-se os dispositivos emissores de luz ou optoeletrônicos, que basicamente atuam na geração de luz artificial. Um dos mais conhecidos na atualidade são os OLEDs (*organic light-emitting diodes*), muito aplicados em televisores modernos e smartphones, que vieram para concorrer com o LCD (*liquid crystal display*) por sua performance em oferecer cores

vivas e alto contraste, bem como baixo consumo³¹. No entanto, estes dispositivos se baseiam em um sistema complexo de multicamadas (ver Figura 10 (a)), em geral construído sequencialmente por evaporação de materiais ativos sob alto vácuo, e rigorosa encapsulação para prevenir a degradação da camada de injeção de elétrons, principalmente. Por isso, os OLEDs demandam um alto custo de produção^{6,31}.

Em meados da 1995, uma descoberta de Pei et al.³² trouxe uma nova área de aplicação ao misturar uma alta concentração de íons com PCs e eletrólito sólido. O resultado foi descrito como um mecanismo eletroquímico onde o PC sofria reações de oxirredução, por isso o nomeou LEC (*light-emitting electrochemical cell*). Pouco tempo mais tarde, foi descoberto que complexos iônicos de metais de transição como rutênio e irídio também podiam ser empregados em substituição aos polímeros, chamados iTMC-LECs (de *ionic transition-metal complex-LEC*)^{3,6,33}. Porém, apesar de sua eficiência luminosa maior, os complexos organometálicos continuam sendo mais caros e de difícil produção em relação aos materiais poliméricos³¹.

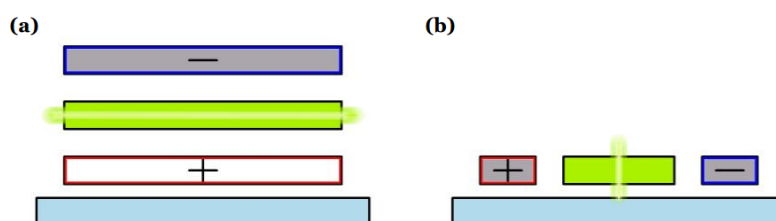
Figura 10 - Esquema comparativos entre os dispositivos (a) OLED e (b) LEC



Fonte: Meier⁶, 2014.

As LECs são apontadas como dispositivos promissores em virtude de sua simplicidade estrutural, principalmente, já que podem utilizar materiais estáveis ao ar e não dependem de estruturas multicamadas e da rigorosa encapsulação encontrada nos OLEDs, simplificando consideravelmente a produção. Sua estrutura é basicamente composta de uma camada simples, a camada ativa, entre dois eletrodos (Figura 10 (b)), geralmente um deles sendo metálico apenas para atuar na reflexão da luz, o que não impede o uso de eletrodos transparentes pois as LECs não possuem dependência com a função trabalho do eletrodo^{33,34}. Ainda, podem ser fabricados por tecnologias baseadas em solução, como impressão, “*spin-coating ou slot-die coating*”⁶ (semelhante à impressão, ver ref. 35). As duas formas de montagem (arquitetura) mais comuns são a célula sanduiche e a célula plana (Figura 11).

Figura 11 - Esquemas dos perfis de montagem comuns em LECs: (a) célula sanduiche e (b) célula plana



Fonte: Jung²⁶, 2010.

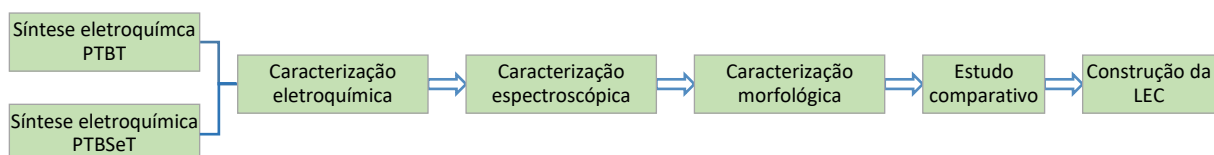
O princípio de funcionamento das LECs vem sendo discutido desde sua descoberta e atualmente há um consenso que se baseia em dois modelos: o modelo eletrodinâmico e o modelo da dopagem eletroquímica. Basicamente a aplicação de um potencial externo redistribui os íons em direção aos eletrodos, formando a dupla camada elétrica (DCE). Quando atingido o potencial adequado, o material semicondutor passa por reações de oxirredução onde a carga é compensada pelos íons da interface do eletrodo, como no processo de dopagem. Quando os elétrons se encontram com os buracos gerados acontece a emissão de luz⁶ (para análise mais detalhada, ver refs. 3 e 31).

Apesar dos avanços na área, a busca por materiais estáveis às condições ambientes continua sendo um ponto de grande interesse também no desenvolvimento de LECs.

5 METODOLOGIA

Os compostos monoméricos que foram alvo de estudo neste trabalho (TBT e TBS_eT) foram adquiridos por intermédio da Profa. Dra. Paula Cristina Rodrigues, do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, que os sintetizou no Grupo de Polímeros do Instituto de Física de São Carlos / USP. A Figura 12 apresenta um fluxograma simplificado das etapas seguidas neste trabalho.

Figura 12 - Fluxograma do processo desenvolvido no estudo



5.1 SÍNTESE ELETROQUÍMICA

A metodologia de síntese para ambos os polímeros foi baseada em procedimentos descritos na literatura^{25,27,29}, com leves alterações. O estudo foi baseado em um sistema eletroquímico de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência o Ag/AgCl (KCl sat.); eletrodo de trabalho uma placa de FTO (*Fluorine-doped tin oxide* depositado em vidro, Flexitec, 10-15 Ω) ou ITO (*Indium tin oxide* depositado em PET – Poli(tereftalato de etileno)) (a diferença se deve apenas pela disponibilidade dos materiais) e como contra eletrodo uma placa de platina/platinizada (~2 cm²).

A solução eletrolítica era composta por diclorometano (DCM, Proquímios) e acetonitrila (ACN, Mallinckrodt) como par solvente, na proporção volumétrica 2:1, e perclorato de lítio (LiClO₄, Vetec) 0,1 mol·dm⁻³ como eletrólito suporte. Após o preparo, cada monômero utilizado foi dissolvido na solução eletrolítica na concentração de 1 mmol·dm⁻³, onde foi polimerizado por Voltametria Cíclica (VC). A síntese dos filmes

foi realizada com diferentes processos em função das técnicas em que seriam aplicadas, mas todas contaram com a mesma velocidade de varredura ($50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), empregando um potenciostato Princeton Applied Research modelo PAR 273A. A Tabela 3 apresenta os procedimentos de síntese usados em cada etapa.

Tabela 3 - Metodologias utilizada na síntese dos filmes para as diferentes etapas do estudo

Etapa de estudo aplicada	PTBT		PTBSeT	
	Ciclos	Janela de potencial / V	Ciclos	Janela de potencial / V
Síntese	20	0,1 a 1,2	20	0,1 a 1,2
Teste em diferentes meios eletrolíticos	15	0,1 a 1,2	20	0,1 a 1,05
Espectroeletróquímica	21	0,1 a 1,1	20	0,1 a 1,05
UV-Vis	21	0,1 a 1,1	20	0,1 a 1,05
Fluorescência	21	0,1 a 1,1	20	0,1 a 1,05
FTIR	20	0,1 a 1,2	20	0,1 a 1,2
MEV	5 e 15	0,1 a 1,2	5 e 20	0,1 a 1,05
LEC	3	0,1 a 1,2	5	0,1 a 1,05

Nota: em alguns casos foram sintetizados mais de um filme com o mesmo procedimento.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAIS

A caracterização envolveu os estudos das propriedades eletroquímicas e espectroscópicas dos materiais, bem como uma análise morfológica.

5.2.1 Eletroquímica

Os polímeros sintetizados foram avaliados quanto às suas propriedades eletroquímicas, em especial para a estabilidade em meio aberto. Para isso, foram feitas varreduras de voltametria cíclica que gradativamente aumentavam sua janela de potencial para verificar os potenciais máximos de estabilidade, bem como janelas

de potencial fixas em testes de estabilidade (como verificação final). O procedimento é semelhante ao da síntese, utilizando um potenciostato e um sistema de três eletrodos, mas usando meios eletrolíticos sem a presença do monômero. Para os testes (com exceção do capacitivo) a velocidade de varredura era de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Primeiramente, foram realizados testes utilizando o meio de síntese sem a presença do monômero (LiClO_4 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ / $\text{DCM}:\text{ACN}$), com ciclos na direção anódica iniciando em $0,1 \text{ V}$ e terminando variavelmente de $0,5$ a $1,2 \text{ V}$. A região catódica também foi analisada assim, onde a janela de potencial começou em $0,9 \text{ V}$ e variou de $0,0$ a $-0,4 \text{ V}$ ao final. O teste de estabilidade foi baseado em 30 ciclos na maior janela de potencial ($0,1$ a $1,2 \text{ V}$).

Para o meio aquoso, o procedimento foi realizado em solução contendo o eletrólito suporte, LiClO_4 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, em água destilada. A análise foi realizada aumentando-se o potencial final em $0,2 \text{ V}$, de $0,4$ a $0,8 \text{ V}$, mantendo o inicial em $0,0 \text{ V}$. A análise de estabilidade empregou 10 ciclos contínuos na maior janela ($0,0$ a $0,8 \text{ V}$). Na região capacitiva, a janela foi fixada entre $0,0$ e $0,4 \text{ V}$ e foram aplicadas velocidades de varredura de 50 , 100 , 200 e $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Por fim, o último teste foi em meio ácido, com o eletrólito suporte em meio aquoso de HCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ preparado a partir de reagente P.A. (Biotec, 37%). Da mesma forma, o potencial final das janelas variou em $0,1 \text{ V}$, de $0,4$ a $1,0 \text{ V}$, e o inicial foi mantido em $0,1 \text{ V}$. Na estabilidade, a janela foi mantida de $0,1$ a $1,0 \text{ V}$, com 10 ciclos contínuos.

Em outra etapa foi analisada a parte optoeletrônica dos polímeros através da espectroeletroquímica, onde foi feito o espectro de absorção no UV-Vis (Espectrofotômetro UV-Visível Agilent modelo 8453) após a aplicação de um potencial fixo sobre o material, em modo transmitância. Neste caso, foi utilizada uma célula eletroquímica especial (semelhante a uma cubeta retangular) para a análise dos polímeros depositados em ITO, empregando um sistema de três eletrodos usado na síntese e o meio eletrolítico foi o mesmo da síntese sem a presença do monômero. O potencial foi variado de $-0,25$ a $1,20 \text{ V}$, com acréscimo de 100 mV a cada captura do espectro.

5.2.2 Espectroscópica

A etapa de estudo espectroscópica foi conduzida a partir de três técnicas. Na primeira, a parte optoeletrônica foi avaliada usando um Espectrofotômetro UV-Visível (Varian, modelo Cary 50 Conc). Os monômeros foram analisados em meio de síntese (LiClO_4 /DCM:ACN) e os polímeros em solução de clorofórmio e na fase sólida (eletrodepositados). Para as soluções foi utilizada uma cubeta de quartzo.

Na segunda foi examinada a parte de emissão luminosa dos polímeros por meio da espectroscopia de fluorescência (Espectrofotômetro de Fluorescência Varian modelo Cary Eclipse), com o polímero dissolvido em clorofórmio.

Na terceira, por fim, foram verificadas as características estruturais e de formação do polímero pela espectroscopia de infravermelho (Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) Varian modelo 640-IR), em comparação com seus monômeros. Os polímeros e o TBSeT tiveram sua análise realizada em pastilha de KBr previamente moído e seco em estufa. Já o espectro do TBT foi obtido a partir do material em solução (meio de síntese) em modo ATR (Refletância Total Atenuada).

5.2.3 Morfológica

Por fim, a análise morfológica dos materiais poliméricos foi construída através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A verificação constou de quatro amostras, duas para cada polímero eletrodepositados em ITO (PTBT: amostras com 15 e 5 ciclos crescimento de VC, com velocidade de varredura de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre 0,1 e 1,2 V; PTBSeT: com 20 e 5 ciclos, com velocidade de varredura de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre 0,1 e 1,05 V), onde foram verificadas áreas distintas dos filmes em ampliações de 5000x, 10000x, 20000x e até 30000x que foi a máximo alcançado em termos de nitidez (MEV Carl Zeiss - EVO MA15, do Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – CMCM, da UTFPR). As mostras foram recobertas com carbono por meio de um vaporizador para melhorar as micrografias.

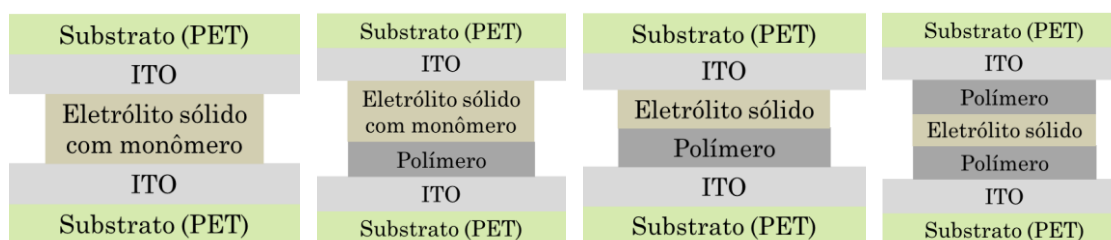
5.3 ESTUDO COMPARATIVO E APLICAÇÃO POTENCIAL

A partir dos resultados obtidos foi possível executar um estudo comparativo entre os materiais, ressaltando as semelhanças e diferenças entre cada um. Como consequência, a análise permitiu obter um conhecimento mais amplo a respeito da possível aplicação dos polímeros em dispositivos emissores de luz.

O dispositivo testado seguiu a arquitetura típica de uma LEC, mas com algumas adaptações. As estruturas foram construídas de quatro formas: para as duas primeiras, foi preparada uma pasta com a solução de síntese do monômero (TBT $1 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ em LiClO_4 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ /DCM:ACN) adicionada a uma pequena quantidade de PEG (polietilenoglicol; $M = 4000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e LiClO_4 (na proporção 8:1 m/m). Em seguida, foi aplicada uma fina camada da pasta sobre uma placa de ITO/PET sem uso, que foi fechada com outra placa igual. Na segunda forma, a pasta foi aplicada sobre uma placa de ITO com o polímero e fechada com outra de ITO sem uso.

A segunda pasta foi preparada com o PEG e LiClO_4 , também na proporção 8:1 m/m), e a liga foi dada adicionando gotas de ACN até o ponto desejado. Então, a pasta foi finamente adicionada a uma placa de ITO com o polímero, que foi fechada com outra placa de ITO sem uso. Por fim, a pasta foi aplicada entre duas placas de ITO com o filme. Todas elas foram levadas a estufa, a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por aproximadamente 4 h. A Figura 13 mostra os esquemas estruturais das LECs construídas.

Figura 13 - Demonstração das arquiteturas para as LECs construídas com e sem monômero.



Nota: o esquema é idealizado pois o eletrólito sólido pode se difundir na estrutura do polímero.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção está dividida em dois tópicos principais. Na primeira parte, os resultados das características e propriedades entre os polímeros PTBT e PTBSeT são analisados comparativamente. Na segunda parte, os estudos prosseguem com a montagem e teste dos dispositivos emissores de luz.

6.1 ESTUDO COMPARATIVO

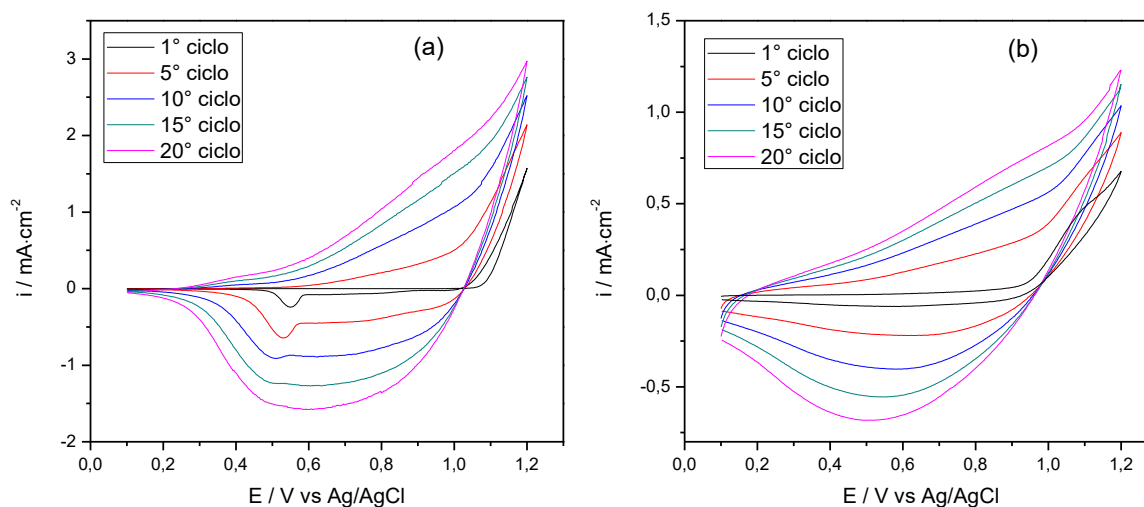
Os resultados estão descritos segundo a técnica empregada, começando pela seção eletroquímica, continuando pela espectroscópica e finalizando na morfologia. Via de regra, na comparação, os gráficos à esquerda pertencem ao PTBT, enquanto aqueles à direita se referem ao PTBSeT.

6.1.1 Eletrossíntese

A síntese eletroquímica dos polímeros a partir dos compostos TBT e TBSeT, neste estudo, teve o intuito de verificar a possibilidade de produção dos filmes, especialmente em ambiente aberto. A Figura 14 apresenta os resultados obtidos para ambos em 20 ciclos na direção anódica.

De início, verificou-se a ocorrência de um pico anódico próximo a 1,08 V vs Ag/AgCl (KCl sat.) para o TBT e um próximo a 0,94 V vs Ag/AgCl (KCl sat.) para o TBSeT, indicando a oxidação dos monômeros. Os potenciais foram calculados a partir do ponto de interseção das duas tangentes traçadas no pico inicial do primeiro ciclo. Por outro lado, o menor potencial de oxidação para o composto contendo selênio (TBSeT), em relação ao análogo com enxofre, indica que este sistema é mais eletricamente rico²⁹.

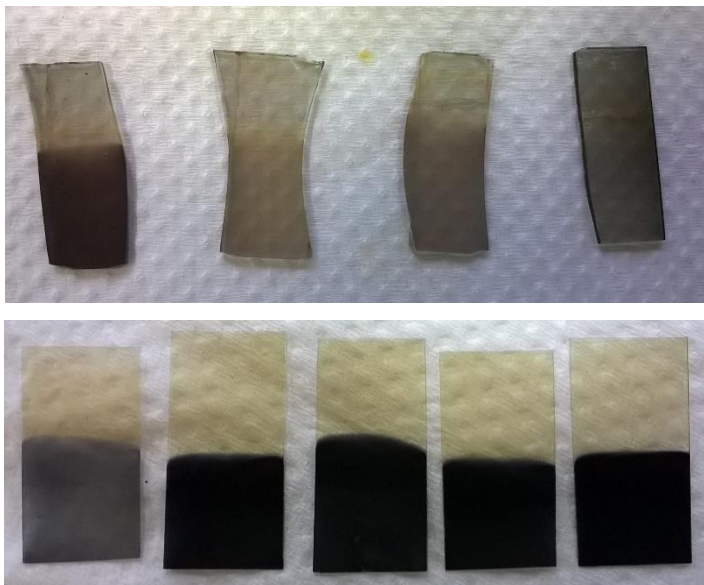
Figura 14 - Voltamogramas cíclicos da eletropolimerização de 1 mmol·dm⁻³ de TBT/FTO (a) e TBSseT/ITO (b), em 0,1 mol·dm⁻³ de LiClO₄/DCM:ACN a 50 mV·s⁻¹



Além disso, também foi observada a atividade eletroquímica dos polímeros já no quinto ciclo, tanto oxidação quanto redução (par redox reversível), sendo que a área do voltamograma aumenta com o número de ciclos devido ao aumento da espessura da camada de deposição do polímero, e conseqüente aumento na área eletroquimicamente ativa, na superfície do eletrodo. Isso demonstra que a eletropolimerização em meio não aerado e não anidro é possível, tanto que o comportamento de ambos é encontrado de forma semelhante em outros estudos^{27,29}. Na Figura 15 se encontram algumas imagens dos filmes produzidos.

Como maior diferença entre eles, se nota que o PTBT possui um pico evidente nos primeiros ciclos e que acaba sendo encoberto aos poucos conforme o filme polimérico se expande, ao contrário do PTBSseT. Uma hipótese para este comportamento poderia ter relação com o mecanismo de crescimento, como quando há formação de núcleos de polimerização que dão início ao crescimento do filme. Atwani et al.²⁷ verificaram por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) que no início da formação do polímero ocorre a etapa de nucleação.

Figura 15 - Fotografias de alguns dos filmes de PTBT/FTO (acima) e PTBSeT/ITO (abaixo) feitos



6.1.2 Caracterização eletroquímica

Os experimentos desta etapa verificaram a resposta eletroquímica dos filmes poliméricos em meios eletrolíticos de síntese (sem monômero), aquoso e ácido, bem como analisaram suas estabilidades.

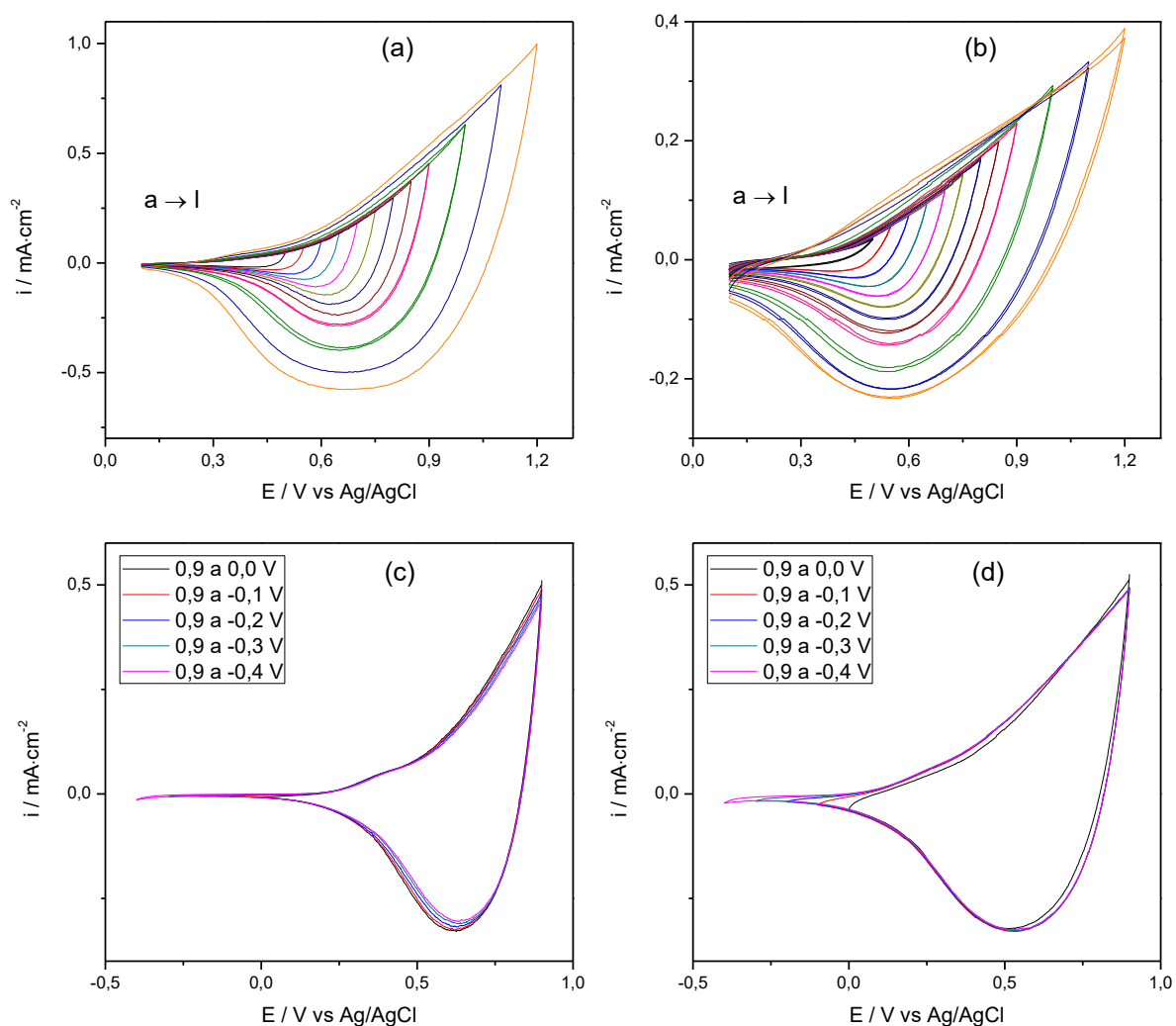
6.1.2.1 Meio de síntese

Inicialmente, foram realizados testes utilizando o meio de síntese sem a presença do monômero ($\text{LiClO}_4/\text{DCM}:\text{ACN}$), analisando a resposta eletroquímica em diferentes janelas de potencial tanto na direção anódica quanto catódica.

A Figura 16 (a e b) mostra a variação das varreduras na região anódica (dopagem tipo-p) até o potencial máximo de síntese (1,2 V). A partir dela, notou-se que os materiais poliméricos apresentaram comportamento semelhante, formando processos únicos de oxidação/redução. Ainda, as correntes de pico aumentaram com o crescimento da janela de potencial, alterando apenas a magnitude da densidade de corrente tendo em vista a diferença das áreas de deposição. Por fim,

comparativamente a estabilidade dos polímeros permaneceu equivalente por conta do formato uniforme dos voltamogramas, no entanto a penúltima e a última varredura para o PTBSeT variaram levemente, esboçando que a mudança do heteroátomo pode trazer alterações nas características como, por exemplo, a estabilidade.

Figura 16 - Voltamogramas cíclicos do PTBT/FTO (a) e PTBSeT/ITO (b) nas regiões anódica (acima) e catódica (abaixo), realizados em meio de síntese (LiClO₄/DCM:ACN), a 50 mV·s⁻¹. De a → l: (a) 0,50 V, (b) 0,55 V, (c) 0,60 V, (d) 0,65 V, (e) 0,70 V, (f) 0,75 V, (g) 0,80 V, (h) 0,85 V, (i) 0,90 V, (j) 1,00 V, (k) 1,10 V, (l) 1,20 V



Por outro lado, a varredura na região catódica analisaria a parte receptora de elétrons de cada polímero, os grupos benzotiadiazol e benzoselenodiazol. Na análise (dopagem tipo-n), foi adotado um procedimento semelhante ao anterior onde se

aumentava gradativamente a janela de potencial (Figura 16a e 16b). Contudo, somente foi analisado até o potencial $E = -0,4 \text{ V}$ pois neste ponto se observava um pico que provavelmente pertencia à redução da água, encobrendo uma possível resposta do polímero. No mais, o comportamento foi semelhante entre o PTBT e o PTBSeT até a maior faixa de potencial analisada.

Ainda assim, a estabilidade de um polímero na alternância entre o estado neutro e o oxidado por um tempo considerável é importante para aplicações práticas²⁷. Um indicativo de estabilidade ocorre quando não há significativa variação na densidade de corrente entre os ciclos em janela de potencial, ou uma distorção nos voltamogramas obtidos. Por isso, tanto o PTBT quanto o PTBSeT foram submetidos a um processo de ciclagem contínuo em meio de síntese (30 ciclos ao todo) na maior janela de potencial testada (0,1 a 1,2 V), conforme Figura 17.

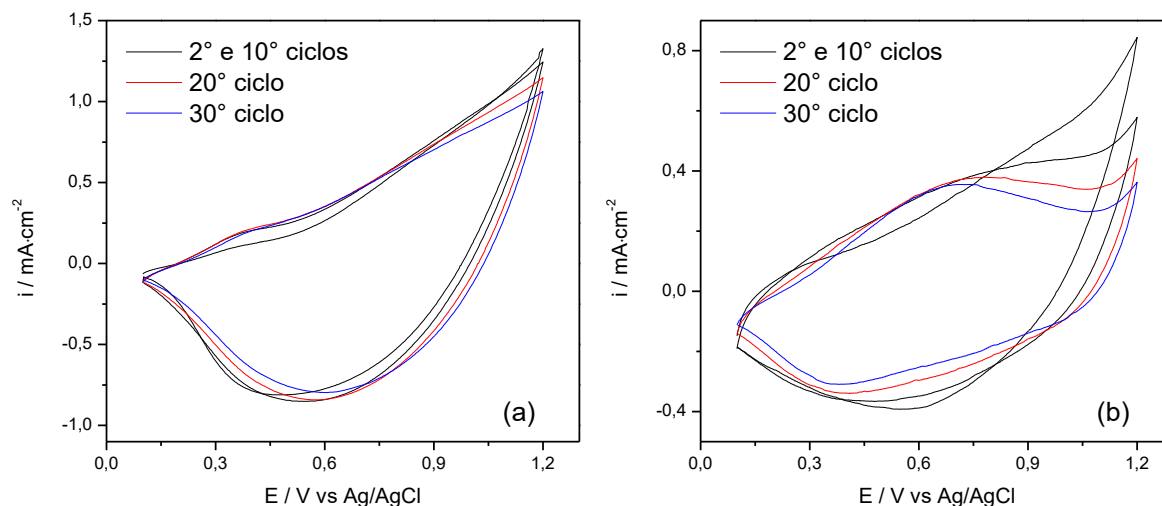
Neste caso, o PTBT apresentou leve variação entre os ciclos apesar do ambiente não isolado, o que indica uma boa estabilidade. Atwani et al²⁷ realizaram um estudo semelhante de ciclagem contínua para este polímero, porém em atmosfera inerte e ausência de umidade, obtendo um bom resultado mesmo após 1000 ciclos. Por isso, o material poderia ser analisado em trabalhos futuros com um teste mais longo para se conhecer melhor seus limites de estabilidade.

Por outro lado, o PTBSeT revelou um comportamento transitório conforme o número de ciclos, onde a região de maior potencial (pico anódico) se reduz e, opostamente, a região intermediária tem sua condutividade aumentada pelo aumento na densidade de corrente para o mesmo potencial. Fossatti et al.³⁶ encontraram uma modificação na resposta do filme de polianilina sulfonada (SPAN) após sucessivas varreduras de VC, onde foi sugerido que o motivo poderia estar relacionado com um relaxamento da estrutura polimérica, inicialmente compactada, que permitiria uma melhor migração da solução eletrolítica no filme. Esta hipótese poderia ser melhor investigada por MEV em futuros estudos.

Para verificar o efeito na estabilidade, as áreas do segundo (2º) e trigésimo (30º) ciclos foram calculadas traçando uma reta no ponto onde a corrente é zero e comparadas as áreas acima e abaixo desta reta. Como resultado, foi constatada uma redução entre as áreas tanto acima quanto abaixo (2º = 8,355 mC e -7,29 mC; 30º = 6,968 mC e -5,83 mC). Isso demonstra que este polímero possui menor estabilidade

em relação ao primeiro, nas mesmas condições, e confirma a hipótese que a mudança do heteroátomo pode trazer significativa influência em suas propriedades.

Figura 17 - Varredura cíclica do PTBT (a) e PTBSeT (b) para verificar estabilidade em meio de síntese (LiClO₄/DCM:ACN), a 50 mV·s⁻¹



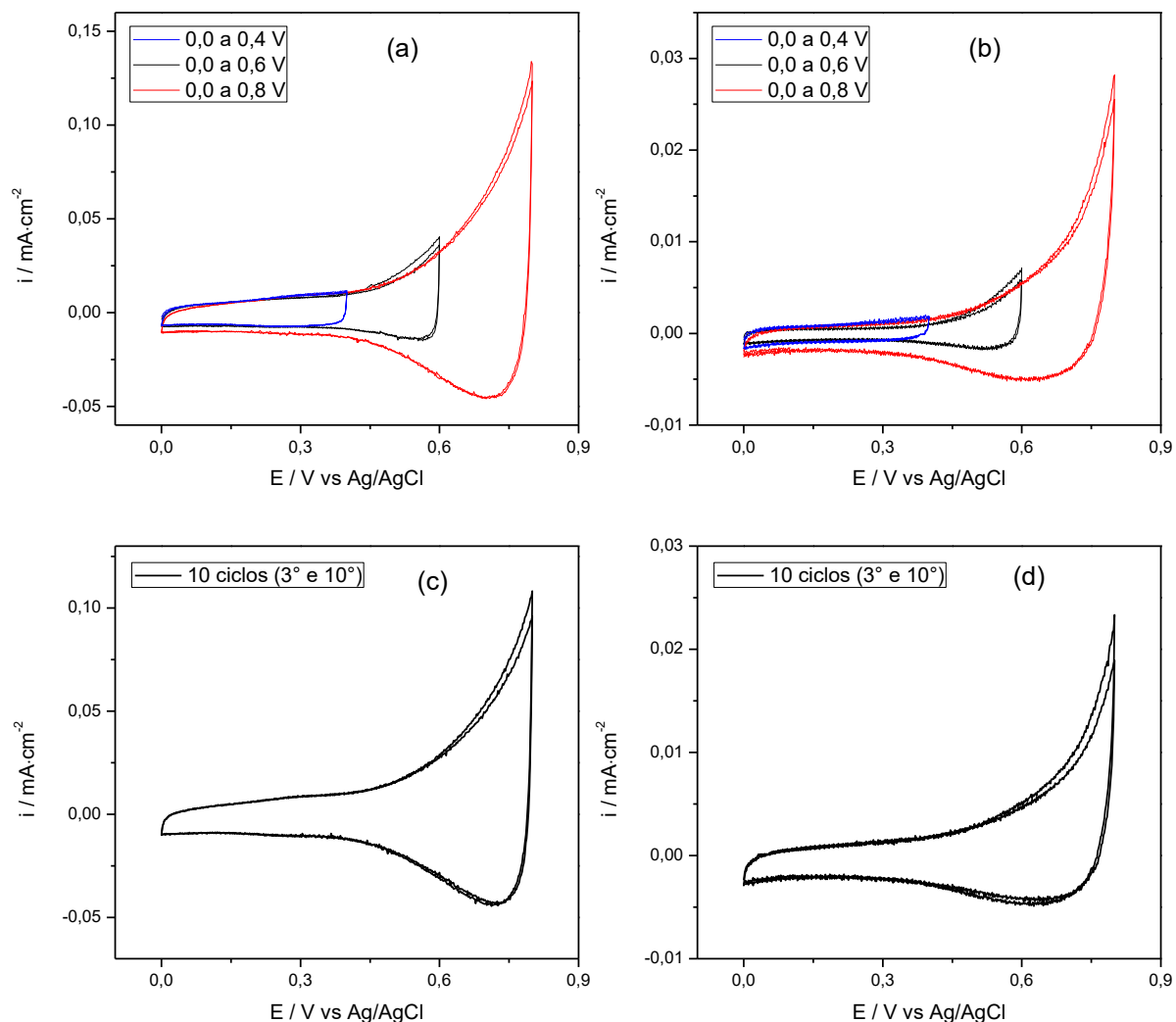
6.1.2.2 Meio aquoso

A partir dos resultados obtidos no ensaio anterior, os polímeros foram testados em meio aquoso também na região anódica. A Figura 18 (a e b) apresenta a análise realizada em diferentes faixas de varredura.

No caso, os polímeros apresentaram um comportamento semelhante nas condições testadas, onde a maior resposta se dá no potencial de 0,8 V para o processo de oxidação/redução. Este é mais um ponto importante onde mostra que os polímeros mantêm suas características mesmo na presença de meio não anidro.

Neste meio, os polímeros também foram submetidos a um processo de 10 ciclos contínuos de VC em janela de potencial fixa, entre 0,0 e 0,8 V (Figura 18c e 18d) para avaliar a estabilidade quanto ao processo de oxidação. No caso, a estabilidade também foi adequada já que não se verificou alteração significativa nos voltamogramas entre o terceiro (3^o) e o décimo (10^o) ciclos para os dois polímeros, indicando que estes suportam bem a presença de meio não anidro.

Figura 18 - Acima, voltamogramas cíclicos do PTBT (a) e PTBSeT (b) na direção anódica em meio aquoso (LiClO_4 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). Abaixo, teste de estabilidade para o PTBT (c) e PTBSeT (d) no mesmo meio.

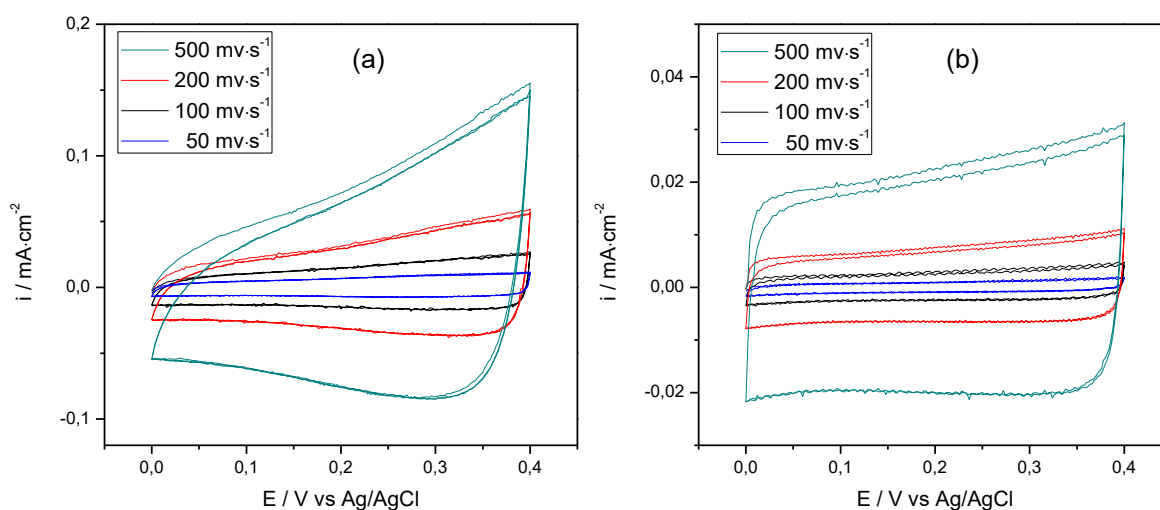


No entanto, a partir da análise voltamétrica também se notou uma região capacitiva entre 0,0 e 0,4 V para os dois polímeros (Figura 18c e 18d) o que indicaria uma possível aplicação em dispositivos de armazenamento de carga, como um capacitor de dupla camada elétrica. Assim, esta região foi analisada desta vez variando a velocidade de varredura, conforme a Figura 19.

Para um processo puramente capacitivo (carregamento da dupla camada elétrica) o voltamograma cíclico tem um formato retangular, como pode ser visto na Figura 19. No caso, o PTBT inicialmente exibiu boa resposta que acabou não se reproduzindo com velocidades de varredura maiores, contudo, o PTBSeT mostrou-se

melhor candidato ao apresentar um comportamento capacitivo uniforme mesmo nas maiores taxas, indicando um processo de carga e descarga relativamente rápido. Cihaner e Algi²⁹ realizaram uma análise semelhante com o [3,4-b][1,4]dioxin-5-yl-2,1,3-benzoselenadiazole, que possui o grupo EDOT (3,4-etilenodioxitiofeno) no lugar do tiofeno, e obtiveram um resultado de uma a duas ordens de grandeza maior em comparação aos polímeros deste estudo.

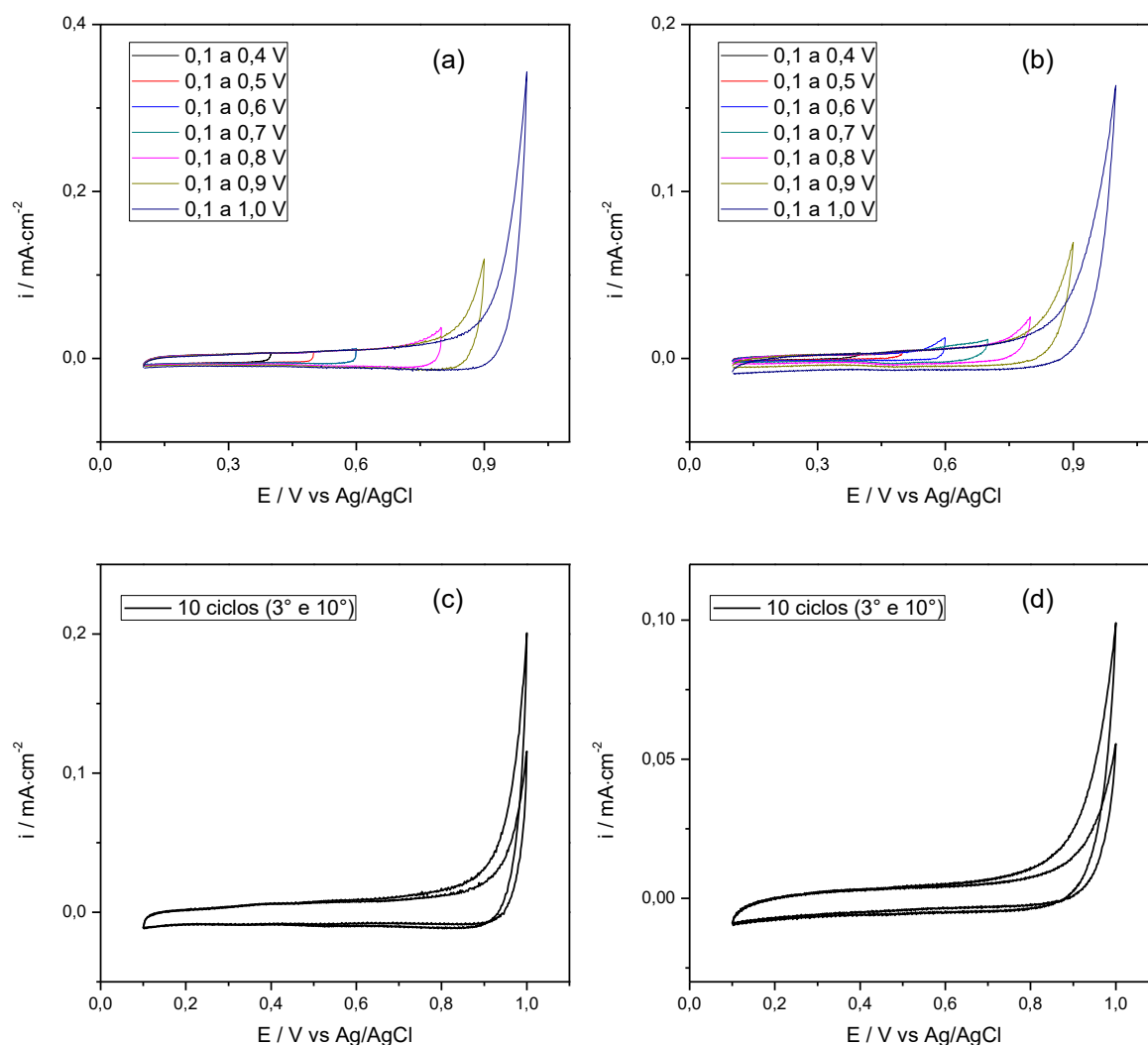
Figura 19 - Voltametrias cíclicas em região de potencial onde não ocorre processos faradáicos em velocidades de varredura variadas para o PTBT (a) e PTBSeT (b) em meio aquoso de LiClO_4 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.



6.1.2.3 Meio ácido

Por fim, o último meio eletrolítico analisado consistia em uma solução ácida de HCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Igualmente foram desenvolvidas janelas de potencial que aumentavam gradativamente para os dois polímeros e estes testados quanto a sua estabilidade, conforme Figura 20.

Figura 20 - Análise voltamétrica do PTBT (a) e PTBSeT (b) na região anódica (acima) e teste de estabilidade (abaixo). Ensaios feitos em meio ácido (HCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



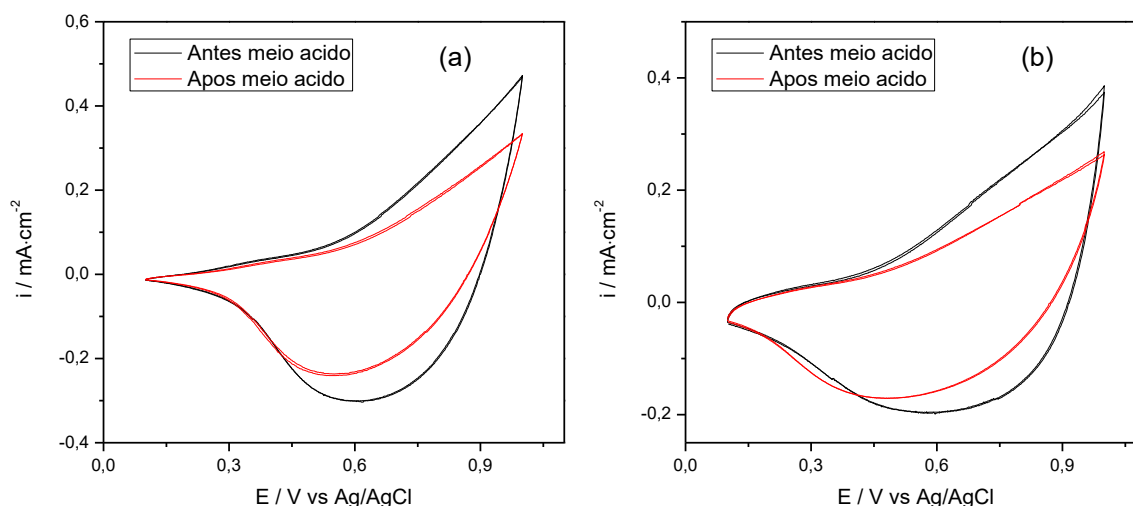
Apesar do comportamento regular nos dois meios anteriores, na solução ácida a resposta diferiu tanto para o PTBT quanto para o PTBSeT, pois foi observado apenas o pico de oxidação e a ausência do pico de redução característico mesmo próximo a 1,0 V (Figura 20a e 20b).

Para o ensaio de estabilidade em 10 ciclos na maior faixa de potencial testada, ambos apresentaram uma distorção e conseqüente redução da área entre o terceiro (3°) e o décimo (10°) ciclos (Figura 20c e 20d). O resultado demonstra que os materiais perdem a sua estabilidade neste meio

Considerando que a causa poderia ser a degradação dos polímeros, os filmes foram testados quanto sua resposta em meio de síntese ($\text{LiClO}_4/\text{DCM}:\text{ACN}$) por VC na maior janela de potencial testada (0,1 a 1,0 V) antes e após a realização dos testes

em meio ácido. De acordo com a Figura 21, nota-se que os voltamogramas de ambos os polímeros tiveram sua área reduzida após o teste, indicando que houve degradação neste meio. No entanto, pode se investigar possíveis efeitos do meio em trabalhos futuros.

Figura 21 - Voltamogramas do PTBT (a) e PTBSeT (b) em meio de síntese realizados antes e após o teste em meio ácido, realizados a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$



6.1.2.4 Espectroeletróquímica

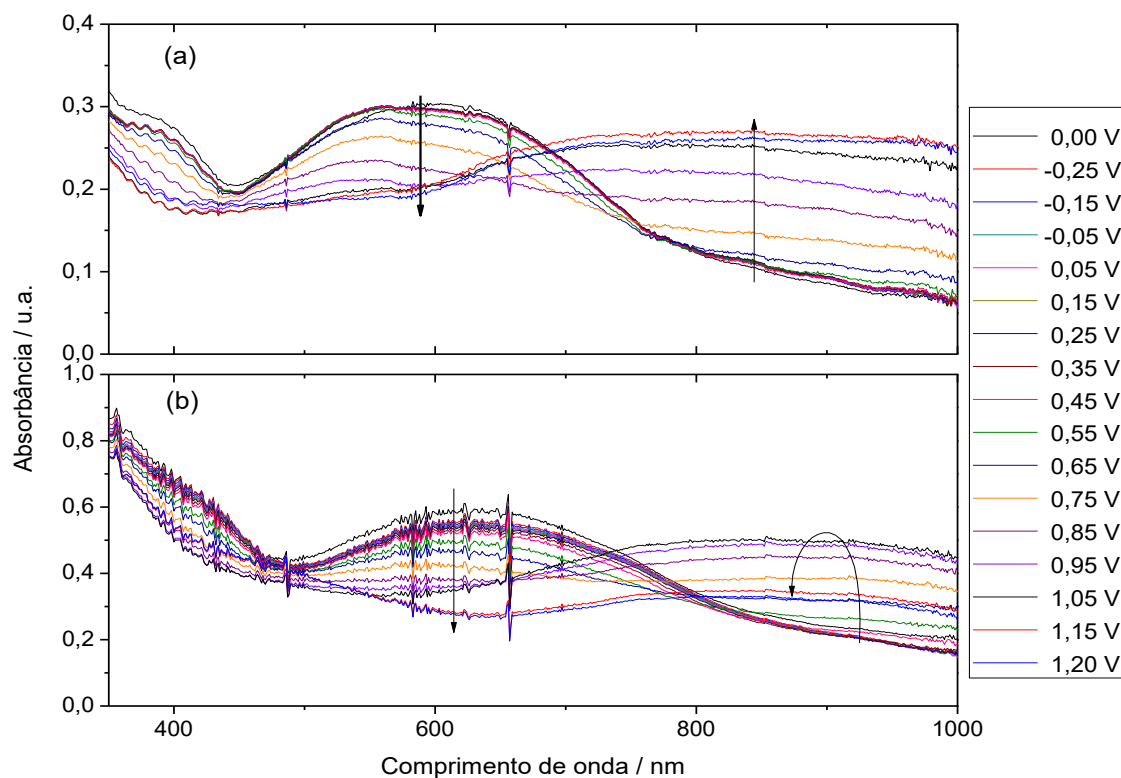
Um método comumente usado para estudar as propriedades optoeletrônicas de polímeros condutores é a espectroeletróquímica²⁹. Seu fundamento é analisar o espectro de absorção do composto após a aplicação de diferentes potenciais.

No caso deste estudo, os polímeros foram eletrodepositados preferencialmente em ITO por conta da baixa interferência nesta análise (eletrodo transparente). Assim, os experimentos verificaram primariamente a região anódica dos polímeros (dopagem tipo-p) até o potencial máximo de síntese (1,2 V), como visto na Figura 22 (a).

Analisando-a, observa-se principalmente uma larga banda de absorção com máximo em aproximadamente 560 nm que corresponde à transição $\pi \rightarrow \pi^{*27}$. A primeira banda não é completamente visível pois se encontra na região do ultravioleta

que sofreu interferências durante a análise, principalmente pelo vidro da célula eletroquímica.

Figura 22 - Espectros de absorção associados a diferentes potenciais entre -0,25 e 1,20 V para o PTBT (a) e o PTBSeT (b) em ITO, sob meio de síntese (LiClO_4 0,1 mol-dm⁻³/DCM:ACN)

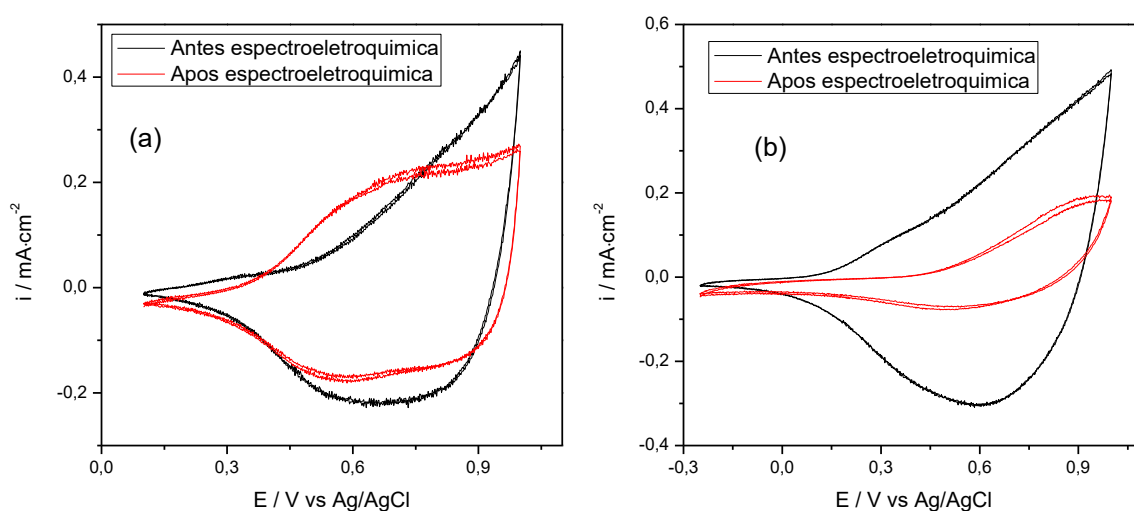


À medida que o potencial aumenta, a banda em 560 nm reduz em intensidade, especialmente após 0,65 V, até alcançar o mínimo em 1,20 V. Retornando aos voltamogramas feitos em meio de síntese (Figura 16a e 16 b), também é observado que a oxidação do polímero se inicia aproximadamente neste potencial (0,6 V), indicando que a variação nos espectros se inicia com a oxidação do polímero.

Por outro lado, a região do infravermelho próximo aumenta em absorção com o potencial. Tendo em vista que o material se encontra oxidado, os sinais dos carregadores de carga (pôlarons ou bipôlarons) aumentam em intensidade²⁷, no entanto, neste caso não houve uma boa definição de uma banda para afirmar qual deles predominaria.

A fim de investigar possíveis efeitos da aplicação de potenciais fixos, os polímeros foram analisados por VC antes e após a espectroeletroquímica. Notavelmente, o voltamograma do PTBT sofreu uma modificação na sua forma para um comportamento mais condutor (Figura 23a). No caso, a aplicação de um potencial fixo suportado pelo polímero poderia levar a uma modificação estrutural do filme, semelhante a investigada em estudo com ciclagens contínuas³⁶.

Figura 23 - Voltamogramas do PTBT (a) e PTBSeT (b) antes e após a realização da espectroeletroquímica, em meio de síntese (LiClO_4 0,1 mol-dm⁻³/DCM:ACN) a 50 mV·s⁻¹



Dando continuidade, a Figura 22 (b) apresenta a espectroeletroquímica do PTBSeT. Neste caso, também houve a definição de apenas uma banda central, desta vez com um máximo não muito definido em aproximadamente 620 nm e que também diminui em intensidade com o potencial. As variações se intensificam a partir de 0,55 V, sendo que este potencial é próximo do encontrado para a oxidação do polímero. Além disso, a região do infravermelho próximo começa a aumentar em intensidade, que também estariam relacionados aos carreadores de carga. No entanto, percebe-se que a maior intensidade se dá em 1,05 V, e após cai consideravelmente (ver seta curva). Este efeito provavelmente foi causado pela degradação do filme que acabou não suportando a aplicação de potencial fixo, também confirmada pela redução da área dos ciclos de VC, feitos antes e após a varredura dos espectros (Figura 23b).

A aplicação de potenciais negativos pouco influenciou nas intensidades das bandas em ambos os polímeros, pois a atividade eletroquímica por processos faradaicos (oxirredução) é pequena na faixa que foi estudada.

6.1.3 Caracterização espectroscópica

6.1.3.1 Espectroscopia de UV-Vis

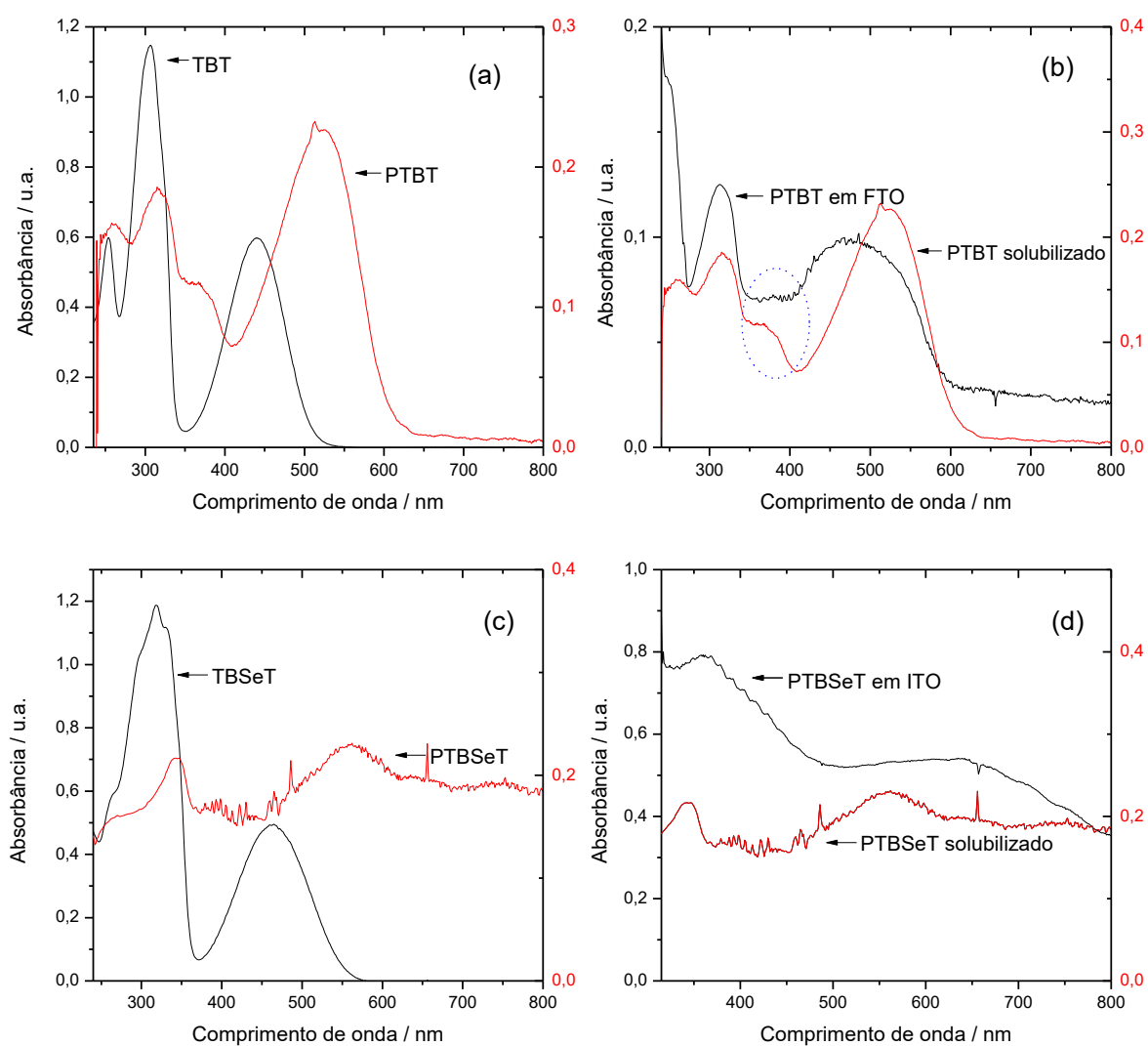
O objetivo desta caracterização foi verificar as principais bandas de absorção dos compostos, fazer uma comparação entre as bandas do polímero e seu respectivo monômero e verificar as possíveis variações entre as análises em solução e no estado sólido e, posteriormente, relacioná-los entre si. No caso, o PTBT foi analisado em FTO pois no momento a experimentação não havia o eletrodo transparente de ITO/PET, diferentemente do PTBSeT. A Figura 24 apresenta os resultados para o PTBT em solução e no estado sólido e do seu respectivo monômero.

Neste caso, percebe-se que tanto o PTBT quanto seu monômero possuem três bandas de absorção principais, sendo as do polímero próximas a 260, 320 e 520 nm, o último ligeiramente diferente por um provável efeito do solvente, mas ainda conformes com a literatura^{27,29}. Neste caso, a transição π - π^* corresponde ao máximo de absorção em 520 nm.

Comparativamente, os três picos se deslocaram para a região de maior comprimento de onda (menor energia) em relação ao monômero, indicando que a energia necessária para a transição diminuiu. Normalmente, os níveis de energia dos monômeros isolados sofrem uma interação para o caso dos polímeros, gerando os chamados orbitais HOMO e LUMO e diminuindo assim a diferença de energia (*gap*), conforme visto na seção [4.1.2](#). Por isso, as bandas de absorção sofrem um deslocamento para o maior comprimento de onda em função da redução do *gap* de energia. Dissolvidos, o TBT em meio de síntese e seu polímero solubilizado em clorofórmio apresentaram coloração laranja e vermelha, respectivamente, o que também indica mudança no espectro de absorção.

Com respeito aos espectros de absorção do polímero tanto na fase sólida quanto em solução, percebe-se que os dois principais picos de absorção na região do ultravioleta são vistos nas duas formas, mudando apenas a intensidade da banda. O terceiro pico apresentou um certo desvio no estado sólido para a região de maior energia. Uma provável causa seria a interferência da placa de FTO na absorção, uma vez que a banda de menor intensidade (detalhe, em 370 nm) não é visível nesta fase. Apesar disso, o comportamento do espectro se manteve semelhante ao encontrado na literatura²⁷.

Figura 24 - Espectros de absorção do TBT e TBSeT em meio de síntese (LiClO₄/DCM:ACN) e PTBT e PTBSeT em clorofórmio e eletrodepositados.



Com respeito ao PTBSeT (Figura 24c) são vistas apenas duas bandas no seu espectro e do monômero, apesar da baixa qualidade do espectro do polímero pelos problemas de solubilidade. Para o polímero, as bandas se encontram em 340 e 560 nm, próximas dos valores encontrados na literatura²⁹. Também houve um deslocamento das bandas dos polímeros para a região de menor energia como esperado.

Em comparação com o polímero anterior, as bandas do PTBSeT se deslocaram para a região de menor energia em virtude de o átomo de selênio ser maior e mais rico eletricamente que o átomo de enxofre, levando a um desvio para o vermelho (deslocamento batocrômico)³⁷.

No polímero eletrodepositado em ITO (Figura 24d) seu espectro também não apresentou bom resultado em relação ao polímero em solução, onde apenas a banda na região de menor comprimento de onda é visível.

6.1.3.2 Espectroscopia de fluorescência

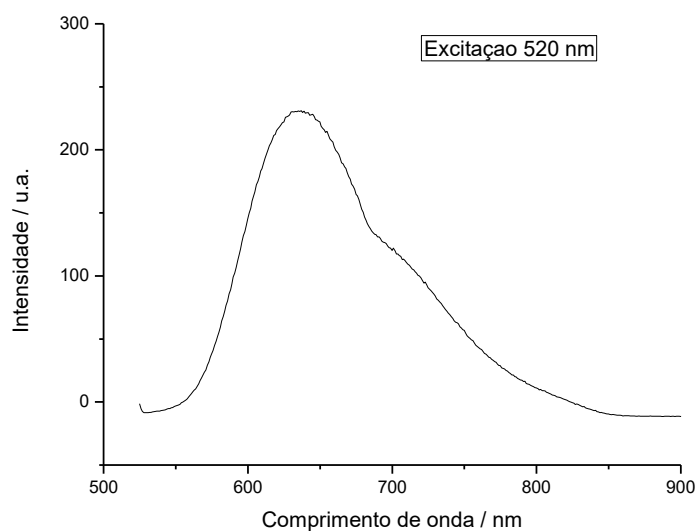
A fluorescência é um fenômeno que envolve a emissão de luz a partir de uma molécula no estado excitado. Quando esta absorve um fóton de luz, por exemplo, um elétron é promovido do estado fundamental para um estado excitado. A partir disso, ocorre um relaxamento através de mecanismos como a conversão interna, retornando para o estado eletrônico fundamental com emissão de luz. Outro ponto importante é que a emissão ocorre independentemente do comprimento de onda de excitação, sendo ainda localizada em comprimentos de onda maiores (menor energia). Esta variação é chamada deslocamento de Stokes³⁸. A fluorescência é uma característica de importância no desenvolvimento de dispositivos emissores de luz.

Neste estudo, as análises foram realizadas com o polímero em solução. A Figura 25 apresenta o resultado para o PTBT em clorofórmio. A excitação ocorreu em diferentes comprimentos de onda conforme seu espectro de absorção (315, 370 e 520 nm) e, como esperado, a emissão se deu no mesmo comprimento de onda para todos eles, em 630 nm, apresentando coloração vermelha.

No entanto, não foi possível realizar o mesmo com o PTBSeT tendo em vista a dificuldade em encontrar um solvente adequado. Primeiramente, tentou-se dissolver

em clorofórmio, mas se mostrou pouco solúvel mesmo após raspagem dos eletrodos, contrariamente ao primeiro polímero que se solubilizava sem a necessidade de raspagem. Na sequência, procurou-se dissolver em DMF (*N,N*-dimetilformamida), onde o resultado foi um pouco mais positivo. Por fim, experimentou-se em DMSO (dimetilsulfóxido), seguindo procedimento de estudos anteriores²⁹, onde a solubilidade foi a melhor encontrada. Contudo, ainda necessitada de raspagem do filme pois não se dissolvia de pronto e, ainda assim, a concentração era baixa demais para uma boa detecção de fluorescência, conforme obtida no trabalho de Cihaner e Algi²⁹. Possivelmente a baixa solubilidade é causada pelas fortes interações Se-Se, uma vez que seu raio maior possibilita maior polarizabilidade, levando a uma limitação de solubilidade na maioria dos solventes orgânicos¹⁷.

Figura 25 - Espectro de fluorescência do PTBT em solução de clorofórmio



6.1.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises dos espectros obtidos na região do infravermelho foram realizadas com o intuito de se obter um referencial comparativo da formação dos polímeros.

A espectroscopia no infravermelho é um importante meio para a caracterização estrutural de moléculas, pois analisa seu movimento vibracional através da absorção da radiação infravermelha. Uma técnica derivada é a FTIR, usada neste estudo, que se baseia na conversão matemática (transformada) de um sinal em um espectro. A base de qualquer espectrômetro FTIR é o interferômetro de Michelson, um sistema onde a radiação de uma fonte policromática é dividida em dois feixes. Enquanto um segue para o espelho fixo, o outro vai na direção de um espelho móvel, permitindo a interferência entre os feixes de radiação. O resultado é um interferograma, que é convertido em espectro através da transformada de Fourier^{39,40}.

No presente trabalho, obteve-se o espectro do monômero TBT a partir do material em solução, empregando ATR (Refletância Total Atenuada). Esta técnica é habitualmente empregada em amostras que não podem ser analisados pelos métodos normais, como em pastilhas ou filmes. No caso, a amostra líquida é posicionada em cima de um cristal opticamente denso com alto índice de refração, por onde o feixe de luz penetra e sofre perda de energia naqueles comprimentos de onda em que o material absorve^{39,41}.

Já os polímeros foram analisados em pastilhas de KBr, bem como o TBS₂ET, a partir da sua extração por raspagem. Neste ponto, particularmente, descobriu-se que os filmes de PTBS₂ET eram firmemente aderidos à superfície do eletrodo ITO/PET, tanto que foi possível extrair apenas uma fração do material. Isso se torna um ponto positivo se considerar uma futura aplicação prática para este composto, tendo em vista sua boa aderência ao ITO.

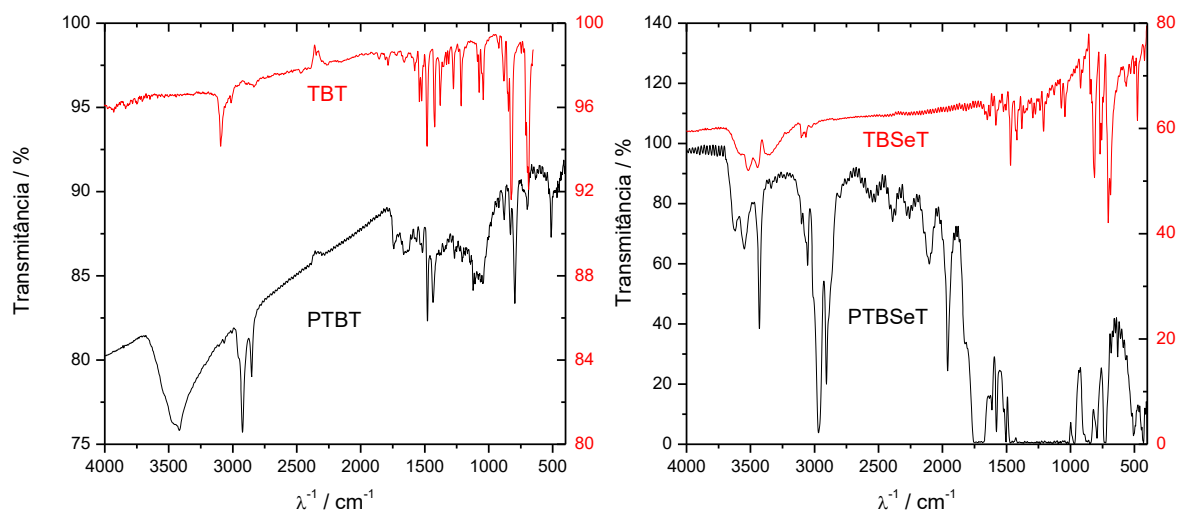
Retornando a análise, na Figura 26, pode-se evidenciar alguns picos presentes em ambos os espectros (PTBT e TBT), dentre eles: estiramento C-S do anel de tiofeno em 690 cm⁻¹, deformação angular fora do plano =C-H tanto do anel benzênico quanto do tiofeno em 820 cm⁻¹, deformação angular no plano de =C-H em 1040-1070 cm⁻¹, estiramento C-C dos anéis benzênico e tiofênico de 1480-1420 cm⁻¹, estiramento C=N do grupo diazol de 1570-1420 cm⁻¹ e estiramento C=C em ambos os anéis de 1900-

1650 cm^{-1} , estes últimos que pouco aparecem para o polímero por causa da linha de base. Também se observa uma banda comum em 2350 cm^{-1} devido ao CO_2 na atmosfera ambiente^{8,40}.

Para o espectro do PTBT também é observado um pico em 510 cm^{-1} que seria da ligação N-S do grupo tiadiazol⁴². Este pico não aparece no espectro do TBT por causa da faixa de varredura que se limitou a um número de onda maior. Também na região oposta próxima a 3400 cm^{-1} ocorre uma banda alargada que pertence a água presente durante a análise.

Por outro lado, observa-se que a maior diferença está na região de 3100-3000 cm^{-1} , resultante do estiramento C-H dos anéis. No espectro a banda sofreu um deslocamento para o menor número de onda, possivelmente por causa da baixa definição da linha-base, bem como a redução na intensidade da banda em 820 cm^{-1} de =C-H. Em ambos o efeito se deve pela polimerização entre os anéis de tiofeno, que perdem o seu hidrogênio correspondente para formar uma ligação entre eles. Isso explicaria a melhor na definição do primeiro pico e a queda na intensidade do segundo.

Figura 26 - Espectros de infravermelho do PTBT e PTBSeT, bem como de seus monômeros.



Analisando agora o PTBSeT, verifica-se que tanto o monômero quanto o polímero sofreram interferências durante a análise, apesar das inúmeras tentativas em melhorá-los. Para o monômero a má definição da linha-base pode ter sido causada pela umidade presente e o polímero alta concentração levou a uma alta absorção na

região de menor número de onda. Apesar disso ainda foi possível a identificação de alguns picos.

Comparativamente, os espectros apresentaram os mesmos picos em relação aos outros aproximadamente nos mesmos pontos (para maiores detalhes, ver Tabela 4), com exceção daqueles que se encontravam abaixo de 1800 cm^{-1} . Na região acima de 3400 cm^{-1} foram encontrados alguns picos que pertencem a água (para o monômero e o polímeros). Como diferença, destacam-se os picos em 480 cm^{-1} do estiramento da ligação N-Se⁴² nos dois espectros e bandas na região entre 2500 e 2000 cm^{-1} que são resultado de interferências durante a análise, uma vez que não há sinal para o monômero nesta região. Novamente, a polimerização afetou as bandas de C-H dos anéis com a melhor definição dos picos, mas desta vez não foi possível analisar o pico de deformação de =C-H pela baixa definição do espectro. Ainda assim, foi possível realizar o estudo do polímero sendo que a análise pode ser aperfeiçoada em trabalhos futuros.

Tabela 4 - Atribuições das principais bandas do espectro de infravermelho para o PTBT e PTBSeT e seus monômeros

Atribuições	Frequência / cm^{-1}			
	TBT	PTBT	TBSeT	PTBSeT
v (N-Se)	--	--	480	-
v (N-S)	-	510	--	--
v (C-S)	690	700	700	-
$\delta_{\text{fora do plano}}$ (=C-H)	820	800	810	-
δ_{plano} (=C-H)	1040-1070	-	1040-1070	-
v (C-C)	1480-1420	1480-1430	1470-1420	-
v (C=N)	1530	1520	1510	-
v (C=C)	1800-1650	-	-	-
v (C-H)	3090-3000	2930-2850	3100-3050	3060-2900

Onde: v-estiramento, δ_{plano} - deformação angular no plano, $\delta_{\text{fora do plano}}$ - deformação angular fora do plano - pico não identificado; -- pico inexistente.

6.1.4 Análise morfológica

A morfologia dos filmes de PTBT e PTBSeT produzidos foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Seu princípio consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico. Por um sistema de bobinas, o pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra. A partir da fonte emissora (geralmente um filamento de tungstênio), o feixe primário é guiado pelas lentes eletromagnéticas até incidirem na amostra, onde interagem e podem ser refletidos (elétrons retoespalhados) e retirar elétrons da amostra (elétrons secundários), que seguem para o detector⁴³.

Neste trabalho, além da caracterização morfológica entre os polímeros, buscou-se analisar os possíveis efeitos na morfologia com a espessura do filme. Para o PTBT foram comparadas amostras com 15 e 5 ciclos crescimento de VC, com velocidade de varredura de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre 0,1 e 1,2 V, e amostras do PTBSeT com 20 e 5 ciclos, com velocidade de varredura de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre 0,1 e 1,05 V. A diferença na síntese se deve à diferente taxa de crescimento entre eles, uma vez que os potenciais de oxidação de seus respectivos monômeros não são iguais, onde se buscou uma espessura aproximadamente igual entre os polímeros.

As micrografias do PTBT podem ser vistas na Figura 26. A partir da análise no menor aumento (5000x), nota-se uma boa uniformidade tanto no filme espesso quanto no fino (Figura 26 (a) e (b)), apresentando características mais fibrosas. Além disso, a morfologia não aparenta uma dependência com o número de ciclos por conta da semelhança, como visto também na maior aproximação das mesmas regiões (20000x, Figura 26 (c) e (d)), apenas se encontram em estágios diferentes de crescimento.

No entanto, a morfologia do PTBSeT se transforma em relação ao anterior (Figura 27 (a) e (c)), com características mais estruturadas e enoveladas que exemplificam mais uma alteração nas características causada pela mudança no heteroátomo. Por outro lado, a morfologia entre os filmes espesso e fino sofre aparente alteração pois (Figura 27 (a) e (b)), neste caso, a mostra com menos ciclos não teve tempo suficiente para expandir a cadeia polimérica. Ainda, se observa que a superfície é coberta por pequenas esferas (estas não pertencem a camada de ITO,

conforme Figura 27 (f); ver também Figura 27 (d) e (e)), que são os pontos de nucleação onde os monômeros se difundiram para a superfície do eletrodo e começaram a polimerização, anteriormente ao crescimento da cadeia²⁷.

Figura 27 - Micrografias do PTBT em filmes espesso (a e c) e fino (b e d)

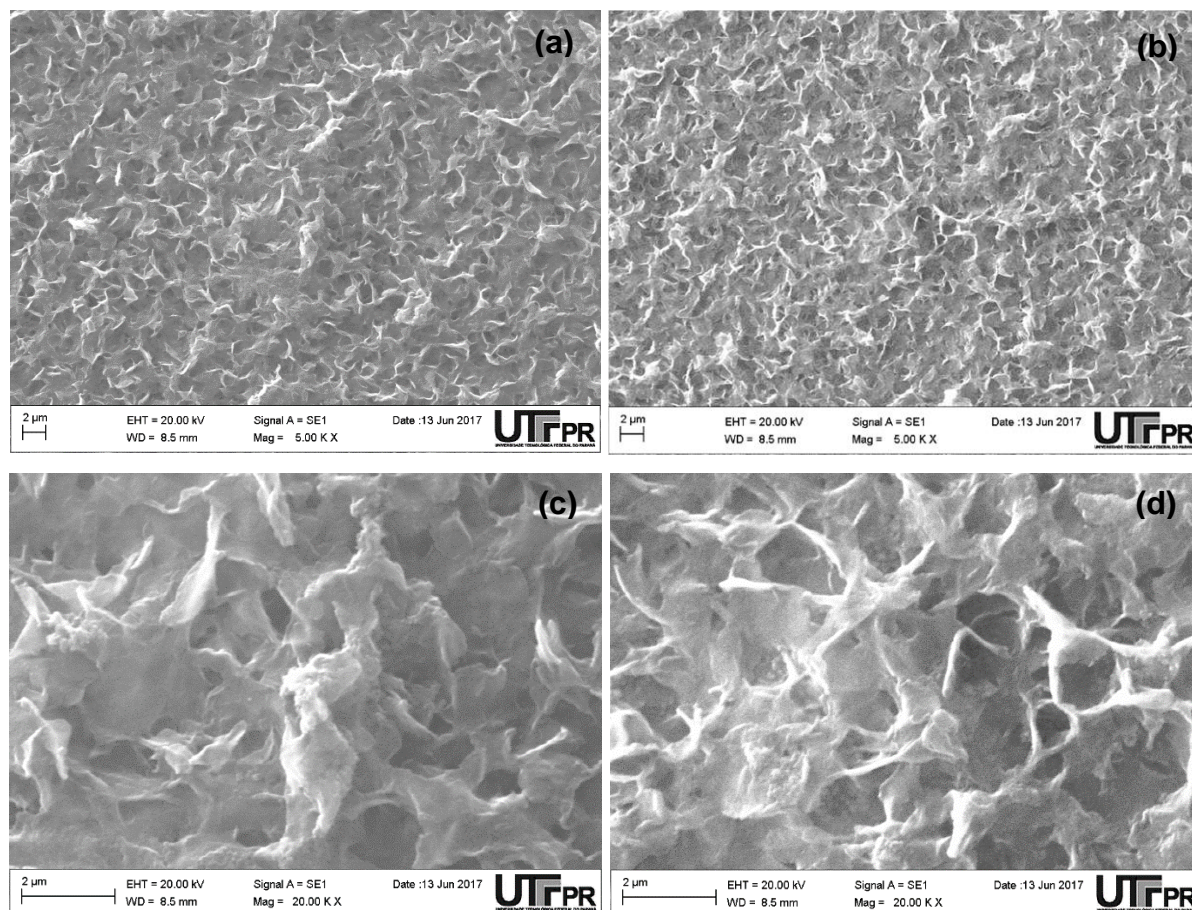
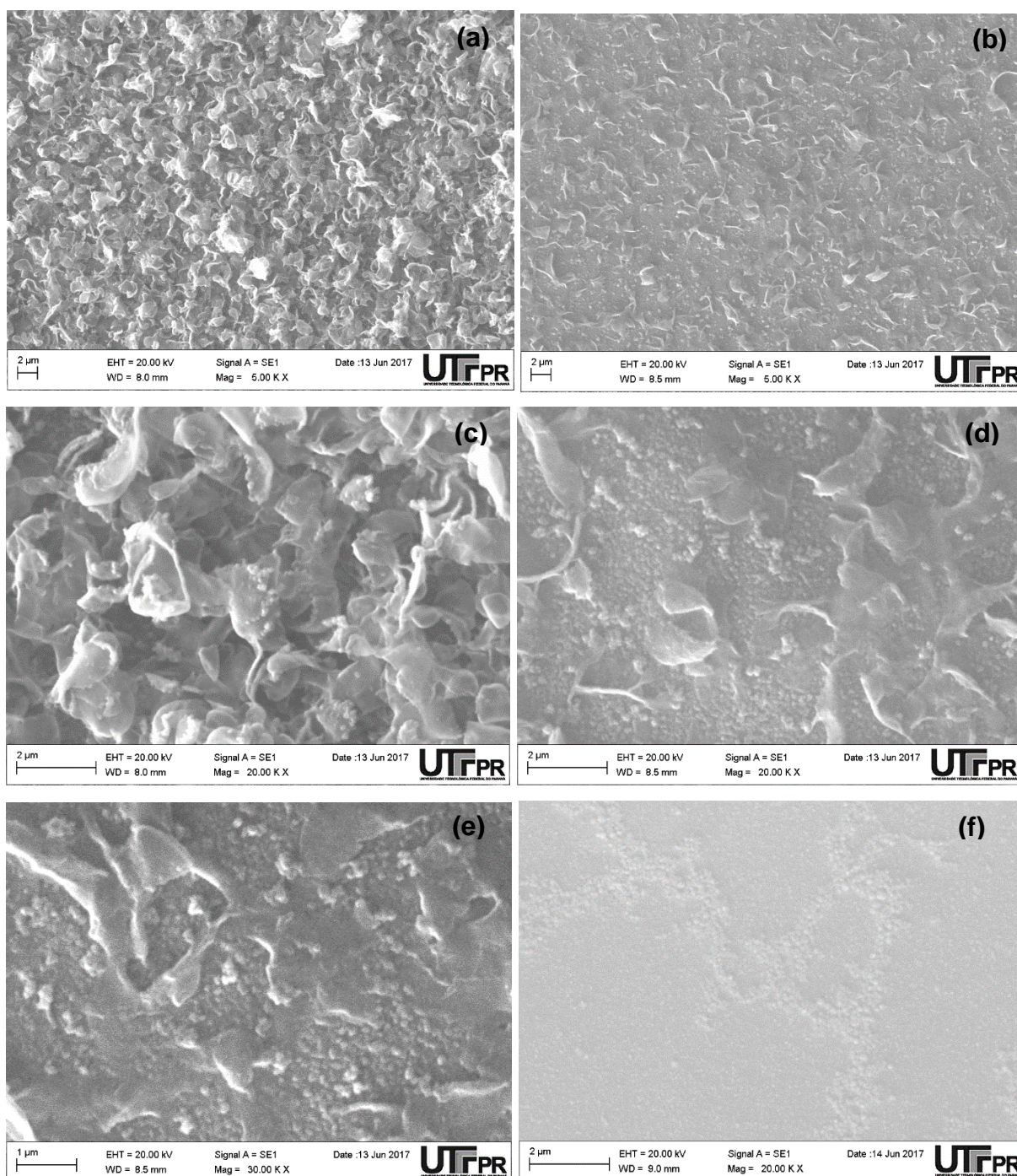


Figura 28 - Micrografias de PTBSeT em filmes espesso (a e c) e fino (b e d). (e) representa a maior aproximação alcançada para o filme fino (30000x). (f) branco realizado em ITO/PET

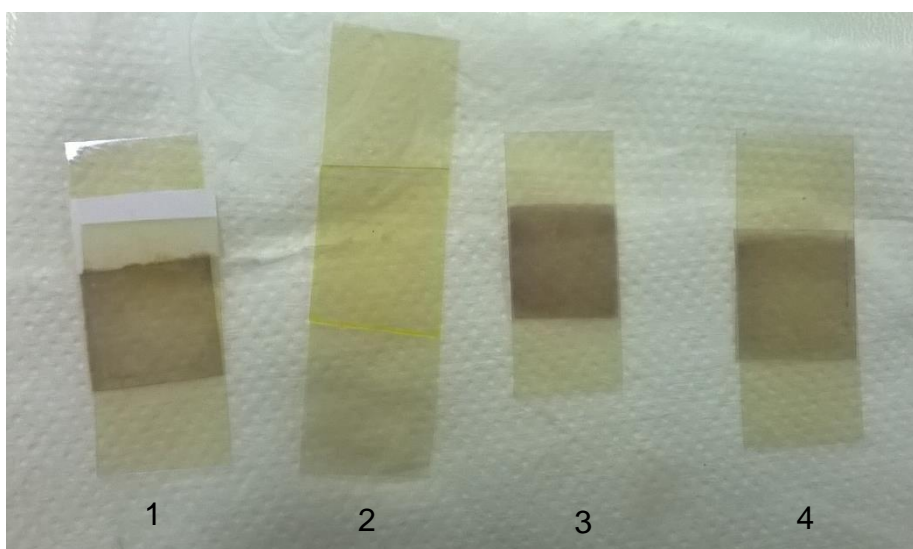


6.2 DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS

Em primeiro lugar, como o objetivo foi verificar o potencial de aplicação dos polímeros, foram testados dispositivos optoeletrônicos inicialmente com o PTBT por conta da fluorescência analisada e que seria posteriormente aplicado ao PTBSeT conforme os resultados obtidos. Foram construídos quatro modelos de dispositivos, onde dois continham o monômero (TBT) e os demais não. A partir daqueles que continham o TBT se analisaria a possibilidade de eletropolimerização em eletrólito sólido, seguido dos testes de emissão de luz. A Figura 29 mostra as imagens dos dispositivos construídos.

O meio sólido foi composto por polietilenoglicol (PEG), também chamado poli(óxido de etileno) (PEO), que atua como solvente para a condução iônica. Seu uso é largamente aplicado em LECs desde o primeiro uso por Pei et al., além de ser usado em outros sistemas eletroquímicos como as baterias poliméricas³⁵.

Figura 29 - Fotografia das LECs construídas a partir do TBT e seu monômero. Da esquerda para a direita: monômero em eletrólito sólido com (1) e sem polímero (2) e eletrólito sólido e entre placas de ITO com polímero (3) e sobre uma placa de ITO com polímero (4)



O primeiro a ser analisado foi o monômero em eletrólito sólido, por meio de VC da mesma forma realizada em solução. No entanto, o comportamento não foi conforme o esperado, já que a relação corrente em função do potencial resultou em uma reta

crescente da mesma forma que o comportamento de um resistor. Isso indica que o sistema se encontrava em curto-circuito, onde provavelmente as placas de ITO se tocaram. Além disso, os demais dispositivos apresentaram o mesmo comportamento. Uma causa provável seria a ausência de um material separador entre as camadas, que teria provocado de alguma forma a conexão entre as placas de ITO. Sendo assim, o sistema deve ser aperfeiçoado em trabalhos futuros com a adição de um filme plástico fino para a separação das camadas.

7 CONCLUSÕES

A partir deste trabalho foram estudados dois polímeros condutores baseados no TBT e TBSeT. Inicialmente, verificou-se que é possível realizar a síntese eletroquímica dos polímeros em meio não isolado (com presença de ar atmosférico e umidade). Os potenciais de oxidação dos monômeros foram encontrados como sendo em 1,08 V e 0,94 V vs Ag/AgCl (KCl sat.) para o TBT e o TBSeT, respectivamente. Com relação à estabilidade, tanto o PTBT quanto o PTBSeT apresentaram bom desempenho nos meios de síntese e aquoso nas condições testadas, especialmente o PTBT, mas não em meio ácido. Nas análises de absorção na região do UV-Vis com aplicação de potencial fixo (espectroeletróquímica), foi identificada apenas uma banda principal nos dois casos que reduz em absorbância com o aumento do potencial, sendo que na região do infravermelho próximo aumenta sua absorção. Para os espectros de absorção dos polímeros em solução, foram identificadas três bandas principais para o PTBT em 260, 320 e 520 nm, e duas principais para o PTBSeT em 340 e 560 nm. Na análise de fluorescência, apenas foi obtida para o PTBT, em 630 nm, por dificuldades de solubilização do seu análogo com selênio. Os polímeros também foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho. Por fim, a morfologia aparentou ser diferente entre os polímeros, sendo que a espessura do filme modificou mais intensamente a forma dos filmes para o PTBSeT. Por outro lado, os dispositivos emissores de luz (LECs) não apresentaram a resposta esperada em virtude do processo de montagem. Apesar disso, foi possível realizar um bom estudo dos materiais, representando um passo importante na área de polímeros conjugados.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados deste trabalho, são sugeridas as seguintes melhorias:

- Analisar a estabilidade dos materiais em intervalo de tempo maior a fim de verificar seus limites, tanto em meio de síntese quanto aquoso;
- Estudar os possíveis efeitos da ciclagem contínua na morfologia dos filmes, especialmente no PTBSeT;
- Verificar as possíveis influências do meio ácido sobre os materiais, especialmente o papel do cloreto (Cl^-) e do íon H^+ ;
- Aprimorar as análises em solução com diferentes métodos ou solventes, especialmente para o PTBSeT;
- Por fim, melhorar a construção dos dispositivos emissores de luz, por exemplo, pela introdução de um filme plástico para a separação das camadas.

REFERÊNCIAS

- 1 MEDEIROS, E. et al. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. V. 7, p. 62 – 77, 2014.
- 2 FAEZ, R. et al. Polímeros Condutores. **Química Nova na Escola**, v. 11, 2000.
- 3 COSTA, R. D et al. Luminescent Ionic Transition-Metal Complexes for Light-Emitting Electrochemical Cells. **Angewandte Chemie**, v. 51, p. 8178-8211, 2012.
- 4 TOKSABAY, S. **Benzoselenadiazole, quinoxaline and thienothiophene based monomers; electrochemical and spectroelectrochemical properties**. 2014. 90 f. Dissertação (Mestre em Química) - Department of Chemistry, Middle East Technical University, Ankara, Turkey, 2014.
- 5 BALINT, R.; CASSIDY, N. J.; CARTMELL, S. H. Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 6, p. 2341-2353, 6// 2014. ISSN 1742-7061.
- 6 MEIER, S. B. et al. Light-emitting electrochemical cells: recent progress and future prospects. **Materials Today**, v. 17, n. 5, p. 217-223, 6// 2014.
- 7 WAIDE, P.; TANISHIM, S. **Light's Labour's Lost. Policies for Energy-efficient Lighting**. Paris, França: International Energy Agency (IEA): p. 561, 2006.
- 8 ALVES, M. R. D. A. **Estudo físico-químico e eletroquímico de polímeros e copolímeros derivados do tiofeno beta-substituído**. 2009. 145 f. Dissertação (Mestre em Química – Físico-Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- 9 HALL, N. Twenty-five years of conducting polymers. **Chemical Communications**, n. 1, p. 1-4, 2003. ISSN 1359-7345.
- 10 DAI, L. Conducting Polymers. In: (Ed.). **Intelligent Macromolecules for Smart Devices**. 1: Springer-Verlag London, v.1, 2004. cap. 2, p.41-80.

11 LI, Y. Conducting Polymers. In: (Ed.). **Organic Optoelectronic Materials**. 1: Springer International Publishing, v.1, 2015. cap. 2, p.23-50.

12 BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, n. 10, p. 309-315, 1985/10/01 1985. ISSN 0001-4842.

13 ZOPPI, R. A.; PAOLI, M. A. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. **Química Nova**, Campinas, SP, v. 16, p. 560-569, 1993.

14 BUNDGAARD, E. **Low band gap polymers for organic photovoltaics**. 2007. 222 f. Tese (Ph. D.) - The polymer department, Technical University of Denmark, Denmark, 2007.

15 GUO, X. et al. Synthesis and characterization of a new solution-processable star-shaped small molecule based on 5,6-bis(n-octyloxy)-2,1,3-benzoselenadiazole for organic solar cells. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 17, p. 5833-5839, 2013.

16 TANG, W. et al. 5,6-bis(tetradecyloxy)-2,1,3-benzoselenadiazole-based polymers for photovoltaic applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 6, p. 3678-3686, 2013.

17 SHIN, S. A. et al. Synthesis and characterization of 2,1,3-benzoselenadiazole-based conjugated polymers for organic photovoltaic cells. **Synthetic Metals**, v. 172, p. 54-62, 2013. ISSN 0379-6779.

18 LIU, W. et al. Synthesis and characterization of 5,6-bis(n-octyloxy)[2,1,3]selenadiazole-based polymers for photovoltaic applications. **Polymer Bulletin**, v. 73, n. 2, p. 385-398, 2016. ISSN 1436-2449.

19 ZHOU, E. et al. A Benzoselenadiazole-Based Low Band Gap Polymer: Synthesis and Photovoltaic Application. **Macromolecules**, v. 46, n. 3, p. 763-768, 2013. ISSN 0024-9297.

20 GUIMARD, N. K.; GOMEZ, N.; SCHMIDT, C. E. Conducting polymers in biomedical engineering. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 8-9, p. 876-921, 8// 2007. ISSN 0079-6700.

21 BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra, Portugal: Livraria Amedina, 1993.

22 BARD, A. J.; FALKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2. ed. EUA: John Wiley & Sons, 2001.

23 DAS, S. **Cyclic Voltammetry**. Urrjaa, 2013.

24 İÇLI, M. et al. A new soluble neutral state black electrochromic copolymer via a donor–acceptor approach. **Organic Electronics**, v. 11, n. 7, p. 1255-1260, 7// 2010. ISSN 1566-1199.

25 İÇLI, M. et al. Donor–Acceptor Polymer Electrochromes with Tunable Colors and Performance. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 13, p. 4034-4044, 2010. ISSN 0897-4756.

26 JUNG, I. H. et al. Synthesis and characterization of cyclopentadithiophene-based low bandgap copolymers containing electron-deficient benzoselenadiazole derivatives for photovoltaic devices. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 48, n. 6, p. 1423-1432, 2010. ISSN 1099-0518.

27 ATWANI, O. et al. A stable, low band gap electroactive polymer: Poly(4,7-dithien-2-yl-2,1,3-benzothiadiazole). **Synthetic Metals**, v. 158, n. 3–4, p. 83-89, 2// 2008. ISSN 0379-6779.

28 KITAMURA, C.; TANAKA, S.; YAMASHITA, Y. Design of Narrow-Bandgap Polymers. Syntheses and Properties of Monomers and Polymers Containing Aromatic-Donor and o-Quinoid-Acceptor Units. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 2, p. 570-578, 1996.

29 CIHANER, A.; ALGI, F. A Novel Neutral State Green Polymeric Electrochromic with Superior n- and p-Doping Processes: Closer to Red-Blue-Green (RGB) Display Realization. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 22, p. 3583-3589, 2008. ISSN 1616-3028.

30 DE LEEUW, D. M. et al. Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices. **Synthetic Metals**, v. 87, n. 1, p. 53-59, 1997. ISSN 0379-6779.

- 31 SANDSTRÖM, A. **Design and Fabrication of Light-Emitting Electrochemical Cells**. 2013. 77 f. Tese (Doutorado) - Department of Physics, Umeå University, Umeå, 2013.
- 32 PEI, Q. et al. Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells. **Science**, v. 269, n. 5227, p. 1086, 1995.
- 33 COSTA, R. D.; ORTÍ, E.; BOLINK H. J. Recent advances in light-emitting electrochemical cells. **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, p. 2115, 2011.
- 34 ENEVOLD, J. **Development of light-emitting electrochemical cells for novel applications**. 2010. 48 f. Dissertação (Mestre em Ciências). Umeå University, Umeå, 2010.
- 35 SANDSTRÖM, A. et al. Ambient fabrication of flexible and large-area organic light-emitting devices using slot-die coating. **Nature Communications**, v. 3, p. 1002, 2012.
- 36 FOSSATTI, D.; SILVA, W. J.; MELLO, R. M. Q. Electrochromism and conductivity of sulfonated polyaniline films in propylene carbonate. **Mediterranean Journal of Chemistry**, v. 1, p. 180-191, 2011.
- 37 HUANG, Fei et al. Synthesis and Optical and Electroluminescent Properties of Novel Conjugated Polyelectrolytes and Their Neutral Precursors Derived from Fluorene and Benzoselenadiazole. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 44, p. 2521–2532, 2006.
- 38 GUEVARA, E. A. C. **Fotodegradação de fenotiazinas e seus efeitos estruturais sobre a Na⁺,K⁺-ATPase: estudo através de fluorescência**. 2010. 153 f. Tese (Doutorado em Física) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- 39 LUZ, E. R. **Predição de propriedades de gasolinas usando espectroscopia FTIR e regressão por mínimos quadrados parciais**. 2003. 109 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, Rio de Janeiro, 2003.
- 40 SILVERSTAIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. New York. Ed: John Wiley e Sons, seventh edition, 2005.

41 SOUZA, Raquel M. ATR: avanço da espectroscopia de infravermelho na análise de materiais plásticos. Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens. Instituto de Tecnologia de Alimentos, V. 21, N°3, 2009.

42 VIEN, D. et al. **The Handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules**. Orlando, Florida: Academic Press, 1991.

43 DEDAVID, Berenice A.; GOMES, Carmem I., MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.