

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Marcus Henrique de Araujo

**HÍBRIDOS MOLECULARES DE POLITIOFENOS E NANOTUBOS DE CARBONO
PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS: PREPARAÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO**

Belo Horizonte

2020

UFMG/ICEx/DQ. 1411^a

T. 643^a

Marcus Henrique de Araujo

**HÍBRIDOS MOLECULARES DE POLITIOFENOS E NANOTUBOS DE CARBONO
PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS: PREPARAÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências - Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Hállen Daniel Rezende Calado

Coorientador: Prof. Dr. Claudio Luis Donnici

Belo Horizonte

2020

Ficha Catalográfica

A663h Araujo, Marcus Henrique de
2020 Híbridos moleculares de politiofenos e nanotubos de
T carbono para aplicação em dispositivos eletrocromicos
[manuscrito] : preparação e caracterização / Marcus
Henrique de Araujo. 2020.
[xi], 131 f. : il.

Orientadora: Hállen Daniel Rezende Calado.
Coorientador: Claudio Luis Donnici.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses. 2. Nanotubos de carbono
- Teses. 3. Tiofenos - Teses. 4. Aminas - Teses. 5.
Polimerização - Teses. 6. Polímeros conjugados -
Teses. 7. Eletroquímica - Teses. I. Calado, Hállen
Daniel Rezende, Orientadora. II. Donnici, Claudio
Luis, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG

Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química - ICEX



"Híbridos Moleculares de Politiofenos e Nanotubos de Carbono para Aplicação em Dispositivos Eletrocromicos: Preparação e Caracterização"

Marcus Henrique de Araujo

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Hállen Daniel Rezende Calado - Orientadora
UFMG

Prof. Claudio Luis Donnici - Coorientador
UFMG

Prof. Marco Antônio Schiavon
UFSJ

Prof. Rodrigo Fernando Bianchi
UFOP

Profa. Vanessa de Freitas Cunha Lins
UFMG

Prof. Luciano Andrey Montoro
UFMG

Belo Horizonte, 27 de agosto de 2020.



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Fernando Bianchi, Usuário Externo**, em 27/08/2020, às 17:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

Documento assinado eletronicamente por **Claudio Luis Donnici, Professor do Magistério Superior**, em 27/08/2020, às 17:58,



conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Hallen Daniel Rezende Calado, Professora do Magistério Superior**, em 27/08/2020, às 17:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luciano Andrey Montoro, Professor do Magistério Superior**, em 27/08/2020, às 19:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marco Antonio Schiavon, Usuário Externo**, em 27/08/2020, às 20:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa de Freitas Cunha Lins, Professora do Magistério Superior**, em 03/09/2020, às 15:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0227465** e o código CRC **965F4A22**.

Aos meus pais, irmãs e minha amada Letieri.

AGRADECIMENTOS

É findada mais uma etapa de minha formação acadêmica-profissional e, portanto, não poderia deixar de agradecer a todos aqueles que me acompanharam durante esta caminhada.

Agradeço a Deus pelo dom da vida e por sempre me dar forças para poder continuar.

Aos meus orientadores, prof.^a Dr.^a Hállen Daniel Rezende Calado e prof. Dr. Claudio Luis Donnici, pelos ensinamentos compartilhados durante todos estes anos de convivência. Obrigado pelo carinho, incentivo, confiança, compreensão e amizade.

Aos meus pais pelo amor, ensinamentos, confiança e por todo o suporte que me deram durante todos esses anos. Agradeço às minhas irmãs, Nath e Carol, pelo amor, convivência e incentivo. Vocês, minha família, são meu alicerce e, com muito orgulho, compartilho-lhes esta conquista. Amo vocês!

À minha querida Letieri pelo amor, carinho, conselhos, convivência, ensinamentos, paciência e por sempre me apoiar em minhas decisões. Esta vitória também é sua! Te amo!!

Aos meus sogros que sempre me acolheram com muito carinho durante minhas estadias em Belo Horizonte.

A todos os familiares pelo afeto e positividade.

Ao Dr. Wellington Silva pelas importantes contribuições.

Aos professores, Dr.^a Glaura Goulart, Dr. Rodrigo Lavall e Dr. Tulio Matencio, pelos recursos cedidos para a realização deste trabalho.

A todos os amigos e companheiros do laboratório 133, especialmente Luiza, Glenda, Vicente, Márcio, Tcharles e Giulia. Obrigado pela ótima convivência, suporte e ensinamentos compartilhados durante toda esta trajetória.

Aos colegas do laboratório 252 pela convivência e conhecimentos compartilhados. Ao Cabral Araújo pelas risadas nos momentos de descontração e pela prontidão em ajudar.

Aos demais colegas do Grupo de Materiais Poliméricos e do CTNano/UFMG pela convivência e suporte técnico.

A todos os docentes, técnicos-administrativos, colaboradores e demais colegas do Departamento de Química / UFMG.

Aos meus amigos de Três Marias, Ouro Preto, Belo Horizonte, Vila Velha e Viçosa.

Às agências de fomento e suporte à pesquisa (FAPEMIG, CNPq, INCT Nanocarbono) e à CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

“Afiml, há é que ter paciência, dar tempo ao tempo. Já devíamos ter aprendido, e de uma vez para sempre, que o destino tem de fazer muitos rodeios para chegar a qualquer parte.” (João Guimarães Rosa)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE ABREVIATURAS	viii
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	3
CAPÍTULO 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
1.1 Materiais Carbonáceos e Nanotubos de Carbono	4
1.2 Polímeros Conjugados	13
1.3 Materiais híbridos baseados em nanotubos de carbono	16
1.4 Dispositivos eletrocromicos multicoloridos: histórico, ajuste fino de cores e tendências	22
CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL	33
2.1 Preparação de aminas aromáticas derivados do 9-metilcarbazol (III e V)	33
2.1.1 Obtenção do 3-amino-9-metil-carbazol (III)	33
2.1.2 Síntese de 3-amino-9-metil-6-nitro-carbazol (V) a partir da monorredução seletiva de 3,6-dinitro-9-metil-carbazol (IV)	34
2.2 Preparação dos materiais híbridos	35
2.2.1 Funcionalização ácida do MWCNT	36
2.2.2 Preparação de MWCNTCO-NHCbz	36
2.2.3 Preparação do híbrido MWCNTCO-NHCbz / P3DDT (HIB-1)	37
2.2.4 Preparação do híbrido binário (MWCNTCO-NHCbzNH ₂)	37
2.2.5 Preparação do híbrido MWCNTCO-NHCbzNH-COTf (HIB-2)	38
2.2.6 Preparação do híbrido quaternário MWCNTCO-NHCbzNH-COTf-g-P3DDT (HIB-3)	38

2.2.7	Preparação do híbrido quaternário MWCNTCO-NHCbzNH-COTf-g-P3HT (HIB-4)	39
2.3	Caracterizações físico-químicas	40
2.3.1	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	40
2.3.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	40
2.3.3	Espectroscopia Raman	41
2.3.4	Espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis e Espectroscopia de Fluorescência em Estado Estacionário	41
2.3.5	Análise termogravimétrica	41
2.3.6	Análise elementar – CHN	41
2.3.7	Microscopia eletrônica de transmissão	42
2.4	Caracterização eletroquímica	42
2.4.1	Voltametria cíclica	42
2.4.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica – EIE	42
2.4.3	Cronoamperometria	43
2.5	Caracterização elétrica	43
2.6	Caracterização espectroeletroquímica	44
2.7	Dispositivo electrocrômico: design e teste	44
2.7.1	Preparação do gel eletrolítico	44
2.7.2	Confecção e teste do dispositivo electrocrômico	45
CAPÍTULO 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES		46
3.1	Caracterizações espectrométricas e elucidação dos produtos derivados do 9-metilcarbazol	46
3.1.1	9-metil-3-nitrocarbazol (CbzNO ₂)	46
3.1.2	3-amino-9-metilcarbazol (CbzNH ₂)	47
3.1.3	3,6-dinitrocarbazol (Cbz(NO ₂) ₂)	48

3.1.4	3-amino-9-metil-6-nitrocarbazol (Cbz(NH ₂)(NO ₂))	48
3.2	Caracterizações físico-químicas dos materiais híbridos	48
3.2.1	Análise Termogravimétrica (TGA)	48
3.2.2	Análise elementar – CHN	52
3.2.3	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	55
3.2.4	Espectroscopia Raman	59
3.2.5	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X – XPS	62
3.2.6	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear – RMN de ¹ H	65
3.2.7	Microscopia Eletrônica de Transmissão	70
3.2.8	Espectroscopia de Absorção na região do UV-Vis e Espectroscopia de Fluorescência em Estado Estacionário	72
3.2.9	Considerações gerais sobre as caracterizações espectroscópicas	74
3.3	Caracterização Eletroquímica	76
3.3.1	Voltametria cíclica	76
3.3.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica – EIE	82
3.4	Caracterização elétrica	87
3.5	Caracterização espectroeletroquímica	89
3.5.1	Cronoamperometria e tempos de resposta	95
3.5.2	Ciclabilidade eletrocromica	99
3.6	Teste do dispositivo eletrocromico	102
CAPÍTULO 4. CONCLUSÕES		103
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		105
ANEXO I. ESPECTROS DOS PRODUTOS DERIVADOS DO CARBAZOL		121
ANEXO II. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS-X		125
ANEXO III. CURVAS DE TAUC E DETERMINAÇÃO DO BANDGAP		130
ANEXO IV. PRODUÇÃO CIENTÍFICA		131

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Estruturas dos alótropos de carbono naturais como diamante (a), lonsdaleita (b), grafite (c1) e alótropos sintéticos como grafeno (c2), fulerenos C60 (d), C70 (e) e C540 (f). Adaptado de <http://myscienceschool.org/index.php?/archives/1243-What-are-Fullerenes.html>; https://en.wikipedia.org/wiki/Fullerene#/media/File:Fullerene_c540.png 6
- Figura 2** – Representação estrutural do SWCNT (a), DWCNT (b) e MWCNT (c) - Adaptado da literatura [51] 7
- Figura 3** – Etapas da funcionalização de CNT's com polilactida (PLA) através da técnica *grafting*. Adaptado da literatura [88] 9
- Figura 4** – Funcionalização não-covalente de CNT's: (A) dispersão dinâmica com surfactantes e (B) dispersão estática com polímero (*wrapping*). Adaptado da literatura [51] 11
- Figura 5** – Proposta mecanística do processo de polimerização eletroquímica de politiofenos 15
- Figura 6** – Regioisômeros dos politiofenos β -substituídos: HT-HT (a), TT-HT (b), e HT-HH (c) e TT-HH (d) 16
- Figura 7** – Funcionalização de MWCNT-COOH com derivados de fluoresceína: Fluo1, Fluo2 e Fluo3 [159] 18
- Figura 8** – Esquema de preparação do híbrido MWCNT@porfirina de ferro (III). Adaptado da literatura [160] 18
- Figura 9** – Material híbrido constituído de MWCNT e polianilina. Adaptado da literatura [162] 19
- Figura 10** – *Grafting* de polianilina sobre as paredes de nanotubos de carbono. Adaptado da literatura [164] 20
- Figura 11** – Esquema de funcionalização de MWCNT com 2-hidróximetiltiofeno seguida da polimerização de 3-dodeciltiofeno através da técnica *grafting*. Adaptado da literatura [165] 20
- Figura 12** – Polimerização de 2,5-dibromo-3-hexiltiofeno com reagente de Grignard amino funcionalizado (a) e *grafting* de P3HT-NH₂ sobre MWCNT funcionalizado com grupos carboxílicos (b). Adaptado da literatura [166] 21
- Figura 13** – Esquema de funcionalização de MWCNT e *grafting* de P3HT a partir de

policondensação do tipo Kumada com auxílio de catalisador de níquel. Adaptado da literatura [167]	22
Figura 14 – Variação de cores em poli(3-alkil tiofenos) em diferentes regioisômeros. Adaptado da literatura Beaujuge [19]	24
Figura 15 – Variação de cores em estado neutro para copolímero entre BisEDOT e <i>N</i> -MeCz a diferentes proporções monoméricas. Adaptado da literatura [19].....	25
Figura 16 – Copolímeros multicoloridos constituídos por 2-(antracên-9-il)tiofeno e tiofeno (a), selenofeno (b), 3-metiltiofeno (c) e EDOT (d). Adaptado da literatura [175]	26
Figura 17 – Eletrocromismo de polímeros do tipo D-A-D' assimétricos compostos por fluorenona (acceptor) e tiofeno, EDOT e trifetilamina como blocos doadores. Adaptado da literatura [177]	27
Figura 18 – Eletrocromismo de polímeros do tipo D-A-D baseados em carbazol (D) e diferentes blocos elétron-aceptores. Adaptado da literatura [178]	28
Figura 19 – Dispositivo do tipo “pele inteligente” constituído por camadas de SWCNT depositadas sobre polidimetilsiloxano (PDMS), filme de P3HT (células pigmentadas) e filme microestruturado de SWCNT em formato de pirâmides (sensor tátil). Adaptado da literatura [182].....	29
Figura 20 – Lentes “ <i>transitions</i> ” construídas da mistura entre politiofenos de coloração laranja e lilás para obtenção de tom marrom. Adaptado da literatura [183].....	29
Figura 21 – <i>Grafting</i> de monômero derivado de carbazol e tiofeno sobre MWCNT para aplicação em supercapacitores eletrocromáticos. Adaptado da literatura [187]	31
Figura 22 – Rota de síntese para preparação de 3-amino-9-metil-carbazol (III)	33
Figura 23 – Rota de síntese para preparação de 3-amino-9-metil-6-nitro-carbazol (V).....	34
Figura 24 – Esquema geral de modificação química no MWCNT; MO = micro-ondas.....	35
Figura 25 – Nanotubos de carbono modificados com amino-carbazol (MWCNTCO-NHCbz, A) e mono-amino-mono-nitro-carbazol (MWCNTCO-NHCbzNO ₂ , B)	36
Figura 26 – Estrutura do híbrido MWCNTCO-NHCbz / P3DDT (HIB-1).....	37
Figura 27 – Redução <i>in situ</i> do MWCNTCO-NHCbzNO ₂	38
Figura 28 – Rota de preparação do híbrido ternário MWCNTCO-NHCbzNH-COTf (HIB-2)	

.....	38
Figura 29 – Estrutura do híbrido quaternário MWCNTCO-NHCbzNH-COTf-g-P3DDT (HIB-3).....	39
Figura 30 – Estrutura do híbrido quaternário MWCNTCO-NHCbzNH-COTf-g-P3HT (HIB-4).....	40
Figura 31 – Esquema de montagem do dispositivo eletrocromico tipo sanduíche	45
Figura 32 – Curvas TG para o MWCNT e MWCNT's funcionalizados	49
Figura 33 – Curvas DTG para o MWCNT, MWCNT-ox, MWCNTCO-NHCbz, MWCNTCO-NHCbzNO ₂ , MWCNTCO-NHCbzNH ₂ e MWCNTCO-NHCbzNH-COTf	49
Figura 34 – Curvas TG para MWCNT, homopolímeros P3DDT e P3HT e os híbridos: HIB-1, HIB-3 e HIB-4.....	52
Figura 35 – Curvas DTG: MWCNT (a), P3HT (b), P3DDT (c), HIB-1 (d), HIB-3 (e) e HIB-4 (f)	52
Figura 36 – Espectros de absorção na região do infravermelho para MWCNT (a), MWCNT-ox (b), MWCNTCO-NHCbz (c), MWCNTCO-NHCbzNO ₂ (d), MWCNTCO-NHCbzNH ₂ (e) e MWCNTCO-NHCbzNH-COTf (f); amostragem: pastilhas de KBr	55
Figura 37 – Espectros FTIR para P3DDT (a), P3HT (b), HIB-1 (c), HIB-3 (d) e HIB-4 (e); amostragem: pastilhas de KBr.....	57
Figura 38 – Espectros Raman para o MWCNT (a), MWCNT-ox (b), MWCNTCO-NHCbz (c), MWCNTCO-NHCbzNO ₂ (d), MWCNTCO-NHCbzNH ₂ (e) e MWCNTCO-NHCbzNH-COTf (f)	59
Figura 39 – Espectros Raman das amostras de MWCNT, P3DDT, HIB-1 e HIB-3 (a); MWCNT, P3HT e HIB-4 (b).....	61
Figura 40 – Espectros de XPS estendidos para MWCNT (a), MWCNT-ox (b), MWCNTCO-NHCbz (c), MWCNTCO-NHCbzNO ₂ (d), MWCNTCO-NHCbzNH ₂ (e) e MWCNTCO-NHCbzNH-COTf (f).....	63
Figura 41 – Espectros XPS estendidos para P3DDT (a), P3HT (b), MWCNTCO-NHCbz / P3DDT (c), MWCNTCO-NHCbzNH-COTf-g-P3DDT (d) e MWCNTCO-NHCbzNH-COTf-g-P3HT (e).....	65

Figura 42 – Espectro de RMN de ^1H para o P3DDT; solvente CDCl_3 ; padrão interno TMS	66
Figura 43 – Espectro de RMN de ^1H para o P3HT; solvente CDCl_3 ; padrão interno TMS...	66
Figura 44 – Espectro de RMN de ^1H para o HIB-1; solvente CDCl_3 ; padrão interno TMS..	67
Figura 45 – Espectro de RMN de ^1H para o HIB-3; solvente CDCl_3 ; padrão interno TMS..	67
Figura 46 – Espectro de RMN de ^1H para o HIB-4; solvente CDCl_3 ; padrão interno TMS..	68
Figura 47 – Micrografias para as amostras de MWCNT (a) e MWCNT-ox (b).....	70
Figura 48 – Micrografias para os híbridos HIB-1 (a), HIB-3 (b) e HIB-4 (c).....	71
Figura 49 – Espectros de absorção (preto) e emissão (azul) normalizados para as soluções 5 g L^{-1} em clorofórmio de P3DDT (a), P3HT (b), HIB-1 (c), HIB-3 (d) e HIB-4 (e).....	73
Figura 50 – Voltamogramas do estudo de velocidade para: P3DDT (a), P3HT (b), HIB-1 (c), HIB-3 (d) e HIB-4 (e); figura interna: ampliação do voltamograma obtido sob velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}	77
Figura 51 – Curvas de $\ln I_{\text{pa1}}$ em função do $\ln v$ e E_{pa1} versus v para o P3DDT (a), P3HT (b), HIB-1 (c), HIB-3 (d) e HIB-4 (e).....	81
Figura 52 – Curvas de ciclagem eletroquímica em TBAP/ACN $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para P3DDT, HIB-1 e HIB-3 (a); P3HT e HIB-4 (b).....	82
Figura 53 – Diagramas de Niquist em potencial de redução (\square) e oxidação (\circ) para amostras de P3DDT (a), P3HT (b), HIB-1 (c), HIB-3 (d) e HIB-4 (e); figura interna: ampliação da zona de alta frequência dos diagramas obtidos sob potencial de oxidação.....	86
Figura 54 – Representação esquemática do circuito-equivalente.....	87
Figura 55 – Espectros de absorção na região do UV-Vis para os filmes de P3DDT (a), P3HT (b), HIB-1 (c), HIB-3 (d) e HIB-4 (e) obtidos sob diferentes potenciais de condicionamento	92
Figura 56 – Cronoamperogramas obtidos para os filmes de homopolímeros e materiais híbridos.....	97
Figura 57 – Representação do modelo para obtenção dos tempos de resposta via experimento de cronoabsorimetria; exemplo para o filme de P3HT.....	98
Figura 58 – Curvas de cronoabsorimetria para os filmes de P3DDT (a), HIB-1 (b) e HIB-3 (c).....	99

Figura 59 – Curvas de cronoabsorimetria para os filmes de P3HT (d) e HIB-4 (e).....	100
Figura 60 – Curvas de cronoamperometria para os filmes de P3DDT (a), HIB-1 (b) e HIB-3 (c).....	101
Figura 61 – Curvas de cronoamperometria para os filmes de P3HT (a) e HIB-4 (b).....	101
Figura 62 – Mudança de cores (a) e curvas de cronoamperometria (b) para o dispositivo electrocrômico construído com o HIB-3.....	102
Figura 63 – Espectros FTIR do CbzNO ₂ (a), CbzNH ₂ (b), O ₂ NCbzNO ₂ (c) e O ₂ NCbzNH ₂ (d); amostragem: ATR.....	121
Figura 64 – Espectros de RMN de ¹ H (a), RMN de ¹³ C (b) e subespectro DEPT (c) para o CbzNO ₂	122
Figura 65 – Espectros de RMN de ¹ H (a), RMN de ¹³ C (b) e subespectro DEPT (c) para o CbzNH ₂	123
Figura 66 – Espectro ESI/MS para o CbzNH ₂	124
Figura 67 – Espectro ESI/MS para o O ₂ NCbzNH ₂	124
Figura 68 – Espectros XPS de alta resolução (C 1s) para MWCNT e MWCNT-ox.....	125
Figura 69 – Espectros XPS de alta resolução (C 1s, N 1s e S 2p) para os nanotubos funcionalizados	126
Figura 70 – Espectros XPS de alta resolução (C 1s) para os poli(3-alciltiofenos) e seus híbridos.....	128
Figura 71 – Espectros XPS de alta resolução (S 2p) para os poli(3-alciltiofenos) e seus híbridos.....	129
Figura 72 – Curva de Tauc para os filmes de P3DDT (a), P3HT (b), HIB-1 (c), HIB-3 (d) e HIB-4 (e)	130

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades diversas de nanotubos de carbonos. Adaptado da literatura [62]	8
Tabela 2 – Materiais derivados de CNT's funcionalizados/modificados usados como sensores. Adaptação da literatura [61]	11
Tabela 3 – Aplicações de diversos CNT's modificados em supercapacitores. Adaptação da literatura [61]	13
Tabela 4 – Porcentagem mássica (% p/p) dos grupos funcionais ligados aos MWCNT's	50
Tabela 5 – Dados de massa de amostra, resíduo e funcionalização e porcentagem de carbono – obtidos via análise termogravimétrica; dados de porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio obtidos via análise elementar CHN	54
Tabela 6 – Atribuições das bandas dos espectros FTIR para os MWCNT's e MWCNT's funcionalizados	56
Tabela 7 – Atribuições das bandas do espectro FTIR para os politiofenos (P3DDT e P3HT) e materiais híbridos	58
Tabela 8 – Atribuições das bandas do espectro Raman para o MWCNT e MWCNT's funcionalizados	60
Tabela 9 – Atribuições das principais bandas do espectro Raman para o MWCNT, politiofenos (P3DDT e P3HT) e híbridos	61
Tabela 10 – Porcentagem atômica dos elementos presentes nas amostras de MWCNT, MWCNT-ox, MWCNTCO-NHCbz, MWCNTCO-NHCbzNO ₂ , MWCNTCO-NHCbzNH ₂ e MWCNTCO-NHCbzNH-COTf	64
Tabela 11 – Porcentagem atômica dos elementos presentes nas amostras de P3DDT, P3HT, HIB-1, HIB-3 e HIB-4	65
Tabela 12 – Dados de máximo de absorção e emissão, deslocamento de Stokes e energia onset da transição eletrônica π - π^* para as amostras 5 mg mL ⁻¹ (CHCl ₃) de P3DDT, P3HT e híbridos MWCNT-g-PT	74
Tabela 13 – Dados dos parâmetros eletroquímicos extraídos e/ou calculados dos voltamogramas a 50 mV s ⁻¹	79
Tabela 14 – Dados de resistência R_s e resistência de transferência de carga (R_{ct}) obtidos para	

os filmes de homopolímeros e materiais híbridos sob diferentes potenciais (E_{dc})	87
Tabela 15 – Dados de diâmetro da pastilha (d), espessura média (w), resistência (R), resistividade (ρ) e condutividade elétrica (σ) para os homopolímeros e híbridos	89
Tabela 16 – Dados de comprimento de onda máximo de absorção ($\lambda_{m\acute{a}x}$), ponto isobéptico (PI), energia da transição eletrônica π - π^* (E_g) e níveis energéticos dos orbitais HOMO e LUMO obtidos para os filmes de homopolímeros e materiais híbridos	94
Tabela 17 – Dados de transmitância (T) em estado neutro (colorido) e estado oxidado (transmissivo), contraste óptico (ΔT), eficiência eletrocromática (η) e emissão obtidos para filmes de homopolímeros e materiais híbridos	95
Tabela 18 – Valores de quociente entre carga anódica e carga catódica (Q_a/Q_c) e tempos de resposta de oxidação (t_{ox}) e redução (t_{red}) obtidos para os filmes de homopolímeros e materiais híbridos.....	97
Tabela 19 – Porcentagem atômica para as atribuições dos picos de fotoemissão obtidos a partir dos espectros de XPS de alta resolução de C 1s; amostras: MWCNT e MWCNT-ox.....	125
Tabela 20 – Porcentagem atômica para as principais atribuições dos picos de fotoemissão obtidos a partir dos espectros de XPS de alta resolução de C 1s.....	127
Tabela 21 – Porcentagem atômica (PA) para as principais atribuições dos picos de fotoemissão obtidos a partir dos espectros de XPS de alta resolução de N 1s	127
Tabela 22 – Porcentagem atômica (PA) para as atribuições dos picos de fotoemissão obtidos a partir do espectro XPS de alta resolução de S 2p para MWCNTCO-NHCbzNH-COTf.....	127
Tabela 23 – Porcentagem atômica para as atribuições dos picos de fotoemissão obtidos a partir dos espectros XPS de alta resolução de C 1s para os homopolímeros e materiais híbridos ..	128
Tabela 24 – Porcentagem atômica para as atribuições dos picos de fotoemissão obtidos a partir dos espectros XPS de alta resolução de S 2p para os homopolímeros e materiais híbridos ..	129

LISTA DE ABREVIATURAS

3DDT	3-dodeciltiofeno
3HT	3-hexiltiofeno
ACN	acetonitrila
Cbz	9-metilcarbazol
CbzNH ₂	3-amino-9-metil-carbazol
CbzNO ₂	9-metil-3-nitro-carbazol
CDCl ₃	clorofórmio deuterado
CTNano	Centro de Tecnologia em Nanomateriais
DCE	1,2-dicloroetano
DEPT	intensificação sem distorção por transferência de polarização (<i>distortionless enhancement by polarization transfer</i>)
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DQ/UFGM	Departamento de Química/Universidade Federal de Minas Gerais
DQV / CVD	deposição química em fase vapor / <i>chemical vapor deposition</i>
DTG	derivada da curva de análise termogravimétrica
DWCNT	nanotubos de carbono de parede dupla
EDOT	3,4-etilenodioxítiofeno
EFC / CPE	elemento de fase constante / <i>constant phase element</i>
EIE	espectroscopia de impedância eletroquímica
ESI/MS	Espectrometria de Massas com Ionização por <i>Electrospray</i>
ET	eletrodo de trabalho
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
GruTAm	Grupo de Tecnologia Ambiental
HOMO	orbital molecular ocupado de mais alta energia (<i>highest occupied</i>

	<i>molecular orbital</i>)
LUMO	orbital molecular desocupado de mais baixa energia (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MWCNT	nanotubos de carbono de parede múltipla
NIEAMBAV	Núcleo Interdisciplinar de Estudos Ambientais Avançados
NTC / CNT	nanotubos de carbono / <i>carbon nanotubes</i>
O ₂ NCbzNH ₂	3-amino-9-metil-6-nitro-carbazol
O ₂ NCbzNO ₂	3,6-dinitro-9-metil-carbazol
OIE / ITO	óxido de índio dopado com estanho / <i>indium tin oxide</i>
P3DDT	poli(3-dodeciltiofeno)
P3HT	poli(3-hexiltiofeno)
PC	polímeros conjugados
PT	politiofeno
PTFE	poli(tetrafluoretileno)
RMN de 1H	Ressonância Magnética Nuclear de próton
RMN de 13C	Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13
RTA / ATR	Reflexão Total Atenuada / <i>Attenuated Total Reflectance</i>
SWCNT	nanotubos de carbono de parede simples
TBAP	perclorato de tetrabutílamônio
TG	Análise Termogravimétrica
Tf	tiofeno
TMS	tetrametilsilano
VC	Voltametria Cíclica
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X
W	elemento de Warburg

RESUMO

Este trabalho reporta a preparação de materiais híbridos baseados na intercalação de subunidades elétron-aceptoras (A) e elétron-doadoras (D) além de suas caracterizações, com foco no eletrocromismo. Inicialmente, procedeu-se a oxidação dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT's) e a preparação de duas aminas aromáticas (D): 3-amino-9-metilcarbazol (CbzNH₂) e 3-amino-9-metil-6-nitrocarbazol (NH₂CbzNO₂). Em seguida, estas aminas foram ligadas aos MWCNT-ox (A), obtendo-se os precursores binários do tipo A-D: MWCNTCO-NHCbz (**1**) e MWCNTCO-NHCbzNO₂ (**2**). Ao precursor **1**, aplicou-se metodologia de polimerização química de 3-dodeciltiofeno, sem direta formação de ligações, formando-se o primeiro material (**HIB-1**). O precursor **2** foi submetido à reação de redução, obtendo-se o intermediário MWCNTCO-NHCbzNH₂, o qual reagiu com ácido 3-tiofeno carboxílico (TfCOOH, A), gerando o híbrido ternário MWCNTCO-NHCbzNH-COTf (**HIB-2** – A-D-A). Em seguida, poli(3-dodeciltiofeno) e poli(3-hexiltiofeno) (D) foram ligados a este precursor ternário (**HIB-2**), através da técnica *grafting*, para formar dois híbridos quaternários do tipo A-D-A-D: **HIB-3** e **HIB-4**, respectivamente. As caracterizações espectroscópicas corroboraram o sucesso nas ligações covalentes entre as subunidades e a obtenção dos híbridos moleculares esperados. A partir da análise termogravimétrica, foi possível determinar a porcentagem mássica de MWCNT presente em cada material, sendo ~45% para **HIB-1** e **HIB-3** e ~8% para o **HIB-4**. Nitidamente, observou-se a influência dos MWCNT's sobre as propriedades ópticas, elétricas e eletroquímicas dos híbridos, que dependem diretamente da porcentagem de MWCNT presente. A partir da caracterização espectroeletroquímica, observou-se que estes híbridos apresentaram eletrocromismo e performance superiores aos respectivos homopolímeros, com destaque para o **HIB-3**, que apresentou maiores valores de contraste óptico e eficiência eletrocromica, rápidos tempos de resposta e ciclabilidade eletrocromica. Deste modo, este material foi escolhido para construção de um protótipo de dispositivo, que apresentou eletrocromismo, indo do vermelho-alaranjado a um estado transmissivo, mesmo após 100 ciclos de operação. Em linhas gerais, o desempenho superior nas propriedades observadas para estes materiais híbridos, como os menores valores de *bandgap*, tem relação direta com a arquitetura molecular: intercalação de subunidades elétron-doadoras e elétron-aceptoras, unidas covalentemente.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono. Politiofenos. Híbridos quaternários. Elétron-doador. Elétron-acceptor. Eletrocromismo.

ABSTRACT

Molecular Hybrids based on Polythiophenes and Carbon Nanotubes for Electrochromic Device Application: Preparation and Characterization

This work reports the preparation of hybrid materials based on the intercalation between electron-acceptor (A) and electron-donor (D) subunits, beyond their characterization, especially the electrochromism. Firstly, the oxidized multi-walled carbon nanotubes (MWCNT-ox, A) were obtained by acid treatment of MWCNT and two aromatic amines (D) were synthesized: 3-amino-9-methylcarbazole (CbzNH₂) and 3-amino-9-methyl-6-nitrocarbazole (NH₂CbzNO₂). Then, these amines were attached to the MWCNT-ox, yielding the A-D-like binary hybrids: MWCNTCO-NHCbz (**1**) and MWCNTCO-NHCbzNO₂ (**2**). The precursor (**1**) was submitted to a chemical polymerization of 3-dodecylthiophene, yielding the first hybrid material (**HIB-1**). The precursor **2** was submitted to a reduction process in order to obtain the MWCNTCO-NHCbzNH₂ precursor, in which was treated with 3-thiophenecarboxylic acid (ThCOOH, A), yielding the A-D-A ternary hybrid: MWCNTCO-NHCbzNH-COTh (**HIB-2**). Moving forward, poly(3-dodecylthiophene) and poly(3-hexylthiophene) were attached to this ternary precursor through the grafting technique, yielding two A-D-A-D-like quaternary hybrid materials: **HIB-3** and **HIB-4**, respectively. After each functionalization step, the products were analyzed by spectroscopic techniques that corroborate the covalent bonds formation between the subunits and therefore, the formation of the expected hybrid materials. Through the thermogravimetric analysis of the hybrids, it was possible to estimate the MWCNT amount in each material, being ~45 wt% for both **HIB-1** and **HIB-3** and ~8 wt% for **HIB-4**. Clearly, it was observed the influence from the MWCNT over the optical, electrical and electrochemical properties of the hybrids – directly related to the MWCNT amount. Through the spectroelectrochemical characterization, these hybrids showed greater electrochromic performance compared to the homopolymers, particularly the **HIB-3**, that showed higher values of optical contrast and coloration efficiency, fast switching times and electrochromic cyclability. Therefore, this hybrid was chosen to build an electrochromic device that showed a reversible color changing process, switching from reddish orange to transmissive, even after 100 cycles. Generally, the enhancement of the properties observed for these hybrids, e.g. their lower bandgap energy, is directly related to their molecular architecture: A and D subunits covalently bonded.

Keywords: Carbon nanotubes. Polythiophenes. Quaternary hybrids. Electron-donor. Electron-acceptor. Electrochromism.

INTRODUÇÃO

Os nanotubos de carbono (NTC's) são estruturas cilíndricas compostas por átomos de carbono com hibridização do tipo sp^2 e com diâmetro na escala de ângstrons a poucos nanômetros [1]. Desde a sua descoberta e caracterização de suas propriedades, como mecânicas, com alta rigidez [2] e eletrônicas, com valor de condutividade elétrica superior a de alguns metais [3], os NTC's têm sido aplicados em diversas áreas, como na catálise [4], na administração de medicamentos [5], na fabricação de sensores [6], supercapacitores [7], tintas condutoras [8], dentre outras.

Por outro lado, a descoberta da condutividade elétrica do poliacetileno dopado [9] impulsionou o desenvolvimento de novas linhas de pesquisa direcionadas ao estudo das propriedades desta nova classe de materiais – os polímeros conjugados. A exemplo das aplicações multivariadas destes polímeros, podem-se citar o desenvolvimento de sensores [10], dispositivos de armazenamento de energia [11], dispositivos fotovoltaicos orgânicos [12], dispositivos eletrocromáticos [13], interfaces bioeletrônicas flexíveis [14], dentre outras.

Diante disto, torna-se evidente a importância destas duas classes de materiais e o emprego de técnicas que proporcionem a combinação dos mesmos para a obtenção de novos materiais hibridizados e com propriedades melhoradas. O termo híbrido, originalmente introduzido na indústria automobilística, ganhou espaço também na área de Ciência dos Materiais. De maneira geral, um material híbrido constitui-se da mistura de dois ou mais materiais unidos por ligações químicas e que apresentarão propriedades diferentes daquelas dos materiais iniciais [15].

Neste contexto, nosso grupo de pesquisa tem atuado em diversas linhas de pesquisa relacionadas à preparação e caracterização de materiais híbridos multifuncionais baseados em nanotubos de carbono e polímeros conjugados, como a investigação da cinética de decomposição [16] e a aplicação destes materiais na montagem de supercapacitores [17, 18]

Em relação ao eletrocromismo e ajuste de cores em polímeros conjugados, diversas metodologias, baseadas em alterações a nível molecular, têm sido utilizadas, como o aumento da extensão da conjugação, alteração da regiorregularidade do polímero, a copolimerização e a intercalação de blocos elétron-doadores e elétron-aceptores. De fato, desde os relatos iniciais promovidos por Beaujuge e Reynolds [19], esta estratégia de intercalação de blocos elétron-doadores e elétron-aceptores tem sido bastante promissora no controle e ajuste fino de cores em polímeros conjugados, além de promover um melhoramento em suas propriedades

eletrocromicas, com valores de contraste óptico na ordem de 34%, eficiência eletrocromica na ordem de $440 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ e tempos de resposta na ordem de 1 s [20].

Ademais da obtenção de polímeros multicoloridos, esta estratégia promove uma diminuição da energia de *bandgap* do material [21], uma vez que os grupos doadores/aceptores de densidade eletrônica auxiliam na extensão da deslocalização dos elétrons pi, podendo-se obter polímeros com energia de *bandgap* até menores que 1 eV [22].

Diante disto, nosso grupo de pesquisa, em colaboração com o grupo de pesquisa do professor Dr. Claudio Luis Donnici, tem atuado de forma diversificada na preparação e caracterização espectroeletroquímica de materiais poliméricos baseados em estruturas do tipo doador-aceptor (D-A) [23, 24] e com emissão na região do infravermelho próximo [25].

No que tange aos desafios e perspectivas futuras no desenvolvimento de novos materiais poliméricos eletrocromicos, é importante ressaltar alguns fatores que facilitem a aplicabilidade e produção em larga escala, como o aumento da processabilidade do material, a presença de pelo menos um estado transmissivo e a durabilidade dos dispositivos.

Deste modo, o aumento da processabilidade dos materiais é um dos objetivos desta pesquisa, sendo que os polímeros conjugados utilizados neste trabalho pertencem à classe dos poli(3-alkil tiofenos), que apresentam uma vantagem em relação a outros polímeros conjugados que é a boa processabilidade em solventes mais comuns. Portanto, espera-se que a presença de poli(3-dodeciltiofeno – P3DDT) ou poli(3-hexiltiofeno – P3HT) promova um ganho na processabilidade dos materiais híbridos. Ademais, vale ressaltar que os materiais desenvolvidos neste trabalho são baseados na intercalação entre nanotubos de carbono (aceptores – A), aminas derivadas do 9-metilcarbazol (doador – D), 3-carbóxitiofeno (aceptor – A) e poli(3-alkil tiofenos) (doador – D), covalentemente ligados numa estrutura híbrida do tipo quaternária. Consequentemente, espera-se que esta intercalação de blocos elétron-doadores e elétron-aceptores promova uma melhora nas propriedades ópticas e eletrocromicas dos materiais híbridos.

OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral a preparação e caracterização de materiais híbridos moleculares entre nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) e poli(3-alkil tiofenos).

Como objetivos específicos do trabalho tem-se:

- Preparação de duas aminas aromáticas elétron-doadoras (D) derivadas do 9-metilcarbazol: (i) 3-amino-9-metilcarbazol (CbzNH₂); (ii) 3-amino-9-metil-6-nitrocarbazol (NH₂CbzNO₂);
- Funcionalização dos MWCNT's, iniciando-se com a oxidação dos mesmos em mistura ácida, gerando MWCNT-CO₂H (elétron-aceptor – A);
- Preparação de híbridos moleculares binários (A-D) por ligação covalente entre o MWCNT-ox (A) com as aminas (i) e (ii), via reação de amidação em micro-ondas, para formação de MWCNTCO-NHCbz (**1**) e MWCNTCO-NHCbzNO₂ (**2**);
- Aplicação da metodologia de polimerização química em uma mistura de MWCNTCO-NHCbz (**1**) com 3-dodeciltiofeno (3DDT) para a obtenção de um material híbrido (**HIB-1**), sem *grafting* do polímero sobre os MWCNT's funcionalizados;
- Redução do grupo nitro em MWCNTCO-NHCbzNO₂ e, a partir do grupo amino formado, promover sua ligação com ácido 3-tiofeno carboxílico (TfCOOH, A), gerando o híbrido molecular ternário MWCNTCO-NHCbzNH-COTf (A-D-A), **HIB-2**;
- Ligar P3DDT e poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) ao precursor ternário (**HIB-2**), através da técnica *grafting*, para formação de dois híbridos moleculares quaternários do tipo A-D-A-D: **HIB-3** e **HIB-4**;
- Caracterização de todos os precursores, intermediários e híbridos moleculares via técnicas espectroscópicas, eletroquímicas, espectroeletroquímicas e morfológica;
- Confecção de um protótipo de dispositivo eletrocromico utilizando o material híbrido **HIB-3** e eletrólito em gel, além de testar o funcionamento do mesmo.

CAPÍTULO 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, os temas abordados são subdivididos em tópicos, iniciando com uma introdução aos nanotubos de carbono, contemplando um breve histórico, algumas de suas principais propriedades, as vantagens dos processos de funcionalização dos nanotubos de carbono e exemplos de suas aplicações tecnológicas. O segundo tópico é dedicado a uma introdução aos polímeros conjugados, algumas características dos politiofenos, metodologias de preparação e aplicações. O próximo tópico abrange uma introdução aos materiais híbridos baseados em nanotubos de carbono, iniciando com algumas definições do termo material híbrido, passando a alguns exemplos destes materiais e suas diversas aplicações e algumas metodologias de preparação dos mesmos. Por fim, o último tópico aborda uma contextualização sobre o eletrocromismo, algumas estratégias para se promover o ajuste de cores em polímeros conjugados e exemplos de dispositivos eletrocromáticos multicoloridos.

1.1 Materiais Carbonáceos e Nanotubos de Carbono

Na natureza, o carbono é encontrado em três formas alotrópicas [26]: carvão, ou carbono amorfo, grafite e diamante, sendo a segunda constituída por uma rede hexagonal composta de carbonos com hibridização sp^2 (Figura 1-c1) e na terceira, os átomos de carbono exibem uma hibridização sp^3 , onde as quatro ligações são direcionadas aos cantos de um tetraedro regular (Figura 1-a), formando uma rede tridimensional de extrema dureza [27]. É digno de nota, que embora não seja de conhecimento comum, existe uma estrutura polimorfa hexagonal do diamante denominada lonsdaleita, em homenagem à grande cristalógrafa inglesa Kathleen Lonsdale, que se forma na natureza quando meteoritos contendo grafite atingem a Terra, como o que foi observado no meteorito do “Canyon Diablo” [28]. Este “diamante hexagonal” foi também preparado em laboratório por condições de alta pressão [29] ou por explosão [30], por deposição química de vapor [31-33] e por decomposição térmica de poli(hidridocarbino) $(HC\equiv)_n$ [34], à pressão atmosférica, sob atmosfera de argônio, a 1.000 °C (1.832 °F) [35, 36]. Uma análise quantitativa dos dados de difração de raios X da lonsdaleita mostrou que, aproximadamente, quantidades iguais de sequências de empilhamento hexagonal e cúbico estão presentes e assim, foi sugerido que “diamante com empilhamento desordenado” é a descrição estrutural mais precisa da lonsdaleita [37]. A estrutura do diamante (Figura 1-a) pode ser considerada composta como sequência de ligações equivalentes entre seis átomos de carbono, na conformação da cadeira, enquanto que na lonsdaleita (Figura 1-b), alguns anéis estão na

conformação do barco e as ligações entre as camadas estão na conformação eclipsada, que define o eixo da simetria hexagonal [38].

Os outros cinco alótropos do carbono conhecidos não são naturais, mas artificiais como o que foi descoberto em 1985. Harold Kroto, da Universidade de Sussex, trabalhando com James R. Heath, Sean O'Brien, Robert Curl e Richard Smalley da Rice University, produziram um *cluster* contendo 60 átomos de carbono, a partir da vaporização de um disco de grafite em um fluxo de hélio de alta densidade com o auxílio de um laser pulsado [39], e esta nova forma alotrópica de carbono ficou conhecida como “*buckminsterfullerene*” ou fulereno- C_{60} ($(C_{60}-I_h)[5,6]$ fulereno) (Figura 1-d) – em homenagem ao arquiteto e futurista americano Richard Buckminster Fuller que idealizou e construiu cúpulas geodésicas com estrutura análoga – também com átomos de carbono de hibridização sp^2 . Vale ressaltar que Kroto, Curl e Smalley receberam o Prêmio Nobel de Química de 1996 por suas colaborações na descoberta dessa classe de moléculas. Há outros dois alótropos carbônicos sintéticos com estruturas fullerênicas análogas destacáveis, como o C_{70} , cujo nome oficial é $((C_{70}-D_{5h(6)})[5,6]$ fulereno) (Figura 1-e) [40] e a macroestrutura do hiperfulereno icosaédrico conhecido como C_{540} ($(C_{540}-I_h[6,7])$ -fulereno (Figura 1-f) [41, 42]. Entretanto, deve-se pontuar que foram encontrados os fulerenos C_{60} e C_{70} em rocha pré-cambriana com mais de 600 milhões de anos denominada shungita, encontrada na cidade de Shunga, na Rússia [43, 44] e em fulgurita – mineral vítreo de ocorrência natural formado quando areia, rocha ou solo é atingido por descargas elétricas atmosféricas (raios) [45].

O grafeno poderia ser considerado ainda como um outro alótropo artificial do carbono com hibridização sp^2 (Figura 1-c2), mas, na verdade, o grafeno é uma única camada atômica de grafite em arranjo hexagonal e que foi descoberto em 2004 por Konstantin. S. Novoselov e Andre K. Geim [46] laureados com o Nobel de Física em 2010.

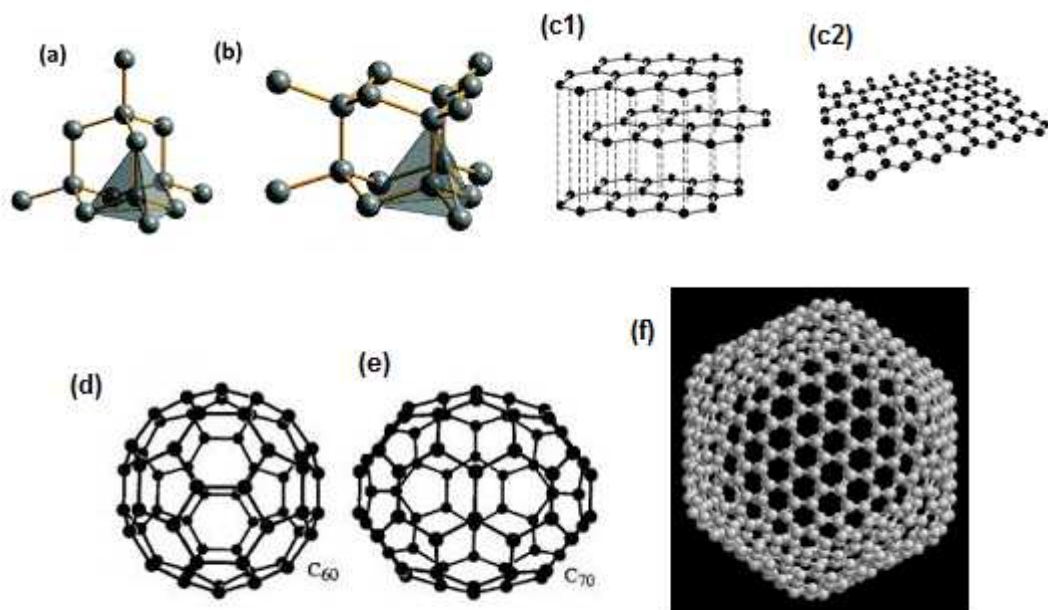


Figura 1 – Estruturas dos alótropos de carbono naturais como diamante (a), lonsdaleita (b), grafite (c1) e alótropos sintéticos como grafeno (c2), fulerenos C60 (d), C70 (e) e C540 (f). Adaptado de <http://myscienceschool.org/index.php?/archives/1243-What-are-Fullerenes.html>; https://en.wikipedia.org/wiki/Fullerene#/media/File:Fullerene_c540.png

A oitava forma alotrópica do carbono foi primeiramente sintetizada e reportada por Iijima em 1991 [1] – os nanotubos de carbono, obtidos pela pirólise de grafite em plasma sob atmosfera controlada de hélio. Estas descobertas alavancaram pesquisas para estudo e caracterização dessas estruturas e possíveis aplicações tecnológicas em áreas multidisciplinares, como na química, física, engenharia, ciências dos materiais, biologia, dentre outras [47]. Os nanotubos de carbono são formados por átomos de carbono com hibridização sp^2 e, no sentido ilustrativo, podemos imaginá-los como uma folha de grafeno enrolada em torno de um eixo [48], formando estruturas cilíndricas com diâmetro na escala de poucos angstroms a dezenas de nanômetros [49]. Quanto à classificação estrutural, existem três tipos de nanotubos (Figura 2): (i) nanotubos de carbono de parede simples, quando uma única folha de grafeno é enrolada para formar um tubo cilíndrico (do inglês *single-walled carbon nanotubes* – *SWCNT*, Figura 2a); (ii) nanotubos de carbono de parede dupla (do inglês *double-walled carbon nanotubes* – *DWCNT*), constituído por dois nanotubos concêntricos em que o tubo externo envolve o tubo mais interno [50] (Figura 2b), cuja morfologia e propriedades são similares às do SWCNT, embora sua resistência química seja significativamente aumentada [27, 50]; e (iii) os nanotubos de carbono de parede múltipla (do inglês *multi-walled carbon*

nanotubes - MWCNT), que compreendem um conjunto de nanotubos concêntricos (Figura 2c).

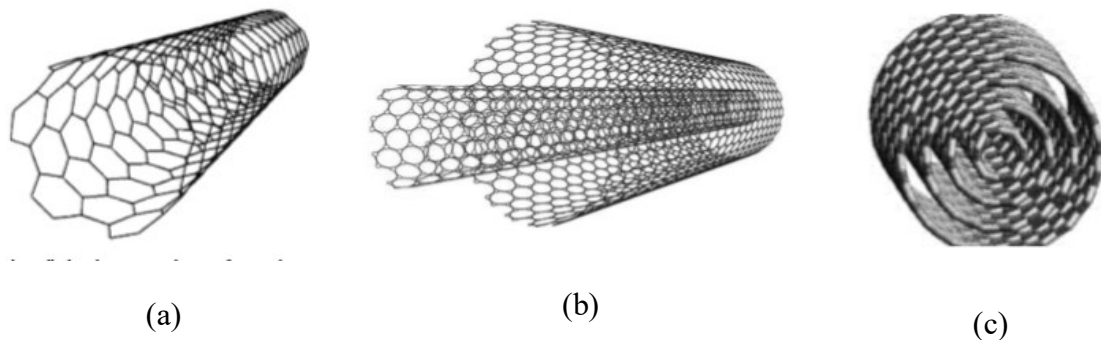


Figura 2 – Representação estrutural do SWCNT (a), DWCNT (b) e MWCNT (c) - Adaptado da literatura [51]

Em relação à estrutura eletrônica dos nanotubos, suas propriedades podem ser determinadas considerando-se as propriedades do grafeno [52]. O processo de enrolamento da folha de grafeno quebra a simetria do sistema planar e impõe uma direção distinta em relação à rede hexagonal e à direção axial [53]. Dependendo da relação entre esta direção axial e os vetores que descrevem a rede hexagonal, os nanotubos podem se comportar eletricamente como metal ou semicondutor. Nos nanotubos semicondutores, a energia *bandgap* (energia necessária para a transição banda de valência – banda de condução) é inversamente proporcional ao diâmetro do tubo, compreendendo uma faixa de 1,8 eV para tubos com diâmetro muito pequeno a 0,18 eV para tubos com maior diâmetro [54]. De fato, alguns nanotubos possuem condutividade maior que alguns metais, como o cobre, o que gera um grande interesse no design de dispositivos eletrônicos nanoestruturados a base de CNT's. A força das ligações carbono-carbono (sp^2) conferem aos nanotubos propriedades mecânicas surpreendentes, aliadas às propriedades térmicas e eletrônicas [53]. Os CNT's são materiais bastante rígidos, apresentando valores módulo de Young (YM) às vezes superiores a 1 TPa – valor 5 vezes maior que o aço [55], alta resistência mecânica (11-130 GPa) [2] e condutância térmica e elétrica de até 3.000 W m K⁻¹ [56] e 1.800 S cm⁻¹ [57], respectivamente, além de serem estáveis quimicamente [58-61].

As propriedades dos CNTs [62], resumidas na Tabela 1, dependem de muitos fatores, como o número de paredes, tipo de defeitos, diâmetro, comprimento, método de síntese e concentração. Devido a essas propriedades fascinantes, os CNTs têm sido usados em muitas aplicações, como compósitos de alta resistência, supercapacitores, baterias, células solares,

dispositivos eletrônicos variados, sensores e atuadores, sistemas de administração de medicamentos, filmes condutores transparentes (TCFs) e catalisadores [63-66].

Tabela 1 – Propriedades diversas de nanotubos de carbonos. Adaptado da literatura [62]

Propriedade	CNT's	Observação
Densidade (g cm ⁻³)	1,3-1,4 [67]	Baixa
Área superficial (m ² g ⁻¹)	1500 [68]	Muito alta
Módulo de Young (TPa)	~1 [2]	Cerca de 7 ordens maior que o aço
Resistência mecânica (GPa)	100 [69]	100 vezes maior que o aço
Estabilidade térmica	2800 °C (vácuo) e 750 °C (ar) [70]	Mais estável que fios metálicos em microchips
Condutividade térmica (W m K ⁻¹)	2000-6000 [67]	Duas vezes maior que o diamante
Mobilidade eletrônica (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	1 × 10 ⁵ [3]	70 ordens maior que o silício
Condutividade elétrica (S cm ⁻¹)	4 × 10 ⁵ [3]	4 vezes maior que o ferro a temperatura ambiente
Densidade de corrente máxima (A cm ⁻²)	1-10 × 10 ⁹ [71]	Mais que 100 vezes maior que o cobre

À parte destas ótimas propriedades, um inconveniente dos CNT's é sua processabilidade no sentido de formar dispersões estáveis em solventes comuns. Devido às fortes interações de van der Waals, os tubos tendem a se associar formando agregados de baixa dispersão, limitando suas aplicações industriais, sendo, portanto, extremamente necessário a fabricação de materiais funcionalizados com superfície físico-química adequadamente variável para obtenção de propriedades com melhor desempenho. Para esse fim, muitas metodologias foram propostas para produção de materiais funcionalizados especiais [61, 72-74].

Resumidamente, pode-se considerar que há duas vertentes principais utilizadas para se promover ganhos em dispersão: métodos mecânicos e métodos baseados na alteração da energia superficial, tanto fisicamente (tratamento não covalente) quanto quimicamente (tratamento covalente) [75-78].

Os métodos que empregam a funcionalização química dos CNT's promovem modificações superficiais na parede dos tubos através da incorporação de grupos funcionais, ligados covalentemente à parede do tubo, promovendo uma maior interação com o meio [79-81]. Em importante trabalho de revisão, Tasis e colaboradores citam inúmeras metodologias

para promoção de modificações químicas nas paredes dos tubos como hidrogenação, cicloadição, adições radiculares, adições eletrofílicas, adição de compostos inorgânicos, adições nucleofílicas, dentre outras [63]. Um dos processos mais usuais é a inserção de grupos carboxílicos através do tratamento com ácidos concentrados ou misturas ácidas, como ácido nítrico e ácido sulfúrico [82, 83]. Uma vantagem da adição de tais grupos é que eles servem de ponte para ligação com outros grupos funcionais, como aminas – bastante reportadas na literatura [84-87] – além de grupos diversos, como a inserção de polilactida (Figura 3) através da técnica *grafting* (construção de cadeias poliméricas nas paredes dos tubos) [88].

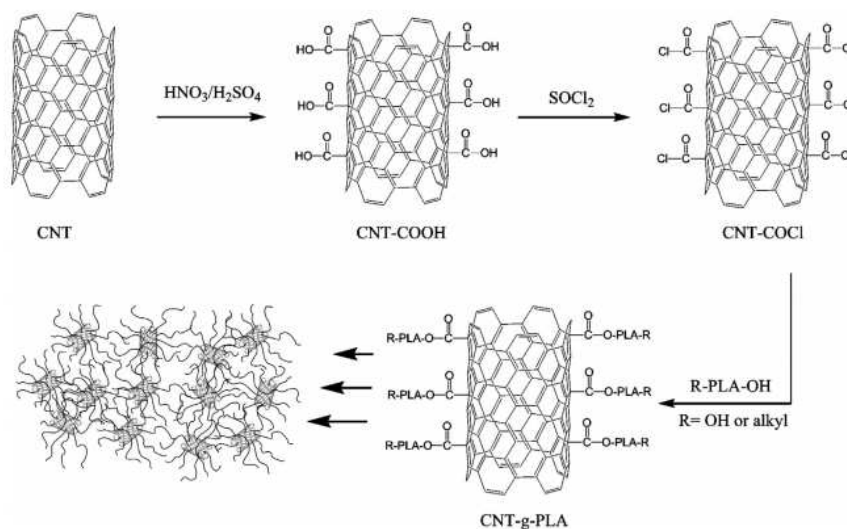


Figura 3 – Etapas da funcionalização de CNT's com polilactida (PLA) através da técnica *grafting*.

Adaptado da literatura [88]

A funcionalização dos CNT's [89] pela união covalente de subunidades moleculares orgânicas ou inorgânicas garante uma ligação estável e permanente, levando à alterações significativas de suas propriedades eletrônicas [90, 91]. Por outro lado, a funcionalização ou decoração não covalente de CNT's leva a uma ligação mais fraca entre as porções externas e os tubos, deixando as propriedades intrínsecas do andaime de carbono substancialmente não afetadas. Portanto, muitos híbridos foram desenvolvidos com base em forças intermoleculares como van der Waals [91, 92], interações π - π [93], ligações de hidrogênio [94] e outras forças fracas [92, 95].

Em geral, os métodos de funcionalização covalentes são superiores aos métodos não-covalentes em termos de estabilidade da funcionalização [51], porém, a exposição dos CNT's a meios agressivos e oxidantes, como ácidos concentrados, pode levar a destruição do sistema

eletrônico π das paredes dos tubos – inserção de defeitos [96]. Ademais, tais processos podem alterar as propriedades intrínsecas dos CNT's, como condutividade e dureza [51], e inclusive quebra-los em tubos menores [97].

Alternativamente, para tentar driblar este problema, tem sido reportado na literatura o desenvolvimento de métodos de funcionalização covalente via processos eletroquímicos [98]. Estes métodos apresentam baixo potencial de destruição aliados a alta condutividade dos CNT's, o que os torna bons candidatos para a funcionalização eletroquímica. Entretanto, a funcionalização se processa apenas em uma camada muito fina do eletrodo (2 μm), sendo que a maior proporção de tubos permanece intacta [99].

Por fim, os métodos de funcionalização não covalentes são atrativos devido a possibilidade de adsorção de vários grupos na superfície dos CNT's sem perturbar o sistema π das folhas grafiticas. Outra vantagem é a facilidade do procedimento, onde basta misturar os tubos com a molécula de interesse em banho ultrassônico, por exemplo. A funcionalização se baseia no princípio de interações intermoleculares entre os CNT's e o dispersante (π - π , CH- π , NH- π , dentre outras, dependendo dos grupos funcionais presentes na molécula). Neste sentido, vários métodos que empregam o uso de surfactantes têm sido reportados, como dodecil sulfato de sódio [100, 101], dodecilbenzeno sulfonato de sódio [102-104], Brij [105, 106], dentre outros. Outra abordagem de funcionalização não-covalente é o emprego de polímeros que formam uma espécie de invólucro ao redor dos CNT's (do inglês, *polymer wrapping*) [51, 107, 108] (Figura 4). Neste caso, tem-se uma dispersão estática gerada pelos vários pontos de interação entre o polímero e a superfície dos tubos [109] de modo que, mesmo após a aplicação de processos de separação (diálise, filtração e centrifugação), o polímero continua ao redor dos tubos. Em contrapartida, o uso de surfactantes e outras moléculas promovem uma dispersão dinâmica, que pode ser facilmente revertida com a aplicação de tais métodos de separação.

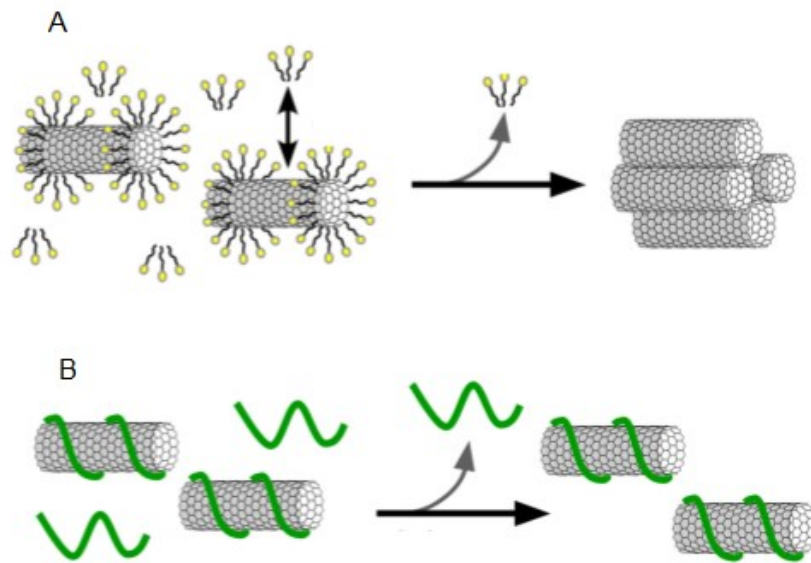


Figura 4 – Funcionalização não-covalente de CNT's: (A) dispersão dinâmica com surfactantes e (B) dispersão estática com polímero (*wrapping*). Adaptado da literatura [51]

Em artigo de revisão bem recente [61], pode-se avaliar simultaneamente a grande aplicabilidade de compostos carbonáceos, tais como os CNT's funcionalizados, ou modificados, como materiais para desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, especialmente sensores diversos como se pode observar na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2 – Materiais derivados de CNT's funcionalizados/modificados usados como sensores.

Adaptação da literatura [61]

Material carbonáceo	Modificação	Analito	Limite de detecção	Referência
MWCNT	COOH	O ₂	0,3%	[110]
MWCNT	ácido maléico, acetileno	NH ₃	10 ppm	[111]
SWCNT	dopante de Pd	H ₂	0,5%	[112]
SWCNT	LaFeO ₃	Metanol	1 ppm	[113]
SWCNT	nanopartículas de Pd	glucose	0,2 mmol L ⁻¹	[114]
MWCNT	nanopartículas de Pt	Glucose	1 × 10 ⁵ mol L ⁻¹	[115]

Além disso, são dignas de nota as aplicabilidades de CNT's como biossensores eletroquímicos eficientes de grande sensibilidade, rapidez de resposta e facilidade de manuseio para a detecção de analitos biologicamente essenciais por reação eletroquímica catalisada por diferentes bioenzimas [116-118], incluindo glicose oxidases (GOD's) [119], peroxidases de

rabanete [120], lactases [121] e malato desidrogenases [122].

De fato, torna-se imprescindível relatarem-se, ainda que brevemente, as aplicações dos alótropos de carbono como os CNT's no campo dos dispositivos eletrônicos usáveis, flexíveis e elásticos [61]. Um sensor de pressão vestível e flexível à base de papel de seda de SWCNT foi sintetizado por impregnação com papel de seda e recozimento térmico [123] e o revestimento do tecido seco papel/SWCNTs sólido sobre um substrato produziu resistência de até 12,6 k Ω . Wang e Loh [124] produziram um sensor nanocompósito na forma de filme fino baseado em MWCNTs por aerografia [125, 126] e esta solução pigmentadora pode ser pulverizada sobre superfícies vítreas e metálicas, que puderam ser cortadas em pequenos pedaços para testes que geraram promissoras propriedades eletroquímicas.

Os materiais carbonáceos também têm apresentado potencialidade como novos materiais aplicáveis a tintas e dispositivos de impressão a jato de tinta, podendo desenvolver tintas funcionalizadas confiáveis, semicondutores imprimíveis altamente móveis, tintas condutoras que consomem menos energia e ferramentas de impressão de maior ampliação e uniforme, em contraste com técnicas convencionais [61, 127]. Uma tinta baseada em SWCNT via extração-adsorção híbrida foi formulada por Homenick et al. [128], gerando operação estável e eficiente. Han et al. [129] relataram a fabricação de uma tinta condutora à base de água e SWCNTs com dodecil-benzeno sulfonato de sódio (surfactante), obtendo-se escrita direta em um papel com a tinta, bem como um cartucho no dispositivo de escrita manual da caneta de impressora a jato de tinta com peso mais leve e, devido à natureza móvel do dispositivo, possibilita escrever em um substrato curvo, frente e verso e em várias camadas. Ademais, a escrita impressa mostrou robustez, eficiência, regularidade e renovabilidade, mesmo com diferentes cargas mecânicas ou tensões.

De fato, não somente os materiais híbridos com CNT's funcionalizados, mas principalmente os modificados com matérias poliméricas podem possuir propriedades muito interessantes para aplicações como supercapacitores, como descrito na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3 – Aplicações de diversos CNT's modificados em supercapacitores. Adaptação da literatura [61]

Material carbonáceo	Funcionalização	Capacitância específica (F g ⁻¹)	Eletrólito (mol L ⁻¹)	Ciclo de retenção	Ref.
MWCNT's	PANI (20%)	670	H ₂ SO ₄ (1)	-	[130]
MWCNT's	Ppy	427	Na ₂ SO ₄ (1)	-	[131]
CNT's	M-PANI	1030	H ₂ SO ₄ (1)	5000	[132]
MWCNT's	PEDOT	120	H ₂ SO ₄ (1)	20000	[133]
CNT's	RuO ₂ -TiO ₂	50	KOH (1)	1000	[134]

1.2 Polímeros Conjugados

A descoberta da condutividade elétrica do poliacetileno dopado com iodeto [9] marcou o início de uma nova linha de pesquisa, sendo que até meados dos anos 1970, os polímeros eram considerados materiais estritamente isolantes [135]. Estes materiais apresentavam condutividade elétrica semelhante à dos metais, porém com a flexibilidade e outras características dos plásticos. Devido a esta importante descoberta, os pesquisadores Heeger, MacDiarmid e Shirakawa foram laureados com o prêmio Nobel de Química em 2000 [136-138], alavancando pesquisas diversificadas em várias áreas do conhecimento no âmbito de preparo, caracterização e *design* tecnológico de dispositivos.

Esta nova classe de polímeros ficou conhecida como polímeros intrinsecamente condutores (do inglês *intrinsically conducting polymers* – *ICP's*) e sua condutividade é proveniente de um sistema de elétrons π conjugados ao longo da cadeia polimérica. A teoria de orbitais moleculares aplicada aos polímeros conjugados aponta uma diferenciação nos níveis energéticos dos orbitais π (ligante e antiligante) formando duas bandas: banda de valência (estados eletrônicos preenchidos) e banda de condução (estados eletrônicos desocupados), sendo a diferença de energia entre elas conhecida como energia de *bandgap* [139].

Dentre os polímeros conjugados mais reportados na literatura se encontram o *trans*-poliacetileno, polifenileno-vinileno, polipirróis, polianilina, policarbazóis e os politiofenos, sendo que para estes últimos tem-se relatos de polímeros com baixos valores de *bandgap* [140].

No final do século XIX, o tiofeno foi primeiramente isolado de fontes de benzeno comercial e caracterizado por Viktor Mayer [141]. Tal substância foi descrita como um novo sistema aromático e seu nome, de etimologia grega, significa “enxofre brilhante”.

Uma característica dos politiofenos que talvez os coloque em um patamar mais atrativo no desenvolvimento de pesquisas em relação a outros polímeros conjugados é a possibilidade de funcionalização do anel para inserção de grupos cromóforos que podem levar à obtenção de polímeros com baixos valores de *bandgap* – portadores de propriedades multivariadas, como o eletrocromismo (alteração nas propriedades ópticas em resposta à aplicação de um estímulo elétrico). Beaujuge e colaboradores descrevem uma vasta gama de politiofenos β -substituídos com eletrocromismo em várias cores, partindo-se, basicamente, de algumas estratégias, a nível molecular, para se promover tais mudanças [19]. Tais estratégias e seus respectivos efeitos sobre as propriedades eletrocromicas dos polímeros serão mais detalhadas adiante, no subtópico 1.4.

Dentre os métodos químicos mais aplicados no preparo de politiofenos se enquadra a rota que emprega catalisadores do tipo ácido de Lewis, como o cloreto férrico (FeCl_3) [142, 143]. Esta rota implica o uso de atmosfera inerte e um excesso de catalisador, geralmente quatro vezes maior que a proporção de monômero de partida [143, 144]. Por meio desta rota é possível obter uma polimerização estereorregular com predominância do acoplamento “cabeça-cauda” (do inglês, *head-to-tail* – *HT*).

Outras rotas de preparação química de politiofenos são descritas na literatura, como é o caso de métodos de acoplamento por formação intermediária de derivados organomagnésio, ou reagentes de Grignard, diferenciados pelo tipo de substrato e catalisadores utilizados, como complexos organometálicos de níquel (acoplamento tipo Kumada) [145], paládio (acoplamento tipo Suzuki) [146] ou de platina (acoplamento tipo Yamamoto) [147].

Além das metodologias que empregam a polimerização oxidativa catalisada, os politiofenos são, em sua grande maioria, facilmente obtidos por técnicas eletroquímicas, como a cronoamperometria, potenciometria e voltametria cíclica. Não obstante, alguns detalhes devem ser considerados para aperfeiçoar a obtenção destes polímeros por meio de tais técnicas, como o tipo de eletrodo de trabalho a ser utilizado, que, via de regra, deve ser um material inerte (platina, ouro, dentre outros); a concentração da solução monomérica; o tipo e propriedades do sal utilizado como eletrólito de suporte; o potencial ou corrente elétrica utilizados para se promover a oxidação do monômero; e a estabilidade do solvente utilizado afim de se evitar a ocorrência de reações paralelas. Quanto à proposta mecanística (Figura 5) de polimerização eletroquímica em politiofenos, tem-se que esta ocorre, resumidamente, em três principais passos: (i) o potencial ou corrente aplicada promove a oxidação do monômero, formando um

cátion radical; (ii) dois cátions radicais se ligam para formar um dihidro-dicátion, cuja aromaticidade é reestabelecida após a perda de dois prótons, levando à formação de um dímero; (iii) o estímulo elétrico promove a oxidação do dímero, uma vez que o gasto energético é menor e, em seguida, este radical dimérico se liga a um radical monomérico – etapa de propagação. Esta proposta mecanística também pode representar o processo de polimerização química, substituindo-se o estímulo elétrico pelo catalisador, como o cloreto de ferro (III) – FeCl_3 . Contudo, diferentemente da polimerização química, nos processos eletroquímicos, o polímero é obtido sob a forma de um filme aderido à superfície do eletrodo de trabalho e sob sua forma oxidada, cuja carga é balanceada pela inserção de um ânion proveniente do eletrólito de suporte.

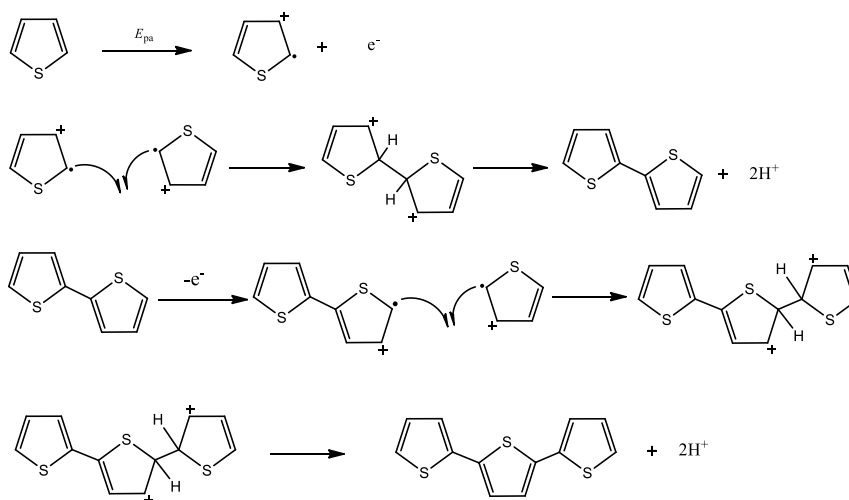


Figura 5 – Proposta mecanística do processo de polimerização eletroquímica de politiofenos

Quanto à estereoquímica dos politiofenos β -substituídos, tem-se quatro tipos de regioisômeros [143, 148]: cabeça-cauda – cabeça-cauda (*head-to-tail* – *head-to-tail* – HT-HT), cauda-cauda – cabeça-cauda (*tail-to-tail* – *head-to-tail* – TT-HT), cabeça-cauda – cabeça-cabeça (*head-to-tail* – *head-to-head* – HT-HH) e cauda-cauda – cabeça-cabeça (*tail-to-tail* – *head-to-head* – TT-HH), conforme ilustrado na Figura 6. As propriedades destes regioisômeros são diferenciadas e associadas à planaridade das cadeias, sendo que quanto mais coplanar o polímero, maior será a sobreposição dos orbitais atômicos π , e maior a sua condutividade [143, 149]. Dentre os quatro tipos, o HT-HT é o que melhor cumpre tal característica.

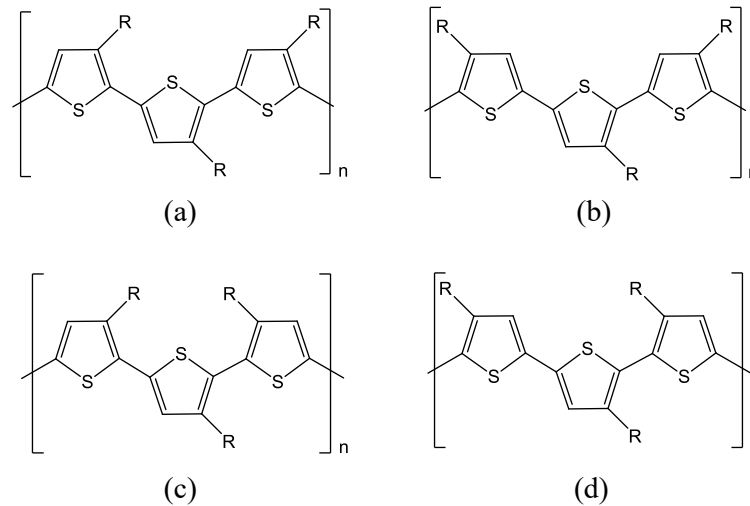


Figura 6 – Regioisômeros dos politiofenos β -substituídos: HT-HT (a), TT-HT (b), e HT-HH (c) e TT-HH (d)

Os alquiltiofenos, como o 3-dodeciltiofeno (3DDT) e o 3-hexiltiofeno (3HT), e seus respectivos polímeros têm se destacado dentre as demais classes de politiofenos, particularmente devido ao ganho em processabilidade dos polímeros em solventes orgânicos [150] – ideal para produção de filmes poliméricos e confecção de dispositivos. O P3HT, mais precisamente, tem sido foco de inúmeros trabalhos na literatura que visam sua aplicação na construção de células solares orgânicas [151-155], além de outros tipos de dispositivos optoeletrônicos.

Diante disto, torna-se evidente a importância de pesquisas direcionadas ao desenvolvimento e caracterização de novos nanomateriais constituídos por nanotubos de carbono e polímeros conjugados, bem como seus potenciais de aplicação na montagem de dispositivos diversos. Esta premissa será abordada no decorrer da próxima seção.

1.3 Materiais híbridos baseados em nanotubos de carbono

Desde a descoberta dos automóveis híbridos no final do século XX [156], o termo “híbrido” tem sido aplicado também nas linhas de pesquisa de Engenharia e Ciências dos Materiais. A concepção do termo “materiais híbridos” nem sempre era clara, até porque os materiais constituídos por diferentes materiais eram convencionalmente chamados de “compósitos”. Era evidente que não havia uma definição consolidada que diferenciasse os

materiais compósitos dos materiais híbridos. Neste sentido, Yamada e colaboradores definiram o termo materiais híbridos como a mistura entre dois ou mais materiais com novas propriedades formados pela interação entre orbitais de cada material envolvido, a exemplo uma ligação covalente [157].

Na mesma perspectiva, Makishima definiu materiais híbridos como misturas entre dois ou mais materiais com a formação de novas ligações químicas [158]. Além disso, o autor propôs a seguinte rede de definições: *(i)* compósitos: mistura de materiais consistindo em matriz e dispersão a nível micro; *(ii)* nanocompósitos: mistura de tipos similares de materiais a nível submicro; *(iii)* híbridos: mistura de diferentes tipos de materiais a nível submicro; *(iv)* nanohíbridos: mistura de diferentes materiais, a nível atômico ou molecular, unidos por ligações químicas.

Mais adiante, tem-se o surgimento de novas classificações entre os materiais híbridos [15]: *(i)* materiais hibridizados estruturalmente, baseados no conceito de mistura; *(ii)* materiais hibridizados em ligação química – combinação especial de átomos e moléculas em escala atômica ou molecular; *(iii)* materiais hibridizados funcionalmente – harmonização de funções.

Em linhas gerais, para que um material possa ser chamado de híbrido, este deve constituir da mistura de materiais unidos por ligações químicas e que apresentarão propriedades diferentes daquelas dos materiais individuais [15].

Diversos exemplos de trabalhos envolvendo o preparo e aplicação de materiais híbridos constituídos por nanotubos de carbono podem ser facilmente encontrados na literatura. Ghini e colaboradores [159] reportaram uma metodologia para preparação de híbridos entre nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) e derivados de fluoresceína (Figura 7) para atuarem como nanossensores ópticos de pH. A fluoresceína foi covalentemente ligada à superfície dos CNT's a partir de espaçadores de diferentes tamanhos, que auxiliam na redução da supressão de fluorescência e aumento da solubilidade dos híbridos em solução aquosa.

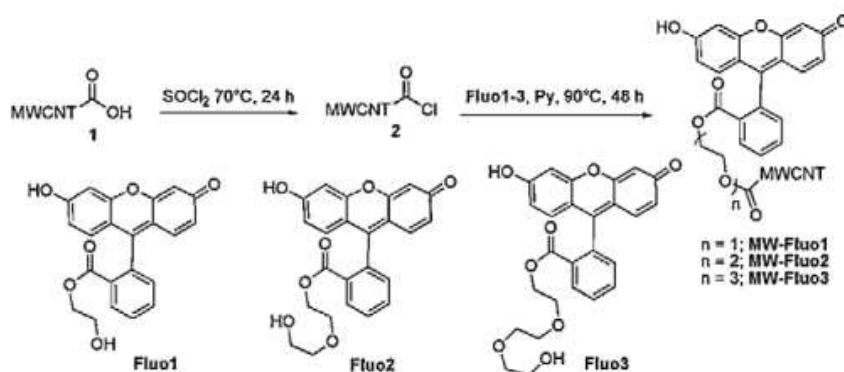


Figura 7 – Funcionalização de MWCNT-COOH com derivados de fluoresceína: Fluo1, Fluo2 e Fluo3 [159]

Lipinska e colaboradores [160] propuseram uma rota de preparação de materiais híbridos envolvendo derivado de metaloporfirina ancorado a MWCNT funcionalizado por grupo organossilano (Figura 8). Os autores reportaram a aplicação deste híbrido como catalisador heterogêneo reciclável no processo de epoxidação seletiva de *cis*-cicloocteno, levando a boas taxas de conversão e reuso do catalisador em até 3 ciclos.

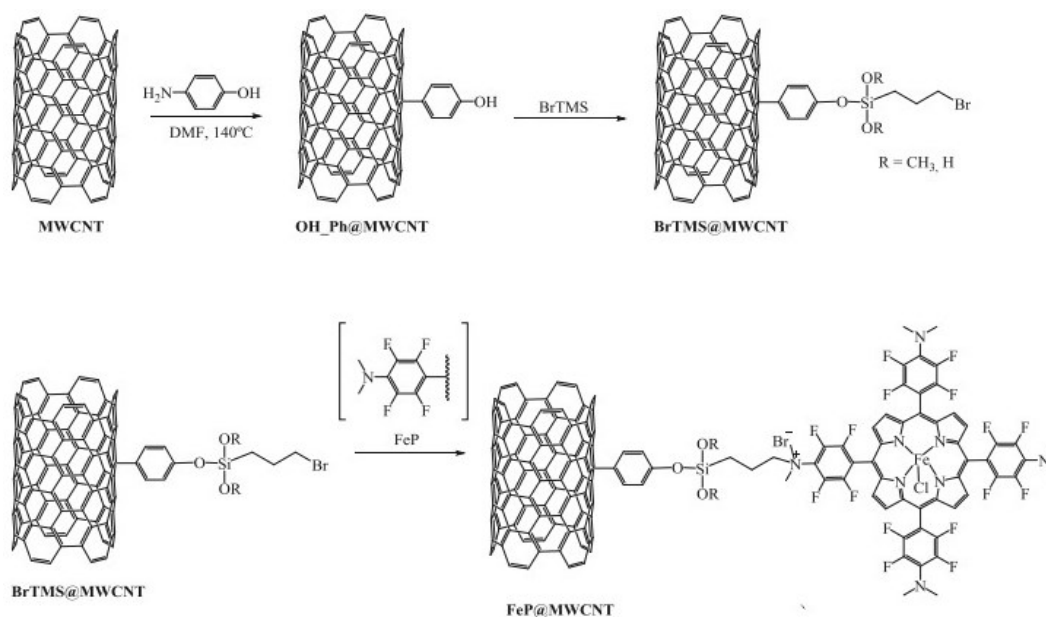


Figura 8 – Esquema de preparação do híbrido MWCNT@porfirina de ferro (III). Adaptado da literatura [160]

Tendo em vista todas as propriedades benéficas tanto dos nanotubos de carbono quanto dos polímeros conjugados, como citado anteriormente, houve um intenso desenvolvimento de metodologias que combinassem tais unidades em um único material com propriedades

hibridizadas e, provavelmente, sinérgicas. Interessantemente, a técnica de *grafting from* – construção de cadeias poliméricas nas paredes dos tubos – foi e é uma das pioneiras utilizadas na ancoragem de polímeros conjugados sobre materiais de carbono nanoestruturados [161]. Liu e colaboradores [162] desenvolveram uma metodologia de polimerização *in situ* de nanofibras de polianilina sobre MWCNT (Figura 9) para aplicação em eletrodos de supercapacitores.

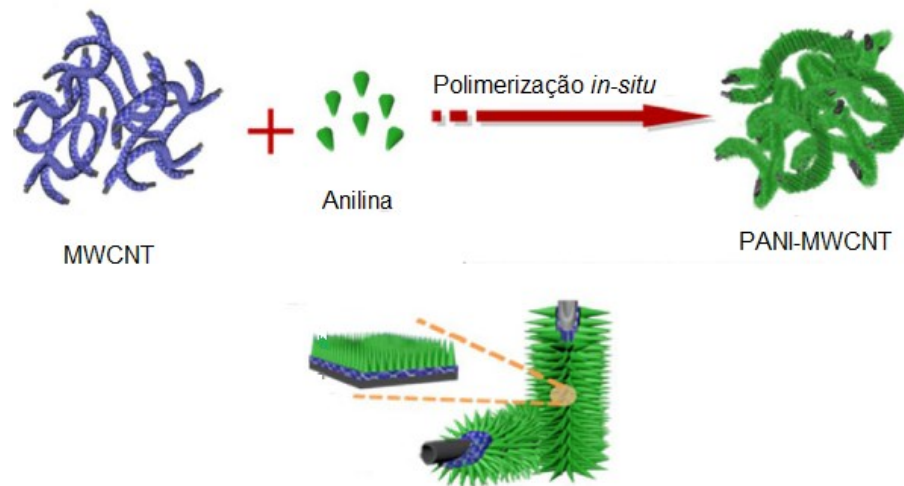


Figura 9 – Material híbrido constituído de MWCNT e polianilina. Adaptado da literatura [162]

Em trabalho recente, Gatti e colaboradores [163] prepararam um novo material híbrido com ótimas propriedades optoeletrônicas através da técnica de *grafting* de poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT) sobre MWCNT's funcionalizados com grupos tienil.

He e colaboradores [164] também desenvolveram material híbrido baseado em nanotubos de carbono e polianilina através da técnica *grafting* de anilina covalentemente ligada aos grupos carboxílicos das paredes dos tubos, fornecendo material híbrido com estrutura do tipo “pepino-do-mar” (Figura 10). Em posse das caracterizações, os autores descreveram que tal híbrido apresentou boa estabilidade, rápida resposta aos processos redox sob alta densidade de corrente e excelente capacitância eletroquímica, o que o torna um promissor material para aplicação como eletrodo em sistema supercapacitor.

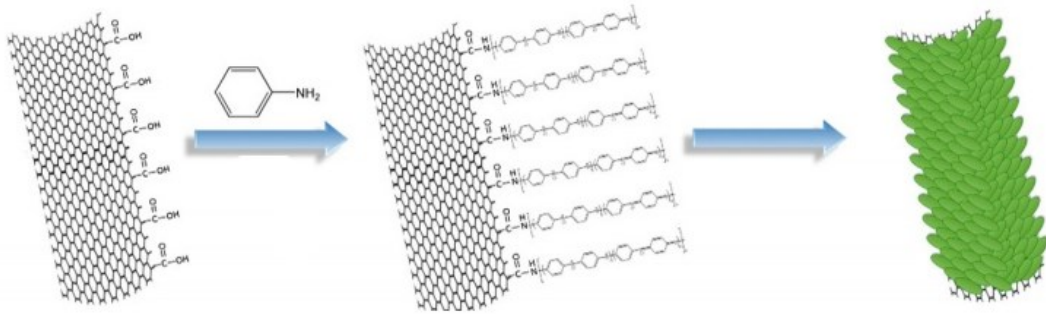


Figura 10 – *Grafting* de polianilina sobre as paredes de nanotubos de carbono. Adaptado da literatura [164]

Refinando as buscas por híbridos constituídos por CNT/poli(3-alkil tiofenos), Charoughchi et al [165] desenvolveram uma metodologia (Figura 11) para ligar covalentemente 2-hidróxi metiltiofeno sobre MWCNT carboxilado como iniciador para polimerizar poli(3-dodecil tiofeno), também através da técnica *grafting*.

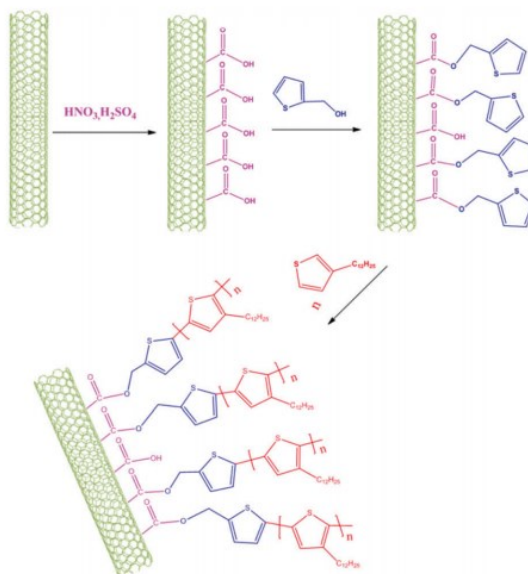


Figura 11 – Esquema de funcionalização de MWCNT com 2-hidróximetiltiofeno seguida da polimerização de 3-dodeciltiofeno através da técnica *grafting*. Adaptado da literatura [165]

Em outro trabalho reportado na literatura, Yang et al [166] prepararam um material híbrido constituído de MWCNT e P3HT (Figura 12), partindo da etapa inicial de polimerização de 2,5-dibromo-3-hexiltiofeno utilizando um reagente de Grignard amino-funcionalizado, gerando um polímero com grupo amino terminal (P3HT-NH₂). Em seguida, este polímero foi covalentemente ligado ao MWCNT oxidado através da condensação entre os grupos

carboxílicos presentes na superfície dos tubos e os grupos amino presentes no polímero. Adicionalmente, os autores reportaram a obtenção de um material compósito entre o híbrido (MWCNT-g-P3HT) e P3HT, que apresentou uma melhor resposta eletroquímica para a detecção quantitativa de íons Hg^{2+} devido ao efeito sinérgico das propriedades electrocatalíticas provenientes do MWCNT e P3HT.

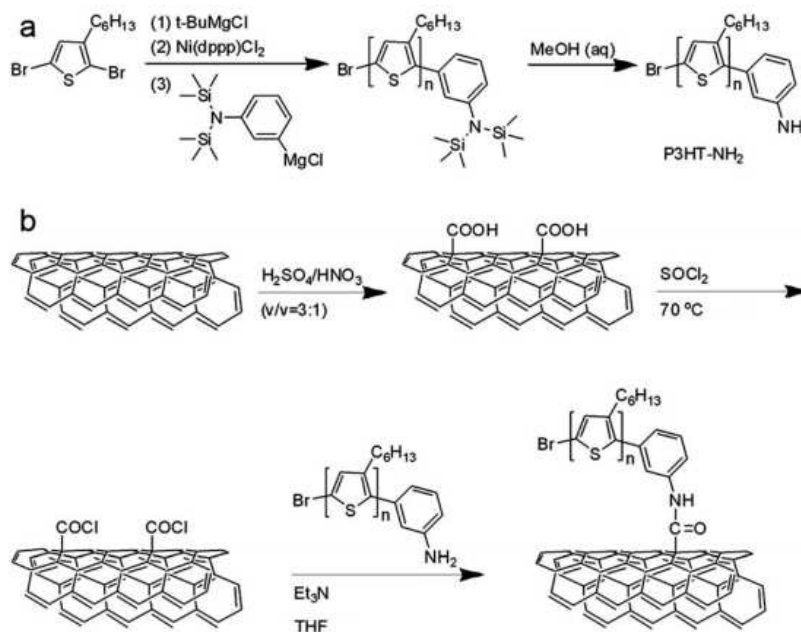


Figura 12 – Polimerização de 2,5-dibromo-3-hexiltiofeno com reagente de Grignard amino funcionalizado (a) e *grafting* de P3HT-NH₂ sobre MWCNT funcionalizado com grupos carboxílicos (b). Adaptado da literatura [166]

Meng e colaboradores [167] aperfeiçoaram a técnica de *grafting* para crescer “escovas” de P3HT sobre MWCNT via policondensação do tipo Kumada (Figura 13). Inicialmente, MWCNT foi funcionalizado com 4-bromoanilina, seguido da complexação com dietil(2,2'-bipiridino)níquel (II) e a troca do ligante dietil(2,2'-bipiridino) por 1,3-bis(difenilfosfino)propano para gerar o iniciador MWCNT-Ph-Ni(dppp)-Br. Em seguida, a adição de 2-bromo-5-cloromagnésio-3-hexiltioneno sobre uma dispersão deste iniciador permite o crescimento controlado de cadeias de P3HT sobre a superfície dos tubos.

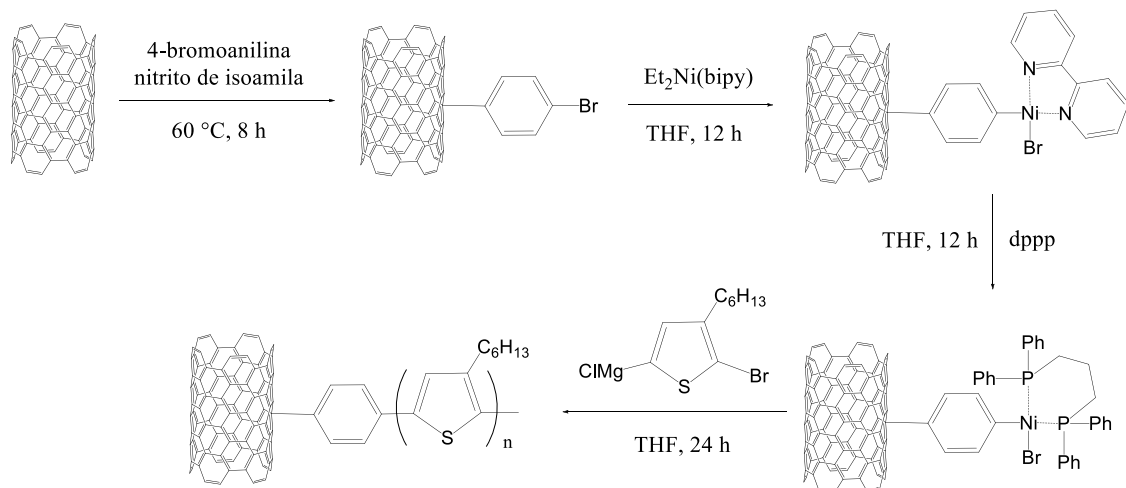


Figura 13 – Esquema de funcionalização de MWCNT e *grafting* de P3HT a partir de policondensação do tipo Kumada com auxílio de catalisador de níquel. Adaptado da literatura [167]

Outro trabalho recente [168] reporta o preparo de material híbrido entre MWCNT e P3HT, ligados covalentemente, para aplicação em sistemas capacitores. Apesar da grande variedade de aplicação destes materiais, vamos nos ater àquelas direcionadas à construção de dispositivos eletrocromáticos. Neste sentido, a próxima seção apresentará um breve histórico acerca do eletrocromismo, dispositivos eletrocromáticos multicoloridos baseados em politiofenos e metodologias utilizadas para o ajuste fino de cores a nível molecular.

1.4 Dispositivos eletrocromáticos multicoloridos: histórico, ajuste fino de cores e tendências

Em geral, espécies eletroativas exibem novas bandas de absorção óptica com mudança de cor, acompanhadas por transferência de elétrons ou reações redox. Tal mudança de cor foi primeiramente descrita por Platt no início da década de 1960, e que a designou como eletrocromismo [169]. Dentro desta terminologia, espécies que se tornam coloridas durante reações redox são comumente chamadas de eletrocromóforos. A medida em que um pulso de corrente promove a transferência de elétrons no eletrodo de trabalho e, conseqüentemente, promove a mudança de cor do eletrocromóforo, esta nova cor persiste com baixa continuidade ou até mesmo sem estímulo, produzindo, portanto, um efeito de memória. Uma vez que uma corrente de direção oposta é aplicada, os processos eletroquímicos são revertidos e o material retorna ao seu estado transparente. Diante disto, para que uma espécie seja designada como eletrocromófora, deve apresentar mudanças de cores promovidas por um estímulo

eletroquímico (corrente ou potencial), que sejam persistentes e reversíveis [170].

Usualmente, as mudanças de cores observadas variam de um estado transparente a um estado colorido ou entre dois estados coloridos. Caso mais de dois estados redox sejam eletroquimicamente possíveis, o eletrocromóforo pode exibir várias cores, sendo chamado polieletrócromico ou que possui eletrocromismo multicolorido [170].

Dentre os diversos tipos de materiais que apresentam eletrocromismo, filmes finos de óxidos de vários metais de transição, como irídio, ródio, rutênio, cobalto, dentre outros, tem sido bastante estudados, sendo conhecidos como materiais eletrócromicos inorgânicos. Eletroquimicamente, tais óxidos podem mudar a um estado redox não-estequiométrico, que possui uma intensa banda de absorção devido a um intervalo óptico de transferência de carga. Incontestavelmente, um dos materiais eletrócromicos inorgânicos mais amplamente estudados é o óxido de tungstênio (VI) (WO_3), desde que sua propriedade eletrócromica foi reportada no início da década de 1970 [171].

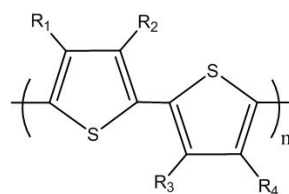
Diversos polímeros conjugados, como polianilinas, polipirróis, policarbazóis e os politiofenos também apresentam eletrocromismo. Sabe-se que a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução (*bandgap*) determina as propriedades ópticas e elétricas intrínsecas destes materiais e que a geração de novos níveis energéticos *intragap* através da inserção de ânions (dopagem tipo *p*) é a principal causa de suas propriedades eletrócromicas. Portanto, durante a dopagem ou oxidação do polímero eletrócromico, tem-se o surgimento de novos níveis energéticos *intragap*, também chamados de estados polarônicos e bipolarônicos. Com estes novos níveis energéticos, novas transições eletrônicas são passíveis de ocorrer, levando, conseqüentemente, a alterações nas cores do material.

Em comparação aos dispositivos eletrócromicos inorgânicos, os construídos com polímeros conjugados apresentam algumas vantagens, como melhor processabilidade, técnicas não sofisticadas para preparo do filme, menor custo, maior variedade de cores com possibilidade de ajuste a nível molecular, altos valores de contraste óptico, rápidos tempos de resposta e maior durabilidade [172].

Em seu importante trabalho de revisão [19], os pesquisadores Beaujuge e Reynolds descrevem inúmeras metodologias utilizadas para alterar a composição dos polímeros a nível molecular para se promover um fino ajuste de cores dos dispositivos eletrócromicos. Dentre estas estratégias, pode-se citar a alteração na planaridade das cadeias poliméricas, o aumento da conjugação, a regiorregularidade, a copolimerização e a alternância entre blocos elétr-

doadores e elétron-aceptores presentes na mesma cadeia.

A utilização dos poli(3-alkil tiofenos) tem sido reportada, como citado anteriormente, não somente na construção de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, mas também no design de dispositivos eletrocromicos. Apesar do aumento da cadeia alquílica lateral promover uma melhor processabilidade do polímero, este fator não necessariamente induz alterações nas propriedades eletrocromicas do material. Como exemplo, tem-se que tanto poli(3-metil tiofeno) quanto poli(3-octil tiofeno) não regiorregulares apresentam mudança de cor partindo do alaranjado para o azul durante a oxidação eletroquímica (Figura 14). Contudo, alterações nas configurações dos acoplamentos entre os monômeros promovem drásticas mudanças eletrocromicas, inclusive para cadeias alquílicas laterais de mesmo tamanho. Exemplo disso é o caso do poli(3-metil tiofeno), cuja configuração do tipo “cabeça-cabeça” (do inglês, *head-to-head* – *HH*) apresenta mudança de cor entre amarelo (neutro) para azul (oxidado), enquanto a configuração regiorregular “cabeça-cauda” (do inglês, *head-to-tail* – *HT*) muda do vermelho para o azul [173]. De acordo com Osaka e McCullough [173], partir de um arranjo não regiorregular (HH e TT) para um regiorregular (HT) altera o comprimento da conjugação e, conseqüentemente, leva a mudanças ópticas do polímero.



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Configuração	Eletrocromismo	
						Neutro	Oxidado
1	-H	-Me	-H	-Me	HT	laranja	azul
2	-H	-C ₈ H ₁₇	-H	-C ₈ H ₁₇	HT	laranja	azul
3	-Me	-H	-H	-Me	TT	laranja	roxo
4	-H	-Me	-Me	-H	HH	amarelo	azul-roxo

Figura 14 – Variação de cores em poli(3-alkil tiofenos) em diferentes regioisômeros. Adaptado da literatura Beaujuge [19]

Outra estratégia desenvolvida para aprimorar as propriedades eletrocromicas em polímeros conjugados é a copolimerização eletroquímica aleatória de monômeros que possuem baixos potenciais de oxidação similares, primeiramente descrita por Gaupp e Reynolds [174].

A exemplo, tem-se a copolimerização entre o precursor monomérico *N*-metilcarbazol substituído com 3,4-etilenodioxifenol (BisEDOT-*N*-MeCbz) e BisEDOT em diferentes proporções para gerar copolímeros com estado neutro indo desde o azul, vermelho, alaranjado e amarelo (Figura 15).

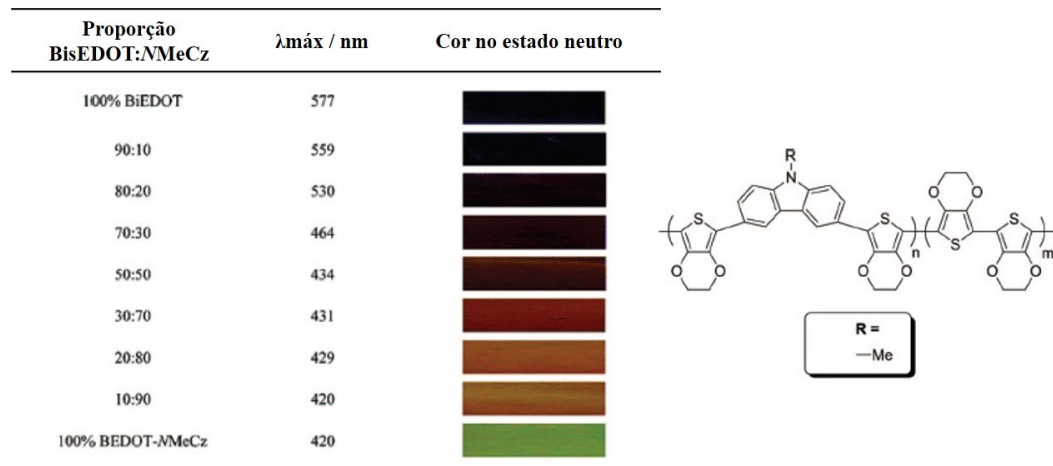


Figura 15 – Variação de cores em estado neutro para copolímero entre BisEDOT e *N*-MeCbz a diferentes proporções monoméricas. Adaptado da literatura [19]

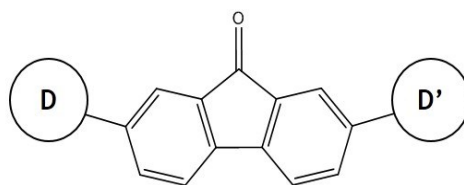
Tao e colaboradores [175] prepararam uma série de copolímeros entre 2-(antracên-9-il)tiofeno (An-Th) e tiofeno (Th), selenofeno, 3-metil tiofeno e EDOT (Figura 16). Interessantemente, os filmes apresentaram eletrocromismo multicolorido, a exemplo do filme de P(An-Th-co-EDOT) que apresentou variação de cor iniciando em roxo e passando ao bege, verde-ciano e azul durante a oxidação eletroquímica. Novamente, torna-se evidente a importância desta técnica sob o ajuste fino de cores em dispositivos eletrocromáticos. Em outro exemplo, um copolímero aleatório obtido através da eletropolimerização entre EDOT e 5-cianoindol apresentou eletrocromismo partindo de uma coloração roxa ao azul durante a oxidação, enquanto o homopolímero de 5-cianoindol muda do amarelo ao verde.



Figura 16 – Copolímeros multicoloridos constituídos por 2-(antracên-9-il)tiofeno e tiofeno (a), selenofeno (b), 3-metiltiofeno (c) e EDOT (d). Adaptado da literatura [175]

Por fim, mas não menos importante, outra ferramenta utilizada para aprimoramento das propriedades electrocrômicas em polímeros conjugados com multielectrocromismo, é a intercalação entre blocos doadores e blocos aceptores de densidade eletrônica. Esta estratégia foi reportada pela primeira vez no contexto electrocrômico por Reynolds e colaboradores, que obtiveram um material via eletropolimerização de *bis*(tienil)cianovinileno – um precursor do tipo doador-aceptor-doador (D-A-D) de baixo potencial de oxidação [176]. O efeito elétron-retirador do bloco cianovinileno promoveu uma diminuição do *bandgap* do polímero, que apresentou uma mudança de coloração desde o roxo escuro ao estado transmissivo (idealmente transparente). Geralmente, quando o bloco elétron-aceptor é suficientemente forte e/ou a cadeia polimérica D-A é suficientemente planar, os estados polarônicos *intragap* produzidos pela dopagem do polímero surgem, essencialmente, na região do infravermelho próximo, gerando uma transição electrocrômica do tipo colorida (neutro) ao transparente (oxidado).

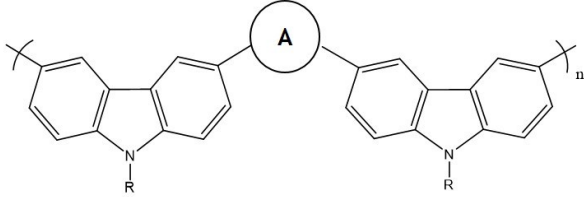
Em trabalho recente, Liu e colaboradores [177] desenvolveram polímeros assimétricos baseados em blocos D-A-D', utilizando fluorenona como bloco elétron-aceptor (Figura 17). Quando ambos blocos doadores são o tiofeno, o filme polimérico apresentou uma mudança de cor indo do âmbar (neutro) ao azul-marinho (oxidado). Em contrapartida, ao se substituir uma das unidades doadoras por EDOT, o novo material apresenta uma mudança de cores distinta: saindo do caqui (neutro) ao azul escuro (oxidado). Por fim, o substituinte trifetilamino promoveu mudança de cores entre o bege claro, marrom e verde-marinho.



D	D'	Eletrocromismo	
		Neutro	Oxidado
tiofeno	tiofeno	âmbar	azul-marinho
tiofeno	EDOT	caqui	azul escuro
tiofeno	trifenilamina	bege claro	marrom / verde-marinho

Figura 17 – Eletrocromismo de polímeros do tipo D-A-D' assimétricos compostos por fluorenona (aceptor) e tiofeno, EDOT e trifenilamina como blocos doadores. Adaptado da literatura [177]

O carbazol pode ser facilmente funcionalizado nas posições (2,7), (3,6) ou *N* e então, compor sistemas poliméricos ligados covalentemente. Unidades 3,6-substituídas constituintes da cadeia principal polimérica atuam com uma barreira da conjugação, o que leva a algumas propriedades eletrocromáticas interessantes. Durante a oxidação inicial, um elétron é removido da cadeia conjugada e um cátion radical é formado e, devido a barreira da conjugação, os cátions radicais são separados uns dos outros e não podem se combinar. Após uma segunda oxidação, outro elétron é removido, gerando um dicátion radical e, portanto, a habilidade dos carbazóis 3,6-substituídos de suportar dois estados de oxidação distintos levam a características multicoloridas [178]. Diante disso, os carbazóis têm sido bastante utilizados como blocos doadores em sistemas do tipo doador-aceptor, intercalando-se diversos grupos aceptores, como benzotiadiazol [179], oxadiazol [180] e *bis*-imida naftaleno [181], levando a variações no eletrocromismo, conforme descrito na Figura 18.



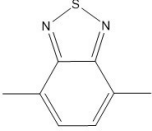
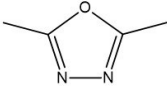
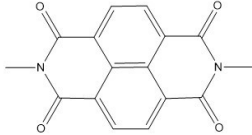
A	R	Eletrocromismo	
		Neutro	Oxidado
	-C ₈ H ₁₇	laranja	verde-cinza, cinza
	-CH ₃	amarelo	verde, azul
	-C ₂ H ₅	transparente	verde amarelado

Figura 18 – Eletrocromismo de polímeros do tipo D-A-D baseados em carbazol (D) e diferentes blocos elétron-aceptores. Adaptado da literatura [178]

No que concerne ao desenvolvimento de dispositivos eletrocromáticos (ECD) baseados em polímeros conjugados, inúmeros trabalhos podem ser encontrados, como o de Chou e colaboradores [182] que desenvolveram um dispositivo do tipo “pele eletrônica” flexível com mudança de cor controlada por contato tátil (Figura 19). Os pesquisadores idealizaram esta pesquisa a partir da mudança de cor da pele experimentada pelos camaleões e partindo do pressuposto de que alterações no valor de pressão aplicada promoveria a mudança de cor. De fato, tal comportamento foi comprovado, onde o dispositivo constituído de P3HT atuando como células pigmentadas, drasticamente muda do vermelho-escuro ao estado transmissivo azul-claro durante a variação da pressão. O processo de mudança de cor da camada eletrocromática está relacionado à presença de um sensor de pressão flexível e altamente sensível baseado em polidimetilsiloxano (PMDS) microestruturado com uma camada de SWCNT. Este sensor de pressão, quando condicionado sob uma pressão externa, altera sua voltagem, o que proporciona o estímulo necessário para a camada eletrocromática mudar de cor. Quanto às propriedades eletrocromáticas do dispositivo, este apresentou bons valores de contraste óptico, rápidos tempos de resposta e boa ciclabilidade a longo prazo, mesmo sob tensão.

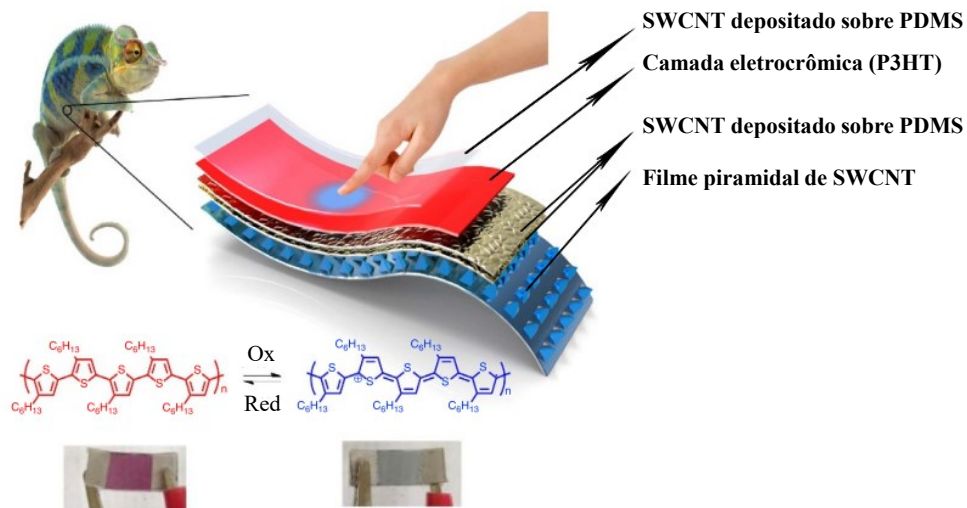


Figura 19 – Dispositivo do tipo “pele inteligente” constituído por camadas de SWCNT depositadas sobre polidimetilsiloxano (PDMS), filme de P3HT (células pigmentadas) e filme microestruturado de SWCNT em formato de pirâmides (sensor tátil). Adaptado da literatura [182]

Dentre outros tipos de dispositivos electrocrômicos baseados em polímeros conjugados, tem-se o exemplo do trabalho de Österholm e colaboradores [183], que combinaram diferentes tipos de politiofenos substituídos com colorações variadas para obtenção de blenda com coloração marrom e assim, aplicar na construção de lentes electrocrômicas “*transitions*” flexíveis e de alto contraste (Figura 20). Além do excelente contraste óptico, os autores relataram boa cinética de coloração/descoloração, facilidade de operação, boa processabilidade dos ECP’s em solução e compatibilidade das cores das lentes com as de óculos solares comercialmente disponíveis.

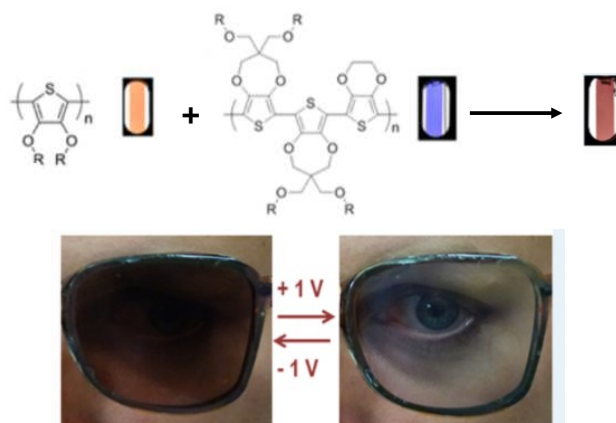


Figura 20 – Lentes “*transitions*” construídas da mistura entre politiofenos de coloração laranja e lilás para obtenção de tom marrom. Adaptado da literatura [183]

Outra tecnologia passível de ser produzida com polímeros conjugados eletrocromicos são as janelas inteligentes, que podem facilmente mudar sua coloração de acordo com o nível de luminosidade. Neste sentido, Kim et al [184] fabricaram uma janela inteligente eletrocromica de função dual, constituída por polímeros derivados do tiofeno e uma camada capacitiva transparente de polianilina, resultando em um dispositivo com estabilidade tanto nos processos de troca de cores quanto nos processos de carga/descarga. De acordo com os autores, a integração entre polímeros eletrocromicos e polímeros capacitivos em um único dispositivo, poderia gerar uma janela eletrocromica energeticamente econômica, onde a energia armazenada pela camada capacitiva poderia ser utilizada para promover a mudança de cores na camada eletrocromica.

Sabe-se que materiais nanoestruturados baseados em carbono, como nanotubos de carbono e grafeno têm a habilidade de modular transmitância óptica sob aplicação de uma tensão em transistores de efeito de campo (FET) ou células eletroquímicas. Neste sentido, Moser e colaboradores [185] fabricaram um modulador eletro-óptico cuja camada eletrocromica é constituída de um filme fino de SWCNT-semicondutor, um filme de SWCNT-metálico como contra-eletrodo e um líquido iônico como eletrólito. Este dispositivo do tipo dual apresentou bom desempenho eletrocromico, com variação de transmitância em torno de 60% e tempos de resposta da ordem de milissegundos.

A continuação, há registros na literatura de pesquisas centradas na investigação de propriedades eletrocromicas em materiais híbridos baseados em nanotubos de carbono e polímeros conjugados. Dentre elas, podemos citar o trabalho de Xiong e colaboradores [186] no desenvolvimento de um material híbrido processável em água constituído por polianilina (PANI) covalentemente ligada a SWCNT através da técnica *grafting*. Os autores reportaram que, além do aumento da dispersabilidade do híbrido, houve um ganho nas propriedades eletrocromicas do dispositivo, com maior contraste óptico, eficiência eletrocromica, tempos de resposta mais rápidos e maior durabilidade frente à ciclagem a longo prazo, quando comparado ao dispositivo simples (PANI).

Em outro exemplo, Ye et al [187] prepararam um material híbrido baseado em monômero derivado de tiofeno e carbazol polimerizado sobre MWCNT oxidado via *grafting* (Figura 21) para aplicar em sistema supercapacitor inteligente (dispositivo de armazenamento de energia multifuncional). Além de reter 96% da capacitância específica inicial mesmo após 5000 ciclos de carga/descarga, os autores relataram a distinta e reversível mudança de cor entre marrom

(estado descarregado) e cinza (estado carregado) – característica de sistemas do tipo supercapacitores eletrocromicos.

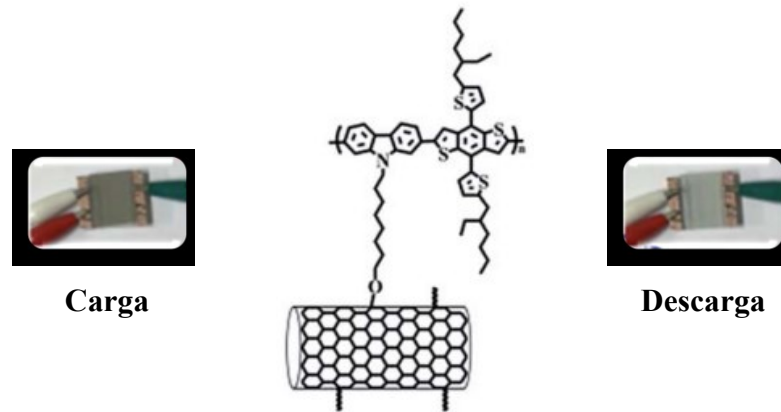


Figura 21 – *Grafting* de monômero derivado de carbazol e tiofeno sobre MWCNT para aplicação em supercapacitores eletrocromicos. Adaptado da literatura [187]

Para finalizar a seção, é importante frisar os desafios e perspectivas da área acerca de abordagens que propiciem um progresso no setor de dispositivos eletrocromicos multicoloridos. Diante do exposto, Beaujuge e Reynolds [19] citaram que adicionar mais um polímero eletrocromico à lista existente não necessariamente representa uma contribuição substancial para alavancar o setor. Ainda segundo eles, por um lado, a eletropolimerização de fato foi um avanço na obtenção de materiais com surpreendentes variações de cores, porém, apresenta uma desvantagem acerca da falta de processabilidade destes materiais, o que limita suas aplicações em larga escala. Em adição, os autores lançaram os desafios e perspectivas para as novas gerações de materiais eletrocromicos que devem facilitar a transferência de tecnologias e a produção em massa de dispositivos. Dentre elas tem-se o compromisso de promover uma melhor processabilidade em solução e aderência em filmes finos sob ciclagem a longo prazo; a presença de pelo menos um estado altamente transmissível acessível e que permita a combinação com outros materiais para obtenção de múltiplas cores e tonalidades; bons tempos de resposta para várias espessuras de filmes desejáveis; e estabilidade a longo prazo.

Diante do exposto, torna-se evidente a busca por metodologias aperfeiçoadas que busquem sanar tais empecilhos, principalmente o aumento da processabilidade dos materiais. Sem dúvidas, este é um ponto-chave que esta pesquisa objetiva, sendo que, como já citado anteriormente, os poli(3-alkil tiofenos) apresentam uma vantagem em relação a outros polímeros conjugados que é a boa processabilidade em solventes mais comuns.

Conseqüentemente, como os polímeros conjugados utilizados neste projeto pertencem a esta classe: 3-hexil tiofeno (3HT) e 3-dodecil tiofeno (3DDT), espera-se promover um ganho na processabilidade dos materiais híbridos. Ademais, como discutido anteriormente, a intercalação entre blocos elétron-doadores e elétron-aceptores provou ser uma promissora estratégia na adaptação e ajuste fino de cores em polímeros conjugados electrocrômicos. Deste modo, vale ressaltar que os materiais híbridos desenvolvidos neste trabalho seguem esta metodologia, onde tem-se uma intercalação entre nanotubos de carbono (aceptores – A), anel carbazol (doador – D), 3-carbóxitiofeno (acceptor – A) e 3-alkil tiofenos (doador – D), covalentemente ligados numa estrutura híbrida do tipo quaternária. Conseqüentemente, espera-se que esta conexão promova uma melhora nas propriedades electrocrômicas dos materiais híbridos.

CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo são detalhadas as metodologias utilizadas para a preparação das aminas aromáticas derivadas do 9-metilcarbazol (Cbz), as rotas de funcionalização dos nanotubos de carbono (MWCNT), a metodologia de preparação dos materiais híbridos e as diversas técnicas de caracterização empregadas na análise dos mesmos. Ao final do capítulo, será apresentada a metodologia de confecção de um protótipo de dispositivo eletrocromico e seu teste de funcionamento.

2.1 Preparação de aminas aromáticas derivados do 9-metilcarbazol (III e V)

2.1.1 Obtenção do 3-amino-9-metil-carbazol (III)

A rota para obtenção do 3-amino-9-metil-carbazol (III) parte de uma reação de nitração do 9-metilcarbazol (I) [188] seguida de uma redução, conforme mostra a Figura 22.

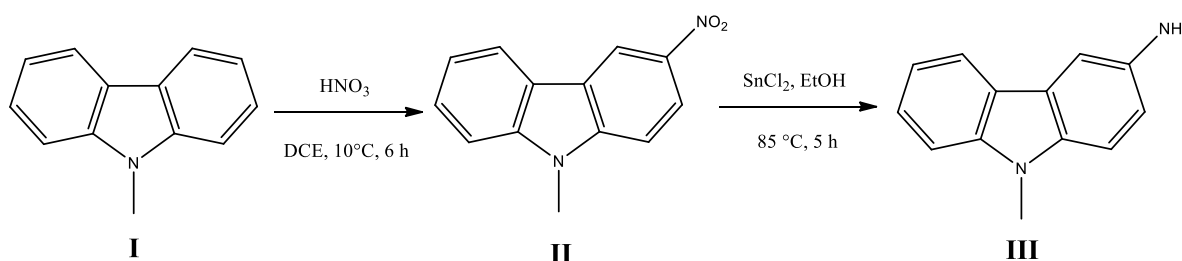


Figura 22 – Rota de síntese para preparação de 3-amino-9-metil-carbazol (III)

Na primeira etapa, adicionou-se 2,0299 g (11,2 mmol) de 9-metilcarbazol (I) em um balão tritubulado contendo uma barra magnética e 25 mL de dicloroetano (DCE). O balão foi conectado a um condensador de refluxo e o sistema acondicionado em banho de gelo (~ 10 °C). O sistema reacional foi mantido sob agitação magnética e, lentamente, adicionou-se 1,2000 g (12,4 mmol) de ácido nítrico concentrado (65%). Observou-se a rápida formação de um precipitado verde logo após a adição da primeira gota de HNO₃. A reação foi mantida sob agitação magnética durante 6 h a 10 °C, para evitar poliadições. Terminada a reação, foi adicionado hexano ao balão para promover a precipitação do produto, o qual foi filtrado a pressão reduzida. Obteve-se um rendimento de 70% e o produto seco foi analisado por técnicas de caracterização espectrométricas e físico-químicas. PF: 168,5 – 171,3 °C.

Na etapa de redução do 3-nitro-9-metil-carbazol (II) foram adicionados 2,5000 g (11 mmol) de cloreto de estanho (II) di-hidratado (SnCl₂.2H₂O) e 10 mL de etanol a um balão tritubulado. Com o auxílio de um funil de adição com equalizador, foram gotejados 25 mL de

solução de 3-nitro-9-metil-carbazol (II) (0,4995 g, 2,2 mmol) em etanol. A reação foi realizada sob refluxo (85 °C), agitação magnética e atmosfera de N₂. Após 5 h de reação, o meio reacional atingiu pH 3 e então, verteu-se o conteúdo do balão em um béquer contendo 100 mL de gelo triturado. Em seguida, adicionaram-se 100 mL de solução NaHCO₃ (5% m/m) para neutralizar o meio. Rapidamente, ocorre a formação de um precipitado branco. Foi feita extração com 150 mL de acetato de etila em triplicata, adicionando-se uma pequena quantidade de NaCl para quebrar a emulsão. A fase orgânica foi coletada, seca com Na₂SO₄ anidro e concentrada em evaporador rotatório, obtendo-se um sólido marrom (0,3379 g) com rendimento de 78%. Ponto de fusão (PF) experimental: 172-174 °C; encontrado na literatura [189]: 173-175 °C.

2.1.2 Síntese de 3-amino-9-metil-6-nitro-carbazol (V) a partir da monorredução seletiva de 3,6-dinitro-9-metil-carbazol (IV)

A rota sintética para preparação do 3-amino-9-metil-6-nitro-carbazol parte de uma reação de dinitração do 9-metilcarbazol seguida de uma etapa de monorredução seletiva de Zinin [190], conforme esquema da Figura 23 a seguir. Diferente das rotas de redução clássicas que empregam agentes redutores metálicos, como o cloreto de estanho (II), a redução de Zinin emprega o uso de polissulfetos, capazes de promover uma monorredução seletiva em compostos di- ou polinitrados. Deste modo, uma primeira redução de um grupo nitro gera um grupo amino elétron-doador que aumenta a densidade eletrônica do anel. No contexto da termodinâmica, o polissulfeto não possui energia o suficiente para promover a redução de um segundo grupo nitro.

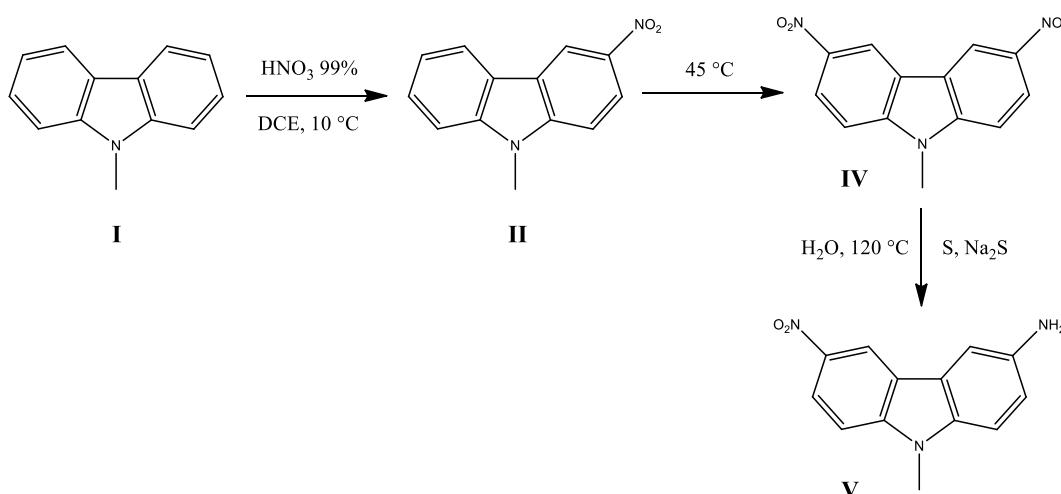


Figura 23 – Rota de síntese para preparação de 3-amino-9-metil-6-nitro-carbazol (V)

Na primeira etapa da nitração, o 9-metil-carbazol (I) (1,5 g, 8,3 mmol) foi adicionado a um balão tritubulado contendo 20 mL de 1,2-dicloroetano (DCE). Lentamente, foi adicionada uma solução 25% v/v de ácido nítrico fumegante (HNO_3 99% - 0,12 mol) em DCE sob agitação vigorosa e temperatura controlada com banho de gelo (10 °C). Esta adição durou cerca de 2 h e após, aqueceu-se o sistema, sob refluxo, até temperatura de 45 °C. Após 5 h de reação, a mistura reacional foi filtrada e o precipitado (IV) lavado várias vezes com água destilada. Rendimento: 88% (2,0 g). PF: 265 – 267 °C.

Na etapa de redução seletiva, 0,50 g (2 mmol) de 3,6-dinitrocarbazol (IV) foram adicionados a um balão contendo 50 mL de água destilada, formando uma suspensão. O sistema foi aquecido em banho de glicerina, sob refluxo (120 °C). Em um béquer foram adicionados 20 mL de água destilada e, sob aquecimento, foram adicionados 0,12 g (3,7 mmol) de enxofre e 0,46 g (2 mmol) de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. A solução passa de coloração amarela a alaranjada, indicando a formação de polissulfetos. Lentamente, esta solução foi adicionada ao balão e, rapidamente, o meio reacional apresentou uma coloração vermelho-tijolo. Após 4 h de reação, foi realizada uma filtração a quente para eliminar o excesso de enxofre seguida de filtração a temperatura ambiente para coletar o produto (V). O rendimento obtido foi de 93% (0,45 g). PF = 153,5 – 155,1 °C.

2.2 Preparação dos materiais híbridos

Neste trabalho foram utilizados nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) de origem nacional (CTNano/UFMG, lote LN 4) como material de partida. Em seguida, foram utilizadas rotas de modificação química da superfície dos nanotubos, de acordo com o esquema geral ilustrado na Figura 24. Cada etapa de modificação será detalhada em seguida.

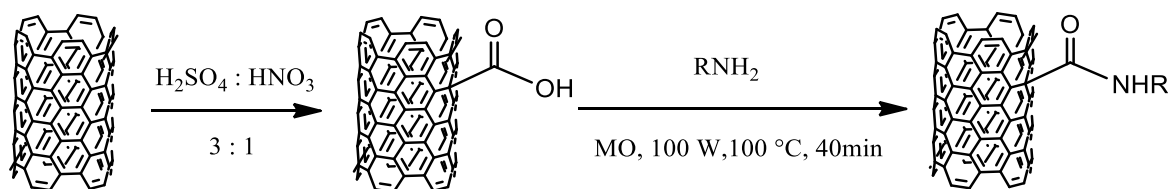


Figura 24 – Esquema geral de modificação química no MWCNT; MO = micro-ondas

2.2.1 Funcionalização ácida do MWCNT

A etapa inicial do processo de modificação química dos nanotubos envolve a inserção de grupos funcionais em suas paredes por reação em mistura ácida ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3 - 3:1$) através de metodologia desenvolvida e aprimorada pelo Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes do Departamento de Química/Universidade Federal de Minas Gerais (DQ/UFMG) [83]. Inicialmente, foram pesados 12 g de MWCNT e adicionados a um balão de duas vias imerso em banho ultrassônico (Unique Eco-Sonics Q 5.9) em 70 °C. Em seguida, adicionou-se a mistura ácida e, rapidamente, acionou-se o sistema de agitação mecânica (IKA, modelo RW20N – 420 rpm) e sistema de refluxo. Após 20 minutos de reação, o conteúdo do balão foi vertido, lentamente, a um béquer de 2 L contendo água destilada gelada. Após decantação do material, este foi filtrado sob pressão reduzida em funil de vidro sinterizado e lavado exaustivamente com água destilada até pH neutro. Em seguida, o material foi seco em estufa (120 °C, 12 h). O material foi macerado e reservado.

2.2.2 Preparação de MWCNTCO-NHCbz

A etapa seguinte do processo de modificação química envolveu a formação das amidas correspondentes a partir da reação dos nanotubos de carbono oxidados (MWCNT-ox) com as aminas preparadas anteriormente. Assim, 0,1 g de MWCNT-ox foram dispersados em balão contendo 10 mL de *N,N*-dimetilformamida (DMF) e em seguida, adicionou-se a referida amina em proporção mássica 1:1 (MWCNT-ox:amina). O balão foi alojado em forno micro-ondas (CEM Matheus, Discover System 908005) a uma potência de 100 W e a uma temperatura de 100 °C durante 40 min. Em seguida, a mistura reacional foi vertida em ~100 mL de etanol 95% seguida de uma filtração a pressão reduzida utilizando funil de vidro sinterizado e membrana de poli(tetrafluoretileno) (PTFE – Fluoropore, diâmetro dos poros 3µm, 47 mm). O material obtido foi seco a 100 °C durante 3 h, obtendo-se nanotubos modificados quimicamente com amino-carbazol (Figura 25-A) e mono-amino-mono-nitro-carbazol (Figura 25-B).

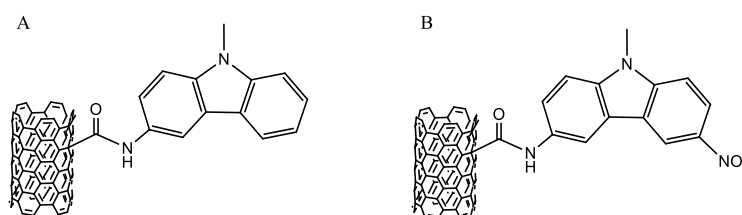


Figura 25 – Nanotubos de carbono modificados com amino-carbazol (MWCNTCO-NHCbz, A) e mono-amino-mono-nitro-carbazol (MWCNTCO-NHCbzNO₂, B)

2.2.3 Preparação do híbrido MWCNTCO-NHCbz / P3DDT (HIB-1)

A partir dos MWCNT's modificados com o 3-amino-9-metilcarbazol (Fig. 25-A), preparou-se o material híbrido (**HIB-1** – Figura 26), em que não há uma ligação covalente entre MWCNT-polímero. De acordo com as definições do termo “material híbrido” propostas na revisão bibliográfica (Capítulo 1, subtópico 1.3), este primeiro material (HIB-1) é uma mistura física entre o polímero e o híbrido binário MWCNT's funcionalizados com 3-amino-9-metilcarbazol (MWCNTCO-NHCbz). Em um balão tritubulado conectado a condensador de refluxo, 0,0800 g de MWCNTCO-NHCbz foram dispersos em 10 mL de clorofórmio anidro e 0,4 mol L⁻¹ de cloreto férrico anidro (FeCl₃). Uma solução 0,1 mol L⁻¹ de 3-dodeciltiofeno (3DDT), em clorofórmio anidro, foi adicionada a um funil de adição conectado ao balão. O conteúdo do funil foi adicionado, gota a gota, ao balão, sob atmosfera de nitrogênio e agitação constante. Após o término da adição, o sistema reacional permaneceu sob agitação por 20 h. Em seguida, foram adicionados 200 mL de metanol anidro para promover a precipitação do híbrido. O material obtido foi filtrado e levado a um extrator Soxhlet para remoção de oligômeros, utilizando metanol como solvente. O material seco foi pesado (0,1225 g).

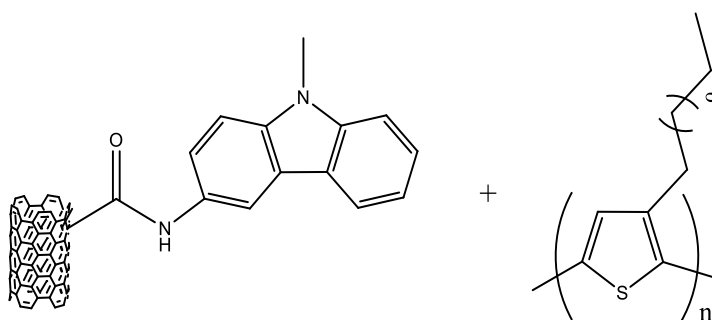


Figura 26 – Estrutura do híbrido MWCNTCO-NHCbz / P3DDT (**HIB-1**)

2.2.4 Preparação do híbrido binário (MWCNTCO-NHCbzNH₂)

Os MWCNT's modificados com o 3-amino-9-metil-6-nitrocarbazol (Figura 25-B), foram submetidos a um tratamento para redução do grupo nitro com cloreto de estanho (II) (Figura 27). Preparou-se uma dispersão contendo 0,1525 g de MWCNTCO-NHCbzNO₂ em 20 mL de álcool etílico absoluto. À parte, 0,7139 g (3,2 mmol) de SnCl₂.2H₂O foram dissolvidos em 10 mL de álcool etílico absoluto. A dispersão contendo os MWCNT's foi adicionada a um balão tritubulado conectado a um sistema de refluxo e funil de adição contendo a solução de SnCl₂. O sistema foi aquecido em banho de glicerina a temperatura próxima de 80 °C. Em seguida, a solução de SnCl₂ foi adicionada, lentamente, sob agitação. Após 3 h de reação, a mistura (pH

~3) foi vertida em béquer contendo gelo triturado. Esta solução foi então filtrada em membrana de PTFE, lavando-se sempre o precipitado até o pH ~7. Em seguida, o precipitado foi seco em estufa a 100 °C durante 3 h, macerado e armazenado. Massa de material obtida: 0,1205 g.

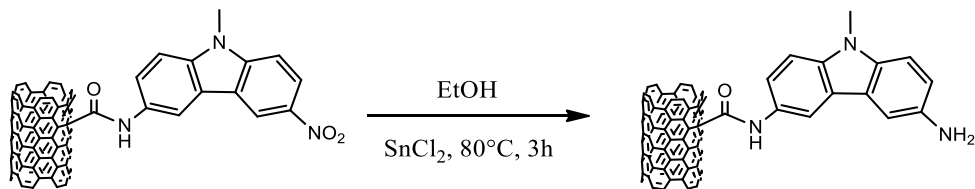


Figura 27 – Redução *in situ* do MWCNTCO-NHCbzNO₂

2.2.5 Preparação do híbrido MWCNTCO-NHCbzNH-COTf (HIB-2)

Nesta etapa, promoveu-se a ligação do ácido 3-tiofenocarboxílico aos MWCNTCO-NHCbzNH₂ preparados anteriormente (seção 2.1.4), através de uma reação de amidação assistida por micro-ondas (Figura 28), conforme descrito no item 2.1.2. Para tanto, preparouse, em um balão reacional, uma dispersão em banho ultrassom contendo 0,0850 g de MWCNTCONHCbzNH₂ e 0,1005 g de ácido 3-tiofenocarboxílico em 15 mL de DMF. O balão foi alojado em um reator micro-ondas e a reação programada para 40 minutos a uma potência de 100 W e temperatura de 100 °C. Em seguida, o meio reacional foi lavado com etanol e filtrado. O precipitado foi seco e macerado, obtendo-se ~0,1 g de material híbrido.

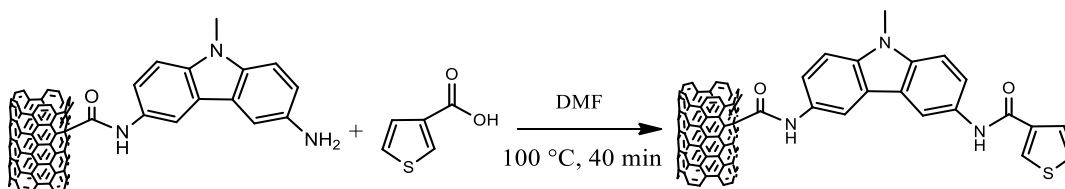


Figura 28 – Rota de preparação do híbrido ternário MWCNTCO-NHCbzNH-COTf (**HIB-2**)

2.2.6 Preparação do híbrido quaternário MWCNTCO-NHCbzNH-COTf-g-P3DDT (HIB-3)

O material híbrido quaternário foi preparado a partir da técnica *grafting*, polimerizando P3DDT a partir do anel tiofeno terminal presente no híbrido ternário, formando um primeiro híbrido ligado covalentemente (**HIB-3** – Figura 29). Inicialmente, foi preparada, em um balão tritubulado, uma dispersão de 0,0400 g de MWCNTCO-NHCbzNH-COTf (HIB-2) em 10 mL de clorofórmio (CHCl₃) anidro. Em seguida, foi adicionada ao balão solução 0,4 mol L⁻¹ de FeCl₃ em CHCl₃. Ao funil de adição, acrescentou-se uma solução 0,1 mol L⁻¹ de 3DDT em

CHCl_3 . Sob atmosfera de nitrogênio, a solução de monômero foi adicionada lentamente sobre a dispersão presente no balão. Após 20 h de reação, foi adicionado metanol anidro e realizada filtração. Em seguida, o precipitado foi adicionado a um extrator Soxhlet com metanol durante 48 h para remoção de oligômeros. Massa obtida: 0,1112 g.

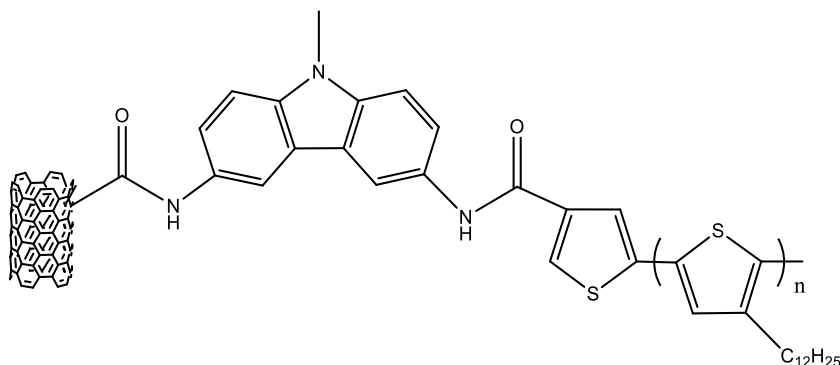


Figura 29 – Estrutura do híbrido quaternário MWCNTCO-NHCbzNH-COTf-g-P3DDT (**HIB-3**)

2.2.7 Preparação do híbrido quaternário MWCNTCO-NHCbzNH-COTf-g-P3HT (**HIB-4**)

Partindo-se também do híbrido ternário (MWCNTCO-NHCbzNH-COTf), foi preparado um segundo material híbrido quaternário (**HIB-4** – Figura 30), também ligado covalentemente, via *grafting* de 3-hexil tiofeno (3HT) sobre o híbrido ternário (**HIB-2**). No balão reacional, adicionou-se uma dispersão de 0,0400 g de MWCNTCO-NHCbzNH-COTf (**HIB-2**) em CHCl_3 e solução $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de FeCl_3 em CHCl_3 . Ao funil de adição, acrescentou-se uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de 3HT. Sob refluxo e agitação, a temperatura ambiente e atmosfera de N_2 , adicionou-se, lentamente, o conteúdo do funil ao balão reacional. Após 20 h de reação, adicionou-se metanol ao meio reacional e o precipitado foi coletado e purificado em extrator Soxhlet contendo metanol. O material foi seco em estufa, obtendo-se uma massa de 0,1275 g.

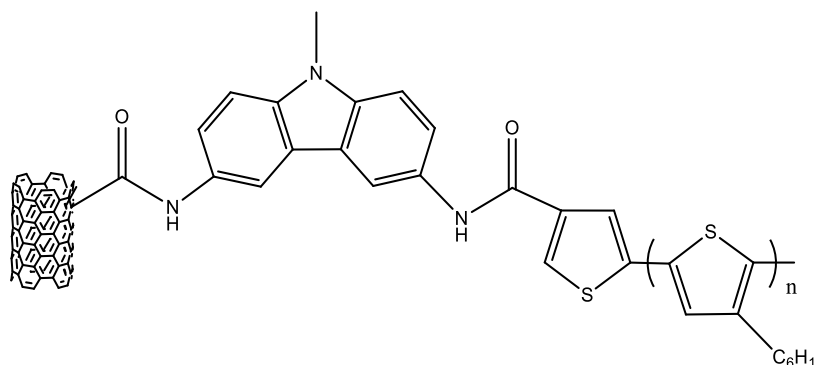


Figura 30 – Estrutura do híbrido quaternário MWCNTCO-NHCbzNH-COTf-g-P3HT (**HIB-4**)

2.3 Caracterizações físico-químicas

Ao final de cada ciclo de modificação química dos nanotubos de carbono, os produtos foram caracterizados para comprovar a obtenção dos materiais pretendidos.

2.3.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

As amostras de aminas derivadas do carbazol, seus intermediários e amostras de polímero (P3DDT e P3HT) foram analisadas em equipamento da Bruker 200 MHz, e as amostras de materiais híbridos em equipamento Bruker 400 MHz. Ambos espectrômetros pertencem ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear (LAREMAR-DQ/UFMG). As amostras de polímero e materiais híbridos foram preparadas em clorofórmio deuterado (CDCl_3) a uma concentração de $\sim 30 \text{ g L}^{-1}$. A calibração dos espectros foi feita com padrão interno de tetrametilsilano (TMS).

2.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Utilizou-se um equipamento da Thermo Scientific modelo Nicolet 380 – do Núcleo Interdisciplinar de Estudos Ambientais Avançados (NIEAMBAV/DQ-UFMG). As amostras de aminas derivadas do carbazol e seus intermediários foram analisadas em módulo de Refletância Total Atenuada (*Attenuated Total Reflectance – ATR*), enquanto as amostras de nanotubos funcionalizados, polímeros e materiais híbridos foram analisadas empregando brometo de potássio (KBr) como suporte.

2.3.3 Espectroscopia Raman

As amostras de MWCNT's funcionalizados e dos materiais híbridos foram analisadas em equipamento WiTec Alpha300 do Centro de Tecnologia de Nanomateriais e Grafeno (CTNANO/UFGM). Condições de análise: 10 coadições, potência de 2 mW, tempo de integração de 180 s. Para amostras de CNT foi utilizado laser de excitação em 633 nm, enquanto que para os materiais híbridos foi utilizado laser de excitação em 532 nm. Cada espectro Raman foi ajustado utilizando-se uma função Lorentziana ou uma combinação entre funções Lorentziana e Gaussiana.

2.3.4 Espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis e Espectroscopia de Fluorescência em Estado Estacionário

As leituras dos espectros de absorção das amostras em solução ($0,5 \text{ g L}^{-1}/\text{CHCl}_3$) foram obtidas em espectrofotômetro Shimadzu UV-2550 – pertencente ao Grupo de Tecnologia Ambiental (GruTAm / DQ-UFGM), enquanto os espectros de emissão foram obtidos em espectrofluorímetro Varian – modelo Cary Eclipse (DQ/UFGM). Utilizou-se cubeta de quartzo de 10 mm de caminho óptico. Dos espectros de absorção na região do UV-Vis de cada material, identificou-se o comprimento de onda da banda de máxima absorção, o qual foi utilizado para obtenção dos espectros de emissão.

2.3.5 Análise termogravimétrica

Utilizou-se um equipamento TA Instruments modelo TGA Q5000 do Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes / DQ-UFGM. Cada análise foi realizada em janela de 25-800 °C, velocidade de 10 °C min^{-1} e sob atmosfera de ar sintético.

2.3.6 Análise elementar – CHN

Amostras dos MWCNT's funcionalizados foram submetidas à análise elementar para determinação do teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN). Para tanto, aproximadamente 2 mg de cada material foram caracterizadas em um analisador elementar CHN da PerkinElmer, modelo 2400 (DQ/UFGM).

2.3.7 Microscopia eletrônica de transmissão

As caracterizações morfológicas dos materiais foram realizadas em microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-20, modelo SuperTwin FEI equipado com canhão termiônico com tensão de operação até 200 kV (Centro de Microscopia / UFMG). No preparo das amostras, uma pequena quantidade de cada material foi dispersa em álcool isopropílico com auxílio de banho ultrassônico e depositada em grade de cobre do tipo *lacey carbon* (Ted Pella), com abertura de 400 mesh.

2.4 Caracterização eletroquímica

2.4.1 Voltametria cíclica

As amostras dos materiais híbridos CNT-politiofenos foram submetidas à caracterização eletroquímica empregando-se a voltametria cíclica. Para tanto, foram obtidos filmes finos sobre o eletrodo de trabalho de platina (área = 0,057 cm²) a partir de dispersões dos materiais em clorofórmio (5 mg mL⁻¹). Utilizou-se um sistema de três eletrodos e um potenciostato PalmSens. Como contra eletrodo, empregou-se uma placa de platina (área = 2,4 cm²) e um fio de prata foi utilizado como pseudo-referência (Ag/Ag⁺). Como solução eletrolítica, empregou-se 0,1 mol L⁻¹ de perclorato de tetrabutilamônio (TBAP) em acetonitrila (ACN) anidra. As soluções utilizadas foram previamente degaseificadas com nitrogênio (N₂). Em seguida, novos filmes de amostras foram obtidos sobre o mesmo eletrodo e ciclados na mesma solução eletrolítica para avaliar a perda de carga dos filmes frente ao número de ciclos.

2.4.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica – EIE

Na sequência, novos filmes das amostras de polímero e materiais híbridos foram depositados sobre eletrodo de platina ($a = 0,057 \text{ cm}^2$) para serem analisados via espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Para tanto, o eletrodo de trabalho contendo a amostra é imerso em uma célula eletroquímica preenchida com solução 0,1 mol L⁻¹ de TBAP/ACN, placa de platina (contra-eletrodo – $a = 2,4 \text{ cm}^2$) e pseudo-referência (Ag/Ag⁺). Os eletrodos foram conectados a um potenciostato/analizador de impedância eletroquímica PGSTAT 30 Autolab Eco Chemie, pertencente ao Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes/DQ-UFMG. Diagramas de Nyquist foram obtidos empregando-se dois diferentes potenciais (E_{dc}): potencial de redução e potencial de oxidação, amplitude de excitação de 10 mV e intervalo de frequência

de 100 kHz a 10 mHz. Os diagramas de Nyquist foram simulados no programa ZView®, seguindo modelo de circuito-equivalente específico, para extrair os valores de resistência.

2.4.3 Cronoamperometria

Finalizando a caracterização eletroquímica dos materiais, novos filmes foram montados sobre substrato revestido por óxido de estanho e índio (ITO) (Delta Technologies; 8-12 Ω ; 7×50×0,7 mm; área ativa: 2,1 cm²), utilizando-se da mesma metodologia descrita anteriormente. Em seguida, os filmes foram submersos em célula eletroquímica contendo TBAP/ACN 0,1 mol L⁻¹, fio de prata (pseudo-referência) e fio de platina (contra-eletrodo). Os eletrodos foram conectados ao potenciostato (PalmSens) e dois potenciais dentro da janela eletroativa de cada material foram aplicados: iniciando com o potencial de redução, saltando ao potencial de oxidação e repetindo-se o ciclo, registrando-se a corrente elétrica gerada através das reações redox. Para os experimentos de determinação de tempos de resposta, cada potencial foi condicionado durante 5 s, enquanto que para os experimentos de ciclagem eletroquímica (cronoamperometria), o tempo de condicionamento de cada potencial foi de 10 s.

2.5 Caracterização elétrica

As amostras dos híbridos foram submetidas a caracterização elétrica pelo método de 4 pontas, também conhecido como resistência de folha. A condutividade elétrica a corrente contínua dos materiais foi determinada experimentalmente utilizando uma fonte Keithley 238, pertencente ao Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes-DQ/UFGM. Foram preparadas pastilhas (diâmetro: 1,2-1,3 cm) empregando 30 mg de cada amostra. A espessura de cada pastilha foi medida – com o auxílio de um micrômetro digital (Mitutoyo Absolute) – em cinco diferentes pontos. Foram aplicados diferentes valores de corrente ou tensão e coletados os respectivos valores de tensão ou corrente, sendo as leituras realizadas em triplicata. Por fim, os dados coletados foram tratados de acordo com metodologia descrita na literatura [191] para fornecer os valores de condutividade elétrica dos materiais.

2.6 Caracterização espectroeletroquímica

Filmes finos de homopolímeros e materiais híbridos foram depositados por *casting*, sobre lâminas de vidro revestidas com ITO (área ativa: 2,1 cm²), partindo-se de uma dispersão 0,5 g L⁻¹ de cada amostra em CHCl₃. Uma célula eletroquímica foi montada em uma cubeta de quartzo preenchida com solução eletrolítica, contendo um fio de platina (contra-eletrodo) e um fio de prata (pseudo-referência). A lâmina de ITO recoberta com o filme fino foi inserida na cubeta, os eletrodos foram conectados a um potenciostato PalmSens e as análises foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu UV 2550, pertencente ao GruTAm/DQ-UFMG. Cada amostra foi condicionada em diferentes potenciais crescentes, por 60 segundos, registrando-se os espectros de absorção na região UV-vis.

Para verificar a performance dos materiais frente à ciclagem electrocrômica, novos filmes foram preparados e os experimentos foram programados para aplicar saltos de potenciais, com o auxílio do potenciostato PalmSens, durante 10 s, iniciando pelo potencial de redução e passando ao potencial de oxidação, repetindo o ciclo. Nestes experimentos, foi utilizado um espectrofotômetro PerkinElmer modelo Lambda 35 (CTNANO/UFMG) programado para medir a transmitância em um comprimento de onda fixo (máximo de absorção da banda referente às transições π - π^*) durante todo o experimento.

2.7 Dispositivo electrocrômico: design e teste

2.7.1 Preparação do gel eletrolítico

A preparação do gel eletrolítico seguiu a metodologia descrita na literatura [192], onde 0,75 g do sal eletrolítico perclorato de lítio (LiClO₄) foram dissolvidos em um béquer contendo 14 mL de acetonitrila. Sob agitação vigorosa e temperatura de 70 °C, 1,75 g de poli(metilmacrilato) (PMMA) foram adicionados ao conteúdo do béquer. Após 6 h e a completa dissolução da base polimérica, 5,9 mL de carbonato de propileno (agente plastificante) foram adicionados à solução. Em seguida, o gel eletrolítico foi vertido em uma placa de petri e acondicionado em dessecador até a montagem do dispositivo.

2.7.2 Confeção e teste do dispositivo eletrocromico

A Figura 31 apresenta de forma esquemática a disposição dos componentes constituintes do protótipo de dispositivo eletrocromico em estilo sanduíche. Inicialmente, utilizou-se uma dispersão do material híbrido em clorofórmio ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) para montagem do filme sobre substrato de ITO (eletrodo de trabalho – $a = 3,5 \text{ cm}^2$) a partir da técnica de *casting*. Em seguida, o filme foi recoberto por uma camada do gel eletrolítico e este último, coberto por um segundo substrato de ITO (contra-eletródo). Para finalizar, utilizaram-se fios de cobre ligados aos eletrodos para formar os contatos elétricos. O protótipo foi armazenado em dessecador para posteriores testes de funcionamento.

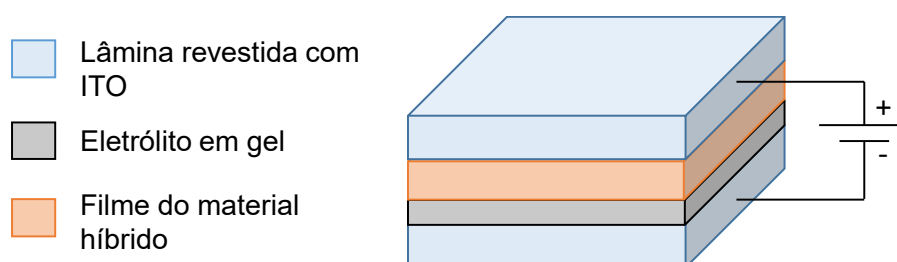


Figura 31 – Esquema de montagem do dispositivo eletrocromico tipo sanduíche

Na fase de testes do dispositivo, inicialmente, foi realizada uma análise visual, gravando-se um vídeo do dispositivo em operação. Para tanto, eletrodo de trabalho e contra-eletródo foram conectados ao potenciostato (PalmSens) para controlar a voltagem aplicada (iniciando em $-0,4 \text{ V}$ e passando a $1,4 \text{ V}$) e repetindo os ciclos, sendo que o filme permaneceu condicionado sob estas voltagens durante 5 s cada. Em seguida, a eficiência do dispositivo foi analisada através de experimento de ciclagem eletroquímica via cronoamperometria, aplicando-se os mesmos saltos de voltagem durante 10 s e registrando-se a corrente elétrica captada no potenciostato.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados das caracterizações espectrométricas dos produtos obtidos em cada etapa de preparação das aminas aromáticas derivadas do 9-metilcarbazol. Em seguida, são apresentados os resultados das caracterizações físico-químicas dos produtos obtidos em cada etapa de funcionalização dos MWCNT's e inserção das subunidades, bem como os resultados das caracterizações dos materiais híbridos finais, iniciando com a análise termogravimétrica e análise elementar, passando às diversas técnicas espectroscópicas, análise morfológica, caracterizações eletroquímica e elétrica e finalizando com os resultados das caracterizações espectroeletrônicas. Ao final do capítulo, são apresentados alguns resultados relativos aos testes do protótipo de dispositivo eletrocromico.

3.1 Caracterizações espectrométricas e elucidção dos produtos derivados do 9-metilcarbazol

As aminas carbazólicas e produtos intermediários foram analisados através de técnicas de caracterização espectrométricas (FTIR, RMN e ESI-MS) a fim de elucidção das estruturas, sendo que os espectros se encontram na seção Anexos.

3.1.1 9-metil-3-nitrocarbazol (*CbzNO₂*)

A análise dos espectros RMN de ¹H para o composto 9-metil-3-nitrocarbazol (*CbzNO₂*) (Figura 64-a em Anexos) está em acordo com a literatura [193] e corrobora a sua obtenção, conforme o planejado. Foram observados os sinais de deslocamento químico dos hidrogênios do grupo metila (H4 – singlete) mais blindados e os sinais dos hidrogênios aromáticos em ordem crescente de desblindagem: H7 e H8 (triplete), H6 (duplete), H2 (duplete), H9 (duplete), H1 (duplete) e H12 (singlete). O espectro RMN de carbono (¹³C) (Figura 64-b) também corrobora a obtenção do derivado mono-nitrocarbazol, apresentando os treze sinais de deslocamento químico dos carbonos esperados para um sistema carbazólico *N*-metil- e mono-nitrofuncionalizado, sendo doze sinais do sistema aromático (C1-C3, C5-C13), além do sinal do carbono do grupo *N*-metílico (C4) mais blindado. Em adição, o subespectro DEPT (Figura 64-c) demonstra a ausência dos sinais dos carbonos quaternários (C3, C5, C10, C11 e C13).

O espectro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Figura 63-a) apresentou bandas em 2983, 2929 e 2881 cm⁻¹ – atribuídas ao estiramento das ligações C-H alifáticas (-CH₃). As bandas em 1591 e 1470 são características do estiramento

das ligações C=C aromáticas. As bandas de forte intensidade em 1508 e 1313 cm^{-1} referem-se à deformação axial assimétrica e simétrica do grupo nitro, respectivamente. Por fim, as bandas na região de 818 – 713 cm^{-1} são atribuídas à deformação angular das ligações C-H aromáticas [193].

3.1.2 3-amino-9-metilcarbazol (CbzNH_2)

Após a metodologia empregada de redução do grupo nitro, as análises espectrométricas corroboram o sucesso na conversão do grupo nitro a amino. A partir do espectro de RMN de ^1H (Figura 65-a em Anexos) para o composto 3-amino-9-metilcarbazol (CbzNH_2), foi possível observar os sinais de deslocamento químico dos hidrogênios do grupo metila (H4 – singleto) mais blindados, hidrogênios do grupo amina (H13 – singleto) e os sinais dos hidrogênios aromáticos em ordem crescente de desblindagem: H12 (singleto), H1 (duplete), H2 (duplete), H7 e H8 (tripleto), H6 (duplete) e H9 (duplete). Adicionalmente, o espectro de RMN de ^{13}C (Figura 65-b) também apresentou os treze sinais de carbonos com diferentes valores de deslocamento químico esperados, conforme a alteração dos efeitos eletrônicos entre os grupos nitro e amino e assim, também se observaram os carbonos do sistema aromático (C1-C3, C5-C13), além do sinal do grupo metila mais blindado (C4). Estes sinais de deslocamento químico também são observados no subespectro DEPT (Figura 65-c) com exceção dos sinais de carbonos quaternários (C3, C5, C10, C11 e C13) [194].

O espectro na região do infravermelho (Figura 63) apresentou as bandas características esperadas [194]: 3396 cm^{-1} (deformação das ligações N-H associadas em aminas primárias); 2929 e 2821 cm^{-1} (deformação das ligações C-H alifáticas); 1602 e 1485 cm^{-1} (estiramento das ligações C=C aromáticas); 1583 cm^{-1} (deformação angular simétrica no plano do grupo $-\text{NH}_2$); 862-740 cm^{-1} (deformação angular das ligações C-H aromáticas). Como esperado, houve o desaparecimento das bandas em 1508 e 1313 cm^{-1} características, respectivamente, da deformação axial assimétrica e simétrica do grupo nitro.

O espectro de massas (ESI/MS – Figura 66 em Anexos) apresentou um pico base com razão massa/carga (m/z) experimental de 197,1064 para o aduto $[\text{CbzNH}_2\text{-H}]^+$, sendo o valor teórico esperado de 197,2557.

3.1.3 3,6-dinitrocarbazol ($Cbz(NO_2)_2$)

No caso do 3,6-dinitro-9-metilcarbazol não foi possível proceder as análises de RMN devido à dificuldade de solubilização deste composto em solventes deuterados comuns e de fácil acesso. Porém, foi possível prosseguir com a elucidação da estrutura através do espectro na região do infravermelho (Figura 63-c em Anexos), que apresentou as seguintes bandas: 2964 cm^{-1} (deformação das ligações C-H alifáticas), 1602, 1587 e 1481 cm^{-1} (estiramento das ligações C=C aromáticas), 1516 e 1346 cm^{-1} (bandas de forte intensidade características da deformação axial assimétrica e simétrica do grupo nitro, respectivamente), 1290 cm^{-1} (vibração das ligações C-N) e 848-750 cm^{-1} (deformação angular das ligações C-H aromáticas) [194].

3.1.4 3-amino-9-metil-6-nitrocarbazol ($Cbz(NH_2)(NO_2)$)

A obtenção do derivado monoamino-mononitro-carbazol foi confirmada pela análise do espectro de absorção na região do infravermelho (Figura 63-d em Anexos), sendo possível observar as seguintes bandas: 3097 cm^{-1} (deformação das ligações N-H associadas em amins primárias), 2946 e 2894 cm^{-1} (deformação das ligações C-H alifáticas), 1593 cm^{-1} (deformação angular simétrica no plano do grupo $-NH_2$), 1518 e 1344 cm^{-1} (bandas de forte intensidade atribuídas à deformação axial assimétrica e simétrica do grupo nitro, respectivamente), 1481 cm^{-1} (estiramento das ligações C=C aromáticas), 1290 e 1232 cm^{-1} (vibração das ligações C-N) e 850-748 cm^{-1} (deformação angular das ligações C-H aromáticas) [194]. Novamente, devido a dificuldades de solubilização em solventes deuterados usuais, não foi possível prosseguir as análises de RMN (1H e ^{13}C) para o composto 3-amino-9-metil-6-nitrocarbazol. Entretanto, o espectro de massas (Figura 67 em Anexos) apresentou um pico base de razão massa/carga (m/z) experimental em 242,2830 – atribuído ao aduto $[Cbz(NH_2)(NO_2)-H]^+$, sendo o valor esperado de 242,2539, corroborando a obtenção da estrutura proposta.

3.2 Caracterizações físico-químicas dos materiais híbridos

3.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Além de permitir conhecer o comportamento térmico dos materiais, esta técnica se torna ferramenta de suma importância na análise do índice de funcionalização dos nanotubos após cada etapa reacional para incorporação de novos grupos. As curvas de TGA e suas derivadas

(DTG) dos MWCNT's não funcionalizados e MWCNT's funcionalizados em cada etapa são apresentadas nas Figuras 32 e 33.

A partir de uma análise quantitativa das curvas TG, é possível determinar a porcentagem mássica de grupos funcionais inseridos após o processo de oxidação dos MWCNT's e o teor das unidades sequencialmente ligadas a estes grupos, ou seja, as aminas derivadas do 9-metilcarbazol e/ou 3-carbóxitiofeno. Esta porcentagem mássica é determinada através da análise da perda de massa na região do gráfico compreendida entre 120 °C a 400 °C, que é a faixa característica de decomposição dos grupos funcionais ligados aos MWCNT's [195-197]. Deste modo, foram determinadas as porcentagens mássicas dos grupos inseridos após cada etapa de reação, que se encontram apresentados na Tabela 4.

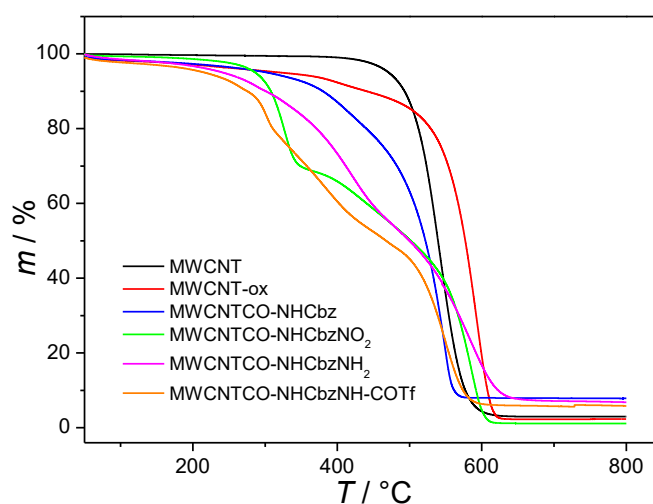


Figura 32 – Curvas TG para o MWCNT e MWCNT's funcionalizados

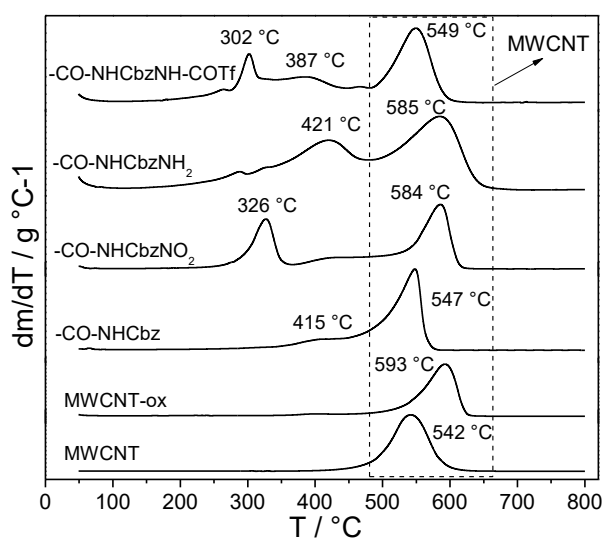


Figura 33 – Curvas DTG para o MWCNT, MWCNT-ox, MWCNTCO-NHCbz, MWCNTCO-NHCbzNO₂, MWCNTCO-NHCbzNH₂ e MWCNTCO-NHCbzNH-COTf

A partir da análise das curvas de TG e DTG para os MWCNT's não funcionalizados, observou-se uma região de perda de massa entre 380 e 640 °C, com máximo de degradação próximo a 542 °C – atribuída à degradação dos tubos. Para o nanotubo oxidado (MWCNT-ox), foi observada uma perda de massa com máximo próximo a 593 °C, sendo que a perda de massa na região entre 120-400 °C foi maior (~5% p/p) (Tabela 8) devido a decomposição dos grupos funcionais inseridos após a etapa de oxidação [198, 199]. Após a reação de amidação com o 3-amino-9-metilcarbazol (CbzNH₂), foram observadas duas regiões com máximo de degradação: uma próxima a 415 °C e outra próxima a 547 °C, atribuídas à decomposição da amina carbazólica inserida e decomposição dos tubos, respectivamente. Observando a mesma faixa de temperatura (120 - 400 °C), observa-se um aumento na perda de massa (~11%), o que era esperado, uma vez que se introduziu a amina. Para o nanotubo funcionalizado com o 3-amino-9-metil-6-nitrocarbazol (Cbz(NO₂)(NH₂)), foram observados intervalos de degradação com máximo em 326 °C (decomposição do monoamino-mononitrocarbazol) e 584 °C (decomposição dos nanotubos) com expressiva elevação da perda de massa observada na região de funcionalização dos tubos (~33%). Após a reação de redução *in situ* do grupo nitro terminal, observou-se uma redução da perda de massa nesta região de funcionalização dos CNT's (~18%), o que era esperado, uma vez que um grupo de maior massa molar (NO₂) foi substituído por outro de menor (NH₂). Por fim, após a segunda reação de amidação entre MWCNTCO-NHCbzNH₂ e ácido 3-tiofeno carboxílico, a curva DTG mostra o surgimento de uma terceira região de perda de massa com máximo próximo a 302 °C, possivelmente relacionado à decomposição do anel tiofeno externo. Além disso, a curva TG para este híbrido ternário apresentou um ligeiro aumento da perda de massa (~21%) após a introdução da unidade tiofênica.

Tabela 4 – Porcentagem mássica (% p/p) dos grupos funcionais ligados aos MWCNT's

Amostra	% p/p de grupos funcionais
MWCNT-ox	5
MWCNTCO-NHCbz	11
MWCNTCO-NHCbzNO ₂	33
MWCNTCO-NHCbzNH ₂	18
MWCNTCO-NHCbzNH-COTf	21

A primeira seção da Tabela 5 contempla os dados obtidos a partir da análise termogravimétrica: massa inicial da amostra (m_a), massa residual (m_r), massa de

funcionalização (m_{func}) – variação da massa no intervalo compreendido entre 120-400 °C, massa de carbono constituinte dos nanotubos (diferença entre a massa inicial, massa residual e massa de funcionalização) e a porcentagem de carbono constituinte nos nanotubos ($\%C_{\text{MWCNT}}$). Como pode ser observado, a medida em que as funcionalizações são promovidas, a porcentagem em massa de MWCNT diminui.

As curvas de TG e DTG para os poliofenos e híbridos são apresentadas nas Figuras 34 e 35, respectivamente. A curva TG do P3DDT apresentou três regiões com perda de massa, com máximos em 297 °C (decomposição da cadeia alquílica lateral), 442 °C e 515 °C (decomposição da cadeia principal com uma contribuição de cadeias menores) [200, 201]. Por outro lado, a curva TG para o HIB-1 apresentou o surgimento de uma terceira região de perda de massa, com máximo em 582 °C – relacionada à degradação térmica do MWCNT. A análise quantitativa da curva TG do HIB-1 revela uma porcentagem de 45% em massa de MWCNT's presentes no híbrido. A curva TG para o HIB-3 também apresentou duas regiões de perda de massa referentes a degradação das cadeias poliméricas (342 °C e 493 °C), além da região de perda de massa com máximo em 605 °C, referente a decomposição dos MWCNT's. Além disso, observa-se uma maior estabilidade térmica para este híbrido quando comparado aos MWCNT's não funcionalizados, o que pode ser explicado por uma possível proteção que as cadeias poliméricas infligem sobre os tubos, uma vez que elas se decompõem primeiramente [168]. Adicionalmente, a análise quantitativa da curva TG do HIB-3 aponta uma porcentagem mássica próxima de 46% de nanotubos presentes no híbrido.

A curva TG para o P3HT apresentou duas regiões de perda de massa com máximos em 335 °C e 479 °C, características da decomposição térmica das cadeias alquil e principal do polímero [168]. Estas mesmas zonas de degradação se tornaram evidentes na curva TG do híbrido HIB-4 (340 °C e 465 °C), além de uma terceira região de perda de massa com máximo em 595 °C – referente à degradação do MWCNT. Este híbrido também apresentou uma maior estabilidade térmica que os MWCNT's não funcionalizados. Uma análise mais detalhada da curva TG do HIB-4 demonstra que, após a finalização do experimento, foi encontrado um resíduo de aproximadamente 7% em massa. Tal resíduo pode estar atribuído à presença de estanho proveniente da etapa de redução *in situ* do grupo nitro (Figura 27) o qual não foi completamente removido durante a etapa de purificação. Ademais, o espectro XPS para este material (Figura 41-e) comprova a presença de um pico atribuído à fotoemissão de Sn 3d. Diante disto, este material apresentou uma quantidade em massa de MWCNT

significativamente menor em relação à quantidade de polímero – aproximadamente 8%.

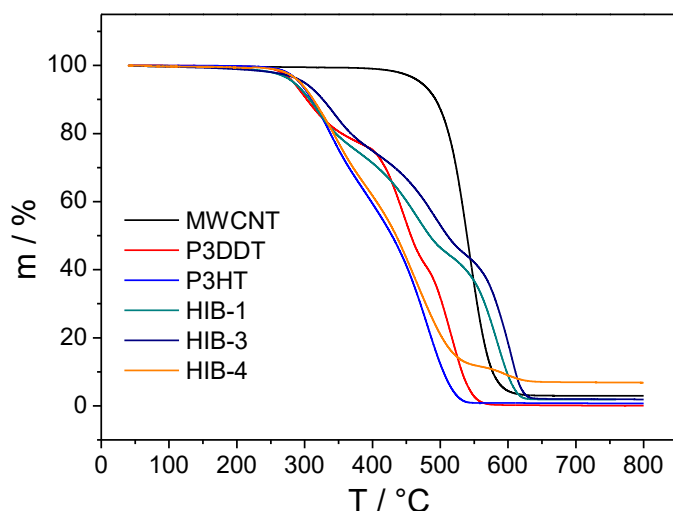


Figura 34 – Curvas TG para MWCNT, homopolímeros P3DDT e P3HT e os híbridos: HIB-1, HIB-3 e HIB-4

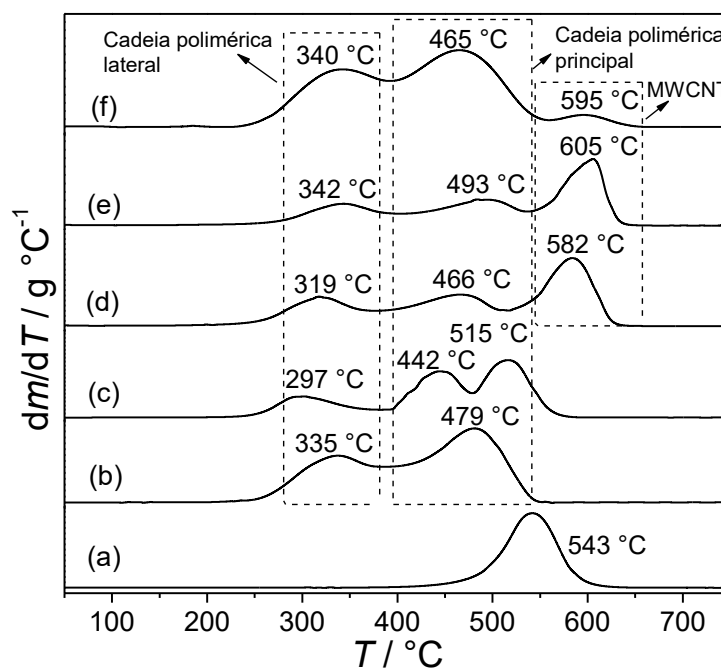


Figura 35 – Curvas DTG: MWCNT (a), P3HT (b), P3DDT (c), HIB-1 (d), HIB-3 (e) e HIB-4 (f)

3.2.2 Análise elementar – CHN

A técnica de análise elementar CHN foi realizada para avaliar a constituição dos nanotubos após as etapas de funcionalização. Esses resultados corroboram com os obtidos através da análise termogravimétrica para avaliar a porcentagem em massa dos grupos funcionais ligados aos nanotubos. Na segunda parte da Tabela 5, são apresentados os dados provenientes da análise elementar CHN: porcentagem de carbono total, porcentagem de

hidrogênio, porcentagem de nitrogênio e a porcentagem de carbono presente nas unidades de funcionalização (diferença entre o carbono total e o carbono constituinte dos MWCNT's).

Inicialmente, observa-se uma congruência entre as porcentagens de carbono obtidas em ambas análises para a amostra de MWCNT's não funcionalizados. Além disso, a análise da amostra de MWCNT mostrou uma pequena porcentagem de nitrogênio, o que pode estar relacionado a algum reagente utilizado durante o processo de fabricação do material. Para os MWCNT-ox, também foram observados valores próximos de porcentagem de carbono e, ademais, os resultados da análise elementar apontam uma maior porcentagem de hidrogênio e nitrogênio – provenientes do processo de oxidação dos nanotubos. Em decorrência do processo de amidação entre MWCNT-ox e 3-amino-9-metilcarbazol, observa-se um aumento no teor de hidrogênio (2x) e nitrogênio (~8x) encontrados pela análise elementar, comparando-se ao MWCNT-ox. Adicionalmente, a relação entre a análise termogravimétrica e análise elementar sugere que 13,1% p/p de carbono provém da funcionalização pós amidação, o que equivale a uma concentração de 98,3 mol g⁻¹ de amino-carbazol (-NHCbz) presente na amostra.

Esta mesma análise foi realizada para as outras amostras, sendo que após o primeiro procedimento de amidação entre MWCNT-ox e 3-amino-9-metil-6-nitrocarbazol, observa-se um aumento nas porcentagens de hidrogênio (~3x) e nitrogênio (~26x) da amostra, quando comparado ao MWCNT-ox. Além disso, a relação entre análise termogravimétrica e análise elementar aponta 12,5% de carbono proveniente da unidade carbazólica funcionalizada, levando a uma concentração de 28,9 mol g⁻¹ desta unidade presente na amostra. Após a redução do grupo nitro terminal da unidade carbazólica, a análise elementar evidenciou um leve aumento na porcentagem de hidrogênio do material, o que era esperado. Na sequência, identificou-se 7,45% de carbono proveniente da monoamida-monoamino-carbazol ligada covalentemente ao MWCNT, o que leva a uma concentração de funcionalização de 15,5 mol g⁻¹ desta unidade presente na amostra. De fato, intui-se que a concentração do grupo funcional fosse menor, uma vez que um grupo de maior massa molar (-NO₂) foi substituído por outro de menor valor (-NH₂). Por fim, após a segunda reação de amidação entre MWCNTCO-NHCbzNH₂ e 3-carbóxitiofeno, a análise elementar mostra um aumento na porcentagem total de carbono na amostra, de acordo com o esperado. O teor de carbono proveniente da funcionalização foi de 6,10%, levando a uma concentração de 17,0 mol g⁻¹ do grupo de funcionalização (-NHCbzNH-COTf) presente na amostra.

Tabela 5 – Dados de massa de amostra, resíduo e funcionalização e porcentagem de carbono – obtidos via análise termogravimétrica; dados de porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio obtidos via análise elementar CHN

Amostra	Análise termogravimétrica					Análise elementar			
	m_a / mg	m_c / mg	%C _{MWCNT}	m_{func} / mg	m_r / mg	%C _{total}	%C _{func}	%H	%N
MWCNT	6,099	5,921	97,08	-	0,178	96,40 ± 0,36	-	0,25±0,09	0,13±0,14
MWCNT-ox	6,639	5,988	90,19	0,503	0,148	88,45 ± 0,18	0	0,33 ±0,01	0,24 ±0,01
MWCNTCO-NHCbz	1,666	1,352	81,15	0,183	0,131	94,28 ± 0,33	13,1	0,66 ± 0,03	2,03 ± 0,07
MWCNTCO-NHCbzNO ₂	6,607	4,233	64,07	2,305	0,069	76,57 ± 0,90	12,5	0,91 ±0,04	6,33 ±0,37
MWCNTCO-NHCbzNH ₂	6,499	3,917	60,27	1,602	0,980	67,72 ± 0,68	7,45	0,96 ±0,07	4,35 ±0,08
MWCNTCO-NHCbzNH-Tf	5,324	3,897	73,19	0,922	0,505	79,29 ± 0,19	6,1	0,65 ±0,04	1,60 ±0,01

m_a = massa da amostra; m_c = massa de carbono proveniente dos MWCNT's; m_{func} = massa dos grupos funcionais inseridos; m_r = massa do resíduo

3.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) para as amostras de nanotubos funcionalizados são apresentados na Figura 36 abaixo. As atribuições das principais bandas observadas nestes espectros são apresentadas na Tabela 6.

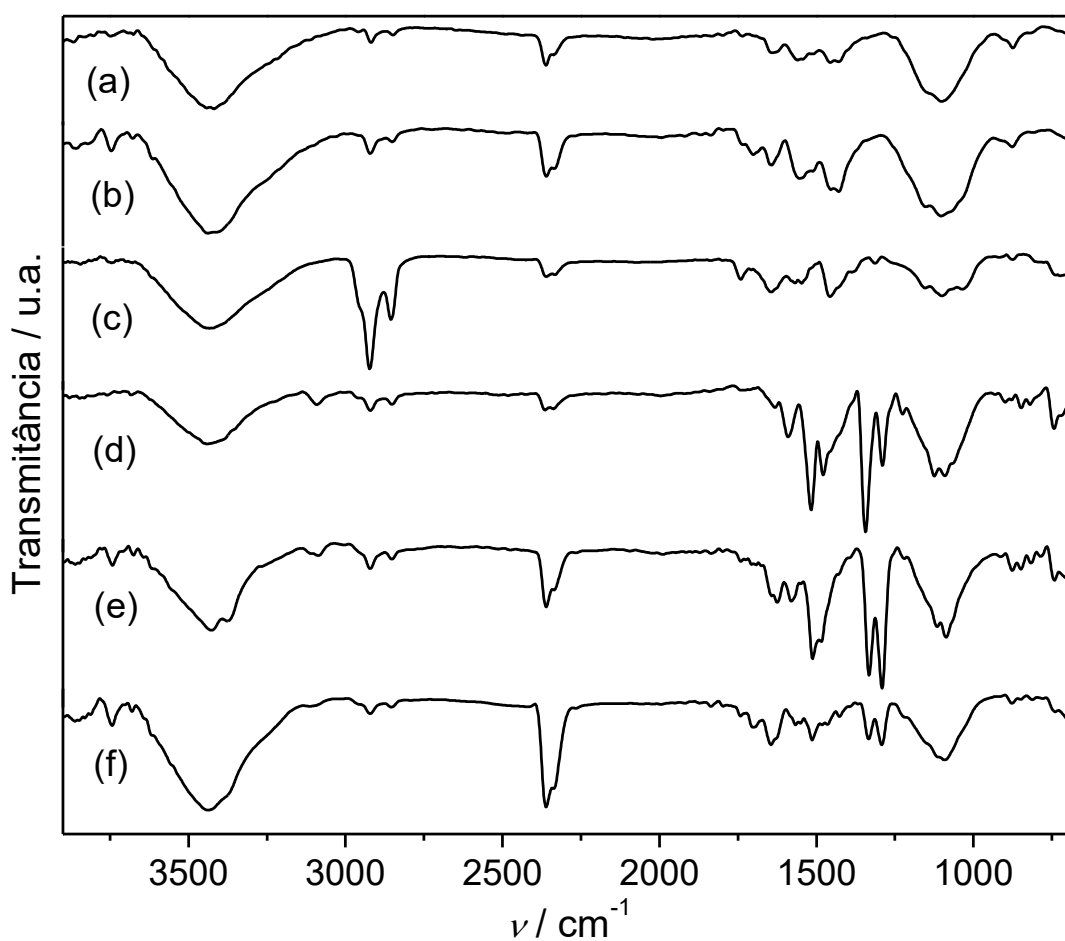


Figura 36 – Espectros de absorção na região do infravermelho para MWCNT (a), MWCNT-ox (b), MWCNTCO-NHCbz (c), MWCNTCO-NHCbzNO₂ (d), MWCNTCO-NHCbzNH₂ (e) e MWCNTCO-NHCbzNH-COTf (f); amostragem: pastilhas de KBr

Tabela 6 – Atribuições das bandas dos espectros FTIR para os MWCNT's e MWCNT's funcionalizados

Número de onda / cm ⁻¹						Atribuições [194]
MWCNT-						
Puro	Ox	NHCbz	NHCbzNO ₂	NHCbzNH ₂	NHCbzNHCOTf	
3429	3437	3432	3440	3431	3437	$\nu_{\text{O-H}}$ associado
				3377		$\nu_{\text{N-H}}$ amina
		-	3091	3087	3095	$\nu_{\text{N-H}}$ amida
2925, 2850	2924, 2851	2954, 2924	2922, 2852	2923, 2850	2922, 2854	$\nu_{\text{C-H}}$ alifático
	1700					$\nu_{\text{C=O}}$ (-COOH)
		1643	1632	1626	1703, 1645	$\nu_{\text{C=O}}$ amida
1560, 1457	1549, 1456	1564, 1457	1591, 1479	1581	1566, 1466	$\nu_{\text{C=C}}$ aromático
			1516, 1344			δ_{assim} (NO ₂) / δ_{sim} (NO ₂)
		1390		1332	1333	δ_{metila}
		1155, 1031	1290	1290	1292	$\delta_{\text{N-H}}$
	1101	1155, 1031	1124, 1091	1115, 1088	1120, 1091	$\nu_{\text{C-O}}$ / $\nu_{\text{C-N}}$
					915	$\delta_{\text{C-S}}$
		870	848	875	877	$\delta_{\text{fora do plano}}$ (C-H) aromático

ν = estiramento; δ = deformação

O espectro FTIR para a amostra de MWCNT mostra uma banda em 3429 cm⁻¹ referente ao estiramento de ligações O-H associadas (possivelmente devido a umidade da amostra), bandas em 2925 e 2850 cm⁻¹ referentes ao estiramento de ligações C-H e as bandas em 1560 e 1457 cm⁻¹ – atribuídas ao estiramento de ligações C=C aromáticas. Após a etapa de oxidação dos MWCNT's, tem-se o surgimento de bandas em 1700 e 1101 cm⁻¹, atribuídas ao estiramento de ligações C=O de ácido carboxílico e estiramento de ligações C-O.

Após a reação de amidação do MWCNT-ox com o amino-carbazol, foi possível observar o aparecimento da banda em 1643 cm⁻¹ referente ao estiramento das ligações C=O do grupo

amida. As bandas em 1155 e 1031 cm^{-1} são características do estiramento das ligações C-N.

Para o MWCNTCO-NHCbzNO₂ foi observada uma banda em 3091 cm^{-1} – característica do estiramento da ligação N-H do grupo amida, além das bandas em 1516 e 1344 cm^{-1} , atribuídas às deformações axiais assimétrica e simétrica, respectivamente, do grupo nitro. Também foi observada a banda em 1290 cm^{-1} atribuída à deformação angular da ligação N-H.

Após a reação de redução do grupo nitro em MWCNTCO-NHCbzNO₂, observou-se uma banda de forte intensidade na região de 3377 cm^{-1} associada às vibrações de deformação axial da ligação N-H do grupo amino.

Por fim, após a reação de amidação entre MWCNTCO-NHCbzNH₂ e o ácido 3-tiofeno carboxílico, foi observada a banda em 915 cm^{-1} , característica da vibração da ligação =C-S no anel tiofênico.

A Figura 37 abaixo apresenta os espectros FTIR para os homopolímeros e híbridos MWCNT-g-PT. A descrição das principais bandas observadas e devidas atribuições são apresentadas na Tabela 7.

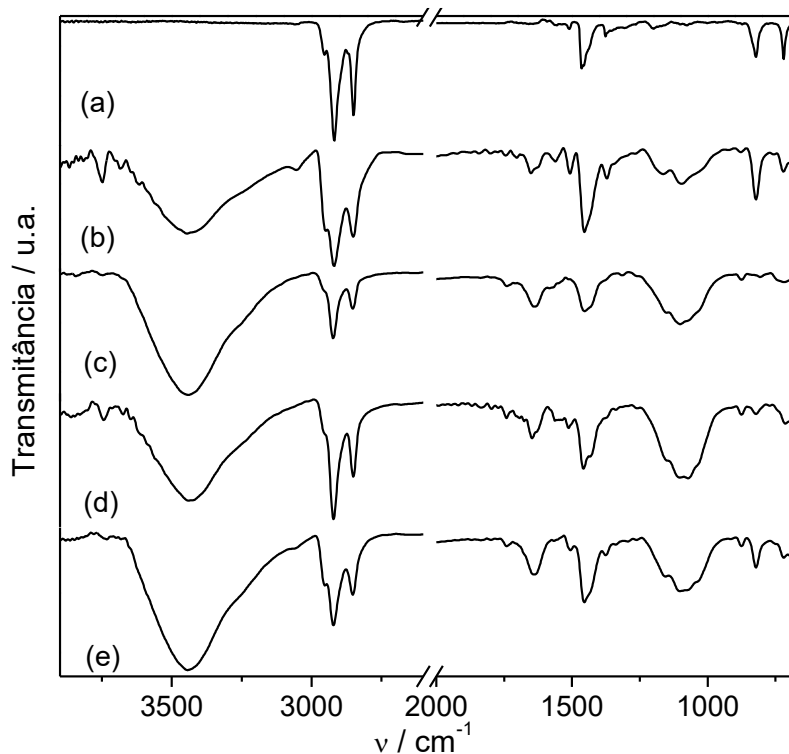


Figura 37 – Espectros FTIR para P3DDT (a), P3HT (b), HIB-1 (c), HIB-3 (d) e HIB-4 (e); amostragem: pastilhas de KBr

Tabela 7 – Atribuições das bandas do espectro FTIR para os politiofenos (P3DDT e P3HT) e materiais híbridos

Número de onda / cm^{-1}					Atribuição
P3DDT	P3HT	HIB-1	HIB-3	HIB-4	
-	3440	3440	3440	3442	ν (O-H) associado
-	-	3055	3059	3058	ν (N-H) amida
2955, 2918, 2850	2948, 2920, 2850	2956, 2922, 2852	2954, 2922, 2850	2952, 2922, 2852	ν (C-H) alifático
		1741, 1639	1741, 1647	1741, 1637	ν (C=O) amida
1510, 1456	1560, 1508, 1454	1583, 1454	1512, 1458	1506, 1454	ν (C=C) aromático
1377	1371	1315	-	1375	δ (-CH ₃)
-	-	1256	1259	1260	δ (N-H)
1199	1165	1151; 1101, 1070	1149; 1103, 1072	1155; 1103, 1074	ν (=C-S) / ν (C-N)
821	822	806	821	821	$\delta_{\text{fora do plano}}$ (C-H) aromático
719	721	719	714	719	δ_{rocking} (-CH ₂)

ν = estiramento; δ = deformação

A amostra de homopolímero P3DDT apresentou as bandas esperadas de acordo com a estrutura [202-204]: 2955, 2918 e 2850 cm^{-1} (estiramento das ligações C-H da cadeia alifática); 1510 e 1456 cm^{-1} (estiramento das ligações C=C aromáticas); 1377 cm^{-1} (deformação do grupo metila); 1199 cm^{-1} (balanço da ligação =C-S do anel tiofênico); 821 cm^{-1} (deformação fora do plano da ligação C-H aromática); 719 cm^{-1} (deformação angular dos grupos metileno – *rocking*). Analogamente, o P3HT apresentou as mesmas bandas em regiões próximas do espectro.

Em comparação ao P3DDT, o material híbrido HIB-1 apresentou as seguintes bandas adicionais: 3440 cm^{-1} (ligação O-H associado); 3055 cm^{-1} (estiramento da ligação N-H do grupo amida); 1741 e 1639 cm^{-1} (estiramento da ligação C=O); 1256 cm^{-1} (deformação da ligação N-

H); 1101 e 1070 cm^{-1} (estiramento da ligação C-N). Analogamente, os híbridos HIB-3 e HIB-4 apresentaram as mesmas bandas em regiões próximas do espectro.

3.2.4 Espectroscopia Raman

A Figura 38 abaixo apresenta o espectro Raman obtido para os nanotubos não-funcionalizados, seguido dos espectros de cada etapa de funcionalização.

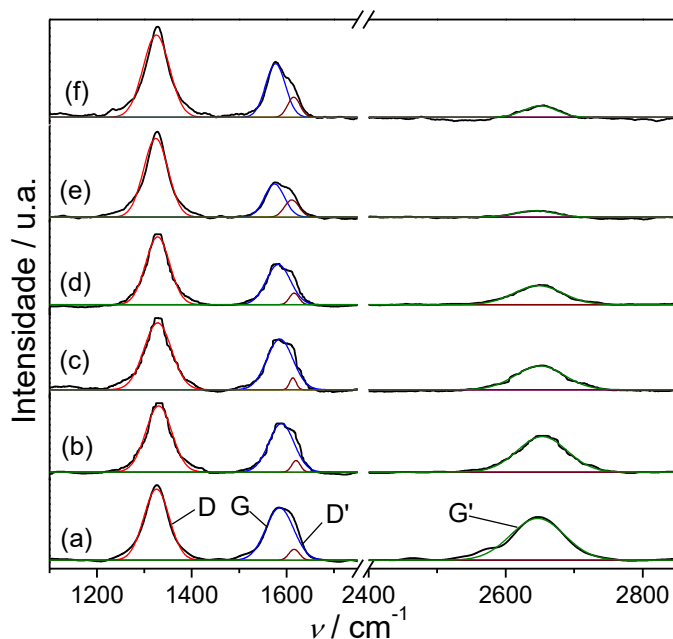


Figura 38 – Espectros Raman para o MWCNT (a), MWCNT-ox (b), MWCNTCO-NHCbz (c), MWCNTCO-NHCbzNO₂ (d), MWCNTCO-NHCbzNH₂ (e) e MWCNTCO-NHCbzNH-COTf (f)

Os espectros Raman para nanotubos de carbono fornecem as bandas D, D', G e G' [196, 205], sendo que as bandas D e D', usualmente observadas na região entre 1300 a 1600 cm^{-1} , são atribuídas ao estiramento da ligação C-C, o que indica um grau de desordem ou presença de pontos defeituosos nas paredes do tubo. A banda G é atribuída aos modos tangenciais de vibração das ligações C=C, sendo identificadas na região de 1500 a 1600 cm^{-1} . Enquanto a banda G' (representação de segunda ordem da banda D) se relaciona ao grau de cristalinidade dos nanotubos. O quociente entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) fornece informações acerca do grau de desordem do material – intimamente ligado às modificações químicas provenientes da adição dos grupos funcionais. Deste modo, a inserção de grupos funcionais promove a quebra de ligações sp^2 nos MWCNT's e, conseqüentemente, a intensidade da banda G diminui, aumentando o grau de desordem (I_D/I_G). De um modo geral, os valores deste quociente calculados foram maiores em relação ao MWCNT puro, com destaque para a amostra

de MWCNTCO-NHCbzNH₂, cujo valor superior pode estar relacionado ao fato da etapa de redução do grupo nitro com SnCl₂ ter diminuído o pH do meio levando, conseqüentemente, a uma quebra de ligações C=C nos tubos. A Tabela 8 abaixo apresenta os dados de atribuição das bandas e o valor deste quociente para o MWCNT e MWCNT-funcionalizado em cada etapa.

Tabela 8 – Atribuições das bandas do espectro Raman para o MWCNT e MWCNT's funcionalizados

	Número de onda / cm ⁻¹				<i>I_D/I_G</i>
	D	G	D'	G'	
MWCNT	1326	1586	1616	2647	1,34
MWCNT-ox	1331	1589	1620	2653	1,37
MWCNTCO-NHCbz	1328	1586	1614	2650	1,30
MWCNTCO-NHCbzNO ₂	1329	1583	1616	2648	1,66
MWCNTCO-NHCbzNH ₂	1331	1586	1611	2658	2,30
MWCNTCO-NHCbzNH-COTf	1328	1579	1616	2651	1,50

A Figura 39 apresenta os espectros Raman para o P3DDT, o P3HT e as estruturas híbridas. A Tabela 9 apresenta as atribuições das bandas observadas nestes espectros.

Foram observadas as bandas características para o P3DDT e P3HT na região entre 600 e 1600 cm⁻¹ [206, 207], sendo as mais características: deformação da ligação C-S-C do anel tiofênico (~730 cm⁻¹); estiramento da ligação C-S (~1000 cm⁻¹); estiramento da ligação C-C dentro do anel tiofênico (~1380 cm⁻¹); e estiramento da ligação C=C aromática; (~1450 cm⁻¹). Em contrapartida, para os materiais híbridos, além das bandas características dos politiofenos, foram observadas as contribuições das bandas D, D' e G atribuídas ao MWCNT. No caso do HIB-4, as bandas relativas ao MWCNT não foram detectadas, o que pode ser explicado pela menor proporção mássica de MWCNT's presentes no híbrido (~8%) e também ao fato do polímero se formar recobrando os MWCNT's.

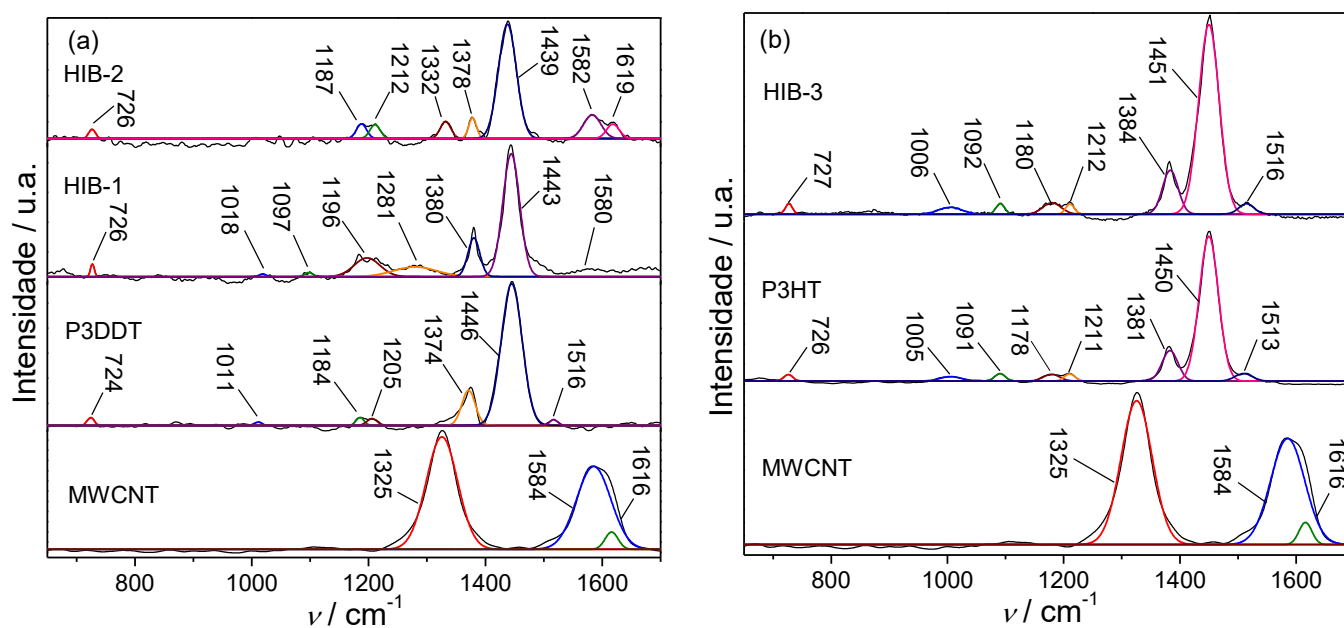


Figura 39 – Espectros Raman das amostras de MWCNT, P3DDT, HIB-1 e HIB-3 (a); MWCNT, P3HT e HIB-4 (b)

Tabela 9 – Atribuições das principais bandas do espectro Raman para o MWCNT, politiofenos (P3DDT e P3HT) e híbridos

Número de onda / cm^{-1}						Atribuições
MWCNT	P3DDT	P3HT	HIB-1	HIB-3	HIB-4	
1616	-	-	1618	1619	-	Banda D'
1584	-	-	1580	1582	-	Banda G
-	1516, 1446	1513, 1450	1443	1439	1516, 1451	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ aromático
-	1374	1381	1380	1378	1384	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$ dentro do anel
1325	-	-	1281	1332	-	Banda D
-	1184, 1205	1178, 1211	1196, 1212	1187, 1212	1180, 1212	torção (C-H), $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ fora do anel
-	1095	1091	1097	1088	1092	$\delta_{\text{assim}} (-\text{CH}_2)$
-	1011	1005	1018	1019	1006	$\nu_{\text{C}-\text{S}}$
-	724	726	726	726	727	$\delta_{\text{C}-\text{S}-\text{C}}$

ν = estiramento; δ = deformação

3.2.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X – XPS

A Figura 40 apresenta os espectros estendidos de XPS para as amostras obtidas em cada etapa de funcionalização dos MWCNT's e a Tabela 10 apresenta os valores de porcentagem atômica para os elementos presentes nas amostras.

Em todas as amostras foi possível observar o pico de fotoemissão de C 1s próximo a ~285 eV. Após o processo de funcionalização ácida dos nanotubos (MWCNT-ox), pôde-se observar o pico próximo a ~532 eV – atribuído a fotoemissão de O 1s, assim como o aumento da porcentagem atômica de oxigênio. De forma inesperada, a amostra de MWCNT-ox (Figura 40-a) também apresentou um pico em ~487,0 eV – atribuído à fotoemissão de Sn 3d – que provavelmente venha de alguma impureza da amostra. Para as amostras obtidas via amidação assistida em micro-ondas: MWCNTCO-NHCbz (Figura 40-b) e MWCNTCO-NHCbzNO₂ (Figura 40-c), observou-se o surgimento de pico de fotoemissão a ~400 eV – característico de N 1s de grupo amida, como esperado. O espectro XPS para a amostra MWCNTCO-NHCbzNH₂ (Figura 40-d) apresentou um pico em 487,0 eV que pode ser atribuído à fotoemissão de Sn 3d proveniente do cloreto de estanho (II) em excesso utilizado na etapa anterior de redução do grupo nitro e que não foi completamente removido durante o processo de purificação da amostra. Por fim, após a segunda amidação entre MWCNTCO-NHCbzNH₂ e ácido 3-tiofeno carboxílico (Figura 40-e), tem-se o surgimento de um pico em ~165,0 eV – atribuído à fotoemissão de S 2p. Novamente, observa-se a presença de um pico em ~487,0 eV relativo à fotoemissão de Sn 3d o qual não foi totalmente removido durante a purificação da amostra.

Para o MWCNT-ox, o espectro C 1s de alta resolução ajustado (Figura 68) apresentou picos de ligação C=C (sp^2) em 284,5 eV, ligação C-C (sp^3) em 285,2 eV, ligação C-O em 286,1 eV, ligações carbonílicas em 287,4 eV, ligação –COOH em 289 eV. Ademais, foi observado um pico satélite próximo a 290,2 eV – possivelmente associado às transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ [208]. Nitidamente, observou-se um aumento na porcentagem atômica referente às ligações C-O (Tabela 19 em Anexos) – como era esperado devido ao processo de oxidação dos MWCNT's.

Após os processos de amidação entre MWCNT-ox e as aminas carbazólicas preparadas (3-amino-9-metilcarbazol e 3-amino-9-metil-6-nitrocarbazol), os espectros C 1s de alta resolução ajustados (Figura 69 em Anexos) evidenciaram a presença de picos em 287,7 eV referentes à ligação amídica (-N-C=O) [209, 210], corroborando a formação de tal ligação. Adicionalmente, o espectro de alta resolução ajustado para N 1s (Figura 69) para a amostra MWCNTCO-NHCbz apresentou um pico próximo a 400,4 eV relativo a ligação amídica e outro

pico em 399,7 eV atribuído à ligação N-H. Em adição, para a amostra de MWCNTCO-NHCbzNO₂, o espectro de alta resolução ajustado para N 1s apresentou um pico próximo a 405,9 eV atribuído à presença do grupo nitro. Para a amostra de MWCNTCO-NHCbzNH₂, a porcentagem atômica das ligações referentes ao grupo nitro diminuiu (Tabela 21 em Anexos), corroborando o sucesso da metodologia de redução *in situ* do grupo nitro terminal à amina primária.

Na última etapa de funcionalizações, na qual procedeu-se a segunda amidacção assistida por micro-ondas entre MWCNTCO-NHCbzNH₂ e ácido 3-tiofeno carboxílico, o espectro C 1s de alta resolução ajustado (Figura 69) para o produto obtido apresentou pico de fotoemissão em 285,5 eV – característico de ligações C-S [211]. Além disso, a porcentagem atômica de ligações amídicas (-N-C=O) aumentou em relação ao composto monoamida-monoamina (Tabela 20), evidenciando que a ligação planejada de fato ocorreu. O espectro de S 2p ajustado (Figura 69) para o precursor ternário (MWCNTCO-NHCbzNH-COTf, HIB-2) apresentou pico de fotoemissão em 164,9 eV, atribuído às ligações C-S.

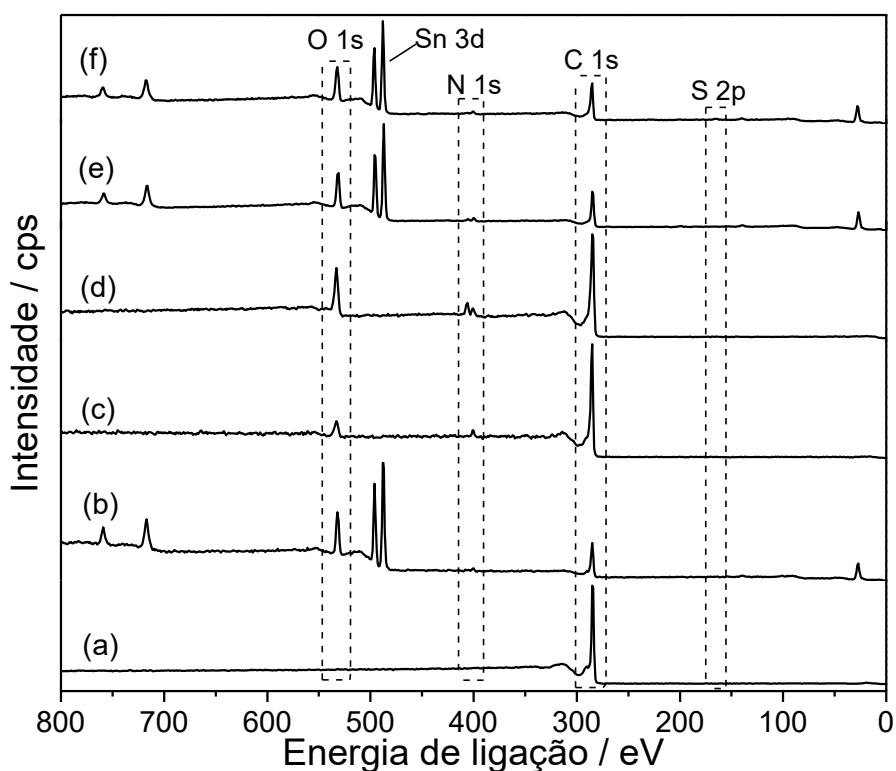


Figura 40 – Espectros de XPS estendidos para MWCNT (a), MWCNT-ox (b), MWCNTCO-NHCbz (c), MWCNTCO-NHCbzNO₂ (d), MWCNTCO-NHCbzNH₂ (e) e MWCNTCO-NHCbzNH-COTf (f)

Tabela 10 – Porcentagem atômica dos elementos presentes nas amostras de MWCNT, MWCNT-ox, MWCNTCO-NHCbz, MWCNTCO-NHCbzNO₂, MWCNTCO-NHCbzNH₂ e MWCNTCO-NHCbzNH-COTf

Amostra	Porcentagem atômica / %			
	C 1s	O 1s	N 1s	S 2p
MWCNT	98,77	1,23		
MWCNT-Ox	58,61	29,16		
MWCNTCO-NHCbz	88,38	8,07	3,54	
MWCNTCO-NHCbzNO ₂	78,63	14,32	7,04	
MWCNTCO-NHCbzNH ₂	59,44	23,97	5,51	
MWCNTCO-NHCbzNH-COTf	58,37	25,88	4,97	0,6

Os espectros de XPS estendidos para homopolímeros e materiais híbridos estão apresentados na Figura 41 e os valores de porcentagem atômica dos elementos presentes são apresentados na Tabela 11. Para o homopolímero P3DDT foram observados picos de fotoemissão de C 1s em 284,9 eV, S 2s em 220,0 eV e S 2p em 164,3 eV [212]. De maneira similar, estes mesmos picos foram observados para o P3HT em 284,6 eV, 220,0 eV e 163,9 eV, respectivamente [213]. Além disso, os espectros mostram a presença de picos de fotoemissão de O 1s próximos a 532 eV para ambos homopolímeros e um pico de fotoemissão de Si 2p em ~102 eV para a amostra de P3DDT. Portanto, supõem-se que esta presença de picos de O 1s nestas amostras pode estar associada à presença de Fe₂O₃ no catalisador ou impurezas de SiO₂, o que explica o alto valor de porcentagem atômica de O 1s (Tabela 11) encontrado para a amostra de P3DDT. Para os materiais híbridos, além de tais picos citados anteriormente, foram observados picos de fotoemissão de N 1s em ~400 eV, evidenciando que, mesmo com baixas intensidades limitadas ao estado da arte da técnica (análise superficial), os híbridos apresentaram sinais referentes ao respectivo precursor MWCNT-amido-carbazol. Os espectros de alta resolução de C 1s e S 2p são apresentados nas Figura 70 e 71, respectivamente (seção Anexos).

A continuação, outro detalhe que corrobora o sucesso da técnica de recobrimento (*grafting*) do polímero conjugado sobre as paredes do tubo é o fato da porcentagem atômica de ligações C-S provenientes do espectro de C 1s ajustado ter aumentado (vide Tabela 23 em Anexos).

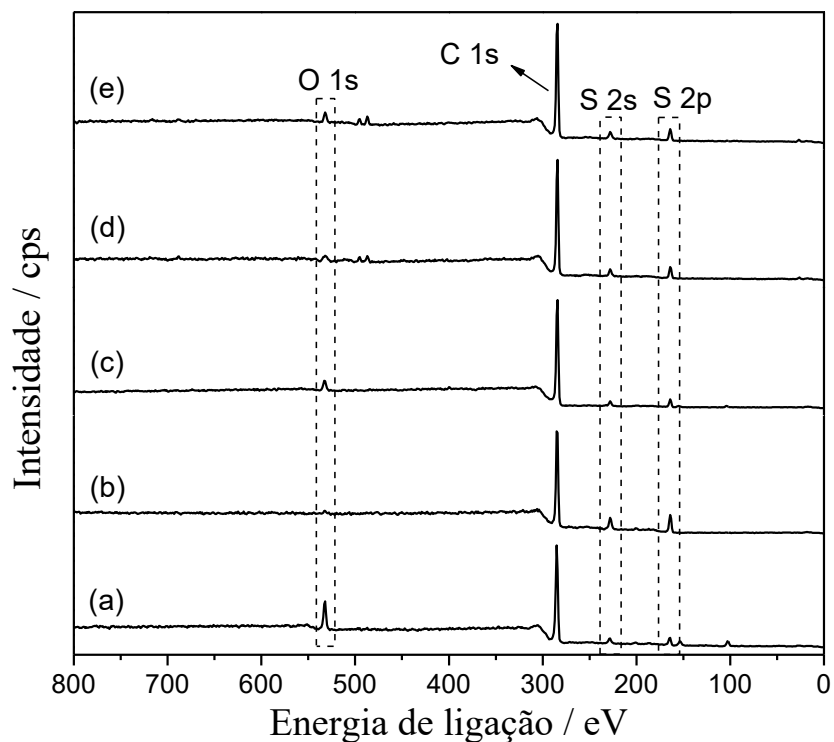


Figura 41 – Espectros XPS estendidos para P3DDT (a), P3HT (b), MWCNTCO-NHCbz / P3DDT (c), MWCNTCO-NHCbzNH-COTf-g-P3DDT (d) e MWCNTCO-NHCbzNH-COTf-g-P3HT (e)

Tabela 11 – Porcentagem atômica dos elementos presentes nas amostras de P3DDT, P3HT, HIB-1, HIB-3 e HIB-4

Amostra	Porcentagem atômica / %			
	C 1s	O 1s	N 1s	S 2p
P3DDT	78,0	10,1		4,14
P3HT	87,3	1,92		9,61
HIB-1	87,4	4,83	2,28	3,65
HIB-3	88,8	3,85	0,970	5,90
HIB-4	88,6	4,07	1,17	5,66

3.2.6 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear – RMN de ¹H

Nas Figuras 42 e 43 são apresentados os espectros RMN de próton (¹H) para os homopolímeros (P3DDT e P3HT) e os espectros obtidos para os materiais híbridos estão

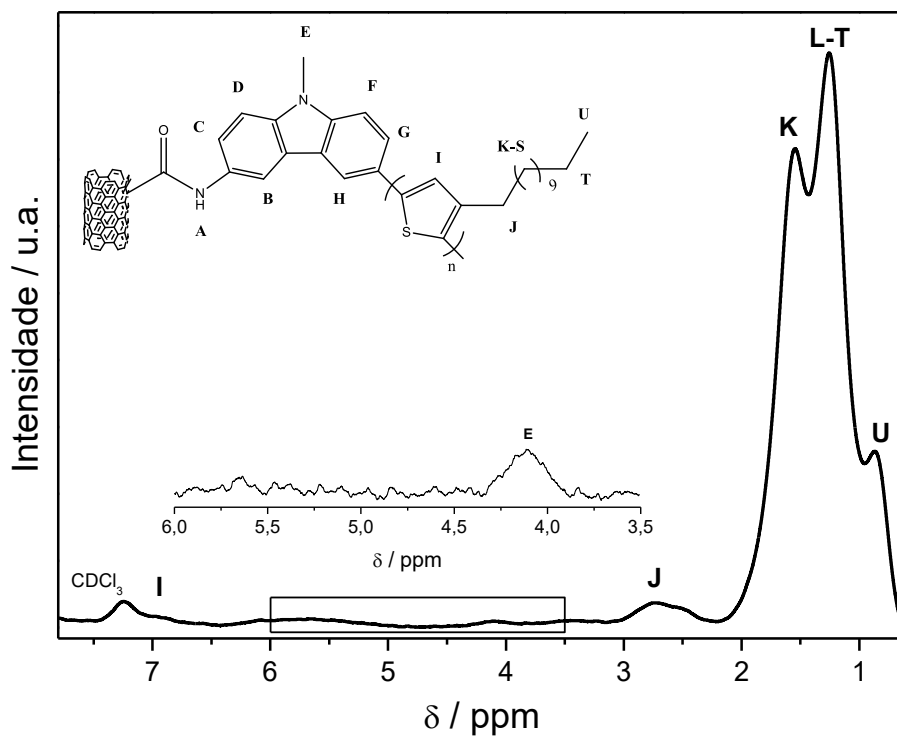


Figura 44 – Espectro de RMN de ¹H para o HIB-1; solvente CDCl₃; padrão interno TMS

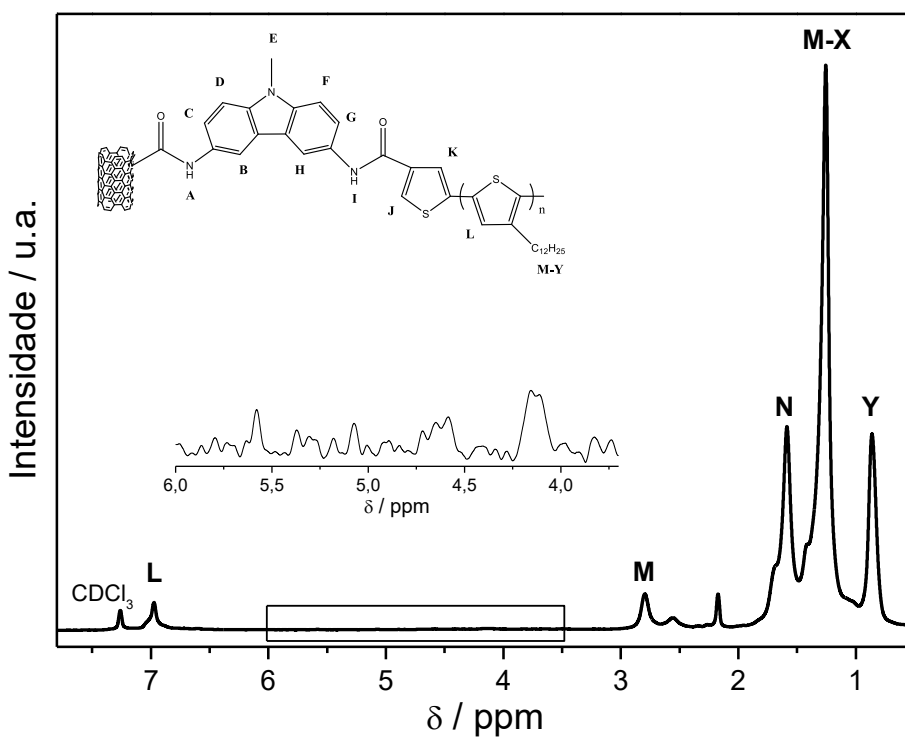


Figura 45 – Espectro de RMN de ¹H para o HIB-3; solvente CDCl₃; padrão interno TMS

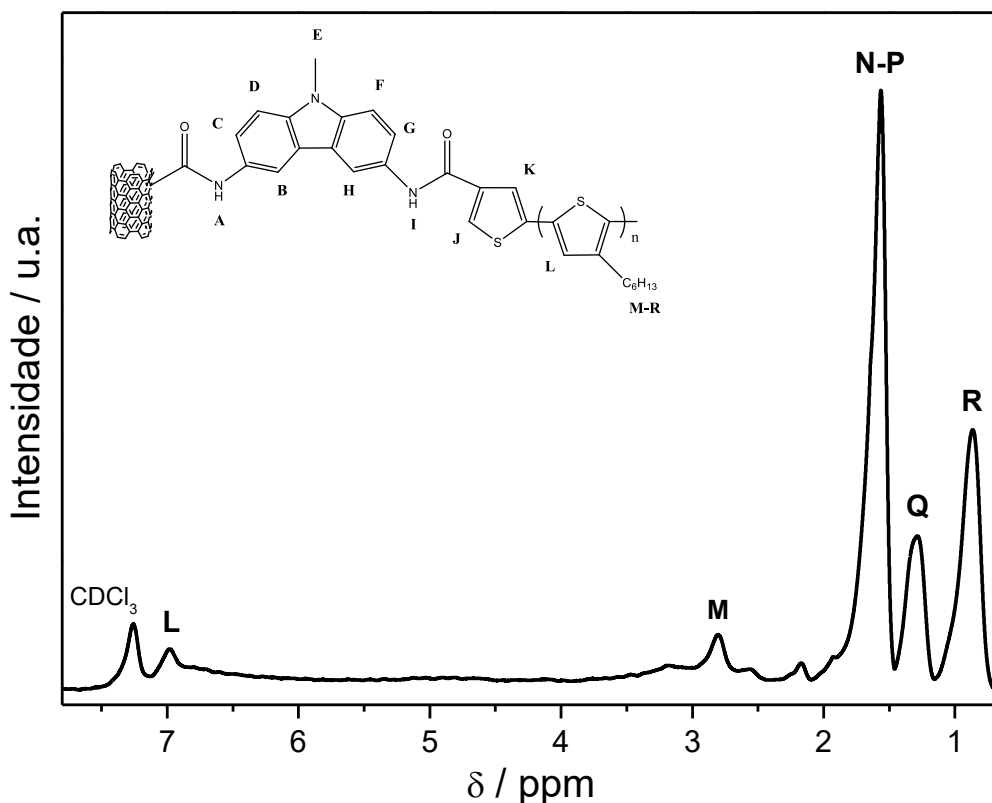


Figura 46 – Espectro de RMN de ^1H para o HIB-4; solvente CDCl_3 ; padrão interno TMS

A análise do espectro RMN de ^1H para o P3DDT mostra os picos com valores de deslocamento químico característicos do polímero: 6,98 ppm (hidrogênio isolado do anel tiofênico – H_A); 2,79 ppm, 1,68 ppm e 1,35 ppm (hidrogênios dos grupos metilenos da cadeia alquílica lateral - H_{B-M}); e 0,90 ppm (hidrogênios do grupo metila terminal).

A espectrometria de ressonância magnética nuclear de próton (RMN- ^1H) desempenha papel importantíssimo na análise de polímeros condutores, como os politiofenos, possibilitando extrair informações acerca da estereoquímica das cadeias poliméricas. No caso dos poli(3-alkiltiofenos), os sinais de deslocamento químico do hidrogênio aromático (H_A) apontam para o tipo de acoplamento entre as unidades monoméricas: cabeça-cauda – cabeça-cauda (HT-HT, $\delta = 6,98$ ppm), cauda-cauda – cabeça-cauda (TT-HT, $\delta = 7,00$ ppm), cabeça-cauda – cabeça-cabeça (HT-HH, $\delta = 7,02$ ppm) e cauda-cauda – cabeça-cabeça (TT-HH, $\delta = 7,05$ ppm) [214]. Neste sentido, uma análise direta do espectro obtido para o P3DDT revela a presença de um pico com sinal de deslocamento químico em 6,98 ppm, comprovando a estereoquímica do tipo HT-HT. Além disso, a presença de um singlete nesta região sugere uma regiorregularidade da cadeia, ou seja, predominantemente, as cadeias poliméricas apresentam acoplamentos do tipo HT-HT [143]. Seguindo outra metodologia, é possível proceder uma análise quantitativa acerca

da regiorregularidade das cadeias poliméricas usando-se as informações do espectro $^1\text{H-RMN}$, onde o pico com valor de deslocamento químico próximo a 2,56 ppm corresponde ao acoplamento do tipo HH e o pico em 2,80 ppm corresponde ao acoplamento do tipo HT. Assim, a correlação entre as áreas dos picos (equação abaixo) determina qual a regiorregularidade predominante. O P3DDT apresentou 70% de regiorregularidade do tipo HT e 30% de HH.

$$\%HT = \frac{A_2}{A_2 + A_1}$$

onde: A_1 é a área sob o pico de deslocamento químico de 2,56 ppm e A_2 a área sob o pico de deslocamento químico de 2,80 ppm.

De maneira similar, o espectro para o P3HT apresentou os picos característicos dos hidrogênios [215]: 6,98 ppm (H_A), 2,79 ppm (H_B), 1,68 (H_C), 1,35 ppm (H_{D-F}) e 0,90 ppm (H_G). Novamente, a presença do pico em deslocamento químico 6,98 ppm confirma a regiorregularidade do tipo HT-HT nas cadeias poliméricas, que corrobora também com as análises quantitativas: 73% de acoplamento HT e 27% de HH.

No caso dos híbridos HIB-1 e HIB-3 foram observados sinais em deslocamento químico em 0,88 ppm – atribuído aos hidrogênios do grupo metila da cadeia lateral do polímero; 1,26-2,73 ppm (hidrogênios dos grupos metileno); 6,98 ppm (hidrogênio aromático do anel tiofeno). Ao se aplicar um aumento na escala na região de deslocamento químico entre 3,50-6,00 ppm, foi possível observar um sinal próximo a 4,10 ppm, que pode estar relacionado aos hidrogênios do grupo metila do anel carbazol, que se apresentam mais blindados. Ademais, este sinal é observado na região de deslocamento químico próximo a 3,90 ppm para a unidade carbazol isolada (vide Figura 62-a em Anexos), sugerindo que a interação MWCNT-Cbz desloca o sinal para a região mais desblindada do espectro. De fato, não foi possível observar os sinais relativos aos hidrogênios mais internos (aromáticos do anel carbazol e do grupo amida ligado ao MWCNT), que são hidrogênios mais desblindados. O teor de acoplamentos do tipo HT calculados foram 63% e 73% para o híbrido HIB-1 e HIB-3, respectivamente. Saini e colaboradores [216] acompanharam a evolução dos acoplamentos em amostras de compósitos entre grafeno e P3HT em diferentes concentrações de grafeno e perceberam que quanto maior a massa de grafeno, menor a porcentagem de acoplamentos HT. Os autores atribuíram este comportamento à presença de bordas e defeitos nas folhas de grafeno que interagem com o monômero, tornando a orientação do tipo HT menos preferencialmente susceptível. Contudo, observa-se um efeito quase contrário, onde o material HIB-3 – com porcentagem de MWCNT

cerca de 6 vezes maior que o HIB-4 – apresentou um ligeiro aumento no teor de acoplamentos HT. Tal comportamento pode ser estar atribuído ao fato da forma concêntrica dos MWCNT's ao invés de planar como no grafeno, aumentando a possibilidade de direções em que o polímero pode crescer.

O espectro de RMN de ^1H do HIB-4 apresentou sinais de deslocamento químico em 0,86 ppm (hidrogênios do grupo metila da cadeia lateral), 1,29-2,80 ppm (hidrogênios dos grupos metileno) e 6,98 ppm (hidrogênio do anel tiofeno, acoplamento HT-HT regiorregular). Vale ressaltar que este híbrido apresenta uma maior porcentagem em massa de polímero e, em adição aos efeitos de blindagem do campo, não foi possível observar sinais de deslocamento químico dos hidrogênios mais internos (grupo metila e aromáticos da unidade Cbz, grupos amida e aromáticos da unidade Tf). O teor de acoplamentos calculado para o híbrido HIB-4 foi de 66 % (HT) e 34% (HH).

3.2.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Na Figura 47 se encontram as imagens obtidas para as amostras de MWCNT e MWCNT-ox, enquanto na Figura 48 são apresentadas as imagens obtidas para as amostras dos materiais híbridos.

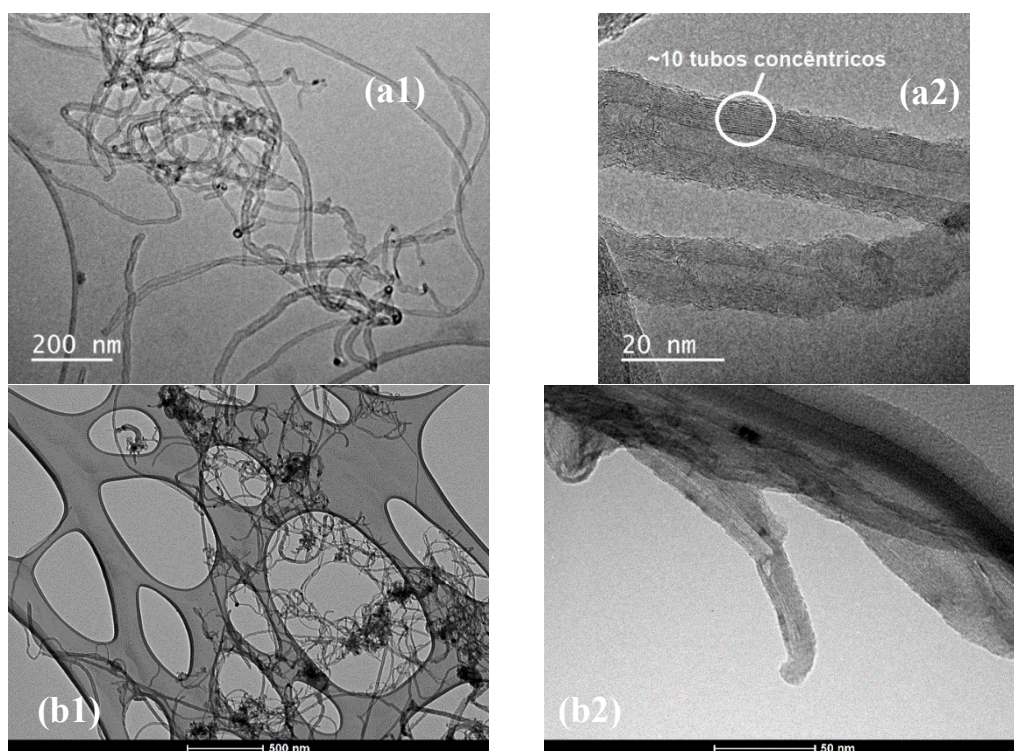


Figura 47 – Micrografias para as amostras de MWCNT (a) e MWCNT-ox (b)

As micrografias do MWCNT evidenciaram a formação de aglomerados, sendo que em maior resolução foi possível observar o diâmetro externo em torno de 21 nm e uma média de 10 tubos concêntricos. Após o tratamento ácido para a inserção de grupos funcionais, observou-se que o diâmetro externo foi preservado e houve o aparecimento de pontos de defeito, provenientes deste tratamento.

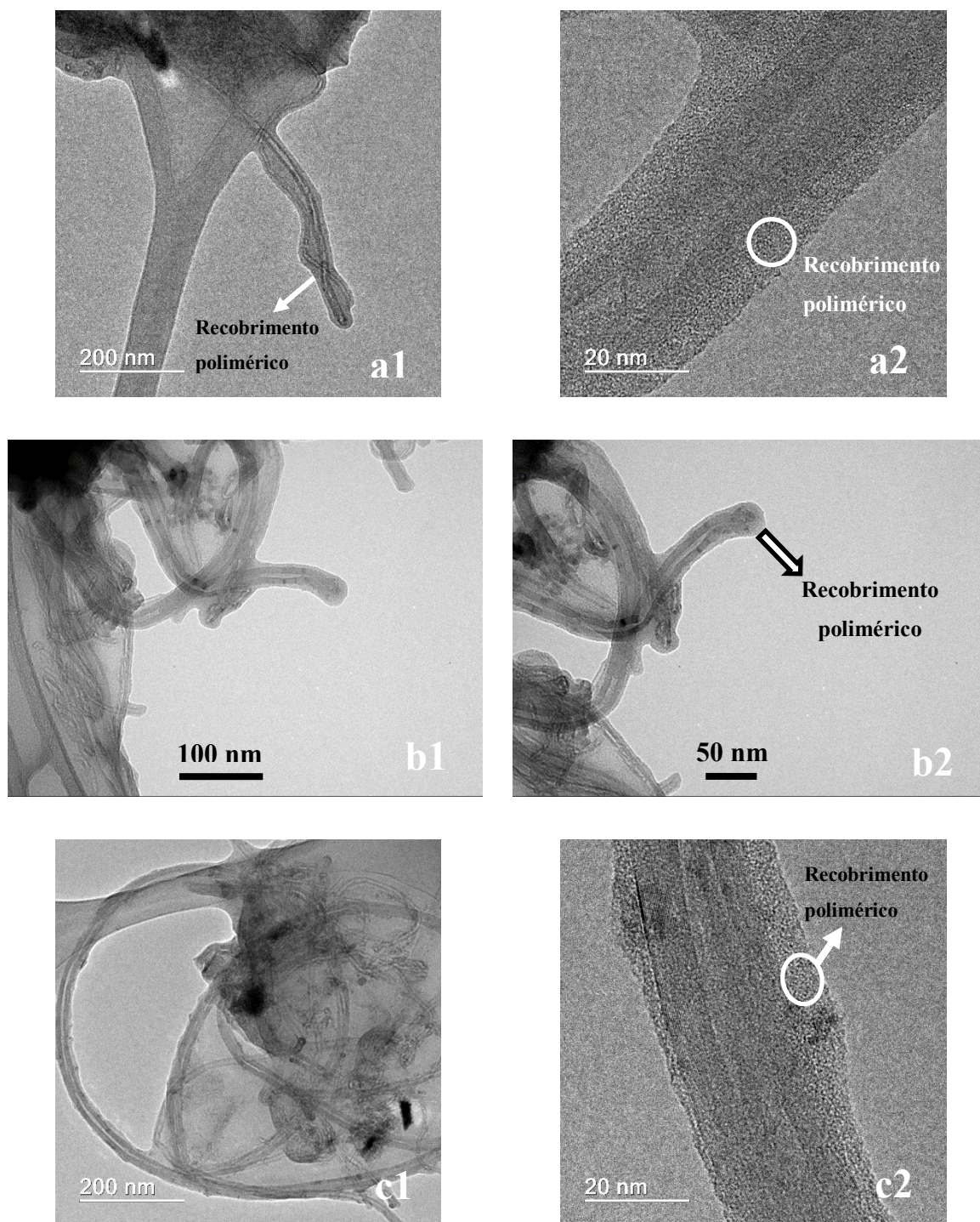


Figura 48 – Micrografias para os híbridos HIB-1 (a), HIB-3 (b) e HIB-4 (c)

As micrografias para as amostras de HIB-1 (Figura 48-a) evidenciam a presença do polímero recobrindo os MWCNT's (*wrapping*). Não obstante, cabe ressaltar que neste híbrido, o crescimento do polímero não ocorreu de forma covalentemente ligada aos MWCNT's funcionalizados, ao contrário dos híbridos HIB-3 e HIB4, onde o polímero se formou covalentemente ligado aos nanotubos modificados através da técnica *grafting*. Para o HIB-3 (Figura 48-b) também foi possível observar o recobrimento polimérico ao longo da extensão dos tubos. Embora o material HIB-4 tenha uma menor constituição em massa de MWCNT, foi possível observar os nanotubos também recobertos pelo polímero (Figura 48-c).

3.2.8 Espectroscopia de Absorção na região do UV-Vis e Espectroscopia de Fluorescência em Estado Estacionário

A Figura 49 mostra os espectros de absorção e emissão obtidos para as amostras em clorofórmio.

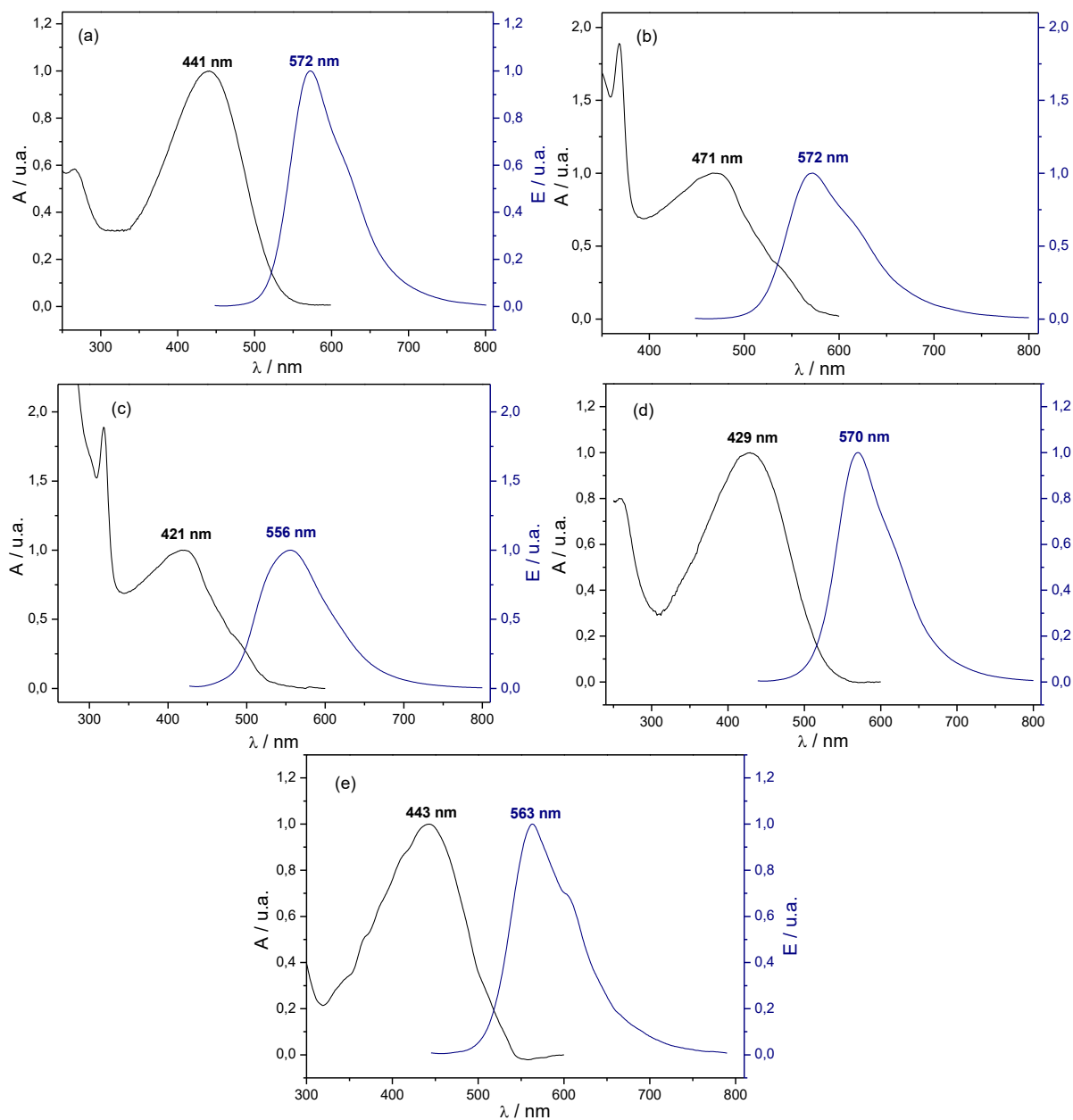


Figura 49 – Espectros de absorção (preto) e emissão (azul) normalizados para as soluções 5 g L^{-1} em clorofórmio de P3DDT (a), P3HT (b), HIB-1 (c), HIB-3 (d) e HIB-4 (e)

A amostra de P3DDT apresentou uma banda de absorção com máximo em 441 nm referente às transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ das cadeias conjugadas no polímero [217-219]. Quanto ao espectro de emissão, este apresentou uma banda com máximo em 572 nm, característica da transição $\pi^*-\pi$. Para os materiais híbridos contendo este PC (HIB-1 e HIB-3), foram observadas as mesmas bandas referentes as transições eletrônicas observadas para o polímero, porém, observou-se um deslocamento hipsocrômico, que pode estar relacionado à presença dos

MWCNT's que modificam as interações do tipo π - π e CH- π entre polímero e os CNT's, levando ao deslocamento das bandas de absorção e emissão para regiões de maior energia [220].

Do mesmo modo, a amostra de P3HT apresentou uma banda de absorção com máximo em 471 nm (transições π - π^*) e banda de emissão com máximo em 572 nm (transições π^* - π). Para o material híbrido HIB-4 também foram observados deslocamentos destas bandas para regiões do espectro de maior energia, corroborando, novamente, o efeito das interações entre MWCNT's e polímero no comportamento óptico das amostras.

A Tabela 12 abaixo apresenta os dados de máximo de absorção e emissão, deslocamento de Stokes (diferença entre os máximos de emissão e absorção) e a energia *onset* da transição eletrônica π - π^* (determinada pela interseção de uma reta tangente à banda de absorção ao eixo das abcissas).

Tabela 12 – Dados de máximo de absorção e emissão, deslocamento de Stokes e energia onset da transição eletrônica π - π^* para as amostras 5 mg mL⁻¹ (CHCl₃) de P3DDT, P3HT e híbridos MWCNT-g-PT

	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$		Deslocamento de Stokes / nm	Onset $E_{\pi-\pi^*}$	
	Absorção	Emissão		nm	eV
P3DDT	441	572	131	536	2,31
P3HT	471	572	101	565	2,20
HIB-1	421	556	135	526	2,36
HIB-3	429	570	141	533	2,33
HIB-4	443	563	120	538	2,30

3.2.9 Considerações gerais sobre as caracterizações espectroscópicas

Para finalizar a parte de caracterização espectroscópica dos MWCNT's funcionalizados e materiais híbridos, será apresentado um breve resumo sobre os principais pontos discutidos a partir da análise de cada técnica.

Inicialmente, temos os espectros de absorção na região do infravermelho, onde foi possível observar as bandas relativas ao estiramento das ligações C=O de grupo ácido carboxílico em torno de 1700 cm⁻¹ para os MWCNT-ox e, após as reações de amidação para

inserção das aminas e/ou unidade tiofênica monomérica, observou-se o surgimento de bandas próximas a 1640 cm^{-1} – atribuídas ao estiramento das ligações C=O de grupo amida. No caso dos espectros obtidos para os materiais híbridos, observou-se as bandas de absorção relativas aos polímeros, como a banda próxima a 720 cm^{-1} – característica da deformação angular dos grupos metileno da cadeia polimérica lateral – *rocking*.

Na sequência, os espectros Raman para os MWCNT's funcionalizados apenas evidenciaram a presença de bandas relativas aos modos tangenciais de vibração das ligações C-C e C=C. No caso dos materiais híbridos HIB-1 e HIB-3 foi possível observar bandas atribuídas tanto aos MWCNT's quanto aos polímeros, enquanto que para o HIB-4, não foi possível observar as bandas relativas aos MWCNT's, possivelmente devido a menor proporção mássica de nanotubos presentes neste material e ao fato do polímero crescer recobrando os nanotubos, dificultando a detecção de suas bandas.

Em seguida, os espectros de fotoelétrons excitados por raios-X corroboram a formação das ligações de grupo amida entre os MWCNT-ox e as aminas aromáticas derivados do 9-metilcarbazol e também da unidade tiofênica monomérica (ácido 3-tiofeno carboxílico – TfCOOH), apresentando picos de fotoemissão relativos às ligações amida (-N-C=O) em $\sim 288\text{ eV}$ e ligações C-S em $\sim 165\text{ eV}$ após a inserção da unidade monomérica. Devido ao sistema de alto vácuo aplicado, é possível remover qualquer material que esteja adsorvido na amostra, comprovando com uma maior precisão a formação das ligações entre os materiais. No caso dos híbridos, observou-se um aumento na porcentagem atômica relativa aos picos de fotoemissão de S 2p em comparação aos intermediários antes do processo de polimerização, comprovando a formação dos polímeros nos materiais híbridos.

A partir dos espectros de RMN de ^1H é possível determinar o tipo de acoplamento que ocorre nas cadeias poliméricas, sendo o tipo “cabeça-cauda” o acoplamento majoritário presente em todos os híbridos.

Encerrando a caracterização espectroscópica dos híbridos, temos os espectros de absorção e emissão na região do ultravioleta-visível, onde observou-se um deslocamento hipsocrômico nas bandas de absorção dos híbridos, possivelmente devido à presença dos MWCNT's que modificam as interações intermoleculares com o polímero.

3.3 Caracterização Eletroquímica

3.3.1 Voltametria cíclica

A técnica de voltametria cíclica foi empregada na elucidação do perfil redox dos materiais estudados (homopolímeros e híbridos).

Na Figura 50 se encontram os voltamogramas obtidos em diferentes velocidades de varredura e o voltamograma ampliado, obtido à velocidade de 10 mV s^{-1} , se encontra na figura interna. A Tabela 13 traz alguns dados de parâmetros eletroquímicos extraídos e/ou calculados a partir da caracterização eletroquímica dos materiais. Os valores de potencial de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) são extraídos diretamente das curvas. Ao passo que o potencial redox formal ($E^{0'}$) foi calculado da seguinte equação:

$$E^{0'} = \frac{1}{2}(E_{pa} + E_{pc})$$

O rendimento coulômbico (η_c) é calculado através do quociente entre a carga anódica e a carga catódica do voltamograma (Q_a/Q_c), sendo que a carga pode ser calculada pela razão entre a área do voltamograma (integral) e a velocidade de varredura (v):

$$Q = \frac{1}{v} \int_{E_1}^{E_2} I dE$$

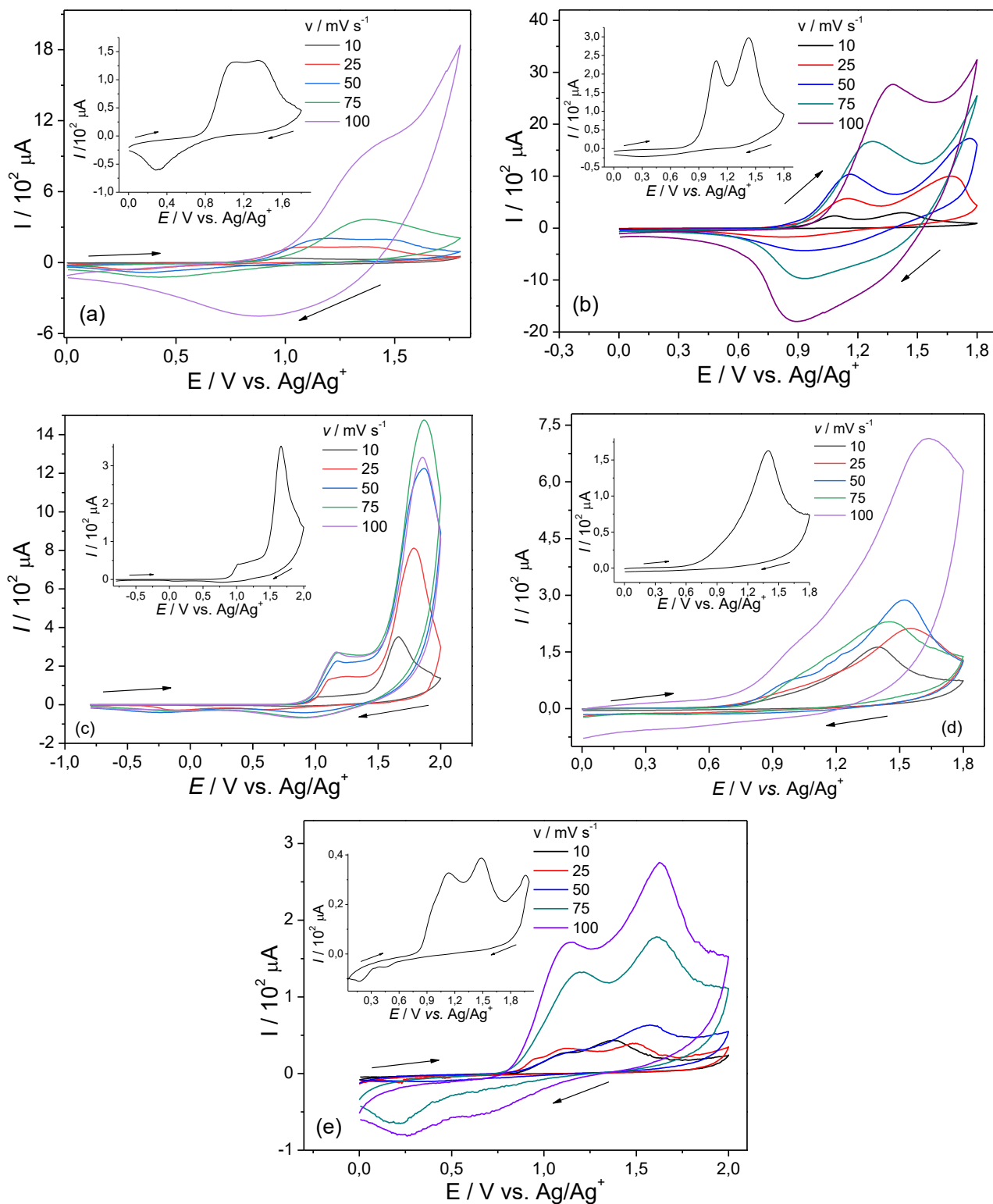


Figura 50 – Voltamogramas do estudo de velocidade para: P3DDT (a), P3HT (b), HIB-1 (c), HIB-3 (d) e HIB-4 (e); figura interna: ampliação do voltamograma obtido sob velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}

Os perfis eletroquímicos de ambos P3DDT e P3HT são compatíveis aos presentes na literatura [221, 222], sendo que, durante a oxidação destes polímeros, tem-se a perda de dois elétrons, levando a formação das espécies pólaron e bipólaron. Estes processos são relativamente rápidos [223] e possíveis de se detectar apenas para baixas velocidades de varredura [224], onde são observados dois picos de oxidação – atribuídos à primeira e segunda oxidação, respectivamente. De fato, os voltamogramas obtidos no estudo cinético demonstram que para maiores valores de velocidade de varredura aplicados não foi possível observar estes dois picos de oxidação para o P3DDT e P3HT, ao passo que, em menores velocidades de varredura foi possível observar os picos referentes aos dois processos oxidativos.

Em comparação, as curvas para os materiais híbridos foram semelhantes aos dos respectivos polímeros constituintes, atentando ao fato dos perfis redox quase-reversíveis. Contudo, observaram-se os dois picos de oxidação do polímero, mesmo em altas velocidades de varredura, o que infere a contribuição do MWCNT no aumento da estabilidade dos estados polarônicos e bipolarônicos [224]. Além disso, em comparação aos polímeros puros, a interação MWCNT-PC promoveu uma diminuição da energia necessária para se promover a oxidação, refletindo em menores valores de E_{pa1} e E_{pa2} .

Em relação aos potenciais de redução, com exceção do HIB-4, os híbridos apresentaram um aumento do potencial de redução, a baixas velocidades de varredura, em comparação aos homopolímeros, sugerindo uma influência do MWCNT no processo de transferência de elétrons na interface polímero | eletrodo de trabalho. Tal fato pode ser explicado pela propriedade capacitiva dos MWCNT's, sendo que durante a redução a baixas velocidades de varredura, os elétrons do processo são coletados e armazenados pelos nanotubos, demandando um maior tempo até que sejam transferidos ao polímero, resultando em um maior potencial de redução [224]. Ao contrário, em altas velocidades de varredura, tem-se uma maior quantidade de elétrons injetados pelo eletrodo de trabalho, sendo primeiramente capturados pelos MWCNT's e transferidos ao polímero de maneira mais rápida, diminuindo o potencial de redução no polímero [224].

Tabela 13 – Dados dos parâmetros eletroquímicos extraídos e/ou calculados dos voltamogramas a 50 mV s⁻¹

	V vs Ag/Ag ⁺				η_c
	E_{pa1}	E_{pa2}	E_{pc}	$E^{0'}$	
P3DDT	1,19	-	0,375	0,783	2,28
P3HT	1,16	-	0,940	1,05	1,87
HIB-1	1,15	1,87	0,900	1,03	3,02
HIB-3	1,01	1,52	0,610	0,810	5,10
HIB-4	1,10	1,57	0,350	0,725	3,06

De fato, os dados dos parâmetros eletroquímicos na Tabela 13 acima corroboram a interação MWCNT-PT no intuito de diminuir os potenciais da primeira oxidação do polímero. Além disso, os dados calculados de eficiência coulômbica apontam para o efeito capacitivo dos MWCNT's atuando sobre o polímero, onde há uma maior carga anódica frente a uma menor carga catódica envolvidas nas reações redox.

Em um sistema completamente reversível, onde as reações ocorrem a velocidade suficientemente alta para estabelecer um equilíbrio dinâmico na interface [225], a corrente de pico pode ser determinada pela equação de Randles-Sevcik a 25 °C (298 K) [226]:

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} \nu^{1/2}$$

Onde n é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica, A é a área do eletrodo (cm²), C é a concentração (mol cm⁻³), D é o coeficiente de difusão (cm² s⁻¹) e ν é a velocidade de varredura (V s⁻¹).

A curva de I_p vs $\nu^{1/2}$ ou $\ln I_p$ vs $\ln \nu$ – conforme descrito na literatura [227], quando linearizada, fornece um coeficiente angular, a ($0 \leq a \leq 1$) que está diretamente relacionado a $CD^{1/2}$, ou seja, ao coeficiente de difusão. Para o valor de $a = 1$, significa a ocorrência de um regime de difusão linear restrita, onde os processos de transporte de massa são desprezíveis, ou seja, as reações ocorrem na superfície da matriz polimérica [228]. Para o valor de coeficiente angular no intervalo $0,5 < a < 1$, tem-se uma difusão linear semi-infinita em que o transporte de massa é controlado por difusão e as reações redox são parcialmente controladas pelo transporte de massa na matriz [228]. Outro critério para se avaliar a reversibilidade das reações

redox é a não dependência do potencial de pico com a velocidade de varredura [229], que pode ser analisada através de curvas de E_p frente à v .

A Figura 51 abaixo apresenta as curvas de $\ln I_{pa1}$ versus $\ln v$ e E_{pa1} versus v . Para todos os materiais foi observada uma dependência do potencial de pico anódico (E_{pa1}) com a velocidade de varredura, apontando para um comportamento quase-reversível das reações redox.

A linearização das curvas de $\ln I_{pa1}$ em função de $\ln v$ para os homopolímeros (P3DDT e P3HT) descreve uma reta com coeficiente angular próximo de 1, sugerindo que os processos de transporte de massa são desprezíveis, sendo que as reações redox ocorrem na superfície do polímero [228]. Por outro lado, as curvas obtidas para os materiais híbridos forneceram valores de coeficiente angular no intervalo $0 \leq a \leq 1$, sugerindo que as reações redox são parcialmente controladas pelo transporte de massa. Além disso, os valores de coeficiente de correlação obtidos para os híbridos indicam que o ajuste linear não foi tão eficaz e, conseqüentemente, o transporte de massa não pode ser desprezado.

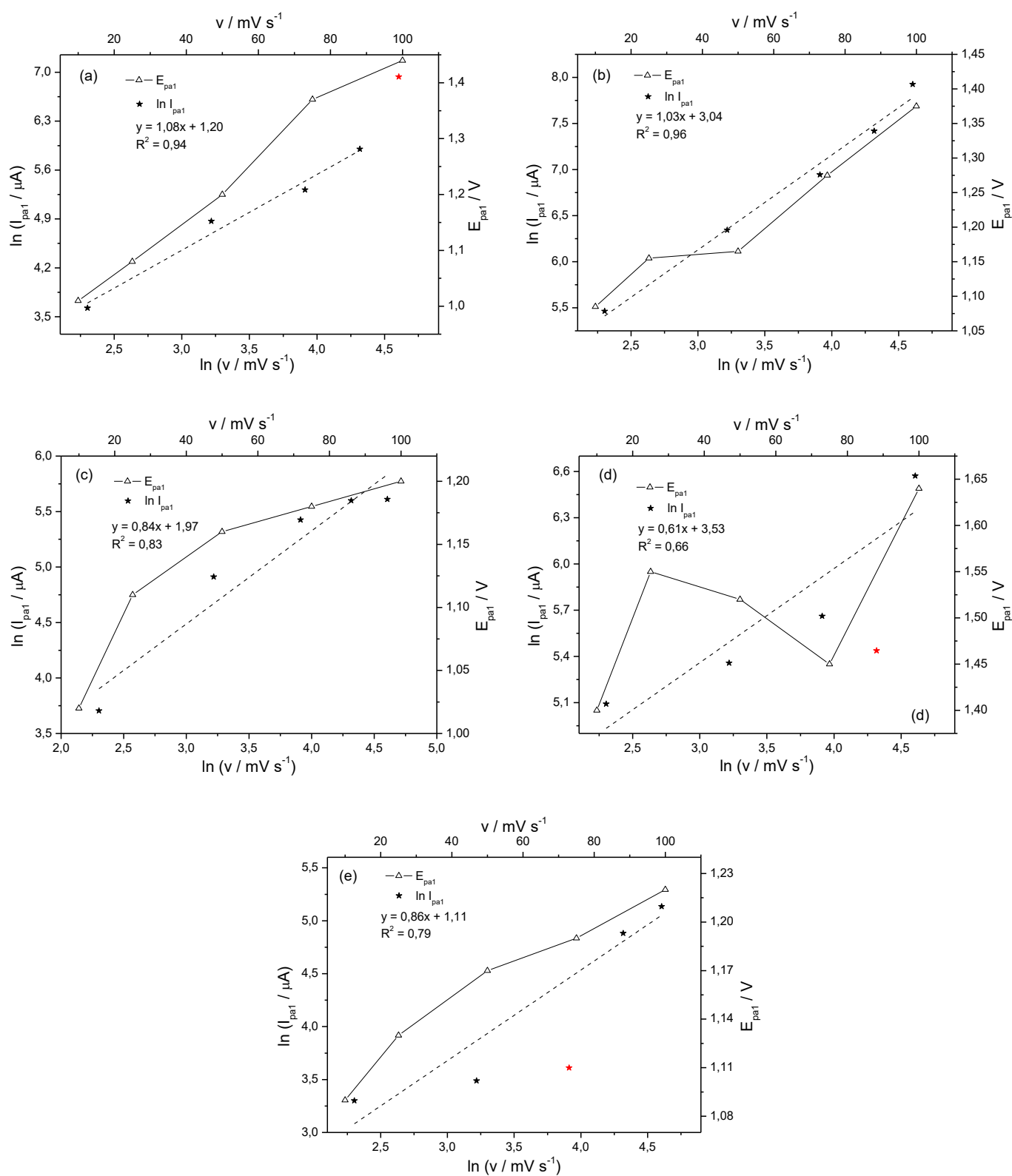


Figura 51 – Curvas de $\ln I_{pa1}$ em função do $\ln v$ e E_{pa1} versus v para o P3DDT (a), P3HT (b), HIB-1 (c), HIB-3 (d) e HIB-4 (e)

A Figura 52 apresenta as curvas de perda de carga na ciclagem eletroquímica. Ao se analisar estas curvas, observa-se que para ambos P3DDT e P3HT houve uma rápida perda da carga, sendo que a partir do 7º ciclo obteve-se uma estabilização deste parâmetro, com completamente 99% da carga total consumida. No caso do híbrido HIB-1, 50 ciclos redox não foram suficientes para promover a estabilização da perda de carga, remanescendo cerca de 10% da carga total. Este fato indica, novamente, a influência dos MWCNT's nos processos eletroquímicos que ocorrem na matriz polimérica. Tal influência pode estar relacionada ao efeito capacitivo dos MWCNT's, onde os elétrons fornecidos pelo ET são capturados e armazenados pelos MWCNT's, dificultando a transferência de elétrons ao polímero durante a redução. Para o híbrido HIB-3, esta estabilidade foi diminuída, sendo que a partir do 25º ciclo foi observada a estabilização da perda de carga, com resíduo de aproximadamente 5% da carga total. Por fim, o híbrido HIB-4 apresentou uma estabilização da perda de carga no 15º ciclo, remanescendo cerca de 4% da carga total inicial. Portanto, pode-se inferir que a contribuição dos MWCNT's nestes dois híbridos é menor, mas todos apresentaram maior estabilidade que os polímeros puros.

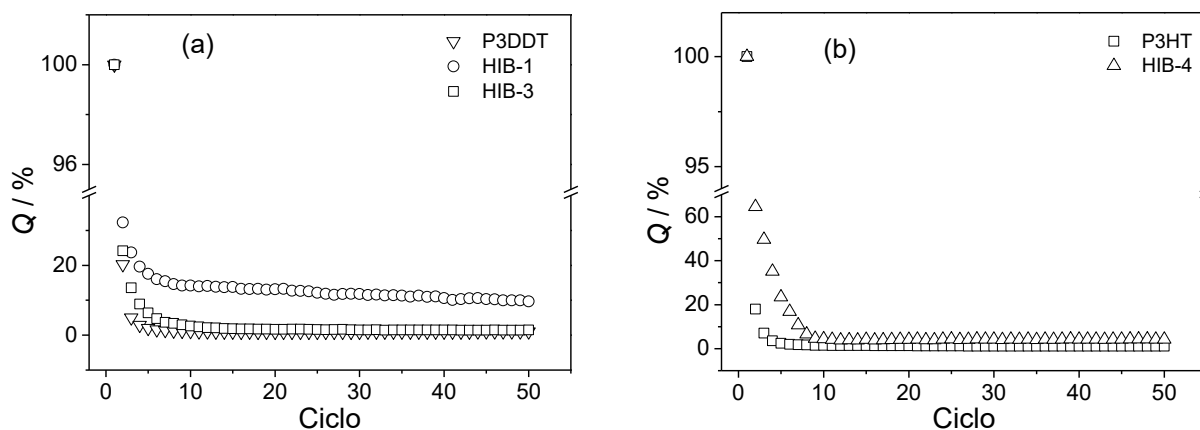


Figura 52 – Curvas de ciclagem eletroquímica em TBAP/ACN 0,1 mol L⁻¹ para P3DDT, HIB-1 e HIB-3 (a); P3HT e HIB-4 (b)

3.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica – EIE

Na Figura 53 a seguir são apresentados os diagramas de Nyquist para os homopolímeros (P3DDT e P3HT) e os híbridos. O gráfico interno é uma ampliação da região de alta frequência dos diagramas obtidos sob potencial de oxidação. A insurgência de um semicírculo em regiões de alta frequência do espectro está relacionada à impedância de transferência de carga na interface eletrodo | eletrólito, enquanto o regime linear em regiões de baixa frequência está ligado à difusão de íons na interface. As curvas foram ajustadas no programa ZView® via

extrapolação do semicírculo para encontrar os seguintes parâmetros: (i) resistência total do componente (eletrólito mais *bulk*) (R_1 ou R_s) – valor este extraído a partir da interceptação do semicírculo ao eixo real (Z') na região de alta frequência e (ii) resistência associada aos processos de transferência de carga (R_2 ou R_{ct}) – interceptação ao eixo real na região de baixa frequência. Tais parâmetros encontram-se descritos na Tabela 14.

Como pode ser observado nos diagramas e dados da Tabela 14, há uma relação direta entre o potencial aplicado durante o experimento e o perfil das curvas. De fato, quando se aplica um potencial em que o polímero se encontra em seu estado reduzido, observa-se claramente o surgimento do semicírculo – característico de materiais semicondutores, como os politiofenos [230]. Quando o polímero se encontra totalmente oxidado, observa-se que o perfil das curvas aponta mudanças no comportamento, que podem variar desde a presença de um semicírculo de menor diâmetro até mesmo à ausência deste, o que sugere uma alteração na velocidade dos processos eletroquímicos na interface e que será detalhado adiante.

Ao analisar o diagrama de Nyquist para o P3DDT sob potencial de redução, observa-se a presença de uma zona semicircular em regiões de alta frequência seguida por uma zona linear em regiões de baixa frequência. Em regiões de alta frequência, os processos eletroquímicos que ocorrem na interface são mais rápidos e sugerem um transporte de elétrons mais eficiente, ao passo que, em baixas frequências, tais processos são mais lentos e indicam uma zona de difusão de cargas limitada por fenômenos capacitivos, ilustrada pela zona linear. Em linhas gerais, o perfil da curva indica a predominância de efeitos cinéticos e difusão de cargas. Em termos de simulação de um circuito equivalente (Figura 54), tem-se, primeiramente, a impedância gerada pelo sistema eletrólito mais *bulk* (R_1 ou R_s). Na zona semicircular, tem-se a impedância de transferência de carga (R_2 ou R_{ct}), cineticamente controlada pelas reações redox que ocorrem na interface eletrodo-eletrólito. Paralelamente, tem-se a capacitância da dupla camada elétrica que se desvia do comportamento de um capacitor ideal, uma vez que a rugosidade/porosidade do filme interfere em seu valor. Neste caso, a capacitância é descrita por um elemento de fase constante (*Constant Phase Element, CPE*). Por fim, a região de baixa frequência é caracterizada pela impedância de Warburg (W) – regida pela difusão das espécies reativas. No diagrama de Nyquist, este elemento de Warburg é representado por uma linha diagonal com coeficiente angular de 45°. Quando o experimento é realizado sob potencial de oxidação, observa-se o mesmo comportamento para o filme de P3DDT regido pelo mesmo circuito equivalente (Figura 54) descrito acima, porém, com valores menores de resistência da solução e resistência de transferência de carga. Este último corrobora que a cinética das reações redox que ocorrem na

interface é da ordem de 250 vezes mais rápida quando o polímero está completamente oxidado. Por outro lado, o valor da resistência R_1 está relacionado à condutividade (σ) a partir da seguinte relação:

$$\sigma = \frac{l}{R_1 \times A}$$

Em que R_1 é a resistência total (eletrólito mais *bulk*), l e A são a espessura e área do filme, respectivamente.

Apesar de não ter sido possível estimar o valor da espessura do filme, uma vez que se utilizou o método de *casting*, menores valores de R_1 sugerem um aumento no valor da condutividade, o que de fato ocorreu quando se comparam os valores de R_1 para os filmes sob potencial de redução e oxidação. Tal comportamento também foi observado para o P3HT e todos os materiais híbridos.

O diagrama de Nyquist para o filme de P3HT medido sob potencial de redução também se comporta de acordo com o circuito equivalente descrito anteriormente. Contudo, ao se analisar o diagrama obtido sob potencial de oxidação, observa-se que a cinética das reações de transferência de carga é tão rápida que não houve a formação do semicírculo característico. Deste modo, um mecanismo que poderia explicar tal comportamento seria uma difusão semi-infinita como etapa determinante (resistência da solução em série com o elemento de Warburg).

Para o material híbrido MWCNTCO-NHCbz/P3DDT (HIB-1), o perfil da curva medida sob potencial de redução também pode ser descrito pelo circuito equivalente presente na Figura 54. Nitidamente, observa-se que este híbrido apresentou valor de resistência de transferência de carga aproximadamente 15 vezes menor em relação ao homopolímero (P3DDT), o que aponta para uma cinética mais rápida dos processos de transferência de carga entre nanotubos de carbono e o polímero. Quando condicionado sob potencial de oxidação, o perfil da curva se altera para um comportamento regido por transporte de massa por difusão semi-infinita, onde a zona semicircular está ausente.

Para o híbrido MWCNTCO-NHCbzNH-COTf-g-P3DDT (HIB-3), a curva obtida sob potencial de redução pode ser simulada por uma célula de Randle simplificada: resistência da solução seguida por um *CPE* em paralelo com a resistência de transferência de carga. Este modelo simplificado remete apenas ao semicírculo característico, como observado para o híbrido. Quando comparado ao polímero (P3DDT), o híbrido apresentou valor de R_{ct} aproximadamente 6 vezes menor, corroborando, novamente, a facilidade dos processos de

transferência de elétrons entre MWCNT-polímero. Já sob potencial de oxidação, a zona linear de difusão em baixas frequências reaparece após o semicírculo cujo valor de R_{ct} foi menor em comparação ao polímero em estado oxidado.

Por fim, o híbrido MWCNTCO-NHCbzNH-COTf-g-P3HT (HIB-4) em estado reduzido apresentou um perfil de curva semelhante ao modelo de Randle simplificado e, ao contrário dos outros híbridos, o valor de R_{ct} encontrado é cerca de 3 vezes maior quando comparado ao polímero puro (P3HT). Vale ressaltar que este híbrido apresenta uma menor proporção mássica de MWCNT em sua composição, o que pode explicar este comportamento de cinética mais lenta nos processos de transferência de carga entre MWCNT-polímero. Quando em estado oxidado, o híbrido apresentou perfil de curva regido por processos difusivos.

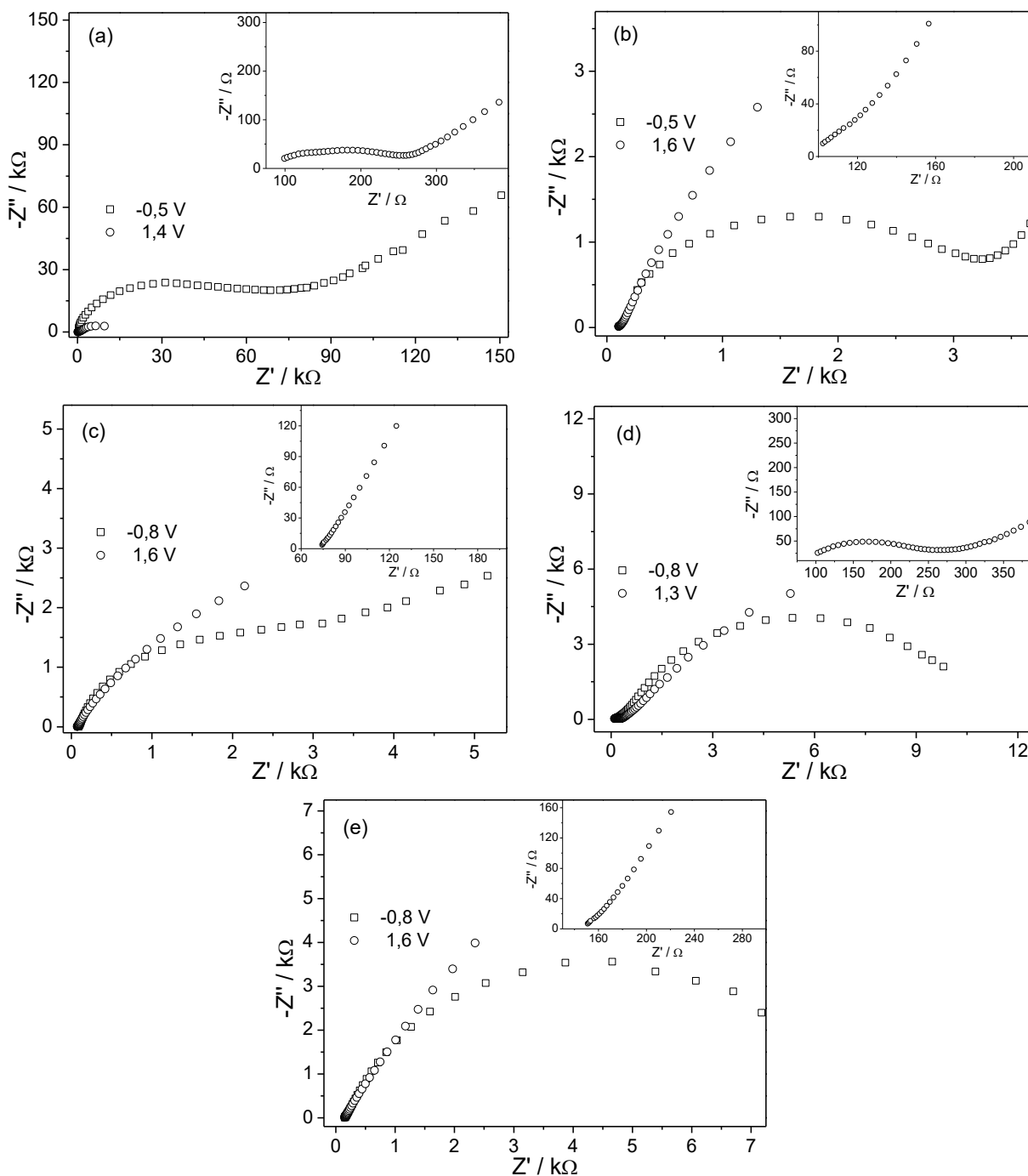


Figura 53 – Diagramas de Niquist em potencial de redução (\square) e oxidação (\circ) para amostras de P3DDT (a), P3HT (b), HIB-1 (c), HIB-3 (d) e HIB-4 (e); figura interna: ampliação da zona de alta frequência dos diagramas obtidos sob potencial de oxidação

Tabela 14 – Dados de resistência R_s e resistência de transferência de carga (R_{ct}) obtidos para os filmes de homopolímeros e materiais híbridos sob diferentes potenciais (E_{dc})

	E_{dc} / V	$R_s (R_1) / \Omega$	$R_{ct} (R_2) / \Omega$
P3DDT	-0,5	90	$6,2 \times 10^4$
	1,4	55	$2,4 \times 10^2$
P3HT	-0,5	112	$3,5 \times 10^3$
	1,5	97	-
HIB-1	-0,8	89	$4,2 \times 10^3$
	1,6	72	-
HIB-3	-0,8	150	$1,1 \times 10^4$
	1,0	101	$6,9 \times 10^2$
	1,3	40	$2,1 \times 10^2$
HIB-4	-0,8	164	$9,1 \times 10^3$
	1,3	106	$7,7 \times 10^3$
	1,6	142	-

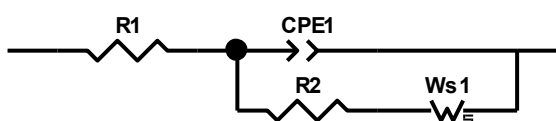


Figura 54 – Representação esquemática do circuito-equivalente

3.4 Caracterização elétrica

Com o objetivo de analisar a condutividade elétrica dos materiais híbridos preparados, pastilhas dos referidos materiais prensados foram preparadas e analisadas pelo método de quatro pontas ou resistência de folha. A partir da lei de Ohm, com a construção de curvas de tensão *versus* corrente ($V \times i$), foi possível extrair o valor da resistência (R) – valor do coeficiente angular das curvas – e então, calcular o valor da resistividade (ρ) e condutividade

elétrica (σ) através das equações a seguir:

$$\rho = \frac{V}{i} w F_2 F_4$$

Em que V é a tensão, i a corrente, w a espessura, F_2 uma constante de correção do campo elétrico do material e F_4 uma constante relacionada à espessura da pastilha. $F_4 = 1$ para $w < 0,4$ mm [191].

$$F_2 = \frac{\pi}{\left[\ln 2 + \ln \left\{ \left[\left(\frac{d}{s} \right)^2 + 3 \right] / \left[\left(\frac{d}{s} \right)^2 - 3 \right] \right\} \right]}$$

Em que d é o diâmetro da pastilha e s é a distância entre as pontas; $s = 0,1$ cm.

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Os valores de diâmetro da pastilha, espessura média, resistência, resistividade e condutividade elétrica para os homopolímeros e híbridos são apresentados na Tabela 15.

Quando comparado ao homopolímero (P3DDT), o híbrido sem ligações covalentes (HIB-1) apresentou condutividade cerca de 10^8 vezes maior, enquanto para o híbrido HIB-3, este valor foi 10^6 vezes maior. Por fim, o híbrido HIB-4 apresentou condutividade elétrica da ordem de 200 vezes maior que o P3HT. Este aumento de condutividade elétrica para os materiais híbridos pode ser explicado devido à alta forma alongada dos nanotubos que contribui para a formação de redes interconectadas com o polímero, aumentando a percolação elétrica no material [231].

Bounioux e colaboradores [231] analisaram a diferença na condutividade elétrica de compósitos MWCNT/P3HT em diferentes porcentagens mássicas de MWCNT e determinaram uma concentração crítica para percolação de aproximadamente 4% em peso de MWCNT, atingindo valor de condutividade aproximadamente 2 ordens de magnitude maior para amostra com 20% em peso de MWCNT. Considerando a porcentagem em massa de MWCNT para o HIB-4 (8%) – determinada na análise termogravimétrica – este aumento de condutividade vai de acordo com o trabalho citado anteriormente. Por fim, o material HIB-3 apresentou condutividade elétrica cerca de 160 vezes maior, quando comparado ao HIB-4 e, novamente, este aumento pode ser explicado devido à maior porcentagem mássica de MWCNT presente no HIB-3 (46%). Ademais, o fato do híbrido estar constituído por unidades ligadas promove um aumento na condutividade elétrica devido à uma transferência eletrônica mais efetiva [168].

Vale ressaltar que os materiais híbridos desenvolvidos neste trabalho possuem uma arquitetura baseada em blocos elétron-doadores (D) e elétron-aceptores (A), covalentemente ligados, o que facilita ainda mais os processos de transferência eletrônica.

Tabela 15 – Dados de diâmetro da pastilha (d), espessura média (w), resistência (R), resistividade (ρ) e condutividade elétrica (σ) para os homopolímeros e híbridos

	d / cm	w / cm	R / Ω	$\rho / \Omega \text{ cm}$	$\sigma / \text{S cm}^{-1}$
MWCNT	1,3	$2,32 \times 10^{-2}$	$3,10 \times 10^1$	3,11	$3,22 \times 10^{-1}$
P3DDT	1,2	$4,35 \times 10^{-2}$	$2,85 \times 10^{11}$	$5,35 \times 10^{10}$	$1,87 \times 10^{-11}$
HIB-1	1,2	$2,78 \times 10^{-2}$	$1,04 \times 10^3$	$1,25 \times 10^2$	$8,02 \times 10^{-3}$
HIB-3	1,3	$2,69 \times 10^{-2}$	$7,81 \times 10^4$	$9,10 \times 10^3$	$1,10 \times 10^{-4}$
P3HT	1,2	$1,51 \times 10^{-2}$	$4,73 \times 10^9$	$3,08 \times 10^8$	$3,24 \times 10^{-9}$
HIB-4	1,2	$2,02 \times 10^{-2}$	$1,69 \times 10^7$	$1,48 \times 10^6$	$6,78 \times 10^{-7}$

3.5 Caracterização espectroeletroquímica

O acoplamento entre técnicas espectroscópicas e técnicas eletroquímicas, chamadas de técnicas espectroeletroquímicas, tornou-se primordial em diversas linhas de pesquisa, como a química de complexos, química de materiais e até mesmo a bioquímica. Tais combinações de técnicas contribuem na elucidação de mecanismos de reação de transferência de elétrons, como a transferência de elétrons fotoinduzida [232]. A partir destas curvas, pode-se determinar o contraste óptico (ΔT) – variação na transmitância do material entre os estados reduzido e oxidado a um determinado comprimento de onda; e a eficiência electrocrômica (η) pode ser calculada através da equação [233]:

$$\eta = \frac{\Delta DO}{\Delta Q}$$

Sendo ΔDO a variação de densidade óptica a um determinado comprimento de onda e ΔQ o somatório de cargas injetadas/ejetadas por unidade de área do eletrodo. Vale lembrar que para determinar o valor de ΔQ basta integrar a curva do amperograma e dividir o valor pela área ativa do eletrodo. O valor de ΔDO pode ser determinado pela equação a seguir:

$$\Delta DO = \log(T_{red}/T_{ox})$$

Em que T_{red} é a transmitância no estado reduzido e T_{ox} a transmitância no estado oxidado.

A Figura 55 apresenta os espectros de absorção na região do UV-Vis para os filmes de homopolímeros (P3DDT e P3HT) e os híbridos (HIB-1, HIB-3 e HIB-4), medidos sob diferentes potenciais de condicionamento. Os gráficos internos representam a variação em absorbância frente ao potencial de condicionamento, obtida em comprimento de onda máximo das bandas do estado colorido (reduzido) e estado transparente (oxidado). Após a análise das curvas espectroeletróquímicas, observou-se que o filme de P3DDT em estado reduzido apresentou uma banda de absorção com máximo em ~ 503 nm (2,46 eV) – atribuída às transições eletrônicas $\pi-\pi^*$. Quando o potencial de condicionamento é aumentado gradualmente, os estados energéticos do polímero são modificados, evidenciado por uma supressão desta transição e, portanto, uma diminuição na intensidade desta banda, acompanhada pelo surgimento de uma larga banda de absorção na região de baixa energia dos espectros. Esta banda corresponde ao surgimento de novos níveis energéticos intragap em decorrência do processo de dopagem do polímero. Interessantemente, este evento é mais evidente quando o potencial alcança 1,2 V – valor este próximo ao potencial de pico de oxidação do polímero, como descrito no voltamograma. Ademais, um ponto isobéstico foi detectado próximo a ~ 620 nm (2,00 eV), comprovando a conversão do polímero em estado neutro em outra espécie (polímero oxidado com pólarons como transportadores de carga) [234]. A medida que o potencial aumenta, o filme de P3DDT demonstrou uma mudança gradual de coloração, indo desde ao alaranjado (estado reduzido) ao transparente (estado oxidado) [143].

Para o filme de P3HT, a banda referente às transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ foi observada com máximo a ~ 515 nm (2,41 eV), seguida de um ponto isobéstico a ~ 636 nm (1,95 eV) e uma banda larga de absorção com máximo a ~ 815 nm (1,52 eV). O perfil do gráfico de variação da absorbância medida no máximo desta banda frente ao potencial sugere um menor grau de supressão, onde o segundo ponto ($E = 0,0$ V) mostra uma diminuição da absorbância, mas em potenciais superiores, aumenta gradativamente. Tal comportamento indica a coexistência de ambas espécies: polímero neutro e polímero oxidado. Enquanto que a variação medida em 815 nm mostra um salto no valor de absorção quando o filme é condicionado a 0,8 V – valor bem próximo ao potencial de pico da primeira oxidação do polímero registrado no voltamograma.

No caso do material híbrido HIB-1, a banda referente às transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ sofreu um deslocamento batocrômico, com máximo de absorção em ~ 579 nm (2,14 eV),

possivelmente devido às interações MWCNT-polímero. Goutam e colaboradores [220] reportaram que a banda de absorção referente às transições $\pi-\pi^*$ pode ser deconvoluída, via modelo de gaussiana, em duas bandas: uma de menor intensidade a ~ 374 nm e outra de maior intensidade a ~ 443 nm. De fato, esta primeira banda constituinte foi observada no híbrido, também deslocada para região de menor energia, porém, nitidamente segregada devido às interações MWCNT-polímero. Tanto o ponto isobéstico quanto o máximo de absorção referente à banda das novas transições intragap sofreram deslocamento batocrômico, quando comparados ao polímero puro, sendo observados em 636 nm (1,95 eV) e 820 nm (1,51 eV), respectivamente.

Para o segundo material híbrido (HIB-3), a banda das transições $\pi-\pi^*$ foi detectada com máximo de absorção deslocado para a região de maior energia do espectro (460 nm – 2,69 eV), quando comparada ao P3DDT, demonstrando, novamente, a influência dos nanotubos sobre as interações intra e intercadeia do polímero. A medida que o potencial aumenta, uma supressão mais eficaz desta banda foi observada em comparação com o polímero puro, sugerindo, como descrito nos experimentos de voltametria cíclica, que o MWCNT facilita a primeira oxidação do polímero e, conseqüentemente, a formação das espécies polarônicas, que tornam-se mais evidentes a partir do potencial de condicionamento em 0,8 V. Na seqüência, foi identificado um ponto isobéstico em ~ 635 nm (1,95 eV), corroborando a presença das espécies polarônicas. Um segundo ponto isobéstico aparece em ~ 810 nm (1,53 eV) para o potencial de 1,2 V, que provavelmente esteja relacionado à conversão dos pólarons em espécies bipolarônicas [234]. Esta conclusão está de acordo com o segundo potencial de pico de oxidação do híbrido detectado no voltamograma. De maneira geral, o perfil das curvas espectroeletróquímicas deste híbrido indicam uma melhor performance em comparação ao polímero puro e até mesmo entre os outros materiais híbridos, reforçando os benefícios dos MWCNT's sobre as propriedades ópticas e eletróquímicas dos híbridos.

Por fim, os espectros obtidos para o híbrido HIB-4 mostram uma banda de absorção com máximo a ~ 514 nm (2,41 eV) sob potencial de redução, que é gradativamente suprimida à medida que o potencial aumenta. O ponto isobéstico a ~ 590 nm (2,10 eV) evidencia o surgimento dos novos níveis energéticos *intragap* – larga banda de absorção com máximo em ~ 814 nm (1,52 eV), que se torna mais marcante a partir de 0,8 V.

Ao comparar os valores de máximo de absorção da banda referente às transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ obtidos para os filmes de homopolímeros e materiais híbridos com os valores

obtidos em solução dos mesmos (Figura 49), observa-se que todos os filmes apresentaram um leve deslocamento batocrômico desta banda, o que pode ser explicado devido aos filmes apresentarem fortes interações intracadeias ao longo das cadeias planares, aumentando o comprimento das conjugações e, possivelmente, mais estados deslocalizados ao longo de toda a cadeia polimérica [235].

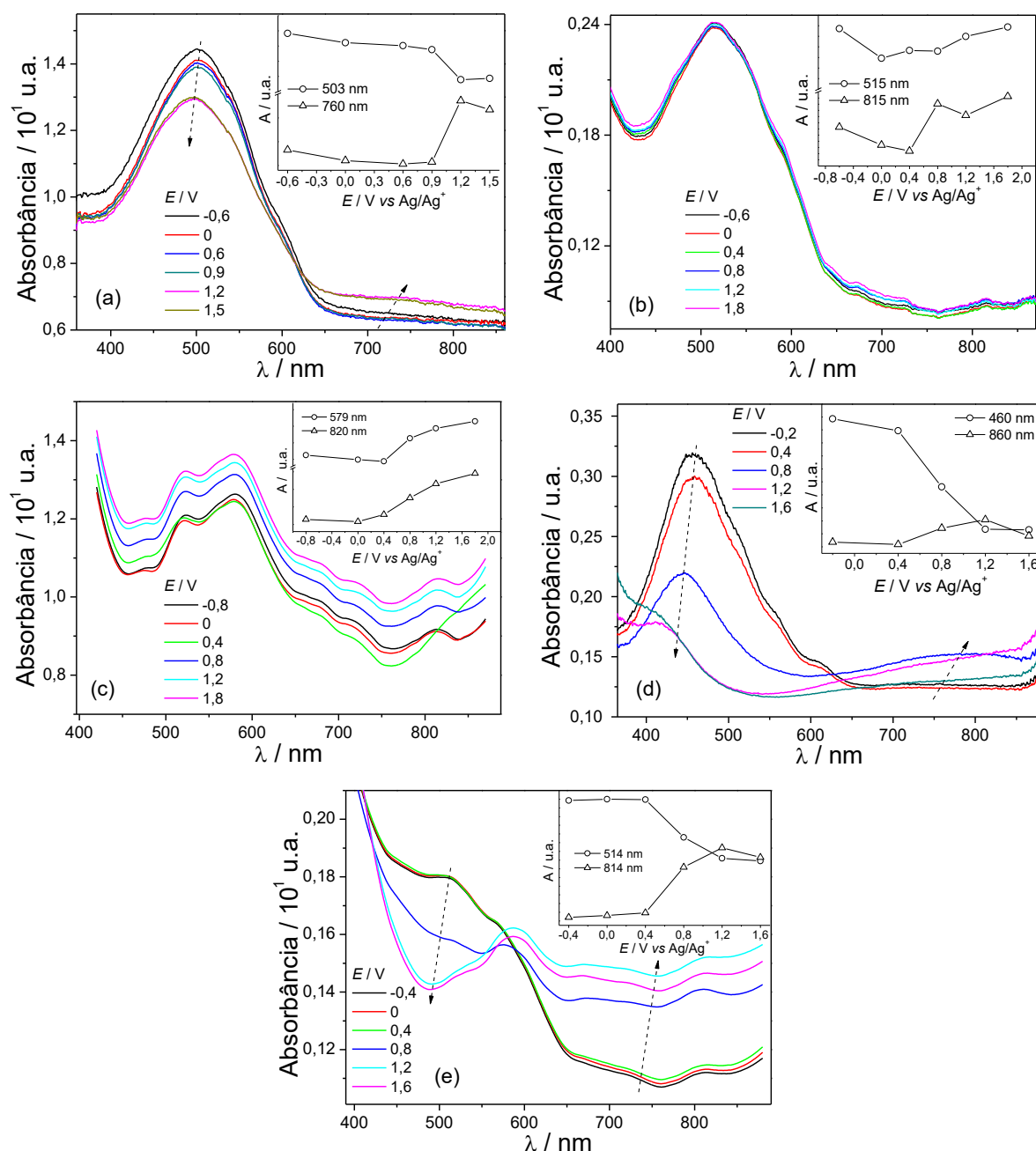


Figura 55 – Espectros de absorção na região do UV-Vis para os filmes de P3DDT (a), P3HT (b), HIB-1 (c), HIB-3 (d) e HIB-4 (e) obtidos sob diferentes potenciais de condicionamento

A Tabela 16 apresenta os dados de máximo de absorção no estado colorido, ponto isosbético (PI), a energia do *bandgap* para as transições eletrônicas π - π^* (E_g) e os níveis energéticos orbitales (HOMO e LUMO). A energia de *bandgap* (E_g) é determinada traçando-se uma tangente ao lado de menor energia da banda de absorção obtida nas curvas de Tauc [236] (Figura 72 em Anexos) para os filmes em estado reduzido. Enquanto a energia do HOMO é obtida através da seguinte relação [237]:

$$E_{\text{HOMO}} = - (E_{\text{pa, onset}}^{\text{onset}} + 4,64)$$

Onde $E_{\text{pa, onset}}$ corresponde ao valor do potencial de início da oxidação – extraído do voltamograma; e 4,64 eV é o valor do potencial *onset* absoluto de oxidação do padrão ferroceno corrigido para o eletrodo de referência de Ag/AgCl.

A partir do valor de energia dos orbitais HOMO, juntamente ao valor de energia do *bandgap* (E_g) é possível determinar o valor do nível energético dos orbitais LUMO através da relação:

$$E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_g$$

Observou-se que os materiais híbridos apresentaram menores valores de energia do *bandgap* quando comparados aos respectivos polímeros puros, corroborando com uma melhor transferência eletrônica adquirida quando o polímero é covalentemente ligado ao MWCNT funcionalizado (*grafting*). Além disso, os materiais híbridos apresentaram menores valores de energia para a banda de condução (LUMO), o que favorece a termodinâmica do fluxo de elétrons entre a banda de condução da camada ativa para a banda de condução do anodo do dispositivo, por exemplo o alumínio ($E = -4,30$ eV). Esse é um dos critérios para selecionar materiais com potencialidade na montagem de dispositivos optoeletrônicos. Por outro lado, os híbridos apresentaram maiores valores de energia para a banda de valência (HOMO), termodinamicamente favorável ao transporte dos buracos ao cátodo do dispositivo.

Tabela 16 – Dados de comprimento de onda máximo de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$), ponto isobéstico (PI), energia da transição eletrônica π - π^* (E_g) e níveis energéticos dos orbitais HOMO e LUMO obtidos para os filmes de homopolímeros e materiais híbridos

Amostra	$\lambda_{\text{máx}} / \text{eV}$	PI_1 / eV	PI_2 / eV	E_g / eV	HOMO / eV	LUMO / eV
P3DDT	2,46	2,00	-	1,97	-5,61	-3,64
HIB-1	2,14	1,95	-	1,84	-5,54	-3,70
HIB-3	2,69	1,95	1,53	1,46	-5,58	-4,12
P3HT	2,41	1,95	-	2,02	-5,80	-3,78
HIB-4	2,41	2,10	-	1,80	-5,61	-3,81

A Tabela 17 apresenta os valores de alguns parâmetros electrocrômicos extraídos e/ou calculados a partir das curvas espectroelectroquímicas. Para fins de comparação, tais parâmetros foram analisados em dois comprimentos de onda: o primeiro no máximo de absorção da banda referente às transições eletrônicas π - π^* e o segundo no máximo de absorção da banda referente aos novos níveis energéticos *intragap*. Comparando-se o contraste óptico observado para a primeira banda de absorção, o híbrido MWCNTCO-NHCbzNH-COTf-g-P3DDT (HIB-3) apresentou valor cerca de 13 vezes maior, em ordem de magnitude, em comparação ao homopolímero (P3DDT), enquanto que para MWCNTCO-NHCbz / P3DDT (HIB-1), este parâmetro foi similar ao P3DDT. Para o P3HT, o valor de contraste óptico foi bem baixo, contudo, no híbrido MWCNTCO-NHCbzNH-COTf-g-P3HT (HIB-4) esse parâmetro foi aumentado 51 vezes. Maiores valores de contraste óptico refletem em uma maior faixa de mudança de cor no dispositivo e, conseqüentemente, levam a um maior desempenho electrocrômico do dispositivo. Deste modo, os híbridos HIB-3 e HIB-4 se destacaram em comparação aos respectivos homopolímeros. Em relação à eficiência electrocrômica (η), os materiais híbridos, exceto HIB-1, apresentaram valores superiores aos calculados para os respectivos homopolímeros. Embora η seja um parâmetro para avaliar o desempenho electrocrômico do material, este deve ser analisado em conjunto com o contraste óptico, uma vez que é possível encontrar materiais com alto valor de eficiência electrocrômica, mas que apresentam baixo valor de contraste óptico [238]. Neste sentido, avaliando-se os dois parâmetros, os híbridos HIB-3 e HIB-4 apresentaram melhores desempenhos electrocrômicos em comparação aos homopolímeros.

No geral, o contraste óptico medido na segunda banda de absorção tende a ser menor, uma vez que a população dos novos níveis energéticos *intragap* é menor e depende da oxidação efetiva do polímero. Não obstante, todos os híbridos apresentaram valores de contraste óptico superiores aos respectivos homopolímeros e que pode estar relacionado, como dito anteriormente, à influência do MWCNT no aumento da estabilidade dos novos níveis energéticos *intragap* gerados durante a oxidação do polímero. Contudo, apesar de apresentarem maiores valores de contraste óptico, os materiais híbridos apresentaram valores menores de eficiência eletrocromática do que os polímeros devido à maior densidade de carga envolvida no processo. É importante ressaltar que tais parâmetros eletrocromáticos estão diretamente relacionados com a espessura do filme [239, 240], sendo que um filme mais espesso tende a apresentar maiores valores de contraste óptico e eficiência eletrocromática.

Tabela 17 – Dados de transmitância (T) em estado neutro (colorido) e estado oxidado (transmissivo), contraste óptico (ΔT), eficiência eletrocromática (η) e emissão obtidos para filmes de homopolímeros e materiais híbridos

Amostra	$T^{\lambda} / \%$		ΔT	$\eta / ^a \text{C}^{-1} \text{cm}^2$	Emissão	
	Neutro	Oxidado			Neutro	Oxidado
P3DDT	73,7 (503 nm)	75,5	1,80	288	laranja	^b IV
	86,2 (760 nm)	85,4	0,80	110		
HIB-1	74,7 (579 nm)	73,0	1,70	35,0	amarelo-verde	IV
	81,0 (820 nm)	78,6	2,40	45,8		
HIB-3	48,2 (460 nm)	71,4	23,2	510	vermelho-laranja	IV
	74,6 (860 nm)	73,0	1,60	28,0		
P3HT	57,4 (515 nm)	57,5	0,10	4,20	laranja	IV
	81,4 (815 nm)	80,9	0,50	14,8		
HIB-4	66,2 (514 nm)	71,7	5,5	10,8	vermelho-laranja	IV
	77,2 (814 nm)	71,3	5,9	10,7		

^a C = coulomb

^b IV = infravermelho

3.5.1 Cronoamperometria e tempos de resposta

A cronoamperometria é uma técnica eletroquímica que consiste na leitura da corrente, em função do tempo, gerada pelas reações redox de espécies devido a aplicação de um potencial externo.

A Figura 56 apresenta as curvas de cronoamperometria obtidas para filmes finos de polímeros e híbridos e a Tabela 18 apresenta alguns parâmetros extraídos destas curvas.

Inicialmente, o filme foi condicionado sob um potencial positivo (1,5 V) que promove a oxidação do polímero, registrando-se a corrente relacionada a este evento. Em seguida, aplicou-se um salto de potencial de redução (-1,0 V), onde o polímero foi reduzido e a corrente do processo é medida. Inicialmente, observa-se que há um salto nos valores de corrente, devido às quedas ôhmicas e, com o decorrer do tempo, a corrente diminui, indicando que as reações redox vão se esgotando.

A área sob a curva em ciclo (oxidação e redução) corresponde à carga inserida/ejetada durante as reações redox. Deste modo, é possível avaliar o processo de reversibilidade das reações redox através do quociente entre a carga inserida durante o processo de oxidação (carga anódica – Q_a) e a carga ejetada durante a redução (carga catódica – Q_c), sendo que quanto mais próximo de 1, maior a reversibilidade. No caso do filme de P3DDT, observa-se que o quociente foi bem menor que o valor ideal, o que sugere que uma maior quantidade de cargas é ejetada durante a redução do polímero. Pelo contrário, o resultado obtido para o filme de P3HT aponta uma maior quantidade de cargas inserida durante a oxidação do polímero e que não é totalmente ejetada durante a redução. Por outro lado, os materiais híbridos apresentaram valores bem próximos do ideal, com destaque para HIB-4, apontando uma maior reversibilidade das reações redox influenciada pela presença do MWCNT, que conforme observado nos experimentos de EIE, auxilia nos processos de transferência de carga na interface MWCNT-polímero.

Outros parâmetros que podem ser obtidos dos cronoamperogramas são o tempo de resposta ao processo de oxidação (tempo de transparência) e o tempo de resposta de redução (tempo de coloração), como sendo o tempo necessário para se atingir 90% da carga anódica/catódica [241]. No geral, a cinética de coloração é mais lenta que a cinética de transparência, uma vez que a expulsão de contra-ânions da matriz polimérica é mais difícil que sua inserção durante o processo de oxidação [242]. Este comportamento foi observado apenas para o filme do híbrido HIB-4, sendo que para os demais filmes foi observado o efeito contrário ao da literatura, ou seja, tempos de resposta de coloração menores que os tempos de resposta de transparência. Uma hipótese para explicar tal comportamento seria a diferença no tamanho dos poros dos materiais, onde em poros pequenos, os íons ClO_4^- encontrariam maior dificuldade para adentrar no material durante a oxidação, demandando maiores tempos de resposta de oxidação. Como a tendência desses íons é ficar mais sobre a superfície do material, eles são mais facilmente extraídos durante a redução, refletindo em menores tempos de resposta de redução.

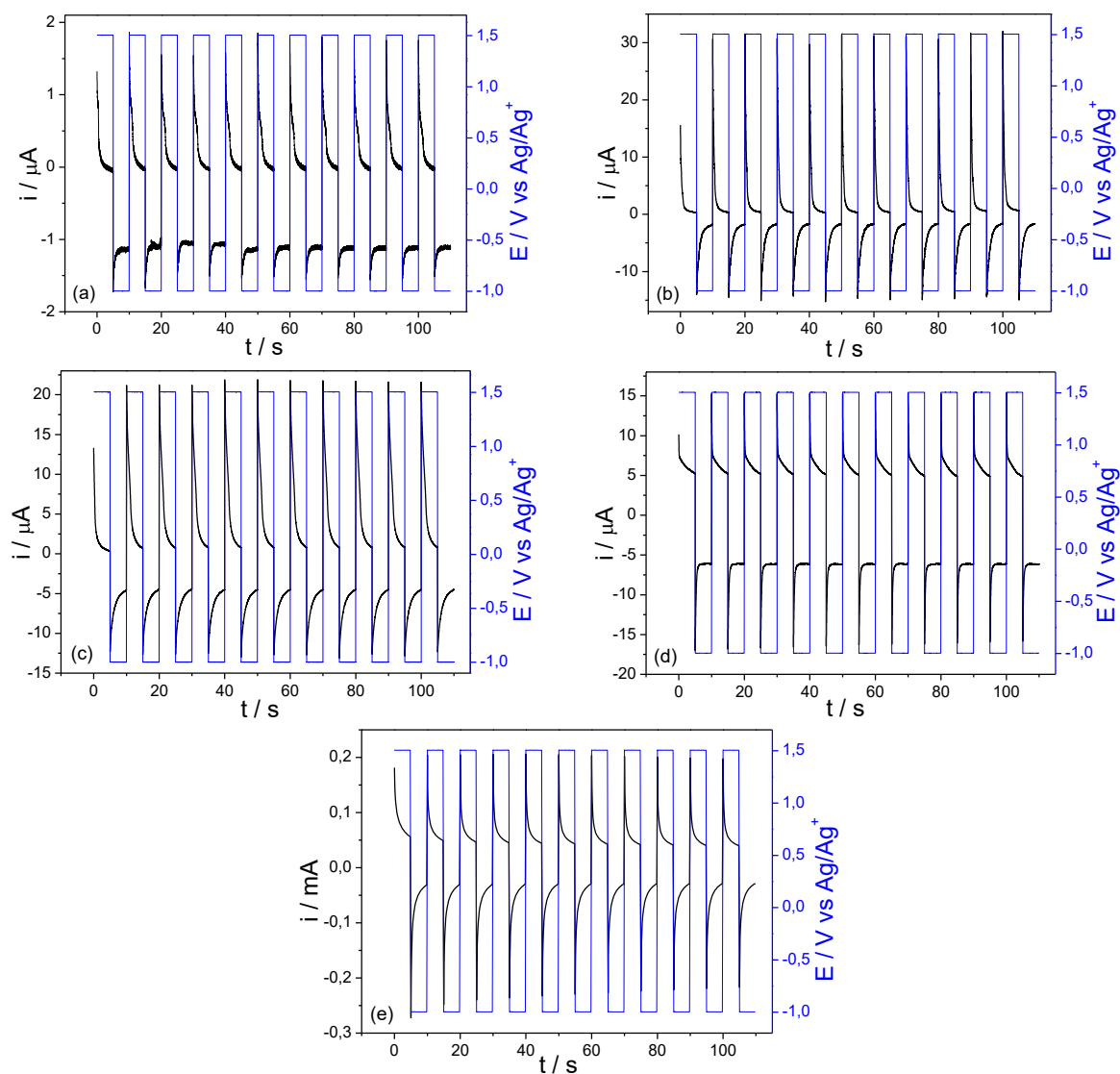


Figura 56 – Cronoamperogramas obtidos para os filmes de homopolímeros e materiais híbridos

Tabela 18 – Valores de quociente entre carga anódica e carga catódica (Q_a/Q_c) e tempos de resposta de oxidação (t_{ox}) e redução (t_{red}) obtidos para os filmes de homopolímeros e materiais híbridos

Amostra	Cronoamperometria			Cronoabsorimetria	
	Q_a/Q_c	${}^a t_{ox} / s$	${}^a t_{red} / s$	t_{ox} / s	t_{red} / s
P3DDT	0,435	4,44	2,66	1,43	2,17
HIB-1	1,07	4,31	2,85	1,45	1,34
HIB-3	0,918	4,45	4,34	2,94	1,85
P3HT	1,51	3,93	2,27	2,88	1,71
HIB-4	1,01	3,90	4,10	1,75	1,51

^a tempo necessário para se atingir 90% da carga anódica ou catódica

Outra metodologia reportada na literatura para determinar os tempos de resposta aos processos de coloração/transparência em materiais electrocrômicos é a partir da análise das curvas de cronoabsorimetria (variação da transmitância em função do tempo). Deste modo, conforme exemplificado na Figura 57, os tempos de resposta são obtidos da seguinte maneira [182]: traçam-se retas tangentes ao ponto de máximo e ao ponto de mínimo da transmitância; traçam-se, também, retas tangentes acompanhando as curvas; as interseções destas retas tangentes fornecem quatro pontos com quatro diferentes tempos. O tempo de coloração (redução) é a diferença entre t_2 e t_1 ($t_{\text{red}} = t_2 - t_1$). O tempo de transparência (oxidação) é a diferença entre t_4 e t_3 ($t_{\text{ox}} = t_4 - t_3$). Os tempos de resposta determinados por este método são apresentados na segunda parte da Tabela 18. Novamente, de uma maneira geral, foi observado um efeito contrário ao da literatura, onde os tempos de resposta de coloração foram menores que os tempos de resposta de transparência.

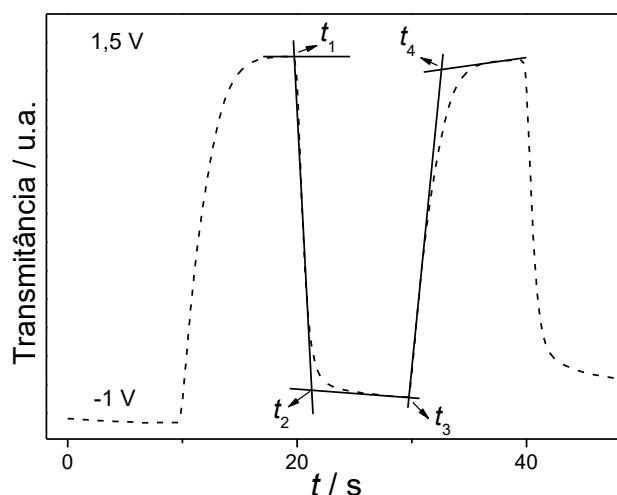


Figura 57 – Representação do modelo para obtenção dos tempos de resposta via experimento de cronoabsorimetria; exemplo para o filme de P3HT

Comparando-se os tempos de resposta obtidos pelo método da curva de cronoamperometria aos tempos de resposta obtidos pelas curvas de cronoabsorimetria, observa-se que os primeiros foram maiores, sugerindo que os processos de mudança de cor no filme ocorrem a uma taxa na qual a cor do filme se estabiliza antes que os 90% da carga sejam inseridos/retirados.

O tempo de resposta também é um parâmetro que infere acerca do desempenho electrocrômico do material, uma vez que se espera que um bom dispositivo apresente rápidos tempos de resposta durante os processos de mudança de coloração. Deste modo, os híbridos

apresentaram tempos de resposta compatíveis a outros trabalhos descritos na literatura [182, 243].

3.5.2 Ciclabilidade eletrocromica

Os filmes finos dos homopolímeros e materiais híbridos foram submetidos a testes de ciclabilidade eletrocromica no intuito de avaliar a eficiência dos processos de coloração / descoloração ao decorrer dos ciclos. Deste modo, as Figuras 58 e 59 apresentam as curvas de variação de transmitância em comprimento de onda fixo para dois potenciais: filme completamente reduzido e filme completamente oxidado.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que praticamente todos os filmes apresentaram uma perda na diferença de transmitância entre os estados colorido (menor T) e transparente (maior T), contudo, a reversibilidade dos processos de mudança de cor foi mantida. Para o filme de P3DDT, a diferença de transmitância (ΔT) remanescente após 50 ciclos (1000 s) foi 85% menor em comparação ao primeiro ciclo, ao passo que para os materiais híbridos, este valor foi 5% e 45% menores para HIB-1 e HIB-3, respectivamente. No caso do filme de P3HT, a eficiência eletrocromica caiu 96% após 50 ciclos em comparação ao primeiro, enquanto que para o filme HIB-4, este valor foi de 32%. De fato, os materiais híbridos apresentaram melhor desempenho no experimento de ciclagem eletrocromica comparado aos respectivos homopolímeros.

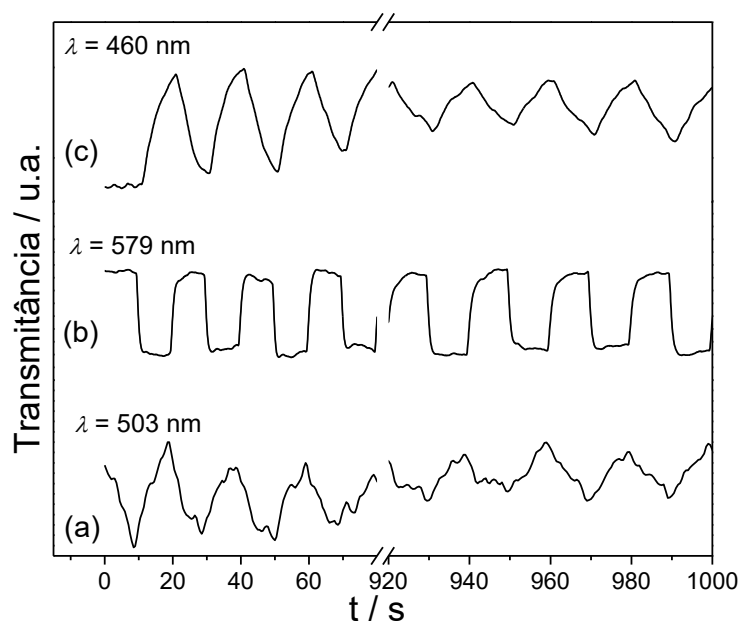


Figura 58 – Curvas de cronoabsorimetria para os filmes de P3DDT (a), HIB-1 (b) e HIB-3 (c)

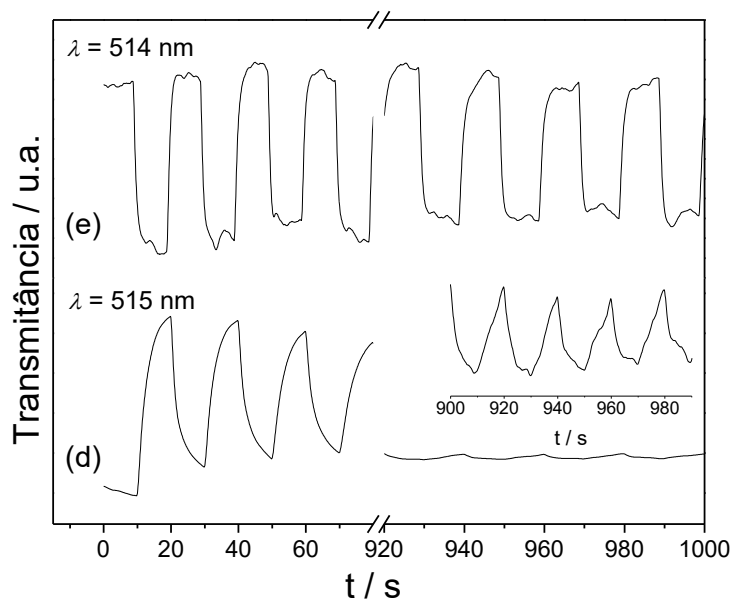


Figura 59 – Curvas de cronoabsorimetria para os filmes de P3HT (d) e HIB-4 (e)

A continuação, a ciclabilidade dos filmes também foi testada através de experimentos de cronoamperometria (Figuras 60 e 61). Através de uma análise quantitativa destas curvas, observa-se que, para o filme de P3DDT após 50 ciclos (1000 s), a carga remanescente foi 64% menor em relação ao primeiro ciclo, enquanto após 100 ciclos (2000 s), a carga foi 73% menor. No caso do HIB-1, houve uma perda de carga de 22% e 34% após o 50° e 100° ciclo, respectivamente. Já para o HIB-3, observou-se uma carga 11% menor após o 50° ciclo e, após 100 ciclos operando, a carga foi 27% menor. De fato, os híbridos apresentaram uma melhor performance que o homopolímero, com um especial destaque ao híbrido ligado covalentemente (HIB-3).

Na sequência, esta mesma análise foi feita para os filmes de P3HT e de seu híbrido ligado covalentemente (HIB-4). Após 50 ciclos, o filme de P3HT apresentou uma perda de aproximadamente 98% da carga calculada para o 1° ciclo e, após 100 ciclos, este valor foi de 99,5%. No caso do HIB-4, a diminuição da carga com a ciclagem foi expressamente menor, sendo 16% e 27% menores após o 50° e 100° ciclo, respectivamente, quando comparadas ao primeiro ciclo. Novamente, observa-se um melhor desempenho do material híbrido frente ao processo de ciclagem eletrocromática, o que pode estar relacionado, como já citado anteriormente, à uma maior estabilidade eletroquímica promovida pela presença dos MWCNT's.

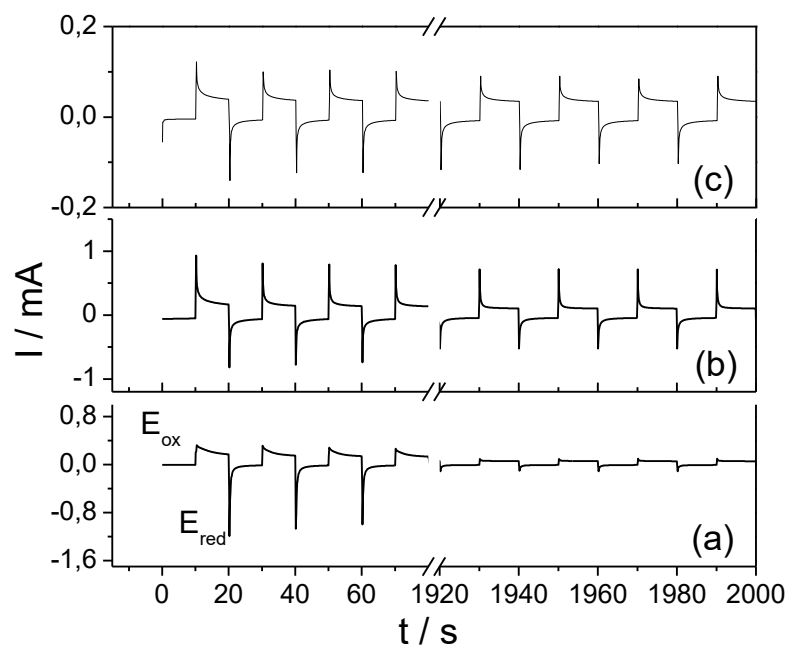


Figura 60 – Curvas de cronoamperometria para os filmes de P3DDT (a), HIB-1 (b) e HIB-3 (c)

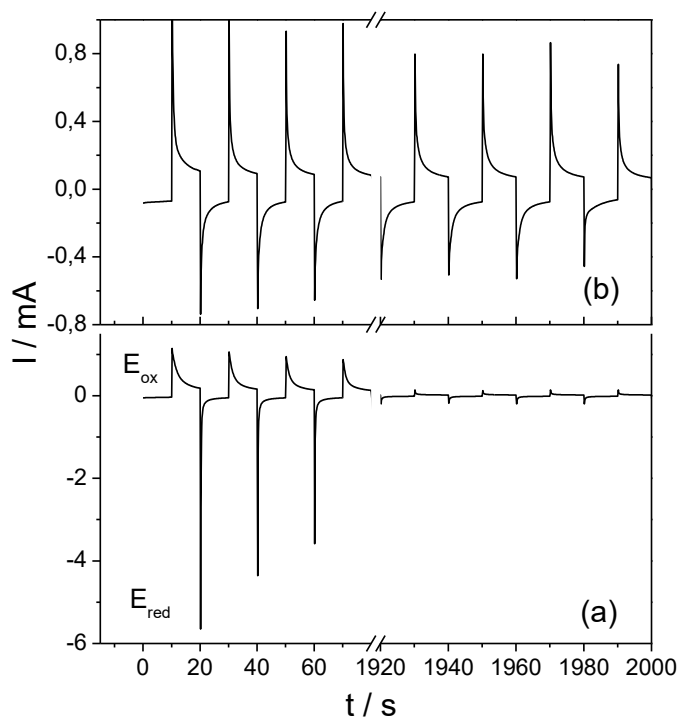


Figura 61 – Curvas de cronoamperometria para os filmes de P3HT (a) e HIB-4 (b)

3.6 Teste do dispositivo eletrocromico

A performance do dispositivo eletrocromico foi testada através de teste de ciclagem eletroquímica (cronoamperometria) (Figura 62). Como pode ser observado no vídeo (<https://www.youtube.com/watch?v=zaKj49Yb3j4>), o protótipo de dispositivo construído com o material híbrido (MWCNTCO-NHCbzNH-COTf-g-P3DDT) apresentou processos reversíveis de mudança de cor, iniciando em vermelho-alaranjado (estado colorido) passando a transparente (estado descolorido). Em adição, o dispositivo teve seu perfil cronoamperométrico estudado, aplicando saltos de voltagem desde -0,4 V a 1,4 V durante 10 s cada. A partir das curvas, observa-se uma queda na corrente ao longo dos ciclos, indicando que as reações redox que ocorrem no material acabam por degradá-lo. Outro fator que deve ser considerado é a degradação do eletrólito em gel e do substrato de ITO, que podem também interferir na eficiência do dispositivo. Contudo, observa-se que mesmo após 50 ciclos de operação, o dispositivo apresentou uma carga remanescente de 26% em relação à inicial e 19% após 100 ciclos (2000 s), corroborando que o material ainda apresenta atividade eletrocromica.

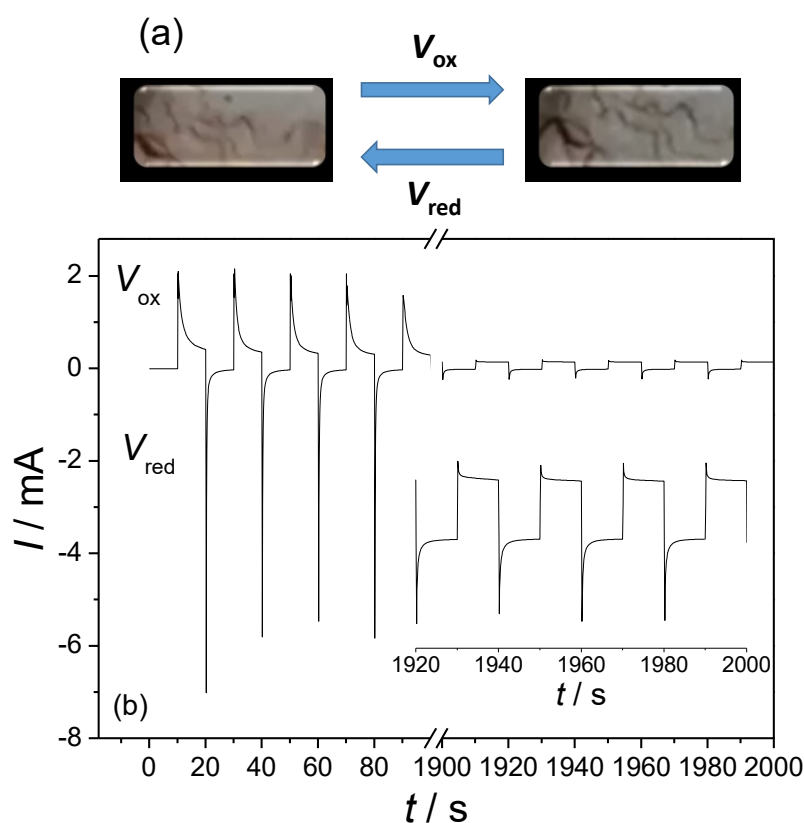


Figura 62 – Mudança de cores (a) e curvas de cronoamperometria (b) para o dispositivo eletrocromico construído com o HIB-3

CAPÍTULO 4. CONCLUSÕES

A primeira etapa do trabalho envolveu a preparação de aminas aromáticas derivadas do 9-metilcarbazol (CbzNH_2 e $\text{Cbz}(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)$) com caráter elétron-doador (D). Os resultados das caracterizações espectroscópicas realizadas para os produtos reacionais corroboram a obtenção das estruturas pretendidas. Após tratamento ácido ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$) do MWCNT (elétron-aceptor, A), estas aminas foram ligadas a eles via reação de amidação assistida em micro-ondas, fornecendo híbridos binários do tipo A-D: MWCNTCO-NHCbz e MWCNTCO-NHCbzNO₂.

O primeiro material híbrido (HIB-1), sem ligações covalentes entre polímero e MWCNT's funcionalizados, foi obtido através da polimerização *in situ* do 3-dodeciltiofeno (3DDT) em meio contendo MWCNTCO-NHCbz disperso. Este material também pode ser definido como uma mistura física entre o híbrido binário (MWCNTCO-NHCbz) e o polímero (P3DDT).

O precursor binário MWCNTCO-NHCbzNO₂ foi submetido a uma etapa de redução do grupo nitro para gerar um segundo grupo amino, passível de ser ligado, via reação em forno micro-ondas, ao ácido 3-tiofeno carboxílico (A), gerando um material híbrido ternário do tipo A-D-A. Através da técnica *grafting*, 3DDT e 3-hexiltiofeno (3HT) foram polimerizados, separadamente, sobre o precursor ternário para formar HIB-3 e HIB-4 – dois materiais híbridos quaternários moldados em uma estrutura do tipo A-D-A-D.

Após cada etapa de funcionalização dos MWCNT's, os produtos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas, como espectroscopia de fotoelétrons de raios-X, corroborando a formação das ligações covalentes entre os blocos. A partir da correlação entre os resultados obtidos pelas técnicas de análise termogravimétrica e análise elementar, foi possível estimar uma concentração das subunidades inseridas durante as etapas de funcionalização dos MWCNT's.

As análises espectroscópicas dos materiais híbridos preparados corroboram a presença tanto dos MWCNT's quanto dos respectivos polímeros, sugerindo que as etapas de ligação planejadas foram bem-sucedidas. A análise morfológica dos materiais híbridos também evidencia o recobrimento uniforme dos MWCNT's pelos respectivos poli(3-alkiltiofenos) sem alteração da sua estrutura original. Este recobrimento do polímero ligado covalentemente aos MWCNT's funcionalizados promoveu um aumento da processabilidade dos híbridos em clorofórmio.

Através da caracterização eletroquímica foi possível observar a contribuição dos MWCNT's frente aos processos de transferência de carga, onde em maiores velocidades de varredura, tem-se uma melhor transferência de carga na interface MWCNT-polímero/eletrodo de trabalho. Em processos mais lentos, ou seja, em menores velocidades de varredura, esta transferência é diminuída, uma vez que os MWCNT's atuam como capacitores, diminuindo a quantidade de elétrons transferidas ao polímero durante o processo de redução. Em geral, os híbridos apresentaram uma melhor estabilidade frente a ciclagem eletroquímica. Os resultados de EIE também corroboram os menores valores de resistência dos processos de transferência de carga para os materiais híbridos ligados covalentemente. Em resumo, observou-se uma influência dos MWCNT's sobre as propriedades ópticas, eletroquímicas e elétricas dos materiais híbridos e que estão diretamente relacionadas à porcentagem mássica dos mesmos – determinada com o auxílio das curvas de análise termogravimétrica.

Os híbridos quaternários apresentaram eletrocromismo durante os experimentos de espectroeletroquímica com perfil de desempenho superior aos respectivos homopolímeros. Em destaque, o material HIB-3 apresentou performance electrocrômica superior em relação aos demais, com contraste óptico na ordem de 20%, eficiência electrocrômica maior que $500 \text{ C}^{-1} \text{ cm}^2$, rápidos tempos de resposta, além de baixas perdas de eficiência durante o experimento de ciclagem electrocrômica. A partir da caracterização espectroeletroquímica, este híbrido também apresentou melhores propriedades optoeletrônicas quando comparadas às do P3DDT, como menores valores de energia dos orbitais moleculares e energia *bandgap* em torno de 30% menor. Devido a este conjunto de propriedades melhoradas e seu desempenho electrocrômico superior, o material HIB-3 foi testado na construção de um protótipo de dispositivo electrocrômico baseado em eletrólito em gel. O funcionamento do dispositivo foi comprovado através da observação visual da memória óptica (reversibilidade na mudança de cor) frente à mudança de potencial aplicado. Ademais, o teste de ciclagem eletroquímica via cronoamperometria mostrou que o dispositivo continua a operar mesmo após 100 ciclos.

Em linhas gerais, observa-se uma influência das subunidades elétron-doadoras e elétron-aceptoras, ligadas covalentemente, sobre as propriedades ópticas, eletrônicas e electrocrômicas. Portanto, esta metodologia é uma das mais importantes no design de materiais com propriedades multivariadas e, possivelmente, sinérgicas, além do progresso no desenvolvimento tecnológico e fabricação de dispositivos cada vez mais modernos e inteligentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Iijima, HELICAL MICROTUBULES OF GRAPHITIC CARBON, *Nature*, 354 (1991) 56-58.
- [2] M.F. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, K. Moloni, T.F. Kelly, R.S. Ruoff, Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load, *Science*, 287 (2000) 637-640.
- [3] T. Durkop, S.A. Getty, E. Cobas, M.S. Fuhrer, Extraordinary mobility in semiconducting carbon nanotubes, *Nano Letters*, 4 (2004) 35-39.
- [4] L.M. Esteves, H.A. Oliveira, F.B. Passos, Carbon nanotubes as catalyst support in chemical vapor deposition reaction: A review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 65 (2018) 1-12.
- [5] Q. Guo, X.T. Shen, Y.Y. Li, S.Q. Xu, Carbon nanotubes-based drug delivery to cancer and brain, *Journal of Huazhong University of Science and Technology-Medical Sciences*, 37 (2017) 635-641.
- [6] V. Schroeder, S. Savagatrup, M. He, S.B. Ling, T.M. Swager, Carbon Nanotube Chemical Sensors, *Chemical Reviews*, 119 (2019) 599-663.
- [7] L.F. Aval, M. Ghoranneviss, G.B. Pour, High-performance supercapacitors based on the carbon nanotubes, graphene and graphite nanoparticles electrodes, *Heliyon*, 4 (2018) 17.
- [8] H. Menon, R. Aiswarya, K.P. Surendran, Screen printable MWCNT inks for printed electronics, *Rsc Advances*, 7 (2017) 44076-44081.
- [9] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. Macdiarmid, ELECTRICAL-CONDUCTIVITY IN DOPED POLYACETYLENE, *Physical Review Letters*, 39 (1977) 1098-1101.
- [10] A. Ashraf, U. Farooq, B.A. Farooqi, K. Ayub, Electronic structure of polythiophene gas sensors for chlorinated analytes, *Journal of Molecular Modeling*, 26 (2020) 17.
- [11] H. Wang, Y. Diao, Y. Lu, H. Yang, Q. Zhou, K. Chrulski, J.M. D'Arcy, Energy storing bricks for stationary PEDOT supercapacitors, *Nature Communications*, 11 (2020) 1-9.
- [12] G. Tchutchulashvili, K.P. Korona, W. Mech, S. Chusnutdinow, M. Sobanska, K. Klosek, Z.R. Zytikiewicz, W. Sadowski, Hybrid P3HT: PCBM/GaN nanowire/Si cascade heterojunction for photovoltaic application, *Journal of Nanoparticle Research*, 22 (2020) 9.
- [13] G.J. Yang, B.G. Yang, H.Q. Zhang, X.J. Wang, C. Gu, H.R. Wang, Y.X. Chen, Y.M. Zhang, Three primary color (cyan/magenta/yellow) switchable electrochromic devices based on PEDOT:PSS and 'electrobase/electroacid' theory, *New Journal of Chemistry*, 43 (2019) 8410-8413.
- [14] B.Y. Lu, H. Yuk, S.T. Lin, N.N. Jian, K. Qu, J.K. Xu, X.H. Zhao, Pure PEDOT:PSS hydrogels, *Nature Communications*, 10 (2019) 10.
- [15] M. Nanko, Definitions and categories of hybrid materials, *AZojomo*, 6 (2009) 1-8.
- [16] L.D. Ferreira, F.S. Medeiros, B.C.R. Araujo, M.S. Gomes, M.L.M. Rocco, R.C.O. Sebastiao, H.D.R. Calado, Kinetic study of MWCNT and MWCNT@P3HT hybrid thermal decomposition under isothermal and non-isothermal conditions using the artificial neural network and isoconversional methods, *Thermochim. Acta*, 676 (2019) 145-154.
- [17] G. Lacerda, G.A. dos Santos, M.L.M. Rocco, R.L. Lavall, T. Matencio, H.D.R. Calado,

- Development of nanohybrids based on carbon nanotubes/P(EDOT-co-MPy) and P(EDOT-co-PyMP) copolymers as electrode materials for aqueous supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 335 (2020) 14.
- [18] G. Lacerda, G.A. dos Santos, M.L.M. Rocco, R.L. Lavall, T. Matencio, H.D.R. Calado, Development of a new hybrid CNT-TEPA@poly (3,4-ethylenedioxythiophene-co-3-(pyrrol-1-methyl)pyridine) for application as electrode active material in supercapacitors, *Polymer*, 194 (2020) 14.
- [19] P.M. Beaujuge, J.R. Reynolds, Color Control in pi-Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices, *Chemical Reviews*, 110 (2010) 268-320.
- [20] E.G. Cansu-Ergun, A.M. Onal, Carbazole based electrochromic polymers bearing ethylenedioxy and propylenedioxy scaffolds, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 815 (2018) 158-165.
- [21] P.M. Beaujuge, C.M. Amb, J.R. Reynolds, Spectral Engineering in pi-Conjugated Polymers with Intramolecular Donor-Acceptor Interactions, *Accounts of Chemical Research*, 43 (2010) 1396-1407.
- [22] M.H. Chua, Q. Zhu, T. Tang, K.W. Shah, J.W. Xu, Diversity of electron acceptor groups in donor-acceptor type electrochromic conjugated polymers, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 197 (2019) 32-75.
- [23] M.H. de Araujo, T. Matencio, C.L. Donnici, H.D.R. Calado, Synthesis and electrochemical investigation of beta-substituted thiophene-based donor-acceptor copolymers with 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT), *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20 (2016) 2541-2550.
- [24] M.H. de Araujo, T. Matencio, C.L. Donnici, H.D.R. Caladou, Electrical and spectroelectrochemical investigation of thiophene-based donor-acceptor copolymers with 3,4-ethylenedioxythiophene, *Polimeros-Ciencia E Tecnologia*, 30 (2020) 10.
- [25] M. Avila-Costa, C.L. Donnici, H.D.R. Calado, L.A. Cury, New directly electrosynthesized metal-free copolymeric NIR emitters based on EDOT- beta-thiophene-carboxamide -fluorene like donor-acceptor systems, *Synthetic Metals*, 250 (2019) 161-171.
- [26] P.S. Karthik, A.L. Himaja, S.P. Singh, Carbon-allotropes: synthesis methods, applications and future perspectives, *Carbon Letters*, 15 (2014) 219-237.
- [27] K. Varshney, Carbon nanotubes: a review on synthesis, properties and applications, *International Journal of Engineering Research*, 2 (2014) 660-677.
- [28] C. Frondel, U.B. Marvin, LONSDALEITE A HEXAGONAL POLYMORPH OF DIAMOND, *Nature*, 214 (1967) 587-&.
- [29] F.P. Bundy, J.S. Kasper, HEXAGONAL DIAMOND - A NEW FORM OF CARBON, *Journal of Chemical Physics*, 46 (1967) 3437-&.
- [30] H.K. He, T. Sekine, T. Kobayashi, Direct transformation of cubic diamond to hexagonal diamond, *Applied Physics Letters*, 81 (2002) 610-612.
- [31] S. Bhargava, H.D. Bist, S. Sahli, M. Aslam, H.B. Tripathi, DIAMOND POLYTYPES IN THE CHEMICAL-VAPOR-DEPOSITED DIAMOND FILMS, *Applied Physics Letters*, 67 (1995) 1706-1708.
- [32] M. Nishitani-Gamo, I. Sakaguchi, K.P. Loh, Confocal Raman spectroscopic observation of hexagonal diamond formation from dissolved carbon in nickel under chemical vapor

deposition conditions, *Applied Physics Letters*, 73 (1998) 765-767.

[33] A. Misra, P.K. Tyagi, B.S. Yadav, P. Rai, D.S. Misra, V. Pancholi, I.D. Samajdar, Hexagonal diamond synthesis on h-GaN strained films, *Applied Physics Letters*, 89 (2006) 3.

[34] P.A. Bianconi, S.J. Joray, B.L. Aldrich, J. Sumranjit, D.J. Duffy, D.P. Long, J.L. Lazorcik, L. Raboin, J.K. Kearns, S.L. Smulligan, J.M. Babyak, Diamond and diamond-like carbon from a preceramic polymer, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 3191-3202.

[35] Y. Nur, M.W. Pitcher, S. Seyyidoglu, L. Toppare, Facile synthesis of poly(hydridocarbyne): A precursor to diamond and diamond-like ceramics, *Journal of Macromolecular Science Part a-Pure and Applied Chemistry*, 45 (2008) 358-363.

[36] Y. Nur, H.M. Cengiz, M.W. Pitcher, L.K. Toppare, Electrochemical polymerization of hexachloroethane to form poly(hydridocarbyne): a pre-ceramic polymer for diamond production, *Journal of Materials Science*, 44 (2009) 2774-2779.

[37] C.G. Salzmann, B.J. Murray, J.J. Shephard, Extent of stacking disorder in diamond, *Diamond and Related Materials*, 59 (2015) 69-72.

[38] M.A. Abdulsattar, Molecular approach to hexagonal and cubic diamond nanocrystals, *Carbon Letters*, 16 (2015) 192-197.

[39] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C-60 - BUCKMINSTERFULLERENE, *Nature*, 318 (1985) 162-163.

[40] J.F. Anacleto, H. Perreault, R.K. Boyd, S. Pleasance, M.A. Quilliam, P.G. Sim, J.B. Howard, Y. Makarovskiy, A.L. Lafleur, C-60 AND C-70 FULLERENE ISOMERS GENERATED IN FLAMES - DETECTION AND VERIFICATION BY LIQUID-CHROMATOGRAPHY MASS-SPECTROMETRY ANALYSES, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 6 (1992) 214-220.

[41] B.C. Wang, Y.N. Chiu, GEOMETRY AND ORBITAL SYMMETRY RELATIONSHIPS OF GIANT AND HYPERFULLERENES - C240, C540, C960 AND C1500, *Synthetic Metals*, 56 (1993) 2949-2954.

[42] I. Hargittai, B. Hargittai, *Science of Crystal Structures: Highlights in Crystallography*, Springer 2015.

[43] P.R. Buseck, S.J. Tsipursky, R. Hettich, FULLERENES FROM THE GEOLOGICAL ENVIRONMENT, *Science*, 257 (1992) 215-217.

[44] R. Dagani, FULLERENES IN NATURE - C-60 AND C-70 FOUND IN ANCIENT RUSSIAN ROCK, *Chemical & Engineering News*, 70 (1992) 6-6.

[45] T.K. Daly, P.R. Buseck, P. Williams, C.F. Lewis, FULLERENES FROM A FULGURITE, *Science*, 259 (1993) 1599-1601.

[46] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 306 (2004) 666-669.

[47] A.K.-T. Lau, D. Hui, The revolutionary creation of new advanced materials—carbon nanotube composites, *Composites Part B: Engineering*, 33 (2002) 263-277.

[48] A.P.P. Alves, Síntese e caracterização de nanocompósitos e de híbridos de polímeros conjugados/nanomateriais de carbono para aplicação em supercapacitores, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.

- [49] M.H. Herbst, M.I.F. Macêdo, A.M. Rocco, Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar, *Química Nova*, 27 (2004) 986-992.
- [50] K.S. Ibrahim, Carbon nanotubes? properties and applications: A review, *Carbon letters*, 14 (2013) 131-144.
- [51] T. Fujigaya, N. Nakashima, Non-covalent polymer wrapping of carbon nanotubes and the role of wrapped polymers as functional dispersants, *Science and Technology of Advanced Materials*, 16 (2015) 21.
- [52] A.G. de Souza Filho, S.B. Fagan, Funcionalização de nanotubos de carbono, *Química nova*, 30 (2007) 1695.
- [53] N. Saifuddin, A. Raziah, A. Junizah, Carbon nanotubes: a review on structure and their interaction with proteins, *Journal of Chemistry*, 2013 (2012).
- [54] J.A. Elliott, J.K. Sandler, A.H. Windle, R.J. Young, M.S. Shaffer, Collapse of single-wall carbon nanotubes is diameter dependent, *Physical Review Letters*, 92 (2004) 095501.
- [55] M.F. Yu, B.S. Files, S. Arepalli, R.S. Ruoff, Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties, *Physical Review Letters*, 84 (2000) 5552-5555.
- [56] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P.L. McEuen, Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes, *Physical Review Letters*, 87 (2001) 4.
- [57] Y. Ando, X. Zhao, H. Shimoyama, G. Sakai, K. Kaneto, Physical properties of multiwalled carbon nanotubes, *International Journal of Inorganic Materials*, 1 (1999) 77-82.
- [58] J.H. Lee, J. Marroquin, K.Y. Rhee, S.J. Park, D. Hui, Cryomilling application of graphene to improve material properties of graphene/chitosan nanocomposites, *Composites Part B-Engineering*, 45 (2013) 682-687.
- [59] G. Mittal, K.Y. Rhee, S.J. Park, D. Hui, Generation of the pores on graphene surface and their reinforcement effects on the thermal and mechanical properties of chitosan-based composites, *Composites Part B-Engineering*, 114 (2017) 348-355.
- [60] G. Kalosakas, N.N. Lathiotakis, C. Galiotis, K. Papagelis, In-plane force fields and elastic properties of graphene, *Journal of Applied Physics*, 113 (2013) 7.
- [61] U. Kamran, Y.J. Heo, J.W. Lee, S.J. Park, Functionalized Carbon Materials for Electronic Devices: A Review, *Micromachines*, 10 (2019) 25.
- [62] M. Batmunkh, M.J. Biggs, J.G. Shapter, Carbon Nanotubes for Dye-Sensitized Solar Cells, *Small*, 11 (2015) 2963-2989.
- [63] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, Chemistry of carbon nanotubes, *Chemical Reviews*, 106 (2006) 1105-1136.
- [64] V.N. Popov, Carbon nanotubes: properties and application, *Mater. Sci. Eng. R-Rep.*, 43 (2004) 61-102.
- [65] Q. Zhang, J.Q. Huang, W.Z. Qian, Y.Y. Zhang, F. Wei, The Road for Nanomaterials Industry: A Review of Carbon Nanotube Production, Post-Treatment, and Bulk Applications for Composites and Energy Storage, *Small*, 9 (2013) 1237-1265.
- [66] M.F.L. De Volder, S.H. Tawfick, R.H. Baughman, A.J. Hart, Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications, *Science*, 339 (2013) 535-539.
- [67] P.G. Collins, P. Avouris, Nanotubes for electronics, *Scientific American*, 283 (2000) 62-+.

- [68] V. Sgobba, D.M. Guldi, Carbon nanotubes-electronic/electrochemical properties and application for nanoelectronics and photonics, *Chemical Society Reviews*, 38 (2009) 165-184.
- [69] B. Peng, M. Locascio, P. Zapol, S.Y. Li, S.L. Mielke, G.C. Schatz, H.D. Espinosa, Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements, *Nature Nanotechnology*, 3 (2008) 626-631.
- [70] E.T. Thostenson, C.Y. Li, T.W. Chou, Nanocomposites in context, *Composites Science and Technology*, 65 (2005) 491-516.
- [71] B.Q. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan, Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes, *Applied Physics Letters*, 79 (2001) 1172-1174.
- [72] J.L. Cheng, B. Wang, H.L.L. Xin, C. Kim, F.D. Nie, X.D. Li, G.C. Yang, H. Huang, Conformal coating of TiO₂ nanorods on a 3-D CNT scaffold by using a CNT film as a nanoreactor: a free-standing and binder-free Li-ion anode, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 2701-2707.
- [73] J.L. Cheng, B. Wang, C.M. Park, Y.P. Wu, H. Huang, F.D. Nie, CNT@Fe₃O₄@C Coaxial Nanocables: One-Pot, Additive-Free Synthesis and Remarkable Lithium Storage Behavior, *Chemistry-a European Journal*, 19 (2013) 9866-9874.
- [74] S. Takenaka, H. Miyamoto, Y. Utsunomiya, H. Matsune, M. Kishida, Catalytic Activity of Highly Durable Pt/CNT Catalysts Covered with Hydrophobic Silica Layers for the Oxygen Reduction Reaction in PEFCs, *Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 774-783.
- [75] J.N. Coleman, A. Dalton, S. Curran, A. Rubio, A. Davey, A. Drury, B. McCarthy, B. Lahr, P. Ajayan, S. Roth, Phase separation of carbon nanotubes and turbostratic graphite using a functional organic polymer, *Advanced materials*, 12 (2000) 213-216.
- [76] A.B. Dalton, C. Stephan, J.N. Coleman, B. McCarthy, P.M. Ajayan, S. Lefrant, P. Bernier, W.J. Blau, H.J. Byrne, Selective interaction of a semiconjugated organic polymer with single-wall nanotubes, *Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000) 10012-10016.
- [77] T.A. Saleh, V.K. Gupta, Covalent and Non-Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes, *Advanced Carbon Materials and Technology*, (2014) 317-330.
- [78] A. Hirsch, Functionalization of single-walled carbon nanotubes, *Angewandte Chemie-International Edition*, 41 (2002) 1853-1859.
- [79] C.M. Damian, S.A. Garea, E. Vasile, H. Iovu, Covalent and non-covalent functionalized MWCNTs for improved thermo-mechanical properties of epoxy composites, *Compos. Pt. B-Eng.*, 43 (2012) 3507-3515.
- [80] S. Manivannan, I.O. Jeong, J.H. Ryu, C.S. Lee, K.S. Kim, J. Jang, K.C. Park, Dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous and organic solvents through a polymer wrapping functionalization, *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, 20 (2009) 223-229.
- [81] L. Ma, A.H.C. Hart, S. Ozden, R. Vajtai, P.M. Ajayan, Spiers Memorial Lecture Advances of carbon nanomaterials, *Faraday Discuss.*, 173 (2014) 9-46.
- [82] Y.P. Sun, K.F. Fu, Y. Lin, W.J. Huang, Functionalized carbon nanotubes: Properties and applications, *Accounts of Chemical Research*, 35 (2002) 1096-1104.
- [83] W.M. Silva, H. Ribeiro, L.M. Seara, H.D.R. Calado, A.S. Ferlauto, R.M. Paniago, C.F. Leite, G.G. Silva, Surface Properties of Oxidized and Aminated Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23 (2012) 1078-+.

- [84] J. Chen, M.A. Hamon, H. Hu, Y.S. Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.C. Haddon, Solution properties of single-walled carbon nanotubes, *Science*, 282 (1998) 95-98.
- [85] S.K. Pillai, J. Ramontja, S.S. Ray, AMINE FUNCTIONALIZATION OF CARBON NANOTUBES FOR THE PREPARATION OF CNT BASED POLYLACTIDE COMPOSITES-A COMPARATIVE STUDY, 35th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, Amer Ceramic Soc, Daytona Beach, FL, 2011, pp. 43-51.
- [86] Z.Q. Chen, X.J.J. Dai, P.R. Lamb, D.R.D. Leal, B.L. Fox, Y. Chen, J. du Plessis, M. Field, X.G. Wang, Practical Amine Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes for Effective Interfacial Bonding, *Plasma Process. Polym.*, 9 (2012) 733-741.
- [87] K. Sharma, M. Shukla, Three-Phase Carbon Fiber Amine Functionalized Carbon Nanotubes Epoxy Composite: Processing, Characterisation, and Multiscale Modeling, *J. Nanomater.*, (2014) 10.
- [88] M. Brzezinski, T. Biela, Polylactide nanocomposites with functionalized carbon nanotubes and their stereocomplexes: A focused review, *Mater. Lett.*, 121 (2014) 244-250.
- [89] J. Mohanraj, N. Armaroli, Luminophores and Carbon Nanotubes: An Odd Combination?, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 4 (2013) 767-778.
- [90] Y.L. Zhao, J.F. Stoddart, Noncovalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Accounts of Chemical Research*, 42 (2009) 1161-1171.
- [91] D.A. Britz, A.N. Khlobystov, Noncovalent interactions of molecules with single walled carbon nanotubes, *Chemical Society Reviews*, 35 (2006) 637-659.
- [92] D. Eder, Carbon Nanotube-Inorganic Hybrids, *Chemical Reviews*, 110 (2010) 1348-1385.
- [93] D.M. Guldi, G.M.A. Rahman, F. Zerbetto, M. Prato, Carbon nanotubes in electron donor-acceptor nanocomposites, *Accounts of Chemical Research*, 38 (2005) 871-878.
- [94] A. Llanes-Pallas, K. Yoosaf, H. Traboulsi, J. Mohanraj, T. Seldrum, J. Dumont, A. Minoia, R. Lazzaroni, N. Armaroli, D. Bonifazi, Modular Engineering of H-Bonded Supramolecular Polymers for Reversible Functionalization of Carbon Nanotubes, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 15412-15424.
- [95] K.S. Chichak, A. Star, M.V.R. Altoe, J.F. Stoddart, Single-walled carbon nanotubes under the influence of dynamic coordination and supramolecular chemistry, *Small*, 1 (2005) 452-461.
- [96] D. Wang, J. Lu, J. Zhou, L. Lai, L. Wang, G.F. Luo, Z.X. Gao, G.P. Li, W.N. Mei, S. Nagase, Y. Maeda, T. Akasaka, Y.S. Zhou, Selective adsorption of cations on single-walled carbon nanotubes: A density functional theory study, *Comput. Mater. Sci.*, 43 (2008) 886-891.
- [97] V. Skakalova, A.B. Kaiser, U. Dettlaff-Weglikowska, K. Hrnčarikova, S. Roth, Effect of chemical treatment on electrical conductivity, infrared absorption, and Raman spectra of single-walled carbon nanotubes, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 7174-7181.
- [98] M. Mokhtarifar, H. Arab, M. Maghrebi, M. Baniadam, Amine-functionalization of carbon nanotubes assisted by electrochemical generation of chlorine, *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.*, 124 (2018) 9.
- [99] Y.J. Zhang, Y.F. Shen, J.H. Li, L. Niu, S.J. Dong, A. Ivaska, Electrochemical functionalization of single-walled carbon nanotubes in large quantities at a room-temperature ionic liquid supported three-dimensional network electrode, *Langmuir*, 21 (2005) 4797-4800.

- [100] C. Richard, F. Balavoine, P. Schultz, T.W. Ebbesen, C. Mioskowski, Supramolecular self-assembly of lipid derivatives on carbon nanotubes, *Science*, 300 (2003) 775-778.
- [101] R. Sadri, G. Ahmadi, H. Togun, M. Dahari, S.N. Kazi, E. Sadeghinezhad, N. Zubir, An experimental study on thermal conductivity and viscosity of nanofluids containing carbon nanotubes, *Nanoscale Res. Lett.*, 9 (2014) 16.
- [102] Q.Y. Tang, I. Shafiq, Y.C. Chan, N.B. Wong, R. Cheung, Study of the Dispersion and Electrical Properties of Carbon Nanotubes Treated by Surfactants in Dimethylacetamide, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10 (2010) 4967-4974.
- [103] L. Liang, L. Ju, J.D. Hu, W. Zhang, X.J. Wang, Transport of sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS)-dispersed carbon nanotubes and enhanced mobility of tetrabromobisphenol A (TBBPA) in saturated porous media, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 497 (2016) 205-213.
- [104] K. Yang, Z.L. Yi, Q.F. Jing, R.L. Yue, W. Jiang, D.H. Lin, Sonication-assisted dispersion of carbon nanotubes in aqueous solutions of the anionic surfactant SDBS: The role of sonication energy, *Chin. Sci. Bull.*, 58 (2013) 2082-2090.
- [105] M.A. Chappell, A.J. George, K.M. Dontsova, B.E. Porter, C.L. Price, P.H. Zhou, E. Morikawa, A.J. Kennedy, J.A. Steevens, Surfactive stabilization of multi-walled carbon nanotube dispersions with dissolved humic substances, *Environ. Pollut.*, 157 (2009) 1081-1087.
- [106] A. Almowarai, Y. Ueno, Y. Show, Fabrication of CNT Dispersion Fluid by Wet-Jet Milling Method for Coating on Bipolar Plate of Fuel Cell, *J. Nanomater.*, (2015) 7.
- [107] W.Z. Yuan, J.Z. Sun, Y.Q. Dong, M. Haussler, F. Yang, H.P. Xu, A.J. Qin, J.W.Y. Lam, Q. Zheng, B.Z. Tang, Wrapping carbon nanotubes in pyrene-containing poly(phenylacetylene) chains: Solubility, stability, light emission, and surface photovoltaic properties, *Macromolecules*, 39 (2006) 8011-8020.
- [108] A.E. Hsiao, S.Y. Tsai, M.W. Hsu, S.J. Chang, Decoration of multi-walled carbon nanotubes by polymer wrapping and its application in MWCNT/polyethylene composites, *Nanoscale Res. Lett.*, 7 (2012) 1-5.
- [109] Y. Noguchi, T. Fujigaya, Y. Niidome, N. Nakashima, Single-walled carbon nanotubes/DNA hybrids in water are highly stable, *Chem. Phys. Lett.*, 455 (2008) 249-251.
- [110] K. Rajavel, M. Lalitha, J.K. Radhakrishnan, L. Senthilkumar, R.T.R. Kumar, Multiwalled Carbon Nanotube Oxygen Sensor: Enhanced Oxygen Sensitivity at Room Temperature and Mechanism of Sensing, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 7 (2015) 23857-23865.
- [111] A.G. Bannov, O. Jasek, A. Manakhov, M. Marik, D. Necas, L. Zajickova, High-Performance Ammonia Gas Sensors Based on Plasma Treated Carbon Nanostructures, *Ieee Sensors Journal*, 17 (2017) 1964-1970.
- [112] I. Sayago, E. Terrado, E. Lafuente, M.C. Horrillo, W.K. Maser, A.M. Benito, R. Navarro, E.P. Urriolabeitia, M.T. Martinez, J. Gutierrez, Hydrogen sensors based on carbon nanotubes thin films, *Synthetic Metals*, 148 (2005) 15-19.
- [113] J. Zhang, Q. Zhu, Y.M. Zhang, Z.Q. Zhu, Q.J. Liu, Methanol Gas-Sensing Properties of SWCNT-MIP Composites, *Nanoscale Research Letters*, 11 (2016) 6.
- [114] L. Meng, J. Jin, G.X. Yang, T.H. Lu, H. Zhang, C.X. Cai, Nonenzymatic Electrochemical Detection of Glucose Based on Palladium-Single-Walled Carbon Nanotube Hybrid Nanostructures, *Analytical Chemistry*, 81 (2009) 7271-7280.

- [115] K. Zhao, S.Q. Zhuang, Z. Chang, H. Songm, L.M. Dai, P.G. He, Y.Z. Fang, Amperometric glucose biosensor based on platinum nanoparticles combined aligned carbon nanotubes electrode, *Electroanalysis*, 19 (2007) 1069-1074.
- [116] M. Siresha, V.J. Babu, A.S.K. Kiran, S. Ramakrishna, A review on carbon nanotubes in biosensor devices and their applications in medicine, *Nanocomposites*, 4 (2018) 36-57.
- [117] S. Gupta, C.N. Murthy, C.R. Prabha, Recent advances in carbon nanotube based electrochemical biosensors, *International Journal of Biological Macromolecules*, 108 (2018) 687-703.
- [118] P. Pandey, M. Datta, B.D. Malhotra, Prospects of nanomaterials in biosensors, *Analytical Letters*, 41 (2008) 159-209.
- [119] C.X. Cai, J. Chen, Direct electron transfer of glucose oxidase promoted by carbon nanotubes, *Analytical Biochemistry*, 332 (2004) 75-83.
- [120] Y.M. Lee, O.Y. Kwon, Y.J. Yoon, K. Ryu, Immobilization of horseradish peroxidase on multi-wall carbon nanotubes and its electrochemical properties, *Biotechnology Letters*, 28 (2006) 39-43.
- [121] M.D. Rubianes, G.A. Rivas, Enzymatic biosensors based on carbon nanotubes paste electrodes, *Electroanalysis*, 17 (2005) 73-78.
- [122] A. Ruhai, J.S. Rana, S. Kumar, A. Kumar, IMMOBILIZATION OF MALATE DEHYDROGENASE ON CARBON NANOTUBES FOR DEVELOPMENT OF MALATE BIOSENSOR, *Cellular and Molecular Biology*, 58 (2012) 15-20.
- [123] Z.Y. Zhan, R.Z. Lin, V.T. Tran, J.N. An, Y.F. Wei, H.J. Du, T. Tran, W. Lu, Paper/Carbon Nanotube-Based Wearable Pressure Sensor for Physiological Signal Acquisition and Soft Robotic Skin, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 9 (2017) 37921-37928.
- [124] L. Wang, K.J. Loh, Wearable carbon nanotube-based fabric sensors for monitoring human physiological performance, *Smart Materials and Structures*, 26 (2017) 11.
- [125] L. Wang, K. Loh, Spray-coated carbon nanotube-latex strain sensors, *Science Letters Journal*, 5 (2016) 234.
- [126] L. Wang, K.J. Loh, L. Brely, F. Bosia, N.M. Pugno, An experimental and numerical study on the mechanical properties of carbon nanotube-latex thin films, *Journal of the European Ceramic Society*, 36 (2016) 2255-2262.
- [127] K.J. Baeg, M. Caironi, Y.Y. Noh, Toward Printed Integrated Circuits based on Unipolar or Ambipolar Polymer Semiconductors, *Advanced Materials*, 25 (2013) 4210-4244.
- [128] C.M. Homenick, R. James, G.P. Lopinski, J. Dunford, J. Sun, H. Park, Y. Jung, G. Cho, P.R.L. Malenfant, Fully Printed and Encapsulated SWCNT-Based Thin Film Transistors via a Combination of R2R Gravure and Inkjet Printing, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 8 (2016) 27900-27910.
- [129] J.W. Han, B. Kim, J. Li, M. Meyyappan, Carbon nanotube ink for writing on cellulose paper, *Materials Research Bulletin*, 50 (2014) 249-253.
- [130] V. Khomenko, E. Frackowiak, F. Beguin, Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotubes composite electrodes using different cell configurations, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 2499-2506.
- [131] Y.P. Fang, J.W. Liu, D.J. Yu, J.P. Wicksted, K. Kalkan, C.O. Topal, B.N. Flanders, J.D.

- Wu, J. Li, Self-supported supercapacitor membranes: Polypyrrole-coated carbon nanotube networks enabled by pulsed electrodeposition, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 674-679.
- [132] H. Zhang, G.P. Cao, Z.Y. Wang, Y.S. Yang, Z.J. Shi, Z.N. Gu, Tube-covering-tube nanostructured polyaniline/carbon nanotube array composite electrode with high capacitance and superior rate performance as well as good cycling stability, *Electrochemistry Communications*, 10 (2008) 1056-1059.
- [133] K. Lota, V. Khomenko, E. Frackowiak, Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65 (2004) 295-301.
- [134] Y.G. Wang, Z.D. Wang, Y.Y. Xia, An asymmetric supercapacitor using RuO₂/TiO₂ nanotube composite and activated carbon electrodes, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 5641-5646.
- [135] G. Teysse, C. Laurent, Charge transport modeling in insulating polymers: From molecular to macroscopic scale, *Ieee Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 12 (2005) 857-875.
- [136] H. Shirakawa, The discovery of polyacetylene film: The dawning of an era of conducting polymers (Nobel lecture), *Angewandte Chemie-International Edition*, 40 (2001) 2575-2580.
- [137] A.G. MacDiarmid, "Synthetic metals": A novel role for organic polymers (Nobel lecture), *Angewandte Chemie-International Edition*, 40 (2001) 2581-2590.
- [138] A.J. Heeger, Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials (Nobel lecture), *Angewandte Chemie-International Edition*, 40 (2001) 2591-2611.
- [139] I.A. Hümmelgen, L.S. Roman, J. Lima, Polímeros Conjugados como Camada Ativa de Diodos Emissores de Luz e Fotodetectores, *Polímeros: Ciência e Tecnologia-Jul/Set-98*, (1998).
- [140] E. Bundgaard, F.C. Krebs, Low-band-gap conjugated polymers based on thiophene, benzothiadiazole, and benzobis(thiadiazole), *Macromolecules*, 39 (2006) 2823-2831.
- [141] J.A. Joule, Thiophenes from Viktor Meyer to Poly(Thiophene) Some Reactions and Synthesis, *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 188 (2013) 287-316.
- [142] M.R.D. Alves, H.D.R. Calado, T. Matencio, C.L. Donnici, THIOPHENE-BASED OLIGOMERS AND POLYMERS: SYNTHESSES AND APPLICATIONS, *Quimica Nova*, 33 (2010) 2165-2175.
- [143] H.D.R. Calado, T. Matencio, C.L. Donnici, L.A. Cury, J. Rieumont, J.M. Pernaut, Synthesis and electrochemical and optical characterization of poly(3-octadecylthiophene), *Synthetic Metals*, 158 (2008) 1037-1042.
- [144] M.R. Andersson, D. Selse, M. Berggren, H. Jarvinen, T. Hjertberg, O. Inganäs, O. Wennerstrom, J.E. Osterholm, REGIOSELECTIVE POLYMERIZATION OF 3-(4-OCTYLPHENYL)THIOPHENE WITH FECL₃, *Macromolecules*, 27 (1994) 6503-6506.
- [145] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, SELECTIVE CARBON-CARBON BOND FORMATION BY CROSS-COUPPLING OF GRIGNARD-REAGENTS WITH ORGANIC HALIDES - CATALYSIS BY NICKEL-PHOSPHINE COMPLEXES, *Journal of the American Chemical Society*, 94 (1972) 4374-&.
- [146] N. Miyaura, A. Suzuki, PALLADIUM-CATALYZED CROSS-COUPPLING REACTIONS OF ORGANOBORON COMPOUNDS, *Chemical Reviews*, 95 (1995) 2457-

2483.

- [147] T. Yamamoto, Cross-coupling reactions for preparation of pi-conjugated polymers, *Journal of Organometallic Chemistry*, 653 (2002) 195-199.
- [148] M.R. Andersson, O. Thomas, W. Mammo, M. Svensson, M. Theander, O. Inganäs, Substituted polythiophenes designed for optoelectronic devices and conductors, *Journal of Materials Chemistry*, 9 (1999) 1933-1940.
- [149] H.D.R. Calado, Poli(Tiofenos) Substituídos: Estudo das Propriedades Eletroquímicas, Ópticas e Investigação da Aplicação Para Sensores de Metais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.
- [150] M. Zhao, M.J. Chang, Q. Wang, Z.T. Zhu, X.P. Zhai, M. Zirak, A.Z. Moshfegh, Y.L. Song, H.L. Zhang, Unexpected optical limiting properties from MoS₂ nanosheets modified by a semiconductive polymer, *Chemical Communications*, 51 (2015) 12262-12265.
- [151] B. Kadem, A. Hassan, The effect of fullerene derivatives ratio on P3HT-based organic solar cells, *International Conference on Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability -Tmrees15*, 74 (2015) 439-445.
- [152] M.P. Barthaburu, I. Galain, I. Aguiar, H.B. Pereira, L. Bethencourt, P.B. Miranda, M.F. Sampaio, L. Fornaro, Hybrid β -HgS nanoparticles and P3HT layers for solar cells applications, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 10 (2017) 15-21.
- [153] X.-X. Zhan, M.-S. Lin, X.-Z. Lu, X.-Y. Tang, Y.-Y. Xu, T. Wang, L.-L. Deng, S.-Y. Xie, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, Formulation of PC71BM isomers in P3HT-based polymer solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 176 (2018) 340-345.
- [154] A. Chapel, S.B. Dkhil, S. Therias, J.-L. Gardette, D. Hannani, G. Poize, M. Gaceur, S.M. Shah, P. Wong-Wah-Chung, C. Videlot-Ackermann, Effect of ZnO nanoparticles on the photochemical and electronic stability of P3HT used in polymer solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 155 (2016) 79-87.
- [155] Z. Liu, W. Jiang, W. Li, L. Hong, T. Lei, D. Mi, R. Peng, X. Ouyang, Z. Ge, Reducible fabrication cost for P3HT-based organic solar cells by using one-step synthesized novel fullerene derivative, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 159 (2017) 172-178.
- [156] K.C. Prajapati, R. Patel, R. Sagar, Hybrid vehicle: A study on technology, *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, 3 (2014).
- [157] A. Yamada, H. Sasabe, Y. Osada, Y. Shiroda, I. Yamamoto, Concepts of hybrid materials, hybrid materials—concept and case studies, ASM International, Ohio, (1989).
- [158] A. Makishima, Possibility of hybrid materials, *Ceram. Jap.*, 39 (2004) 90-91.
- [159] G. Ghini, C. Trono, A. Giannetti, G.L. Puleo, L. Luconi, J. Amadou, G. Giambastiani, F. Baldini, Carbon nanotubes modified with fluorescein derivatives for pH nanosensing, *Sens. Actuator B-Chem.*, 179 (2013) 163-169.
- [160] M.E. Lipinska, S.L.H. Rebelo, C. Freire, Iron(III) porphyrin anchored onto organosilylated multiwalled carbon nanotubes as an active catalyst for epoxidation reactions under mild conditions, *Journal of Materials Science*, 49 (2014) 1494-1505.
- [161] P. Eskandari, Z. Abousalman-Rezvani, H. Roghani-Mamaqani, M. Salami-Kalajahi, H. Mardani, Polymer grafting on graphene layers by controlled radical polymerization, *Advances in Colloid and Interface Science*, 273 (2019) 46.

- [162] Q.Q. Liu, Z.Y. Bai, J.B. Fan, Z.P. Sun, H.Y. Mi, Q. Zhang, J.S. Qiu, A hydrogel-mediated scalable strategy toward core-shell polyaniline/poly(acrylic acid)-modified carbon nanotube hybrids as efficient electrodes for supercapacitor applications, *Appl. Surf. Sci.*, 436 (2018) 189-197.
- [163] T. Gatti, G. Girardi, N. Vicentini, R. Brandiele, M. Wirix, C. Durante, E. Menna, Physico-Chemical, Electrochemical and Structural Insights Into Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Grafted from Molecularly Engineered Multi-Walled Carbon Nanotube Surfaces, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 18 (2018) 1006-1018.
- [164] X.P. He, G.L. Liu, B. Yan, H. Suo, C. Zhao, Significant enhancement of electrochemical behaviour by incorporation of carboxyl group functionalized carbon nanotubes into polyaniline based supercapacitor, *Eur. Polym. J.*, 83 (2016) 53-59.
- [165] S. Charoughchi, S. Agbolaghi, S. Aghapour, R. Sarvari, F. Abbasi, Polymer wrapping versus well- oriented crystal growth of polythiophenes onto multi- wall carbon nanotubes via surface chemical modification and regioregularity deliberation, *New Journal of Chemistry*, 42 (2018) 14469-14480.
- [166] S.J. Yang, D.L. Meng, J.H. Sun, W.P. Hou, Y.B. Ding, S.D. Jiang, Y. Huang, J.X. Geng, Enhanced electrochemical response for mercury ion detection based on poly(3-hexylthiophene) hybridized with multi-walled carbon nanotubes, *Rsc Advances*, 4 (2014) 25051-25056.
- [167] D.L. Meng, J.B. Fan, J.P. Ma, S.W. Du, J.X. Geng, The preparation and functional applications of carbon nanomaterial/conjugated polymer composites, *Composites Communications*, 12 (2019) 64-73.
- [168] A.P.P. Alves, J.P.C. Trigueiro, H.D. Calado, G.G. Silva, Poly (3-hexylthiophene)-multi-walled carbon nanotube (1: 1) hybrids: Structure and electrochemical properties, *Electrochimica Acta*, 209 (2016) 111-120.
- [169] J.R. Platt, ELECTROCHROMISM, A POSSIBLE CHANGE OF COLOR PRODUCIBLE IN DYES BY AN ELECTRIC FIELD, *Journal of Chemical Physics*, 34 (1961) 862-&.
- [170] P.M. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, *Electrochromism: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons 2008.
- [171] S.K. Deb, OPTICAL AND PHOTOELECTRIC PROPERTIES AND COLOR CENTERS IN THIN-FILMS OF TUNGSTEN OXIDE, *Philosophical Magazine*, 27 (1973) 801-822.
- [172] A.K. Haggi, CONDUCTING POLYMERS, *Journal of the Balkan Tribological Association*, 15 (2009) 141-155.
- [173] I. Osaka, R.D. McCullough, Advances in molecular design and synthesis of regioregular polythiophenes, *Accounts of Chemical Research*, 41 (2008) 1202-1214.
- [174] C.L. Gaupp, J.R. Reynolds, Multichromic copolymers based on 3,6-bis(2-(3,4-ethylenedioxythiophene))-N-alkylcarbazole derivatives, *Macromolecules*, 36 (2003) 6305-6315.
- [175] Y.J. Tao, K. Zhang, C.Y. Zhang, H.F. Cheng, C.L. Jiao, Y.L. Zhao, Electrochemical synthesis of copolymers based on 2-(anthracen-9-yl) thiophene: A facile and efficient route to a series of multicolor electrochromic polymers, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 56 (2016) 66-75.

- [176] G.A. Sotzing, C.A. Thomas, J.R. Reynolds, P.J. Steel, Low band gap cyanovinylene polymers based on ethylenedioxythiophene, *Macromolecules*, 31 (1998) 3750-3752.
- [177] J.L. Liu, L. Li, R.T. Xu, K.L. Zhang, M. Ouyang, W.J. Li, X.J. Lv, C. Zhang, Design, Synthesis, and Properties of Donor-Acceptor-Donor' Asymmetric Structured Electrochromic Polymers Based on Fluorenone as Acceptor Units, *Acs Applied Polymer Materials*, 1 (2019) 1081-1087.
- [178] X.J. Lv, W.J. Li, M. Ouyang, Y.J. Zhang, D.S. Wright, C. Zhang, Polymeric electrochromic materials with donor-acceptor structures, *Journal of Materials Chemistry C*, 5 (2017) 12-28.
- [179] D. Witker, J.R. Reynolds, Soluble variable color carbazole-containing electrochromic polymers, *Macromolecules*, 38 (2005) 7636-7644.
- [180] Y.A. Udum, C.G. Hizliates, Y. Ergun, L. Toppare, Electrosynthesis and characterization of an electrochromic material containing biscarbazole-oxadiazole units and its application in an electrochromic device, *Thin Solid Films*, 595 (2015) 61-67.
- [181] F.B. Koyuncu, An ambipolar electrochromic polymer based on carbazole and naphthalene bisimide: Synthesis and electro-optical properties, *Electrochimica Acta*, 68 (2012) 184-191.
- [182] H.H. Chou, A. Nguyen, A. Chortos, J.W.F. To, C. Lu, J.G. Mei, T. Kurosawa, W.G. Bae, J.B.H. Tok, Z.A. Bao, A chameleon-inspired stretchable electronic skin with interactive colour changing controlled by tactile sensing, *Nature Communications*, 6 (2015) 10.
- [183] A.M. Osterholm, D.E. Shen, J.A. Kerszulis, R.H. Bulloch, M. Kuepfer, A.L. Dyer, J.R. Reynolds, Four Shades of Brown: Tuning of Electrochromic Polymer Blends Toward High-Contrast Eyewear, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 7 (2015) 1413-1421.
- [184] Y. Kim, M. Han, J. Kim, E. Kim, Electrochromic capacitive windows based on all conjugated polymers for a dual function smart window, *Energy & Environmental Science*, 11 (2018) 2124-2133.
- [185] M.L. Moser, G.H. Li, M.G. Chen, E. Bekyarova, M.E. Itkis, R.C. Haddon, Fast Electrochromic Device Based on Single-Walled Carbon Nanotube Thin Films, *Nano Letters*, 16 (2016) 5386-5393.
- [186] S.X. Xiong, J. Wei, P.T. Jia, L.P. Yang, J. Ma, X.H. Lu, Water-Processable Polyaniline with Covalently Bonded Single-Walled Carbon Nanotubes: Enhanced Electrochromic Properties and Impedance Analysis, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 3 (2011) 782-788.
- [187] T.T. Ye, Y. Sun, X. Zhao, B.P. Lin, H. Yang, X.Q. Zhang, L.X. Guo, Long-term-stable, solution-processable, electrochromic carbon nanotubes/polymer composite for smart supercapacitor with wide working potential window, *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (2018) 18994-19003.
- [188] S.F. Zhang, D.H. Zhou, J.Z. Yang, NITRATION OF CARBAZOLE AND N-ALKYLCARBAZOLES, *Dyes and Pigments*, 27 (1995) 287-296.
- [189] J. Kyziol, Z. Daszkiewicz, N-Methyl Derivatives of 3-Aminocarbazole, *Chemischer Informationsdienst*, 16 (1985) no-no.
- [190] H. Porter, The Zinin reduction of nitroarenes, *Organic reactions*, 20 (2004) 455-481.
- [191] E.M. Giroto, I.A. Santos, Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuálas corretamente, *Química Nova*, 25 (2002) 639-647.

- [192] R. Lakshmanan, P.P. Raja, N.C. Shivaprakash, S. Sindhu, Fabrication of fast switching electrochromic window based on poly(3,4-(2,2-dimethylpropylenedioxy)thiophene) thin film, *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 27 (2016) 6035-6042.
- [193] R. Nagarajan, D. Muralidharan, P.T. Perumal, A new and facile method for the synthesis of nitrocarbazoles by urea nitrate, *Synthetic communications*, 34 (2004) 1259-1264.
- [194] R. Silverstein, F. Webster, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 2000, LTC-Livros Técnicos e Científicos SA, Rio de Janeiro/RJ.
- [195] H. Murphy, P. Papakonstantinou, T.I.T. Okpalugo, Raman study of multiwalled carbon nanotubes functionalized with oxygen groups, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 24 (2006) 715-720.
- [196] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Physics reports*, 409 (2005) 47-99.
- [197] G. Vukovic, A. Marinkovic, M. Obradovic, V. Radmilovic, M. Colic, R. Aleksic, P.S. Uskokovic, Synthesis, characterization and cytotoxicity of surface amino-functionalized water-dispersible multi-walled carbon nanotubes, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 8067-8075.
- [198] A.A. Farghali, H.A.A. Tawab, S.A.A. Moaty, R. Khaled, Functionalization of acidified multi-walled carbon nanotubes for removal of heavy metals in aqueous solutions, *J. Nanostructure Chem.*, 7 (2017) 101-111.
- [199] P. Canete-Rosales, A. Alvarez-Lueje, S. Bollo, Ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes prevent cationic dispersant use in the electrochemical detection of dsDNA, *Sens. Actuator B-Chem.*, 191 (2014) 688-694.
- [200] B. Massoumi, M. Jaymand, R. Samadi, A.A. Entezami, In situ chemical oxidative graft polymerization of thiophene derivatives from multi-walled carbon nanotubes, *J. Polym. Res.*, 21 (2014) 9.
- [201] V. Saini, Z.R. Li, S. Bourdo, E. Dervishi, Y. Xu, X.D. Ma, V.P. Kunets, G.J. Salamo, T. Viswanathan, A.R. Biris, D. Saini, A.S. Biris, Electrical, Optical, and Morphological Properties of P3HT-MWNT Nanocomposites Prepared by in Situ Polymerization, *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 8023-8029.
- [202] L.D. Ferreira, H.D.R. Calado, Electrochromic and spectroelectrochemical properties of polythiophene beta-substituted with alkyl and alkoxy groups, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 22 (2018) 1507-1515.
- [203] Y. Guo, Y. Jin, Z.H. Su, Spectroscopic study of the microstructure and phase transition of regioregular poly(3-dodecylthiophene), *Soft Matter*, 8 (2012) 2907-2914.
- [204] X.Y. Qiao, X.H. Wang, Z.S. Mo, The FeCl₃-doped poly(3-alkylthiophenes) in solid state, *Synthetic Metals*, 122 (2001) 449-454.
- [205] A.W. Musumeci, G.G. Silva, J.-W. Liu, W.N. Martens, E.R. Waclawik, Structure and conductivity of multi-walled carbon nanotube/poly (3-hexylthiophene) composite films, *Polymer*, 48 (2007) 1667-1678.
- [206] V. Saini, Z. Li, S. Bourdo, E. Dervishi, Y. Xu, X. Ma, V.P. Kunets, G.J. Salamo, T. Viswanathan, A.R. Biris, Electrical, optical, and morphological properties of P3HT-MWNT nanocomposites prepared by in situ polymerization, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 8023-8029.
- [207] W.C. Tsoi, D.T. James, J.S. Kim, P.G. Nicholson, C.E. Murphy, D.D. Bradley, J. Nelson,

- J.-S. Kim, The nature of in-plane skeleton Raman modes of P3HT and their correlation to the degree of molecular order in P3HT: PCBM blend thin films, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 9834-9843.
- [208] S.W. Kim, T. Kim, Y.S. Kim, H.S. Choi, H.J. Lim, S.J. Yang, C.R. Park, Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers, *Carbon*, 50 (2012) 3-33.
- [209] T. Ramanathan, F.T. Fisher, R.S. Ruoff, L.C. Brinson, Amino-functionalized carbon nanotubes for binding to polymers and biological systems, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 1290-1295.
- [210] P.C. Ma, S.Y. Mo, B.Z. Tang, J.K. Kim, Dispersion, interfacial interaction and re-agglomeration of functionalized carbon nanotubes in epoxy composites, *Carbon*, 48 (2010) 1824-1834.
- [211] M.S. Silverstein, I. Visoly-Fisher, Plasma polymerized thiophene: molecular structure and electrical properties, *Polymer*, 43 (2002) 11-20.
- [212] A. Bernasik, J. Haberko, M.M. Marzec, J. Rysz, W. Luzny, A. Budkowski, Chemical stability of polymers under argon gas cluster ion beam and x-ray irradiation, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 34 (2016) 5.
- [213] P. Cheng, Y.F. Li, X.W. Zhan, A DMF-assisted solution process boosts the efficiency in P3HT:PCBM solar cells up to 5.31%, *Nanotechnology*, 24 (2013) 7.
- [214] T.-A. Chen, X. Wu, R.D. Rieke, Regiocontrolled synthesis of poly (3-alkylthiophenes) mediated by Rieke zinc: their characterization and solid-state properties, *Journal of the American Chemical Society*, 117 (1995) 233-244.
- [215] M.A. Ansari, S. Mohiuddin, F. Kandemirli, M.I. Malik, Synthesis and characterization of poly(3-hexylthiophene): improvement of regioregularity and energy band gap, *Rsc Advances*, 8 (2018) 8319-8328.
- [216] V. Saini, O. Abdulrazzaq, S. Bourdo, E. Dervishi, A. Petre, V.G. Bairi, T. Mustafa, L. Schnackenberg, T. Viswanathan, A.S. Biris, Structural and optoelectronic properties of P3HT-graphene composites prepared by in situ oxidative polymerization, *Journal of Applied Physics*, 112 (2012) 9.
- [217] W.L. Xu, X.Y. Yang, F. Zheng, H.D. Jin, X.T. Hao, Effect of alkyl side-chain length on the photophysical, morphology and photoresponse properties of poly(3-alkylthiophene), *J. Phys. D-Appl. Phys.*, 48 (2015) 6.
- [218] P. Rathore, C.M.S. Negi, A.S. Verma, A. Singh, G. Chauhan, A.R. Inigo, S.K. Gupta, Investigation of the optical and electrical characteristics of solution-processed poly (3 hexylthiophene) (P3HT): multiwall carbon nanotube (MWCNT) composite-based devices, *Mater. Res. Express*, 4 (2017) 8.
- [219] X.Y. Qiao, X.H. Wang, Z.S. Mo, The effects of different alkyl substitution on the structures and properties of poly(3-alkylthiophenes), *Synthetic Metals*, 118 (2001) 89-95.
- [220] P.J. Goutam, D.K. Singh, P.K. Iyer, Photoluminescence Quenching of Poly(3-hexylthiophene) by Carbon Nanotubes, *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 8196-8201.
- [221] M. Skompska, A. Szkurlat, The influence of the structural defects and microscopic aggregation of poly(3-alkylthiophenes) on electrochemical and optical properties of the

- polymer films: discussion of an origin of redox peaks in the cyclic voltammograms, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 4007-4015.
- [222] M.A. Ansari, S. Mohiuddin, F. Kandemirli, M.I. Malik, Synthesis and characterization of poly(3-hexylthiophene): improvement of regioregularity and energy band gap, *RSC Advances*, 8 (2018) 8319-8328.
- [223] C. Deibel, T. Strobel, V. Dyakonov, Origin of the efficient polaron-pair dissociation in polymer-fullerene blends, *Physical review letters*, 103 (2009) 036402.
- [224] M.R.A. Alves, Síntese e caracterização físico-química e eletroquímica de materiais poliméricos derivados do tiofeno β -substituído para aplicação em dispositivos optoeletrônicos Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.
- [225] W.F. Pacheco, F.S. Semaan, V.G. de Almeida, A.G.S. Ritta, R.Q. Aucélio, Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos, *Revista Virtual de Química*, 5 (2013) 516-537.
- [226] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1981.
- [227] C. Barbero, J.J. Silber, L. Sereno, ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF POLY-ORTHO-AMINOPHENOL MODIFIED ELECTRODES IN AQUEOUS ACID-SOLUTIONS, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 291 (1990) 81-101.
- [228] E.M. Giroto, M.A. De Paoli, Mass transport in intrinsically conducting polymers: Importance, techniques and theoretical models, *Química Nova*, 22 (1999) 358-368.
- [229] F. Scholz, A.M. Bond, *Electroanalytical Methods: guide to experiments and applications*, Springer, New York, 2010.
- [230] Y.F. Liu, K. Krug, Y.L. Lee, Self-organization of two-dimensional poly(3-hexylthiophene) crystals on Au(111) surfaces, *Nanoscale*, 5 (2013) 7936-7941.
- [231] C. Bounioux, P. Diaz-Chao, M. Campoy-Quiles, M.S. Martin-Gonzalez, A.R. Goni, R. Yerushalmi-Rozene, C. Muller, Thermoelectric composites of poly(3-hexylthiophene) and carbon nanotubes with a large power factor, *Energy & Environmental Science*, 6 (2013) 918-925.
- [232] C.G. Zoski, *Handbook of electrochemistry*, Elsevier 2006.
- [233] C. Bechinger, M.S. Burdis, J.G. Zhang, Comparison between electrochromic and photochromic coloration efficiency of tungsten oxide thin films, *Solid State Communications*, 101 (1997) 753-756.
- [234] C. Enengl, S. Enengl, S. Pluczyk, M. Havlicek, M. Lapkowski, H. Neugebauer, E. Ehrenfreund, Doping-Induced Absorption Bands in P3HT: Polarons and Bipolarons, *Chemphyschem*, 17 (2016) 3836-3844.
- [235] K. Rahimi, I. Botiz, J.O. Agumba, S. Motamen, N. Stingelin, G. Reiter, Light absorption of poly(3-hexylthiophene) single crystals, *Rsc Advances*, 4 (2014) 11121-11123.
- [236] A. Supriyanto, Maya, E.S. Rosa, Y. Iriani, A.H. Ramelan, F. Nurosyid, Influences mass concentration of P3HT and PCBM to application of organic solar cells, 8th International Conference of Physics and its Applications (ICOPIA), Iop Publishing Ltd, Denpasar, INDONESIA, 2016.
- [237] B.W. D'Andrade, S. Datta, S.R. Forrest, P. Djurovich, E. Polikarpov, M.E. Thompson, Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic

semiconductors, *Organic Electronics*, 6 (2005) 11-20.

[238] R.C. Quintanilha, I. Rocha, R.B. Vichessi, E. Lucht, K. Naidek, H. Winnischofer, M. Vidotti, ELECTROCHROMISM: BASIS AND APPLICATION OF NANOMATERIALS IN DEVELOPMENT OF HIGH PERFORMANCE ELECTRODES, *Quimica Nova*, 37 (2014) 677-688.

[239] R.J. Mortimer, K.R. Graham, C.R.G. Grenier, J.R. Reynolds, Influence of the Film Thickness and Morphology on the Colorimetric Properties of Spray-Coated Electrochromic Disubstituted 3,4-Propylenedioxythiophene Polymers, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 1 (2009) 2269-2276.

[240] D. Levasseur, I. Mjejri, T. Rolland, A. Rougier, Color Tuning by Oxide Addition in PEDOT:PSS-Based Electrochromic Devices, *Polymers*, 11 (2019) 12.

[241] D. Saikia, Y.C. Pan, C.G. Wu, J. Fang, L.D. Tsai, H.M. Kao, Synthesis and characterization of a highly conductive organic-inorganic hybrid polymer electrolyte based on amine terminated triblock polyethers and its application in electrochromic devices, *J. Mater. Chem. C*, 2 (2014) 331-343.

[242] M. Deepa, S. Bhandari, M. Arora, R. Kant, Electrochromic response of nanostructured poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films grown in an aqueous micellar solution, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 209 (2008) 137-149.

[243] T. Jiemsakul, K. Jiramitmongkon, U. Asawapirom, C. Chotsuwan, Investigation of P3HT electrochromic polymer films prepared by ultrasonication of polymer solutions, *Journal of Materials Science*, 52 (2017) 8485-8492.

ANEXO I. ESPECTROS DOS PRODUTOS DERIVADOS DO CARBAZOL

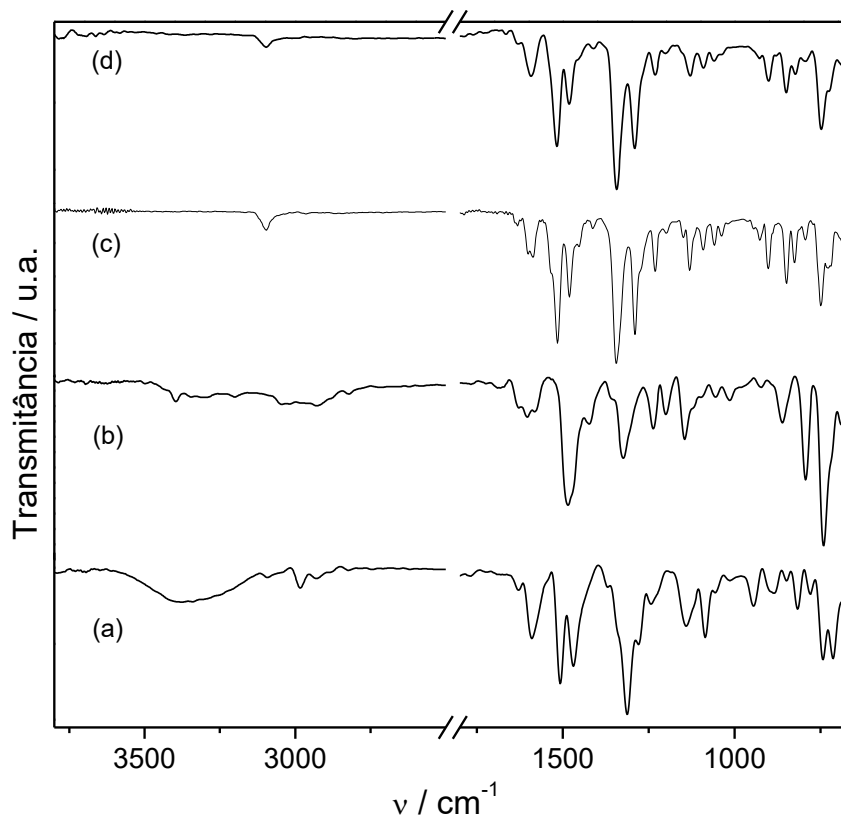


Figura 63 – Espectros FTIR do CbzNO_2 (a), CbzNH_2 (b), $\text{O}_2\text{NCbzNO}_2$ (c) e $\text{O}_2\text{NCbzNH}_2$ (d); amostragem: ATR

ESPECTROS DOS PRODUTOS DERIVADOS DO CARBAZOL

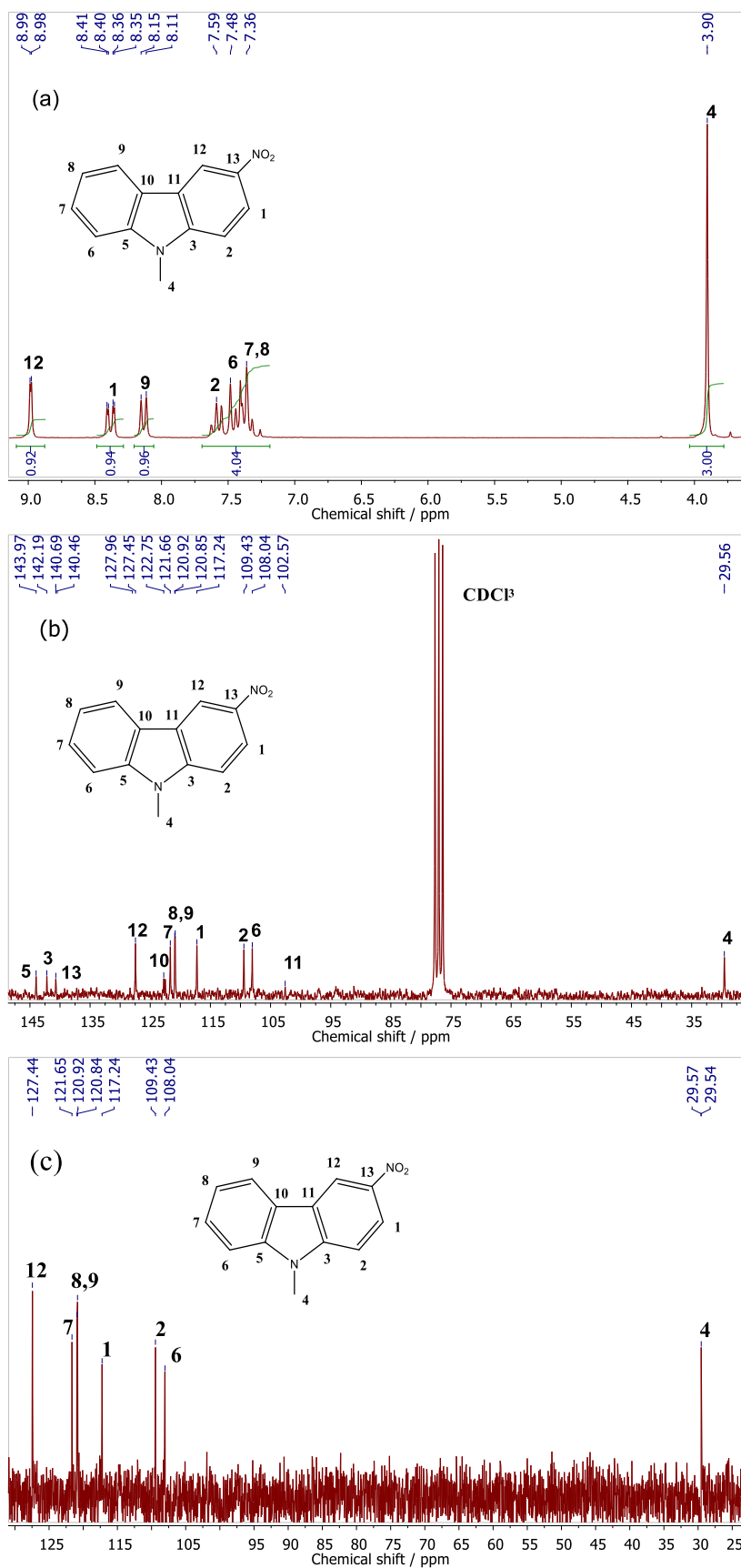


Figura 64 – Espectros de RMN de ¹H (a), RMN de ¹³C (b) e subspectro DEPT (c) para o CbzNO₂

ESPECTROS DOS PRODUTOS DERIVADOS DO CARBAZOL

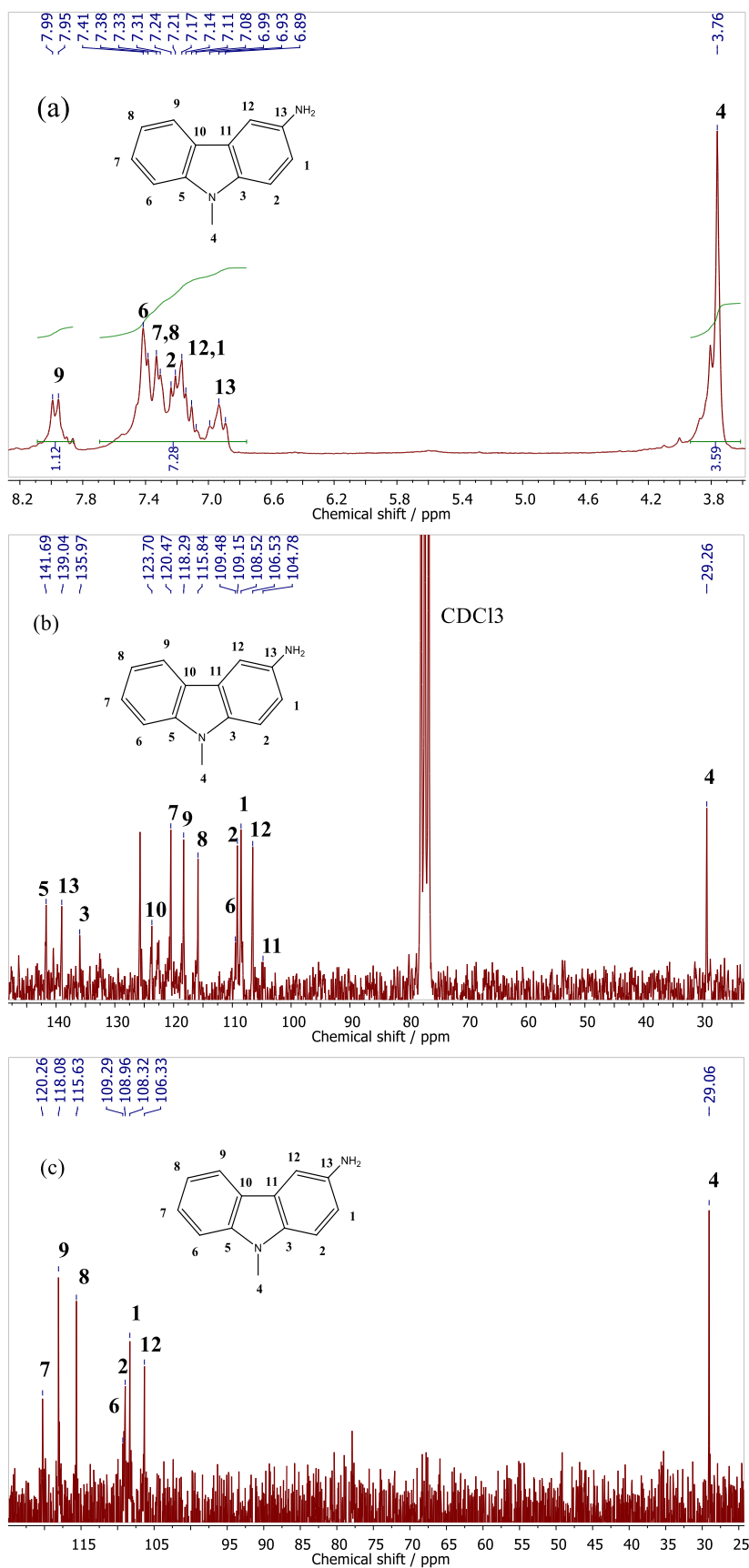


Figura 65 – Espectros de RMN de ^1H (a), RMN de ^{13}C (b) e subspectro DEPT (c) para o CbzNH₂

ESPECTROS DOS PRODUTOS DERIVADOS DO CARBAZOL

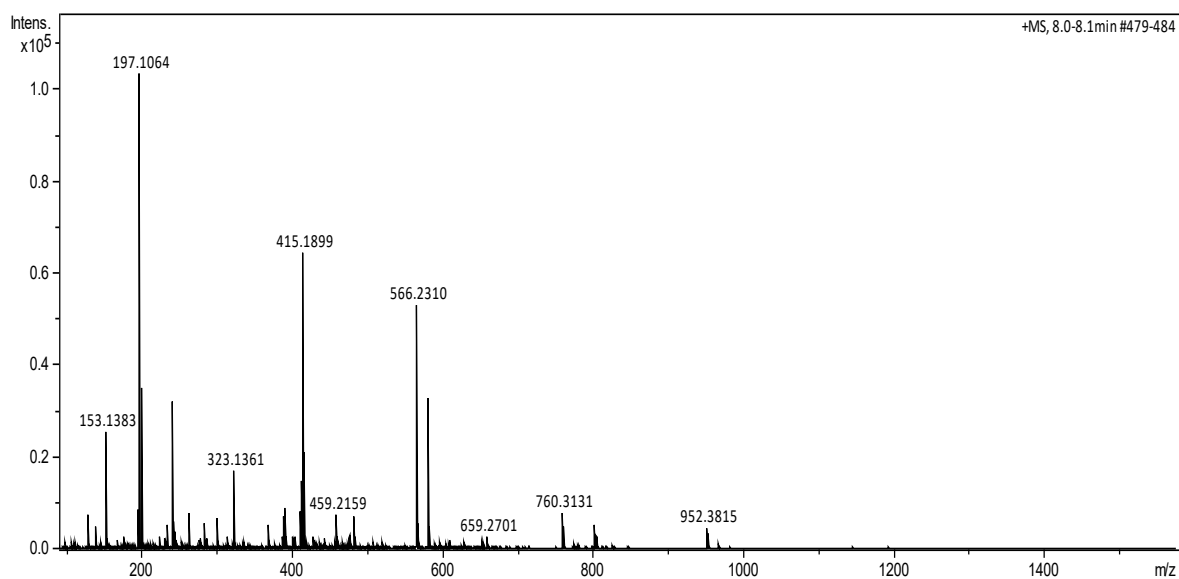


Figura 66 – Espectro ESI/MS para o CbzNH₂

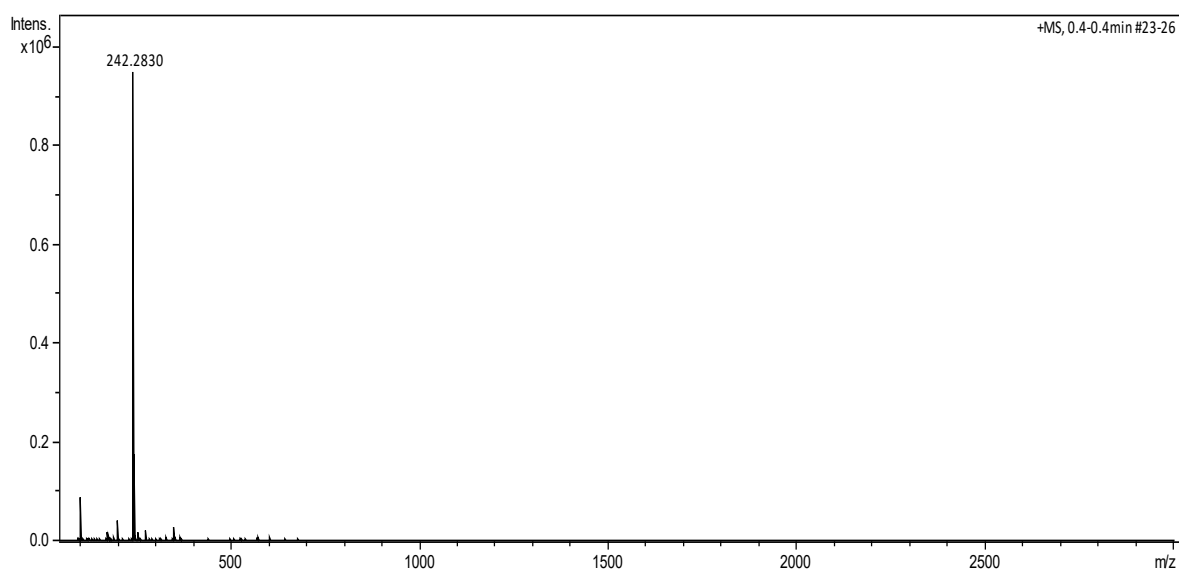


Figura 67 – Espectro ESI/MS para o O₂NCbzNH₂

ANEXO II. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS-X

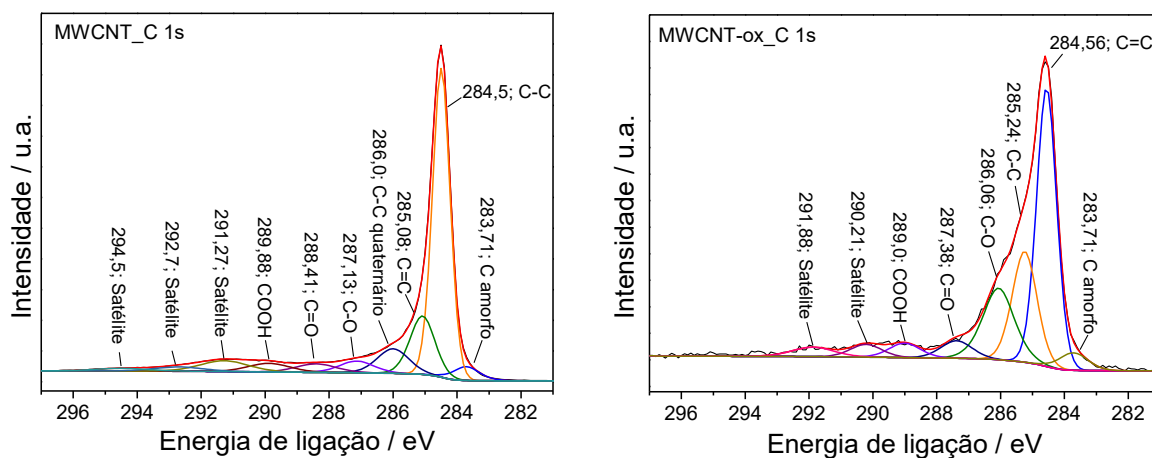


Figura 68 – Espectros XPS de alta resolução (C 1s) para MWCNT e MWCNT-ox

Tabela 19 – Porcentagem atômica para as atribuições dos picos de fotoemissão obtidos a partir dos espectros de XPS de alta resolução de C 1s; amostras: MWCNT e MWCNT-ox

Atribuição	MWCNT	MWCNT-ox
C amorfo	3,71	3,89
C=C	54,2	43,2
C-C	14,6	21,3
C-C quaternário	7,80	-
C-O	4,01	17,7
C=O	3,40	4,25
COOH	3,61	3,51
Satélite	8,67	6,15

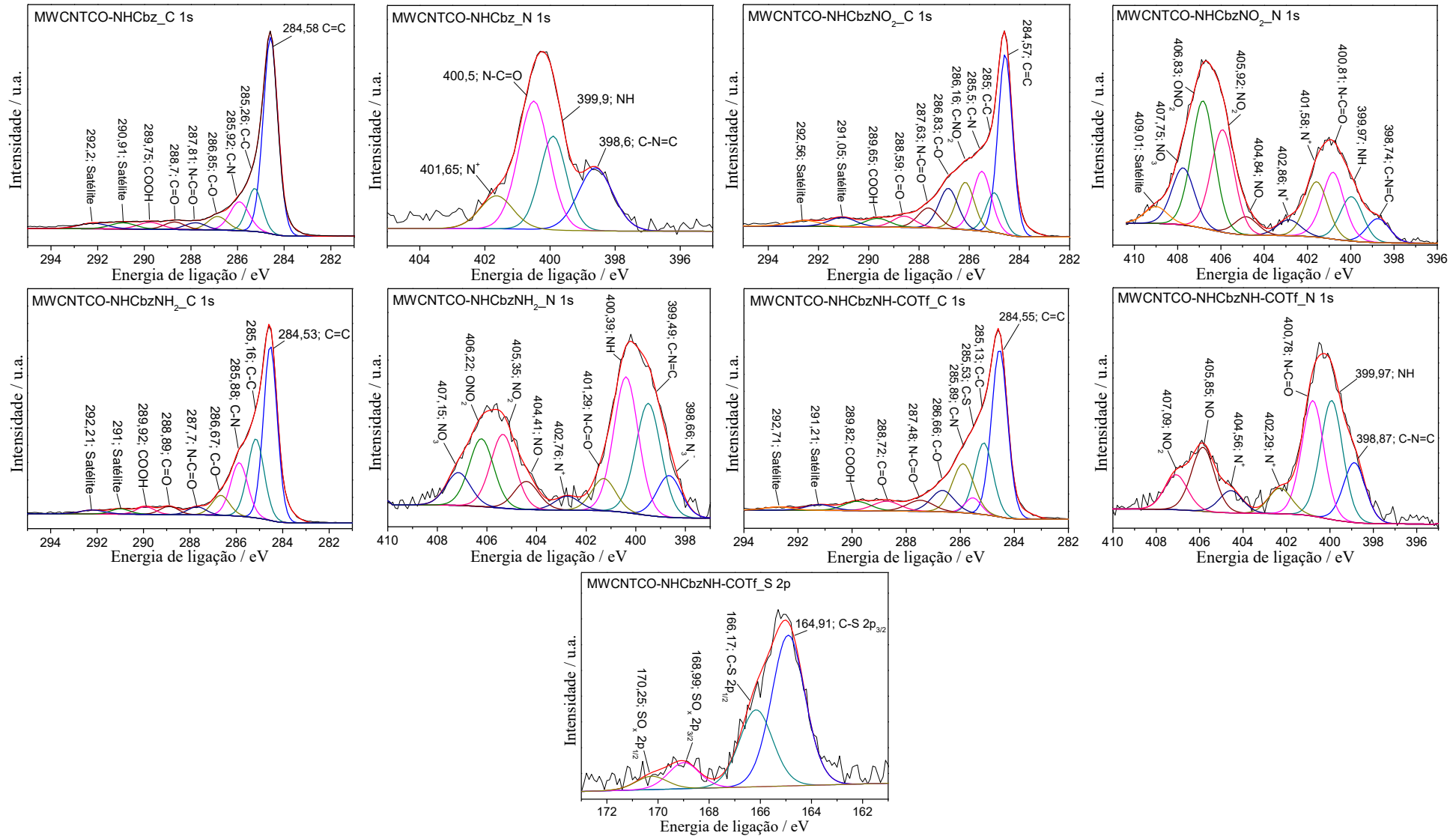


Figura 69 – Espectros XPS de alta resolução (C 1s, N 1s e S 2p) para os nanotubos funcionalizados

Tabela 20 – Porcentagem atômica para as principais atribuições dos picos de fotoemissão obtidos a partir dos espectros de XPS de alta resolução de C 1s

Atribuição	MWCNTCO-			
	NHCbz	NHCbzNO ₂	NHCbzNH ₂	NHCbzNH-COTf
C=C	45,64	34,73	41,25	38,33
C-C	11,61	8,80	22,38	18,80
C-S	-	-	-	3,61
C-N	13,77	14,86	15,79	15,19
C-O	6,74	10,35	6,00	7,08
N-C=O	3,82	5,60	2,50	4,19
C=O	2,67	3,37	2,60	3,72
COOH	3,39	2,83	2,39	3,52

Tabela 21 – Porcentagem atômica (PA) para as principais atribuições dos picos de fotoemissão obtidos a partir dos espectros de XPS de alta resolução de N 1s

Atribuição	PA / %			
	MWCNTCO			
	-NHCbz	-NHCbzNO ₂	-NHCbzNH ₂	-NHCbzNH-COTf
C-N=C	18,50	4,46	21,27	13,38
NH	22,72	8,28	25,12	26,59
N-C=O	46,93	12,49	5,83	25,79
N ⁺	11,85	13,45	2,58	11,18
NO ₂	-	19,62	13,69	8,15

Tabela 22 – Porcentagem atômica (PA) para as atribuições dos picos de fotoemissão obtidos a partir do espectro XPS de alta resolução de S 2p para MWCNTCO-NHCbzNH-COTf

Atribuição	PA / %
C-S	86,02
SO _x	13,98

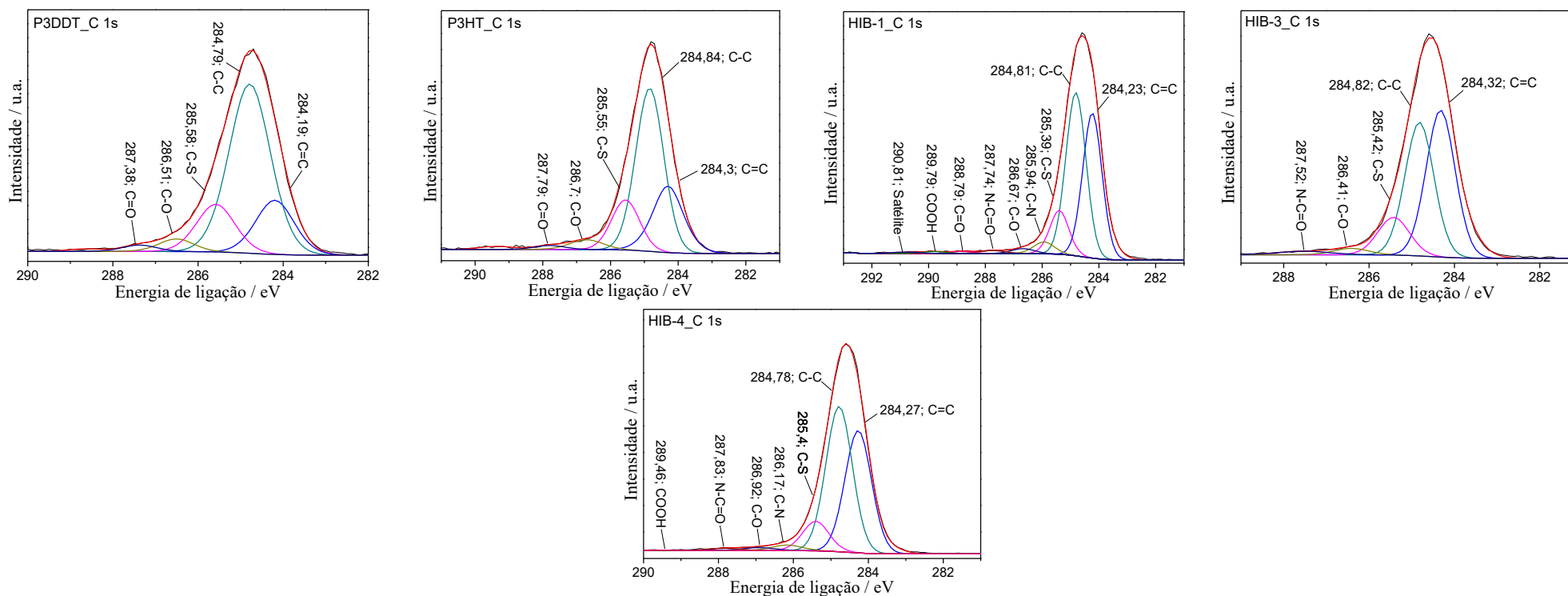


Figura 70 – Espectros XPS de alta resolução (C 1s) para os poli(3-alkiltiofenos) e seus híbridos

Tabela 23 – Porcentagem atômica para as atribuições dos picos de fotoemissão obtidos a partir dos espectros XPS de alta resolução de C 1s para os homopolímeros e materiais híbridos

Amostra	C=C	C-C	C-S	C-N	N-C=O
P3DDT	17,78	60,07	15,70	-	-
P3HT	24,24	53,02	16,31	-	-
HIB-1	35,78	41,84	10,71	3,21	1,00
HIB-3	40,49	36,85	11,43	-	1,80
HIB-4	38,60	45,79	9,37	2,05	0,84

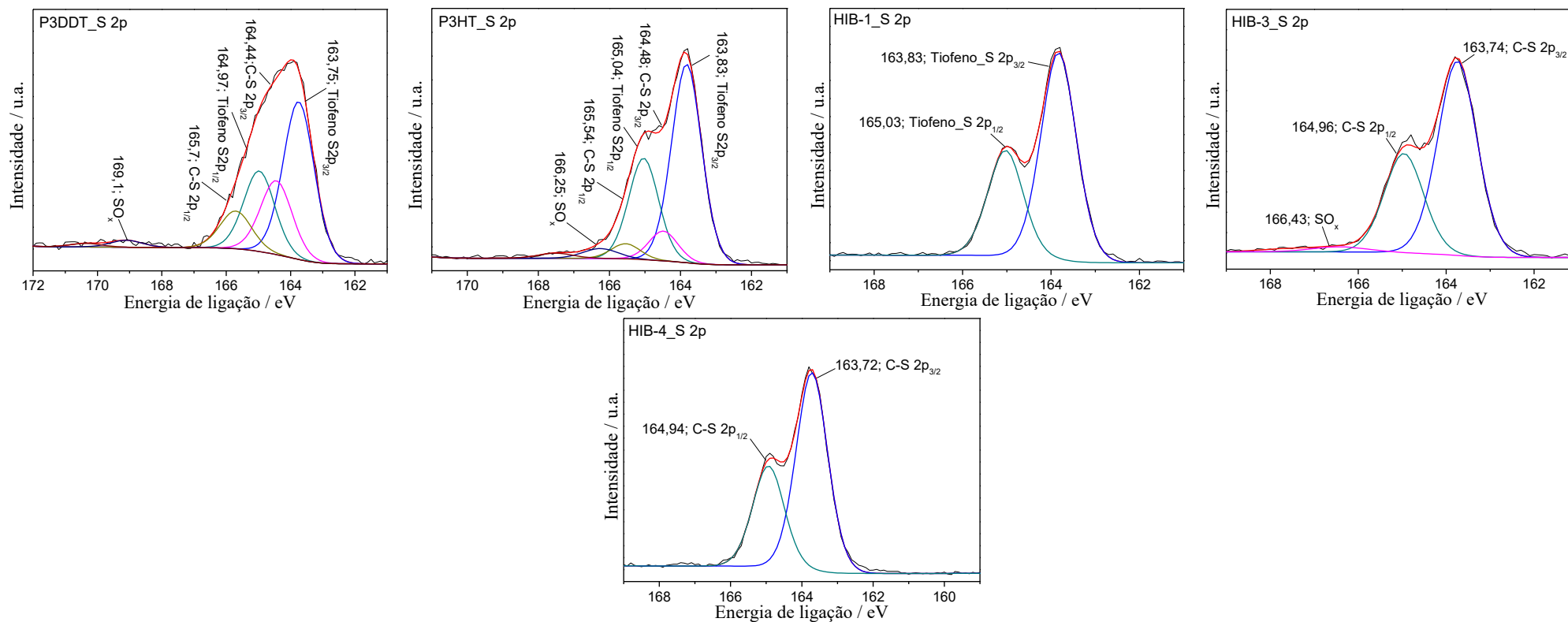


Figura 71 – Espectros XPS de alta resolução (S 2p) para os poli(3-alkiltiofenos) e seus híbridos

Tabela 24 – Porcentagem atômica para as atribuições dos picos de fotoemissão obtidos a partir dos espectros XPS de alta resolução de S 2p para os homopolímeros e materiais híbridos

Atribuição	P3DDT	P3HT	HIB-1	HIB-3	HIB-4
Tiofeno	65,63	83,07	100,00	-	100,00
C-S	31,39	12,10	-	96,51	-
SO _x	2,98	4,83	-	3,49	-

ANEXO III. CURVAS DE TAUC E DETERMINAÇÃO DO BANDGAP

A energia de *bandgap* dos materiais pode ser determinada através do modelo de Tauc:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n$$

Sendo α o coeficiente de absorção; $h\nu$ a energia do fóton incidente; B uma constante de absorção; E_g a energia de *bandgap*; e n o expoente determinado pelo tipo de transição eletrônica que causa a absorção: 1/2, 3/2, 2 e 3 para transições diretas permitidas, diretas proibidas, indiretas permitidas e indiretas proibidas, respectivamente. Deste modo, a energia de *bandgap* pode ser determinado a partir da extrapolação da curva de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ frente a $h\nu$ quando $\alpha = 0$ (Figura 72), assumindo o valor de $n = 1/2$.

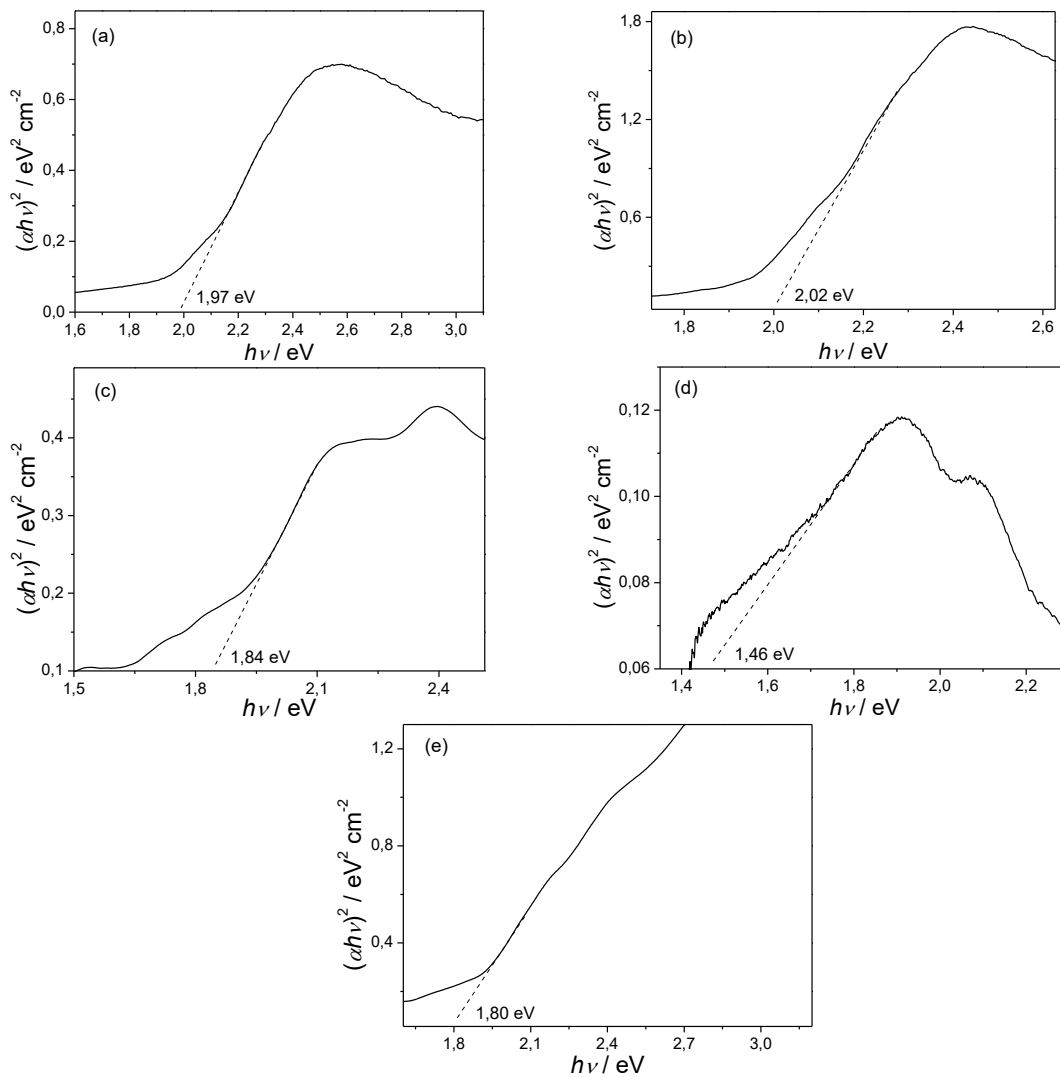


Figura 72 – Curva de Tauc para os filmes de P3DDT (a), P3HT (b), HIB-1 (c), HIB-3 (d) e HIB-4 (e)

ANEXO IV. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos publicados em periódicos

1. Título: *Preparation and characterization of a quaternary acceptor-donor-acceptor-donor (A-D-A-D) nanohybrid material for electrochromic device application*

Autores: Marcus. H. de Araujo, Wellington M. Silva, Maria L.M. Rocco, Claudio L. Donnici e Hállen D.R. Calado

Revista: *Electrochimica Acta*

DOI: [10.1016/j.electacta.2020.136212](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136212)

2. Título: *Nanohybrid material based on carbazole-thiophene-functionalized MWCNT and grafted poly(3-hexylthiophene): Preparation, characterization and spectroelectrochemistry*

Autores: Marcus. H. de Araujo, Wellington M. Silva, Maria L.M. Rocco, Claudio L. Donnici e Hállen D.R. Calado

Revista: *Synthetic Metals*

DOI: [10.1016/j.synthmet.2020.116418](https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116418)