

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

GLEND A RIBEIRO DE BARROS SILVEIRA LACERDA

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS
POLIMÉRICOS PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS
FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS**

BELO HORIZONTE

2015

UFMG/ICE_x/DQ. 1102^a

D. 603^a

GLEND A RIBEIRO DE BARROS SILVEIRA LACERDA

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS
POLIMÉRICOS PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS
FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada ao
Departamento de Química do
Instituto de Ciências Exatas
da Universidade Federal de
Minas Gerais como requisito
parcial para a obtenção do
grau de Mestre em Química –
Físico-Química.

BELO HORIZONTE

2015

L131d Lacerda, Glenda Ribeiro de Barros Silveira
2015 Desenvolvimento de filmes finos poliméricos para
D aplicação em dispositivos fotovoltaicos orgânicos /
Glenda Ribeiro de Barros Silveira Lacerda. 2015.
[x], 95 f. : il.

Orientadora: Hállen Daniel Rezende Calado.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses 2. Filmes finos - Teses
3. Copolímeros - Teses 4. Eletroquímica orgânica -
Teses 5. Células fotoelétricas - Teses 6. Geração de
energia fotovoltaica - Teses I. Calado, Hállen Daniel
Rezende, Orientadora II. Título.

CDU 043



**"Desenvolvimento de Filmes Finos Poliméricos para Aplicação em Dispositivos
Fotovoltaicos Orgânicos"**

Glenda Ribeiro de Barros Silveira Lacerda

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Hállen Daniel Rezende Calado
Profa. Hállen Daniel Rezende Calado - Orientadora
UFMG

Tulio Matencio
Prof. Tulio Matencio
UFMG

Luciano Andrey Montoro
Prof. Luciano Andrey Montoro
UFMG

Belo Horizonte, 31 de julho de 2015.

À Deus pela vida e por iluminar e
proteger meu caminho.

Aos meus pais e irmãos pelo amor, exemplo,
apoio e incentivo.

Ao Talles, meu noivo, pelo amor,
compreensão e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida, proteção e pelas pessoas que Ele colocou em meu caminho e me ajudaram a chegar nesta conquista.

Aos meus pais, o meu amor e gratidão, por sempre acreditar e me apoiar em tudo na minha vida.

Aos meus irmãos, Huascar e Taciano, pela amizade, incentivo e carinho.

Ao Talles, sempre ao meu lado, pelo companheirismo e amor a mim dedicados.

À minha família, cunhadas, madrinhas, padrinho, Dona Miriam e Sr. João pelo carinho e torcida.

Às minhas amigas irmãs: Fê, Fernandinha, Gabi, Kaw, Lud, Marina e Thá, me sinto privilegiada por ter pessoas tão especiais em minha vida.

Às amigas do CEFET, Isabela, Amanda, Rosana, Grazi e Cris, por participarem deste momento, ajudando diretamente e torcendo por mim.

À professora Hállen por contribuir para meu amadurecimento pessoal e científico. Agradeço pela boa vontade e esclarecimentos durante o trabalho desenvolvido.

À professora Adriana Akemi Okuma pela atenção, disponibilidade e prestatividade.

Ao professor Claudinei Rezende Calado pela dedicação e boa vontade em contribuir com o trabalho.

Ao professor Marcos Roberto de Abreu Alves por ter sido tão atencioso durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Cláudio Luis Donnici pelas contribuições científicas e amizade.

Aos professores Túlio Matêncio e Vinícius Caliman pela atenção e disponibilidade em ajudar.

À professora Glaura Goulart e ao professor Rodrigo Lavall pela boa convivência e pela acolhida ao grupo de materiais poliméricos multicomponentes.

Aos amigos do 133 e 217, Luiza, Mayara, Marcus, Sandra, Ana Paula, Juliana, Medeiros, Paulo, Pollyanna, Giulia, Danylo, Jean, Humberto, Magno, Hélio, Meiriane, Neuma, Vinícius, Ingrid, João, Isabella, Ana Luiza, Sthéfany, Cíntia, Aline e Alessandra, meu agradecimento pela amizade, pelos momentos de alegria e por serem tão solícitos mostrando o verdadeiro sentido de um grupo.

Aos amigos que fiz no mestrado, Carlos, Arle, Cleidi, Damiana e Betânia, por dividirem tantos momentos comigo e tornarem meus dias mais alegres.

À todos do DQ/UFMG.

À CNPq pela bolsa de estudos concedida.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	v
ABREVIACÕES	vi
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
1.1. Polímeros conjugados.....	3
1.2. Síntese de politiofenos.....	10
1.2.1. Síntese química	10
1.2.2. Síntese eletroquímica.....	13
1.3. Células Fotovoltaicas Orgânicas (OPV).....	15
CAPÍTULO 2: PARTE EXPERIMENTAL.....	24
2.1. Equipamentos	24
2.2. Síntese dos monômeros	25
2.2.1. Síntese do 3-(4-bifenil)tiofeno.....	25
2.2.1.1. Síntese por Grignard.....	25
2.2.1.2. Reação por acoplamento cruzado Suzuki-Miyaura.....	26
2.2.2. Síntese do 3-(4-fluorfenil)tiofeno (FFT).....	28
2.3. Equipamentos utilizadas nas caracterizações	30
2.4. Estudos eletroquímicos.....	31
2.4.1. Determinação do potencial de oxidação dos monômeros.....	31
2.4.2. Síntese eletroquímica de polímeros	31
2.4.3. Síntese eletroquímica de copolímeros	32
2.4.4. Caracterização eletroquímica dos polímeros e copolímeros.....	32
2.5. Estudos espectroeletroquímico de polímeros e copolímeros.....	32
2.6. Estudos por cronoabsorimetria	33

2.7. Espectroscopia de fluorescência de polímeros e copolímeros.....	33
CAPÍTULO 3: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DOS MONÔMEROS.....	34
3.1. Caracterização do monômero 3-(4-bifenil)tiofeno (BFT).....	34
3.1.1. BFT - Síntese por Grignard	34
3.1.2. BFT - Síntese por acoplamento cruzado Suzuki-Miyaura.....	38
3.1.2.1. Rota 1 – Método convencional	39
3.1.2.2. Rota 2 – Método de química verde utilizando microondas	43
3.2. Caracterização do monômero 3-(4-fluorfenil)tiofeno (FFT).....	49
3.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho (IV-ATR)	50
3.2.2. Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (CG-MS).....	52
3.2.3. Ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹ H e ¹³ C	53
CAPÍTULO 4: CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	56
4.1. Eletropolimerização.....	56
4.2. Estudo de velocidade	58
4.3. Estudo de perda de carga sob ciclagem	62
CAPÍTULO 5: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DOS POLÍMEROS E COPOLÍMEROS	64
5.1. Espectroscopia na região do infravermelho (IV-ATR)	64
5.2. Termogravimetria (TG)	67
5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	69
5.4. Caracterização óptica por espectroscopia de fluorescência.....	71
5.4.1. Absorção e Emissão	72
5.4.2. Absorção e Excitação	73
CAPÍTULO 6: CARACTERIZAÇÃO ESPECTROELETROQUÍMICA	75
6.1. Espectros de absorção óptica na região do visível em função do nível de oxidação.....	75
6.2. Cronoabsorimetria	79
CONCLUSÃO.....	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de energia de um material semiconductor.....	4
Figura 2: Estrutura geral simplificada do comportamento dos materiais; (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes.	5
Figura 3: Estruturas do trans – poli(acetileno) (a) e (b) e do poli(tiofeno) (c) e (d).....	6
Figura 4: Sóliton no trans - poli(acetileno) (a) representação estrutural e (b) esquema dos níveis de energia.....	6
Figura 5: Representação estrutural de um polaron e um bipolaron no poli(tiofeno).....	7
Figura 6: Formação sub-níveis de energia em um polaron e de um bipolaron.	8
Figura 7: Esquema geral do processo de polimerização de monômeros heteroaromático. Adaptado: Giacomini, 2001.....	11
Figura 8: Esquema da polimerização de haletos de tiofeno via acoplamento de Grignard. Adaptado: Alves, 2009.	12
Figura 9: Esquema de funcionamento de uma célula solar. Adaptado: Casseiro, 2013.	18
Figura 10: Célula fotovoltaica de silício monocristalina.....	19
Figura 11: Célula solar de filme fino de silício amorfo.....	20
Figura 12: Células solares orgânicas.	20
Figura 13: Diagrama esquemático (a) dispositivo de heterojunção (b) heterojunção bulk. Adaptado: Casseiro, 2013.....	21
Figura 14: Irradiação solar e espectro de absorção do polímero P3HT em função do comprimento de onda. Adaptado: Deibel & Dyakonov, 2010.	22
Figura 15: Aplicações de OPVs em (a) Smart Forvision ¹ , (b) cobertura de automóvel da Webasto ² e (c) para integração em construções e para tetos de carro (HeliaFilm TM) ³ ...	23
Figura 16: Montagem do sistema reacional com a linha de vácuo.....	28
Figura 17: Reagente de Grignard.....	29
Figura 18: Esquema da síntese envolvida na obtenção do monômero 3-(4-fluorfenil)tiofeno (FFT).....	30
Figura 19: Curva cromatográfica para os reagentes (a) 4-bromobifenil e (b) 3-bromotiofeno. Solvente: clorofórmio.	34

Figura 20: Espectro de massa obtido para (a) 4-bromobifenil e (b) o equivalente ao encontrado experimentalmente para o reagente 3-bromotiofeno. Solvente: clorofórmio.	35
Figura 21: Curva cromatográfica para o 3-(4-bifenil)tiofeno (BFT) obtido pela rota 2 - Grignard. Solvente: clorofórmio.....	37
Figura 22: Espectro de massa obtido para o 3-(4-bifenil)tiofeno (BFT) obtido pela rota 2 - Grignard. Solvente: clorofórmio.	37
Figura 23: (a) Curva cromatográfica e (b) espectro de massas equivalente ao encontrado experimentalmente para o reagente ácido 3-tiofenoborônico. Solvente: metanol.....	39
Figura 24: Ciclo catalítico da reação de Suzuki-Miyaura. Adaptado: Correia, 2009.....	40
Figura 25: Produto obtido pela rota de Suzuki convencional.....	40
Figura 26: Curva cromatográfica para o 3-(4-bifenil)tiofeno (BFT) obtido pela rota 1 - Suzuki convencional. Solvente: clorofórmio.....	41
Figura 27: Espectro de massa para (a) o bifenil, (b) o 3,3'-bitiofeno, (c) o 4-bromobifenil, (d) o 3-(4-bifenil)tiofeno (BFT) e (e) o equivalente ao encontrado experimentalmente para o reagente ácido 3-tiofenoborônico (item 3.1.2). Solvente: clorofórmio.	43
Figura 28: Síntese de Suzuki por microondas (a) reagentes) e (b) produto.	44
Figura 29: Curva cromatográfica para o 3-(4-bifenil)tiofeno (BFT) via Suzuki por microondas. Solvente: clorofórmio.	45
Figura 30: Espectro de massa obtido para (a) o bifenil, (b) o 3,3'-bitiofeno, (c) o PEG, (d) o 4-bromobifenil, (e) e (f) o PEG, (g) o 3-(4-bifenil)tiofeno (BFT), (h) e (i) o PEG, via Suzuki por microondas. Solvente: clorofórmio.	48
Figura 31: Produto obtido da síntese antes (a) e depois (b) da recristalização.....	50
Figura 32: Espectro de infravermelho do monômero sintetizado, 3-(4-fluorfenil)tiofeno (FFT).....	51
Figura 33: Curva cromatográfica para o 3-(4-fluorfenil)tiofeno (FFT). Solvente: clorofórmio.	52
Figura 34: Espectro de massa obtido para o 3-(4-fluorfenil)tiofeno (FFT). Solvente: clorofórmio.	53
Figura 35: Espectro de RMN 1H do 3-(4-fluorfenil)tiofeno (FFT). δ_{ref} TMS, CDCl_3 ...	54
Figura 36: Espectro RMN 13C do 3-(4-fluorfenil)tiofeno (FFT). δ_{ref} TMS, CDCl_3	55

Figura 37: Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (a) e perda de carga em função do número de ciclos (b) para PFFT. Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag ⁺ . Eletrólito: NaClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ / ACN. Temperatura ambiente.....	57
Figura 38: Cronoamperograma dos polímeros e copolímeros sintetizados. Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag ⁺ . Eletrólito: NaClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ / ACN para PEDOT, P3FT e P(EDOT-co-3FT) e Bu ₄ NBF ₄ 0,1 mol L ⁻¹ /ACN para PFFT e P(EDOT-co-FFT). Temperatura ambiente.	58
Figura 39: Voltamogramas cíclicos do (a) PEDOT, (b) P3FT, (c) PFFT, (d) P(3FT-co-EDOT) e (e) P(FFT-co-EDOT). Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag ⁺ . Eletrólito: NaClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ / ACN para PEDOT, P3FT e P(EDOT-co-3FT) e Bu ₄ NBF ₄ 0,1 mol L ⁻¹ /ACN para PFFT e P(EDOT-co-FFT). Temperatura ambiente.	60
Figura 40: Variação do potencial de pico anódico (E _{pa}) em função da velocidade de varredura dos polímeros e copolímeros estudados. Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag ⁺ . Eletrólito: NaClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ / ACN para PEDOT, P3FT e P(EDOT-co-3FT) e Bu ₄ NBF ₄ 0,1 mol L ⁻¹ /ACN para PFFT e P(EDOT-co-FFT).	61
Figura 41: Variação da corrente de pico anódico (i _{pa}) em função da velocidade de varredura dos polímeros e copolímeros estudados. Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag ⁺ . Eletrólito: NaClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ / ACN para PEDOT, P3FT e P(EDOT-co-3FT) e Bu ₄ NBF ₄ 0,1 mol L ⁻¹ /ACN para PFFT e P(EDOT-co-FFT).	62
Figura 42: Evolução da carga em função do número de ciclos para (a) PEDOT, (b) P3FT, (c) PFFT, (d) P(EDOT-co-3FT) e (e) P(EDOT-co-FFT). Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag ⁺ . Eletrólito: NaClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ / ACN para (a), (b) e (d) e Bu ₄ NBF ₄ 0,1 mol L ⁻¹ /ACN para (c) e (e).....	63
Figura 43: Espectros na região do infravermelho do (a) PEDOT, P3FT e o P(EDOT-co-3FT) e (b) PEDOT, PFFT e o P(EDOT-co-FFT).	65
Figura 44: Curvas de TG e DTG dos polímeros (a) PEDOT, (b) P3FT e (c) PFFT e dos copolímeros (d) P(EDOT-co-3FT) e (e) P(EDOT-co-FFT).	68
Figura 45: Filmes depositados sob ITO posicionados no porta-amostra (a) e equipamento utilizado para as análises de MEV (b).	69
Figura 46: Imagens de MEV dos polímeros e copolímeros estudados.....	70
Figura 47: Espectros de absorção e emissão obtidos por espectroscopia de fluorescência para (a) P3FT e (b) PFFT.	72
Figura 48: Espectros de excitação e absorção obtidos por espectroscopia de fluorescência para (a) P3FT e (b) PFFT.	74

Figura 49: Análises espectroeletroquímicas para o (a) PEDOT, (b) P3FT, (c) PFFT, (d) P(EDOT-co-3FT) e (e) P(EDOT-co-FFT), com a variação das cores com o potencial aplicado e evolução da absorção em função do potencial aplicado para os máximos de absorção dos estado redox.....	77
Figura 50: Filme do PFFT após estudos espectroeletroquímicos.....	78
Figura 51: Estudo de tempo resposta para (a) PEDOT, (b) P3FT, (c) PFFT, (d) P(EDOT-co-3FT) e (e) P(EDOT-co-FFT), sendo (-----, linha pontilhada) estudo óptico e (_____, linha cheia) cronoamperograma.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades eletrocromicas de tiofeno e derivados.	9
Tabela 2: Identificação dos fragmentos obtidos na curva cromatográfica para a obtenção do 3-(4-bifenil)tiofeno (BFT) via Suzuki por microondas.	45
Tabela 3: Principais bandas do espectro de IV-FTIR do FFT.	51
Tabela 4: Resumo dos dados voltamétricos obtidos a 20 mV s^{-1}	61
Tabela 5: Principais atribuições dos espectros de IV para os polímeros e copolímeros estudados.	66
Tabela 6: Dados retirados das curvas de TG dos polímeros e copolímeros.	69
Tabela 7: Largura das bandas de absorção e emissão para P3FT e PFFT.	72
Tabela 8: Comprimentos de onda e energias associados ao máximo de absorção, ao 'on set' da transição e ao ponto de inversão condicionado ao potencial de redução.	78
Tabela 9: Tempo de resposta para os polímeros e copolímeros em estudo.	80

ABREVIACOES

ACN	acetonitrila
BC	banda de condução
BFT	3-(4-bifenil)tiofeno
Bu ₄ NBF ₄	tetrafluoroborato de tetrabutilamnio
BV	banda de valência
CA	cronoamperometria
CCD	cromatografia em camada delgada
CdTe	telureto de cádmio
CG-MS	cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa
CHCl ₃	clorofórmio
CIGS	disseleneto de cobre-ndio-gálio
Ec	contra eletrodo
EDOT	3,4-etilenodixitiofeno
E _g	energia do <i>gap</i>
E _{pa}	potencial de pico anódico
E _{pc}	potencial de pico catódico
Et	eletrodo de trabalho
Er	eletrodo de referência
FeCl ₃	cloreto férrico
FFT	3-(4-fluorfenil)tiofeno
FTO	xido de estanho dopado com flúor
HOMO	highest occupied molecular orbital
I _{pa}	corrente de pico anódico
I _{pc}	corrente de pico catódico
ITO	xido de estanho dopado com ndio

IV	espectroscopia na região do infravermelho
LE	lacuna de energia
LED	light emitting diode
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MgSO ₄	sulfato de magnésio
NaCl	cloreto de sódio
NaClO ₄	perclorato de sódio
Na ₂ CO ₃	carbonato de sódio
Na ₂ SO ₄	sulfato de sódio
NH ₄ Cl	cloreto de amônio
Ni	níquel
NiCl ₂ (dppp)	[1,3-Bis(diphenylphosphino)-[propane]dichloronickel(II)]
OPV	células fotovoltaicas orgânicas
PC	polímeros conjugados
PCE _x	polímeros conjugados extrínsecos
PCIn	polímeros conjugados intrínsecos
Pd(OAc)	acetato de paládio
PEDOT	poli(3,4-etilenodioxítiofeno)
P(EDOT-co-FFT)	poli(3,4-etilenodioxítiofeno-co-3-(4-fluorfenil)tiofeno)
P(EDOT-co-3FT)	poli(3,4-etilenodioxítiofeno-co-3-feniltiofeno)
PEG 400	polietileno glycol 400
PFFT	poli(3-(4-fluorfenil)tiofeno)
PHT	poli(3-hexiltiofeno)
PPV	poli(<i>p</i> - fenileno vinileno)
PT	poli(tiofenos)
Pt	platina

P3FT	poli(3-feniltiofeno)
RMN	ressonância magnética nuclear
TG	termogravimentria
THF	tetrahidrofurano
TO	óxido de estanho
trans-PA	<i>trans</i> – poli(acetileno)
TW	terawatts
UV-Vis	ultravioleta-visível
VC	voltametria cíclica
3FT	3-feniltiofeno

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo de polímeros e copolímeros conjugados derivados do tiofeno com propriedades promissoras para aplicação em células fotovoltaicas orgânicas (OPV).

Inicialmente realizou-se a síntese do monômero 3-(4-fluorfenil)tiofeno (FFT), bem como sua caracterização empregando técnicas como espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (RMN de ^1H) e de carbono 13 (RMN de ^{13}C) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-MS) comprovando assim a obtenção da estrutura pretendida.

Em uma etapa seguinte, partindo-se do FFT sintetizado e de monômeros comerciais e empregando-se a cronoamperometria, obteve-se os polímeros: o poli(3-(4-fluorfenil)tiofeno) (PFFT), poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT) e o poli(3-feniltiofeno) (P3FT) e também os copolímeros poli(3,4-etilenodioxítiofeno-co-3-feniltiofeno) (P(EDOT-co-3FT)) e poli(3,4-etilenodioxítiofeno-co-3-4-fluorfeniltiofeno) (P(EDOT-co-FFT)). Os polímeros e copolímeros foram caracterizados com sucesso utilizando técnicas de IV, absorção na região do UV-vis e fluorescência, termogravimetria (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Observou-se que a inserção do monômero EDOT para a formação dos copolímeros contribui para a estabilização das cargas, sendo o P(EDOT-co-3FT) o material mais estável eletroquimicamente e com menor perda de carga sob ciclagem eletroquímica.

Todas as amostras tiveram seu comportamento espectroeletróquímico estudado e observou-se que os copolímeros apresentaram potencial para aplicação em OPVs. A variação de cor entre o estado reduzido e oxidado também foi observada, sendo que o PEDOT variou do azul para azul escuro, o P3FT do cinza para vermelho e PFFT do cinza para vermelho. Já os copolímeros P(EDOT-co-3FT) variaram do azul para roxo e o P(EDOT-co-FFT) do azul escuro para o roxo escuro. A cronoabsorimetria permitiu determinar parâmetros importantes para aplicação em dispositivos eletrocromáticos como eficiência eletrocromática (η), contraste óptico ($\Delta\%T$) e tempo de resposta (τ).

Palavras chave: politiofenos, copolímero, eletroquímica, espectroeletróquímica, OPV.

ABSTRACT

This work presents the study of conjugated polymers and copolymers derivative from thiophenes, with promising properties to organic photovoltaic cells application (OPV).

Initially, was realized the synthesis of the monomer 3-(4- fluorophenyl)thiophene (FFT), as well its characterization employing techniques as spectroscopy in infrared range(IV), resonance spectroscopy nuclear of protons (RMN of ^1H) and carbon 13 (RMN of ^{13}C), and gas chromatography coupled to mass spectroscopy (CG-MS) proving that the intended structure was obtained.

In the next step, taking the synthesized FFT along commercial monomers and employing the chronoamperometry, the following polymers was obtained: the poly(3-(4-fluorophenyl)thiophene) (PFFT), poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and poly(3-phenylthiophene) (P3FT). Using the same process, two copolymers was obtained as well: the poly(3,4-ethylenedioxythiophene-co-3-phenylthiophene) (P(EDOT-co-3FT)) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene-co-3-(4-fluorophenyl)thiophene) (P(EDOT-co-FFT)). The polymers and copolymers were successfully characterized using techniques of IV, absorption in the UV-vis region and fluorescence, thermogravimetry (TG), and scanning electron microscopy (SEM). It was observed that the monomer EDOT insertion to copolymer formation contribute for the charges stabilization, being the P(EDOT-co-3FT) the most electrochemical stable material and with lowest charge loss under electrochemical cycling.

All the samples had their spectroelectrochemical studied and it was observed that the copolymers showed great potential application in OPVs. The color variation between the reduced and oxidized state was also observed, being that the PEDOT had changed from blue to dark blue, the P3FT from gray to red, and the PFFT from gray and red too. As for the copolymer P(EDOT-co-3FT) changed from blue to purple and the P(EDOT-co-FFT) from dark blue to dark purple. The chrono absorptiometry allowed determinate important parameters for application in electrochromic devices, like electrochromic efficiency (η), optical contrast ($\Delta\%T$) and response time (τ).

Keywords: polythiophenes, copolymer, electrochemistry, spectroelectrochemical, OPV.

INTRODUÇÃO

No ano de 2008 a demanda mundial de energia era da ordem de 13 terawatts (TW) de potência e estima-se que será de 30 TW em 2050. Este aumento será devido principalmente ao crescimento econômico de países em desenvolvimento, pelo aumento populacional e pela facilidade de acesso a equipamentos elétricos e eletrônicos (Kelman, 2008).

No século passado, as principais tecnologias para geração de energia elétrica no mundo eram exclusivamente à base de carvão, gás e óleo. Estas fontes são grandes poluidoras e causam danos ambientais pela emissão de dióxido de carbono (CO₂), sendo consideradas obtidas de fontes não renováveis. Uma outra opção na geração de energia elétrica são as usinas hidrelétricas, porém estas causam grandes alagamentos e modificações no ecossistema nas regiões ocupadas pelas represas (Silva, 2012).

Dentre as fontes de energia elétrica obtidas por meio de fontes renováveis, a energia solar deve ser considerada como fonte promissora, pois a Terra recebe diariamente uma grande quantidade de energia do Sol na forma de ondas eletromagnéticas, 1 hora de irradiação solar sobre a superfície do planeta Terra pode suprir a demanda mundial por energia elétrica durante um ano (Tang *et al.*, 2010). A conversão da energia solar em energia elétrica ocorre em células solares, ou dispositivos fotovoltaicos (Bazmi & Zahedi, 2011).

Neste contexto, a busca de novos materiais e tecnologias para o aproveitamento da energia solar é de grande relevância.

Para um material ser utilizado como camada fotossensível em um dispositivo fotovoltaico ele deve possuir alto coeficiente de absorção de luz em relação ao espectro de emissão solar.

Desta forma, os polímeros conjugados (PC) são materiais promissores a serem empregados em dispositivos fotovoltaicos, pois associam propriedades dos polímeros convencionais tais como estabilidade ambiental e propriedades mecânicas atrativas (flexibilidade, formação de filmes, etc.) a interessantes propriedades ópticas e elétricas. Assim, os PC são uma opção para redução do custo de produção e utilização como camada ativa em instalação de células solares denominadas células fotovoltaicas orgânicas – OPV (organic photovoltaic).

As OPVs são dispositivos que possuem uma ou mais camadas fotossensíveis compostas por material orgânico (filme polimérico) entre dois eletrodos com diferentes funções trabalho (Tang et al., 2010). A camada ativa (PC) dos OPVs apresentam flexibilidade mecânica, e caso esta camada seja depositada sob um substrato flexível, um eletrodo de PET (poly(ethylene terephthalate)) com ITO (óxido de estanho dopado com índio), existe a possibilidade de incorporação a materiais preexistentes, como: telhados, janelas e fachadas.

Este trabalho consistiu na síntese, caracterização e preparação eletroquímica de filmes finos poliméricos derivados do tiofeno com potencial para aplicação em dispositivos do tipo OPV.

Os objetivos propostos para este trabalho são:

- Síntese química e caracterização físico-química de 3-(4-fluorfenil)tiofeno (FFT);
- Síntese eletroquímica e caracterização físico-química dos polímeros poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT), poli(3-feniltiofeno) (P3FT) e poli(3-(4-fluorfenil)tiofeno) (PFFT) e dos copolímeros poli(3,4-etilenodioxítiofeno-co-3-feniltiofeno) (P(EDOT-co-3FT)) e poli(3,4-etilenodioxítiofeno-co-3-(4-fluorfenil)tiofeno) (P(EDOT-co-FFT));
- Utilização simultânea das técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia na região do ultravioleta (UV-vis); cronoamperometria e espectroscopia no ultravioleta para caracterizar espectroelectroquimicamente “*in situ*” os copolímeros conjugados da família do tiofeno e avaliar o potencial de aplicação em dispositivos OPV.

CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Polímeros conjugados

Polímeros são macromoléculas formadas por unidades repetitivas denominadas monômeros ligadas através de ligações covalentes. O termo polímero foi criado por J. Berzelius em 1832, em contraposição a isômeros, e só veio a ser conhecido como é atualmente em 1922 por Hermann Staudinger, que desenvolveu as características moleculares das substâncias poliméricas (Prêmio Nobel de Química em 1953) (Hage Junior, 1998).

O desenvolvimento científico, tecnológico e cultural da humanidade está relacionado a utilização de materiais poliméricos (Pitt *et al.*, 2011). Os humanos sempre conviveram com materiais poliméricos, uma vez que as proteínas, o DNA, madeira, borracha, couro, dentre outros, são considerados polímeros naturais (Wan *et al.*, 2001; Corrêa, 2009).

O primeiro polímero a ser sintetizado em laboratório foi um poli(fenol), a (baquelite), produzido por Leo Baekeland, no ano de 1912, obtido por meio da reação entre fenol e formaldeído (Canevarolo Jr., 2006).

Materiais poliméricos apresentam propriedades mecânicas interessantes, como flexibilidade, elasticidade, formação de filmes, etc., além de poderem ser processados com relativa facilidade e podendo ser utilizados também como isolantes. Até os anos 70 polímeros era sinônimo de materiais isolante, foi nesta época que surgiram os primeiros trabalhos investigando a possibilidade de se obter polímeros que conciliasse esta característica as propriedades elétrica e ópticas surgindo uma nova classe denominada de polímeros conjugados (PC). Os PC intrínsecos apresentam em sua cadeia ligações duplas conjugadas alternadas (Hümmelgen *et al.*, 1998; Rocha Filho, 2000).

O primeiro polímero orgânico sintetizado foi o poli(acetileno), obtido em 1958 por pesquisadores do Instituto de Tecnologia de Tóquio. Porém, as propriedades elétricas só foram exploradas em 1977, com a colaboração de um grupo de pesquisadores da Universidade da Pensilvânia. Descobriu-se que filmes de poli(acetileno) tornavam-se condutores elétricos quando dopados com iodo. O poli(acetileno) teve sua condutividade alterada de valores inferiores a $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ para valores superiores a 500 S cm^{-1} . Já na década de 80, pesquisadores na Alemanha, conseguiram melhorar a condutividade do poli(acetileno) utilizando um novo catalisador em sua síntese e uma nova orientação por estiramento, chegando a valores próximos de 10^5 S cm^{-1} (Naarmann & Theophilou, 1987; Faez *et al.*, 2000a; Calado, 2004). Os pesquisadores Hideki

Shirakawa, Alan G. MacDiarmid e Alan J. Heeger, responsáveis pela descoberta do primeiro polímero conjugado intrinsecamente semiconductor, receberam o Prêmio Nobel de Química no ano 2000.

Após a descoberta dos PC, em 1977, o interesse nesta área aumentou fazendo com que pesquisadores em Cambridge observassem em 1990 a eletroluminescência do poli(*p* - fenileno vinileno) (PPV) (Burroughes *et al.*, 1990; Arias *et al.*, 2002).

Nos polímeros conjugados o processo de dopagem é via mecanismo de transferência de carga, no qual um elétron pode ser transferido do polímero para o dopante (oxidação) na dopagem do tipo-p, ou do dopante para o polímero (redução) na dopagem do tipo-n.

Os polímeros conjugados extrínsecos (PCEx) são compósitos em que partículas condutoras são adicionadas de 5 a 50 % em massa ao polímero. Com isso surgem os defeitos carregados e localizados aumentando a condutividade do polímero (Calado, 2004; Lomba, 2007).

Os polímeros conjugados intrínsecos possuem além dos orbitais σ (ligante) e σ^* (antiligante), os orbitais π (ligante) e π^* (antiligante). Os orbitais π (ligante) e π^* (antiligante) dão origem a bandas de valência (BV) e banda de condução (BC), respectivamente. O limite destas bandas é chamado HOMO (highest occupied molecular orbital), para BV, e LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), para BC (Figura 1).

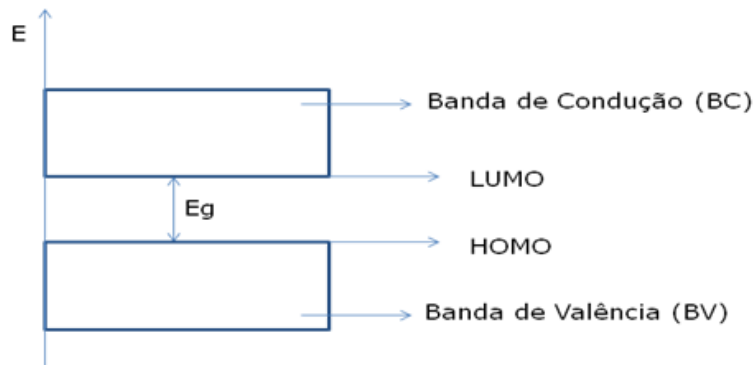


Figura 1: Diagrama de energia de um material semiconductor.

O orbital HOMO possui todos os estados eletrônicos ocupados e o LUMO possui todos os estados eletrônicos desocupados. Os polímeros conjugados são semicondutores orgânicos com *gap* de no máximo de 3,0 eV (Pereira, 2008). Para que o elétron seja promovido da BV para a BC é necessária uma energia maior do que a energia do *gap* (E_g).

Nos polímeros conjugados, na maioria das vezes, quando o elétron retorna da BC para a BV há a emissão de fótons de energia no comprimento da luz visível, sendo que esta é a propriedade que gera o grande interesse desses materiais para aplicações optoeletrônica (Hümmelgen *et al.*, 1998). A extensão do sistema conjugado π é muito importante para se determinar a condução do polímero, pois quanto maior a conjugação maior será a sua condutividade.

O comportamento eletrônico dos materiais está esquematizado na Figura 2, sendo que em:

- (a) Condutor, quando a BV está semi preenchida, possibilitando a movimentação dos elétrons, livremente, entre os estados energéticos dentro da banda.
- (b) Semicondutores, quando a separação permite que os elétrons sejam excitados da BV para a BC.
- (c) Isolantes, quando a separação (E_g) entre as bandas é muito grande fazendo com que os elétrons fiquem confinados na BV.

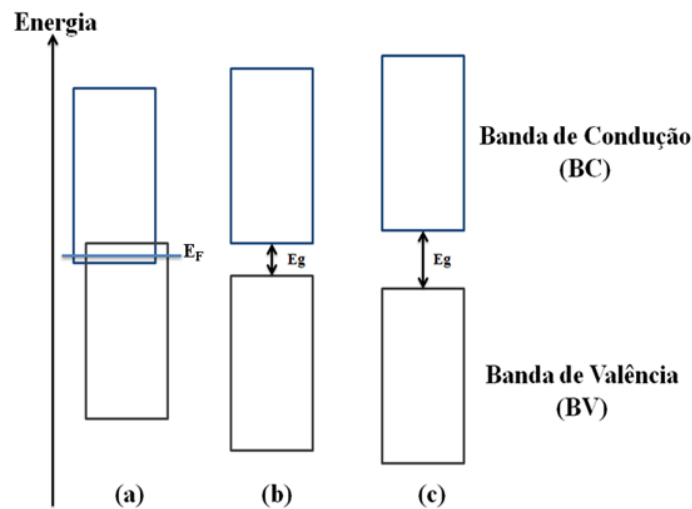


Figura 2: Estrutura geral simplificada do comportamento dos materiais; (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes.

Os PC podem se apresentar com dois tipos de estado fundamental: um com configuração eletrônica degenerada, ou seja, possuem a mesma energia como no caso o *trans* – poli(acetileno) (*trans*-PA), Figura 3 (a,b), e outro com configuração eletrônica não degenerada, que possuem energias diferentes como o poli(tiofeno) (PT), Figura 3 (c, d) (Faleiros, 2007).

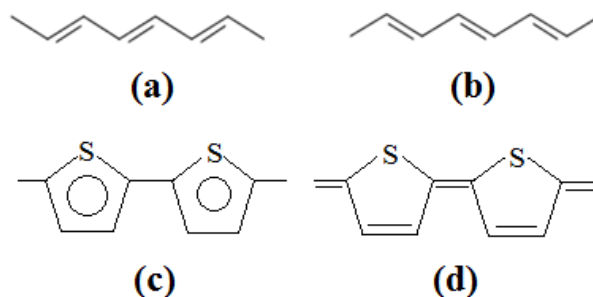


Figura 3: Estruturas do trans – poli(acetileno) (a) e (b) e do poli(tiofeno) (c) e (d).

O trans-PA, que possui estado fundamental degenerado, pode apresentar defeitos conhecidos como sóliton (Figura 4a). O defeito proporciona a existência de um elétron desemparelhado ($\text{spin} = \frac{1}{2}$) em uma cadeia neutra (carga nula). Através de processos de oxidação ou redução, adiciona-se ou remove-se elétrons à cadeia, criando outros possíveis níveis de energia em um estado sóliton, conhecido como sólitons carregados. O sóliton pode ser carregado positivamente (com carga unitária positiva e sem spin) ou carregado negativamente (com carga unitária negativa e spin total zero), como mostrado na Figura 4(b). Observa-se que a condução de elétrons se deve a bandas totalmente preenchidas no estado fundamental, ou seja, aos sólitons carregados com $\text{spin} = 0$, e não ao sóliton neutro. O modelo baseado em sólitons explica somente a condução em polímeros onde o estado fundamental é degenerado (Faleiros, 2007; Lomba, 2007).

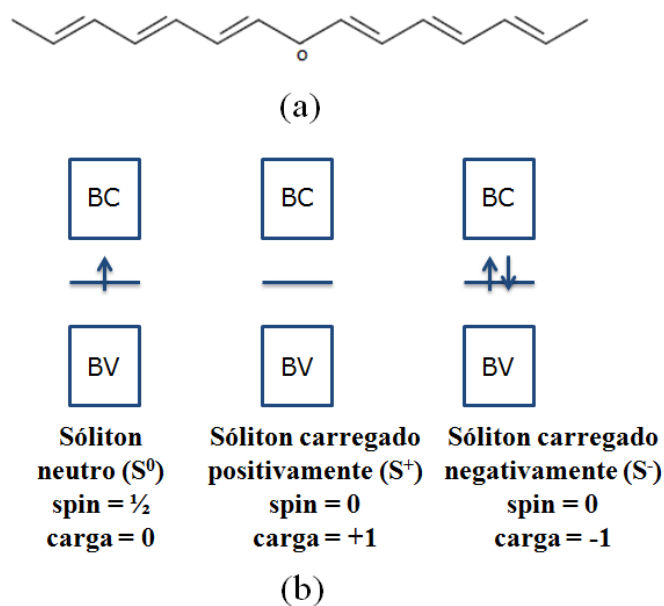


Figura 4: Sóliton no trans - poli(acetileno) (a) representação estrutural e (b) esquema dos níveis de energia.

Para polímeros não degenerados, como por exemplo os politiofenos (PT), objeto deste estudo, as regiões separadas pelo defeito não possuem a mesma energia aparecendo, assim, um outro defeito chamado polaron. O polaron ocorre quando se retira ou adiciona um elétron em uma cadeia polimérica, gerando um íon radical de carga unitária com spin $\frac{1}{2}$. O polaron surge para estabilizar o outro lado da cadeia criando estados de energia simétricos (ligante e antiligante) localizados na lacuna energética (LE ou *gap*). Quando outro elétron é retirado do estado polaron forma-se um bipolaron, que é um íon radical com carga $2+$ e spin 0 (CALADO, 2004; FALEIRO, 2007). Outra maneira para a retirada do segundo elétron é removendo da cadeia polimérica formando assim outro estado polaron (ou dois polarons), que não é favorecido em relação ao bipolaron devido as repulsões eletrostáticas entre as cargas positivas (Bredas & Street, 1985; Faez et al., 2000a; Faleiros, 2007). Na Figura 5 pode-se observar a representação estrutural de um polaron e um bipolaron.

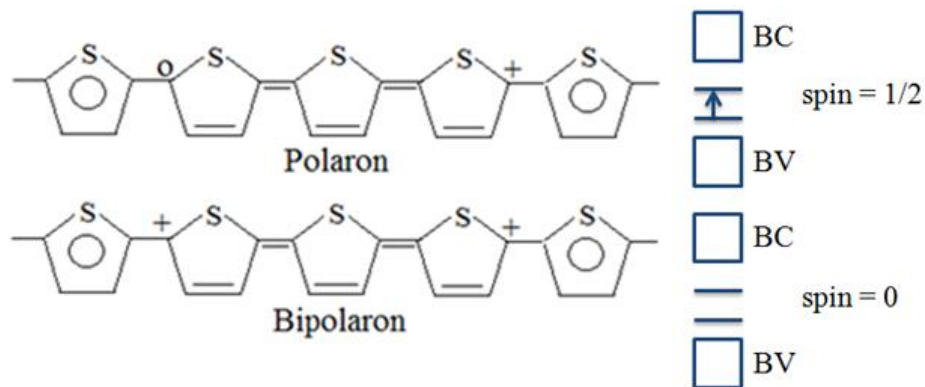


Figura 5: Representação estrutural de um polaron e um bipolaron no poli(tiofeno).

A Figura 6 ilustra a formação de sub-bandas energéticas no interior da LE oriundas dos estados polaron e bipolaron. Essas sub-bandas são formadas à medida que se retira elétrons da estrutura, assim, para cada carga adicionada (dopagem) ocorre a diminuição do *gap* (Bredas & Street, 1985).

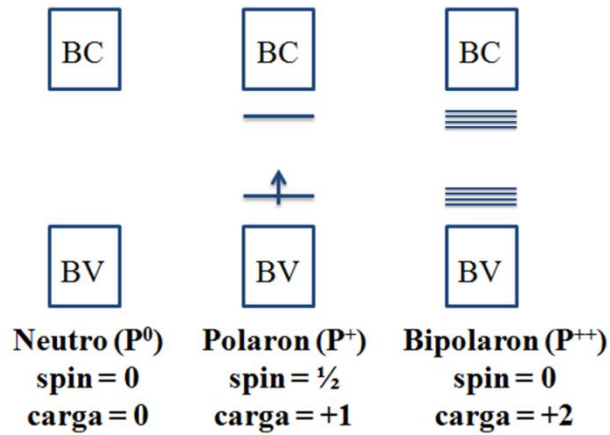


Figura 6: Formação sub-níveis de energia em um polaron e de um bipolaron.

Os polímeros conjugados podem ser aplicados em dispositivos luminescentes, eletroluminescentes, capacitores, células fotovoltaicas, lasers, memórias, sensores e biosensores (Ameri *et al.*, 2009; Chang *et al.*, 2009; Paula, 2009; Postacchini, 2009; Faceto, 2012; Li *et al.*, 2012; Oliveira, 2013; Niklas *et al.*, 2013). A aplicação em baterias recarregáveis, em blindagem eletromagnética, inibidores de corrosão, cartões inteligentes, materiais antiestáticos, músculos artificiais, janelas inteligentes, LEDs, dentre muitas outras, já são conhecidas e fazem parte do cotidiano das pessoas (Roth & Graupner, 1993; Santos, 2003; Paula, 2009; Klider, 2010; Faceto, 2012; Silva, 2012; Oliveira, 2013; Shaik *et al.*, 2013). Os LEDs, por exemplo, possuem muitas vantagens frente às lâmpadas incandescentes ou fluorescentes, tais como alta eficiência na conversão de energia, durabilidade e menor tamanho (Zhang *et al.*, 2013). O diferencial dos PC está na possibilidade de fabricação de visores de telas mais finos do que os monitores de cristais líquidos ou tela de plasma, além da possibilidade de flexibilidade e da melhor resolução devido a emissão ou combinação de cores. Outra aplicação dos PC é o seu uso em displays eletrocromicos. Isso é possível devido as diferenças cromáticas apresentadas, em seus diferentes níveis de oxidação, após a aplicação de um potencial externo, o que também reflete em mudança nas propriedades ópticas após inserir ou extrair carga (Snauwaert, *et al.*, 1986; Faez *et al.*, 2000; Granqvist, 2005). O desafio atual é controlar as propriedades em nível molecular, estas propriedades podem ser moduladas pela rota sintética empregada na obtenção dos polímeros, utilizando muitas vezes para isto o conhecimento de nanociência e nanotecnologia.

Dentre os polímeros conjugados os poli(tiofenos) (PT) se destacam devido sua alta condutividade elétrica no estado neutro ou dopado, facilidade de síntese, alta estabilidade (estável no ar e na umidade tanto química quanto eletroquimicamente),

versatilidade estrutural e boa mobilidade de cargas. A possibilidade de oxidar reversivelmente o PT faz com que estes materiais tenham alta eletroatividade (Ribeiro, 2003; Lomba, 2007; Corrêa, 2009). Porém, o monômero é insolúvel em meio aquoso, o que dificulta sua eletropolimerização em tal meio. Alguns estudos mostraram que a polimerização em solução ácida (em torno de 5 mol L^{-1}) aumenta a solubilidade do tiofeno reduzindo seu potencial de oxidação, formando filmes homogêneos e com propriedades semelhantes as películas formadas em meios orgânicos (Bazzaoui *et al.*, 1994). Deve-se destacar que as propriedades físicas dos PT são dependentes da pureza e da sua homogeneidade estrutural (Kaniowski *et al.*, 1998).

Estudos com os tiofenos e seus derivados têm sido realizados para aplicações biológicas, como atividade antibiótica, herbicida, além de atuar contra nematóides, microorganismos, algas, larvas e ovos de insetos, entre outros (Beny *et al.*, 1982; Kagan & Arora, 1983), e tecnológicas, por apresentarem grande potencial optoeletrônico, eletrocromico e de armazenamento de energia. Em 1986 ocorreu a primeira síntese eletroquímica de um poli(alquiltiofeno) com a possibilidade de produção a nível industrial e aplicação em dispositivos eletrocromicos (Sato *et al.*, 1986) A Tabela 1 cita alguns desses casos.

Tabela 1: Propriedades eletrocromicas de tiofeno e derivados.

Monômero	Anion	Polímero $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ e cor	
		Oxidado	Reduzido
Tiofeno	BF_4^- ClO_4^- CF_3SO_3^-	730, azul	470, vermelho
3-metiltiofeno	BF_4^- ClO_4^- CF_3SO_3^-	750, azul escuro	480, vermelho
3,4-dimetiltiofeno	ClO_4^- CF_3SO_3^-	750, azul escuro	620, azul claro
2,2'-bitiofeno	CF_3SO_3^-	680, azul acinzentado	460, vermelho alaranjado

Adaptado: Garnier *et al.*, 1983.

Outros derivados do tiofeno como os 3-(4-X-fenil)tiofeno, onde X = -CMe₃, -Me, OMe, -H, -F, -Cl, dentre outros, também são estudados para aplicação como dispositivos eletrocromicos e capacitivos devido a presença de grupos eletroretiradores no anel fenílico, estes grupos ajudam na estabilização do estado n-dopado (Rudge *et al.*, 1994; Ferraris *et al.*, 1998a; Ferraris *et al.*, 1998b; Ribeiro, 2003).

Dentre os PC muitos estão sendo estudados para aplicação em OPV e dentre eles estão os PT como os benzo[1,2-b:4,5-b']-ditiofenos (Cheng *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2013), 3-hexiltiofeno (Arranz-Andrés & Blau, 2008; Chang *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2010a; Gupta *et al.*, 2011; Chen & Hsu, 2013), além da aplicação de copolímeros de tiofenos como bifênil com 3-metiltiofeno (Triantou *et al.*, 2013), thieno[3,2-b]thiophene-diketopyrrolopyrrole com tiofeno (Bronstein *et al.*, 2011), thieno[3,4-b]-thiophene com benzoditiofeno (He *et al.*, 2012; Chang & Leu, 2013), dentre outros.

1.2. Síntese de politiofenos

Modificações na estrutura dos monômeros do tiofeno podem ocorrer através de uma variedade de reações de substituições no anel tiofênico. A origem do substituinte e sua distribuição espacial afeta a conformação e a organização da cadeia do polímero. Tais substituições ocorrem preferencialmente na posição 3 e 4 (ou β e β'), do anel. O objetivo dessa substituição é ter maior controle das propriedades eletrônicas, eletroquímicas, melhor solubilidade e maior processabilidade dos filmes poliméricos. A introdução de substituintes eletrodoadores, por exemplo, aumenta a condutividade elétrica (Ribeiro, 2003; Calado, 2004).

1.2.1. Síntese química

Os monômeros de tiofeno se ligam preferencialmente pelo carbono em posição 2 e 5, acoplamento $\alpha - \alpha'$, para formar o PT. Esta ligação preferencial é devida à maior conjugação e menor impedimento estérico se comparado ao acoplamento nas posições 3 e 4 (β e β') (Giacomini, 2001). Esse tipo de acoplamento torna as estruturas poliméricas mais regulares, com melhores propriedades mecânicas e maior condutividade (Ribeiro, 2003).

O método de polimerização mais simples por via química é através da oxidação do monômero na presença de haletos metálicos, ácidos de Lewis, como o cloreto férrico (FeCl_3), na proporção de 1:4 (monômero: FeCl_3), a temperatura ambiente e atmosfera inerte (Niemi *et al.*, 1992; Andersson *et al.*, 1994; Bizzarri *et al.*, 1995; Lomba, 2007). O mecanismo proposto por Andersson e colaboradores (1994) inicia-se com uma espécie de cátion radical de tiofeno e a propagação prossegue através de um carbocátion. A cadeia polimérica se estende, estando totalmente oxidada pelo FeCl_3 . Assim, forma-se bipolarons no polímero carregado positivamente. O polímero atua

como um eletrófilo e reage com o monômero por uma reação de substituição eletrofílica aromática. O ataque é regioseletivo na posição 2 e, em seguida, os dois hidrogênios, da nova ligação carbono-carbono, saem como prótons. Para se ter melhores resultados protege-se a posição 3 do anel tiofênico. A nova cadeia de polímero pode então ser estendida por meio de novas etapas oxidativas. A Figura 7 ilustra mecanismo geral para a polimerização de monômeros heteroaromático.

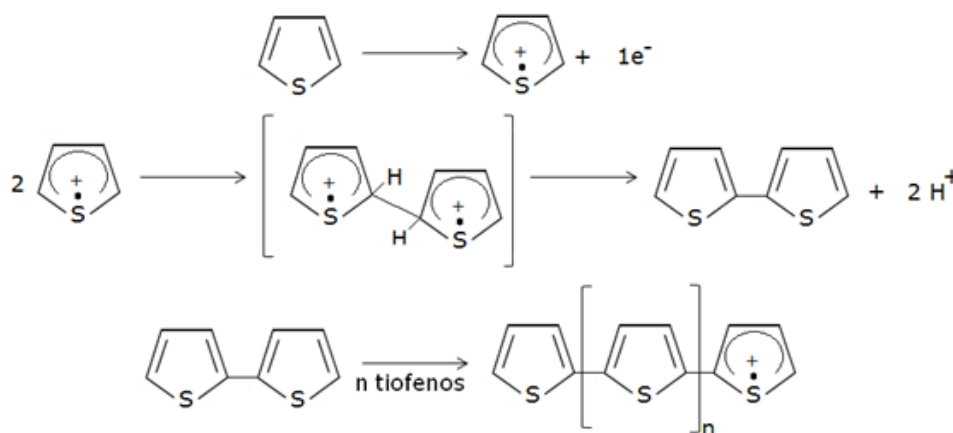


Figura 7: Esquema geral do processo de polimerização de monômeros heteroaromático. Adaptado: Giacomini, 2001.

Outro tipo de obtenção de polímeros conjugados envolve o acoplamento cruzado de unidades aromáticas para a formação de novas ligações C-C. Estas ligações são formadas por reações que dependem de catalisadores de metais de transição (Ni, Pd, Pt), sendo o paládio mais comumente empregadas (McAfee *et al.*, 2015).

Uma alternativa para síntese de PT e seus derivados por polimerização via química é por acoplamento de Grignard. A reação ocorre utilizando na primeira etapa o monômero dissolvido em tetrahidrofurano (THF) seco e o correspondente reagente de Grignard. A segunda etapa ocorre por meio da adição do catalisador de $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ (Österholm *et al.*, 1989). Assim, obtém-se o polímero desejado com alta regioseletividade (McCullough & Lowe, 1992). A Figura 8 mostra o esquema da polimerização do tiofeno via acoplamento de Grignard.

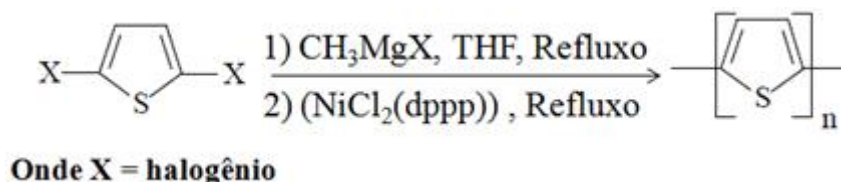


Figura 8: Esquema da polimerização de haletos de tiofeno via acoplamento de Grignard. Adaptado: Alves, 2009.

A oxidação direta do monômero utilizando FeCl_3 como oxidante/catalisador oferece algumas vantagens sobre o acoplamento de Grignard, por ser mais simples, possuir menor custo, por ser adequado para produção em grande escala, além de se obter polímeros com maiores pesos moleculares e regiorregulares (Österholm *et al.*, 1989; Niemi *et al.*, 1992; Roncali, 1992; Andersson *et al.*, 1994; Bizzarri *et al.*, 1995; Calado *et al.*, 2008).

Outra reação também catalisada por complexos de níquel, a reação de Yamamoto, envolve o acoplamento de arilas halogenadas (Yamamoto *et al.*, 1992; Akcelrud, 2003). Reações também utilizando o níquel como catalisador conseguiu produzir o poli(3-hexiltiofeno) e poli (p-fenileno), com controle de seus pesos moleculares (Miyakoshi *et al.*, 2005; Miyakoshi *et al.*, 2007).

A primeira polimerização utilizando o Pd como catalisador foi relatada por Yokoyama e colaboradores (2007). Um exemplo é a reação de Suzuki-Miyaura que promove o acoplamento entre arilas organoboradas e arilas halogenadas. A polimerização ocorre homoganeamente para todos os monômeros, respeitando a estequiometria do catalisador, que se disponibiliza novamente a cada ciclo (Oliveira *et al.*, 2006). As vantagens do acoplamento de Suzuki-Miyaura frente a outros métodos alternativos como Kumada, Negishi e Stille são devidas a estabilidade ao ar, a água, a baixa toxicidade dos organoborados, ampla tolerância a grupos funcionais, disponibilidade comercial de um grande número de ácidos borônicos, fácil remoção de subprodutos de baixa toxicidade e controle sobre as estruturas dos polímeros conjugados em termos de seus pesos moleculares, de polidispersão e de regioregularidade (Amoroso *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2013; Carrillo *et al.*, 2015; Fischer *et al.*, 2015). Recentemente um progresso considerável tem sido feito com a geração de PT com peso molecular mais elevado e maior rendimento por polimerização utilizando catalisadores de Pd pela rota de Suzuki-Miyaura (Yokozawa *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2013; Sui *et al.*, 2014).

1.2.2. Síntese eletroquímica

Outra maneira de se sintetizar o PT é utilizando a via eletroquímica. A reação ocorre com o auxílio de uma célula eletroquímica, sobre a superfície do eletrodo de trabalho imerso em uma solução do monômero em meio eletrólito, normalmente composta por solvente e sal, pela aplicação de uma diferença de potencial ou corrente, com intensidade suficiente para promover a oxidação do monômero. Para isto utiliza-se uma célula de três eletrodos, sendo um eletrodo de trabalho (Et) onde o material polimérico é depositado, um contra eletrodo (Ec) e um eletrodo de referência (Er) (Amado *et al.*, 2008).

As células utilizando três eletrodos minimizam a resistência a passagem de carga devido a introdução do contra eletrodo (Ec). Este eletrodo foi introduzido para garantir a situação potencioestática nessa configuração. Com esse arranjo, quando a corrente passa entre o Ec e o Et, apenas uma corrente muito pequena passará entre o Et e o Er, o que minimiza a queda ôhmica, IR . O Ec pode ser de platina, ouro, carbono vítreo, dentre outros. O Er tem um potencial de eletrodo conhecido, que permanece constante sob temperatura constante, independente da composição da solução do analito. Esse potencial deve se manter constante mesmo com a passagem de pequenas correntes. Utiliza-se normalmente como Er o eletrodo de calomelano para meio aquoso e o eletrodo de prata/cloreto de prata para meio orgânico. Já o Et pode ser metálicos puros ou de ligas, materiais compósitos, pastas, materiais nanoestruturados ou semicondutores (grafite, óxido de estanho dopado com índio – ITO, óxido de estanho dopado com flúor – FTO, entre outros), pois a escolha depende da aplicação pretendida (Skoog *et al.*, 2010; Ricci *et al.*, 2012; Silva, 2012; Pacheco *et al.*, 2013).

O PC formado por via eletroquímica assemelha-se com o mecanismo de eletrodeposição de metais, onde há uma etapa de formação de núcleos seguida de uma fase de crescimento. A dimensão do filme polimérico é determinada pelo eletrodo utilizado. O polímero obtido encontra-se na forma oxidada e a carga é compensada pelo contra íon inserido. Depois de um tempo de reação a polimerização ocorre diretamente na superfície do próprio polímero condutor (Calado, 2004).

A estabilidade do cátion radical é o fator determinante para um elevado nível de conjugação do polímero. As propriedades elétricas e físico-químicas do material sintetizado dependem de condições como a natureza do meio eletrolítico, a concentração do monômero, a temperatura, o potencial e a corrente aplicada. Com isso,

o controle das condições experimentais devem ser rigorosas (Zoppi & Paoli, 1993; Maia *et al.*, 2000).

Para garantir a condutividade elétrica do meio eletrolítico usam-se eletrólitos suportes formado por sais inertes dissolvidos na solução eletrolítica, tendo sua concentração de 50-100 vezes maior que da espécie em estudo. Estes sais são importantes para garantir a condutividade elétrica do meio, a força iônica adequada e constante, bem como o controle do pH. Além disso, a alta concentração de eletrólito evita a migração (Pacheco *et al.*, 2013). O eletrólito suporte deve ter alta solubilidade, alto grau de ionização e ser estável química e eletroquimicamente no solvente a ser empregado, além de não ser eletroativo na faixa de potencial de interesse do estudo do monômero (Agostinho *et al.*, 2004). A presença do eletrólito suporte afeta diretamente na estrutura do polímero devido ao seu tamanho físico que influencia na mudança da geometria da molécula (Giacomini, 2001). O tamanho do eletrólito também influencia na difusão dos íons não só no meio eletrólito como também na estrutura polimérica. No processo redox pode ocorrer uma resistência da saída do ânion da estrutura do polímero no processo de redução quando comparado ao cátion no processo de oxidação e vice-versa. Esse processo de resistência encontrada para o ânion ou cátion durante sua saída na estrutura polimérica, causada pelo seu tamanho, faz com que o fluxo de íons dentro da estrutura do polímero seja alterada, fazendo com que a eletroneutralidade do sistema polimérico seja um fator limitante (Giroto & Paoli, 1999; Agostinho *et al.*, 2004; Hoffman, 2006). Em meio aquoso utiliza-se os sais de percloratos e nitratos e os sulfatos de sódio e de potássio. Em meio aquoso ácido destaca-se os ácidos perclórico, sulfúrico, nítrico e clorídrico. Em meio aquoso alcalino usa-se os hidróxidos de sódio e de potássio. Já em meio orgânico empregam-se, sais quaternários de amônio, como brometo, tetrafluorborato ou perclorato de tetraetil ou de tetrabutyl amônio (Agostinho *et al.*, 2004).

A formação do PT via reação eletroquímica envolve normalmente a eliminação de 2,25 a 2,50 elétrons por molécula de monômero (Giacomini, 2001). O mecanismo de polimerização é o mesmo apresentado na Figura 7, com acoplamento $\alpha - \alpha'$, sendo a oxidação realizada pela aplicação do potencial adequado (Epa do monômero).

A via eletroquímica oferece vantagens em relação via química pela maior velocidade de síntese, a deposição do polímero ocorre diretamente sobre o eletrodo, a não necessidade de purificação do polímero obtido, além do controle da espessura do filme (Coropceanu *et al.*, 2007). A desvantagem reside na menor quantidade de material produzido.

Entre os métodos de eletropolimerização pode-se citar como exemplo a voltametria cíclica e a cronoamperometria.

A voltametria cíclica (VC) aplica-se na polimerização de PC, no estudo de reações redox, na detecção de intermediários de reação e na observação e no acompanhamento de reações envolvendo produtos formados nos eletrodos, por exemplo.

Na VC uma faixa de potencial (E) é percorrida em um intervalo de tempo (velocidade de varredura) de maneira cíclica, e mede-se a corrente (i), $i = f(E)$, como função da faixa de potencial investigada. O resultado experimental encontrado pelo emprego desta técnica é denominado voltamograma e a grandeza da corrente está relacionada com a quantidade de analito presente na interface do eletrodo e com a velocidade de varredura. O potencial aplicado no eletrodo de trabalho (Et) atua como força motriz, sendo o mesmo responsável pela oxidação ou redução do monômero levando a eletropolimerização na superfície do Et. (Skoog *et al.*, 2010; Xavier, 2010; Pacheco *et al.*, 2013).

Já a cronoamperometria (CA) é uma técnica potenciostática em que se aplica um potencial constante no Et, potencial de oxidação ou redução do analito, obtendo-se como resposta uma corrente em função do tempo. Com esta técnica é possível controlar a carga envolvida no processo eletroquímico, assim como a espessura do filme depositado.

1.3. Células Fotovoltaicas Orgânicas (OPV)

A descoberta do efeito fotovoltaico ocorreu em 1839 por Alexandre Edmond Becquerel (1820 - 1891), que detectou a conversão de energia luminosa em energia elétrica quando eletrodos de platina cobertos com brometo de prata ou cloreto de prata em solução aquosa geraram corrente elétrica em um circuito externo quando iluminado (Nodari, 2005; Silva, 2012). Já em 1954, o laboratório Bell Laboratories produziu a primeira célula solar inorgânica, baseada em Si e com eficiência de 6%. Atualmente as células solares baseadas em Si predominam no mercado e representam mais de 90% de todos os dispositivos fotovoltaicos (Spanggaard & Krebs, 2004; Deibel & Dyakonov, 2010; Casemiro, 2013).

Paralelamente aos dispositivos fotovoltaicos inorgânicos surgiram os fotovoltaicos orgânicos, em 1906. Pochettino observou pela primeira vez a fotocondutividade do antraceno. Depois de 1960 descobriu-se que corantes comuns, como azul de metileno,

tinham propriedades condutoras, sendo considerados posteriormente um dos primeiros materiais orgânicos a exibir o efeito fotovoltaico (Spanggaard & Krebs, 2004). Os materiais orgânicos possuem vantagens aos inorgânicos devido a sua facilidade de processamento e deposição, gastando-se pouco material, pois os filmes possuem espessuras próximas a 100 nm, além disso, as propriedades elétricas, ópticas e de solubilidade que podem ser alteradas e otimizadas por modificações estruturais. No entanto eles ainda não alcançaram o mercado como as células solares inorgânicas (Coutinho, 2011).

As necessidades energéticas, desde o século XIX, foram atendidas por fontes fósseis como petróleo, carvão e gás natural. Porém tais formas de energia são limitadas por não serem originadas de fontes renováveis e pela crescente preocupação com o meio ambiente. Devido à necessidade de troca das fontes energéticas atuais por fontes de energia renováveis, como energia solar (células solares), eólica, hidráulica, biocombustível, entre outras, torna-se cada vez mais necessária a pesquisa e o uso de fontes de energia limpa e renovável.

O consumo de energia mundial, em 2008, foi em média de 13 terawatts (TW), podendo chegar em 2050 em 30 TW. O fornecimento de energia solar sobre a superfície terrestre é em média 120000 TW, o que demonstra o grande interesse em pesquisas e tecnologias para o aproveitamento desta potência a fim de se converter energia solar em energia elétrica (Kelman, 2008). No Brasil, pelos dados do Ministério de Minas e Energia (Balanço energético nacional 2014, ano base 2013), a produção de energia solar é inferior a 0,1%, sendo que o uso e consumo dessa energia são feitos praticamente pela região do nordeste com 72,6% e a região sudeste com 25,3%.

O pequeno aproveitamento dessa energia se deve ao custo de produção das células atualmente. Uma alternativa seria utilizar materiais poliméricos (polímeros conjugados), que além das interessantes propriedades mecânicas possuem também propriedades condutoras. Atualmente as células solares orgânicas possuem uma eficiência de conversão de 10,6% (You *et al.*, 2013), atingindo assim o requisito mínimo para aplicação comercial. Já as células inorgânicas possuem uma eficiência de conversão de 28,4% (Seki, Furube, & Yoshida, 2013). A principal diferença entre um dispositivo fotovoltaico convencional para um orgânico é o PC que forma camada ativa. Com as mudanças no cenário devido as diversas descobertas e melhorias nas células fotovoltaicas, a energia solar não será apenas ecologicamente favorável, como também economicamente favorável.

Na última década, o campo de OPV mostrou uma melhoria tanto na eficiência dos dispositivos como também no entendimento do processo físico. Apesar da baixa conversão de energia, quando comparado ao inorgânico convencional, as OPV atraem atenção por serem flexíveis, pelo baixo custo e por poderem revestir grandes áreas (Chochos & Choulis, 2011). Os compostos utilizados nas OPV têm em comum uma estrutura eletrônica baseada em elétrons π conjugados. Estes elétrons apresentam todas as características eletrônicas essenciais dos semicondutores orgânicos: absorção e emissão de luz, geração e transporte de carga, sendo utilizados normalmente polímeros conjugados (Lomba, 2007).

Os dispositivos fotovoltaicos e células solares possuem a função de converter energia solar em energia elétrica (Bazmi & Zahedi, 2011). Existem dois tipos de dispositivos fotovoltaicos: os detectores de luz, fotodetectores e fotocondutores, e os que convertem a energia solar em energia elétrica sendo chamados de células solares. No caso de fotocondutores, em alguns casos, ocorre sensibilidade para um comprimento de onda específico e nas células solares ocorre uma maior sensibilidade para o espectro de emissão da luz solar (Canestraro, 2010).

A propriedade fundamental das células solares consiste na excitação dos elétrons da banda de valência (HOMO) para a banda de condução (LUMO), utilizando para isso um fóton de energia na faixa do visível maior que o *gap* do material utilizado (Fukurozaki, 2011). A absorção de um fóton gera o éxciton que é um par de elétron-buraco ligado por atração Coulombiana, ao invés de cargas livres. Com o intuito de gerar corrente, estes éxcitons devem ser dissociados antes que processos de recombinação de cargas ocorram (Canestraro, 2010). Essa dissociação ocorre devido à presença de campo elétrico interno na camada ativa, pela diferença de potenciais de ionização e pela afinidade eletrônica devido ao contato de diferentes moléculas (Coutinho, 2011). A formação da corrente elétrica se dá quando os éxcitons dissociados são coletados na forma de carga livre resultando em um transporte direto aos eletrodos (Fukurozaki, 2011). O outro processo que pode ocorrer com os éxcitons é a recombinação, que não é desejada ao dispositivo, o que faz com que a área de contato entre doador/aceitador seja maior para evitar este fenômeno (Coutinho, 2011). A Figura 9 ilustra o princípio de funcionamento da célula solar anteriormente explicado.

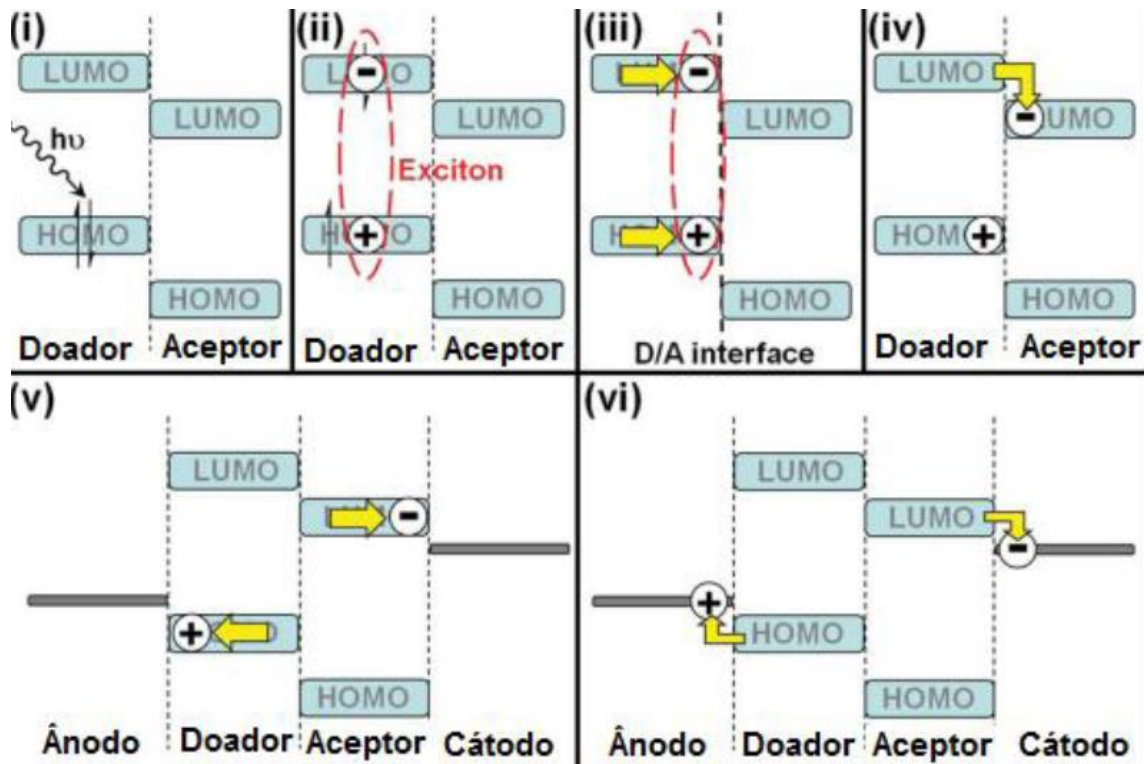


Figura 9: Esquema de funcionamento de uma célula solar. Adaptado: Casseiro, 2013.

Os dispositivos fotovoltaicos são divididos em três gerações, sendo que a 1ª geração é de células solares inorgânicas baseadas no silício, a de 2ª geração é de células solares inorgânicas formadas por um filme fino inorgânico (disseleneto de cobre-índio-gálio (CIGS), telureto de cádmio (CdTe) ou silício amorfo) e a de 3ª geração que são as células solares orgânica.

Sistemas fotovoltaicos de 1ª geração (inorgânico) são totalmente comerciais e utilizam a tecnologia monocristalina de silício (Figura 10) ou policristalina de silício. O método de cristal único proporciona maior eficiência na geração de energia, aproximadamente 24,7% de eficiência em laboratório e 12 a 14% comercial, representando cerca de 90% do mercado atual. O processo de fabricação deste dispositivo consiste na conversão do silício metalúrgico em um polissilício com alto grau de pureza, também conhecido como silício de grau solar. Depois formam-se os lingotes ou wafer. Em seguida esses lingotes ou wafer são transformados em célula solar. As células de silício policristalina possuem custo de produção mais baixo, por apresentar um processo de preparação menos rigoroso, porém possui menor eficiência, em laboratório cerca de 19,8% e comercial entre 11 e 13% de eficiência. Embora os custos de produção de energia das células fotovoltaicas de 1ª geração tenham diminuído ao longo da última década, acredita-se que ele não deve reduzir muito atualmente, pois o silício é um fator limitante

quanto a redução do preço, pois a crescente demanda por microprocessadores e outros dispositivos exigem um grande consumo do silício e esta condição não é um bom sinal para o mercado de energia fotovoltaica (Green *et al.*, 2000; DeBloisblanc, 2010; Wilhelm & Teske, 2011; Matsumoto, 2013).



Figura 10: Célula fotovoltaica de silício monocristalina.

Disponível em: <<http://www.americadosol.org/silicio-cristalino/>>, acesso em 13 jun. 2015.

O sistema de 2^a geração, também inorgânico, é baseado em filmes finos de semicondutor depositado em suporte de vidro ou plástico flexível. Os filmes são depositados por vapor químico formando uma fina película de disseleneto de cobre-índio-gálio (CIGS), telureto de cádmio (CdTe) ou silício amorfo. A maior eficiência encontrada para os fotovoltaicos de película fina foi o CIGS, 20% no laboratório. No modulo comercial atual a eficiência está na faixa de 7 a 12%. Os materiais mais aplicados neste tipo de dispositivo são silício amorfo (Figura 11) e CdTe representando aproximadamente 10% do mercado. Estas tecnologias possuem um menor custo de fabrico e apresentam uma eficiência de até 11%. A desvantagem frente as células de 1^a geração é a menor eficiência energética e a degradação em um tempo mais curto. As vantagens desta tecnologia residem na facilidade de incorporação de átomos de diferentes tamanhos a rede, dopagem, além do processo de produção ser mais simples, rápido, com a possibilidade de ser flexível e com custos muito mais baixos (DeBloisblanc, 2010; Wilhelm & Teske, 2011; Matsumoto, 2013).

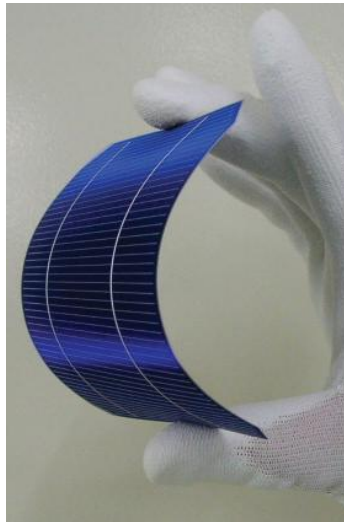


Figura 11: Célula solar de filme fino de silício amorfo.

Disponível em: < <http://www.renewableenergyfocus.com/view/7350/solar-pv-innovations-on-the-leading-edge-for-2010/> >, acesso em 13 jun.2015.

Já as células solares de 3ª geração, células fotovoltaicas orgânicas (OPV) (Figura 12), podem ser divididas em três grupos: as células de heterojunção (bulk), que utiliza compostos orgânicos e fulerenos ou TiO_2 , células sensibilizadas por corante e as células de multijunção. Elas apresentam vantagem pela flexibilidade, semitransparência, leveza, possibilidade de manufatura por processo de impressão contínua, o que representa redução nos custos de fabricação em comparação com as células tradicionais, além das vantagens ecológicas (Brabec, 2004). You e colaboradores (2013) conseguiram atingir uma eficiência de conversão de 10,6% em células solares orgânicas, sendo atingindo assim o requisito mínimo para sua aplicação comercial.

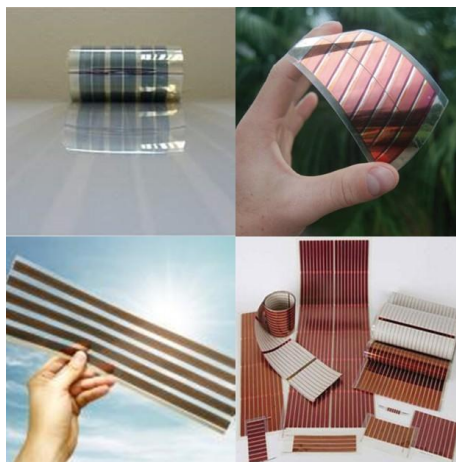


Figura 12: Células solares orgânicas.

Disponível em: < <http://sustentarqui.com.br/sem-categoria/brasil-come-etapas-e-produz-celulas-solares-organicas/> >, acesso em 13 jun. 2015.

Uma diferença entre os dispositivos fotovoltaicos inorgânicos e orgânicos consiste no tipo de ligação e interação, que no caso das OPV são formadas por interações intermoleculares do tipo Van der Waals (Matsumoto, 2013).

Nas OPV a camada ativa, local onde ocorre a separação do par elétron-buraco (éxciton), é formada por um material acceptor de elétrons (normalmente fulereno e seus derivados) e um material doador de elétrons (polímero). A princípio os dispositivos eram formados pela heterojunção na forma de camadas, porém esta configuração limita a interface como espaço onde existe a carga e conseqüentemente diminui a eficiência da célula, já que a eficiência é proporcional a área das camadas (Figura 13(a)). Outra forma de construção é formando as heterojunções bulk, onde o material acceptor e doador de elétrons são depositados em uma única camada em todo volume da camada ativa, criando assim maiores regiões para a separação de cargas e, conseqüentemente, gerando uma maior eficiência no dispositivo (Figura 13(b)) (Coutinho, 2011; Casseiro, 2013; Matsumoto, 2013). Normalmente utilizam-se como eletrodos em OPV: um eletrodo transparente a entrada da luz, como vidro ou PET (poly(ethylene terephthalate)) com FTO (óxido de estanho dopado com flúor), ITO (óxido de estanho dopado com índio) ou TO (óxido de estanho), e o outro de alumínio, cálcio, ouro ou magnésio (Nodari, 2005).

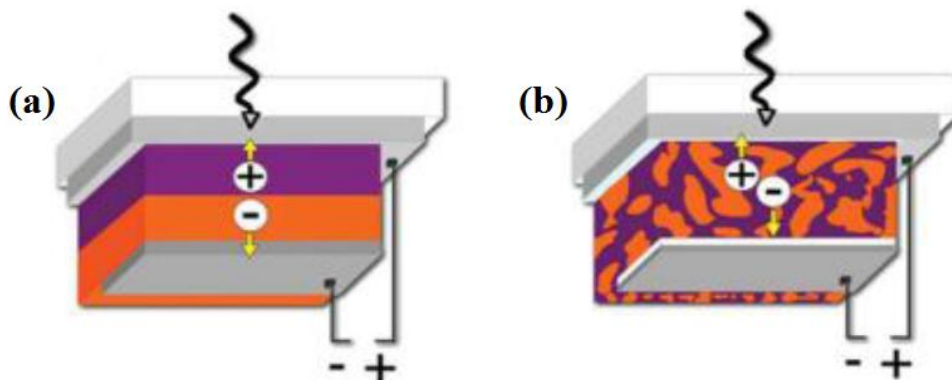


Figura 13: Diagrama esquemático (a) dispositivo de heterojunção (b) heterojunção bulk. Adaptado: Casseiro, 2013.

Nos dispositivos orgânicos a energia do *gap* ou LE é muito alta, o que leva a não absorção de todos os fótons de energia incidentes. A grande maioria dos polímeros conjugados utilizados como materiais poliméricos em células solares possuem a banda proibida com um *gap* maior que 2 eV (aproximadamente 620 nm), o que leva a um aproveitamento em torno de 30% do espectro da irradiação solar. Como exemplo a Figura 14 ilustra o fluxo de fótons emitidos pelo Sol e o espectro de absorção do poli(3-hexiltiofeno) (PHT), ambos em função do comprimento de onda. A maior intensidade

dos fótons emitidos pelo sol localiza-se na região do visível e o PHT possui *gap* de 1,85 eV, o que evidencia a importância da sobreposição espectral entre a absorção do polímero e a emissão solar para maximizar a absorção em células solares, aumentando assim a sua eficiência.

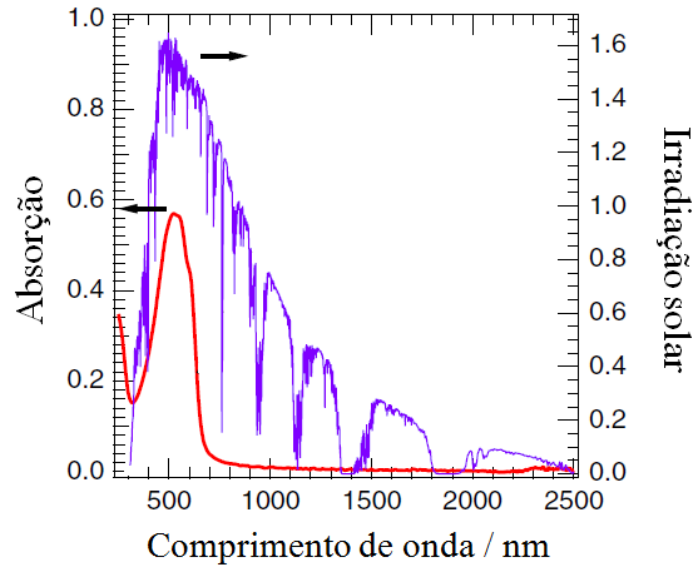


Figura 14: Irradiação solar e espectro de absorção do polímero P3HT em função do comprimento de onda. Adaptado: Deibel & Dyakonov, 2010.

Uma maneira de aumentar a eficiência destes dispositivos seria aumentar a absorção do espectro de energia por meio da diminuição do *gap* do polímero. Com isso, aumenta-se o número de fótons absorvidos e elétrons promovidos para os orbitais desocupados do polímero, favorecendo uma maior densidade de corrente elétrica no dispositivo fotovoltaico (Canestraro, 2010; Oliveira, 2013). O caminho para a diminuição do *gap* da estrutura polimérica seria modificando a estrutura do monômero e para isso pode-se usar como ferramenta a modelagem computacional de materiais (Oliveira, 2013).

Como exemplos atuais de aplicação das OPVs têm-se o novo veículo conceito Smart Forvision, da fabricante de veículos Smart, que está sendo projetado pelo grupo Daimler em parceria com a BASF. Dentro do carro são utilizadas espumas de isolamento contra o frio e o calor, OPVs transparentes que cobrem toda a superfície do teto, diodos eletroluminescente orgânicos (OLEDs) transparentes e filmes que refletem os raios ultravioleta. Para diminuir o peso do veículo suas rodas são feitas de plástico e suas portas de fibra de carbono reforçado com resina epóxi. As células solares e OLEDs orgânicos permitem que, mesmo sob luz difusa e de baixa intensidade, seja gerada energia suficiente para abastecer os componentes multimídia e os três exaustores que

ajudam na gestão do clima no interior do veículo, além de poder recarregar as baterias do carro (Figura 15(a)).

Uma parceria entre Konarka Technologies e Webasto, uma das principais fornecedores mundiais da indústria de automóvel, integra células solares orgânicas em sistemas de cobertura de automóvel da Webasto. O filme pode ser transparente ou ser produzido em uma variedade de cores (Figura 15(b)).

Outra aplicação foi desenvolvida pela empresa Heliatek, que atingiu um novo recorde na eficiência das células solares transparentes permitindo níveis de transparência de 40% com uma eficiência de mais de 7%. Este desenvolvimento reforça a estratégia da empresa para abastecer o mercado com as OPVs, chamada HeliaFilm™, tanto para integração em construções como para tetos de carro (Figura 15(c)).



Figura 15: Aplicações de OPVs em (a) Smart Forvision¹, (b) cobertura de automóvel da Webasto² e (c) para integração em construções e para tetos de carro (HeliaFilm™)³

¹Disponível em: <<http://quatorrodas.abril.com.br/reportagens/salao/smart-forvision-640093.shtml>>, acesso em 15 jun 2015, ²Disponível em: <<http://www.solarfeeds.com/konarka-webasto-solar-car-rooftops/>>, acesso em 15 jun 2015 e ³Disponível em: <http://www.heliatek.com/newscenter/latest_news/heliatek-erzielt-effizienzrekord-mit-40-transparenten-organischen-solarzellen/>, acesso em 15 jun 2015.

CAPÍTULO 2: PARTE EXPERIMENTAL

Este trabalho foi desenvolvido em cinco etapas a saber: 1) síntese dos monômeros 3-(4-fluorfenil)tiofeno (FFT) e do 3-(4-bifenil)tiofeno (BFT), 2) caracterização dos monômeros empregando técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (IV), cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/MS) e ressonância magnética nuclear de próton e carbono (RMN ^1H e ^{13}C), 3) determinação do potencial de oxidação dos monômeros por voltametria cíclica (VC), 4) síntese eletroquímica de polímeros e copolímeros empregando a técnica de cronoamperometria e 5) caracterização dos polímeros e copolímeros por IV, termogravimetria (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroeletroquímica e fotofísica. Todas as sínteses e as caracterizações de IV, RMN, TG, eletroquímica e fotofísica foram realizadas nas dependências do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais – DQ/UFMG. As análises por MEV e CG-MS foram realizadas no CEFET-MG em colaboração com o prof. Claudinei R. Calado e prof. Adriana Akemi Okuma.

2.1. Equipamentos

- Forno de microondas doméstico não modificado da marca LG MS3048G, 1250 W do Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes do DQ/UFMG;
- Potenciostato Palm Sens (LEQAJMPe/DQ-UFMG);
- Espectrofotômetro UV-vis, modelo UV-2550 Shimadzu, pertencente ao Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTam/DQ-UFMG);
- Autolab Potenciostato / Galvonostato modelo PGSTAT204 pertencente ao Laboratório Materiais e Pilhas a Combustível (LAMPAC/DQ-UFMG);
- Espectrômetro UV-Visível modelo Cary 100 Bio, DQ/UFMG;
- Espectrofluorímetro Varian Cary Eclipse, DQ/UFMG;
- Espectrômetro de IV marca Thermo Scientific Nicolet 380 empregando a técnica de Refletância Total Atenuada (ATR), pertencente ao NIEAMBAV/DQ-UFMG;
- Espectrômetro de RMN da marca Bruker DPX 200 Advance, DQ/UFMG;
- CG/MS, marca Agilent Technologies 5975C Series MSD with Triple-Axis Detector (acoplado a CG Agilent Technologies 7890A) coluna HP-5, este

equipamento faz parte da infraestrutura do Departamento de Química do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – DeQui/CEFET-MG;

- Termogravimetria (TG) modelo TGA Q5000 da marca TA Instruments do Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes do DQ/UFMG;
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) adquiridas em um microscópio Shimadzu SSX-550, este equipamento faz parte da infraestrutura do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – DEMAT/CEFET-MG.

2.2. Síntese dos monômeros

2.2.1. Síntese do 3-(4-bifenil)tiofeno

A síntese do 3-(4-bifenil)tiofeno foi testada por duas diferentes rotas, via Grignard e via acoplamento de Suzuki. As reações foram conduzidas, na sua maioria, sob atmosfera inerte de N₂.

2.2.1.1. Síntese por Grignard

Reagentes: Utilizou-se 4-bromobifenil (Fluka, $\geq 99,0\%$), 3-bromotiofeno (Fluka, $\geq 95\%$), tetrahidrofurano (THF, Neon) previamente tratado e seco (Morita & Assumpção, 2007), magnésio metálico (Sigma Aldrich), iodo (Synth) ou 1,2-dibromoetano (Sigma Aldrich, 98%) e [1,3-Bis(diphenylphosphino)-[propane]dichloronickel(II)] (NiCl₂(dppp)) (Sigma Aldrich).

Rota 1 – Formação do reagente de Grignard pela cadeia principal (tiofeno)

Esta rota seguiu a literatura (Somanathan *et al.*, 2014). Sob atmosfera inerte e agitação magnética a um balão de 3 vias de 125 mL, acoplado a um condensador de refluxo e um funil de adição com equalizador adicionou-se 3-bromotiofeno (0,350g), aparas de magnésio (0,062 g, 20% em excesso) e 10 mL THF seco (tratado e destilado). Ao funil de adição foram adicionados o 1,2-dibromoetano (0,403 g) e 5 mL de THF. O balão reacional foi colocado em banho de gelo (0 - 5 °C) e o conteúdo do funil de adição foi vertido gota a gota ao balão reacional. O sistema foi mantido em banho de gelo até o início da reação, momento em que a solução foi levada a temperatura ambiente. Após a

formação do composto de Grignard (brometo de tiofeno magnésio) este foi transferido, sob atmosfera inerte, para um funil de adição conectado a um segundo balão reacional. Ao segundo balão reacional adicionou-se o 4-bromobifenil (0,500 g) e o $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ (0,012 g) em 10 mL THF seco. O reagente de Grignard foi adicionado gota a gota ao balão reacional. A solução resultante permaneceu sob agitação a temperatura ambiente durante 1 hora, em seguida o sistema foi mantido sob refluxo por 24 horas.

Rota 2 – Formação do reagente de Grignard pela cadeia lateral (bifenil)

Esta rota foi adaptada da rota anterior. A um balão de 3 vias de 125 mL, adaptado a um condensador de refluxo e um funil de adição com equalizador, sob atmosfera inerte adicionou-se magnésio metálico (0,062 g, 20% em excesso), iodo (0,016 g) e 3 mL de THF seco. Ao funil de adição adicionou-se o 4-bromobifenil (0,500 g) e 5 mL de THF seco. O conteúdo do funil foi vertido gota a gota ao balão reacional. O sistema reacional foi mantido por 1 hora em banho de ultrassom, tempo necessário para o consumo de quase todo magnésio. Após a formação do reagente de Grignard (brometo de 4-bifenilmagnésio), este foi transferido, sob atmosfera inerte, para um funil de adição adaptado a um segundo balão reacional. Sob atmosfera inerte adicionou-se ao balão o 3-bromotiofeno (0,35 g em 5 mL de THF) e $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ (0,012 g em 3 mL THF). Sob agitação magnética o conteúdo do funil de adição foi vertido gota a gota ao balão. A mistura reacional permaneceu sob agitação magnética por 24 horas.

Após a reação ter-se completado, adicionou-se ao balão reacional três alíquotas de 10 mL de uma solução saturada de cloreto de amônio (NH_4Cl). A fase aquosa foi extraída com três alíquotas de 10 mL de éter etílico e adicionada à fase orgânica obtida anteriormente. À fase etérea adicionou-se aproximadamente 2 gramas de sulfato de magnésio (MgSO_4) anidro e agitou-se. O agente secante foi separado por filtração e o volume de solvente reduzido por rotaevaporação. Obteve-se um produto na forma de um sólido amarelo e este foi analisado por CG-MS.

2.2.1.2. Reação por acoplamento cruzado Suzuki-Miyaura

Reagentes: Utilizou-se 4-bromobifenil (Fluka, $\geq 99,0\%$), ácido 3-tiofenoborônico (Sigma Aldrich, $\geq 95,0\%$), carbonato de sódio (Vetec), hexano (Synth) previamente seco (Morita & Assumpção, 2007) e acetato de paládio ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$, Sigma Aldrich). Para a rota empregando microondas utilizou-se 4-bromobifenil (Fluka, $\geq 99,0\%$), ácido 3-

tiofenoborônico (Sigma Aldrich, $\geq 95,0\%$), fluoreto de potássio (Sigma Aldrich), polietileno glicol (PEG) 400 (Merck) e cloreto de paládio.

A reação por acoplamento Suzuki seguiu duas rotas distintas.

Rota 1 – Acoplamento Suzuki convencional

Esta síntese foi adaptada da literatura (Lana, 2003; Okuma, 2004). Nesta rota foi realizado o acoplamento entre ácido borônico heteroaromático e o haleto de arila sob refluxo, utilizando paládio como catalisador. Esta rota foi denominada como convencional.

Em um schlenk, sob atmosfera inerte, adicionou-se o 4-bromobifenil (0,683 g) e Pd(OAc) (0,015 g) dissolvidos em 15 mL de hexano anidro. Esta mistura que apresentava coloração amarelada permaneceu sob agitação por 10 minutos a temperatura ambiente. À mistura reacional adicionou-se o ácido 3-tiofenoborônico (0,500 g) dissolvido em 1 mL de etanol (99,5%). Neste momento a coloração da mistura reacional modificou-se para marrom esverdeado. Em seguida adicionou-se ao sistema 2 mL de carbonato de sódio (Na_2CO_3) (2 mol L^{-1}) e a coloração modificou-se novamente com separação de fases, observando-se um sólido negro e uma solução transparente. A solução foi deixada sob agitação e refluxo, por 4 horas. Após este período a mistura foi resfriada até a temperatura ambiente, tratada com cloreto de amônio (NH_4Cl) e extraída com clorofórmio. A fase orgânica foi saturada com cloreto de sódio (NaCl) e seca com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4). O volume de solvente foi reduzido por rotaevaporação. As duas fases, orgânica e aquosa, foram analisadas por CG-MS.

Rota 2 – Acoplamento Suzuki por rota de química verde

A segunda rota testada foi proposta por Namboodiri & Varma (2001). Esta rota pode ser considerada uma rota de química verde, já que propõe um acoplamento de Suzuki utilizando polietilenoglicol (PEG), um solvente de baixo custo e não tóxico, e um forno de microondas convencional.

Adicionou-se sob agitação magnética e atmosfera ambiente o PEG 400 (2 g), cloreto de paládio (0,050 g, 0,282 mmol), ácido 3-tiofenoborônico (0,150 g, 1,10 mmol) e 4-bromobifenil (0,156 g, 1 mmol). A mistura permaneceu sob agitação magnética por 5 minutos. À mistura reacional acrescentou-se o fluoreto de potássio (KF, 0,390 g) e o sistema foi mantido sob agitação por mais 5 minutos. A mistura reacional foi colocada em um forno de microondas doméstico não modificado (LG MS3048G, 1250 W) e

equipamento foi programado para 250 W de potência por 50 segundos. A mistura reacional inicialmente com coloração vermelha mudou para marrom escura. O sistema foi resfriado ao ambiente e o produto foi extraído com éter etílico (3 x 10 mL) e filtrado a vácuo. O produto, um líquido viscoso marrom escuro, foi analisado por CG-MS antes da sua purificação em coluna cromatográfica.

2.2.2. Síntese do 3-(4-fluorfenil)tiofeno (FFT)

Reagentes: 1-bromo-4-fluorbenzeno (Sigma Aldrich, 99%), 3-bromotiofeno (Fluka, \geq 95%) (previamente destilados), tetrahidrofurano (THF, Neon) tratado e seco (Morita & Assumpção, 2007), magnésio metálico (Sigma Aldrich), iodo (Synth) e [1,3-Bis(diphenylphosphino)-[propane]dichloronickel(II)] (Sigma Aldrich).

Para a preparação do reagente de Grignard utilizou-se um balão de três vias de 250 mL adaptado com um condensador de refluxo e um funil de adição com equalizador. A síntese foi conduzida a temperatura ambiente, sob atmosfera inerte e condições anidras, Figura 16.

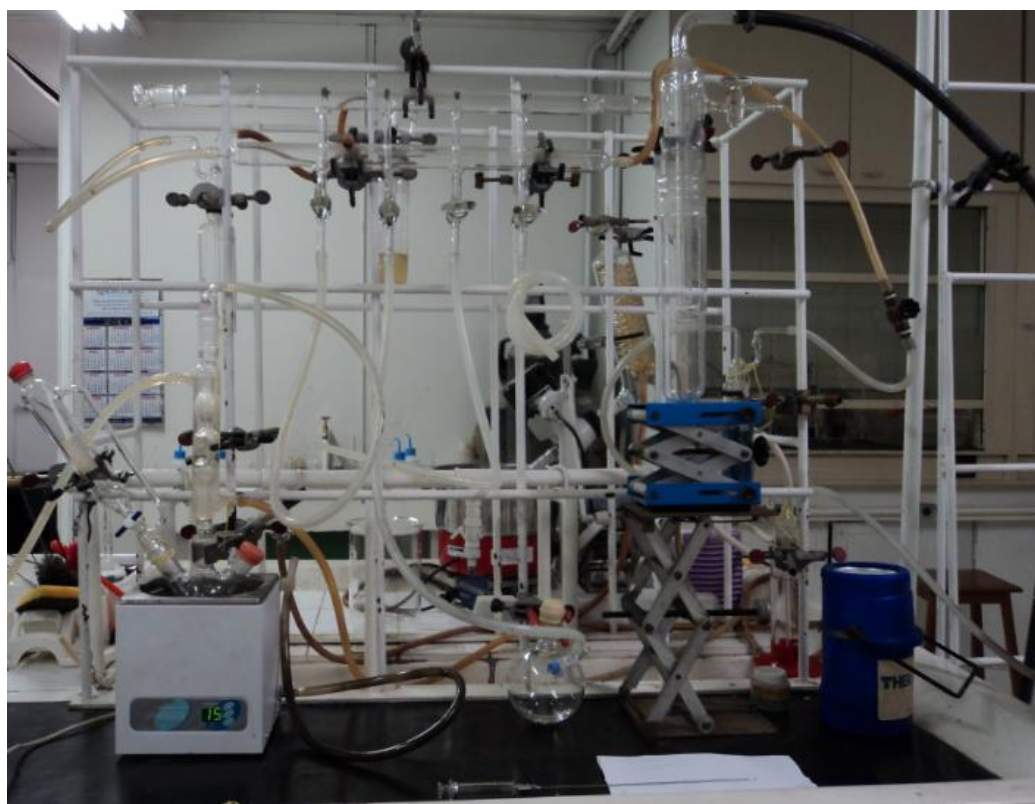


Figura 16: Montagem do sistema reacional com a linha de vácuo.

Ao balão adicionou-se 0,8335 g de magnésio metálico (20% em excesso) e 0,034 g de iodo. Em seguida o sistema foi submetido a vácuo/N₂ por três vezes. Sob atmosfera de N₂ adicionou-se 30 mL THF ao balão reacional. Ao funil de adição, adicionou-se 2,9 mL de 1-bromo-4-fluorbenzeno e 30 mL de THF. O balão foi colocado em banho de ultrassom e lentamente, por cerca de 30 minutos, o conteúdo do funil de adição foi transferido ao sistema reacional. A reação foi mantida em banho de ultrassom por 2 horas, tempo necessário para se observar o consumo quase total do magnésio. Após esta etapa obteve-se o haleto de arilmagnésio, Figura 17.

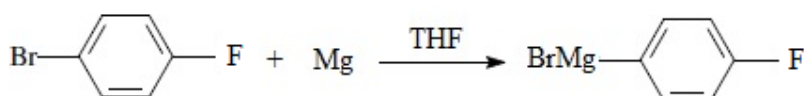


Figura 17: Reagente de Grignard.

Ao balão contendo reagente de Grignard, adicionou-se sob atmosfera inerte 0,1549 g do catalisador NiCl₂(dppp) e 2 mL de THF. Em seguida, adicionou-se no funil de adição, sob fluxo de N₂, uma solução contendo 2,8 mL de 3-bromotiofeno e 30 mL de THF anidro. O conteúdo do funil foi adicionado lentamente sobre o reagente de Grignard por cerca de 30 minutos, mantendo o sistema reacional sob agitação magnética vigorosa.

A reação foi mantida sob agitação por 24 horas, a temperatura ambiente, sob atmosfera inerte. Observou-se uma variação na coloração da reação inicialmente vermelha (devido ao catalisador), para uma de coloração amarelo amarronzada.

Após a reação ter-se completado, adicionou-se ao balão três alíquotas de 20 mL de uma solução saturada de NH₄Cl. A solução resultante foi transferida para um funil de separação de 250 mL. A fase aquosa foi extraída com três alíquotas de 20 mL de éter etílico e adicionada à fase orgânica obtida anteriormente.

À fase etérea adicionou-se alguns gramas de sulfato de magnésio (MgSO₄) anidro e o sistema foi submetido a agitação manual. O agente secante foi separado por filtração e o volume de solvente reduzido por rotaevaporação. O produto foi recristalizado duas vezes com hexano e armazenado sob vácuo em dessecador. Como produto final, obteve-se o FFT, como mostra a Figura 18.

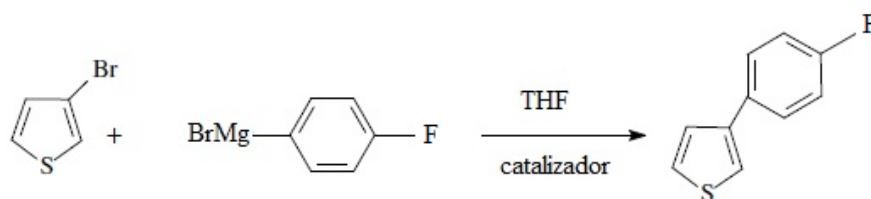


Figura 18: Esquema da síntese envolvida na obtenção do monômero 3-(4-fluorfenil)tiofeno (FFT).

2.3. Equipamentos utilizadas nas caracterizações

Os espectros na região do infravermelho (IV) foram adquiridos em um espectrômetro Thermo Scientific Nicolet 380 empregando a técnica de Refletância Total Atenuada (ATR), pertencente ao NIEAMBAV - DQ/UFMG. Esta técnica foi utilizada na identificação de bandas características dos produtos obtidos.

Os ensaios de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H e ^{13}C) foram realizados para identificar a estrutura do monômero sintetizado. Os espectros foram obtidos em espectrômetro Bruker DPX 200 Advance, DQ/UFMG.

A cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/MS) foi realizada para caracterizar e determinar o rendimento das sínteses dos monômeros produzidos. Esta análise foi obtida no equipamento Agilent Technologies 5975C Series MSD com Triple-Axis Detector (acoplado a CG Agilent Technologies 7890A) coluna HP-5, este equipamento faz parte da infraestrutura do Departamento de Química do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – DeQui/CEFET-MG.

O comportamento térmico dos polímeros e copolímeros obtidos foi avaliado empregando-se as técnicas de Termogravimetria (TG)/Análise Térmica Diferencial (DTA), estes resultados foram obtidos em um equipamento TGA Q5000 da marca TA Instruments do Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes do DQ/UFMG.

A morfologia dos polímeros e copolímeros obtidos foram determinadas por imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) adquiridas em um microscópio Shimadzu SSX-550. Este equipamento faz parte da infraestrutura do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – DEMAT/CEFET-MG.

Espectros de absorção na região do visível foram obtidos nos seguintes equipamentos: espectrômetro UV-Visível modelo Cary 100 Bio (DQ/UFMG) e o espectrofotômetro UV-2550 Shimadzu, pertencente ao Grupo de Tecnologias Ambientais (DQ/UFMG). A

variação de equipamento foi devido a maior faixa de leitura que este último permite, de 200 a 1100 cm^{-1} .

Espectros de emissão foram coletados em um equipamento Varian Cary Eclipse (DQ/UFMG).

2.4. Estudos eletroquímicos

Todas as análises foram realizadas em potenciostato Palm Sens (LEQAJMPE/DQ-UFMG). Os estudos foram realizados em uma célula de 1 compartimento com 3 eletrodos: um disco de platina ($a = 2,49 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$) foi empregado como eletrodo de trabalho (Et), uma placa de platina ($a = 5,25 \text{ cm}^2$) como contra eletrodo (Ec) e um eletrodo de Ag/Ag^+ como pseudo eletrodo de referência (Er). Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente $\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$, sob atmosfera de N_2 . Antes de cada estudo foi realizada leitura do branco, que consiste na medida/estudo da solução eletrolítica livre do monômero para garantir que na faixa de eletroatividade do monômero estudado não ocorra interferência do sal ou do solvente escolhido.

2.4.1. Determinação do potencial de oxidação dos monômeros

Nos estudos eletroquímicos dos monômeros empregou-se $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ dos monômeros (3,4-etilenodioxítiofeno (EDOT), 3-feniltiofeno (3FT) e 3-(4-fluorfenil)tiofeno) (FFT)) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaClO_4 ou Bu_4NBF_4 em acetonitrila (ACN) anidra. Empregou-se a técnica de voltametria cíclica (VC) entre 0,0 e 2,0 V com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

2.4.2. Síntese eletroquímica de polímeros

Preparou-se 5 mL de uma solução $0,035 \text{ mol L}^{-1}$ de cada um dos monômeros, separadamente, em ACN contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaClO_4 ou Bu_4NBF_4 como eletrólito suporte. A polimerização foi realizada através da aplicação de um potencial adequado constante (Epa do monômero, este valor foi determinado no item 2.4.1), por 40 segundos, através da técnica de cronoamperometria (CA).

2.4.3. Síntese eletroquímica de copolímeros

Preparou-se soluções de 5 mL contendo $0,035 \text{ mol L}^{-1}$ do EDOT e $0,035 \text{ mol L}^{-1}$ dos monômeros correspondentes (3FT e FFT) em ACN contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaClO_4 ou Bu_4NBF_4 como eletrólito suporte. As polimerizações foram conduzidas por cronoamperometria pela aplicação de potencial constante (maior E_{pa} do par de monômeros, este valor foi determinado no item 2.4.1.), por 40 segundos.

2.4.4. Caracterização eletroquímica dos polímeros e copolímeros

Após as polimerizações, o eletrodo de trabalho foi lavado com ACN e transferido para outra célula contendo o eletrólito livre do monômero (NaClO_4 ou Bu_4NBF_4 em ACN). Os experimentos foram realizados utilizando VC na faixa de atividade para cada polímero e copolímero, variando-se a velocidade de varredura entre 10 e 150 mV s^{-1} .

2.5. Estudos espectroeletroquímico de polímeros e copolímeros

Para os estudos espectroeletroquímicos, filmes de cada amostra em estudo foram depositados sobre um eletrodo de ITO (óxido de estanho dopado com índio, Delta Technologies, Limited) ($\sim 7 \times 50 \times 0,7 \text{ mm}$) seguindo a metodologia descrita no item 2.4.2 para os polímeros e no item 2.4.3 para os copolímeros. O filme obtido foi lavado com ACN e o eletrodo de ITO recoberto foi inserido em uma cubeta de quartzo ($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) preenchida com o eletrólito apropriado (NaClO_4 ou Bu_4NBF_4 em ACN anidra). Nestes estudos utilizou-se um fio de platina (Pt) como contra eletrodo e um fio de prata (Ag/Ag^+) como pseudo referência. A cubeta (célula eletroquímica) foi inserida em um espectrofotômetro UV-2550 Shimadzu, pertencente ao Grupo de Tecnologias Ambientais (DQ/UFMG), e conectada ao potenciostato Palm Sens (LEQAJMPE/DQ-UFMG). As medidas foram realizadas dentro da faixa de eletroatividade de cada polímero e copolímero, variando o potencial de condicionamento com incrementos de $0,3$ ou $0,4 \text{ V}$. Antes de cada leitura de absorção óptica cada filme foi condicionado por 60 segundos no potencial fixo de estudo. As variações de cor, dentro da faixa de eletroatividade, foram acompanhadas também por imagens digitais (fotos) para registrar a mudança observada.

2.6. Estudos por cronoabsorimetria

Para os estudos de cronoabsorimetria utilizou-se um sistema semelhante ao descrito no item 2.5, porém o estudo foi realizado em um equipamento Autolab Potenciostato-Galvonostato modelo PGSTAT204 pertencente ao Laboratório Materiais e Pilhas a Combustível (LAMPAC/DQ-UFMG) acoplado a um espectrômetro UV-Visível modelo Cary 100 Bio, DQ/UFMG. Os filmes e a célula eletroquímica utilizada foram os mesmos do item 2.5. Neste experimento mediu-se a variação de absorção óptica de cada filme simultaneamente a variação dos diferentes potenciais das amostras pela técnica de croamperimetria.

2.7. Espectroscopia de fluorescência de polímeros e copolímeros

Nestes estudos empregou-se 1 mg de cada amostra dos filmes poliméricos dissolvidos em 5 mL de clorofórmio (Vetec). Para garantir a completa solubilização, as amostras foram submetidas a banho de ultrassom por 30 minutos. Cada amostra teve seu perfil de absorção registrado em um espectrômetro UV-Visível modelo Cary 100 Bio (DQ/UFMG). Em seguida, cada amostra foi excitada de modo contínuo, no seu comprimento de onda de absorção máxima, obtendo-se os espectros eletrônicos de emissão e de excitação. Estes espectros foram coletados em um equipamento Varian Cary Eclipse (DQ/UFMG) utilizando uma cubeta de quartzo (1 x 1 x 1 cm).

CAPÍTULO 3: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DOS MONÔMEROS

3.1. Caracterização do monômero 3-(4-bifenil)tiofeno (BFT)

3.1.1. BFT - Síntese por Grignard

Para melhor controle da síntese foram feitos CG-MS dos reagentes de partida, 4-bromobifenil e do 3-bromotiofeno. A Figura 19 mostra os espectros obtidos para o 4-bromobifenil (a) e para o 3-bromotiofeno (b). Em Figura 19 (a) observou-se um pico com tempo de retenção de 6,250 minutos, correspondente ao 4-bromobifenil, indicando pureza de 99,3%. Já na Figura 19 (b) observou-se um pico com tempo de retenção de 6,837 e 7,549 minutos que possui fragmentos de massa molar muito diferente do esperado para o reagente 3-bromotiofeno, o que indica a presença de impureza do mesmo.

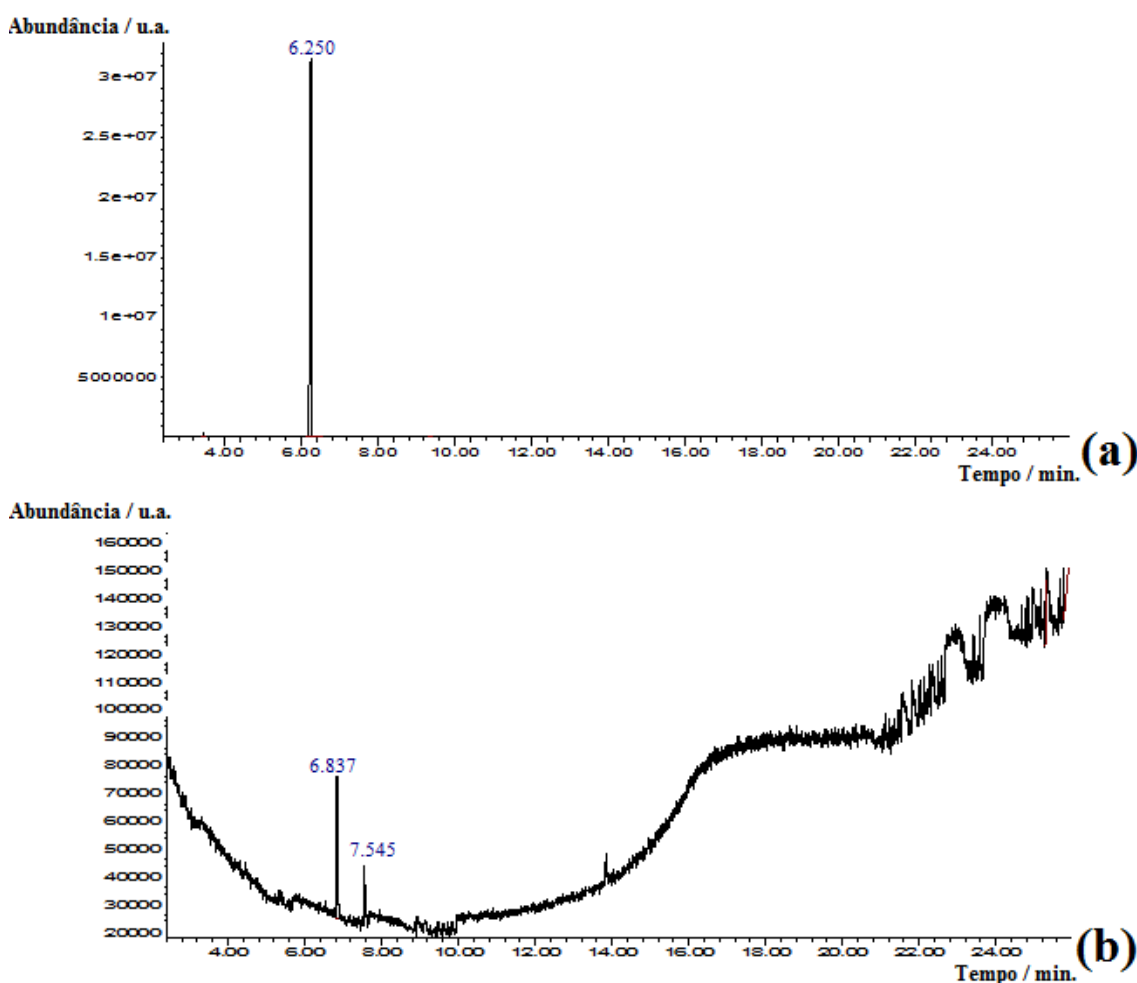


Figura 19: Curva cromatográfica para os reagentes (a) 4-bromobifenil e (b) 3-bromotiofeno. Solvente: clorofórmio.

A Figura 20 mostra os espectros de massas dos reagentes de partida (a) 4-bromobifenil e (b) 3-bromotiofeno.

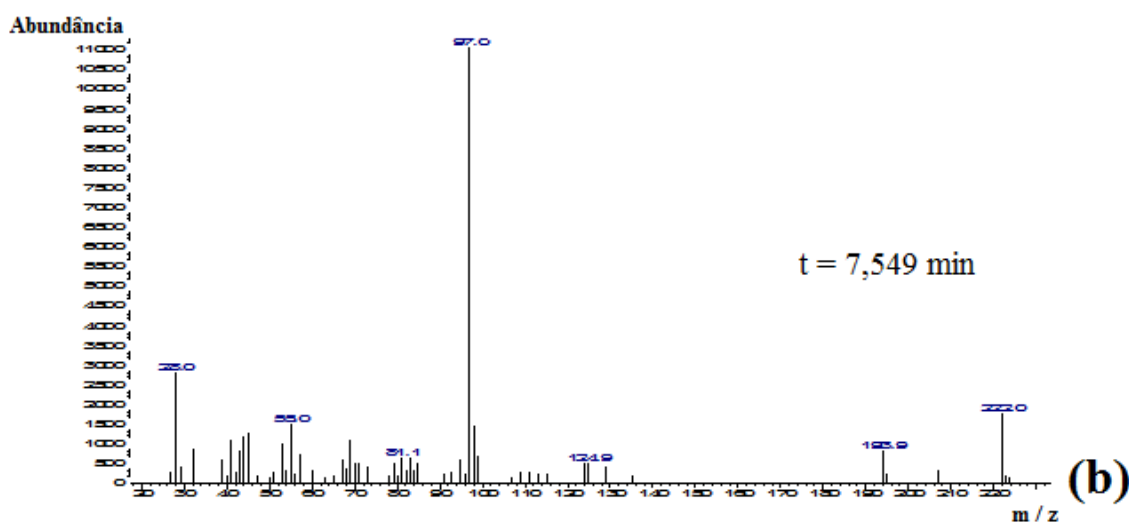
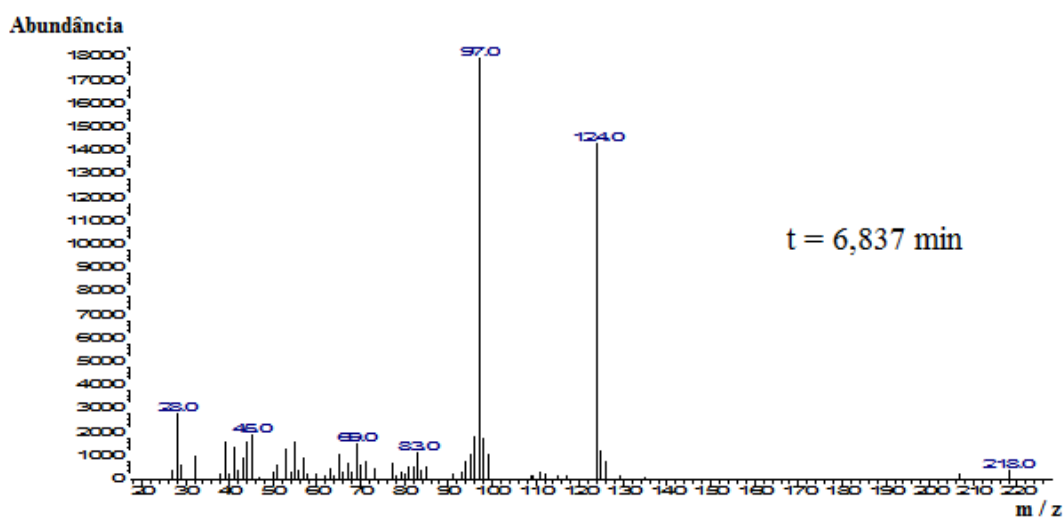
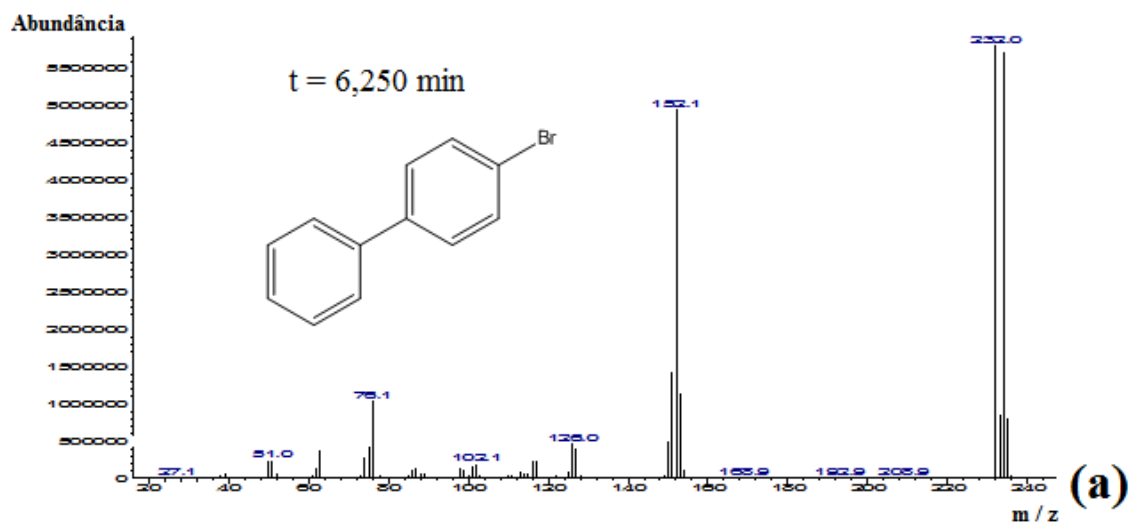


Figura 20: Espectro de massa obtido para (a) 4-bromobifenil e (b) o equivalente ao encontrado experimentalmente para o reagente 3-bromotiofeno. Solvente: clorofórmio.

Por serem sínteses testes e por se tratar de reagentes recém adquiridos (novos) e com alto grau de pureza ($\geq 99,0\%$ 4-bromobifenil e $\geq 95\%$ 3-bromotiofeno) decidiu-se por fazer as reações com os mesmos inicialmente sem a purificação.

Rota 1 – Formação do reagente de Grignard pela cadeia principal (tiofeno)

Foram realizadas sete (7) diferentes tentativas seguindo esta rota e promovendo pequenas adaptações, porém mesmo com todos os cuidados e controle exigidos na preparação do Grignard, como montagem das vidrarias a quente, verificação de possíveis vazamentos e manutenção de pressão positiva de N_2 durante todo o processo reacional, não foi obtido êxito na formação do Grignard. A causa real do insucesso por esta rota não foi estabelecida.

Devido a impossibilidade da obtenção do reagente de Grignard após exaustivas tentativas partindo do 3-bromotiofeno, foi proposta uma mudança na rota sintética, partindo agora da cadeia lateral bromada, o 4-bromobifenil, para a obtenção do reagente de Grignard.

Rota 2 – Formação do reagente de Grignard a partir da cadeia lateral (bifenil)

Empregando esta rota obteve-se a formação do reagente de Grignard, que apresentou-se como uma suspensão branca acinzentada, após 15 minutos do início da síntese. Como essa rota foi uma síntese teste a quantidade de produto obtida foi muito baixa, logo a caracterização por CG-MS foi realizada sem a purificação prévia do produto final.

O rendimento percentual da síntese foi determinado por CG-MS encontrando um valor de 8,7% do monômero no produto. Tal rendimento pode ser considerado bom tendo em vista que o mesmo produto foi sintetizado e relatado recentemente sem apresentar o valor conseguido (Somanathan *et al.*, 2014). A curva cromatográfica é apresentada na Figura 21.

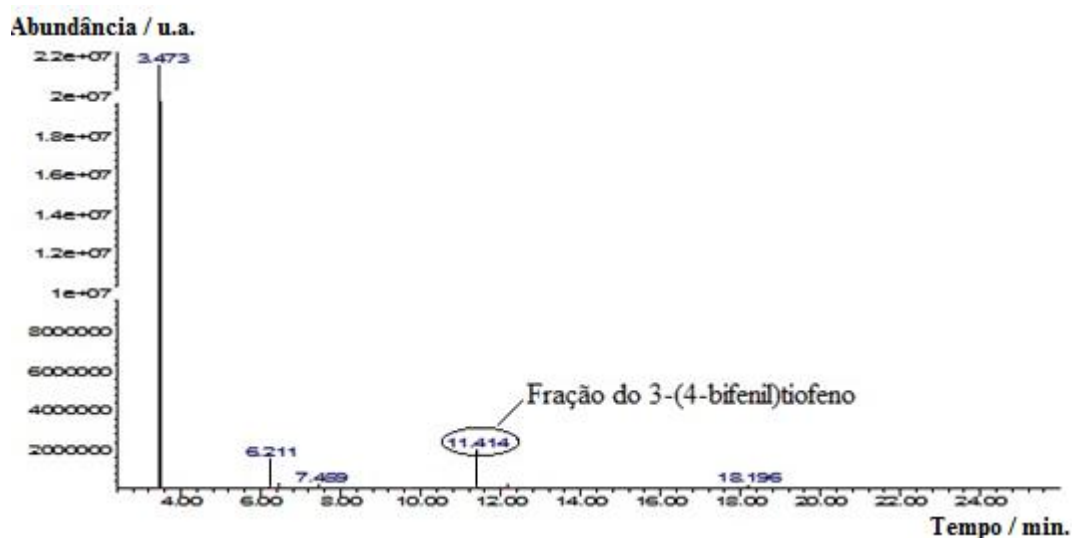


Figura 21: Curva cromatográfica para o 3-(4-bifenil)tiofeno (BFT) obtido pela rota 2 - Grignard. Solvente: clorofórmio.

Com o espectro de massas pode-se observar o íon molecular correspondente à massa molar do monômero 3-(4-bifenil)tiofeno (BFT) (Figura 22).

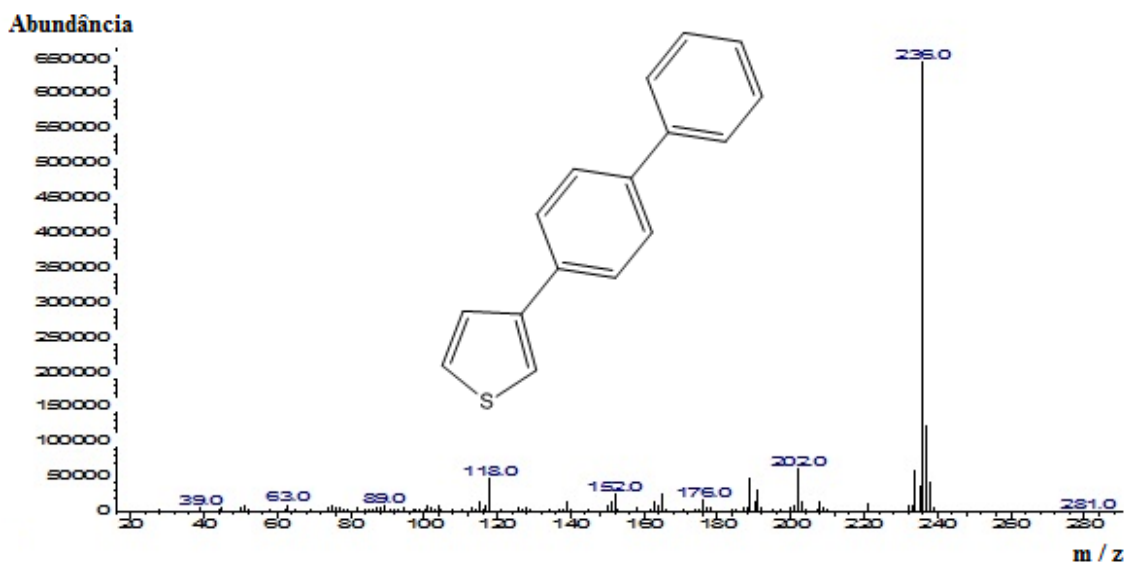


Figura 22: Espectro de massa obtido para o 3-(4-bifenil)tiofeno (BFT) obtido pela rota 2 - Grignard. Solvente: clorofórmio.

Os demais picos observados na curva cromatográfica (Figura 21) são referentes a reagente de partida e subprodutos. O pico com tempo de retenção de 3,473 min, equivale em massa molar, no espectro de massas, ao subproduto bifenil. Já o pico 6,211

min equivale ao reagente de partida 4-bromobifenil. O 7,459 min equivale ao subproduto 4-iodobifenil e o 18,196 min equivale ao subproduto *p*-quaterphenyl.

Na intenção de otimizar o rendimento da síntese algumas modificações na rota sintética foram testadas como o modo de agitação (magnética ou por banho de ultrassom), tempo de reação e a adição ou não do iodo, tendo em vista que a primeira etapa, que é a formação do reagente de Grignard, é a etapa determinante da velocidade de reação. De acordo com os resultados observados, o único parâmetro que contribuiu de maneira efetiva para a formação do reagente de Grignard foi a adição do iodo como catalisador do processo, pois para os demais parâmetros não foram observados a sua formação. Tendo em vista a quantidade necessária de produto para o desenvolvimento desse trabalho o rendimento de 8,7 % foi considerado insatisfatório devido a quantidade de reagentes de partida serem limitadas. Como alternativa sintética optou-se então pela reação de acoplamento cruzado de Suzuki- Miyaura para a obtenção do BFT.

3.1.2. BFT - Síntese por acoplamento cruzado Suzuki-Miyaura

Na rota por acoplamento Suzuki também se determinou o grau de pureza dos reagentes por CG-MS. A Figura 23 mostra a curva cromatográfica gasosa acoplada a espectroscopia de massas para o ácido 3-tiofenoborônico. A caracterização do 4-bromobifenil foi realizado no item 3.1.1.

O pico com tempo de retenção de 13,404 min (Figura 23a) possui fragmentos de massa molar (Figura 23b) muito diferente do esperado para o reagente ácido 3-tiofenoborônico. Este pico não pode ser associado ao ácido 3-tiofenoborônico, o que demonstra que o mesmo se encontra impuro. Devido a pequena quantidade (inferior a 1 g) e a dificuldade de purificar, o ácido 3-tiofenoborônico não foi tratado.

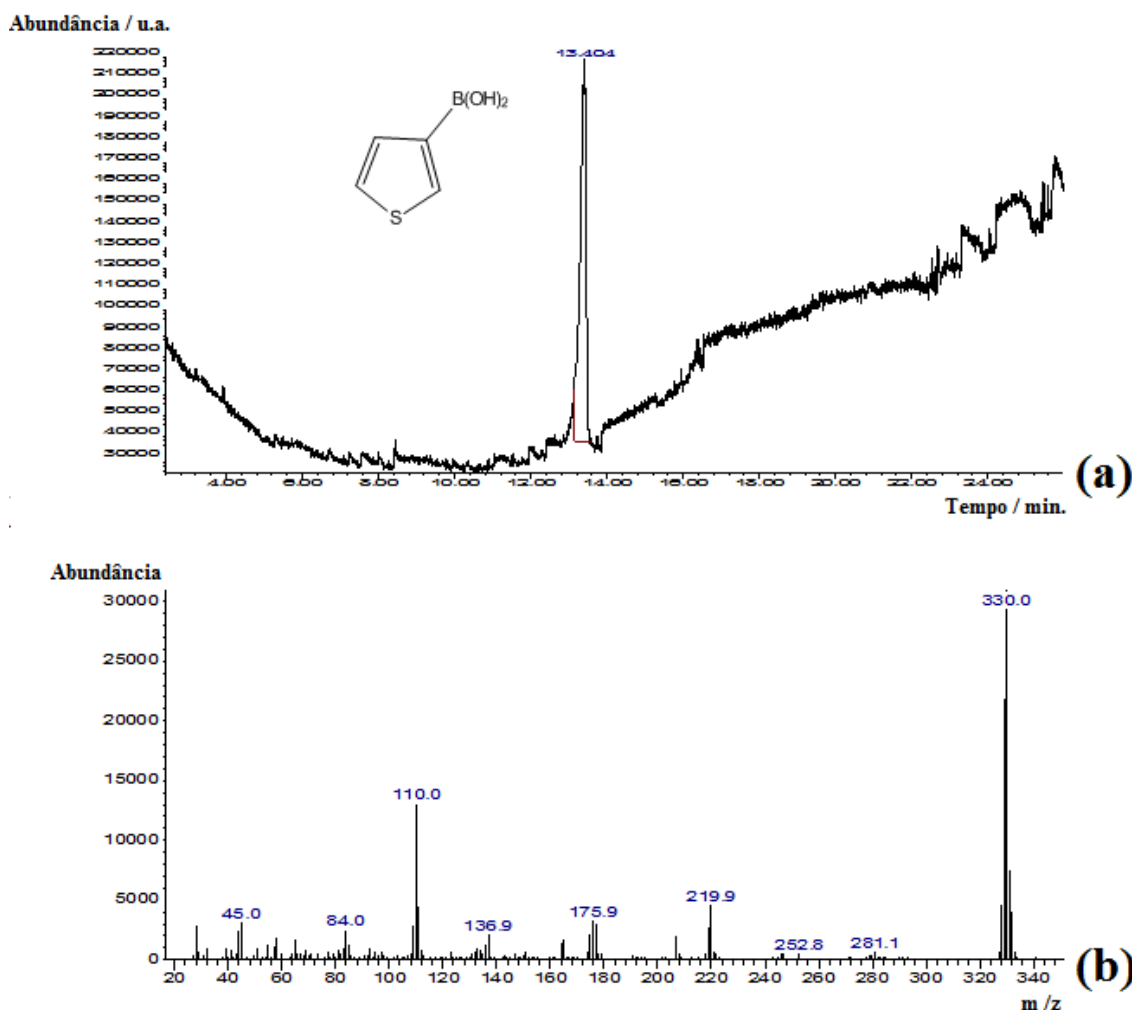


Figura 23: (a) Curva cromatográfica e (b) espectro de massas equivalente ao encontrado experimentalmente para o reagente ácido 3-tiofenoborônico. Solvente: metanol.

3.1.2.1. Rota 1 – Método convencional

A síntese por acoplamento de Suzuki-Miyaura foi escolhida como rota alternativa por se tratar de um acoplamento cruzado entre C-C, importante para a formação de biarilas e heterobiarilas (Zhang *et al.*, 2011; Mu *et al.*, 2012; Batalha *et al.*, 2014). Desde o primeiro relato do acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura, em 1979, catalisado por paládio, muitos estudos e avanços já ocorreram na área (Mu *et al.*, 2012).

O uso de derivados do boro se tornou mais comum e vantajoso por ser compatível com a presença de grupos funcionais eletrofílicos (haletos orgânicos, grupos carbonílicos), pelas condições de reação tolerar meios aquosos, por possuir muitos compostos de boro estáveis e disponíveis comercialmente, além do produto inorgânico gerado na reação ser facilmente eliminado na presença de água (Moreno-Mañas *et al.*, 1996).

O rendimento percentual para o 3-(4-bifenil)tiofeno empregando a rota 1 foi de 0,9%. Este rendimento foi muito baixo perto de outras sínteses semelhantes entre compostos aromáticos com rendimentos superiores a 60% (Moreno-Mañas *et al.*, 1996; Amoroso *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2011; Lima *et al.*, 2011; Mu *et al.*, 2012; Batalha *et al.*, 2014). A curva cromatográfica com as frações obtidas em cada tempo de retenção é apresentada na Figura 26.

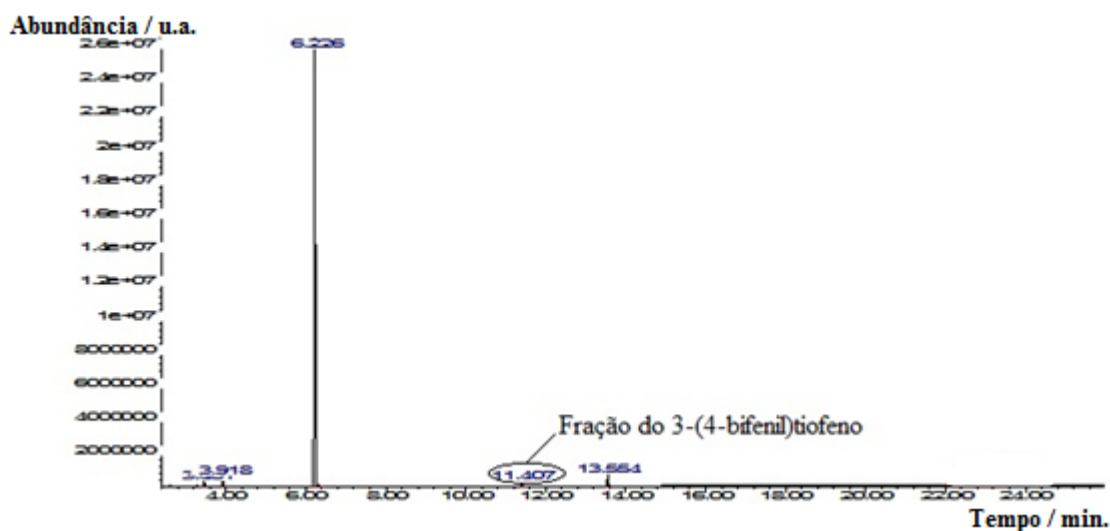
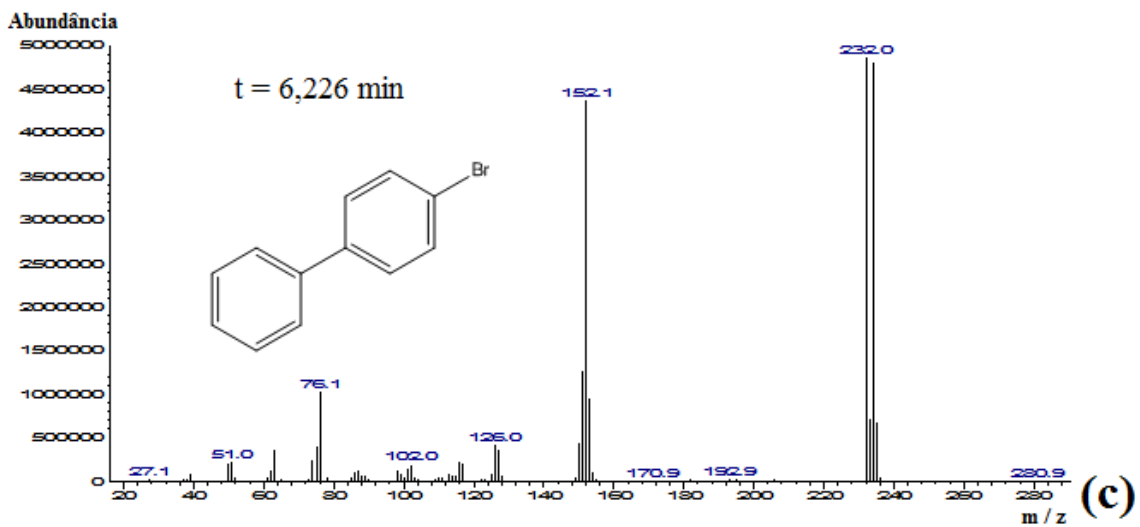
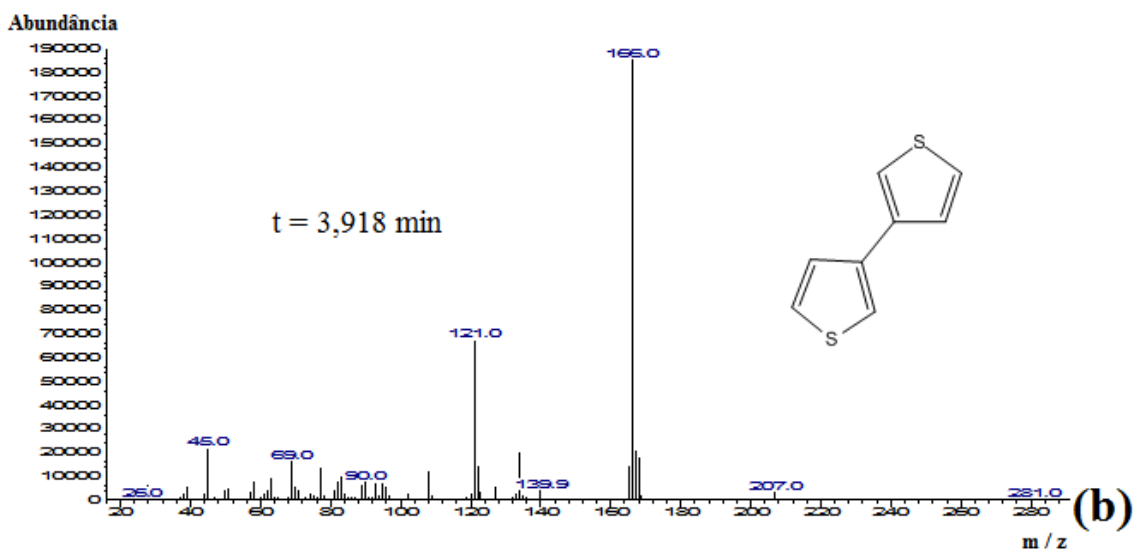
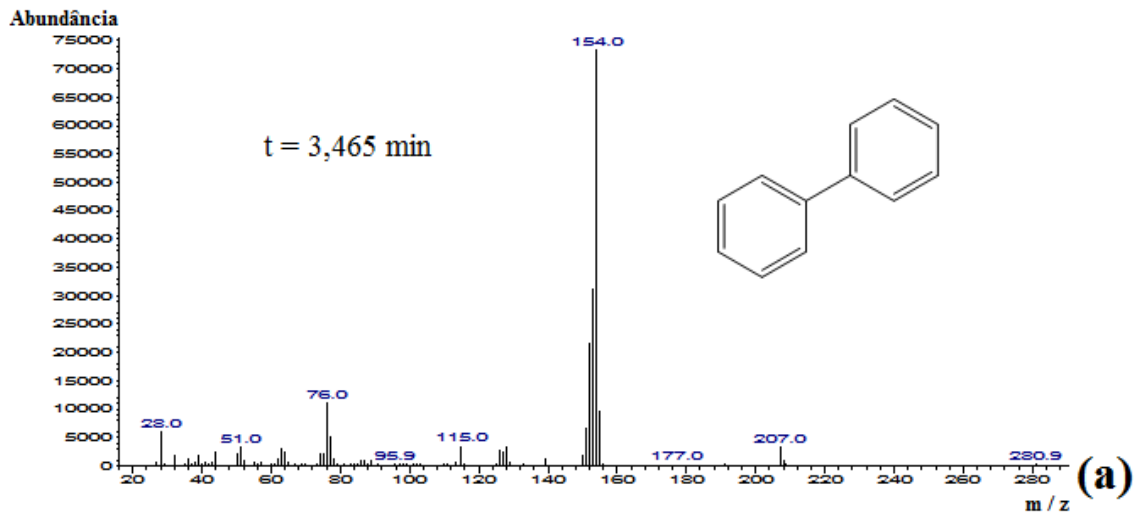


Figura 26: Curva cromatográfica para o 3-(4-bifenil)tiofeno (BFT) obtido pela rota 1 - Suzuki convencional. Solvente: clorofórmio.

O pico com tempo de retenção de 3,465 min, equivale em massa molar, no espectro de massas, ao subproduto bifenil (Figura 27(a)). Já o pico 3,918 min equivale ao subproduto 3,3'-bitiofeno (Figura 27(b)). O pico com maior abundância na curva cromatográfica, tempo de retenção igual a 6,226 min, equivale em massa molar ao reagente de partida 4-bromobifenil, o que demonstra que muito pouco da reação iniciou (Figura 27(c)). O pico 11,407 min, equivale em massa molar no espectro de massas, ao íon molecular correspondente à massa molar do monômero, 3-(4-bifenil)tiofeno (BFT) (Figura 27(d)). Já o pico com tempo de retenção de 13,554 min possui fragmentos de massa molar equivalentes ao encontrado para o reagente ácido 3-tiofenoborônico, caracterizado anteriormente (Figura 27(e)).



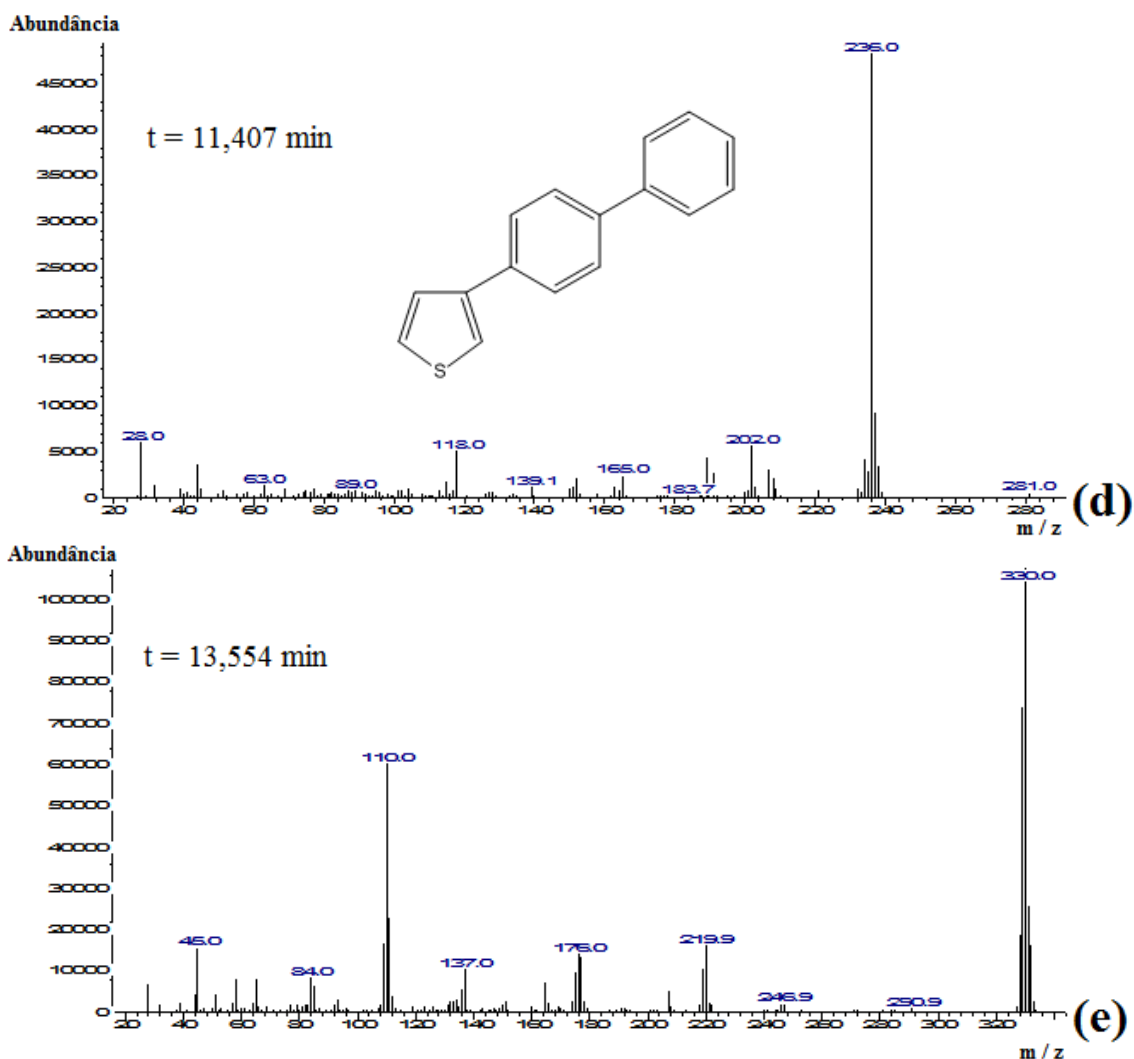


Figura 27: Espectro de massa para (a) o bifenil, (b) o 3,3'-bitiofeno, (c) o 4-bromobifenil, (d) o 3-(4-bifenil)tiofeno (BFT) e (e) o equivalente ao encontrado experimentalmente para o reagente ácido 3-tiofenoborônico (item 3.1.2). Solvente: clorofórmio.

O baixo rendimento observado deve-se principalmente ao alto teor de impureza encontrado no reagente de partida, ácido 3-tiofenoborônico.

Devido ao baixo rendimento optou-se por outra rota utilizando também o acoplamento de Suzuki-Miyaura.

3.1.2.2. Rota 2 – Método de química verde utilizando microondas

Como alternativa a rota anterior foi empregado uma rota que se enquadra como química verde, pois não utiliza solventes orgânicos, além de fazer uso do equipamento de

microondas que aumenta a velocidade de conversão da síntese (Vieira *et al.*, 2012; Batalha *et al.*, 2014).

O procedimento utilizado para esta rota foi adaptado de Namboodiri & Varma (2001) sendo descrito no procedimento 2.2.1.2. A síntese apresentou como vantagem a simplicidade e a rapidez, porém o rendimento ficou inferior ao observado na literatura. A Figura 28 (a) ilustra a síntese antes do uso do microondas e (b) após o uso do microondas. O produto final formado apresentou-se na forma de um líquido viscoso marrom escuro.

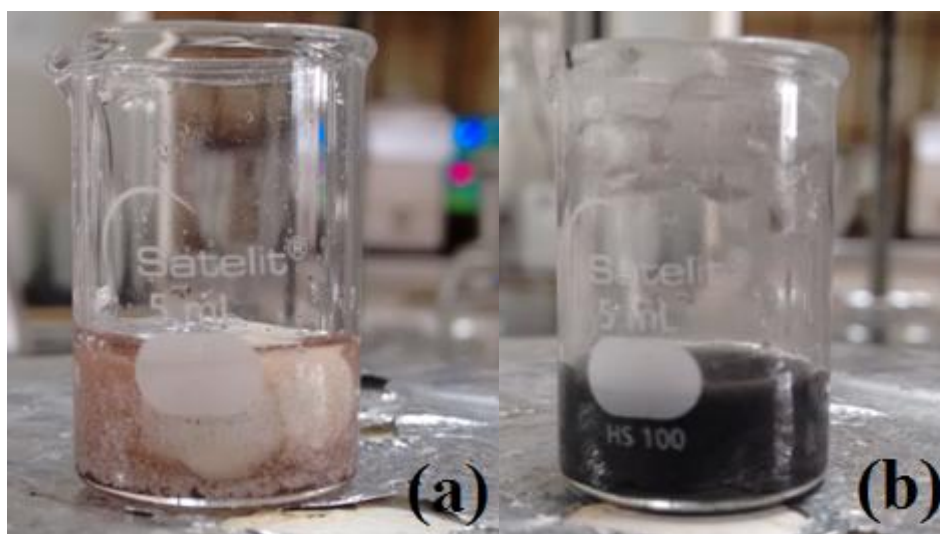


Figura 28: Síntese de Suzuki por microondas (a) reagentes e (b) produto.

O rendimento percentual do 3-(4-bifenil)tiofeno obtido foi determinado por CG-MG e apresentou valor de 1,6 % de monômero no produto. Este rendimento foi o dobro do obtido pela rota convencional, embora o rendimento não tenha sido satisfatório e nem próximo ao rendimento (superior a 50%) de produtos semelhantes encontrados na literatura (Namboodiri & Varma, 2001; Kappe, 2004; Siamaki *et al.*, 2011; Vieira *et al.*, 2012; Batalha *et al.*, 2014). Novamente, pode-se dizer que a baixa pureza do reagente de partida reduz o rendimento da síntese via acoplamento Suzuki.

A curva cromatográfica com as frações obtidas em cada tempo de retenção esta ilustrada na Figura 29. A Tabela 2 apresenta o que cada fragmento representa no espectro de massas.

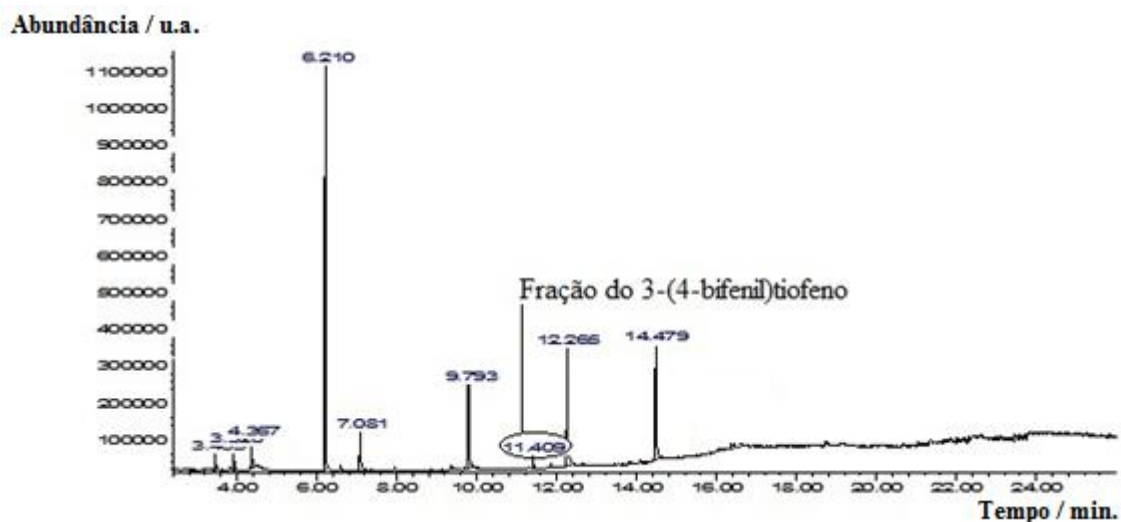
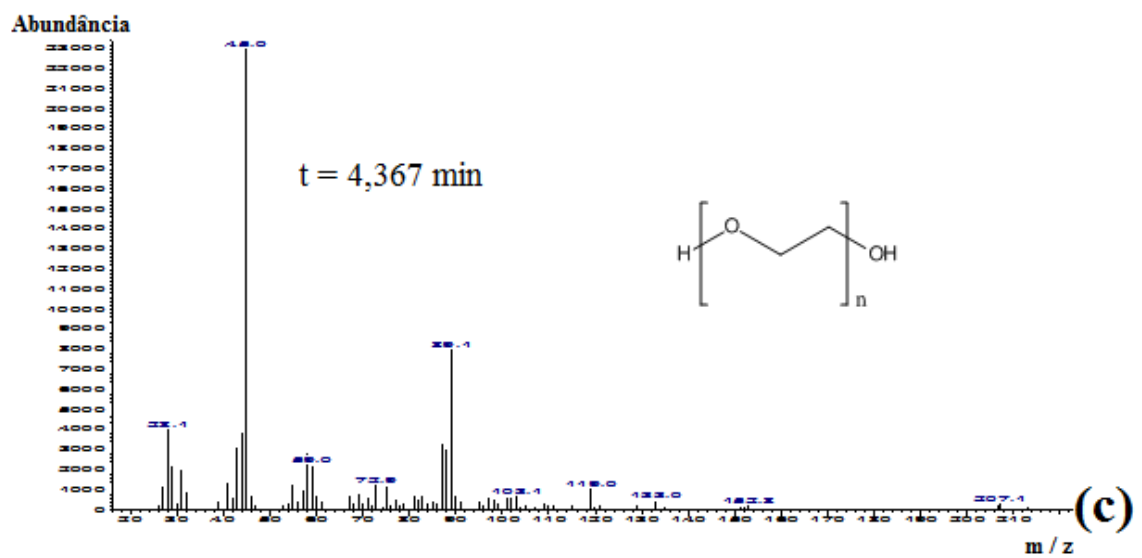
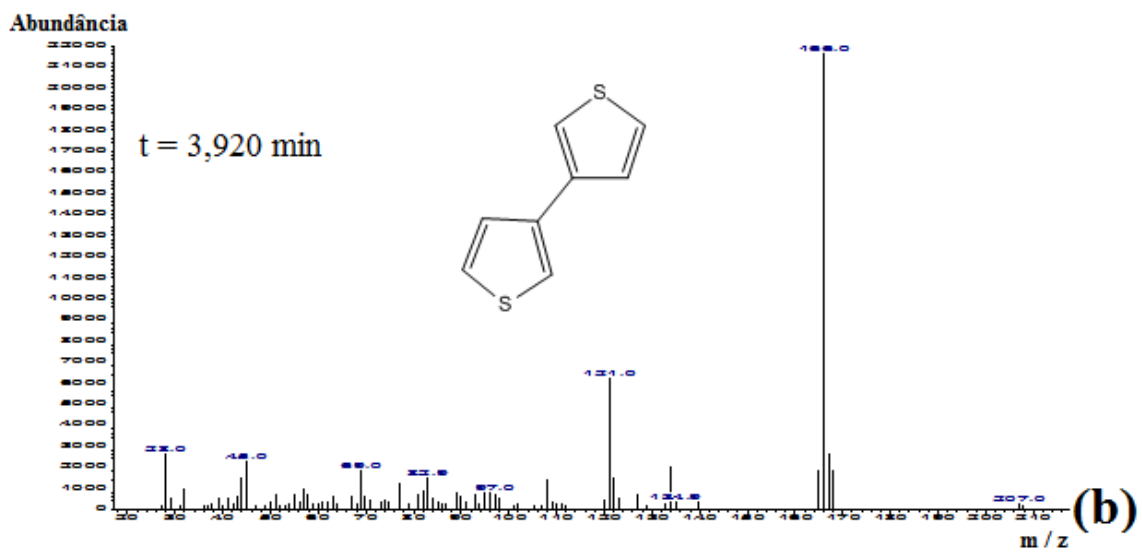
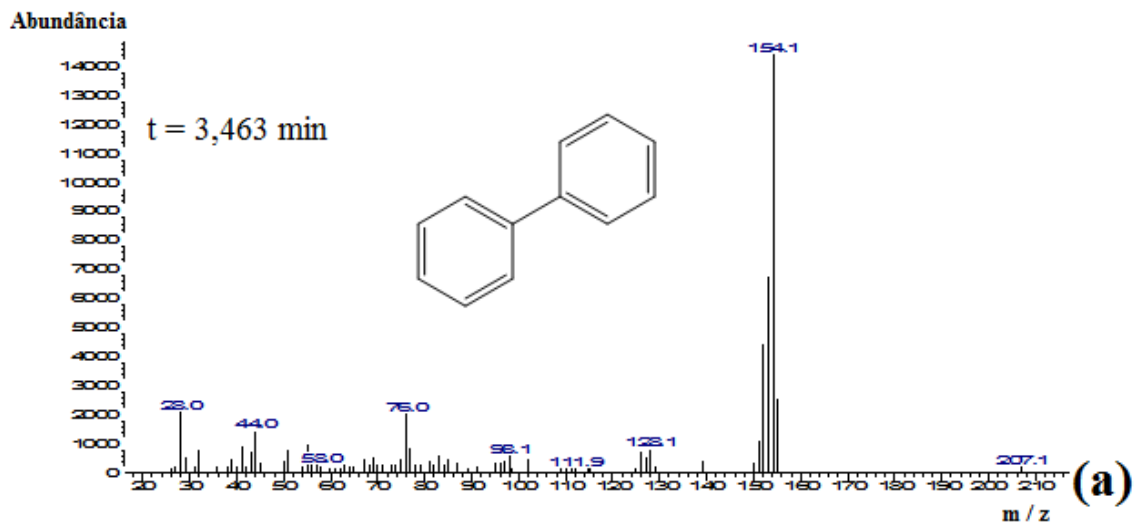


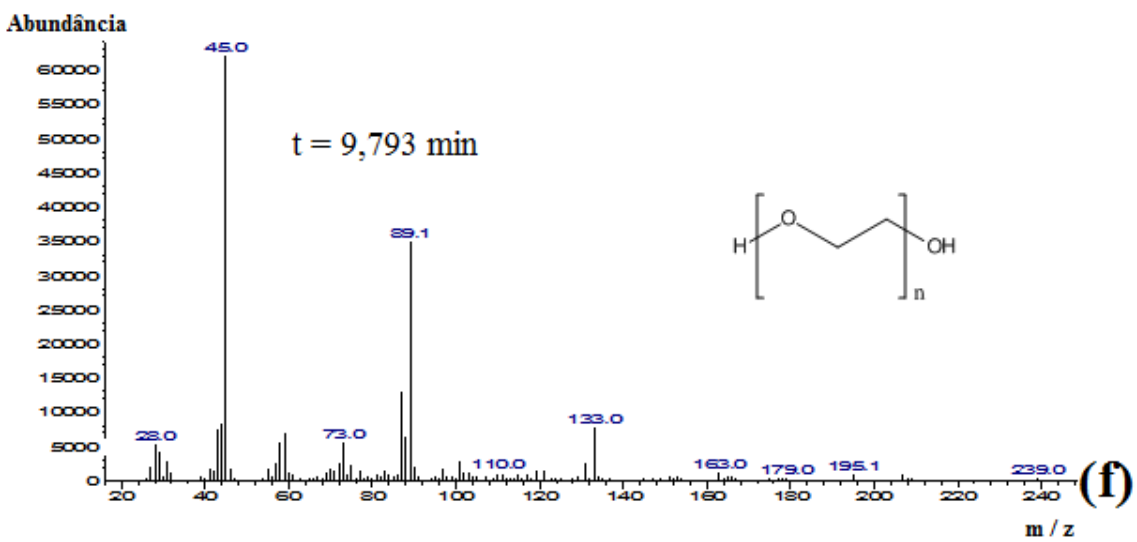
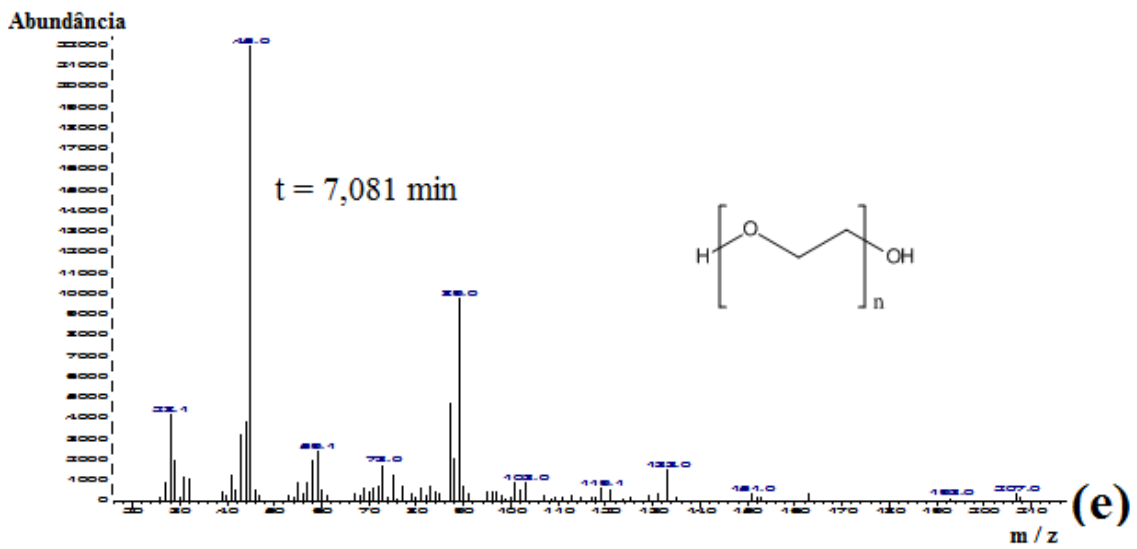
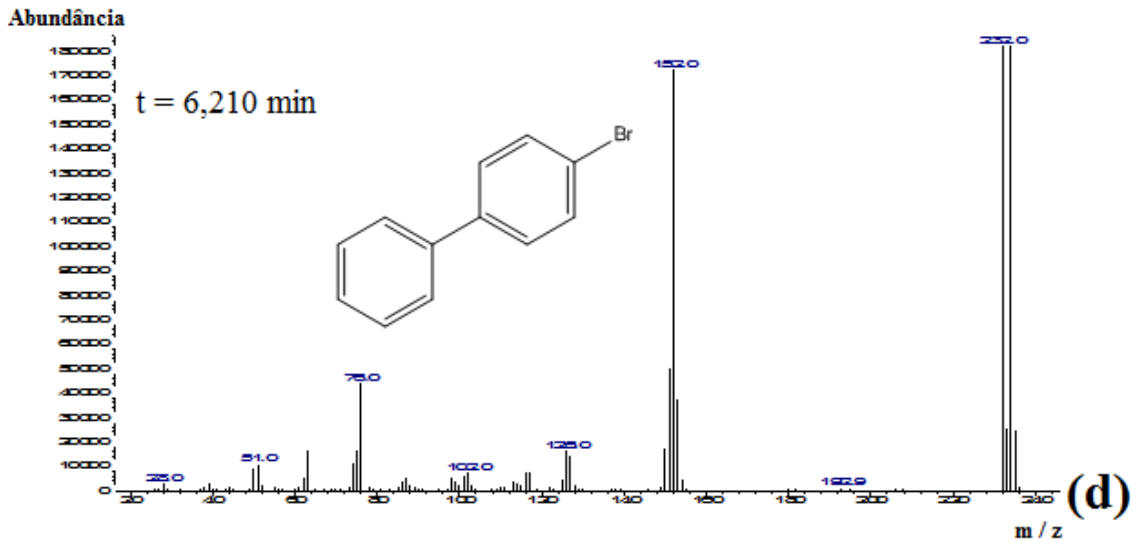
Figura 29: Curva cromatográfica para o 3-(4-bifenil)tiofeno (BFT) via Suzuki por microondas. Solvente: clorofórmio.

Tabela 2: Identificação dos fragmentos obtidos na curva cromatográfica para a obtenção do 3-(4-bifenil)tiofeno (BFT) via Suzuki por microondas.

Pico	Tempo de retenção / min	Estrutura
1 (a)	3,463	Bifenil
2 (b)	3,920	3,3'-bitiofeno
3 (c)	4,367	PEG
4 (d)	6,210	4-bromobifenil
5 (e)	7,081	PEG
6 (f)	9,793	PEG
7 (g)	11,409	3-(4-bifenil)tiofeno
8 (h)	12,265	PEG
9 (i)	14,479	PEG

Os espectros de massa de cada fragmento, inclusive o que confirmou a presença do íon molecular correspondente à massa molar do monômero, estão na Figura 30.





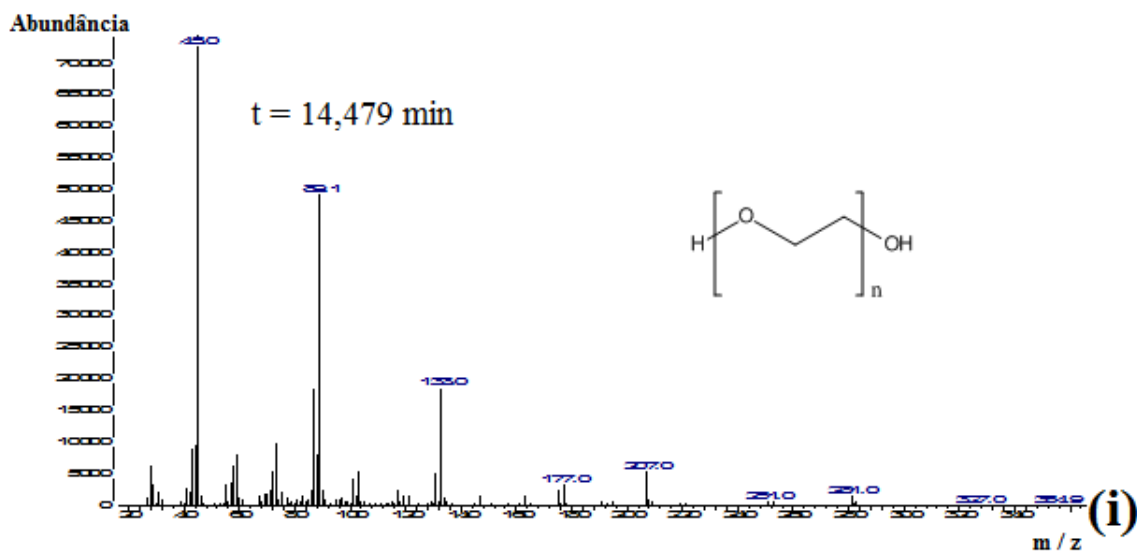
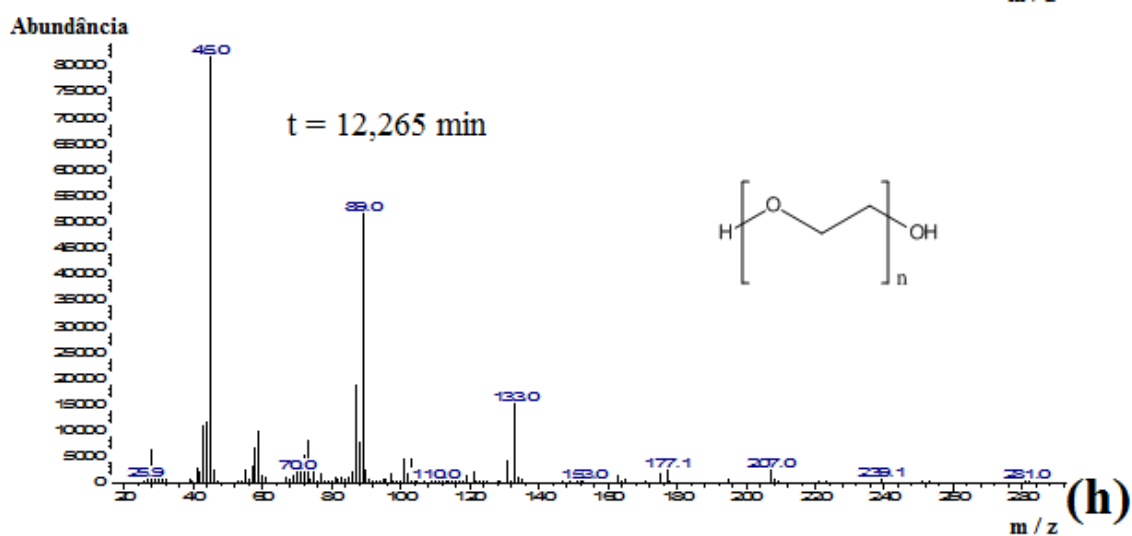
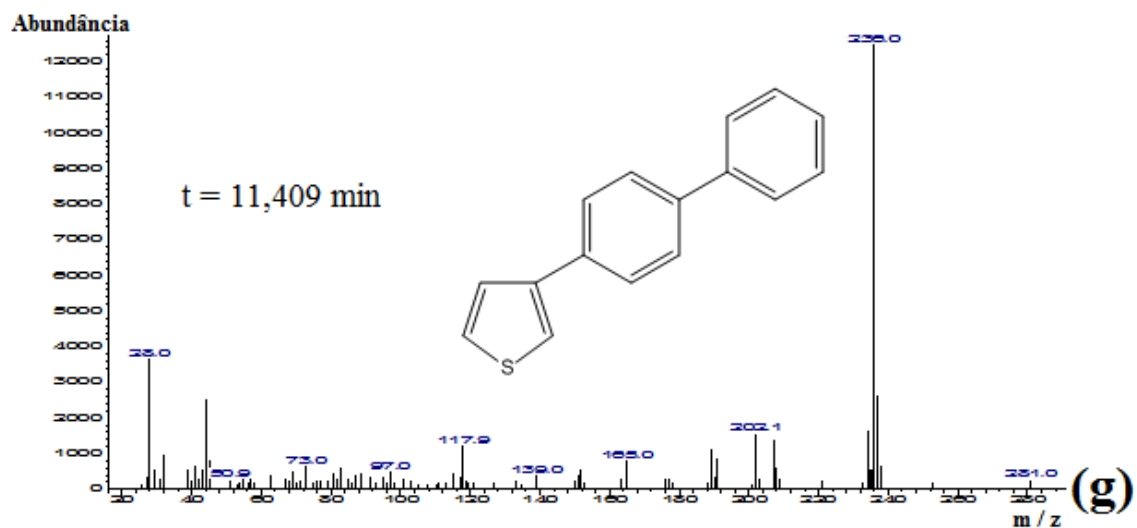


Figura 30: Espectro de massa obtido para (a) o bifenil, (b) o 3,3'-bitiofeno, (c) o PEG, (d) o 4-bromobifenil, (e) e (f) o PEG, (g) o 3-(4-bifenil)tiofeno (BFT), (h) e (i) o PEG, via Suzuki por microondas. Solvente: clorofórmio.

Pelo espectro de massas obtido para cada fração retida na curva cromatográfica observou-se fragmentos com alta massa molecular o que se torna incompatível com a maioria dos reagentes, exceto o PEG 400, que pode ter sido fragmentado devido ao uso de microondas. Pela alta fragmentação observada para o PEG-400, esta rota se torna inviável, por microondas, pois seria necessário uma etapa de purificação que reduziria ainda mais o rendimento da reação.

3.2. Caracterização do monômero 3-(4-fluorfenil)tiofeno (FFT)

Após analisar os resultados das 4 rotas apresentadas no capítulo 3, optou-se pela rota 2 de síntese de Grignard por ela ter apresentado o melhor rendimento.

Para favorecer um aumento do rendimento da síntese o reagente 3-bromotiofeno foi purificado por microdestilação fracionada. Após purificação ele apresentou um grau de pureza de 99,9%, o qual foi determinado por CG-MS.

A rota para obtenção do 3-(4-fluorfenil)tiofeno (FFT) seguiu o item 2.2.2 e, após a purificação, obteve-se um rendimento de 21,9% do monômero, que se apresentou na forma de um sólido branco amarelado. O rendimento foi o maior obtido dentre as sínteses realizadas e, com a quantidade de reagentes de partida, tornou-se viável a produção desse monômero.

Optou-se como forma de purificação do monômero a recristalização. Foram realizados testes para encontrar um solvente que solubilizasse a amostra a quente e a precipitasse a frio. Foram testados etanol, acetonitrila, acetona, acetato de etila, THF e hexano, e entre eles o hexano foi o único que atendeu ao pré requisito.

A recristalização foi feita adicionando cerca de 20 mL de hexano quente ao produto obtido. O excesso de solvente foi evaporado utilizando uma chapa com aquecimento e esta mistura foi resfriada a temperatura ambiente, observando-se a formação dos primeiros cristais. Em seguida, a mistura foi levada a um congelador por 30 minutos onde a precipitação foi completada. Nesse momento fez-se uma filtração a vácuo da solução em funil de vidro sinterizado empregando um pouco mais de hexano a 5 °C para lavar os cristais obtidos. Esse procedimento foi repetido e o sólido obtido após as duas recristalizações possuía coloração branca amarelada, com massa de 1,2 g (rendimento de 21,9%). O ponto de fusão da amostra foi determinado em um aparelho de ponto de fusão digital MQAPF-301 da Micro-química. O monômero apresentou

fusão em uma faixa estreita de 84,6 - 85,8 °C, sendo a teórica é $90,9 \pm 20,4$ °C (SciFinder). A Figura 31 mostra o monômero antes e depois das recristalizações.

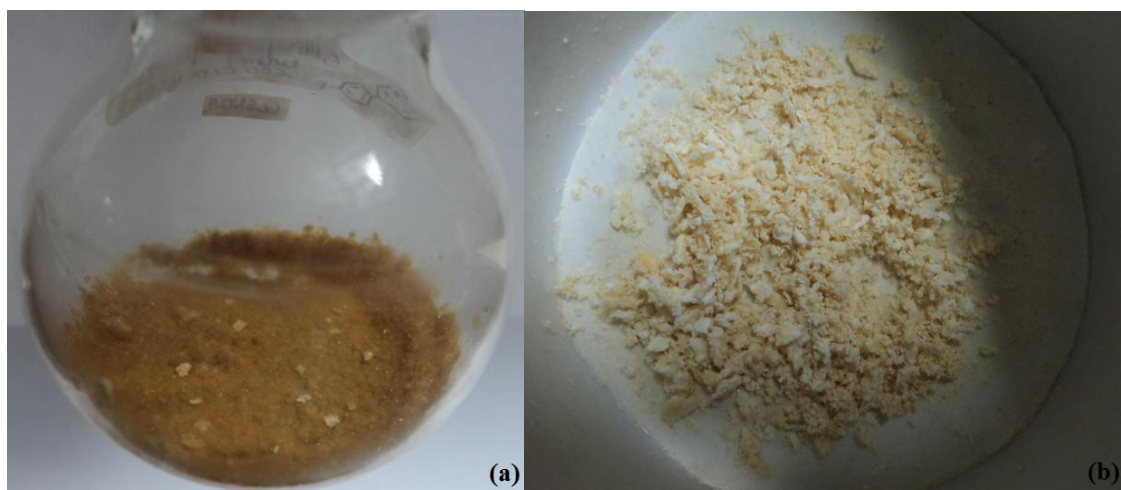


Figura 31: Produto obtido da síntese antes (a) e depois (b) da recristalização.

Após a purificação o FFT foi caracterizado empregando-se as técnicas como espectroscopia na região do infravermelho (IV), cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massa (CG-MS) e ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C .

3.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho (IV-ATR)

Essa análise foi realizada com o objetivo de se caracterizar o monômero sintetizado e identificar as suas bandas características. Na Figura 32 observa-se o espectro de IV para o monômero FFT e as atribuições referentes às bandas presentes são apresentadas na Tabela 3. As bandas e as atribuições observadas correspondem aos grupamentos e a estrutura do composto 3-(4-fluorfenil)tiofeno (FFT).

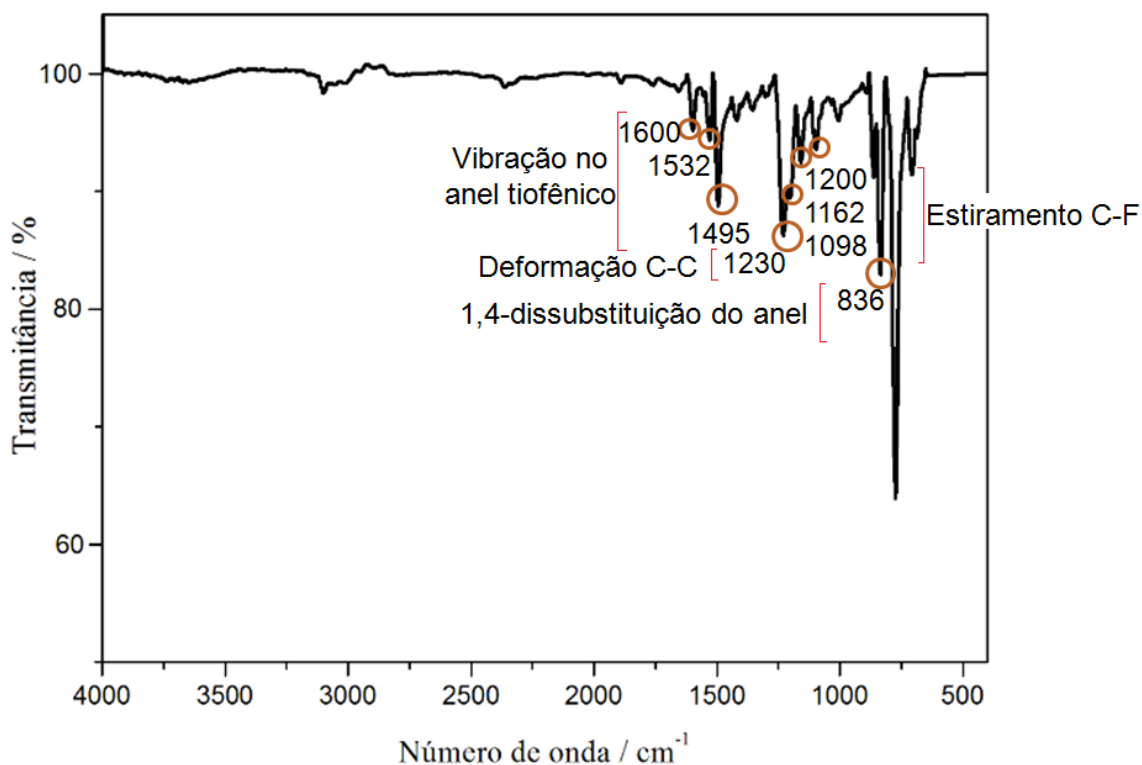


Figura 32: Espectro de infravermelho do monômero sintetizado, 3-(4-fluorfenil)tiofeno (FFT).

A banda observada em 3100 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações C-H em relação a β substituição do átomo de enxofre (Garnier *et al.*, 1983). As bandas de 1891, 1762, 1654 e 836 cm^{-1} indicam a existência do anel benzênico 1,4-dissubstituído com um anel tiofeno. Já as vibrações C-F pode ser identificada em 1200, 1162 e 1098 cm^{-1} . As bandas observadas em 1600, 1532 e 1495 cm^{-1} no espectro, podem ser atribuída à vibração do esqueleto do anel de tiofeno. A banda em 1232 cm^{-1} pode ser atribuída a deformação C-C (Shen *et al.*, 2005).

Tabela 3: Principais bandas do espectro de IV-FTIR do FFT.

Monômero	ν / cm^{-1}	Atribuições
FFT	3100	ν (C-H) em relação β substituição do átomo de enxofre
	1891, 1762, 1654 e 836	1,4-disubstituição do anel benzênico com anel tiofênico
	1600, 1532 e 1495	ν (anel tiofênico)
	1232	δ (C-C)
	1200, 1162 e 1098	ν (C-F)
	774, 708 e 689	ν (=C-S-)

ν = estiramento; δ = deformação

3.2.2. Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (CG-MS)

O rendimento percentual da síntese foi determinado por CG-MS com base nas áreas relativas dos sinais, pelo sistema de processamento do cromatógrafo. Esse percentual corresponde a quantidade de monômero presente na amostra (21,9 % de rendimento). De acordo com o resultado obtido após a purificação do produto, a amostra apresenta uma pureza relativa de 92,9%.

A curva cromatográfica com as frações obtidas em cada tempo de retenção é apresentada na Figura 33.

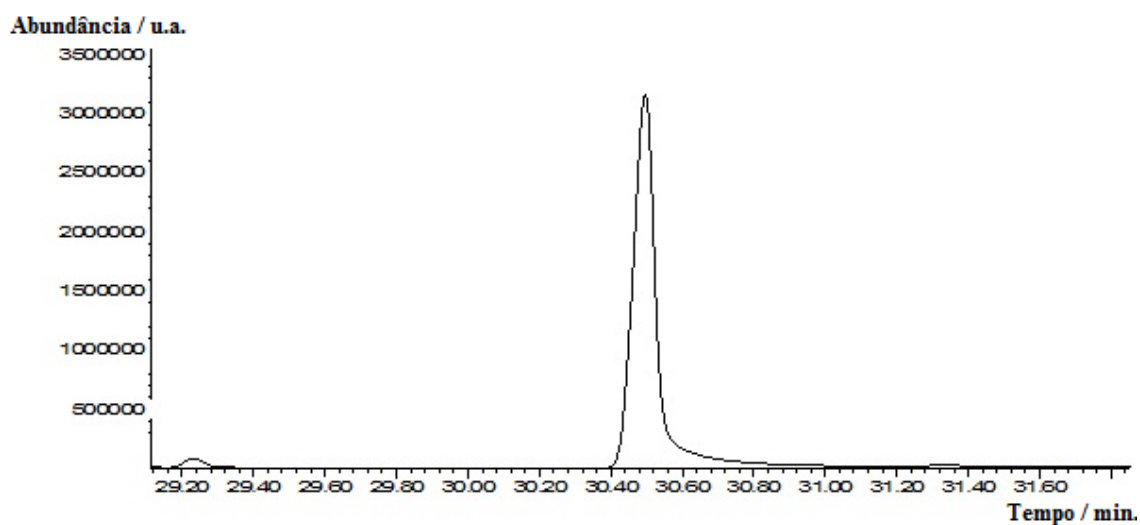


Figura 33: Curva cromatográfica para o 3-(4-fluorfenil)tiofeno (FFT). Solvente: clorofórmio.

Para esta amostra o sinal em 30,496 min corresponde a presença do 3-(4-fluorfenil)tiofeno (FFT), já o sinal identificado em 29,236 min está associado ao subproduto 4,4'-difluorbifenil.

Com o espectro de massas (Figura 34) pode-se observar o íon molecular correspondente à massa molar do monômero.

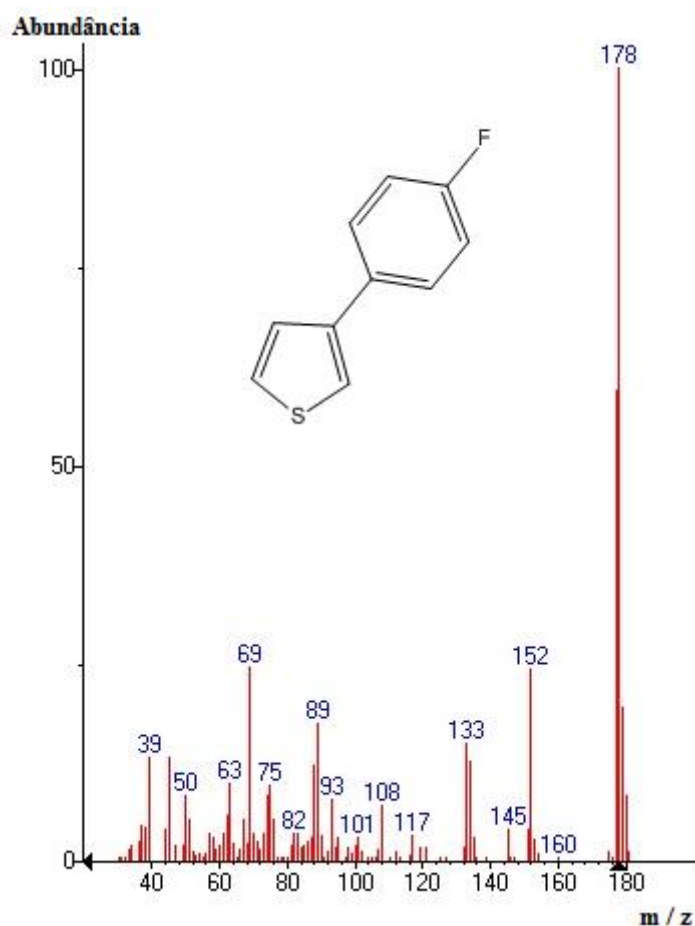


Figura 34: Espectro de massa obtido para o 3-(4-fluorfenil)tiofeno (FFT). Solvente: clorofórmio.

A análise do espectro de massas confirmou a obtenção do 3-(4-fluorfenil)tiofeno (FFT), pois a massa do íon molecular e dos fragmentos são coerentes com a estrutura química proposta.

3.2.3. Ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram realizados para caracterizar e confirmar a formação do monômero FFT. A Figura 35 mostra o espectro de RMN ^1H obtido para o produto purificado.

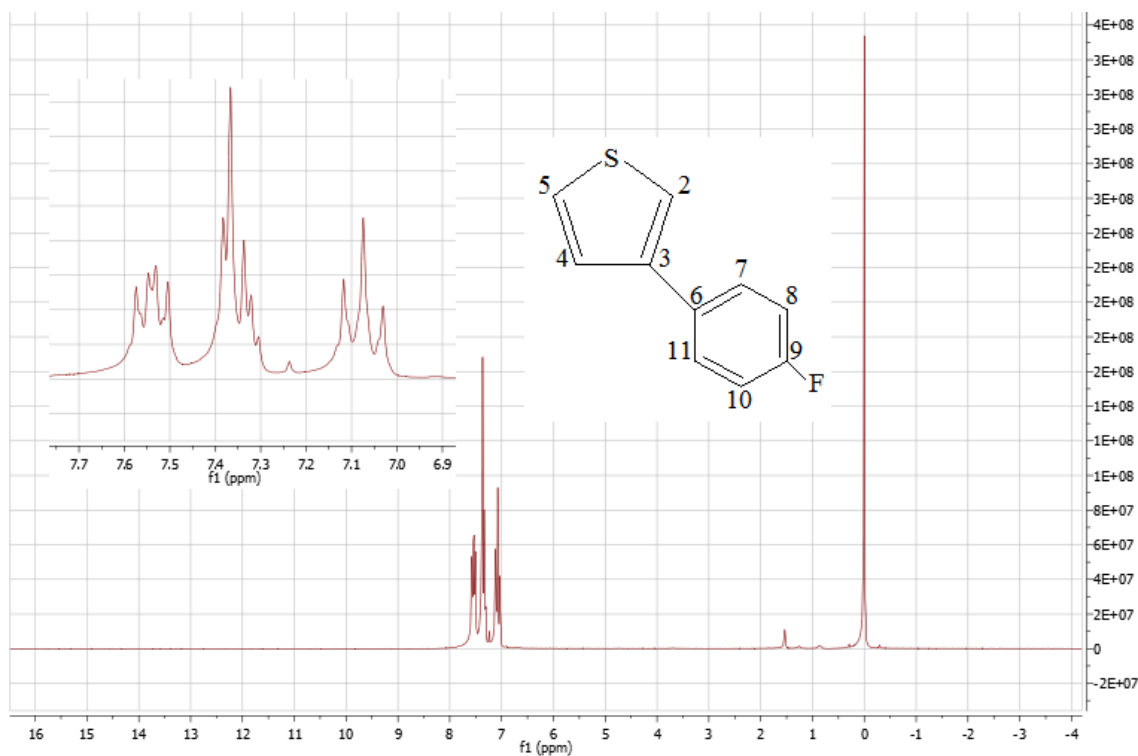


Figura 35: Espectro de RMN ¹H do 3-(4-fluorfenil)tiofeno (FFT). δ_{ref} TMS, CDCl_3 .

Como o monômero apresenta somente hidrogênios ligados a carbonos aromáticos, todos os hidrogênios apresentaram sinal próximo ao deslocamento em 7 ppm. O sinal em 7,07 ppm corresponde ao sinal H4. O sinal 7,30-7,39 ppm correspondente ao H8 e H10 e H7 e H11, respectivamente. O sinal de hidrogênio de 7,54 ppm H2 e H5 (dd) (Bakouri *et al.*, 2013).

A Figura 36 apresenta o espectro de RMN ¹³C obtido do produto purificado.

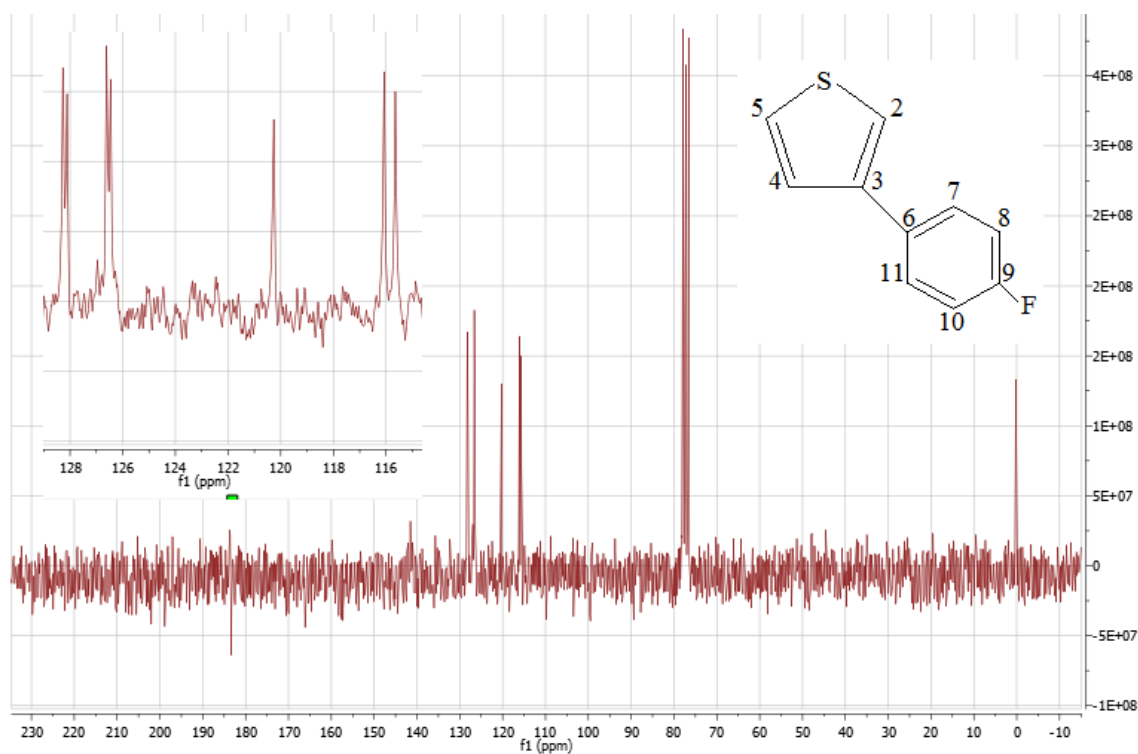


Figura 36: Espectro RMN ^{13}C do 3-(4-fluorfenil)tiofeno (FFT). δ_{ref} TMS, CDCl_3 .

O espectro de RMN ^{13}C permitiu confirmar que o produto final purificado se trata do FFT. Os sinais em 115,4 e 115,9 ppm correspondem aos carbonos 8 e 10. O sinal em 120,0 ppm ao C2. Os sinais 126,2 e 126,4 ppm aos C5 e C4. Os sinais 127,9 ppm aos carbonos C7 e C11 e o 128,1 ppm ao C6.

CAPÍTULO 4: CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Nesta parte do trabalho buscou-se estudar as características redox dos homopolímeros poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT), poli(3-feniltiofeno) (P3FT) e poli(3-(4-fluorfenil)tiofeno) (PFFT) e copolímeros poli(3,4-etilenodioxítiofeno-co-3-feniltiofeno) (P(EDOT-co-3FT)) e poli(3,4-etilenodioxítiofeno-co-3-(4-fluorfenil)tiofeno) (P(EDOT-co-FFT)) sintetizados com intuito de avaliar as condições de polimerização e o comportamento eletroquímico dos filmes eletrodepositados (Item 2.4). Os filmes poliméricos em estudo foram crescidos diretamente sobre o eletrodo de trabalho a partir de soluções contendo cada um dos monômeros.

Das curvas voltamétricas obtidas a baixa velocidade (20 mV s^{-1}) determinou-se as variáveis de interesse para a caracterização dos polímeros e copolímeros estudados como: potencial de pico anódico (E_{pa}), potencial de pico catódico (E_{pc}), potencial padrão E^0 , que é determinado por $\frac{1}{2} (E_{pa} + E_{pc})$, largura a meia altura de pico $\Delta E_{p/2}$ que é obtido pela relação $|E_{pa} - E_{pc}|$, determinados pela extrapolação do valor da primeira metade da largura dos voltamogramas já que se observou uma corrente residual anódica nos voltamogramas devido a carga de dupla camada no polímero condutor. Também foi determinado o rendimento coulômbico η_c , que é dado pela razão da carga anódica pela catódica (Q_a/Q_c), e o estudo de perda de carga sob ciclagem.

4.1. Eletropolimerização

A eletropolimerização foi escolhida como método de síntese por ser de obtenção rápida, bem descrita na literatura, não haver necessidade do uso de catalisador, com controle da espessura do filme e no caso de tiofenos por serem facilmente oxidados e formarem filmes finos (Maia *et al.*, 2000; Latonen *et al.*, 2006). Outra vantagem da polimerização eletroquímica está na formação direta do polímero dopado na superfície do eletrodo, o que possibilita uma caracterização *in situ* por técnicas eletroquímicas e espectroscópicas, tornando-a interessante para síntese de polímeros condutores (Latonen *et al.*, 2006).

Os monômeros foram inicialmente estudados por voltametria cíclica (VC) com intuito de determinar o potencial de oxidação de cada um dos monômeros estudados e, a partir daí, polimerizar os homopolímeros e copolímeros empregando a técnica de cronoamperometria. A escolha do eletrólito de trabalho foi realizada de forma que o mesmo não fosse eletroativo na faixa de trabalho analisada.

Os estudos feitos para o FFT foram realizados empregando como eletrólito o NaClO_4 e o Bu_4NBF_4 , ambos em acetonitrila (ACN). Além da diferença do potencial de oxidação do monômero (1,63 V para NaClO_4 e 1,95 V para Bu_4NBF_4), o que levou a uma diferença de E_{pa} para a eletropolimerização, percebeu-se uma grande perda de corrente e carga entre a primeira e a segunda varredura tanto no estudo de velocidade como na ciclagem quando se utiliza $\text{NaClO}_4/\text{ACN}$ (Figura 37). O estudo da perda de carga (ciclagem) foi feito a velocidade constante de 50 mV s^{-1} (Figura 37b).

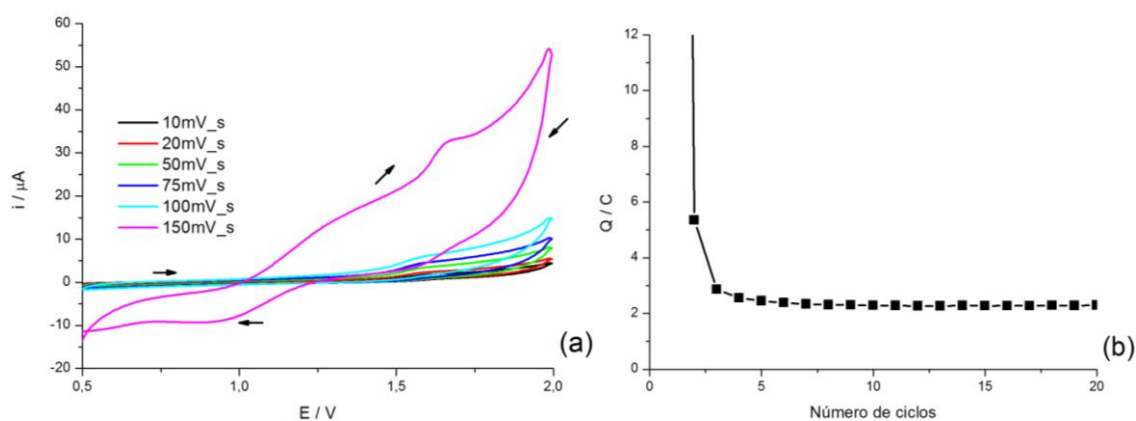


Figura 37: Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (a) e perda de carga em função do número de ciclos (b) para PFFT. $E_t = E_c = \text{Pt}$, $E_r = \text{Ag}/\text{Ag}^+$. Eletrólito: NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ / ACN. Temperatura ambiente.

Tal fenômeno pode ser explicado pelo menor volume dos íons que formam o perclorato de sódio (NaClO_4) e sua maior difusão na solução e na cadeia polimérica, visto que a polimerização do PFFT forma filmes finos pouco homogêneos o que pode levar a um maior desgaste e perda do polímero formado. Na literatura muitos autores utilizam tetrafluoroborato de tetraetilamônio e o tetrafluoroborato de tetrabutylamônio, o que levou a escolha do último (Ferraris *et al.*, 1998a; Ferraris *et al.*; 1998b; Soudan *et al.*, 2000; Naudin *et al.*, 2002; Shen *et al.*, 2005; Wei *et al.*, 2006).

Os potenciais encontrados para os monômeros foram obtidos seguindo a metodologia do item 2.4.1 Os valores encontrados foram: 1,37 V para o EDOT, 1,62 V para 3FT e 1,95 V para FFT. Assim, os maiores potenciais do 3FT e do FFT foram os escolhidos para eletropolimerizar os copolímeros com o EDOT.

A polimerização do PFFT foi a que apresentou maior formação de oligômeros, tornando a solução, inicialmente transparente, amarelada durante a primeira polimerização. Os oligômeros que são formados durante o processo de polimerização precipitam-se no

meio eletrolítico. Tais moléculas possuem menor massa molar, porém a sua formação leva a diminuição dos intermediários solúveis necessários para a polimerização (Alves, 2009). Por isso, pode-se notar a dificuldade de formação de filmes, sendo o mesmo fino e pouco homogêneo quando comparado aos outros eletropolimerizados neste trabalho. Durante a eletropolimerização percebeu-se o perfil esperado das curvas de cronoamperometria, ou seja, da corrente gerada (i) pela oxidação das espécies devido a um potencial de oxidação externo aplicado (potencial de pico anódico, E_{pa}), em função do tempo (t). O perfil da curva com decaimento exponencial da corrente era esperado devido a aplicação contínua de um E_{pa} , que faz com as espécies em volta do eletrodo oxidem, tornando-se insolúveis no meio eletrolítico, e precipitem rapidamente sobre a superfície do eletrodo. O recobrimento do eletrodo faz com que a capacidade de oxidar monômero diminui o que leva a queda da corrente (Figura 38) (Alves, 2009; Paula, 2009).

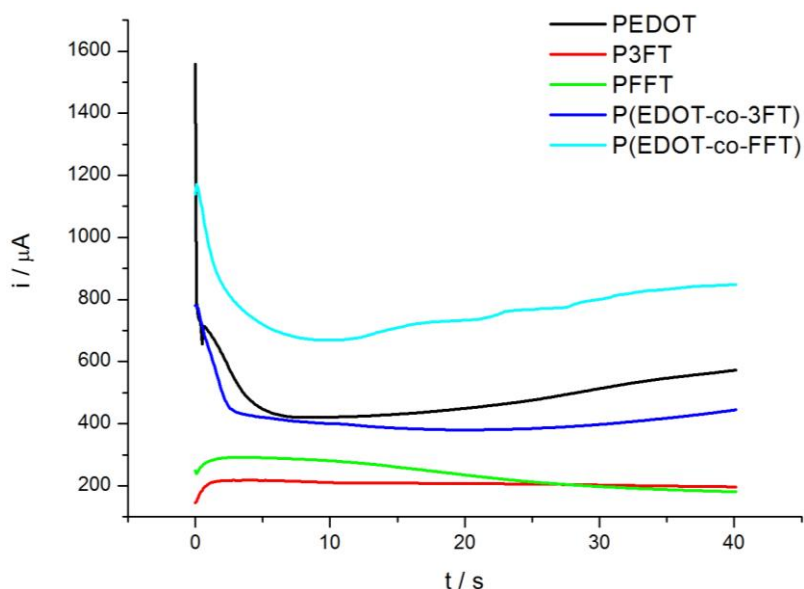


Figura 38: Cronoamperograma dos polímeros e copolímeros sintetizados. $E_t = E_c = Pt$, $E_r = Ag/Ag^+$. Eletrólito: $NaClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ / ACN para PEDOT, P3FT e P(EDOT-co-3FT) e Bu_4NBF_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ /ACN para PFFT e P(EDOT-co-FFT). Temperatura ambiente.

4.2. Estudo de velocidade

O estudo do comportamento eletroquímico dos polímeros e copolímeros em diferentes velocidades de varredura foi realizado após a sua polimerização, os eletrodos foram lavados com ACN e inseridos em solução contendo eletrólito livre de monômero.

A curva VC do PEDOT (Figura 39 (a)) apresentou-se com seu perfil característico, em formato de caixa, o que mostra seu comportamento capacitivo. Este comportamento é devido aos átomos de oxigênio estarem ligados diretamente no anel, que por efeito mesomérico doa densidade eletrônica ao tiofeno.

O P3FT (b) e o PFFT (c) apresentaram picos de oxidação e redução bem definidos, sendo o PFFT menos estável ao longo do estudo talvez pelo seu menor grau de pureza do monômero. Percebeu-se que o filme polimérico de PFFT sofre uma rápida degradação quando estudado eletroquimicamente.

Os copolímeros P(EDOT-co-3FT) (d) e o P(EDOT-co-FFT) (e) apresentaram um perfil intermediário aos seus precursores, o que a princípio indica a sua formação. Observou-se também uma melhora na atividade eletroquímica, como redução do potencial de oxidação e redução, devido a introdução de uma unidade EDOT quando comparado aos homopolímeros P3FT e PFFT.

As variáveis de interesse (E_{pa} , E_{pc} , $E^{0'}$, $\Delta E_{p/2}$, η_c) foram determinadas a partir das curvas voltamétricas a baixa velocidade (20 mV s^{-1}) e analisando estas curvas foram determinados: potencial de pico anódico (E_{pa}), potencial de pico catódico (E_{pc}), potencial padrão $E^{0'}$, que é obtido por $\frac{1}{2} (E_{pa} + E_{pc})$, largura a meia altura de pico $\Delta E_{p/2}$ que é determinado pela relação $|E_{pa} - E_{pc}|$ e rendimento coulômbico η_c que é dado pela razão da carga anódica pela catódica (Q_a/Q_c). O valor das cargas é obtido pela integração da curva das partes correspondentes anódicas e catódicas.

Os voltamogramas obtidos para as amostras são apresentados na Figura 39 e os dados obtidos das curvas voltamétricas de baixa velocidade (20 mV s^{-1}) estão relacionados na Tabela 4.

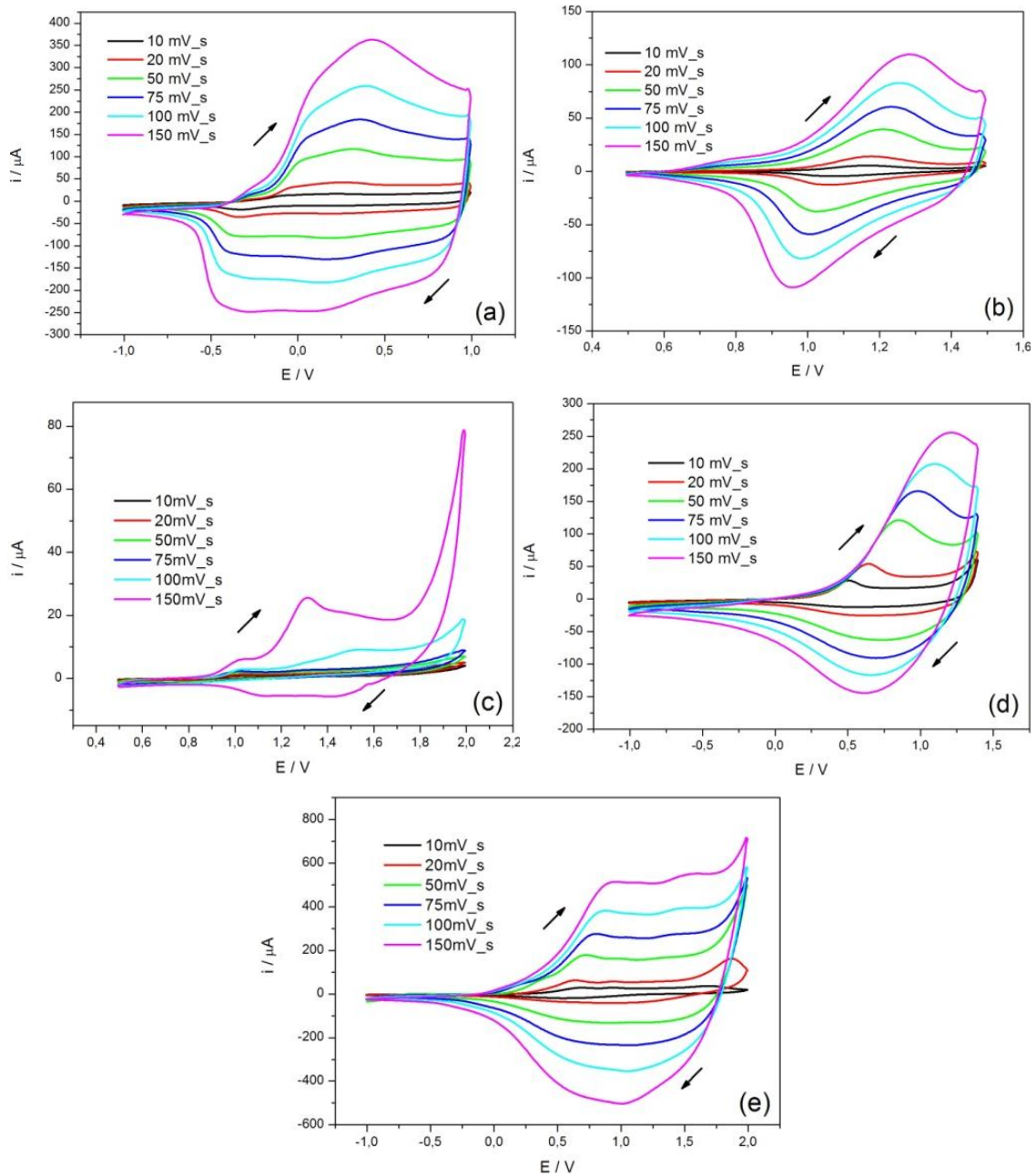


Figura 39: Voltamogramas cíclicos do (a) PEDOT, (b) P3FT, (c) PFFT, (d) P(3FT-co-EDOT) e (e) P(FFT-co-EDOT). $E_t = E_c = \text{Pt}$, $E_r = \text{Ag}/\text{Ag}^+$. Eletrólito: NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}/\text{ACN}$ para PEDOT, P3FT e P(EDOT-co-3FT) e Bu_4NBF_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}/\text{ACN}$ para PFFT e P(EDOT-co-FFT). Temperatura ambiente.

Tabela 4: Resumo dos dados voltamétricos obtidos a 20 mV s⁻¹.

Polímero	E _{pa} / V	E _{pc} / V	E ⁰ / V	ΔE _{p/2} / V	η _c / u.a.	(i _{pa} / i _{pc}) / u.a.
PEDOT	0,26	-0,33	-0,04	0,59	2,89	1,22
P3FT	1,17	1,06	1,11	0,11	1,46	1,11
PFFT	1,03	0,86	0,94	0,17	1,71	2,62
P(EDOT-co-3FT)	0,64	0,73	0,69	0,09	1,16	2,20
P(EDOT-co-FFT)	0,64	0,91	0,78	0,27	2,50	1,55

Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag⁺. Eletrólito: NaClO₄ 0,1 mol L⁻¹/ ACN para PEDOT, P3FT e P(EDOT-co-3FT) e Bu₄NBF₄ 0,1 mol L⁻¹/ACN para PFFT e P(EDOT-co-FFT).

A partir dos dados obtidos na Tabela 4 pode-se verificar que os copolímeros apresentaram E_{pa} e E_{pc} intermediário aos homopolímeros que os originaram.

Observou-se também uma dependência do E_{pa} com a velocidade de varredura (Figura 40). Isto está relacionado com valores como i_{pa}/i_{pc} ≠ 1 e ΔE_{p/2} > 90 mV s⁻¹, podendo classificar esses materiais como quase-reversível. A pequena variação observada no potencial de pico anódico também pode ser devida a queda ôhmica que surge pelo produto da corrente pela resistência da solução contida entre a superfície dos eletrodos (Agostinho *et al.*,2004).

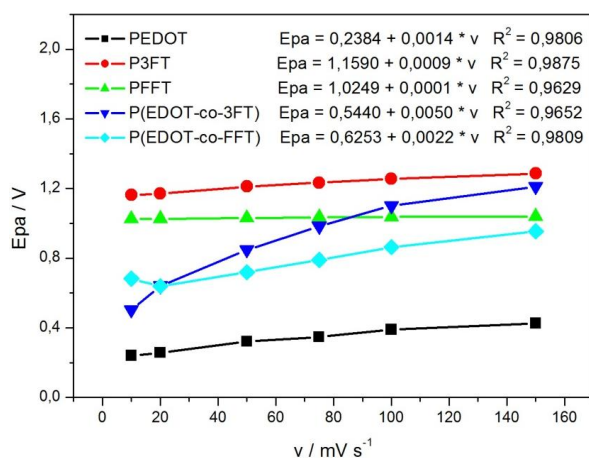


Figura 40: Variação do potencial de pico anódico (E_{pa}) em função da velocidade de varredura dos polímeros e copolímeros estudados. Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag⁺. Eletrólito: NaClO₄ 0,1 mol L⁻¹/ ACN para PEDOT, P3FT e P(EDOT-co-3FT) e Bu₄NBF₄ 0,1 mol L⁻¹/ACN para PFFT e P(EDOT-co-FFT).

Verificou-se também uma dependência da corrente de pico anódico com a velocidade de varredura (Figura 41), com tendência a linearidade, mostrando a existência de reações redox superficiais não limitadas pelo transporte de massa.

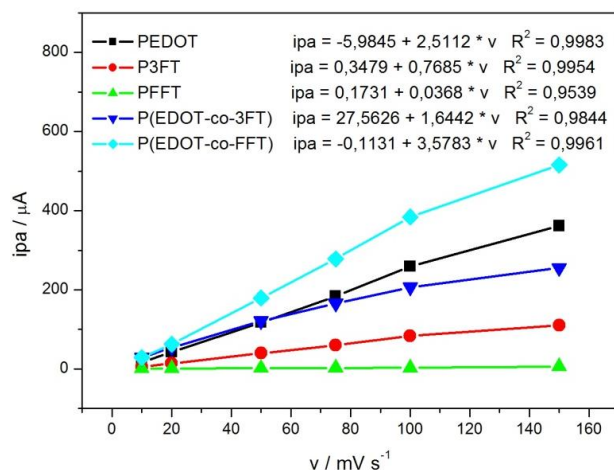


Figura 41: Variação da corrente de pico anódico (i_{pa}) em função da velocidade de varredura dos polímeros e copolímeros estudados. Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag⁺. Eletrólito: NaClO₄ 0,1 mol L⁻¹/ ACN para PEDOT, P3FT e P(EDOT-co-3FT) e Bu₄NBF₄ 0,1 mol L⁻¹/ACN para PFFT e P(EDOT-co-FFT).

4.3. Estudo de perda de carga sob ciclagem

Os polímeros e copolímeros sintetizados foram analisados para verificar a estabilidade dentro da faixa de eletroatividade após ciclagens a velocidade constante (50 mV s⁻¹). Observou-se que a perda de carga concentra-se nos 20 primeiros ciclos, ocorrendo de forma mais efetiva durante os 5 ciclos iniciais para a maioria dos materiais (com exceção para o P(EDOT-co-FFT) com perda de carga efetiva até 15º ciclo). A Figura 42 ilustra o perfil de perda de carga desses materiais. Os homopolímeros PEDOT, P3FT e PFFT apresentaram perda de carga de 19,1%, 27,7% e 81,2%, respectivamente. Já os copolímeros P(EDOT-co-3FT) e P(EDOT-co-FFT) apresentaram perda de carga de 12,4% e 68,4%.

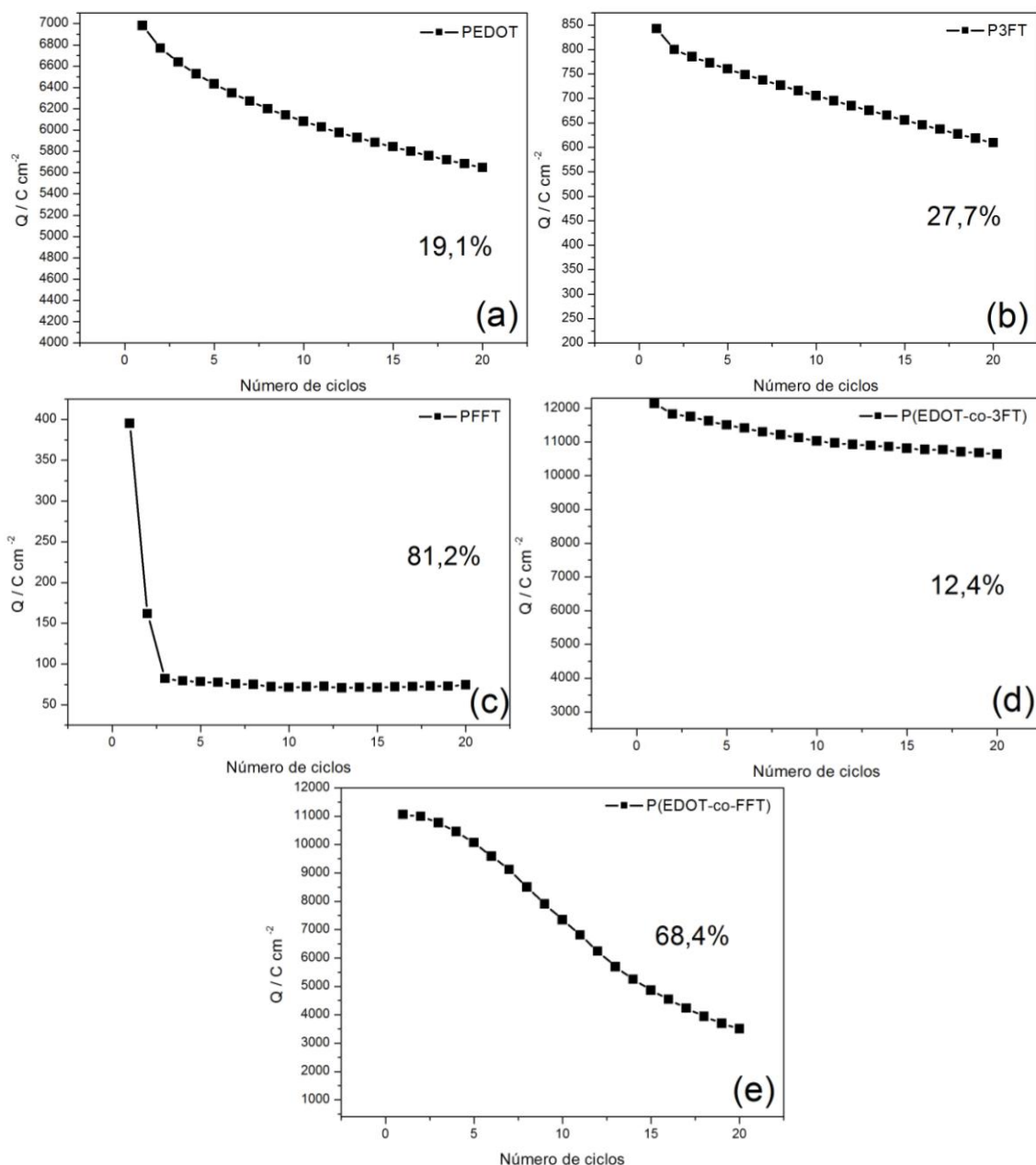


Figura 42: Evolução da carga em função do número de ciclos para (a) PEDOT, (b) P3FT, (c) PFFT, (d) P(EDOT-co-3FT) e (e) P(EDOT-co-FFT). $E_t = E_c = P_t$, $E_r = Ag/Ag^+$. Eletrólito: $NaClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1} / ACN$ para (a), (b) e (d) e Bu_4NBF_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1} / ACN$ para (c) e (e).

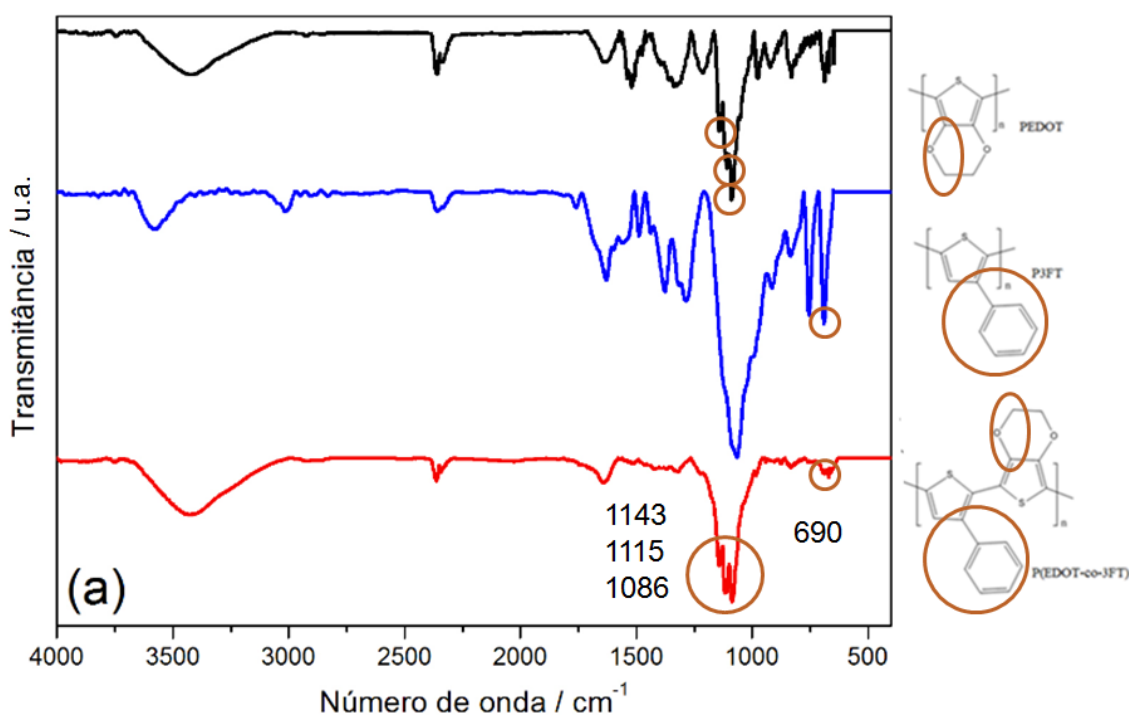
Os resultados obtidos indicam que a inserção do monômero EDOT na estrutura dos copolímeros melhorou a estabilização das cargas e o P(EDOT-co-3FT) foi o material mais estável e com menor perda de carga em relação aos homopolímeros e copolímeros sintetizados eletroquimicamente.

CAPÍTULO 5: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DOS POLÍMEROS E COPOLÍMEROS

Neste capítulo dedicou-se a caracterização dos polímeros (PEDOT, P3FT e o PFFT) e dos copolímeros (P(EDOT-co-3FT) e P(EDOT-co-FFT)) sintetizados eletroquimicamente, por cronoamperometria conforme descrito no capítulo 2 item 2.4.2 e 2.4.3. A caracterização físico-química das amostras foi realizada empregando-se as técnicas de IV-ATR, TG, MEV e espectroscopia de fluorescência.

5.1. Espectroscopia na região do infravermelho (IV-ATR)

Os espectros foram separados entre os polímeros e o copolímero com as mesmas unidades monoméricas para melhor visualização e comprovação dos produtos formados. A Figura 43(a) apresenta os espectros do PEDOT, P3FT e o P(EDOT-co-3FT) e a Figura 43(b) os espectros do PEDOT, PFFT e o P(EDOT-co-FFT).



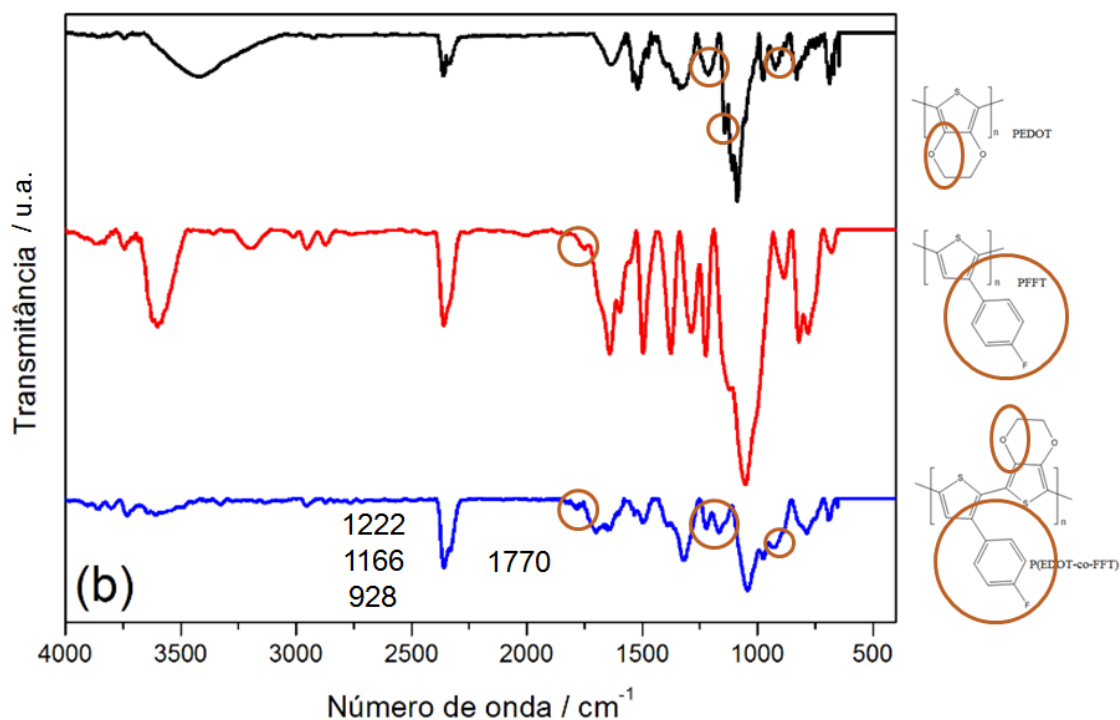


Figura 43: Espectros na região do infravermelho do (a) PEDOT, P3FT e o P(EDOT-co-3FT) e (b) PEDOT, PFFT e o P(EDOT-co-FFT).

Para o PEDOT observou-se as bandas 1522, 1395, 1358 e 1320 cm^{-1} que podem ser atribuídas ao estiramento das ligações C-C e C=C da estrutura do anel tiofênico. Já as bandas em 1212, 1086 e 925 cm^{-1} refere-se ao estiramento da ligação C-O-C. Em 980 e 833 cm^{-1} foram identificadas as bandas referentes a vibração da ligação C-S (Kvarnström *et al.*, 2000; Lee *et al.*, 2011).

O P3FT apresentou uma banda em 1628 cm^{-1} atribuída a vibração C=C do anel fenil. A banda em 1485 cm^{-1} é atribuída a vibração assimétrica C=C do anel tiofênico e a banda 1440 cm^{-1} refere-se ao alongamento simétrico C=C do anel tiofênico. As bandas em 912 cm^{-1} são originárias das vibrações simétrica e assimétrica da ligação C-S. As bandas consideradas características do P3FT podem ser identificadas em 838 cm^{-1} associada a trissubstituição no anel tiofênico e em 756 e 690 cm^{-1} que são referentes ao anel benzênico monosubstituído (Ueda *et al.*, 1991; Zhang & Shi, 2004).

Para PFFT observou-se as bandas 1641, 1596, 1499 e 1378 cm^{-1} atribuídas a vibração no anel tiofênico. As bandas 1760, 1126, 1056 e 822 cm^{-1} são referentes a vibração do anel benzênico 1,4-dissubstituído com um anel tiofeno. A banda 1222 cm^{-1} indica a formação de ligação C-C entre monômeros. (Shen *et al.*, 2005; Wei *et al.*, 2006).

No espectro do P(EDOT-co-3FT) as bandas características atribuídas ao PEDOT e ao P3FT podem também ser encontradas no copolímero. A banda 1641 cm^{-1} pode ser

atribuída a vibração C=C do anel fenil. A banda em 1322 cm⁻¹ está associada ao estiramento C-C e C=C do anel tiofênico. As bandas em 1143, 1115 e 1086 cm⁻¹ refere-se ao estiramento da ligação C-O-C. A banda em 835 cm⁻¹ pode ser atribuída a vibração da ligação C-S- e a banda 690 cm⁻¹ ao anel benzênico monosubstituído.

Para o P(EDOT-co-FFT) observou-se a banda 1770 cm⁻¹ referente a vibração do anel benzênico 1,4-dissubstituído com um anel tiofeno. As bandas em 1643, 1497, 1390 e 1322 cm⁻¹ foram atribuídas a vibração no anel tiofênico. As bandas em 1222, 1166, 1044 e 928 cm⁻¹ referente ao alongamento da ligação C-O-C do monômero EDOT.

Na Tabela 5 são apresentadas as principais atribuições para os polímeros e copolímeros sintetizados neste trabalho.

Tabela 5: Principais atribuições dos espectros de IV para os polímeros e copolímeros estudados.

Polímero	ν / cm^{-1}	Atribuições
PEDOT	1522, 1395, 1358 e 1320	ν (C-C) e ν (C=C)
	1212, 1086 e 925	ν (C-O-C)
	980 e 833	ν (C-S)
P3FT	1628	ν (C=C) anel fenil
	1485	ν_{as} (C=C) anel tiofênico
	1440	ν (C=C) anel tiofênico
	912	ν_{as} (C-S) e ν (C-S)
	838	trisubstituição no anel tiofênico
	756 e 690	anel benzênico monosubstituído
PFFT	1641, 1596, 1499 e 1378	ν (C=C) anel tiofênico
	1760, 1126, 1056 e 822	ν (1,4-disubstituição do anel benzênico com anel tiofênico)
	1222	formação de ligação C-C entre monômeros
P(EDOT-co-3FT)	1641	ν (C=C) anel fenil
	1322	ν (C-C) e ν (C=C)
	1143, 1115 e 1086	ν (C-O-C)
	835	ν (C-S)
	690	anel benzênico monosubstituído
P(EDOT-co-FFT)	1770	ν (1,4-disubstituição do anel benzênico com anel tiofênico)
	1643, 1497, 1390 e 1322	ν (C=C) anel tiofênico
	1222, 1166, 1044 e 928	ν (C-O-C)

ν = estiramento.

5.2. Termogravimetria (TG)

A caracterização térmica dos polímeros e copolímeros sintetizados eletroquimicamente é importante para avaliar as condições de uso que este material estará sujeito, sendo que uma boa estabilidade térmica favorece para o seu uso em dispositivos ópticos e eletrônicos (Yasuda *et al.*, 2007).

O PEDOT, Figura 44 (a), demonstrou uma boa estabilidade térmica, sendo a etapa associada a degradação do material identificada em 231,8 °C. O processo de decomposição do PEDOT ocorre em cinco etapas. A primeira perda de massa, de 5,3 %, inicia a 36,7 °C e termina a 94,5 °C e foi associada a saída do solvente adsorvido na estrutura do polímero. As demais etapas são atribuídas à degradação do material. O resíduo final foi obtido a temperatura de 560,0 °C e corresponde a 6,0 % m m⁻¹ em relação a massa inicial. Na literatura são descritos valores de formação de resíduos em 600,0 °C (Kelly *et al.*, 2008).

O P3FT (b) apresentou estabilidade térmica até 169,6 °C. A decomposição do P3FT ocorre em cinco etapas. A primeira perda de massa ocorreu na faixa de 28,2 a 72,3 °C (10,0 % m m⁻¹) e foi associada a saída do solvente adsorvido na estrutura do polímero. As outras etapas são atribuídas à degradação do material. O resíduo final do polímero P3FT foi obtido a temperatura de 600,0 °C e corresponde a 5,6 % m m⁻¹.

O PFFT (c) apresentou o início da degradação do material em 140,5 °C. A decomposição do PFFT ocorre em cinco etapas, sendo a primeira na faixa de 27,8 a 140,5 °C. Esta primeira perda de massa, correspondente 9,9 % m m⁻¹, foi associada a saída do solvente adsorvido na estrutura do polímero. Na literatura é descrito uma degradação inicial em aproximadamente 250,0 °C (Wei *et al.*, 2006). As demais etapas de decomposição são atribuídas à degradação do material. O resíduo final corresponde a 1,0 % m m⁻¹ em relação a massa inicial.

O P(EDOT-co-3FT) (d) apresentou estabilidade térmica até 132,4 °C, etapa onde ocorreu a degradação do material. O processo de decomposição do P(EDOT-co-3FT) ocorre em cinco etapas. A primeira etapa de perda de massa inicia a temperatura de 34,1 °C e termina a 132,4 °C, correspondendo 14,7 % m m⁻¹ em relação a massa inicial, e foi associada ao solvente adsorvido na estrutura do copolímero. As demais etapas são atribuídas à degradação do material. O resíduo final foi obtido a 520,0 °C e corresponde a 4,1 % m m⁻¹ em relação a massa inicial.

O P(EDOT-co-FFT) (e) demonstrou estabilidade térmica com a degradação do material a temperatura de 312,2 °C. O processo de decomposição do P(EDOT-co-FFT) ocorre em seis etapas. A primeira perda de massa ocorre entre 44,3 – 179,0 °C, observando perda de massa 9,4% m m⁻¹ em relação a massa inicial, sendo associada ao solvente adsorvido na estrutura do copolímero. As outras etapas são atribuídas à degradação do material. O resíduo final obtido a temperatura de 900,0 °C corresponde a 8,1 % m m⁻¹ em relação a massa inicial.

O comportamento térmico dos copolímeros estudados foi diferente do encontrado para os respectivos homopolímeros, este resultado corrobora com a formação de um novo material possivelmente o copolímero. Os perfis de decomposição estão ilustrados na Figura 44 e os resultados apresentados na Tabela 6.

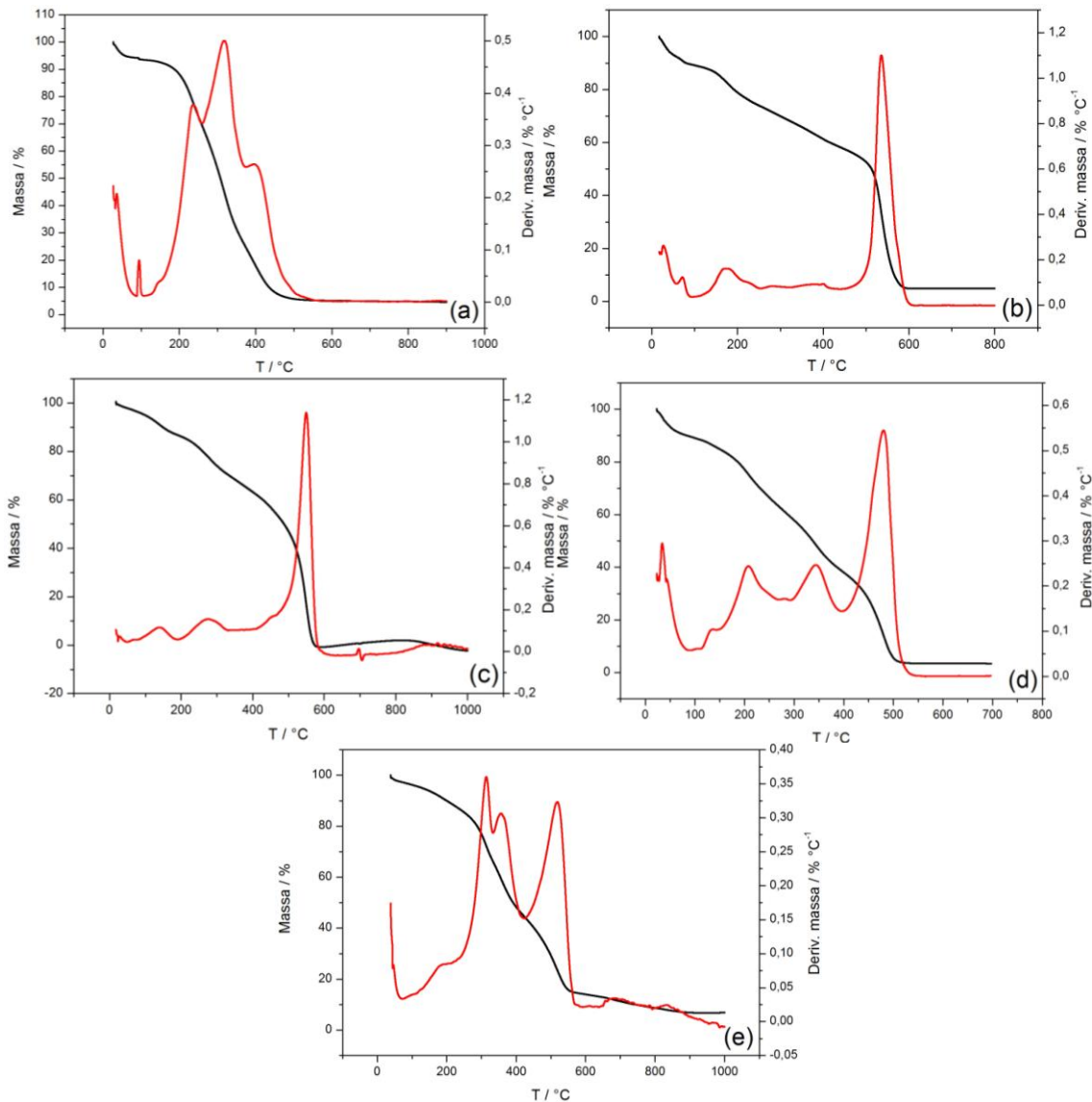


Figura 44: Curvas de TG e DTG dos polímeros (a) PEDOT, (b) P3FT e (c) PFFT e dos copolímeros (d) P(EDOT-co-3FT) e (e) P(EDOT-co-FFT).

Tabela 6: Dados retirados das curvas de TG dos polímeros e copolímeros.

Polímero / Copolímero	Degradação em etapas (faixas) e % perda de massa					6 ^a
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	
PEDOT	36,7- 94,5 °C 5,3 %	94,5- 231,9 °C 23,6 %	231,9- 319,4 °C 44,8 %	319,4- 411,0 °C 20,3 %	411,0 °C	-
P3FT	28,2- 72,3 °C 10,0 %	72,3- 169,6 °C 15,6 %	169,6 - 399,5 °C 15,7 %	399,5- 535,5 °C 53,1 %	535,5 °C	-
PFFT	27,8- 140,5 °C 9,9 %	140,5- 272,9 °C 18,8 %	272,9- 467,3 °C 14,9 %	467,3- 549,7 °C 55,4 %	549,7 °C	-
P(EDOT-co-3FT)	34,1- 132,4 °C 14,7 %	132,4- 206,1 °C 21,7 %	206,1- 344,2 °C 24,5 %	344,2- 480,8 °C 35,0 %	480,8 °C	-
P(EDOT-co-FFT)	44,3- 179,0 °C 9,4 %	179,0- 312,1 °C 23,3 %	312,1- 365,6 °C 21,3 %	365,6- 520,1 °C 30,8 %	520,1- 678,8 °C 7,1 %	678,8 °C

5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos homopolímeros e copolímeros foi avaliada por imagens obtidas por MEV. Os filmes estudados foram eletropolimerizados em eletrodos de ITO, previamente limpos com sabão neutro e secos com nitrogênio, seguindo a metodologia de deposição descrita em 2.4.2 e 2.4.3. O contato elétrico das lâminas de ITO, em que estavam depositados os filmes, e o porta-amostras foi realizado por um fio de cobre. Na Figura 45 (a) pode-se visualizar a disposição dos filmes no porta-amostras e em (b) o equipamento utilizado.

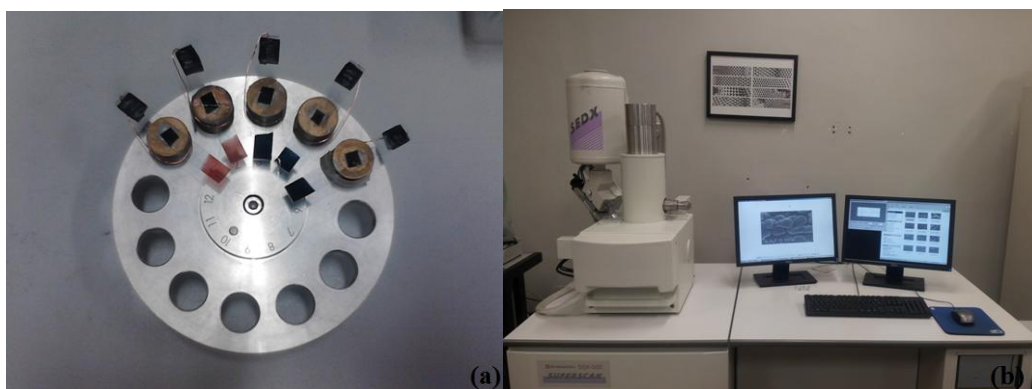


Figura 45: Filmes depositados sob ITO posicionados no porta-amostra (a) e equipamento utilizado para as análises de MEV (b).

As imagens de MEV obtidas para os homopolímeros e copolímeros eletrodepositados sobre ITO podem ser visualizadas em escalas de 200 μm e 20 μm (Figura 46).

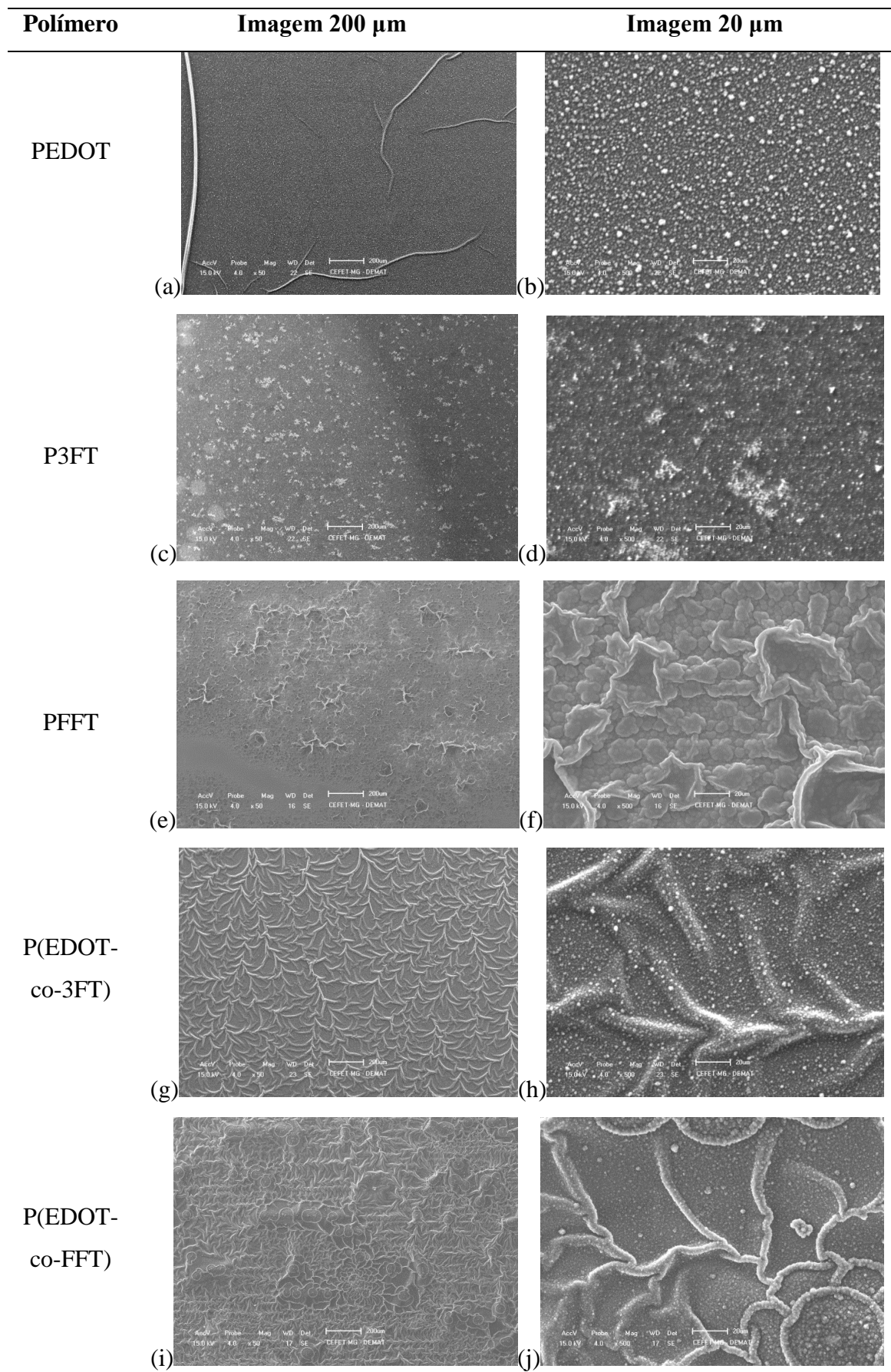


Figura 46: Imagens de MEV dos polímeros e copolímeros estudados.

Sabe-se que temperatura, concentração do monômero na solução, velocidade de varredura, tensão aplicada, dentre outros parâmetros, influenciam na morfologia do filme eletrodepositado (Castagnola *et al.*, 2015). O filme de PEDOT apresentou-se homogêneo e com pequenas rugosidades. Na Figura 46 (b) de menor ampliação, nota-se a formação de pequenos grãos de cristais devido a nucleação durante a eletrodeposição (Armstrong *et al.*, 2003). Na nucleação, tais grãos são formados em altura e diâmetro induzidos pelo transporte de massa e carga. Tal processo ocorre pelo modo de deposição do filme e aplicação do potencial de oxidação por um certo período. O crescimento dos grãos ocorre na superfície do eletrodo, sobrepondo-se até a cobertura total da superfície polimérica (Armstrong *et al.*, 2003; Castagnola *et al.*, 2014).

Já o P3FT (c) apresentou uma deposição uniforme e fina, o que pode ser confirmada pela imagem que apresenta uma película relativamente lisa e compacta (Zhang & Shi, 2004).

O PFFT (e) é um filme muito difícil de obter pela dificuldade de polimerização, sendo depositado em uma fina camada pouco homogênea (Wei *et al.*, 2006). Percebe-se que a morfologia do filme depositado apresenta-se de forma clara, não muito porosa, plana e compacta (Naudin *et al.*, 2002; Shen *et al.*, 2005).

O P(EDOT-co-3FT) (g) e o P(EDOT-co-FFT) (i) apresentaram deposição uniforme e homogênea, tendo morfologia compacta na forma de filme fino. Como característica comum dos copolímeros percebe-se pequenas rugosidades vistas pela microscopia.

5.4. Caracterização óptica por espectroscopia de fluorescência

As amostras de PEDOT, P3FT, PFFT, P(EDOT-co-3FT) e P(EDOT-co-FFT) foram submetidas a análise em solução orgânica utilizando a técnica de fluorescência. Dentre os solventes testados, clorofórmio e tetrahidrofurano, somente o P3FT e PFFT foram solúveis, sendo a melhor solubilidade em clorofórmio. Tentou-se utilizar o ultrassom para facilitar a solubilidade para o PEDOT e os copolímeros P(EDOT-co-3FT) e P(EDOT-co-FFT), porém só se obteve uma dispersão. Assim, a obtenção dos espectros de fluorescência para estes materiais ficaram comprometidas, não sendo apresentadas posteriormente.

5.4.1. Absorção e Emissão

Os espectros de absorção e emissão em solução, obtidos pela técnica de fluorescência para o P3FT e PFFT podem ser vistos na Figura 47.

O P3FT (a) apresentou uma banda em 416 nm (2,98 eV), que pode ser atribuída as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel tiofênico. A banda de máxima emissão foi na região do amarelo, em 571 nm (2,17 eV).

O PFFT (b) apresentou uma banda em 436 nm (2,84 eV), atribuída as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel tiofênico. A banda de máxima emissão foi identificada em 576 nm (2,15 eV, amarelo). O pequeno deslocamento batocrômico em relação ao P3FT pode ser atribuído ao efeito indutivo do flúor presente na estrutura.

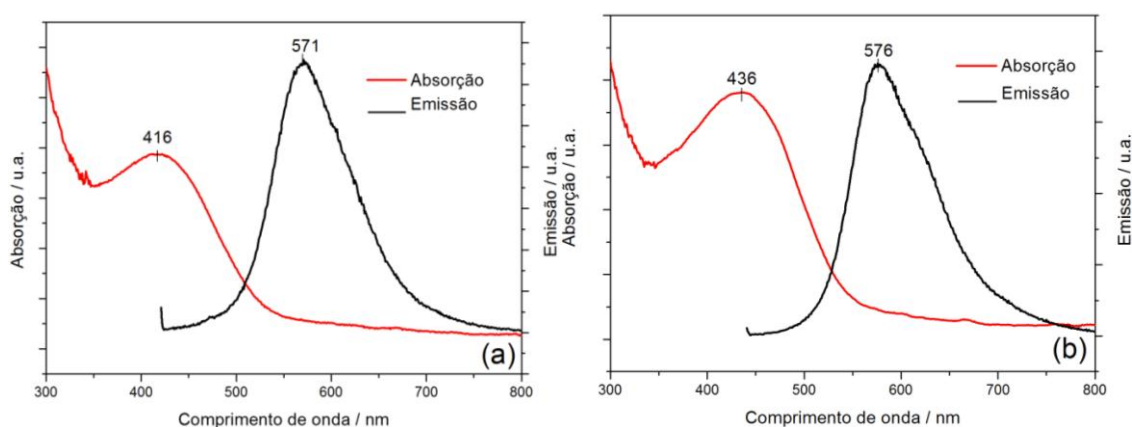


Figura 47: Espectros de absorção e emissão obtidos por espectroscopia de fluorescência para (a) P3FT e (b) PFFT.

Para as amostras estudadas as larguras das bandas de absorção e emissão a meia altura foram determinadas e estão apresentadas na Tabela 7. A largura a meia altura corresponde a largura na metade da absorção ou emissão máxima (Vicente, 2009).

Tabela 7: Largura das bandas de absorção e emissão para P3FT e PFFT.

Polímero	Largura da banda a meia altura / nm	
	Absorção	Emissão
P3FT	137,61	97,33
PFFT	130,90	95,65

As medidas ópticas também são influenciadas pelo tamanho da conjugação da cadeia polimérica. No processo conhecido como difusão espectral, ocorre uma transferência não-radiativa da excitação de segmentos de menor conjugação (maior energia) para

segmentos de maior conjugação (menor energia). Por existir diferentes tamanhos de cadeias com diferentes lacunas energéticas se diz que não há apenas um estado excitado e sim uma densidade de estados excitados, o que resulta em um espectro de absorção bastante largo, por participarem todas as cadeias presentes em solução, e de emissão estreito, por participar somente cadeias maiores (Almeida, 2009). Este maior alargamento da banda de absorção foi observado no P3FT e PFFT (Tabela 7) podendo ser atribuído ao fato de que no processo de absorção todas as cadeias estão envolvidas, enquanto no processo de emissão somente as cadeias de maior conjugação contribuem no processo conforme as premissas do processo de difusão espectral. As medidas de largura da banda a meia altura de absorção foram feitas extrapolando-se a reta, seguindo o perfil de inclinação obtido para absorção.

A diferença entre o comprimento de onda máximo de fotoluminescência e da absorção é definida como deslocamento Stokes. O deslocamento de Stokes é maior para polímeros conjugados devido as relaxações vibracionais para o estado excitado puramente eletrônico ao longo das cadeias. O maior deslocamento de Stokes minimiza a interferência no espectro de emissão proveniente da luz incidente (Åslund, 2009). Para o P3FT foi observado um deslocamento de 155 nm para P3FT e de 140 nm para PFFT. Isso indica que estes polímeros sofrem pouca interferência da luz incidente no espectro de emissão.

5.4.2. Absorção e Excitação

Para complementar os estudos realizados as amostras foram excitadas no comprimento de onda de máxima absorção e seu espectro de emissão foi registrado. Observou-se que os espectros de excitação sofrem pequeno deslocamento batocrômico, para comprimentos de ondas maiores. Isso ocorre para casos em que a molécula excitada, no maior comprimento de onda de absorção, não fica no nível vibracional fundamental. Assim, a energia vibracional será dissipada na forma de calor e se existirem diferentes absorvedores, a luz emitida será composta de diferentes comprimentos de onda, todos maiores que aqueles da luz absorvida.

Os espectros obtidos estão na Figura 48. Observou-se o comportamento esperado com deslocamento batocrômico para maiores comprimentos de onda.

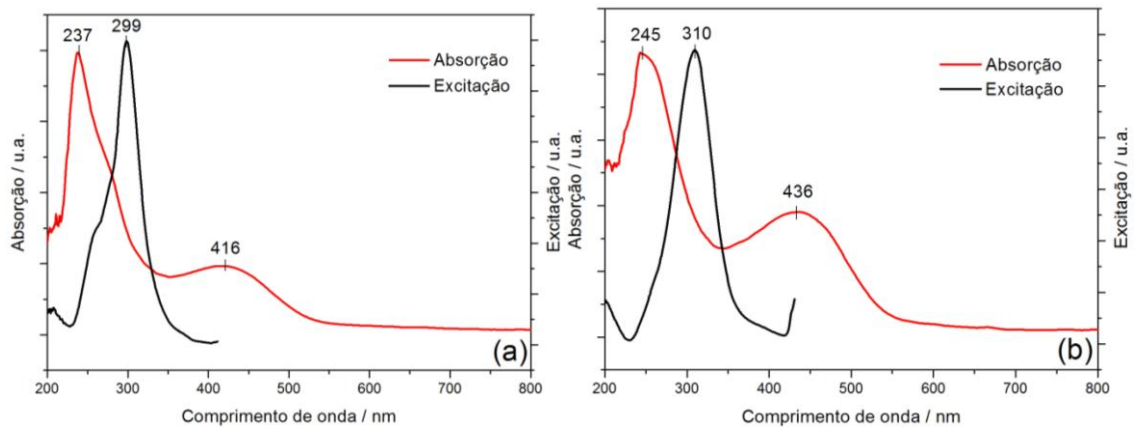


Figura 48: Espectros de excitação e absorção obtidos por espectroscopia de fluorescência para (a) P3FT e (b) PFFT.

CAPÍTULO 6: CARACTERIZAÇÃO ESPECTROELETROQUÍMICA

O método de acoplamento entre os ensaios óptico e eletroquímico é conhecido como espectroeletroquímica e tem sido muito empregado em estudos inorgânicos, orgânicos e sistemas biológicos. Sua principal vantagem está na medida simultânea das informações eletroquímicas e das medidas ópticas (Wang, 2000).

O acoplamento entre os ensaios óptico e eletroquímico pode ocorrer na parte óptica utilizando a radiação na região do infravermelho, este fornece informações sobre as mudanças na estrutura molecular e nas propriedades eletrônicas durante as reações eletroquímicas que ocorrem no polímero na superfície do eletrodo. A espectroscopia Raman também é utilizada para analisar polímeros condutores após a dopagem eletroquímica, pois este processo leva a mudanças na geometria da cadeia provocando modificações nas condições de ressonância para o Raman. Também utiliza-se a espectroscopia UV-vis, que é a técnica empregada neste trabalho, sendo considerada, entre as citadas acima, a mais simples e prática no fornecimento de informações da lacuna da banda de energia do polímero (band gap) e a suas propriedades eletrocromáticas (Latonen *et al.*, 2006).

Em nossos estudos um potenciostato foi associado a um espectrofotômetro de UV-vis para obter medidas simultâneas. Antes da leitura de absorção óptica cada amostra foi condicionada em um potencial dentro da faixa de eletroatividade, determinada anteriormente nos estudos eletroquímicos. Os resultados obtidos permitiram determinar a energia 'on set' relacionada a transição $\pi - \pi^*$, o ponto isobéstico (ponto de equilíbrio entre as espécies neutra e polarônicas) e o máximo de absorção. Estes parâmetros permitem inferir a respeito das propriedades ópticas dos polímeros e copolímeros estudados.

6.1. Espectros de absorção óptica na região do visível em função do nível de oxidação

A Figura 49 mostra o perfil espectroeletroquímico dos materiais estudados. Observa-se a direita de cada espectro a imagem da variação de cor em decorrência da mudança do potencial aplicado. Acima de cada espectro é apresentada a curva de absorvância em função do potencial de condicionamento aplicado. Observa-se nestas curvas uma redução da intensidade da banda de absorção, com o aumento da tensão aplicada, para as bandas com mais alta energia e um aumento da intensidade de absorção para as

bandas na região de menor energia. Na região de menor energia as bandas observadas podem ser associadas aos novos níveis energéticos criados dentro da lacuna de energia (LE, *band gap*) durante a formação dos estados polaron e bipolaron (Calado *et al.*, 2008). Pode-se dizer que a primeira oxidação leva a formação do estado polaron e a segunda oxidação converte o estado polaron para o bipolaron (Chen & Inganäs, 1996). Quando a banda na região de mais baixa energia não é bem definida tem-se que o processo de oxidação é devido aos estados de formação polaron, sendo que a definição da banda estaria associada ao processo de oxidação para formação dos estados polaron e bipolaron (Calado *et al.*, 2008).

Os espectros dos filmes poliméricos analisados apresentaram variação de cor, com as várias tensões aplicadas, do estado reduzido para o oxidado. Do estado reduzido para o oxidado o PEDOT variou do azul para azul escuro, o P3FT do cinza para vermelho e PFFT do cinza para vermelho. Já os copolímeros P(EDOT-co-3FT) variou do azul para roxo e o P(EDOT-co-FFT) do azul escuro para o roxo escuro.

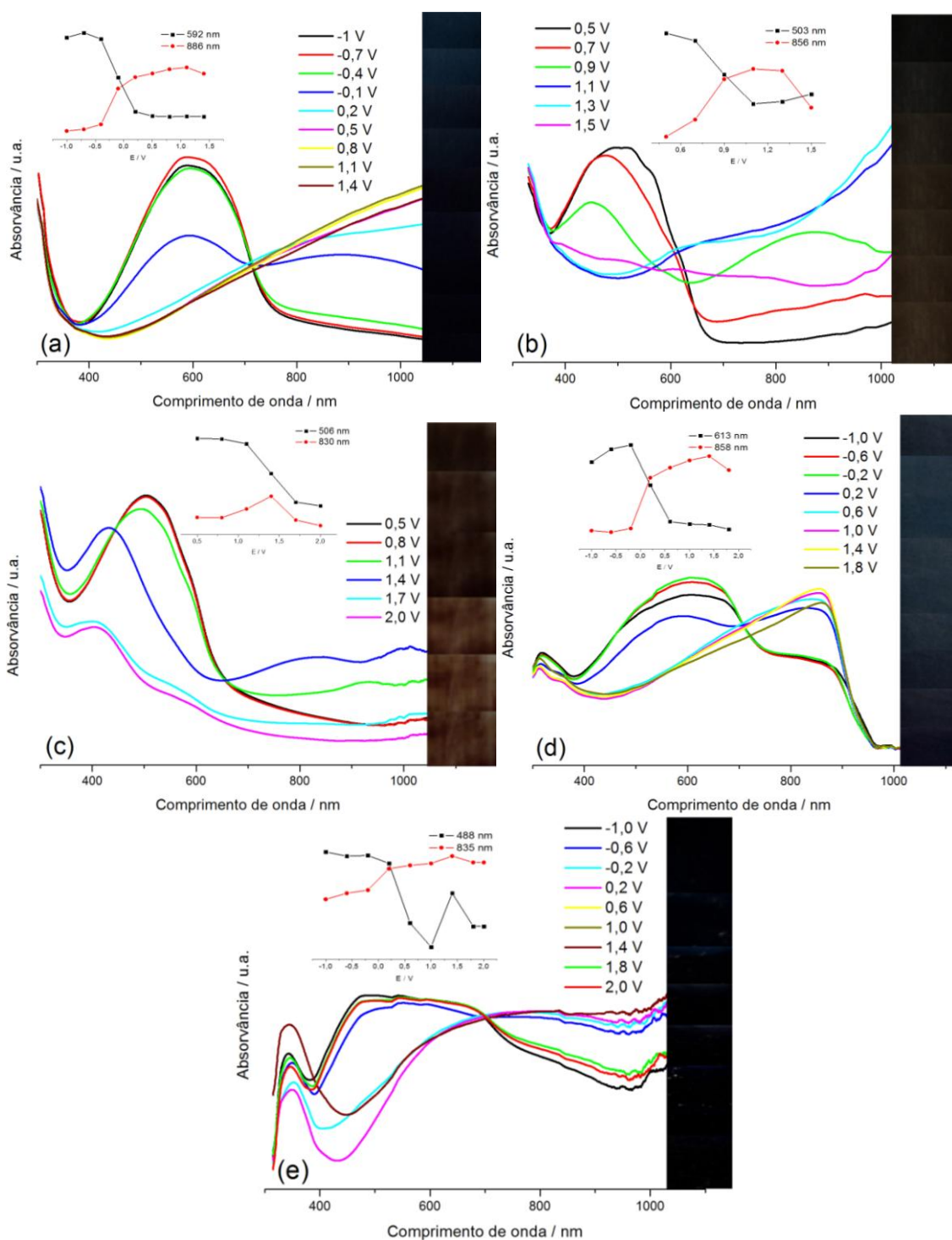


Figura 49: Análises espectroeletróquímicas para o (a) PEDOT, (b) P3FT, (c) PFFT, (d) P(EDOT-co-3FT) e (e) P(EDOT-co-FFT), com a variação das cores com o potencial aplicado e evolução da absorção em função do potencial aplicado para os máximos de absorção dos estado redox.

Observou-se que para o PFFT não foi possível identificar o máximo de absorção do polímero na forma oxidada. A literatura (Shen *et al.*, 2005; Wei *et al.*, 2006) relata que

PFFT apresenta estabilidade eletroquímica, contudo a rota e condições experimentais destes estudos são diferentes da utilizada em nosso trabalho. Em nossos estudos foi observada dificuldade de polimerização e uma rápida degradação. Ao fim das análises o filme polimérico, quase em sua totalidade, apresentava-se degradado e solubilizado na solução eletrolítica (Figura 50). Com isso, não foi possível identificar o máximo de absorção bem definido para o PFFT na forma oxidada.



Figura 50: Filme do PFFT após estudos espectroeletroquímicos.

A Tabela 8 apresenta um resumo dos dados extraídos dos experimentos realizados. Os valores dos comprimentos de onda associados ao máximo de absorção e do ponto de inversão foram determinados diretamente das curvas de absorção de cada amostra. O valor do comprimento de onda associado ao ‘*on set*’ foi obtido pela reta tangente à curva de absorção na região de baixa energia.

Tabela 8: Comprimentos de onda e energias associados ao máximo de absorção, ao ‘*on set*’ da transição e ao ponto de inversão condicionado ao potencial de redução.

Polímero	Máximo de absorção			‘ <i>On set</i> ’		Ponto de inversão	
	E_{cond}/V	λ_{max}/nm	E_{max}/eV	λ_{tang}/nm	$E_{\pi-\pi}/eV$	λ_{inv}/nm	E_{max}/eV
PEDOT	-1,0	590	2,10	832	1,49	715	1,73
P3FT	0,5	495	2,51	678	1,83	613	2,02
PFFT	0,5	504	2,46	700	1,77	659	1,88
P(EDOT-co-3FT)	-1,0	606	2,05	894	1,39	710	1,75
P(EDOT-co-FFT)	-1,0	481	2,58	925	1,34	701	1,77

E_{cond} = potencial de condicionamento do filme polimérico;

λ_{tang} = comprimento de onda relacionado ao ‘*on set*’ determinado pela reta tangente na região de baixa energia;

λ_{inv} = comprimento de onda relacionado ao ponto de inversão da banda de absorção.

Em relação aos dados apresentados na Tabela 8 para os homopolímeros P3FT e PFFT houve um pequeno aumento da absorção para o polímero que possui o flúor na sua unidade monomérica, favorecendo assim um deslocamento batocrômico. Os valores do máximo de absorção encontrados para PFFT (2,46 eV) são semelhantes aos relatados na literatura, que é de 2,36 eV, a diferença observada pode estar associada a conjugação do polímero sintetizado (Wei *et al.*, 2006). Para o PEDOT o máximo de absorção encontrado foi de 2,10 eV, um pouco menor que o citado por Gustafsson e colaboradores (1994) que obteve um máximo de absorção em 2,20 eV. Já o valor encontrado para P3FT foi de 2,51 eV (495 nm), este valor encontra-se situado dentro da faixa de energia da transição $\pi \rightarrow \pi^*$, em torno de 450-566 nm (Alhalasah, 2007). Já os copolímeros apresentaram valores de absorção máxima bem diferentes dos homopolímeros. O P(EDOT-co-3FT) apresentou um deslocamento para o vermelho em contraste ao P3FT devido a inserção do EDOT. Já o P(EDOT-co-FFT) apresentou um deslocamento para o azul. Esta diferença de comportamento pode ser devido a espessura do filme formado e ao eletrólito empregado (Bu_4NBF_4 para o P(EDOT-co-FFT)), já que este cátion possui maior volume e com isso menor difusão na solução eletrolítica e na cadeia polimérica.

Vale ressaltar que os copolímeros apresentaram menores valores de energias associadas ao 'on set' (transição $\text{BV} \rightarrow \text{BC}$), o que demonstra um potencial para aplicação em OPVs.

6.2. Cronoabsorimetria

A capacidade do polímero para mudar a cor de uma maneira reversível é de grande importância para aplicações em dispositivos eletrocromicos (Astratine *et al.*, 2014). Como os materiais aqui estudados apresentaram mudanças visíveis no espectro de absorção isto os torna materiais também promissores para aplicações eletrocromicas.

A cronoabsorimetria corresponde a um estudo simultâneo de transmitância e saltos de potenciais em função do tempo. Estes saltos correspondem ao potencial máximo e mínimo aplicado dentro da faixa de eletroatividade de cada filme polimérico estudado. Com isso, os polímeros e copolímeros estudados tiveram sua resposta eletrocromica estudada no comprimento de onda de máxima absorção de cada material. Um importante parâmetro do filme eletrocromico é a eficiência eletrocromica (η), que é calculado utilizando a seguinte equação:

$$\eta = (\log(\%T_{\text{red}}/\%T_{\text{oxi}}))/Q$$

onde: $\%T_{\text{red}}$ é a transmitância no estado reduzido, $\%T_{\text{oxi}}$ é a transmitância no estado oxidado e Q a densidade de carga envolvida.

A Figura 51 apresenta as curvas obtidas nesse estudo. Os valores de η foram determinados para o P(EDOT-co-3FT) $15,65 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ e o P(EDOT-co-FFT) $73,94 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$, o que demonstra potencial para aplicação em janelas de energia (Krishnamoorthy *et al.*, 2001a).

Outro parâmetro importante de avaliar é o contraste óptico ($\Delta\%T$) das amostras, que corresponde a variação da $\%T_{\text{red}}$ pela $\%T_{\text{oxi}}$. Quanto maior é a variação entre os dois estados, chamada contraste óptico, melhor será o material para aplicação em dispositivos eletrocromicos (Krishnamoorthy *et al.*, 2001b). Foram encontrados valores de 10,61% (PEDOT), 8,24% (P(EDOT-co-3FT) e 10,37% (P(EDOT-co-FFT)). Os resultados obtidos mostram um maior contraste óptico para o PEDOT, seguido do P(EDOT-coFFT) e P(EDOT-co-3FT). Não foi possível avaliar o contraste óptico para as demais amostras devido a não estabilização da transmitância.

As curvas apresentadas na Figura 51 permitem também determinar o tempo de resposta (τ), que é o tempo necessário para que o material mude de cor quando se aplica os potenciais sob a amostra. Materiais eletrocromicos em geral apresentam tempo de resposta da ordem de segundos. Os dados obtidos para as amostras em estudo estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Tempo de resposta para os polímeros e copolímeros em estudo.

Polímeros	Tempo de resposta de oxidação	Tempo de resposta de redução
PEDOT	3,20 s	9,75 s
P3FT	-	-
PFFT	-	-
P(EDOT-co-3FT)	2,14 s	3,20 s
P(EDOT-co-FFT)	2,94 s	3,74 s

De acordo com os resultados do tempo de resposta apresentados na Tabela 9 o melhor dentre os estudados é o P(EDOT-co-3FT) por apresentar menor tempo entre a variação dos potenciais de oxidação e redução, 2,14 e 3,20 s respectivamente. Para aplicação em dispositivos eletrocromicos os copolímeros estudados neste trabalho são promissores devido ao baixo tempo de resposta.

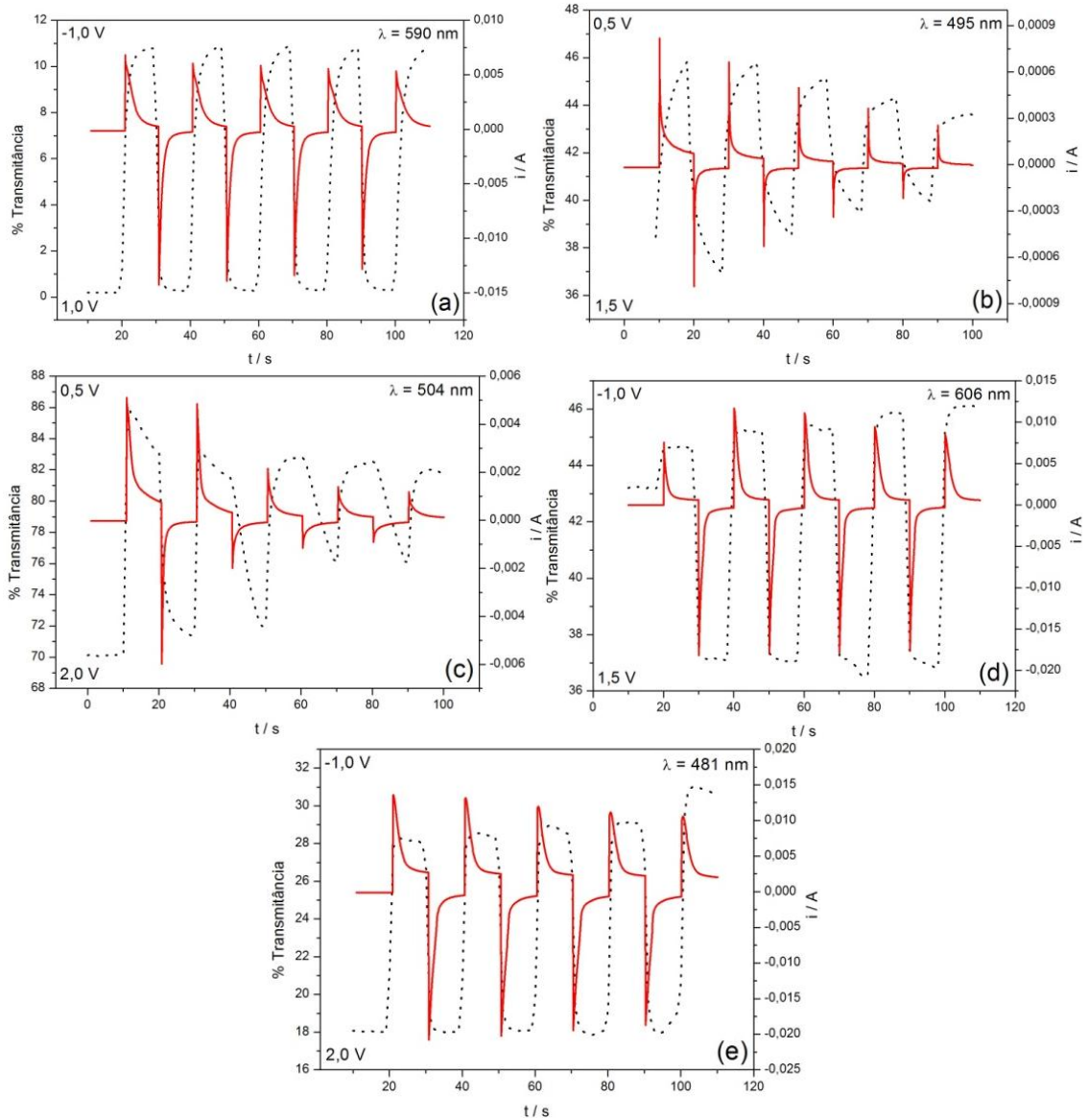


Figura 51: Estudo de tempo resposta para (a) PEDOT, (b) P3FT, (c) PFFT, (d) P(EDOT-co-3FT) e (e) P(EDOT-co-FFT), sendo (-----, linha pontilhada) estudo óptico e (____, linha cheia) cronoamperograma.

CONCLUSÃO

Na primeira parte deste trabalho foi sintetizado o 3-(4-fluorfenil)tiofeno (FFT) usando o método de Grignard. O composto obtido foi purificado e caracterizado por técnicas espectroscópicas e espectrométrica comprovando assim a estrutura e um grau de pureza 92,9%. Contudo o rendimento obtido foi baixo, menor que 22%.

A segunda parte do trabalho consistiu no estudo eletroquímico dos monômeros: 3,4-etilenodioxítiofeno (EDOT); 3-feniltiofeno (3FT); 3-(4-fluorfenil)tiofeno (FFT), por voltametria cíclica (VC). Empregando a cronoamperometria (CA) foram obtidos seus respectivos polímeros. Estudos de VC mostraram que o PFFT não apresentou boa estabilidade eletroquímica. Foram então obtidos por CA e caracterizados por VC copolímeros P(EDOT-co-3FT) e P(EDOT-co-FFT). Os polímeros e copolímeros apresentaram comportamento quase reversível. Observou-se que copolímero P(EDOT-co-3FT) apresentou uma melhor estabilidade eletroquímica que seus homopolímeros de origem.

Todos os polímeros e copolímeros foram caracterizados com sucesso utilizando técnicas espectroscopias (FTIR, UV-vis), térmica (TG) e morfológica (MEV). As amostras tiveram seu comportamento espectroeletróquímico estudado (UV-vis/Cronoamperometria). Os copolímeros apresentaram valores de energias associadas ao 'on set' (transição BV → BC) menores que seus homopolímeros (menores que 1,4 eV) valores que os classificam para uma potencial aplicação em OPVs.

Para todas as amostras foi observada variação de cor entre o estado reduzido e oxidado. O PEDOT variou do azul para azul escuro, o P3FT do cinza para o vermelho e o PFFT do cinza para o vermelho. Já o copolímero P(EDOT-co-3FT) variou do azul para roxo e o P(EDOT-co-FFT) do azul escuro para o roxo escuro.

Por cronoabsorimetria determinou-se os valores da eficiência electrocrômica (η) de 15,65 $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$ para o P(EDOT-co-3FT) e 73,94 $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$ para o P(EDOT-co-FFT). Foi também possível determinar o valor do contraste óptico ($\Delta\%T = \%T_{\text{red}} - \%T_{\text{oxi}}$), onde o P(EDOT-co-FFT) apresentou maior valor entre os copolímeros estudados (10,37%),

sendo considerado o melhor para aplicação em dispositivos optoeletrônicos. Esta análise permitiu também observar que o copolímero P(EDOT-co-3FT) apresenta o menor tempo de resposta 2,14 s (oxidação) e 3,20 s (redução) entre as amostras em estudo. O que torna promissor sua aplicação em dispositivos eletrocromáticos.

Com os conhecimentos adquiridos no desenvolvimento deste trabalho, pretende-se em uma próxima etapa testar os materiais estudados em dispositivos do tipo OPV.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agostinho, S. M. L., Villamil, R. F. V., Agostinho Neto, A., & Aranha, H. (2004). O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. *Química Nova*, 27(5), 813–817.
- Akcelrud, L. (2003). Electroluminescent polymers. *Progress in Polymer Science*, 28, 875–962.
- Alhalasah, W. (2007). *Electrochemical materials science: calculation vs. experiment as predictive tools in tailoring intrinsically conducting polythiophenes*. Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz.
- Almeida, I. S. de. (2009). Propriedade fotofísicas de filmes finos de polímeros conjugados como meio ativo de ganho e aplicações em dispositivos emissores de luz (OLEDs). *Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)*.
- Alves, M. R. de A. (2009). Estudo físico-químico e eletroquímico de polímeros e copolímeros derivados do tiofeno beta-substituído. *Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)*.
- Amado, F. D. R., Silveira, C. C., Rodrigues Jr., L. F., Ferreira, C. a., & Meneguzzi, A. (2008). Estudo da obtenção através de síntese eletroquímica de poliaminonaftalenos e poliaminoantracenos. *Polímeros*, 18(3), 244–248. <http://doi.org/10.1590/S0104-14282008000300010>
- Ameri, T., Dennler, G., Lungenschmied, C., & Brabec, C. J. (2009). Organic tandem solar cells: A review. *Energy & Environmental Science*, 2, 347–363. <http://doi.org/10.1039/b817952b>
- Amoroso, F., Colussi, S., Del Zotto, A., Llorca, J., & Trovarelli, A. (2010). An efficient and reusable catalyst based on Pd/CeO₂ for the room temperature aerobic Suzuki-Miyaura reaction in water/ethanol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 315(2), 197–204. <http://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.09.012>
- Andersson, M. R., Selse, D., Berggren, M., Järvinen, H., Hjertberg, T., Inganäs, O., ... Österholm, J. E. (1994). Regioselective Polymerization of 3-(4-octylphenyl) thiophene with FeCl₃. *Macromolecules*, 6503–6506. <http://doi.org/10.1021/ma00100a039>
- Arias, E., Moggio, I., Navarro, D., Romero, J., Larios, L., Le, J., ... González, V. (2002). Elaboración y estudio de nanopelículas de oligómeros y polímeros conjugados. Construcción de diodos electroluminiscentes, 46, 23–31.
- Armstrong, N. R., Carter, C., Donley, C., Simmonds, A., Lee, P., Brumbach, M., ... Yoo, S. (2003). Interface modification of ITO thin films: Organic photovoltaic cells. *Thin Solid Films*, 445(2), 342–352. <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.08.067>

- Åslund, A. (2009). *Designing thiophene-based fluorescent probes for the study of neurodegenerative protein aggregation diseases From test tube to in vivo experiments*. Linköping Studies in Science and Technology.
- Astratine, L., Magner, E., Cassidy, J., & Betts, A. (2014). Electrodeposition and characterisation of copolymers based on pyrrole and 3,4-ethylenedioxythiophene in BMIM BF₄ using a microcell configuration. *Electrochimica Acta*, *115*, 440–448. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.198>
- Bakouri, O. El, Fernández, M., Brun, S., Pla-Quintana, A., & Roglans, A. (2013). A simple catalytic system based on PdCl₂(CH₃CN)₂ in water for cross-coupling reactions using diazonium salts, *69*, 9761–9765. <http://doi.org/10.1016/j.tet.2013.09.010>
- Batalha, P. N., Sagrillo, F. S., & Gama, I. L. (2014). C-C Cross-Coupling: New Methodologies, Applications and Discoveries over the Last Few Years. *Revista Virtual de Química*, *6*(2), 494–550. <http://doi.org/10.5935/1984-6835.20140034>
- Bazmi, A. A., & Zahedi, G. (2011). Sustainable energy systems: Role of optimization modeling techniques in power generation and supply - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *15*(8), 3480–3500. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2011.05.003>
- Bazzaoui, E. A., Aeiyaç, S., & Lacaze, P. C. (1994). Low potential electropolymerization of thiophene in aqueous perchloric acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *364*(1-2), 63–69. [http://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)02910-A](http://doi.org/10.1016/0022-0728(93)02910-A)
- Beny, J.-P., Dhawan, S. N., Kagan, J., & Sundlass, S. (1982). Synthesis of 3,2':5',3' -terthiophene and other terthiophenes by thiophenecarboxaldehyde - ethynylthiophene-dithienylbutadiyne route. *Journal of Organic Chemistry*, *47*(11), 2201–2204.
- Bizzarri, P. C., Andreani, F., Casa, C. Della, & Lanzi, M. (1995). Ester-functionalized poly(3-alkylthienylene)s: substituent effects on the polymerization with FeCl₃. *Synthetic Metals*, *75*, 141–147.
- Blau, W. J., & Arranz-andre, J. (2008). Enhanced device performance using different carbon nanotube types in polymer photovoltaic devices. *Carbon*, *46*, 2067–2075. <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.08.027>
- Brabec, C. J. (2004). Organic photovoltaics: Technology and market. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *83*(2-3), 273–292. <http://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.02.030>
- Bredas, J. L., & Street, G. B. (1985). Polarons, bipolarons and solitons in conducting polymer. *Accounts of Chemical Research*, *18*, 309–315.
- Bronstein, H., Chen, Z., Ashraf, R. S., Zhang, W., Du, J., Durrant, J. R., ... McCulloch, I. (2011). Thieno[3,2- b]thiophene - Diketopyrrolopyrrole-Containing Polymers

- for High-Performance Organic Field-Effect Transistors and Organic Photovoltaic Devices. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 3272–3275.
- Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, a. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., ... Holmes, a. B. (1990). Light-emitting diodes baed on conjugated polymers. *Nature*, 347, 539. <http://doi.org/10.1038/347539a0>
- Calado, H. D. R. (2004). Poli(tiofenos) substituídos: estudo das propriedades eletroquímicas, ópticas e investigação da aplicação para sensores de metais. *Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)*.
- Calado, H. D. R., Matencio, T., Donnici, C. L., Cury, L. a., Rieumont, J., & Pernaut, J. M. (2008). Synthesis and electrochemical and optical characterization of poly(3-octadecylthiophene). *Synthetic Metals*, 158(21-24), 1037–1042. <http://doi.org/10.1016/j.synthmet.2008.07.003>
- Canestraro, C. D. (2010). Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos. *Universidade Federal Do Paraná (UFPR)*.
- Canevarolo Jr., S. V. (2006). *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros* (2^a ed.). São Paulo: Artliber Editora.
- Carrillo, J. A., Ingleson, M. J., & Turner, M. L. (2015). Thienyl MIDA Boronate Esters as Highly Effective Monomers for Suzuki–Miyaura Polymerization Reactions. *Macromolecules*, 48, 979–986. <http://doi.org/10.1021/ma502542g>
- Casemiro, S. de M. (2013). Síntese , caracterização e propriedades eletro-ópticas de copolímeros conjugados contendo unidades fluoreno alternadas com heterocíclicos para a confecção de dispositivos eletroluminescentes e fotovoltaicos . *Universidade Federal Do Paraná (UFPR)*.
- Castagnola, V., Bayon, C., Descamps, E., & Bergaud, C. (2014). Morphology and conductivity of PEDOT layers produced by different electrochemical routes. *Synthetic Metals*, 189, 7–16. <http://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.12.013>
- Castagnola, V., Descamps, E., Lecestre, A., Dahan, L., Remaud, J., Nowak, L. G., & Bergaud, C. (2015). Parylene-based flexible neural probes with PEDOT coated surface for brain stimulation and recording. *Biosensors and Bioelectronics*, 67, 450–457. <http://doi.org/10.1016/j.bios.2014.09.004>
- Chang, B. Y., Hsu, S., Su, M., & Wei, K. (2009). Intramolecular Donor – Acceptor Regioregular Poly (hexylphenanthrenyl-imidazole thiophene) Exhibits Enhanced Hole Mobility for Heterojunction Solar Cell Applications. *Advanced Materials*, 21, 2093–2097. <http://doi.org/10.1002/adma.200802379>
- Chang, Y.-M., & Leu, C.-Y. (2013). Conjugated polyelectrolyte and zinc oxide stacked structure as an interlayer in highly efficient and stable organic photovoltaic cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 6446–6451. <http://doi.org/10.1039/c3ta10537g>

- Chen, C.-P., & Hsu, H.-L. (2013). Increasing the Open-Circuit Voltage in High-Performance Organic Photovoltaic Devices through Conformational Twisting of an Indacenodithiophene-Based Conjugated Polymer. *Macromolecular Rapid Communications*, *34*, 1623–1628.
- Chen, X., & Inganäs, O. (1996). Three-Step Redox in Polythiophenes: Evidence from Electrochemistry at an Ultramicroelectrode. *Society*, *100*(37), 15202–15206. <http://doi.org/10.1021/jp9601779>
- Cheng, W., Wu, Z., Wen, S., Xu, B., Li, H., Zhu, F., & Tian, W. (2013). Donor-acceptor copolymers incorporating polybenzo [1,2-b:4,5-b0]dithiophene and tetrazine for high open circuit voltage polymer solar cells. *Organic Electronics: Physics, Materials, Applications*, *14*(9), 2124–2131. <http://doi.org/10.1016/j.orgel.2013.05.015>
- Chochos, C. L., & Choulis, S. a. (2011). How the structural deviations on the backbone of conjugated polymers influence their optoelectronic properties and photovoltaic performance. *Progress in Polymer Science*, *36*(10), 1326–1414. <http://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.04.003>
- Coropceanu, V., Cornil, J., Silva Filho, D. A. da, Olivier, Y., Silbey, R., & Brédas, J. L. (2007). Charge transport in organic semiconductors. *Chemical Reviews*, *107*, 926–952. <http://doi.org/10.1007/128>
- Corrêa, D. S. (2009). Absorção de multi-fótons em polímeros e resinas poliméricas: espectroscopia não linear e microfabricação. *Universidade de São Paulo (USP)*.
- Correia, F. C. (2009). Copolímeros emissores de luz contendo grupos fluoreno e quinolina: preparação, caracterização e montagem de LEDs. *Universidade de São Paulo (USP)*.
- Coutinho, D. J. (2011). Estudo e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV) baseados em heterojunção de volume. *Universidade de São Paulo (USP)*.
- DeBloisblanc, J. (2010). Synthesis and Characterization of P3HT: PCBM Organic Solar Cells. *Pomona College*, 80p.
- Deibel, C., & Dyakonov, V. (2010). Polymer-Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Reports on Progress in Physics*, *73*, 096401–1–39. <http://doi.org/10.1088/0034-4885/73/9/096401>
- Faceto, A. D. (2012). Simulação da dinâmica do estado excitado em semicondutores orgânicos. *Universidade de São Paulo (USP)*, 114p.
- Faez, R., Reis, C., Freitas, P. S. De, Kosima, O. K., Ruggeri, G., & Paoli, M. De. (2000). Polímeros Condutores. *Química Nova Na Escola*, *11*, 13–18.
- Faleiros, M. M. (2007). Fotoluminescência excitada no ultravioleta em polímeros conjugados. *Universidade de São Paulo (USP)*.

- Ferraris, J. P., Eissa, M. M., Brotherston, I. D., & Loveday, D. C. (1998). Performance Evaluation of Poly 3- (Phenylthiophene) Derivatives as Active Materials for Electrochemical Capacitor Applications. *Society*, 96(13), 3528–3535. <http://doi.org/10.1021/cm9803105>
- Ferraris, J. P., Eissa, M. M., Brotherston, I. D., Loveday, D. C., & Moxey, a. a. (1998). Preparation and electrochemical evaluation of poly (3-phenylthiophene) derivatives: potential materials for electrochemical capacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 459(1), 57–69. [http://doi.org/10.1016/S0022-0728\(98\)00318-0](http://doi.org/10.1016/S0022-0728(98)00318-0)
- Fischer, C. S., Jenewein, C., & Mecking, S. (2015). Conjugated Star Polymers from Multidirectional Suzuki–Miyaura Polymerization for Live Cell Imaging. *Macromolecules*, 48, 483–491. <http://doi.org/10.1021/ma502294n>
- Fukurozaki, S. H. (2011). Avaliação do Ciclo de Vida de Potenciais Rotas de Produção de Hidrogênio : Estudo dos Sistemas de Gaseificação da Biomassa e de Energia Solar Fotovoltaica. *Instituto de Pesquisas Energéticas E Nucleares (IPEN)*.
- Garnier, F., Tourillon, G., Gazard, M., & Dubois, J. C. (1983). Organic conducting polymers derived from substituted thiophenes as electrochromic material. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 148(2), 299–303. [http://doi.org/10.1016/S0022-0728\(83\)80406-9](http://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80406-9)
- Giacomini, M. T. (2001). Preparação, caracterização e propriedades catalíticas de filmes de politiofeno contendo eletrocatalisadores dispersos. *Universidade de São Paulo (USP)*.
- Giroto, E. M., & Paoli, M. A. De. (1999). Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos, 22(3), 358–368.
- Granqvist, C. G. (2005). Electrochromic devices. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(12), 2907–2912. <http://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.162>
- Green, M. A., Emery, K., King, D. L., Igari, S., & Warta, W. (2000). Solar Cell Efficiency Tables (Version 16). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 8, 377–383.
- Gupta, V., Chaudhary, N., Srivastava, R., Sharma, G. D., Bhardwaj, R., & Chand, S. (2011). Luminescent graphene quantum dots for organic photovoltaic devices. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 9960–9963. <http://doi.org/10.1021/ja2036749>
- Gustafsson, J. C., Liedberg, B., & Inganfis, O. (1994). SOLID transport in a poly (3 , 4- ethylenedioxythiophene) electrode in a, 2738(94).
- Hage Junior, E. (1998). Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros. *Polímeros: Ciência E Tecnologia*, 6–9.

- He, Z., Zhong, C., Su, S., Xu, M., Wu, H., & Cao, Y. (2012). Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. *Nature Photonics*, 6(9), 593–597. <http://doi.org/10.1038/nphoton.2012.190>
- Hoffman, A. A. (2006). Imobilização de Corantes no Material Híbrido Acetato de Celulose-Óxido de Titânio: Algumas Aplicações Eletroanalíticas. *Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul*, 70p.
- Hümmelgen, I. a., Roman, L. S., & Lima, J. R. De. (1998). Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. *Polímeros*, 8(3), 55–63. <http://doi.org/10.1590/S0104-14281998000300008>
- Kagan, J., & Arora, S. K. (1983). Synthesis of α -Thiophene Oligomers via 1,3-Butadiynes. *Journal of Organic Chemistry*, 4317–4320.
- Kaniowski, T., Luzny, W., Niziol, S., Sanetra, J., & Trznadel, M. (1998). X-ray diffraction and optical studies of fractionalized regioregular poly (3-hexylthiophene). *Synthetic Metals*, 92, 7–12.
- Kappe, C. O. (2004). Controlled Microwave Heating in Modern Organic. *Angewandte Chemie-International Edition*, 43, 6250–6284. <http://doi.org/10.1002/anie.200400655>
- Kelly, T. L., Yamada, Y., Che, S. P. Y., Yano, K., & Wolf, M. O. (2008). Monodisperse poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-silica microspheres: Synthesis and assembly into crystalline colloidal arrays. *Advanced Materials*, 20(13), 2616–2621. <http://doi.org/10.1002/adma.200703131>
- Kelman, J. (2008). *Atlas de Energia Elétrica do Brasil* (3ed ed.). Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). Retrieved from <http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas3ed.pdf>
- Klider, K. C. C. W. dos S. (2010). Preparação e Caracterização de Materiais Orgânicos com Potencial Aplicação em Dispositivos Fotovoltaicos. *Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG)*.
- Krishnamoorthy, K., Ambade, A. V., Kanungo, M., Contractor, A. Q., & Kumar, A. (2001). Rational design of an electrochromic polymer with high contrast in the visible region: dibenzyl substituted poly(3,4-propylenedioxythiophene). *Journal of Materials Chemistry*, 11, 2909–2911. <http://doi.org/10.1039/B108654E>
- Krishnamoorthy, K., Kanungo, M., Contractor, A. Q., & Kumar, A. (2001). Electrochromic polymer based on a rigid cyanobiphenyl substituted 3,4-ethylenedioxythiophene. *Synthetic Metals*, 124, 471–475. [http://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00396-4](http://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00396-4)
- Kvarnström, C., Neugebauer, H., Ivaska, A., & Sariciftci, N. S. (2000). Vibrational signatures of electrochemical p- and n-doping of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films: an in situ attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR-FTIR) study. *Journal of Molecular Structure*, 521, 271–277.

- Lana, E. J. L. (2003). Utilização de derivados de alcatrão de eucalyptus sp na preparação de aryl-1,4-benzoquinonas com atividade antibacteriana. *Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)*, 131p.
- Latonen, R. M., Lönnqvist, J. E., Jalander, L., Kvarnström, C., & Ivaska, A. (2006). In situ spectroelectrochemical study on a copolymer made from the 2-biphenyl-3-octylthiophene monomer. *Electrochimica Acta*, 51(7), 1244–1254. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.06.015>
- Lee, J. S., Choi, Y.-J., Park, H.-H., & Pyun, J. C. (2011). Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 122, 3080–3085. <http://doi.org/10.1002/app>
- Li, G., Zhu, R., & Yang, Y. (2012). Polymer solar cells. *Nature Photonics*, 6, 153–161. <http://doi.org/10.1038/nphoton.2012.11>
- Lima, C. F. R. a C., Rodriguez-Borges, J. E., & Santos, L. M. N. B. F. (2011). Exploring the selectivity of the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction in the synthesis of aryl naphthalenes. *Tetrahedron*, 67(4), 689–697. <http://doi.org/10.1016/j.tet.2010.11.081>
- Liu, M., Chen, Y., Zhang, C., Li, C., Li, W., & Bo, Z. (2013). Synthesis of thiophene-containing conjugated polymers from 2,5-thiophenebis(boronic ester)s by Suzuki polycondensation. *Polymer Chemistry*, 4, 895–899. <http://doi.org/10.1039/c2py21070c>
- Liu, Z., He, D., Wang, Y., Wu, H., & Wang, J. (2010). Solution-processable functionalized graphene in donor/acceptor-type organic photovoltaic cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(7), 1196–1200. <http://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.03.004>
- Lomba, B. S. (2007). Nanocompósitos de polímeros condutores e nanotubos de carbono e sua aplicação em células solares orgânicas. *Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)*.
- Maia, D. J., Paoli, M. A. De, Alves, O. L., Zarbin, A. J. G., & Neves, S. das. (2000). Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. *Química Nova*, 23(2), 204–215.
- Matsumoto, A. (2013). Desenvolvimento de Células Fotovoltaicas Orgânicas e Flexíveis. *Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)*.
- McAfee, S. M., McCahill, J. S. J., Macaulay, C. M., Hendsbee, A. D., & Welch, G. C. (2015). Utility of a heterogeneous palladium catalyst for the synthesis of a molecular semiconductor via Stille, Suzuki, and direct heteroarylation cross-coupling reactions. *RSC Adv.*, 5(33), 26097–26106. <http://doi.org/10.1039/C5RA02468D>

- Mccullough, R. D., & Lowe, R. D. (1992). Enhanced electrical conductivity in regioselectively synthesized poly(3-alkylthiophenes). *Journal of the Chemical Society*, (70), 70–72.
- Ministério de Minas e Energia. (2014). Balanço energético nacional. *Ministério de Minas e Energia*. Retrieved from https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2014.pdf
- Miyakoshi, R., Shimono, K., Yokoyama, A., & Yokozawa, T. (2007). Poly(p-phenylene) via “Living” Polymerization. *Synfacts*. <http://doi.org/10.1055/s>
- Miyakoshi, R., Yokoyama, A., & Yokozawa, T. (2005). Catalyst-transfer polycondensation. Mechanism of Ni-catalyzed chain-growth polymerization leading to well-defined poly(3-hexylthiophene). *Journal of the American Chemical Society*, 127(49), 17542–17547. <http://doi.org/10.1021/ja0556880>
- Moreno-Mañas, M., Pérez, M., & Pleixats, R. (1996). Palladium-Catalyzed Suzuki-Type Self-Coupling of Arylboronic Acids. A Mechanistic Study. *The Journal of Organic Chemistry*, 61(7), 2346–2351. <http://doi.org/10.1021/jo9514329>
- Morita, T., & Assumpção, R. M. V. (2007). *Manual de Soluções , Reagentes e Solventes* (2 edição). São Paulo: Editora Blucher.
- Mu, B., Li, J., Han, Z., & Wu, Y. (2012). Fast Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction catalyzed by the Na₂PdCl₆ complex with ethyl calix[4]aryl acetate at room temperature in aqueous medium under ligand-free and ambient atmosphere. *Journal of Organometallic Chemistry*, 700, 117–124. <http://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2011.11.024>
- Naarmann, H., & Theophilou, N. (1987). New process for the production of metal-like, stable polyacetylene. *Synthetic Metals*, 22, 1–8.
- Namboodiri, V. V., & Varma, R. S. (2001). Microwave-accelerated Suzuki cross-coupling reaction in polyethylene glycol (PEG). *Green Chemistry*, 3(3), 146–148. <http://doi.org/10.1039/b102337n>
- Naudin, E., Ho, H. A., Branchaud, S., Breau, L., & Bélanger, D. (2002). Electrochemical Polymerization and Characterization of Poly(3-Methylthiophene) in Pure Ionic Liquids. *Physical Chemistry B*, 106, 10585–10593. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.311-313.481>
- Niemi, V. M., Knuuttila, P., Österholm, J. E., & Korvola, J. (1992). Polymerization of 3-alkylthiophenes with FeCl₃. *Polymer*, 33(7), 1559–1562.
- Niklas, J., Mardis, K. L., Banks, B. P., Grooms, G. M., Sperlich, A., Dyakonov, V., ... Poluektov, O. G. (2013). Highly-efficient charge separation and polaron delocalization in polymer-fullerene bulk-heterojunctions: a comparative multi-frequency EPR and DFT study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 9562–9574. <http://doi.org/10.1039/c3cp51477c>

- Nodari, F. M. (2005). Propriedades opto-elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos em bicamadas. *Universidade Federal Do Paraná (UFPR)*, 95p.
- Okuma, A. A. (2004). Estudo da fração siringila do alcatrão de eucalyptus sp como insumo químico. *Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)*, 246p.
- Oliveira, E. F. de. (2013). Estrutura eletrônica de derivados de poli(3-hexiltiofeno) para aplicações em camadas ativas de células solares orgânicas. *Universidade Estadual Paulista 'Júlio de Mesquita Filho' (UNESP)*.
- Oliveira, H. P. M. de, Cossiello, R. F., Atvars, T. D., & Akcelrud, L. (2006). Dispositivos poliméricos eletroluminescentes. *Química Nova*, 29(2), 277–286.
- Österholm, J. E., Laakso, J., Nyholm, P., Isolato, H., Stubb, H., Inganäs, O., & Salaneck, W. R. (1989). Melt and solution processable poly(3-alkylthiophenes) and their blends. *Synthetic Metals*, 28, 435–444.
- Pacheco, W. F., Semaan, F. S., Almeida, V. G. K., Ritta, a. G. S. L., & Aucélio, R. Q. (2013). Voltammetry: A Brief Review About Concepts. *Revista Virtual de Química*, 5(4), 516–537. <http://doi.org/10.5935/1984-6835.20130040>
- Paula, F. R. de. (2009). Ordenamento ferromagnético em poli(3-hexiltiofeno) à temperatura ambiente. *Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)*, 156p.
- Pereira, M. V. de M. (2008). Propriedades ópticas de blendas e bicamadas de polímeros semicondutores e aplicações em dispositivos emissores de luz. *Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)*.
- Pitt, F. D., Boing, D., & Barros, A. A. C. (2011). Desenvolvimento histórico, científico e tecnológico de polímeros sintéticos e de fontes renováveis. *Revista Unifebe*, (9), 18. Retrieved from <http://www.unifebe.edu.br/revistadaunifebe/20112/artigo004.pdf>
- Postacchini, B. B. (2009). Fotofísica em heteroestruturas contendo o polímero emissor PPV e espécies supressoras. *Universidade de São Paulo (USP)*. Retrieved from <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76132/tde-30012009-114630/>
- Ribeiro, A. S. (2003). Síntese de Tiofenos Substituídos e Eletrodeposição de Filmes Poliméricos para Aplicação em Dispositivos Eletrocromicos.
- Ricci, F., Adornetto, G., & Palleschi, G. (2012). Electrochimica Acta Review article A review of experimental aspects of electrochemical immunosensors. *Electrochimica Acta*, 84, 74–83. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.033>
- Rocha-Filho, R. C. (2000). Polímeros condutores: descoberta e aplicações. *Química Nova Na Escola*, 12.
- Roncali, J. (1992). Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications. *Chemical Reviews*, 92(4), 711–738.

- Roth, S., & Graupner, W. (1993). Conductive polymers: Evaluation of industrial applications. *Synthetic Metals*, 57(1), 3623–3631. [http://doi.org/10.1016/0379-6779\(93\)90487-H](http://doi.org/10.1016/0379-6779(93)90487-H)
- Rudge, A., Raistrick, I., Gottesfeld, S., & Ferraris, J. P. (1994). A study of the electrochemical properties of conducting polymers for application in electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 39(2), 273–287. [http://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)80063-4](http://doi.org/10.1016/0013-4686(94)80063-4)
- Santos, L. F. (2003). Estudos de Processos de Transporte de Dispositivos Poliméricos Emissores de Luz. *Universidade de São Paulo (USP)*.
- Sato, M., Tanaka, S., & Kaeriyama, K. (1986). Soluble Conducting Polythiophenes. *Journal of the Chemical Society*, 873–874.
- Seki, K., Furube, A., & Yoshida, Y. (2013). Detailed balance limit of power conversion efficiency for organic photovoltaics. *Applied Physics Letters*, 103, 253904–1–4. <http://doi.org/10.1063/1.4852676>
- Shaik, B., Hee, J., Kyu, T., Ri, Y., Byung, S., Eon, C., ... Lee, S. (2013). Small asymmetric anthracene e thiophene compounds as organic thin- fi lm transistors. *Tetrahedron*, 69(38), 8191–8198. <http://doi.org/10.1016/j.tet.2013.07.041>
- Shen, L., Xu, J., Wei, Z., Xiao, Q., & Pu, S. (2005). Electrosyntheses of freestanding poly (3-(4-fluorophenyl)thiophene) films in boron trifluoride diethyl etherate. *European Polymer Journal*, 41(8), 1738–1746. <http://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.02.027>
- Siamaki, A. R., Khder, A. E. R. S., Abdelsayed, V., El-Shall, M. S., & Gupton, B. F. (2011). Microwave-assisted synthesis of palladium nanoparticles supported on graphene: A highly active and recyclable catalyst for carbon-carbon cross-coupling reactions. *Journal of Catalysis*, 279(1), 1–11. <http://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.12.003>
- Silva, D. C. da. (2012). Síntese eletroquímica de filmes finos de polímeros e derivados para aplicação em dispositivos fotovoltaicos. *Universidade Federal Do Paraná (UFPR)*, 88p.
- Skoog, D. a., West, D. M., Holler, F. J., & Couch, S. R. (2010). *Fundamentos de Química Analítica. Fundamentos de Química Analítica* (8th ed.). São Paulo: Cengage Learning. Retrieved from <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cbdv.200490137/abstract>
- Snauwaert, P., Lazzaroni, R., Riga, J., & Verbist, J. J. (1986). Electronic structure of polyanilines: An XPS study of electrochemically prepared compounds. *Synthetic Metals*, 16(2), 245–255. [http://doi.org/10.1016/0379-6779\(86\)90117-7](http://doi.org/10.1016/0379-6779(86)90117-7)
- Somanathan, N., Sambathkumar, B., & Ananthakrishnan, S. J. (2014). Studies on polythiophenes containing fused polyaromatic rings as side chains. *European Polymer Journal*, 52(1), 23–31. <http://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.12.008>

- Soudan, P., Lucas, P., & Breau, L. (2000). Electrochemical modification of poly (3-(4-fluorophenyl) thiophene). *Langmuir*, (16), 4362–4366. Retrieved from <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la991676e>
- Spanggaard, H., & Krebs, F. C. (2004). A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83, 125–146. <http://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.02.021>
- Sui, A., Shi, X., Tian, H., Geng, Y., & Wang, F. (2014). Suzuki–Miyaura catalyst-transfer polycondensation with Pd(IPr)(OAc) 2 as the catalyst for the controlled synthesis of polyfluorenes and polythiophenes. *Polym. Chem.*, 5, 7072–7080. <http://doi.org/10.1039/C4PY00917G>
- Tang, W., Hai, J., Dai, Y., Huang, Z., Lu, B., Yuan, F., ... Zhang, F. (2010). Recent development of conjugated oligomers for high-efficiency bulk-heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94, 1963–1979. <http://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.07.003>
- Triantou, D., Soulis, S., Koureli, S., De Sio, A., & Von Hauff, E. (2013). Thiophene-based copolymers synthesized by electropolymerization for application as hole transport layer in organic solar cells. *Journal of Applied Polymer Science*, 127, 585–592. <http://doi.org/10.1002/app.37831>
- Ueda, M., Miyajii, Y., & Ito, T. (1991). Synthesis of poly(3-phenyl-2,5-thiophene) by Nickel-Catalyzed Coupling Polymerization of 3-Phenyl-2,5-dichlorothiophene. *Macromolecules*, 24, 2694–2697. <http://doi.org/10.1021/ma00010a008>
- Vicente, R. (2009). *Idéias em estatística*. Retrieved from <http://www.ime.usp.br/~rvicente/IntroEstatistica.pdf>
- Vieira, L. C. C., Paixão, M. W., & Corrêa, A. G. (2012). Green synthesis of novel chalcone and coumarin derivatives via Suzuki coupling reaction. *Tetrahedron Letters*, 53(22), 2715–2718. <http://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.03.079>
- Wan, E., Galembeck, E., & Galembeck, F. (2001). Como se fazem macromoléculas: a conectividade das substâncias químicas, 5–8.
- Wang, J. (2000). *Analytical Electrochemistry* (Second). New York: Wiley-VCH.
- Wei, Z., Xu, J., Hou, J., Zhou, W., & Pu, S. (2006). Electrochemical and spectroscopic characteristics of copolymers electrochemically synthesized from 3-(4-fluorophenyl)thiophene and 3,4-ethylenedioxythiophene. *Journal of Materials Science*, 41(12), 3923–3930. <http://doi.org/10.1007/s10853-005-5505-8>
- Wilhelm, I., & Teske, S. (2011). *Solar Generation 6 - Solar photovoltaic electricity empowering the world*. European Photovoltaic Industry Association (EPIA). Retrieved from <http://www.greenpeace.org/international/Global/international/publications/climate/2011/FinalSolarGenerationVIfullreportlr.pdf>

- Xavier, M. G. (2010). Eletrossíntese de nanoestruturas de polianilina. *Universidade Federal de São Carlo (UFSCAR)*.
- Yamamoto, T., Morita, A., Miyazaki, Y., Maruyama, T., Wakayama, H., Zhou, Z., ... Kubota, K. (1992). Takakazu Yamamoto, Atsushi Morita, Yuichi Miyazaki, Tsukasa Maruyama, Hiroshi Wakayama, Zhen-hua Zhou, Yoshiyuki Nakamura, and Takaki Kanbara. *Macromolecules*, 25, 1214–1223.
- Yasuda, T., Namekawa, K., Iijima, T., & Yamamoto, T. (2007). New luminescent 1,2,4-triazole/thiophene alternating copolymers: Synthesis, characterization, and optical properties. *Polymer*, 48(15), 4375–4384. <http://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.05.061>
- Yokoyama, A., Suzuki, H., Kubota, Y., Ohuchi, K., Higashimura, H., & Yokozawa, T. (2007). Chain-growth polymerization for the synthesis of polyfluorene via Suzuki Miyaura coupling reaction from an externally added initiator unit. *Journal of the American Chemical Society*, 129(23), 7236–7237. <http://doi.org/10.1021/ja070313v>
- Yokozawa, T., Suzuki, R., Nojima, M., Ohta, Y., & Yokoyama, A. (2011). Precision synthesis of poly(3-hexylthiophene) from catalyst-transfer Suzuki-Miyaura coupling polymerization. *Macromolecular Rapid Communications*, 32, 801–806. <http://doi.org/10.1002/marc.201100037>
- You, J., Dou, L., Yoshimura, K., Kato, T., Ohya, K., Moriarty, T., ... Yang, Y. (2013). A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency. *Nature Communications*, 4, 1446. <http://doi.org/10.1038/ncomms2411>
- Zhang, L., Wu, J., Shi, L., Xia, C., & Li, F. (2011). Ionically tagged benzimidazole palladium(II) complex: Preparation and catalytic application in cross-coupling reactions. *Tetrahedron Letters*, 52(30), 3897–3901. <http://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.05.079>
- Zhang, X., Zhang, K., Zhang, M., Yang, C., Sun, H., Gao, Z., ... Yang, S. (2013). Highly conductive die attach adhesive from percolation control and its applications in light-emitting device thermal management. *Applied Physics Letters*, 102(1), 014101. <http://doi.org/10.1063/1.4772800>
- Zhang, Z., Peng, Q., Yang, D., Chen, Y., Huang, Y., Pu, X., ... Liu, Y. (2013). Novel conjugated polymers with planar backbone bearing acenaphtho[1,2-b] quinoxaline acceptor subunit for polymer solar cells. *Synthetic Metals*, 175, 21–29. <http://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.04.024>
- Zhang, Z., & Shi, G. (2004). Electrochemical polymerization of 3-phenylthiophene. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 569(2), 197–202. <http://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.03.001>
- Zoppi, R. A., & Paoli, M. A. De. (1993). Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. *Química Nova*, 16(6), 560–569.