

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS**

**Síntese, Caracterização e Estudo da Aplicação de Polímeros Conjugados Derivados do  
Tiofeno  $\beta$ -substituído em Janelas Inteligentes**

**Camilla Trindade Toledo**

**Julho de 2018  
Itajubá**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS**

**Camilla Trindade Toledo**

**Síntese, Caracterização e Estudo da Aplicação de Polímeros Conjugados Derivados do  
Tiofeno  $\beta$ -substituído em Janelas Inteligentes**

**Dissertação de Mestrado submetida ao  
Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em  
Química de Minas Gerais como parte dos  
requisitos para obtenção do Título de Mestre  
em Química.**

**Área de Concentração: Química**

**Orientador: Prof. Dr. Marcos Roberto de  
Abreu Alves**

**Julho de 2018  
Itajubá**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS**

**Camilla Trindade Toledo**

**Síntese, Caracterização e Estudo da Aplicação de Polímeros Conjugados  
Derivados do Tiofeno  $\beta$ -substituído em Janelas Inteligentes**

Dissertação aprovada por banca examinadora em 30 de julho de 2018, conferindo ao autor o título de **Mestre em Química - Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais.**

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Marcos Roberto de Abreu Alves (Orientador)

Prof. Dr. João Marcos Madurro

Prof. Dr. Maurício Silva dos Santos

**Julho de 2018**

**Itajubá**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe, Luciana, e ao meu namorado, Henrique, por todo amor, carinho e força que me proporcionaram durante este percurso. À toda minha família pelo apoio.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcos Roberto de Abreu Alves e colaboradora Prof.<sup>a</sup> Mercês Coelho Silva pela orientação, dedicação, paciência, disponibilidade, e, principalmente, pela amizade.

À prezada amiga do Laboratório LIMCOP, Ana Carolina Dias, pela grande amizade, companhia, colaboração e momentos de descontração.

Ao grupo de pesquisa do Laboratório LIMCOP.

As colegas de pesquisa, Karina Barcelos e Fabrícia Jesus, por toda ajuda e colaboração fornecida no desenvolver deste trabalho.

Aos técnicos e anistiados dos Laboratórios da UNIFEI – Itabira (Nilson, Giane, Jordânio, Cabral e Lúcio) por toda ajuda, em especial ao Sr. Nilson, pelas medidas de análise térmica.

Ao Prof. Welington de Oliveira Cruz do Laboratório Multiuso do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia pela realização das análises de ressonância magnética nuclear.

Aos estimados colegas da pós-graduação da Unifei - Itabira.

Aos funcionários da secretaria de pós-graduação, Naida Vaz e Ana Carla.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

À Fapemig (APQ-01275-14) pelo recurso disponibilizado para o desenvolvimento do projeto.

Ao Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais (PPGMQ-MG).

À Rede Mineira de Química.

À Universidade Federal de Itajubá.

A todos que contribuíram até o momento.

## RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese e caracterização de homopolímeros e copolímeros derivados do tiofeno  $\beta$ -substituídos visando a aplicação em janelas inteligentes (Jis). Para isso, primeiramente realizou-se a síntese química dos homopolímeros: poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT); e dos copolímeros: poli(3-hexiltiofeno-co-3,4-etilenodioxítiofeno) (P3HT-co-EDOT) em proporções 1:1 e 2:1 dos monômeros 3-hexiltiofeno (3HT) e 3,4-etilenodioxítiofeno (EDOT), respectivamente. As sínteses dos materiais foram realizadas empregando-se o método de acoplamento oxidativo com cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ). Os materiais obtidos foram caracterizados por técnicas físico-químicas como espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), ressonância magnética nuclear de hidrogênio ( $^1\text{H}$  RMN), análise térmica, espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis). Além disso, foram empregadas técnicas de caracterização eletroquímicas e espectroeletroquímicas para estudo da aplicação destes materiais como camada ativa em JIs. Os estudos espectroeletroquímicos indicaram que o P3HT e seus copolímeros podem ser empregados como camada ativa em JIs, sendo que o P3HT-co-EDOT 2:1 apresentou melhor performance eletrocromática e variação de cor reversível do marrom no estado reduzido para tonalidade de preto no estado oxidado. Em razão disso, este filme foi empregado na construção de uma janela inteligente, a qual, posteriormente foi caracterizada por técnicas espectroeletroquímicas.

**Palavras-chave:** Janela inteligente, polímeros conjugados, politiofenos, eletrocromismo, espectroeletroquímica.

## ABSTRACT

This work presents the synthesis and characterization of  $\beta$ -substituted thiophenes homopolymers and copolymers for applications in smart windows (SW). The homopolymers poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and the copolymers poly(3-hexylthiophene-co-3,4-ethylenedioxythiophene) (P3HT-co-EDOT) in proportion 1:1 and 2:1 of the monomers 3-hexylthiophene (3HT) and 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) were obtained by chemical synthesis. All materials were synthesized by employing the oxidative method with  $\text{FeCl}_3$ . All polymers obtained were characterized by physicochemical techniques, such as FT IR,  $^1\text{H}$  NMR, thermal analysis (TG and DSC) and UV-Vis spectroscopy. Electrochemical and spectroelectrochemical techniques were also employed to evaluate their applications as active layer in SW. Spectroelectrochemical studies showed that the polymers P3HT and copolymers can be applied as active layer on SW. The P3HT-co-EDOT 2:1 presented better electrochromic performance and showed reversible color variation between brown in the reduced state to black shade when oxidized. A SW device based on P3HTco-EDOT 2:1 proportion was also constructed and characterized by spectroelectrochemical techniques.

**Keywords:** Smart windows, conjugated polymers, polythiophenes, electrochromic, spectroelectrochemistry.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1:</b> Estrutura do poliacetileno com duplas ligações conjugadas. ....	4
<b>Figura 2.2:</b> Comparação da condutividade dos PCs com alguns materiais. PA = Poliacetileno, PANI = Polianilina, PPP = Poli(p-fenileno), PPI = Polipirrol e PT - Politiofeno. ....	5
<b>Figura 2.3:</b> Estruturas dos polímeros conjugados mais estudados. ....	6
<b>Figura 2.4:</b> (a) Estados degenerados do trans-PA; (b) Estados não degenerados do PT. ....	7
<b>Figura 2.5:</b> Sóliton no trans-PA. ....	7
<b>Figura 2.6:</b> Representação esquemática de um polaron (a) e um bipolaron (b) positivamente carregados em uma cadeia de PT. ....	8
<b>Figura 2.7:</b> Esquema dos níveis de energia para sólitons neutro e carregados em polímeros que apresentam estruturas degeneradas. ....	8
<b>Figura 2.8:</b> Esquema dos níveis de energia para polarons e bipolarons em polímeros que não apresentam estruturas degeneradas. ....	9
<b>Figura 2.9:</b> Estrutura do monômero tiofeno sem substituição. ....	11
<b>Figura 2.10:</b> Mecanismo de polimerização radicalar. ....	15
<b>Figura 2.11:</b> Possíveis regiorregularidades de acoplamento entre dois meros derivados dos tiofenos $\beta$ -substituídos. ....	16
<b>Figura 2.12:</b> (A) Esquema ilustrativo de um DEC com 7 camadas; (B) DEC real com estrutura de 7 camadas. ....	17
<b>Figura 2.13:</b> Instalações testes de dois exemplos de janelas inteligentes eletrocromicas. ....	19
<b>Figura 2.14:</b> (a) Variação do potencial aplicado em função do tempo em VC; (b) Voltamograma cíclico obtido com os principais parâmetros. ....	21
<b>Figura 2.15:</b> Voltamograma cíclico para um sistema reversível. ....	22
<b>Figura 2.16:</b> O efeito de aumento da irreversibilidade na forma dos voltamogramas cíclicos. ....	23
<b>Figura 2.17:</b> Experimento de cronoamperometria: (a) curva de E x tempo; (b) corrente resultante x tempo. ....	23
<b>Figura 2.18:</b> Degrau duplo de potencial: (a) Variação de E com t; (b) Variação esquemática de I com t. ....	24
<b>Figura 4.1:</b> Estruturas dos monômeros utilizados nas sínteses químicas. ....	27
<b>Figura 4.2:</b> Reações gerais de obtenção dos homopolímeros propostos: (A) poli(3-hexiltiofeno) (P3HT); (B) poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT). ....	29

<b>Figura 4.3:</b> Reações gerais de obtenção dos copolímeros propostos: (A) poli(3-hexiltiofeno-co-3,4-etilenodioxitiofeno) 1:1 (P3HT-co-EDOT 1:1); (B) poli(3-hexiltiofeno-co-3,4-etilenodioxitiofeno) 2:1 (P3HT-co-EDOT 2:1).....	30
<b>Figura 4.4:</b> Representação esquemática da janela inteligente confeccionada.....	35
<b>Figura 4.5:</b> Filme de eletrólito sólido à base de amido: (a) filme obtido na placa de polipropileno; (b) adição do filme de eletrólito na superfície do contra eletrodo. ....	35
<b>Figura 4.6:</b> (a) Preparo dos eletrodos para a montagem da JI. Esquerda: contra eletrodo com filme do eletrólito; direita = eletrodo de trabalho com filme do polímero P3HT-co-EDOT 2:1; (b) JI obtida.....	35
<b>Figura 5.1:</b> Teste de solubilidade dos polímeros obtidos em solução de THF: (a) P3HT; (b) PEDOT; (c) P3HT-co-EDOT 1:1; e (d) P3HT-co-EDOT 2:1.....	38
<b>Figura 5.2:</b> Espectros na região do infravermelho obtidos por ATR para os polímeros sintetizados. ....	40
<b>Figura 5.3:</b> Espectros de $^1\text{H}$ RMN para P3HT e copolímeros em $\text{CDCl}_3$ .....	42
<b>Figura 5.4:</b> Espectros de $^1\text{H}$ RMN do P3HT e copolímeros em $\text{CDCl}_3$ : expansão na região entre 2,4 e 4,5 ppm. ....	42
<b>Figura 5.5:</b> Curvas de TGA para os polímeros obtidos em atmosfera de nitrogênio. Gráfico inserido: Curvas de DTG.....	43
<b>Figura 5.6:</b> Curvas de DSC para os homopolímeros e copolímeros obtidos.....	44
<b>Figura 5.7:</b> Voltamogramas cíclicos dos polímeros obtidos em solução 0,1 mol.L <sup>-1</sup> TBABF <sub>4</sub> /ACN. Et = CV, Ec = Pt em espiral.....	45
<b>Figura 5.8:</b> Curvas de linearização I <sub>pa</sub> vs. V <sup>1/2</sup> dos polímeros: (a) P3HT (Y=-7,4245E-4+9,31E-3X; R=0,99536); (b) PEDOT (Y=-6,722813E-4+7,42E-3X; R= 0,94499); (c) P3HT-co-EDOT 1:1 (Y=-8,11647E-6+8,92499E-5X, R=0,98629); e (d) P3HT-co-EDOT 2:1 (Y=8,47477E-8+4,11904E-6X, R=0,98883).....	47
<b>Figura 5.9:</b> Comparação dos voltamogramas cíclicos dos filmes dos polímeros obtidos a 20 mV.s <sup>-1</sup> , em solução 0,1 mol.L <sup>-1</sup> TBABF <sub>4</sub> /ACN. ....	47
<b>Figura 5.10:</b> Curvas de estabilidade características dos polímeros obtidos a 50mV.s <sup>-1</sup> em solução 0,1 mol.L <sup>-1</sup> TBABF <sub>4</sub> /CH <sub>3</sub> CN. Et = CV, Ec = Pt em espiral, Er = ECS.....	47
<b>Figura 5.11:</b> Espectros de absorção na região do UV-Vis dos polímeros em: (a) solução de THF e, (b) na forma de filmes em placa de ITO. ....	48

<b>Figura 5.12:</b> Perfis espectroeletroquímicos do homopolímero P3HT e seus copolímeros com EDOT em função do potencial aplicado em 0,1 mol.L <sup>-1</sup> NaClO <sub>4</sub> /CH <sub>3</sub> CN. Et = ITO, Ec = fio Pt, Er = fio Ag.....	51
<b>Figura 5.13:</b> Cronoabsorimetria dos filmes do homopolímero P3HT e seus copolímeros com EDOT em função do potencial aplicado em 0,1 mol.L <sup>-1</sup> NaClO <sub>4</sub> /CH <sub>3</sub> CN. Tempo de residência = 20s. ....	52
<b>Figura 5.14:</b> Janela inteligente obtida com filme eletrocromico de P3HT-co-EDOT 2:1 em diferentes estados de oxidação: esquerda = estado reduzido a -0,5 V; direita = estado oxidado a 2,0 V. ....	54
<b>Figura 5.15:</b> Voltamograma cíclico simultâneo à análise de transmitância da JI com P3HT-co-EDOT 2:1. El: NaClO <sub>4</sub> /Amido. Et, Ec, Er = ITO. ....	54
<b>Figura 5.16:</b> Cronoabsorimetria da JI com filme do copolímero P3HT-co-EDOT 2:1. El: NaClO <sub>4</sub> /Amido. Et, Ec, Er = ITO. Tempo de residência = 50 s.....	55
<b>Figura 5.17:</b> Estudo de memória óptica da JI com filme de P3HT-co-EDOT 2:1. El: NaClO <sub>4</sub> /Amido. Et, Ec, Er = ITO. Tempo de residência = 60s.....	55
<b>Figura 5.18:</b> Estudo de estabilidade da JI por cronabsorimetria. El: NaClO <sub>4</sub> /Amido. Et, Ec, Er = ITO. Tempo de residência = 50s. ....	56
<b>Figura A.1:</b> Espectros de FTIR em cristal de ATR para os monômeros comerciais empregados nas sínteses. ....	60
<b>Figura A.2:</b> Espectros de absorção para os monômeros em estudo. ....	62
<b>Figura A.3:</b> Voltamogramas obtidos a 50 mVs <sup>-1</sup> para os monômeros em estudo. Eletrólito: 0,001 mol.L <sup>-1</sup> monômero/0,1 mol.L <sup>-1</sup> de TBABF <sub>4</sub> /ACN. Et= Pt e Ec= Pt.....	62

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 5.1:</b> Dados das sínteses dos homopolímeros e copolímeros derivados dos monômeros 3HT e EDOT. ....	38
<b>Tabela 5.2:</b> Resultado do teste de solubilidade dos homopolímeros e copolímeros obtidos. .	38
<b>Tabela 5.3:</b> Principais bandas de absorção dos espectros de FT IR dos polímeros obtidos....	40
<b>Tabela 5.4:</b> Potenciais de oxidação e redução dos polímeros vs. ECS, a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em solução $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TBABF <sub>4</sub> /CH <sub>3</sub> CN.....	46
<b>Tabela 5.5:</b> Propriedades ópticas dos polímeros obtidos. ....	49
<b>Tabela A.1:</b> Principais bandas dos espectros de FTIR do monômero comercial 3-hexiltiofeno. ....	60
<b>Tabela A.2:</b> Principais bandas dos espectros de FTIR do monômero comercial 3,4-etilenodioxítiofeno.....	61
<b>Tabela A.3:</b> Potencial de oxidação dos monômeros determinados a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . ....	63

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3HT - 3-hexiltiofeno

%  $T_{ox}$  - Transmitância no estado oxidado

%  $T_{re}$  - Transmitância no estado reduzido

A - Área do eletrodo

AC - Acetona

ACN - Acetonitrila ( $CH_3CN$ )

ATR - Refletância Total Atenuada (*attenuated total reflectance*)

BC - Banda de condução

BV - Banda de Valência

$C_{\infty}$  - Concentração das espécies eletroativas no seio da solução ( $mol.cm^{-3}$ )

$CaCl_2$  - Cloreto de cálcio

CCD - Cromatografia em Camada Delgada

$CDCl_3$  - Clorofórmio deuterado

$CHCl_3$  - Clorofórmio

CV - Carbono Vítreo

D - Coeficiente de difusão ( $cm^2.s^{-1}$ )

DS - Dispersão com fração solubilizada

DCM - Diclorometano

DEC - Dispositivo eletrocromico

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial (*Differential scanning calorimetry*)

DMF - *N,N*-Dimetilformamida

DTG - Termogravimetria Diferencial (*Diferencial thermogravimetric*)

E - Potencial (V)

EC - Eficiência Coulômbica

$E_c$  - Contra eletrodo

ECS - Eletrodo de calomelano saturado

EDOT - 3,4-etilenodioxítiofeno

EE - Eficiência eletrocromica

$E_i$  - Potencial inicial

$E_t$  - Eletrodo de trabalho

$E_r$  - Eletrodo de referência

$E_g$  - Energia da lacuna energética

$E_{max}$  - Potencial máximo

$E_{min}$  - Potencial mínimo

$E_{pa}$  - Potencial de pico anódico

$E_{pc}$  - Potencial de pico catódico

$E_{p/2}$  - Potencial de meio pico

$Et_2O$  - Éter etílico

$E^{\circ}$  - Potencial Formal

F - Constante de Faraday  
FeCl<sub>3</sub> - Cloreto férrico  
FT IR - Espectroscopia na região do infravermelho (*Fourier-transform infrared spectroscopy*)

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Ácido sulfúrico  
HH - cabeça-cabeça (*head-to-head*)  
HT - cabeça-cauda (*head-to-tail*)

I - Corrente (A)  
I<sub>p,a</sub> - Corrente de pico anódico  
I<sub>p,c</sub> - Corrente de pico catódico I<sub>λ</sub> Corrente de inversão  
IV - Infravermelho  
ITO - Óxido de índio dopado com estanho

JI - Janelas Inteligentes

MeOH - Metanol

n - Número de elétrons  
NaClO<sub>4</sub> - Perclorato de sódio  
Ni(dppe)Cl<sub>2</sub> - (Dicloro(1,3-bis-difenilfosfino)propano)níquel

OLED - Diodo emissor de luz orgânico (*Organic Light Emitting Diodes*)

P3HT - Poli(3-hexiltiofeno)  
P3HT-co-EDOT - Poli(3-hexiltiofeno-co-3,4-etilenodioxítiofeno)  
PA - Poli(acetileno)  
PANI - Polianilina  
PC - Polímeros Conjugados  
PCE - Polímero Condutor Extrínseco  
PCI - Polímero Condutor Intrínseco  
PEDOT - Poli(3,4-etilenodioxítiofeno)  
PI - Praticamente insolúvel  
PMMA - Polimetil-metacrilato  
PPi - Polipirrol  
PPP - Poli(para-fenileno)  
PS - Praticamente solúvel  
PT - Politiofeno

Q - Carga (C.cm<sup>-2</sup>)  
Q<sub>a</sub> - Carga anódica  
Q<sub>c</sub> - Carga catódica

<sup>1</sup>H RMN - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

S<sub>0</sub> - Sóliton neutro  
S<sup>+</sup> - Sóliton carregado positivamente  
S<sup>-</sup> - Sóliton carregado negativamente

SI - Semicondutor inorgânico

t - Tempo (s)

TBABF<sub>4</sub> - Tetrafluorborato de tetrabutílamônio (*Tetrabutylammonium tetrafluoroborate*)

Tg - Transição Vítrea

TGA - Análise Termogravimétrica (*thermogravimetric analysis*)

THF - Tetra-hidrofurano

TT - cauda-cauda (*tail-to-tail*)

UV-Vis - Ultravioleta-visível

v - Velocidade de Varredura

VC - Voltametria Cíclica

$\Delta E_p$  - Separação entre os potenciais de pico para um sistema reversível

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
2.1. Polímeros conjugados .....	3
2.2. Estrutura eletrônica e o eletrocromismo nos polímeros conjugados .....	7
2.3. Politiofenos e seus derivados .....	11
2.4. Principais métodos de síntese dos politiofenos e derivados .....	13
2.5. Dispositivos eletrocromicos e janelas inteligentes .....	16
2.6. Técnicas eletroquímicas e espectroeletroquímicas aplicadas às janelas inteligentes ...	20
2.6.1. Voltametria cíclica .....	20
2.6.1.1. Sistemas reversíveis .....	21
2.6.1.2. Sistemas quase-reversíveis e irreversíveis .....	22
2.6.2. Cronoamperometria .....	23
2.6.3. Espectroeletroquímica .....	24
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	<b>26</b>
3.1. Objetivo Geral.....	26
3.2. Objetivos Específicos .....	26
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>27</b>
4.1. Materiais e reagentes .....	27
4.2. Métodos .....	28
4.2.1. Procedimento de purificação e secagem do clorofórmio .....	28
4.2.2. Procedimento de síntese dos homopolímeros .....	28
4.2.3. Procedimento de síntese dos copolímeros .....	29
4.2.4. Caracterização físico-química.....	30
4.2.4.1. Espectroscopia na região do infravermelho .....	31
4.2.4.2. Ressonância magnética nuclear.....	31
4.2.4.3. Análise térmica.....	31
4.2.4.4. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível.....	32
4.2.5. Caracterização eletroquímica e espectroeletroquímica.....	32
4.2.5.1. Caracterização eletroquímica .....	32
4.2.5.2. Caracterização espectroeletroquímica.....	33
4.2.6. Construção e caracterização da janela inteligente .....	34
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>37</b>
5.1. Abordagem geral.....	37
5.2. Espectroscopia na região do infravermelho .....	39
5.3. Ressonância magnética nuclear .....	40
5.4. Análise termogravimétrica (TGA).....	43
5.5. Caracterização eletroquímica.....	45
5.6. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível e caracterização espectroeletroquímica .....	48
5.7. Caracterização espectroeletroquímica da janela inteligente .....	54

<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>57</b>
<b>7. PERSPECTIVAS FUTURAS .....</b>	<b>59</b>
<b>APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO DOS MONÔMEROS .....</b>	<b>60</b>
A.1. Espectroscopia na região do infravermelho.....	60
A.2. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível.....	61
A.3. Estudo eletroquímico por voltametria cíclica.....	62
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>64</b>

# 1. INTRODUÇÃO

Os polímeros conjugados (PCs) são materiais que possuem propriedades elétricas, eletrônicas, ópticas e magnéticas semelhantes às dos semicondutores inorgânicos (SIs) e metais, mantendo ainda, as propriedades vantajosas dos polímeros convencionais como, processabilidade, flexibilidade, boa estabilidade térmica e permitem a formação de filmes finos (MACDIARMID, 2001).

Os PCs têm sido extensamente estudados para aplicação em dispositivos eletrocromáticos (DECs), como por exemplo, em Janelas Inteligentes (JIs). Suas vantagens incluem a facilidade de modificação das propriedades destes materiais por meio de manipulação estrutural, facilidade de síntese, processabilidade, flexibilidade e, em alguns casos, baixo custo de produção e preparação dos dispositivos. Em relação à sua performance eletrocromática, os PCs são polieletrocromáticos, apresentam alto contraste óptico e tempos de resposta suficientemente rápidos para aplicação em JIs e, ainda, consomem menor energia para a sua operação em comparação com dispositivos inorgânicos (NEO *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2018).

Dentre os PCs mais estudados, os politiofenos se destacam na literatura em razão de suas promissoras aplicações em eletrônica orgânica. Estes apresentam maior estabilidade térmica e ao ambiente, alta condutividade elétrica e maior facilidade no processo de síntese química ou eletroquímica.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo realizar a síntese, caracterização e estudo da possibilidade de aplicação de diferentes homopolímeros e copolímeros derivados de tiofenos  $\beta$ -substituídos em JIs. Entre os derivados de tiofenos mais estudados, os homopolímeros derivados do 3-hexiltiofeno (3HT) e 3,4-etilenodioxítiofeno (EDOT) se destacam em virtude de suas propriedades, como a boa processabilidade do poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e boa condutividade elétrica do poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT). Estes apresentam diversas aplicações no ramo da eletrônica orgânica, entretanto, a aplicação destes em janelas inteligentes ainda não foi devidamente explorada pela literatura, sendo de grande interesse para este trabalho.

O presente texto foi estruturado da seguinte forma: no Item 2 é apresentada uma revisão bibliográfica com as características principais dos polímeros conjugados e específicas da classe dos politiofenos, assim como a aplicação destes materiais em dispositivos eletrocromáticos e

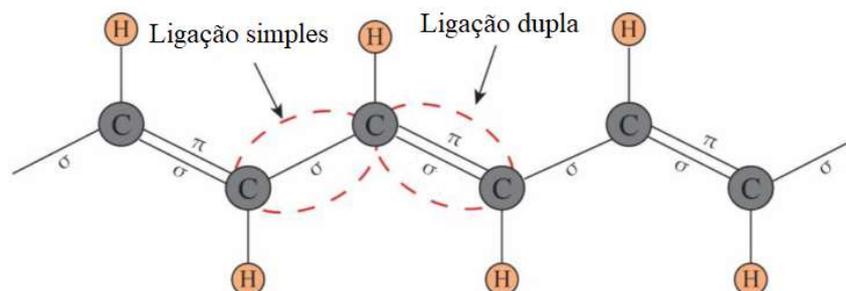
janelas inteligentes; no Item 3 são descritos os materiais utilizados, os métodos empregados nas sínteses dos materiais propostos e as técnicas de caracterizações aplicadas aos materiais sintetizados e à janela inteligente desenvolvida; o Item 4 foi dedicado à apresentação e discussão dos resultados obtidos da síntese e caracterização físico-química, eletroquímica e espectroeletroquímica dos materiais sintetizados e, também, caracterização eletroquímica e espectroeletroquímica da janela inteligente produzida.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Polímeros conjugados

Os polímeros conjugados, também conhecidos como metais sintéticos, são materiais que possuem propriedades elétricas, eletrônicas, ópticas e magnéticas, semelhantes aos dos materiais semicondutores inorgânicos e metálicos (MACDIARMID, 2001), e mantendo ainda, as propriedades vantajosas de polímeros convencionais como a processabilidade, a flexibilidade, boa estabilidade térmica e a possibilidade de formar filmes finos (ALVES *et al.*, 2010b). Dentro da classe dos polímeros condutores, os PCs são classificados como polímeros condutores intrínsecos (PCIs) (FAEZ *et al.*, 2000), que se diferem dos polímeros condutores extrínsecos (PCEs) pelo fato de sua condutividade ser intrínseca do material, sem a necessidade da introdução de cargas condutoras. No caso dos PCEs, estes adquirem condutividade elétrica mediante a mistura física do polímero que não é condutor com um material condutor, como por exemplo, fibras metálicas ou fibra de carbono (MACDIARMID, 2001). Enquanto que os PCIs, já exibem uma condutividade que está associada à presença de um sistema de elétrons  $\pi$ -conjugado presente em sua estrutura.

Os PCs apresentam ligações simples e duplas em um sistema  $\pi$  conjugado nas cadeias poliméricas, como pode ser visto no exemplo apresentado na Figura 2.1, que exhibe a estrutura  $\pi$  conjugada do poliacetileno (PA). Ambas as ligações simples e dupla possuem uma ligação  $\sigma$  localizada, que forma uma forte ligação química. Além disso, cada ligação dupla também possui uma ligação  $\pi$  localizada, que é de natureza fraca. A ligação  $\pi$  entre o primeiro e o segundo átomos de carbono é transferida para a posição entre o segundo e o terceiro átomos de carbono. A ligação  $\pi$  entre o terceiro e quarto carbono transfere-se para o próximo carbono, e assim por diante. Em decorrência disto, os elétrons das ligações duplas são deslocalizados ao decorrer da cadeia carbônica constituindo um fluxo elétrico. Entretanto, este fluxo não proporciona alta condutividade aos PCs, podendo esta ser aumentada, sendo comparável à de um metal, pelo processo denominado de dopagem (LE; KIM; YOON, 2017).



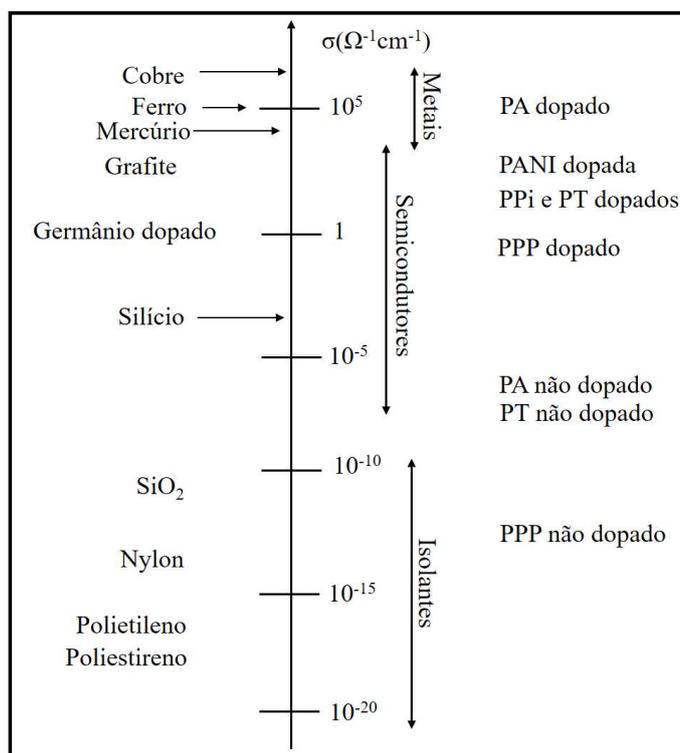
**Figura 2.1:** Estrutura do poliacetileno com duplas ligações conjugadas.  
Fonte: (LE; KIM; YOON, 2017).

O processo de dopagem envolve a adição ou remoção de elétrons da cadeia polimérica quando a mesma se encontra sob diferentes estados de oxidação. O termo “dopagem” é utilizado em analogia à dopagem dos semicondutores inorgânicos (SIs), na qual são introduzidas impurezas nas vizinhanças dos materiais. Nos polímeros conjugados, cargas (positivas ou negativas) são introduzidas diretamente nas cadeias poliméricas por meio da oxidação ou redução das duplas ligações da cadeia principal. Após a inserção das cargas na estrutura, contra-íons (agentes dopantes) são introduzidos na estrutura polimérica para promover a eletroneutralização das cargas. Outra diferença nos dois tipos de sistemas, SIs e PCs, é a quantidade de dopante utilizada. Enquanto que nos SIs são adicionadas impurezas na ordem de ppm, nos PCs a massa de dopantes pode chegar a 50 % da massa total do material (polímero + dopante) (MAIA *et al.*, 2000).

Existem dois processos de dopagem de PCs conhecidos: a dopagem do tipo p e a dopagem do tipo n. A dopagem do tipo p ocorre simultaneamente ao processo de oxidação do PC. Neste processo de oxidação do polímero, o mesmo adquire cargas positivas resultantes da saída de elétrons (oxidação). Para garantir a eletroneutralidade das cargas positivas criadas, as mesmas são estabilizadas pela entrada de contra-íons negativos na estrutura polimérica (MORTIMER, 2011). Já na dopagem do tipo n, que acontece simultaneamente ao processo de redução da cadeia polimérica, contra íons positivos são inseridos na estrutura do polímero de modo a equilibrar as cargas negativas geradas no material. Este processo é menos estável e, por isso, menos utilizado nos estudos de eletrocromismo (LE; KIM; YOON, 2017; MORTIMER, 1997). Os dopantes (contra-íons), geralmente, ou estão presentes no meio reacional ou como eletrólito das células eletroquímicas em que os processos redox da cadeia polimérica são realizados.

Nos PCs, a deslocalização e polarização dos elétrons do sistema  $\pi$  conjugado afetam diretamente nas propriedades elétricas desses materiais. Em sua forma não dopada, os PCs apresentam uma estrutura e morfologia desordenada que inibem a deslocalização dos elétrons  $\pi$ , dificultando o transporte das cargas. Quando em sua forma dopada, a desordem estrutural e morfológica dos PCs diminui, acelerando o transporte das cargas, e, conseqüentemente, proporcionando o aumento da condutividade (LE; KIM; YOON, 2017).

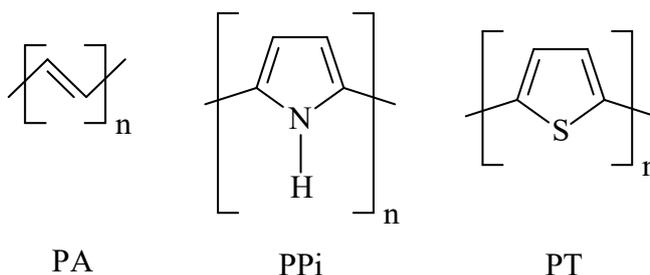
Os PCs em sua forma neutra ou não dopada são semicondutores com condutividades que variam de  $10^{-5}$  a  $10^{-15}$  S.cm<sup>-1</sup>, enquanto que, quando dopados, apresentam condutividade que pode atingir a mesma ordem de grandeza dos metais, em torno de  $10^3$ - $10^5$  S.cm<sup>-1</sup> (LE; KIM; YOON, 2017), sendo a maior condutividade registrada para o *trans*-PA de  $10^5$  S.cm<sup>-1</sup>. Apesar da alta condutividade exibida em alguns PCs, o seu desempenho como metais sintéticos pode ser afetado tanto pela desordem das cadeias, quanto pela instabilidade dos polímeros dopados (BARFORD, 2005). Uma comparação entre as condutividades de alguns materiais com os polímeros conjugados está mostrada na Figura 2.2.



**Figura 2.2:** Comparação da condutividade dos PCs com alguns materiais. PA = Poliacetileno, PANI = Polianilina, PPP = Poli(p-fenileno), PPI = Polipirrol e PT - Politiofeno.  
Fonte: Adaptado de (MOLITON; HIORNS, 2004).

As propriedades semicondutoras de moléculas orgânicas, que apresentam duplas ligações conjugadas, já são conhecidas desde a década de 1960. Entretanto, o seu estudo inicial não foi intensificado dada a dificuldade de processamento dos materiais em consequência das cadeias poliméricas rígidas e insolúveis, levando à formação de materiais pouco processáveis (MAIA *et al.*, 2000). Foi somente em 1977 que o estudo dos polímeros conjugados ganhou impulso. Neste ano, um grupo de pesquisadores da Universidade da Pensilvânia descobriu o aumento da condutividade do filme de poliacetileno pela adição de agentes dopantes, sendo a nova condutividade comparável à de um metal (CHIANG *et al.*, 1977), levando ao recebimento do Prêmio Nobel de Química no ano de 2000 por Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki, pela descoberta e desenvolvimento dos polímeros condutores intrínsecos, ou seja, descoberta e aumento da condutividade dos polímeros conjugados.

A partir disso, houve um aumento expressivo das pesquisas envolvendo estruturas poliméricas conjugadas e os seus derivados. Entre as classes mais estudadas hoje, pode-se citar: poliacetileno (PA), polipirrol (PPi) e o politiofeno (PT), cujas estruturas estão apresentadas na Figura 2.3.



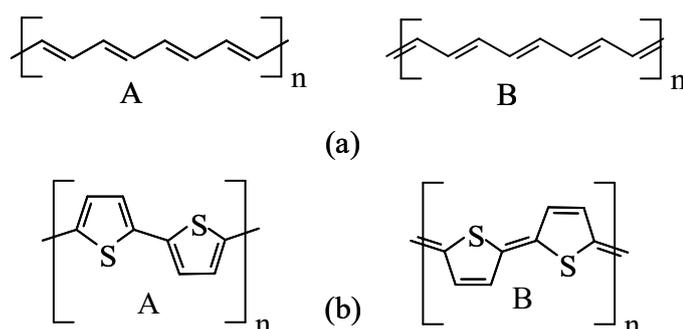
**Figura 2.3:** Estruturas dos polímeros conjugados mais estudados.

Os PCs podem ser empregados em diferentes aplicações como: diodos emissores de luz orgânicos (OLED), revestimento antiestático, sensores e biosensores, baterias, materiais de blindagem eletromagnética, músculos artificiais, células solares, eletrodos, dispositivos de memória, transistores, dispositivos ópticos e nanoeletrônicos e, dispositivos electrocrômicos (KUMAR; SINGH; YADAV, 2015; MCCULLOUGH, 1998; SKOTHEIM;; REYNOLDS, 2007; STENGER-SMITH, 1998; ZOPPI; DE PAOLI, 1993).

## 2.2. Estrutura eletrônica e o eletrocromismo nos polímeros conjugados

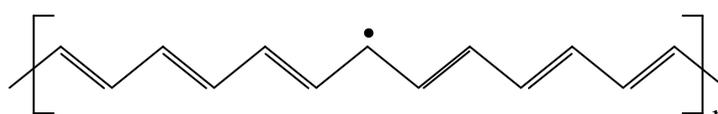
Os polímeros conjugados podem ser divididos em duas classes com estruturas eletrônicas diferentes, são eles: polímeros que apresentam o estado fundamental degenerado, como por exemplo, o *trans*-PA (PATIL; HEEGER; WUDL, 1988); e os polímeros que apresentam seu estado fundamental levemente degenerado ou não degenerado, como, por exemplo, PCs heterocíclicos (KIVELSON; HEEGER, 1988).

São possíveis duas configurações do *trans*-PA com alternância de ligações equivalentes para o estado fundamental degenerado, as fases A e B, conforme pode ser visto na Figura 2.4a. Diferentemente do *trans*-PA, um PC com estado fundamental não degenerado, por exemplo, o politiofeno (Figura 2.4b), possui suas fases A e B com energias diferentes, sendo a fase A a de menor energia (LE; KIM; YOON, 2017).



**Figura 2.4:** (a) Estados degenerados do *trans*-PA; (b) Estados não degenerados do PT.

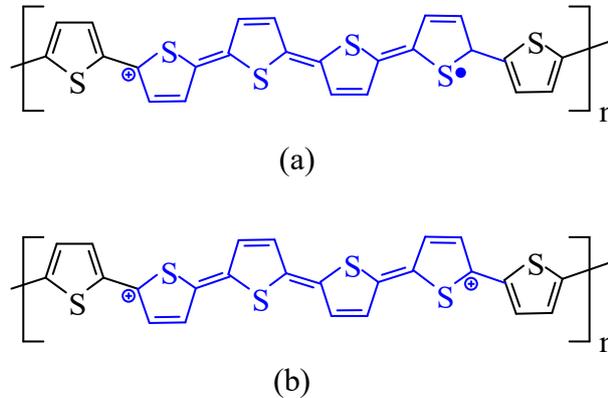
O estado fundamental degenerado do *trans*-PA possibilita a formação de defeitos em sua estrutura, denominados de sólitons, que são responsáveis pela inversão no sentido da conjugação. Estes estão localizados em uma região da cadeia polimérica e podem se movimentar por ressonância sobre a mesma (Figura 2.5).



**Figura 2.5:** Sóliton no *trans*-PA.

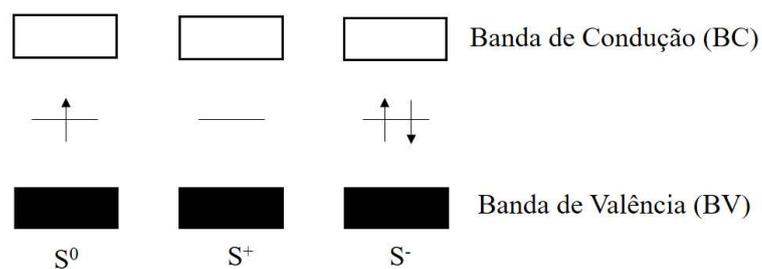
Nos polímeros com estado fundamental não degenerado, a inserção de um defeito em sua estrutura resulta em duas regiões com energia diferentes (Figura 2.6). Em razão dessa

diferença de energia, ocorre a formação de um segundo defeito de modo que a cadeia polimérica exiba uma configuração de menor energia possível em suas extremidades. Tais defeitos são denominados de polarons e bipolarons.



**Figura 2.6:** Representação esquemática de um polaron (a) e um bipolaron (b) positivamente carregados em uma cadeia de PT.

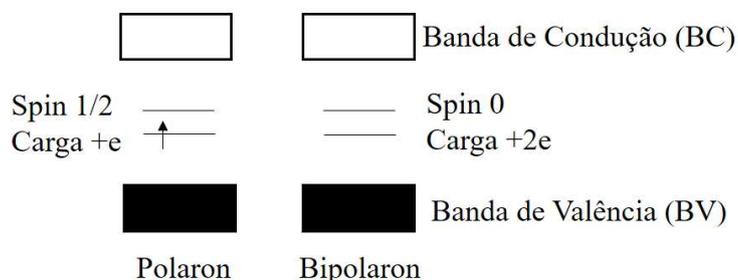
Os defeitos criados geram novos níveis de energia no interior da lacuna energética ( $E_g$ ) entre a banda de valência e a banda de condução. Para o *trans*-PA, os sólitons podem se apresentar em três possíveis estados de energia (Figura 2.7). Quando a cadeia polimérica está eletricamente neutra e há um elétron desemparelhado no defeito, o nível de energia gerado tem carga nula e *spin* 1/2, sendo denominado de sóliton neutro ( $S^0$ ). Ao se remover um elétron da estrutura, o nível de energia torna-se carregado positivamente e sem *spin* ( $S^+$ ). Já a injeção de um elétron faz com que o defeito se torne carregado negativamente ( $S^-$ ), entretanto, como os elétrons ficam emparelhados, o *spin* total é zero (LE; KIM; YOON, 2017).



**Figura 2.7:** Esquema dos níveis de energia para sólitons neutro e carregados em polímeros que apresentam estruturas degeneradas.

Nos polímeros com estado fundamental não degenerado, os defeitos resultam na formação de novos níveis de energia simetricamente separados (ligante e antiligante). Quando uma carga é adicionada no polímero por meio da oxidação, ocorre a formação de um polaron, com carga positiva (+) e *spin* 1/2. Ao se adicionar uma segunda carga, ocorre a formação de

um bipolaron com carga positiva (+2) e sem *spin*, por meio da combinação de dois polarons, que é favorável energeticamente. A Figura 2.8 apresenta os níveis de energia resultantes da formação dos polarons e bipolarons (LE; KIM; YOON, 2017).



**Figura 2.8:** Esquema dos níveis de energia para polarons e bipolarons em polímeros que não apresentam estruturas degeneradas.

As transições eletrônicas que ocorrem nos novos níveis de energia gerados resultam no surgimento de novas bandas na região do espectro visível sendo responsáveis pela mudança na coloração do material, ou seja, responsáveis pelo fenômeno de eletrocromismo observado nestes materiais (BEAUJUGE; REYNOLDS, 2010).

O eletrocromismo é a propriedade de um material que possui a capacidade de mudar a sua cor de forma reversível quando submetido a diferentes estados de oxidação ou redução (MORTIMER, 1997; SOMANI; RADHAKRISHNAN, 2003). Isto ocorre devido à formação de diferentes bandas de absorção eletrônicas na região do visível durante a troca de estados redox. O processo de oxidação e dopagem do PC induz à reorganização da estrutura eletrônica do polímero, resultando em uma menor lacuna energética para a transição  $\pi$ - $\pi^*$ . A formação de novas bandas como os polarons e bipolarons alteram a absorção dos PCs, alterando a cor dos mesmos. Para a maioria dos PCs, a lacuna energética é maior que 3,0 eV e os seus filmes são incolores em seu estado não dopado, apresentando uma forte absorção na região visível quando dopados. PCs com lacunas energéticas inferiores a 1,5 eV apresentam fortes absorções na região do visível e produzem cores de alto contraste em sua forma não dopada, entretanto, após dopagem, apresentam absorção na região do infravermelho-próximo (LE; KIM; YOON, 2017).

A mudança na coloração pode acontecer, normalmente, de um estado transparente para um estado colorido, ou entre dois estados com cores diferentes (MORTIMER, 1997). Existem ainda materiais eletrocromicos que podem apresentar mais de dois estados redox em um determinado eletrólito e, conseqüentemente, mais de duas cores, sendo denominados de materiais polieletrócromicos (MORTIMER, 2011).

De acordo com Fletcher (2015) e Monk *et al.* (2007), os primeiros estudos sobre eletrocromismo em materiais teve início no século XIX com a primeira menção ao termo “eletrocromismo” por Platt, em 1961, e a primeira patente de um dispositivo eletrocromico em 1966 por Philip Manos. Entretanto, o seu estudo só ganhou impulso próximo da década de 1990, sendo possível encontrar diversos trabalhos de revisão dos materiais e dispositivos eletrocromicos na literatura (ABIDIN *et al.*, 2014; FLETCHER, 2015; MONK; MORTIMER; ROSSEINSKY, 2007; MORTIMER, R. J.; ROSSEINSKY, 2015; MORTIMER, 1997, 1999, 2011; NEO *et al.*, 2016; PAWLICKA, 2009; QU *et al.*, 2017; QUINTANILHA *et al.*, 2014; ROSSEINSKY; MORTIMER, 2001; SOMANI; RADHAKRISHNAN, 2003; WANG *et al.*, 2018).

Os materiais e dispositivos eletrocromicos têm atraído muito interesse de diversos pesquisadores e da indústria devido às suas propriedades espectroeletroquímicas e diversas possibilidades de aplicações comerciais, como janelas inteligentes para edifícios, persianas ópticas, espelhos retrovisores de automóveis, óculos de sol, óculos de proteção, displays e papéis eletrocromicos (NEO *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2018).

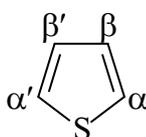
Esta propriedade é encontrada em diversos tipos de materiais inorgânicos, como óxidos metálicos de transição e azul prussiano, e, materiais orgânicos, como ftalocianinas, viologênios, metalopolímeros e os polímeros conjugados (MORTIMER, 1997, 1999, 2011; SOMANI; RADHAKRISHNAN, 2003). Entretanto, para real aplicação destes materiais é necessário que os mesmos apresentem um comportamento eletrocromico favorável com alta taxa de contraste óptico, alta eficiência eletrocromica (EE) (variação de absorbância quando certa carga elétrica é fornecida por unidade de área para induzir a mudança completa), estabilidade e efeito memória, que determina se o material consegue manter a sua coloração após cessar a aplicação de potencial. Outro parâmetro a ser analisado é o tempo de resposta, que consiste no tempo necessário para que o material mude de cor, que deve ser na ordem de 100 milissegundos para aplicação em displays, porém, para aplicação em janelas inteligentes pode-se utilizar um dispositivo com tempo de resposta de até alguns minutos (BEAUJUGE; REYNOLDS, 2010).

Neste contexto, os polímeros conjugados são materiais que apresentam características eletrocromicas promissoras, dentre elas: alto contraste, tempo de resposta adequado para aplicação em janelas inteligentes, apresentam efeito memória e consomem menor quantidade de energia para a sua operação. Além disso, suas propriedades são facilmente manipuladas por modificações na estrutura do PC, são materiais processáveis, facilmente sintetizados, que

exibem flexibilidade e custo relativamente baixo de preparação dos dispositivos (NEO *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2018).

### 2.3. Polítiofenos e seus derivados

O monômero tiofeno é um composto heterocíclico aromático de cinco membros, no qual o heteroátomo presente é o enxofre (Figura 2.9), com possibilidade de acoplamento ou substituição nos carbonos das posições  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$  e  $\beta'$ . De acordo com Cameron (1994), a descoberta do tiofeno teve início em 1882 quando o alemão Victor Meyer realizou um experimento de descarboxilação do ácido benzoico utilizando ácido sulfúrico, esperando obter o benzeno. Ao aplicar o teste de indofenina proposto por von Baeyer para identificação do benzeno, o mesmo deu negativo, levando à consequente investigação do composto sintetizado. Já em 1883, com o apoio do alemão Adolph von Baeyer, foi identificada a presença do enxofre na estrutura, e, posteriormente, a fórmula química  $C_4H_4S$  do composto. Logo após a confirmação da estrutura, Meyer introduziu o termo “tiofeno” ao mundo acadêmico (CAMERON, 1949).



**Figura 2.9:** Estrutura do monômero tiofeno sem substituição.

Foi somente um século depois que os polítiofenos foram estudados para aplicação em dispositivos eletrocromáticos, com uma das primeiras sínteses de polialquiltiofenos descrita em 1983 (GARNIER *et al.*, 1983). Desde então, os PTs e seus derivados têm sido objeto de estudo para diferentes aplicações no ramo da eletrônica orgânica como em condutores elétricos, diodos emissores de luz poliméricos, células fotovoltaicas poliméricas, baterias recarregáveis, transistores orgânicos e anticorrosivos (PATHIRANAGE *et al.*, 2017).

Os polítiofenos apresentam destaque entre os PCs em virtude de sua maior estabilidade térmica e ao ambiente (MCCULLOUGH, 1998), sua facilidade no processo de síntese química ou eletroquímica, pelo controle das propriedades óticas de acordo com a estrutura (BEAUJUGE; REYNOLDS, 2010), sua alta condutividade elétrica e, ainda, por seus filmes possuírem comportamento eletroquímico relativamente simples, visto que não apresentam efeitos de protonação como ocorrem com a polianilina (MICHAELSON, 2015).

Estes materiais possuem uma estrutura basicamente amorfa. Entretanto politiofenos substituídos com estruturas parcialmente cristalinas foram reportados após a síntese eletroquímica por Garnier e Colaboradores (1985). Além disso, estes pesquisadores determinaram uma conformação hexagonal dos anéis tiofênicos, sugerindo uma estrutura de bobina dos PTs (GARNIER *et al.*, 1985).

Os PTs são materiais de alta eletroatividade em razão da sua fácil e reversível transição entre os estados neutro e oxidado (dopagem do tipo p). A aplicação de um potencial adequado promove um processo de transferência de cargas juntamente com o transporte de espécies iônicas na matriz polimérica. Em seu estado dopado, a cadeia polimérica apresenta, em sua extensão, cargas positivas que são equilibradas com ânions oriundos do meio eletrolítico. Este meio eletrolítico influencia diretamente no comportamento eletroquímico dos PTs sendo, geralmente, utilizado a acetonitrila como solvente. São hidrofóbicos e, por isso, possuem baixa eletroatividade em meio aquoso (RONCALI, 1992).

São diversas as pesquisas na literatura sobre a síntese de tiofenos substituídos, uma vez que um monômero conjugado sem substituição gera um polímero com estrutura rígida que possui uma baixa solubilidade e infusibilidade (RONCALI, 1992).

Os derivados dos politiofenos mais estudados são os poli(3-tiofenos-substituídos) e os poli(3,4-tiofenos-dissubstituídos) (RONCALI, 1992). Entre os poli(3-tiofenos-substituídos), o poli(3-hexiltiofeno) apresenta destaque devido às suas propriedades tais como alta condutividade elétrica e térmica, estabilidade ambiental (PATHIRANAGE *et al.*, 2017), boa processabilidade (BRINKMANN, 2011), solubilidade razoável (ARBIZZANI *et al.*, 1995; KEPSKA *et al.*, 2017) e boas propriedades óptico-eletrônicas. O P3HT apresenta coloração vermelho-alaranjado no estado neutro e torna-se azul pálido no estado oxidado (BEAUJUGE; REYNOLDS, 2010).

Na classe dos poli(3,4-tiofenos-dissubstituídos), destaca-se o poli(3,4-etilenodioxítiofeno) que apresenta coloração azul escuro no estado neutro e torna-se azul claro no estado oxidado (BEAUJUGE; REYNOLDS, 2010). É um dos derivados do politiofeno mais estudados devido às suas excelentes propriedades, entre elas: alta condutividade elétrica, boa transmitância, estabilidade térmica (JANG *et al.*, 2010), estabilidade do estado oxidado (PATHIRANAGE *et al.*, 2017), baixa lacuna energética, baixo potencial de oxidação e transparência óptica na região do visível do espectro eletromagnético (IMAE *et al.*, 2015;

MIOZZO *et al.*, 2012). Entretanto, a sua baixa solubilidade é uma desvantagem (IMAE *et al.*, 2015).

A obtenção de novos derivados de politiofenos com características satisfatórias para determinadas aplicações tem sido de grande interesse dos pesquisadores. Uma possibilidade é a copolimerização dos monômeros que permite obter novos polímeros com estrutura e propriedades intermediárias dos homopolímeros (ALVES *et al.*, 2010b). Podem ser sintetizados através da mistura de dois ou mais monômeros, por via química, como por exemplo, empregando-se o  $\text{FeCl}_3$  como agente oxidante (ALVES *et al.*, 2011; DELLA-CASA *et al.*, 2005) ou por via eletroquímica (ALVES *et al.*, 2010a).

## 2.4. Principais métodos de síntese dos politiofenos e derivados

Segundo Roncali (1992), os politiofenos e seus derivados podem ser obtidos por síntese química, por polimerização oxidativa ou polimerização catalisada por metal de transição, ou por síntese eletroquímica a partir dos respectivos monômeros (RONCALI, 1992).

A síntese por via eletroquímica pode ser utilizada para monômeros que podem ser oxidados na presença de um potencial externo gerando um íon radical intermediário para a polimerização (PATHIRANAGE *et al.*, 2017). Neste método, é possível obter o PT, em seu estado dopado ou não dopado, diretamente na superfície do eletrodo, de forma rápida (ALVES *et al.*, 2010b). Dessa forma, a síntese dos polímeros é realizada em célula eletroquímica convencional, com uma configuração de três eletrodos, sendo um eletrodo de trabalho, um eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência. Para transporte dos íons é utilizado um eletrólito suporte numa concentração usual de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , por exemplo, o sal tetrafluorborato de tetrabutilamônio ( $\text{TBABF}_4$ ) em acetonitrila (ACN), na qual, a solução dos monômeros em um determinado solvente é adicionada (PATHIRANAGE *et al.*, 2017).

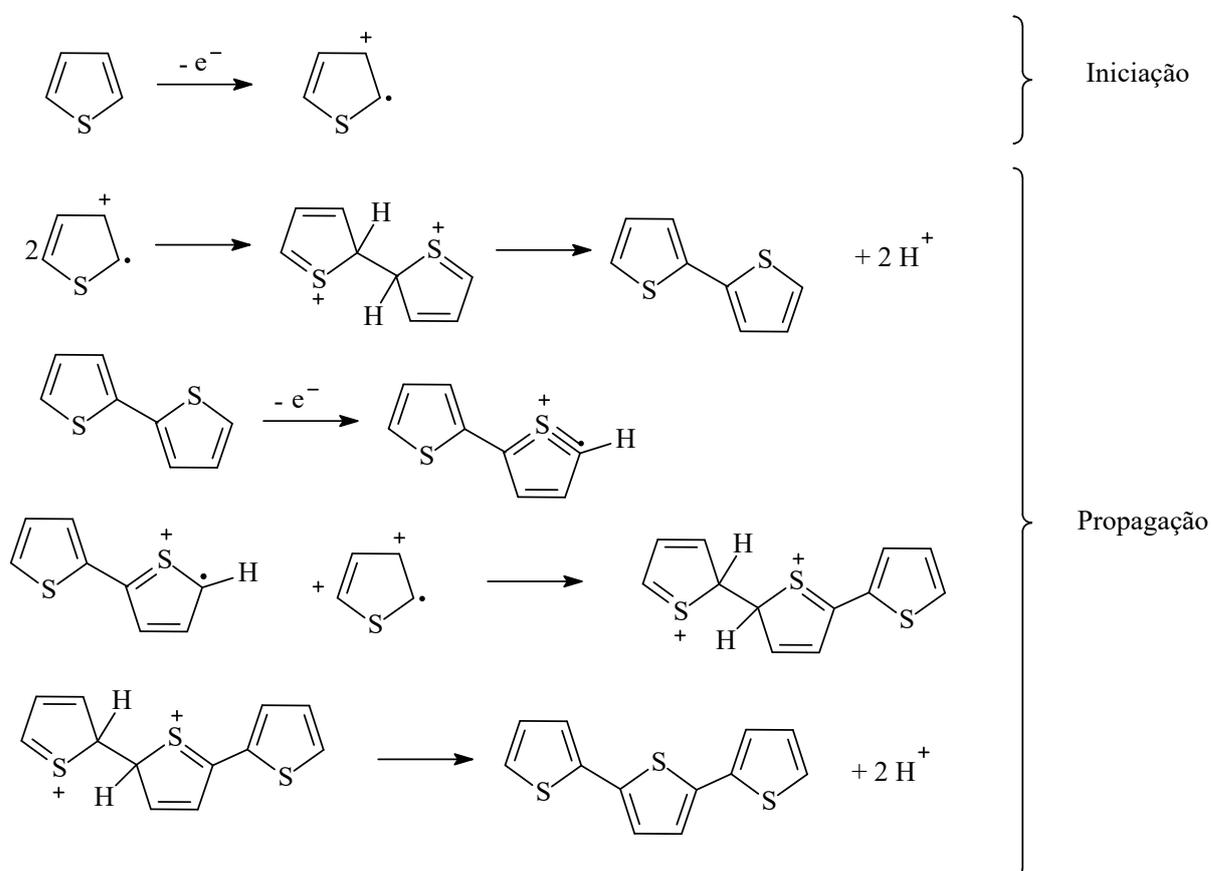
As técnicas eletroquímicas mais empregadas para síntese dos politiofenos são a voltametria cíclica e a cronoamperometria. Na técnica de voltametria cíclica deve-se escolher uma faixa de potencial que inclua o potencial máximo de oxidação do monômero e na técnica de cronoamperometria, aplica-se um potencial igual ou superior ao potencial máximo de oxidação do monômero (ALVES *et al.*, 2010b). A eletropolimerização envolve diversas variáveis, como o solvente e o eletrólito a ser utilizado, a concentração da solução dos monômeros, temperatura, geometria da célula, natureza e forma dos eletrodos e a técnica

empregada. Essas variáveis influenciam diretamente nas propriedades elétricas e físico-químicas do produto final e, dessa forma, devem ser analisadas para a obtenção de politiofenos com propriedades satisfatórias (PATHIRANAGE *et al.*, 2017; RONCALI, 1997).

A síntese por via química proporciona a obtenção dos polímeros em larga escala e tem sido muito empregada na síntese de politiofenos 3- ou 3,4- substituídos (MCCULLOUGH, 1998; PATHIRANAGE *et al.*, 2017). São diversas as metodologias discutidas na literatura para síntese química por polimerização catalisada por metal de transição, sendo o método mais conhecido a partir do acoplamento de Grignard (tipo Kumada). O acoplamento de Grignard se baseia no acoplamento entre haletos de alquênica/alquila e alquilmagnesianos catalisadas por complexo de níquel com fosfinas, realizado a partir de monômeros 2,5-di-halogeniotiofeno e derivados (ALVES *et al.*, 2010b). De acordo com McCullough (1998), os primeiros poli(3-alquiltiofenos) foram preparados a partir do acoplamento cruzado via Kumada empregando reagentes de Grignard. Nesta síntese, monômeros 2,5-diiodo-3-alquiltiofeno foram tratados com equivalentes de Mg em THF, gerando uma mistura de reagentes de Grignard. E, então, ocorreram as polimerizações a partir da adição de catalisador, neste caso foi utilizado o Ni(dppe)Cl<sub>2</sub> ((Dicloro(1,3-bis-difenilfosfino)propano)níquel) (CHEN; TSAI, 1993 citado por MCCULLOUGH, 1998).

Outros tipos de acoplamento C-C por polimerização catalisada por metal de transição incluem: acoplamento do tipo Suzuki, que consiste em reações de acoplamento em organoboranos e haletos de alquila catalisadas por paládio; Negishi, no qual ocorre o acoplamento entre haletos de alquênica/alquila e organometálicos de zinco, na presença de complexos de níquel/paládio com trifenilfosfinas. Por exemplo, Chen e Rieke descreveram a obtenção de poli(3-hexiltiofenos) regiorregulares através da reação entre o 2,5-dibromo-3-hexiltiofeno e Zn altamente reativo, gerando 2-bromo-5-bromozinco-3-hexiltiofeno que, em seguida, foi polimerizado utilizando-se Ni(dppe)Cl<sub>2</sub> como catalisador (CHEN; WU; RIEKE, 1995); Stille, em que há o acoplamento entre organoestânicos, haletos de alquênica/alquila, monóxido de carbono para geração de cetonas substituídas; acoplamento de Ullmann, que consiste no acoplamento entre haletos de arila na presença de cobre no qual, Pomerantz e colaboradores obtiveram polímeros derivados de tiofenos (dibromo-ésteres) utilizando três equivalentes de cobre metálico em DMF (POMERANTZ *et al.*, 1999); reações do tipo Heck, que são reações de haletos, especialmente iodetos, de arila na presença catalítica de paládio metálico e base nitrogenada de substituintes volumosos (ALVES *et al.*, 2010b).

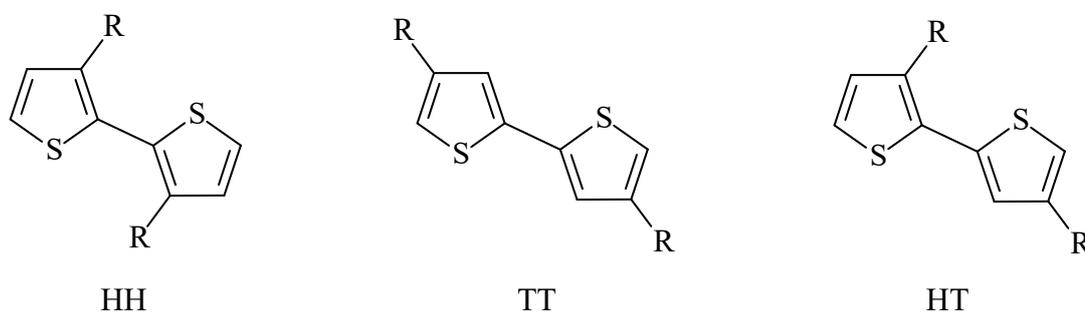
O método de síntese química dos politiofenos e derivados mais utilizado é efetuado por meio de polimerização radicalar, na qual o monômero é oxidado pelo agente iniciador (agente oxidante) que leva à formação de cátions-radicais (MAIA *et al.*, 2000). Posteriormente, ocorre o acoplamento dos monômeros, constituindo as etapas de iniciação e propagação (RONCALI, 1992), conforme apresentado na Figura 2.10. O agente iniciador mais comumente utilizado é o cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) com razão molar 4:1 ( $\text{FeCl}_3$ :monômero) sob atmosfera inerte de argônio ou nitrogênio (CALADO *et al.*, 2008). Este método consiste na forma mais direta de obtenção dos PT e derivados (MCCULLOUGH, 1998), podendo obter materiais com defeitos regioquímicos (ALVES *et al.*, 2010b).



**Figura 2.10:** Mecanismo de polimerização radicalar.  
Fonte: (RONCALI, 1992).

A regiorregularidade das cadeias poliméricas interfere diretamente nas propriedades dos polímeros sintetizados. No processo de polimerização de derivados dos tiofenos  $\beta$ -substituídos, três diferentes formas de acoplamento podem ocorrer: cabeça-cabeça (*head-to-head*, HH),

cauda-cauda (*tail-to-tail*, TT) e cabeça-cauda (*head-to-tail*, HT) (Figura 2.11), sendo a HT a de maior regiorregularidade.



**Figura 2.11:** Possíveis regiorregularidades de acoplamento entre dois meros derivados dos tiofenos  $\beta$ -substituídos.

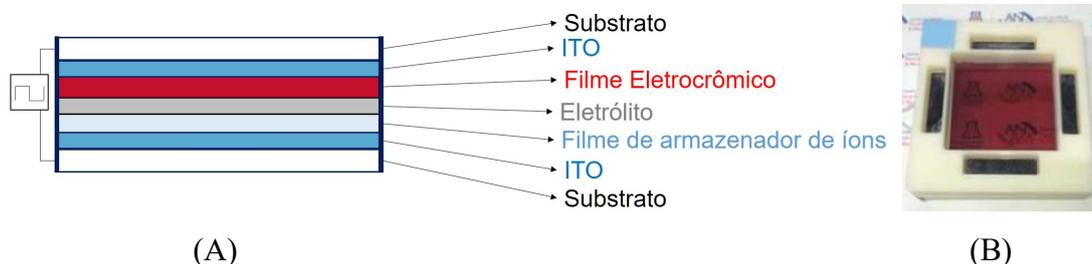
Os diferentes processos de síntese irão proporcionar cadeias com diferentes regiorregularidades. A síntese eletroquímica gera polímeros com aproximadamente 70% de acoplamento HT, assim como a polimerização por  $\text{FeCl}_3$ , proporciona polímeros com 70-80% de HT. Já no caso de sínteses químicas catalisadas por metais de transição como o método de Grignard ou de Rieke podem obter polímeros com 98% de acoplamento HT. Essa regiorregularidade pode ser determinada por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio ( $^1\text{H}$  RMN) (ANDERSSON *et al.*, 1999).

Amou e colaboradores (1999), alterando as condições de síntese do poli(3-hexiltiofeno) empregando o método de polimerização radicalar por  $\text{FeCl}_3$ , obtiveram polímeros com até 91% de acoplamento HT. Fatores como baixa temperatura ( $-45^\circ\text{C}$ ), menor concentração do monômero ( $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e uso do n-hexano para lavagem do polímero proporcionaram o aumento significativo da regiorregularidade do P3HT (AMOU *et al.*, 1999).

## 2.5. Dispositivos eletrocromicos e janelas inteligentes

Um dispositivo eletrocromico consiste, basicamente, numa célula eletroquímica, como uma bateria recarregável. Este contém no mínimo dois eletrodos, sendo um eletrodo de trabalho, no qual é depositado o material eletrocromico, e o outro funcionando como contra eletrodo. Os eletrodos recobrem um substrato por exemplo, vidro ou polietileno flexível. Entre os eletrodos é adicionada uma camada de eletrólito e um filme armazenador de íons que funcionam como transportadores de cargas e agente dopante do material eletrocromico polimérico. A partir da aplicação de um potencial externo de poucos volts, ocorre a mudança de coloração do material eletrocromico depositado no eletrodo de trabalho (MONK; MORTIMER; ROSSEINSKY,

2007; WANG *et al.*, 2018). Um esquema ilustrativo de um DEC e um DEC real de mesma configuração de 7 camadas estão apresentados na Figura 2.12.



**Figura 2.12:** (A) Esquema ilustrativo de um DEC com 7 camadas; (B) DEC real com estrutura de 7 camadas.  
Fonte: Adaptado de (WANG *et al.*, 2018).

O eletrodo de trabalho a ser utilizado nos DEC's deve ser opticamente transparente. Normalmente, utiliza-se um eletrodo de vidro recoberto com a camada condutora de óxido de índio dopado com estanho (ITO) (WANG *et al.*, 2018). Para contra eletrodo, nos dispositivos no modo transmissivo, como em janelas inteligentes, também é necessário utilizar o eletrodo de ITO, uma vez que, todo o dispositivo deve propiciar a visualização da mudança na coloração, assim como o eletrólito e o filme armazenador de íons, que também devem ser transparentes (NEO *et al.*, 2016). Já para utilização em dispositivos reflexivos, como em displays, pode-se empregar qualquer contra eletrodo que sofra reação eletroquímica reversível (SOMANI; RADHAKRISHNAN, 2003). Outras opções de filmes condutores transparentes para utilização como eletrodo de trabalho têm sido desenvolvidos tais como, óxido de flúor dopado com estanho ou óxido de alumínio dopado com zinco, entretanto, estes apresentam condutividades relativamente baixas quando comparados ao ITO (WANG *et al.*, 2018).

A deposição dos filmes eletrocromicos de PCs na superfície do eletrodo de trabalho pode ser realizada pela deposição eletroquímica do material diretamente na superfície do eletrodo ou pela deposição física a partir das soluções dos materiais eletrocromicos. Neste último caso, existem diversas técnicas disponíveis para a deposição do filme, dentre elas: *spin-coating*, *spray-coating*, *drop-casting*, *dip-coating*, *blade coating* e outros (NEO *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2018).

A técnica de *spin-coating* é um procedimento usado para depositar filmes finos uniformes em substratos planos. Normalmente, uma pequena quantidade de material de revestimento é aplicada no centro do substrato. O substrato é então rotacionado a alta velocidade para espalhar o material de revestimento por força centrífuga, sendo a qualidade do filme dependente da velocidade e tempo de rotação. Na técnica de *spray-coating*, a solução de

revestimento é adicionada em um *spray* e é então borrifada sobre o substrato, com uma rápida taxa de secagem do filme. Nesta técnica, a homogeneidade do filme é afetada pela pressão de atomização, pressão do reservatório de tinta e pela distância do substrato. Na técnica de *drop-casting*, a solução é gotejada diretamente na superfície do substrato. A técnica de *dip-coating* consiste em se mergulhar perpendicularmente o substrato dentro da solução contendo o material eletrocromico em forma de filme na superfície de um solvente e depois retirá-lo da mesma. Além disso, é necessário retirar a camada de filme eletrocromico que se adere à superfície não condutora do substrato. Já a técnica de *blade-coating* é utilizada na fabricação de filmes com grandes áreas superficiais em substratos rígidos ou flexíveis. A solução é colocada próximo à lâmina e a lâmina é movida na superfície do substrato. Esta técnica fornece filmes com distribuição uniforme em razão do movimento longitudinal da lâmina e pela evaporação do solvente, na qual, podem ser variados a velocidade de deposição, lacuna da lâmina e temperatura do substrato para auxiliar na evaporação do solvente. Em produção em larga escala, a lâmina é fixa enquanto o substrato é movido de forma a espalhar o material. Estas técnicas de deposição influenciam na morfologia do filme e, assim, na performance do DEC, sendo a técnica de *spin-coating* a mais empregada por fornecer filmes com melhor contraste óptico e tempos de resposta mais rápidos (NEO *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2018).

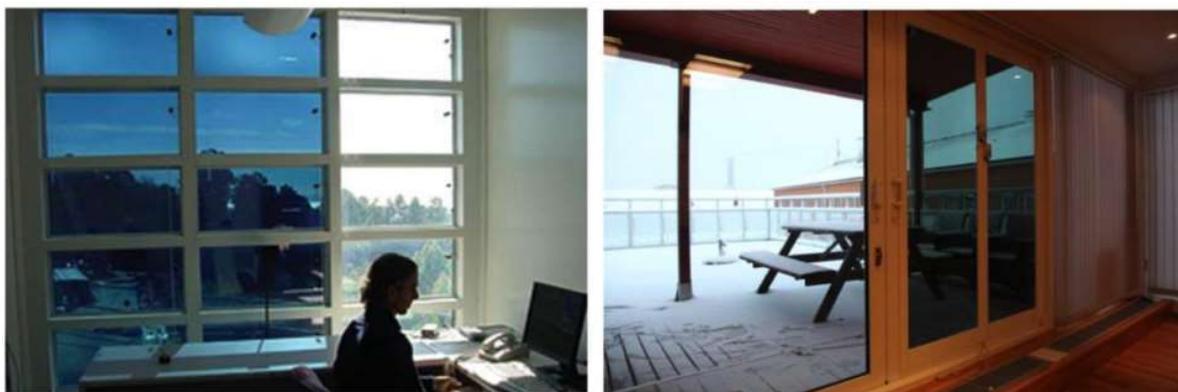
O eletrólito a ser utilizado nos DEC's deve apresentar uma elevada condutividade iônica, caminho óptico transparente, não sofrer oxirredução na janela de potencial de trabalho do material eletrocromico e ser estável quimicamente, termicamente e mecanicamente (NEO *et al.*, 2016). Geralmente, um eletrólito é composto por um sal que se dissocia em um solvente para fornecer a condutividade iônica no meio. Alguns exemplos são eletrólitos sólidos, líquidos ou géis. Eletrólitos líquidos, como por exemplo, sais de lítio em solventes como éter ou carbonato de propileno empregados em baterias de Lítio recarregáveis (XU, 2004), apresentam maior dificuldade de processamento e necessitam de melhor vedação do DEC para evitar vazamento. Eletrólitos sólidos podem ser usados em DEC's flexíveis, entretanto, o seu uso compromete a taxa de velocidade de troca de coloração que está relacionado com a baixa mobilidade iônica. Por exemplo, o eletrólito sólido polimérico preparado à base de amido e sais de lítio por Xu (2004). Em razão destes contratempos, tem sido empregado um polímero denominado de polimetil-metacrilato (PMMA) que forma um gel de baixa viscosidade, juntamente com um eletrólito do tipo líquido, no interior do DEC, através de um sistema de preenchimento à vácuo ou por ação capilar (WANG *et al.*, 2018).

O filme de armazenamento de íons pode ser preparado pelos mesmos métodos citados para preparação do filme eletrocromico (WANG *et al.*, 2018).

Nos DECs é necessário também o uso de camadas laterais de revestimento de forma a vedar o DEC, impedindo o vazamento do eletrólito e funcionando como barreiras para evitar a entrada do gás oxigênio levando à degradação do DEC. Dentre os revestimentos mais utilizados estão a resina epóxi e a resina acrílica com baixa permeabilidade ao oxigênio. Para DECs flexíveis, há maior permeabilidade ao oxigênio em razão do substrato ser polimérico, logo, é necessário o uso de barreira no DEC inteiro para prevenir a degradação do material (WANG *et al.*, 2018).

Um dispositivo eletrocromico de grande interesse é a janela inteligente, mais conhecida como “*smart window*”. Elas funcionam como um filme de controle solar que regulam a luminosidade e a radiação solar incidente no ambiente interno quando desejado e, ainda, promovem uma diminuição no consumo de energia nos locais empregados por reduzir o uso de ar condicionado. Podem ser utilizadas em edifícios, veículos, aviões, navios, entre outros (MACRELLI, 1998; OLIVEIRA; SEMAAN; PONZIO, 2015).

Um modelo de janela inteligente na literatura se baseia no uso do óxido de tungstênio ( $WO_3$ ) como material eletrocromico (Figura 2.13). Este possibilita a troca da coloração do transparente para um azul escuro mas consomem uma quantidade considerável de energia para realizar esta troca (MORTIMER, R. J.; ROSSEINSKY, 2015). Dessa forma, é desejável o estudo e a caracterização de novos materiais eletrocromicos que possibilitem a obtenção de janelas inteligentes com mudança de coloração do transparente para o preto, que possuam baixo gasto energético e sejam facilmente processáveis.



**Figura 2.13:** Instalações testes de dois exemplos de janelas inteligentes eletrocromicas.  
Fonte: Adaptado de (OLIVEIRA; SEMAAN; PONZIO, 2015).

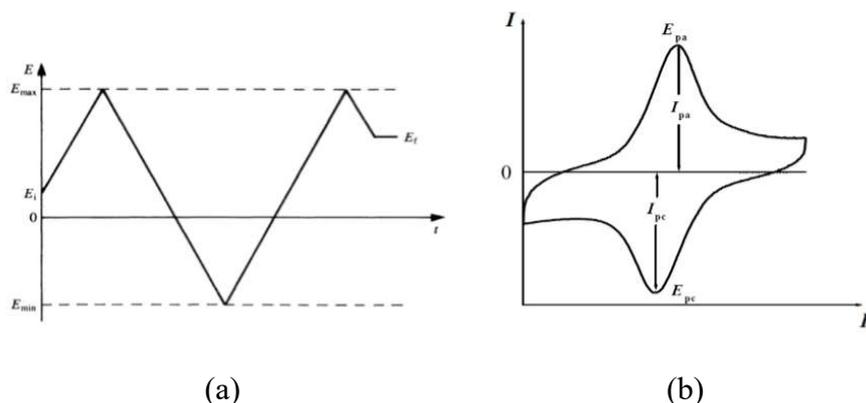
## 2.6. Técnicas eletroquímicas e espectroeletroquímicas aplicadas às janelas inteligentes

Para caracterização das janelas inteligentes são empregadas técnicas eletroquímicas como a voltametria cíclica (VC), a cronoamperometria a um potencial fixo e a cronoamperometria com degrau duplo de potencial, associadas com as medidas espectroscópicas na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) (SOMANI; RADHAKRISHNAN, 2003).

### 2.6.1. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é a técnica eletroquímica mais utilizada para se iniciar o estudo dos processos redox que ocorrem nos PCs (LE; KIM; YOON, 2017). Esta técnica se baseia na medição da corrente que flui por meio do eletrodo de trabalho em função da aplicação de potencial que varia continuamente com o tempo, levando à ocorrência de reações de oxidação e redução das espécies eletroativas da solução ou depositadas em sua superfície (BRETT; BRETT, 1993). Nos PCs, a reação de redução torna a cadeia polimérica negativamente carregada, enquanto que, a reação de oxidação produz cargas positivas na cadeia polimérica. Ao mesmo tempo, ocorre a não dopagem e dopagem da cadeia polimérica pela entrada e saída de íons da matriz polimérica (LE; KIM; YOON, 2017).

O potencial aplicado ao eletrodo varia de forma linear a uma velocidade de varredura ( $v$ ) constante entre um potencial inicial ( $E_i$ ) e um potencial final ( $E_f$ ), previamente determinados. Iniciado a varredura do potencial, quando se atinge o valor de potencial máximo ( $E_{max}$ ), o sentido da varredura é invertido e o potencial é variado até o potencial mínimo ( $E_{min}$ ) e, assim, sucessivamente, de uma forma cíclica (Figura 2.14a). Com a medição da corrente obtém-se um voltamograma cíclico (Figura 2.14b) no qual é possível obter os principais parâmetros do estudo: potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ), potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ), corrente de pico anódica ( $I_{pa}$ ) e a corrente de pico catódica ( $I_{pc}$ ) (BRETT; BRETT, 1993).



**Figura 2.14:** (a) Variação do potencial aplicado em função do tempo em VC; (b) Voltamograma cíclico obtido com os principais parâmetros.  
Fonte: (BRETT; BRETT, 1993).

Os processos redox nos PCs são estáveis e quase-reversíveis em uma determinada faixa de potencial, podendo sofrer degradação e perda de eletroatividade (oxidação irreversível) se varrido em potenciais mais elevados (LE; KIM; YOON, 2017). Informações detalhadas quanto à reversibilidade dos sistemas eletroquímicos estão dispostas nos itens 2.6.1.1e 2.6.1.2.

### 2.6.1.1. Sistemas reversíveis

Um sistema eletroquímico reversível é aquele em que as espécies redox trocam elétrons com o eletrodo de trabalho rapidamente. Neste sistema, o potencial formal de redução ( $E^{o'}$ ) é centralizado entre os potenciais de pico catódico e anódico, conforme Equação (1).

$$E^{o'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad 1$$

Com base na separação entre os potenciais de picos catódico e anódico é possível determinar o número de elétrons envolvidos na reação de eletrodo ( $n$ ) para um sistema reversível, conforme Equação (2).

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \cong \frac{0,059}{n} V \quad 2$$

A corrente de pico ( $I_p$ ) para um sistema reversível pode ser obtida mediante a Equação de Randles-Sevcik (Equação 3) (KISSINGER; HEINEMAN, 1983).

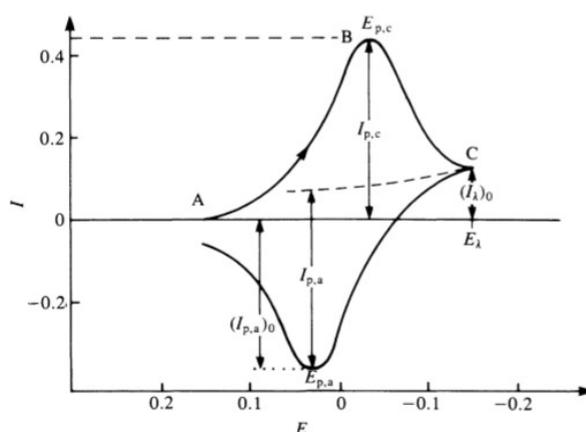
$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} \nu^{1/2} \quad 3$$

na qual,  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica,  $A$  é a área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $C$  é a concentração ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),  $D$  é o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) e  $\nu$  é a velocidade de varredura ( $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ) (KISSINGER; HEINEMAN, 1983).

Resumidamente, os sistemas eletroquímicos reversíveis apresentam o seguinte comportamento:

- ✓  $I_p \propto \nu^{1/2}$
- ✓  $E_p$  independente de  $\nu$
- ✓  $|E_p - E_{p/2}| = \frac{56,6}{n} mV$
- ✓  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{57,0}{n} mV$
- ✓  $\left| \frac{I_{pa}}{I_{pc}} \right| = 1$

em que,  $I_p$  é a corrente de pico,  $\nu$  é a velocidade de varredura,  $E_p$  é o potencial de pico,  $E_{p/2}$  é o potencial de meio pico,  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação,  $\Delta E_p$  é a separação entre os potenciais de pico para o sistema reversível,  $E_{pa}$  é o potencial de pico anódico,  $E_{pc}$  é o potencial de pico catódico,  $I_{pa}$  é a corrente de pico anódica e  $I_{pc}$  é a corrente de pico catódico. A Figura 2.15 apresenta um voltamograma cíclico típico de um sistema reversível (BRETT; BRETT, 1993).

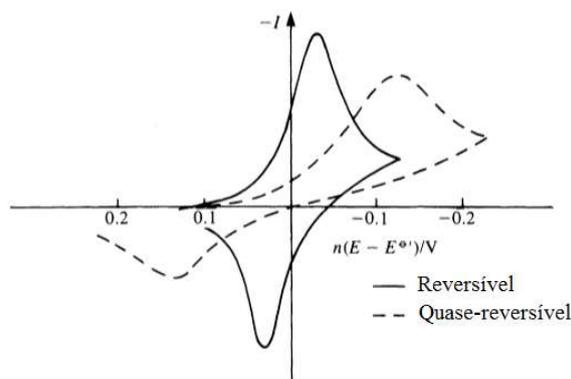


**Figura 2.15:** Voltamograma cíclico para um sistema reversível.  
Fonte: Adaptado de (BRETT; BRETT, 1993).

### 2.6.1.2. Sistemas quase-reversíveis e irreversíveis

Em sistemas quase-reversíveis, a cinética das reações de oxidação e redução devem ser consideradas simultaneamente. Neste caso, a irreversibilidade aumenta com o aumento da velocidade de varredura, ocorrendo ao mesmo tempo, uma diminuição da corrente do pico relativa ao caso reversível e uma separação entre os picos anódicos e catódicos, conforme demonstrado na Figura 2.16 (BRETT; BRETT, 1993).

A irreversibilidade ocorre em razão da lenta troca de elétrons das espécies redox com o eletrodo de trabalho. Este sistema é caracterizado pela separação dos picos de potencial maior do que a indicada pela Equação 2 ( $\Delta E_p$ ) e nenhuma das equações se adequam a este sistema (KISSINGER; HEINEMAN, 1983).

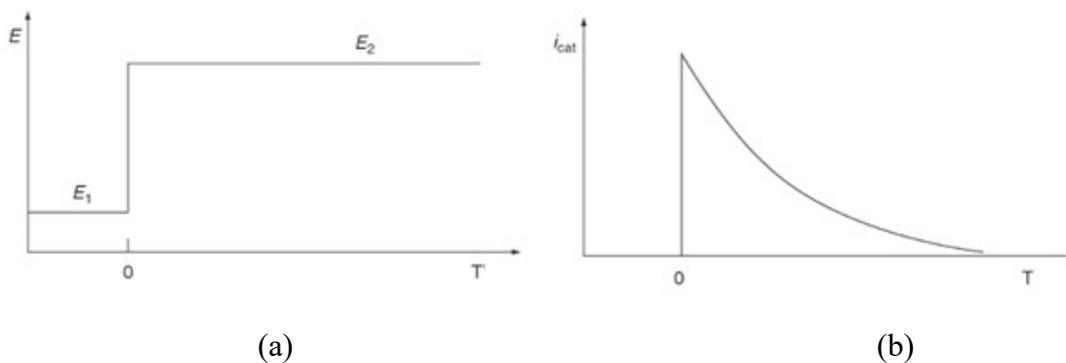


**Figura 2.16:** O efeito de aumento da irreversibilidade na forma dos voltamogramas cíclicos.  
Fonte: Adaptado de (BRETT; BRETT, 1993).

### 2.6.2. Cronoamperometria

A cronoamperometria é uma técnica eletroquímica, geralmente, utilizada para o estudo da difusão da espécie eletroativa ou da área superficial do eletrodo de trabalho, assim como, permite o estudo dos mecanismos dos processos de eletrodo (JOSEPH, 2006).

Esta técnica baseia-se no estudo da variação da corrente com o tempo sob a aplicação de um potencial controlado no eletrodo de trabalho, num período específico de tempo (Figura 2.17a). O potencial aplicado origina uma corrente instantânea que varia com o tempo e é limitada por difusão (Figura 2.17b) (BRETT; BRETT, 1993).



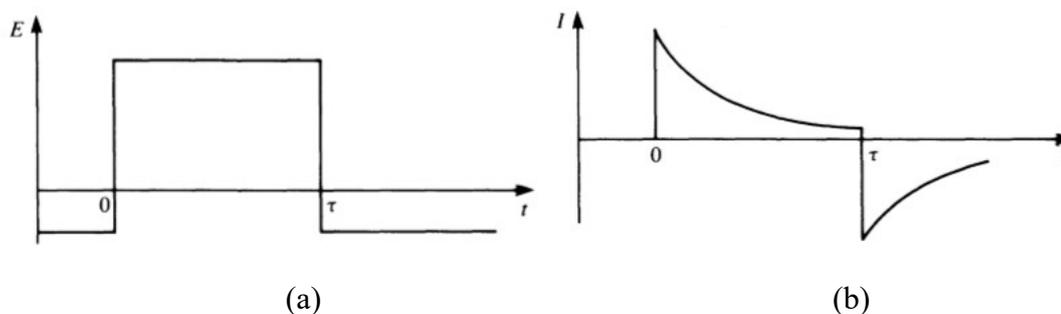
**Figura 2.17:** Experimento de cronoamperometria: (a) curva de E x tempo; (b) corrente resultante x tempo.  
Fonte: (JOSEPH, 2006).

O resultado da variação da corrente com o tempo pode ser calculado através da Equação de Cottrell, descrita na Equação (4).

$$I = \frac{nFAD^{1/2}C_{\infty}}{(\pi t)^{1/2}} \quad 4$$

na qual,  $I$  é a corrente medida no tempo  $t$ ,  $n$  é o número de elétrons transferidos,  $F$  é a constante de Faraday,  $A$  é a área do eletrodo, em  $\text{cm}^2$ ,  $C_{\infty}$  é a concentração das espécies eletroativas no seio da solução, em  $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$  e  $D$  é o coeficiente de difusão, em  $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  (BRETT; BRETT, 1993).

Na técnica de degrau duplo de potencial, o potencial é alternado entre dois valores, repetidamente, a critério do analista. Com a aplicação do segundo degrau, este inverte a reação de eletrodo. A Figura 2.18 apresenta o degrau duplo de potencial aplicado (a) e a variação esquemática da corrente gerada em função do tempo (b) (BRETT; BRETT, 1993).



**Figura 2.18:** Degrau duplo de potencial: (a) Variação de  $E$  com  $t$ ; (b) Variação esquemática de  $I$  com  $t$ .  
Fonte: (BRETT; BRETT, 1993).

### 2.6.3. Espectroeletróquímica

A caracterização espectroeletróquímica é a junção dos estudos eletróquímicos com as medidas espectroscópicas na região do ultravioleta-visível. Utilizando a técnica de cronoamperometria em diferentes potenciais fixos associado às medidas de espectro de absorção no UV-Vis, é possível determinar o comprimento de onda com maior variação da absorção. Este valor de comprimento de onda é então selecionado para o estudo de cronoabsorimetria, que consiste em realizar saltos duplos de potencial associada às medidas de transmitância em função do tempo no UV-Vis. Estas técnicas permitem obter informações relevantes para avaliar a possibilidade de aplicação dos materiais obtidos como camada ativa em dispositivos eletrocromáticos, sendo possível visualizar se o material apresenta mudança na sua coloração quando a ele é aplicado um potencial externo (BEAUJUGE; REYNOLDS, 2010).

O contraste óptico do material pode ser definido como a variação da transmitância entre os estados reduzido e oxidado, conforme apresentado na Equação 5.

$$\Delta\%T = \%T_{re} - \%T_{ox} \quad 5$$

na qual  $\%T_{re}$  é a transmitância no estado reduzido e  $\%T_{ox}$  é a transmitância no estado oxidado.

A eficiência eletrocromica,  $\text{cm}^2.\text{C}^{-1}$ , é calculada de acordo com a Equação 6.

$$EE = \log \frac{\left(\frac{\%T_{ox}}{\%T_{re}}\right)}{Q} \quad 6$$

na qual  $\%T_{re}$  é a transmitância no estado reduzido,  $\%T_{ox}$  a transmitância no estado oxidado e  $Q$  é a carga total em  $\text{C}.\text{cm}^{-2}$ .

A eficiência coulômbica (EC) pode ser obtida pela Equação 7.

$$EC = \left(\frac{Q_A}{Q_C}\right) * 100\% \quad 7$$

na qual,  $Q_A$  e  $Q_C$  são as cargas anódicas e catódicas, respectivamente, calculadas pela integral matemática dos cronoamperogramas.

Outros parâmetros importantes incluem o efeito memória (medida da transmitância em função do tempo após cessar a aplicação de um potencial fixo, reduzido ou oxidado) e o estudo de estabilidade (repetidos ciclos de cronoabsorimetria) do material (BEAUJUGE; REYNOLDS, 2010).

## 3. OBJETIVOS

### 3.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é sintetizar, caracterizar e avaliar o potencial de aplicação de homopolímeros e copolímeros derivados do tiofeno  $\beta$ -substituído em janelas inteligentes.

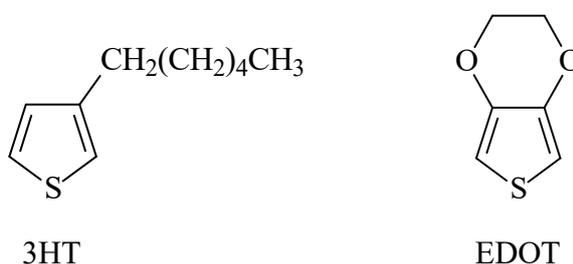
### 3.2. Objetivos Específicos

- 1) Efetuar as sínteses de homopolímeros provenientes dos monômeros 3-hexiltiofeno (3HT) e 3,4-etilenodioxítiofeno (EDOT) por via química, além da síntese dos copolímeros entre o 3HT com o EDOT em diferentes proporções de 3HT (1:1 e 2:1).
- 2) Realizar as caracterizações físico-química, eletroquímica e óptica dos monômeros obtidos comercialmente e dos homopolímeros e copolímeros sintetizados.
- 3) Estudar as propriedades eletrocromáticas dos materiais obtidos de modo a avaliar a possibilidade de aplicação, na forma de filmes finos, como camada ativa em janelas inteligentes.
- 4) A partir do (s) polímero (s) com características adequadas, construir uma janela inteligente e realizar sua caracterização eletroquímica e espectroeletroquímica, visando avaliar seu potencial comercial.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais e reagentes

Os materiais e reagentes utilizados no desenvolvimento do presente trabalho estão descritos a seguir. Para a síntese química dos homopolímeros e copolímeros derivados do tiofeno  $\beta$ -substituído foram utilizados os seguintes monômeros provenientes da Sigma-Aldrich Brasil (São Paulo), 3-hexiltiofeno (3HT) ( $\geq 99\%$ ) e 3,4-etilenodioxítiofeno (EDOT) (97%) com as devidas estruturas apresentadas na Figura 4.1, sem purificação prévia. Como agente oxidante e iniciador da polimerização utilizou-se o cloreto férrico anidro ( $\text{FeCl}_3$ ) (Proquímicos). Para a solubilização dos monômeros e posterior oxidação com  $\text{FeCl}_3$  empregou-se clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) (99,8%, Sciavicco) previamente purificado e seco conforme procedimento descrito no item 4.2.1. No procedimento de purificação e secagem do clorofórmio foram utilizados o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (95 %, Audaz) e cloreto de cálcio anidro ( $\text{CaCl}_2$ ) (Impex). A atmosfera inerte empregada nas sínteses e nos estudos eletroquímicos e espectroeletroquímicos foi obtida utilizando-se gás argônio (Ar).



**Figura 4.1:** Estruturas dos monômeros utilizados nas sínteses químicas.

Na análise de Cromatografia por Camada Delgada (CCD) empregou-se hexano (98,5%, Synth) como solvente e iodo sólido ressublimado para revelação. Para a purificação dos compostos sintetizados foi utilizado álcool metílico (99,8%, Êxodo Científica).

Nos estudos eletroquímicos e espectroeletroquímicos utilizou-se acetonitrila ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) (99,99%, Neon) como solvente, os sais tetrafluorborato de tetrabutilamônio (Aldrich, 99%) ou perclorato de sódio ( $\text{NaClO}_4$ ) (Aldrich, 98%) como eletrólito suporte e o tetra-hidrofurano (THF) (99%, Êxodo Científica) para solubilização e obtenção dos filmes finos. Além disso, foram empregadas também placas de vidro recobertas com óxido de índio dopado com estanho (ITO) ( $8\text{-}12\Omega/\text{sq}$ ,  $2,5 \times 2,5$  cm, Aldrich) como eletrodos de trabalho, as quais foram lavadas com os solventes acetona (99,5 %, Synth) e álcool isopropílico (99,5%, Synth).

Na preparação do filme de eletrólito sólido utilizado na JI foi empregado amido de milho (Maizena) e glicerina (99,5%, Alphatec)

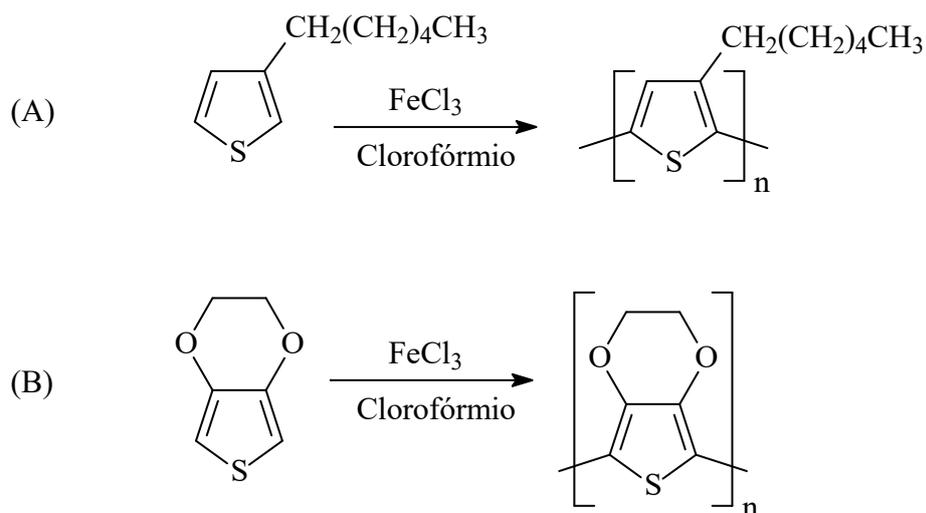
## **4.2. Métodos**

### **4.2.1. Procedimento de purificação e secagem do clorofórmio**

O procedimento de purificação e secagem do clorofórmio foi adaptado da metodologia descrita por Vogel (1989). Para isso, 700 mL de clorofórmio foi agitado duas vezes em funil de separação de 1 L com cerca de 0,5% em volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. Em seguida, foi lavado doze vezes com água destilada seguindo uma proporção de 700 mL de CHCl<sub>3</sub> para 200 mL de H<sub>2</sub>O destilada, de forma a garantir a retirada do etanol que estabiliza o clorofórmio. O clorofórmio resultante da lavagem foi seco com CaCl<sub>2</sub> em agitação magnética por 24 horas, destilado e, logo após, armazenado em frasco âmbar com peneira molecular A4 ativada termicamente.

### **4.2.2. Procedimento de síntese dos homopolímeros**

Uma suspensão de cloreto férrico anidro foi preparada em clorofórmio anidro (0,2 mol.L<sup>-1</sup>) e adicionada a um balão de três vias sob agitação magnética. Uma solução do respectivo monômero (3HT ou EDOT) de igual volume de clorofórmio anidro (0,05 mol.L<sup>-1</sup>) foi gotejada sobre a suspensão de FeCl<sub>3</sub>/CHCl<sub>3</sub> por 30 min utilizando um funil de adição de 1L. A razão molar entre o cloreto férrico e o monômero é de 4:1, respectivamente. Após a adição total da solução do monômero, a reação foi acompanhada por meio de CCD. O final da reação foi definido como sendo o momento em que não foi mais possível observar a presença do monômero em questão na solução reacional ou que a intensidade da mancha do monômero revelada com iodo não se alterava com o tempo vista a olho nu. Todas as reações foram realizadas a temperatura ambiente sob atmosfera inerte de Argônio conforme as reações gerais apresentadas na Figura 4.2.

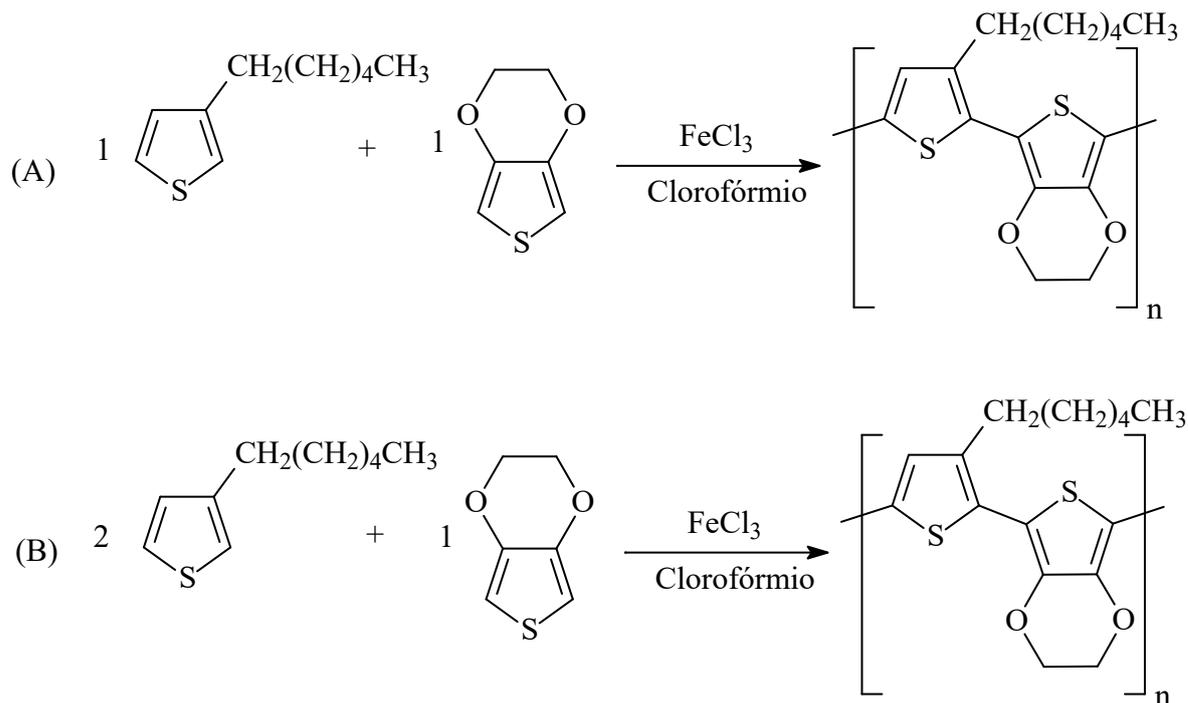


**Figura 4.2:** Reações gerais de obtenção dos homopolímeros propostos: (A) poli(3-hexiltiofeno) (P3HT); (B) poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT).

Ao final de cada reação, os polímeros foram precipitados por meio da adição de metanol. Após 1h de repouso foi realizada a filtração dos polímeros, lavando-os com metanol. O produto foi seco sob vácuo e, posteriormente, purificado por extrator de Soxhlet com metanol (solvente de extração) por 24h. Ao final do processo de purificação, os materiais obtidos foram secos sob vácuo em 3 etapas de 8h cada.

### 4.2.3. Procedimento de síntese dos copolímeros

Os copolímeros foram preparados por meio da copolimerização do monômero 3HT com o monômero EDOT, com diferentes proporções do monômero 3HT, 1:1 e 2:1, visando a obtenção dos copolímeros poli(3-hexiltiofeno-co-3,4-etilenodioxítiofeno) 1:1 e 2:1. Para isso, em uma suspensão de  $\text{FeCl}_3/\text{CHCl}_3$  anidro ( $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ) foi gotejada uma solução em clorofórmio anidro dos correspondentes monômeros (concentração final =  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ) de igual volume por 30 min sob agitação magnética (razão molar 4:1 - cloreto férrico: monômeros). Em seguida a reação foi acompanhada por CCD e o final da reação foi definido conforme descrito no item 4.2.2. Todas as reações foram realizadas a temperatura ambiente sob atmosfera inerte de acordo com as reações gerais apresentadas na Figura 4.3. O procedimento de precipitação, secagem e purificação dos compostos sintetizados foram os mesmos apresentados no item 4.2.2.



**Figura 4.3:** Rea\u00e7\u00f5es gerais de obten\u00e7\u00e3o dos cop\u00f3meros propostos: (A) poli(3-hexiltiofeno-co-3,4-etilenodioxitiofeno) 1:1 (P3HT-co-EDOT 1:1); (B) poli(3-hexiltiofeno-co-3,4-etilenodioxitiofeno) 2:1 (P3HT-co-EDOT 2:1).

#### 4.2.4. Caracteriza\u00e7\u00e3o f\u00edsico-qu\u00edmica

Para caracteriza\u00e7\u00e3o f\u00edsico-qu\u00edmica dos materiais obtidos, inicialmente determinou-se as massas dos materiais obtidos considerando uma massa inicial de 0,5 g de mon\u00f4mero total. Al\u00e9m disso, os materiais obtidos foram analisados quanto \u00e0 solubilidade em diferentes solventes, uma vez que, para a realiza\u00e7\u00e3o de certas caracteriza\u00e7\u00f5es \u00e9 necess\u00e1rio que os materiais se apresentem totalmente sol\u00faveis em solventes como, por exemplo, clorof\u00f3rmio. Para isso, foram preparadas solu\u00e7\u00f5es de cada material obtido em concentra\u00e7\u00e3o 2 mg/mL do solvente analisado. Estas permaneceram sob agita\u00e7\u00e3o magn\u00e9tica no per\u00edodo de 7 dias e ent\u00e3o, foram analisadas as solubilidades atrav\u00e9s da incid\u00eancia de luz de forma a visualizar a presen\u00e7a de materiais dispersos nas solu\u00e7\u00f5es preparadas.

Al\u00e9m disso, foram empregadas as t\u00e9cnicas de Espectroscopia na regi\u00e3o do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Resson\u00e2ncia Magn\u00e9tica Nuclear de Hidrog\u00eanio ( $^1\text{H}$  RMN), An\u00e1lise Termogravim\u00e9trica (TGA) e Calorimetria Explor\u00e1t\u00f3ria Diferencial (DSC) e Espectroscopia da regi\u00e3o do Ultravioleta-vis\u00edvel (UV-Vis), que est\u00e3o descritas a seguir.

#### 4.2.4.1. Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do Infravermelho foi empregada para caracterização qualitativa das bandas características dos compostos sintetizados e, ainda, dos monômeros obtidos comercialmente. Para tal, os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro FT-IR Spectrometer Frontier da marca PerkinElmer disponível na Universidade Federal de Itajubá, Campus de Itabira (UNIFEI-ITABIRA). As leituras foram realizadas pela técnica de Refletância Total Atenuada (ATR, *Attenuated Total Reflectance*), com 32 varreduras de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.2.4.2. Ressonância magnética nuclear

As análises de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio ( $^1\text{H}$  RMN) foram realizadas em clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) empregando o espectrômetro da Bruker, modelo Ascend 400 (400 MHz) do laboratório de Multiusuários do Departamento de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

#### 4.2.4.3. Análise térmica

As medidas de TGA e DSC foram realizadas, respectivamente, em um aparelho DTG-60 simultaneous DTA-TG apparatus da marca Shimadzu e Differential Scanning Calorimeter 8000 da marca PerkinElmer disponível na UNIFEI-ITABIRA. Estas análises foram empregadas na caracterização do comportamento térmico dos materiais obtidos, uma vez que, materiais com boa estabilidade térmica apresentam-se favoráveis para a aplicação de interesse do presente trabalho. Em ambas as técnicas foi empregado o gás nitrogênio como atmosfera inerte a uma taxa de 50  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e 20  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  para TG e DSC, respectivamente. A análise de TG foi realizada na faixa de temperatura de 35  $^{\circ}\text{C}$  a 900  $^{\circ}\text{C}$  com taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Na análise de DSC, aproximadamente 3 mg de cada amostra foram adicionados em cadinhos de alumínio e foram submetidos ao procedimento descrito a seguir: i) mantido a 35  $^{\circ}\text{C}$  por 2 minutos; ii) rampa de aquecimento a 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de 35  $^{\circ}\text{C}$  a 110  $^{\circ}\text{C}$  para retirar resíduos voláteis; iii) mantido isotermicamente por 1 minuto; iv) resfriamento de 110  $^{\circ}\text{C}$  a -70  $^{\circ}\text{C}$  na taxa de 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; v) mantido isotermicamente por 3 minutos a -70  $^{\circ}\text{C}$ ; vi) rampa de aquecimento a 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de -70  $^{\circ}\text{C}$  a 160  $^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.2.4.4. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

Para caracterização das propriedades ópticas dos materiais sintetizados e dos monômeros comerciais, utilizou-se um espectrofotômetro T80 UV/VIS Spectrophotometer da marca PG Instruments Ltd para obtenção dos espectros na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) também disponível na UNIFEI-ITABIRA. As leituras foram realizadas nas faixas de 200-1100 nm para amostras em solução de THF.

#### 4.2.5. Caracterização eletroquímica e espectroeletroquímica

Todas as caracterizações eletroquímicas e espectroeletroquímicas foram realizadas em potenciostato/galvanostato do modelo Em Stat<sup>3+</sup> da marca Palm Sens pertencente à UNIFEI-ITABIRA. Para as caracterizações espectroeletroquímicas o potenciostato foi empregado simultaneamente com o espectrofotômetro UV-Vis utilizado para caracterização óptica. Foi empregada a faixa de comprimento de onda de 400-1100 nm para leitura dos filmes nos estudos utilizando a técnica de varredura. Além disso, a técnica de cinética foi empregada no registro da transmitância em função do tempo para determinados comprimentos de onda.

##### 4.2.5.1. Caracterização eletroquímica

A caracterização eletroquímica foi empregada com intuito de se obter o perfil eletroquímico dos materiais em estudo. Para isso, foi utilizada a técnica de voltametria cíclica para caracterização eletroquímica dos monômeros comerciais e dos homopolímeros e copolímeros sintetizados. Foi realizado também o estudo de estabilidade eletroquímica dos materiais obtidos pela aplicação de 100 ciclos sucessivos de voltametria cíclica. Nestes estudos, utilizou-se uma célula eletroquímica com configuração de três eletrodos: eletrodo de carbono vítreo (Cv) ( $A \sim 0,07 \text{ cm}^2$ ) como eletrodo de trabalho, fio de platina (Pt) espiralado como eletrodo auxiliar e eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência. Como eletrólito suporte empregou-se uma solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de TBABF<sub>4</sub>/ACN e atmosfera inerte de gás argônio.

Nos estudos dos monômeros foi utilizada uma solução de  $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$  dos correspondentes monômeros na solução do eletrólito suporte em ACN. Nos estudos dos homopolímeros e copolímeros, os mesmos foram solubilizados em THF ( $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ ),

gotejados na superfície do eletrodo de trabalho e, posteriormente, secos a temperatura ambiente para formação dos filmes finos dos materiais estudados.

#### 4.2.5.2. Caracterização espectroeletróquímica

A caracterização espectroeletróquímica permite obter informações relevantes sobre a possibilidade de aplicação dos materiais obtidos como camada ativa em janelas inteligentes, sendo possível visualizar se o material apresenta mudança na sua coloração quando a ele é aplicado um potencial externo. Neste estudo, utilizou-se uma célula eletroquímica com configuração de três eletrodos: eletrodo de vidro recoberto com ITO ( $A \sim 1,6 \text{ cm}^2$ ) como eletrodo de trabalho, fio de platina (Pt) como eletrodo auxiliar e fio de prata (Ag) como eletrodo de quase-referência. Estes eletrodos foram inseridos em uma cubeta de quartzo (1cm x 1cm) contendo a solução de eletrólito suporte  $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaClO}_4/\text{ACN}$ . A fim de descontar a influência do substrato ITO e da solução de eletrólito nas medidas realizadas, foi utilizada uma placa de ITO imersa em solução de eletrólito numa cubeta de quartzo no compartimento de referência do equipamento do UV-Vis.

Os eletrodos de vidro recoberto com ITO utilizados foram submetidos inicialmente a um processo de limpeza. Para isso, estes foram imersos em acetona e colocados no banho de ultrassom por 20 minutos. Em seguida, realizou-se o mesmo para o solvente álcool isopropílico. Posteriormente, os filmes finos dos homopolímeros e copolímeros sintetizados foram preparados sobre os eletrodos de vidro recobertos com ITO pela técnica de *drop casting*, ou gotejamento diretamente na superfície do eletrodo utilizando uma solução com concentração de 15 mg/mL de polímero analisado.

Para caracterização espectroeletróquímica dos homopolímeros e copolímeros estudados foi empregado, inicialmente, uma técnica espectroeletróquímica que consiste em medidas de espectros de absorção em diferentes potenciais. Para isso, a célula eletroquímica no interior da cubeta com o filme em estudo foi condicionada por 60 segundos em um potencial fixo pela técnica de cronoamperometria e, em seguida, foi inserida no espectrofotômetro para realização da medida de espectro de absorção no visível. Neste estudo, os valores de potencial utilizados foram variados com incrementos de 0,2 V e, em cada potencial, os filmes foram submetidos a medidas de absorção óptica na região do visível.

A partir do primeiro estudo, foi possível determinar o comprimento de onda de máximo contraste óptico para ser utilizado no estudo espectroeletróquímico de cronoabsorimetria. Neste

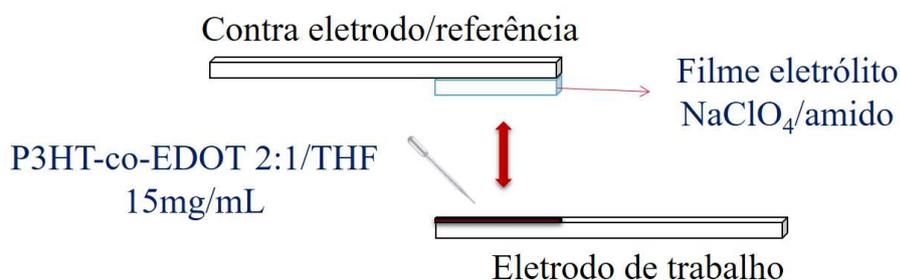
estudo, a célula eletroquímica com o filme polimérico foi colocada no espectrofotômetro e conectada ao potenciostato. Em seguida, mediu-se a % transmitância do filme de estudo em função do tempo, pela técnica de cinética no espectrofotômetro, no comprimento de onda que apresentou maior contraste óptico do filme em questão, enquanto o filme sofria saltos duplos de potencial entre os estados oxidado e reduzido pela técnica de cronoamperometria. O tempo de permanência em cada potencial foi de 20 segundos. Neste trabalho o tempo de resposta foi considerado como sendo 90 % da mudança total de transmitância (BEAUJUGE; REYNOLDS, 2010).

#### **4.2.6. Construção e caracterização da janela inteligente**

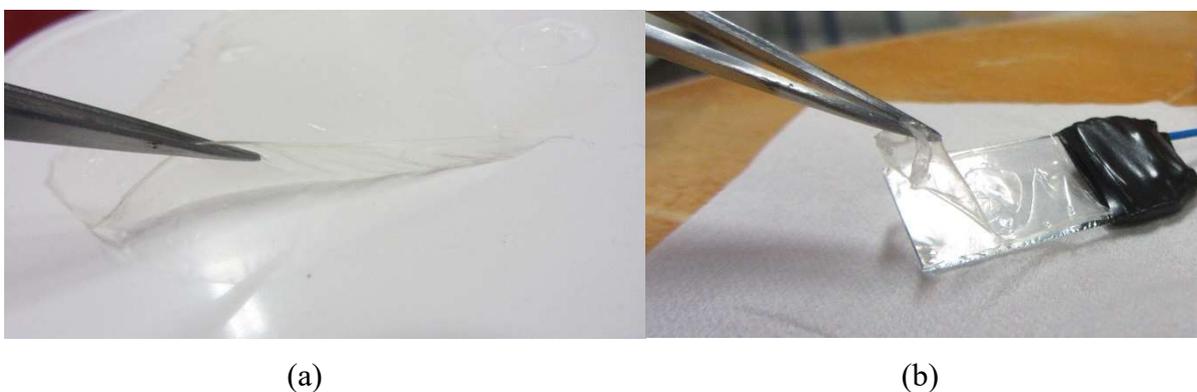
Para a construção da janela inteligente proposta também foram empregadas duas placas de vidro recobertas com ITO ( $8-12\Omega/\text{sq}$ , Aldrich) como eletrodos. Uma placa sendo o eletrodo de trabalho, na qual foi depositado o filme eletrocromico, e outra como contra eletrodo/referência, na qual foi depositado o filme do eletrólito, conforme esquema apresentado na Figura 4.4. Para camada ativa do dispositivo eletrocromico foi escolhido o polímero que apresentou as melhores propriedades eletrocromicas e tonalidade mais próxima da cor preta durante as caracterizações, sendo este o copolímero P3HT-co-EDOT 2:1. Este foi depositado na superfície do ITO por gotejamento utilizando uma solução do polímero em THF com concentração de 15 mg/mL, semelhante ao realizado para os estudos espectroeletroquímicos em solução.

O eletrólito sólido polimérico utilizado no dispositivo, foi preparado à base de amido em razão de sua boa transparência na região visível e à estabilidade eletroquímica para uma faixa de potencial que varia de  $-3$  a  $+3$  V. Para isso, amido de milho foi homogeneizado em água destilada na proporção de 2 % (m/v) e aquecido a  $80$  °C por 2 horas sob agitação magnética. Posteriormente, a solução foi resfriada à temperatura ambiente e, então, foi adicionada 30 % de glicerina em relação à massa de amido utilizada inicialmente. Esta solução permaneceu sob agitação magnética por 1 hora. Ao final, foi adicionado perclorato de sódio na concentração de 10 mol de oxigênio por mol de sódio ( $[\text{O}]/[\text{Na}^+]$ ). O cálculo para obter a quantidade de mol de oxigênio foi feito em relação aos oxigênios presentes na glicerina e no amido. A solução viscosa obtida foi dispersa numa placa de polipropileno e seca por 48 horas a  $40$  °C. O filme de eletrólito obtido foi cuidadosamente recortado, retirado da placa e posicionado na superfície do contra eletrodo como pode ser visto na Figura 4.5. O procedimento

descrito foi adaptado da literatura (COSTA, 2006; PAWLICKA; DRAGUNSKI; AVELLANEDA, 2002), em que estudos realizados mostraram que as proporções utilizadas foram as que apresentaram melhor resposta como eletrólito sólido para dispositivos electrocrômicos.

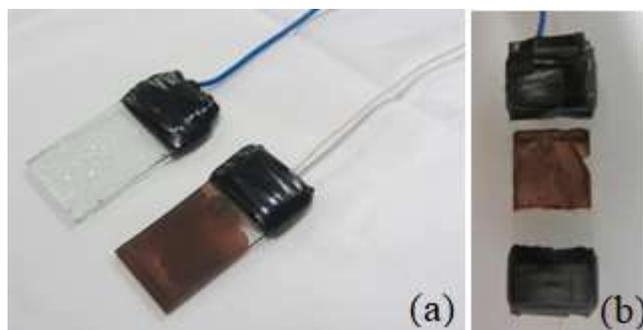


**Figura 4.4:** Representação esquemática da janela inteligente confeccionada.



**Figura 4.5:** Filme de eletrólito sólido à base de amido: (a) filme obtido na placa de polipropileno; (b) adição do filme de eletrólito na superfície do contra eletrodo.

A construção da JI se deu através da união dos dois eletrodos modificados conforme pode ser visto na Figura 4.6. A mesma foi caracterizada por cronoabsorimetria, memória óptica, voltametria cíclica e estudo de estabilidade por cronoabsorimetria.



**Figura 4.6:** (a) Preparo dos eletrodos para a montagem da JI. Esquerda: contra eletrodo com filme do eletrólito; direita = eletrodo de trabalho com filme do polímero P3HT-co-EDOT 2:1; (b) JI obtida.

Para a realização dos estudos espectroeletroquímicos da JI, foi selecionado o comprimento de onda de 540 nm, uma vez que, neste comprimento de onda o filme eletrocromico apresentou melhores resultados durante a caracterização espectroeletroquímica em solução. Foi necessário também ampliar a faixa de potencial aplicado para permitir a visualização da mudança na coloração, dessa forma, foi utilizado uma faixa de potencial variando de -0,5 V no estado reduzido a 2,0 V no estado oxidado. Para isso, a JI foi colocada no espectrofotômetro, na frente do suporte para cubeta, e conectada ao potenciostato. Foi realizado um estudo de voltametria cíclica a  $50 \text{ mVs}^{-1}$  simultânea ao estudo de transmitância em função do tempo para visualizar a mudança de transmitância com a alteração de potencial. Os estudos de cronoabsorimetria foram realizados com tempo de residência de 50 s em cada potencial. A cronoabsorimetria inicial realizada no decorrer de 500 s e o estudo de estabilidade no período de 2000 s. No estudo de memória óptica, foi aplicado o potencial reduzido de -0,5 V por 50 s e, após cessar a aplicação do potencial, foi analisada a transmitância da JI no período de 100 s. O mesmo procedimento foi realizado para o potencial oxidado de 2,0 V intercalando-se o potencial em cada execução.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

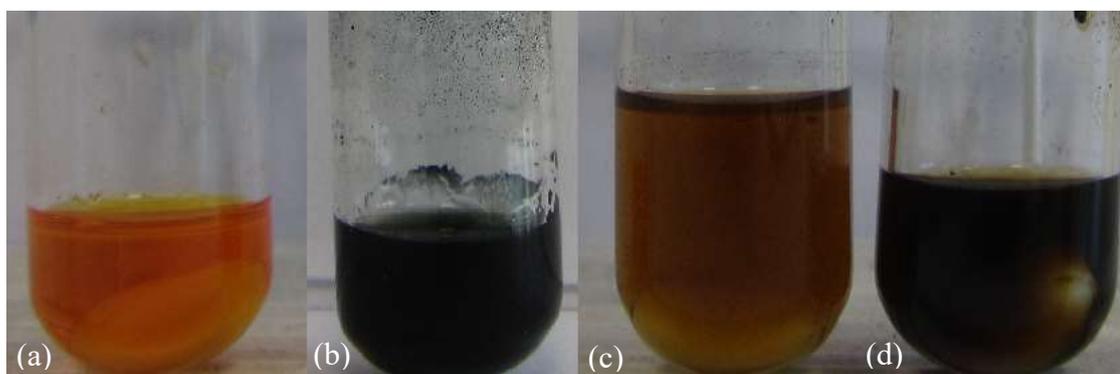
### 5.1. Abordagem geral

Copolímeros entre os monômeros 3HT e EDOT já foram obtidos e relatados na literatura a partir de diferentes métodos de polimerização (IMAE *et al.*, 2014a, 2014b, 2015; JANG *et al.*, 2010; MIOZZO *et al.*, 2012; RAMÍREZ-GÓMEZ *et al.*, 2017). Em todos os trabalhos citados, os copolímeros foram obtidos por síntese química. Imae e colaboradores, em diferentes artigos, realizaram primeiramente a síntese dos monômeros com partes do 3HT e do EDOT para posteriormente, seguir para as polimerizações por reações de policondensação (IMAE *et al.*, 2014a, 2014b, 2015). Miozzo e colaboradores (2012) e Jang e colaboradores (2010) reportaram reações de copolimerização a partir dos monômeros 3HT e EDOT comerciais através de polimerizações por reações de Grignard e em fase vapor, respectivamente (JANG *et al.*, 2010; MIOZZO *et al.*, 2012). Recentemente, Ramírez-Gómez e colaboradores (2017) publicaram a síntese do copolímero P3HT-co-EDOT em proporção 1:1 via polimerização oxidativa por  $\text{FeCl}_3$  (RAMÍREZ-GÓMEZ *et al.*, 2017). Em nenhum dos trabalhos citados e encontrados até o momento, foram exploradas as propriedades eletrocromáticas destes materiais para a aplicação de interesse deste trabalho. Vale ressaltar que o método de polimerização empregado produz polímeros com bom rendimento e de forma rápida (ALVES *et al.*, 2011). Os dados relativos às sínteses dos homopolímeros e copolímeros derivados dos monômeros 3HT e EDOT, como tempo e rendimento das reações, estão dispostos na Tabela 5.1, sendo a síntese do P3HT a de maior rendimento e a do PEDOT a mais rápida. A Tabela 5.2 contém o resultado do teste de solubilidade dos polímeros obtidos em diferentes solventes. A Figura 5.1 apresenta imagens das dispersões dos polímeros em solução de THF. Os polímeros sintetizados apresentaram-se parcialmente solúveis em diversos solventes comuns, formando suspensões com uma fração do material solubilizada, o que possibilitou a realização das caracterizações propostas, com exceção da cromatografia de permeação em gel, uma vez que o material disperso poderia se aderir à superfície interna das colunas de cromatografia, diminuindo a vida útil das mesmas, impossibilitando a determinação das massas molares médias e ponderal, bem como da polidispersão. As medidas de massas molares médias e ponderais dos materiais sintetizados serão obtidas por meio da determinação do tamanho de partículas por espalhamento de luz a partir de colaborações futuras. Apesar de não ser possível afirmar que ocorreram, de

fato, a formação de cadeias com massas média correspondente a de polímeros, os estudos de estabilidade térmica dos materiais se mostraram semelhantes à de materiais poliméricos já publicados na literatura. Assim, durante a discussão será utilizado o termo polímero para se referir aos materiais obtidos nesse trabalho, entretanto, há ainda a necessidade de se confirmar tal característica.

**Tabela 5.1:** Dados das sínteses dos homopolímeros e copolímeros derivados dos monômeros 3HT e EDOT.

Polímero	Tempo de reação (min)	Fator de Retenção - CCD		Massa obtida (g)
P3HT	90	0,63 (3HT)	-	0,3836
PEDOT	60	0,41 (EDOT)	-	0,3124
P3HT-co-EDOT 1:1	90	0,63 (3HT)	0,33 (EDOT)	0,2466
P3HT-co-EDOT 2:1	1200	0,66 (3HT)	0,13 (EDOT)	0,3176



**Figura 5.1:** Teste de solubilidade dos polímeros obtidos em solução de THF: (a) P3HT; (b) PEDOT; (c) P3HT-co-EDOT 1:1; e (d) P3HT-co-EDOT 2:1.

**Tabela 5.2:** Resultado do teste de solubilidade dos homopolímeros e copolímeros obtidos.

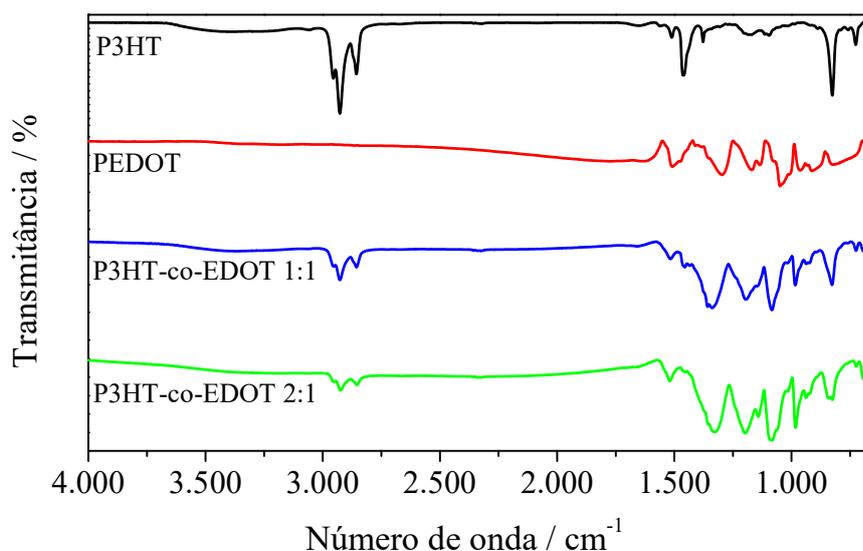
Polímeros	Solventes							
	AC	(Et) <sub>2</sub> O	MeOH	ACN	THF	CHCl <sub>3</sub>	DMF	DCM
P3HT	PI	PI	PI	PI	PS	PS	PI	DS
PEDOT	PI	PI	PI	PI	DS	PI	PI	PI
P3HT-co-EDOT 1:1	DS	PI	PI	PI	DS	DS	DS	PI
P3HT-co-EDOT 2:1	PI	PI	PI	PI	DS	DS	DS	PI

AC – Acetona; (Et)<sub>2</sub>O – Éter dietílico; MeOH – Metanol; ACN – Acetonitrila; THF – Tetra-hidrofurano; CHCl<sub>3</sub> – Clorofórmio; DMF – *N,N*-Dimetilformamida; DCM – Diclorometano; PS – Praticamente solúvel; PI – Praticamente insolúvel; DS – Dispersão com uma pequena fração solubilizada.

## 5.2. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho obtidos por ATR (Figura 5.2) para os homopolímeros e copolímeros apresentaram as bandas características esperadas para esses materiais. Estas estão apresentadas na Tabela 5.3. Os espectros de FTIR exibiram absorções relativas aos modos de estiramento assimétrico do grupo metil e, estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos metileno, respectivamente, em: 2958, 2928 e 2862  $\text{cm}^{-1}$  para o P3HT; em 2957, 2924 e 2852  $\text{cm}^{-1}$  para o P3HT-co-EDOT 1:1; e em 2955, 2922 e 2848  $\text{cm}^{-1}$  para o P3HT-co-EDOT 2:1 (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Bandas em 1172 e 1049  $\text{cm}^{-1}$  (PEDOT); 1200 e 1078  $\text{cm}^{-1}$  (P3HT-co-EDOT 1:1); 1196 e 1082  $\text{cm}^{-1}$  (P3HT-co-EDOT 2:1) foram atribuídas aos modos de estiramento assimétrico e simétrico dos grupos C-O-C e C-O, respectivamente (RAMÍREZ-GÓMEZ *et al.*, 2017). Absorções em 1463  $\text{cm}^{-1}$  (P3HT), 1509  $\text{cm}^{-1}$  (PEDOT), 1519  $\text{cm}^{-1}$  (P3HT-co-EDOT 1:1) e 1517  $\text{cm}^{-1}$  (P3HT-co-EDOT 2:1) foram atribuídas aos estiramentos das ligações C=C dos anéis aromáticos. Absorções em 1297  $\text{cm}^{-1}$  para o PEDOT e 1326  $\text{cm}^{-1}$  para o P3HT-co-EDOT 1:1 e P3HT-co-EDOT 2:1 foram atribuídas às deformações de ligação C-C do grupo etilenodioxí (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Bandas em 826  $\text{cm}^{-1}$  (P3HT); 824  $\text{cm}^{-1}$  (P3HT-co-EDOT 1:1); 824  $\text{cm}^{-1}$  (P3HT-co-EDOT 2:1) podem ser atribuídas às deformações fora do plano das ligações C-H no anel aromático (RAMÍREZ-GÓMEZ *et al.*, 2017).

Comparando as bandas de absorção dos espectros de FT IR dos homopolímeros com os monômeros comerciais analisados (item A.1), observou-se que em ambos os casos, os homopolímeros apresentaram as bandas características esperadas, com pequeno deslocamento das bandas. No caso do PEDOT, não foi possível observar deformações relativas às ligações =C-H do anel aromático como era esperado para o homopolímero, confirmando que houve a formação de ligações C-C nas posições  $\alpha$  e  $\alpha'$  do anel tiofênico, sugerindo o crescimento da cadeia polimérica.



**Figura 5.2:** Espectros na região do infravermelho obtidos por ATR para os polímeros sintetizados.

**Tabela 5.3:** Principais bandas de absorção dos espectros de FT IR dos polímeros obtidos.

Atribuições	Frequências de absorções dos polímeros (cm <sup>-1</sup> )			
	P3HT	PEDOT	P3HT-co-EDOT 1:1	P3HT-co-EDOT 2:1
$\nu_{\text{as}} (-\text{C-H}) \text{ CH}_3$	2958	-	2957	2955
$\nu_{\text{as}} (-\text{C-H}) \text{ CH}_2$	2928	-	2924	2922
$\nu_{\text{s}} (-\text{C-H}) \text{ CH}_2$	2862	-	2852	2848
$\nu (-\text{C}=\text{C}, \text{aromático})$	1463	1509	1519	1517
$\delta (-\text{C-C})$	-	1297	1326	1326
$\nu (-\text{C-O-C})$	-	1172	1200	1196
$\nu (-\text{C-O})$	-	1049	1078	1082
$\gamma(-\text{C-H}, \text{aromático})$	826	-	824	824

### 5.3. Ressonância magnética nuclear

A Figura 5.3 exibe os espectros de <sup>1</sup>H RMN para o homopolímero P3HT e seus copolímeros com EDOT. Não foi possível realizar o estudo do PEDOT em razão da sua baixa solubilidade em CDCl<sub>3</sub>. As amostras analisadas apresentaram um simpleto de maior intensidade em 7,00 ppm para o P3HT e 6,98 ppm para os copolímeros, que pode ser atribuído ao próton aromático (H1). Há também a presença de três sinais menores com intensidades similares em 7,07, 7,05 e 7,02 ppm para o P3HT e 7,05, 7,02 e 7,00 para os copolímeros. Esses resultados

estão de acordo com a literatura, na qual, Barbarella e colaboradores (1994) atribuem o singlete à configuração HT e os outros picos são relacionados às outras configurações régio-aleatórias (BARBARELLA; BONGINI; ZAMBIANCHI, 1994). Para efeito de comparação, na Figura 5.4 consta uma expansão dos espectros de  $^1\text{H}$  RMN na região de 2,4 a 4,5 ppm. Em todos os espectros há a presença de dois quase tripletos na região entre 2,4 a 3,0 ppm que se referem aos prótons do grupo metileno mais próximo do anel tiofênico (H2) como esperado. Estes sinais foram observados em 2,58 e 2,82 ppm para o P3HT e 2,56 e 2,80 ppm para os copolímeros analisados. A regiorregularidade dos materiais foi determinada a partir das razões entre as áreas destes dois singletos, no qual, o pico de maior intensidade se refere à configuração HT. Dessa forma, os polímeros apresentaram 75 % (P3HT), 70 % (P3HT-co-EDOT 1:1) e 67 % (P3HT-co-EDOT 2:1) de configuração HT, indicando polímeros com razoável regiorregularidade (AMOU *et al.*, 1999; CHEN; WU; RIEKE, 1995).

Os demais sinais relativos aos prótons do grupo hexil também foram observados em todos os polímeros analisados, 1,3-1,7 ppm (H3-H6) e 0,9 ppm (H7) (RAMÍREZ-GÓMEZ *et al.*, 2017). Os espectros de  $^1\text{H}$  RMN dos copolímeros com EDOT apresentaram também, um simpleto em 4,38 ppm (Figura 5.4) que corresponde aos prótons dos grupos metileno presente na estrutura do mero EDOT, estando de acordo com a literatura (MIOZZO *et al.*, 2012; RAMÍREZ-GÓMEZ *et al.*, 2017). Analisando as áreas relativas aos picos em 4,38 e 2,80 ppm, as razões molares das unidades de 3HT e EDOT foram estimadas como 3,7 e 1,6 unidades de 3HT para cada unidade de EDOT nos copolímeros 1:1 e 2:1, respectivamente. A razão molar do copolímero 2:1 foi próxima da razão utilizada para síntese, o que não foi o caso para o copolímero 1:1. Todos os picos apresentados para os copolímeros estão de acordo com a literatura (RAMÍREZ-GÓMEZ *et al.*, 2017).

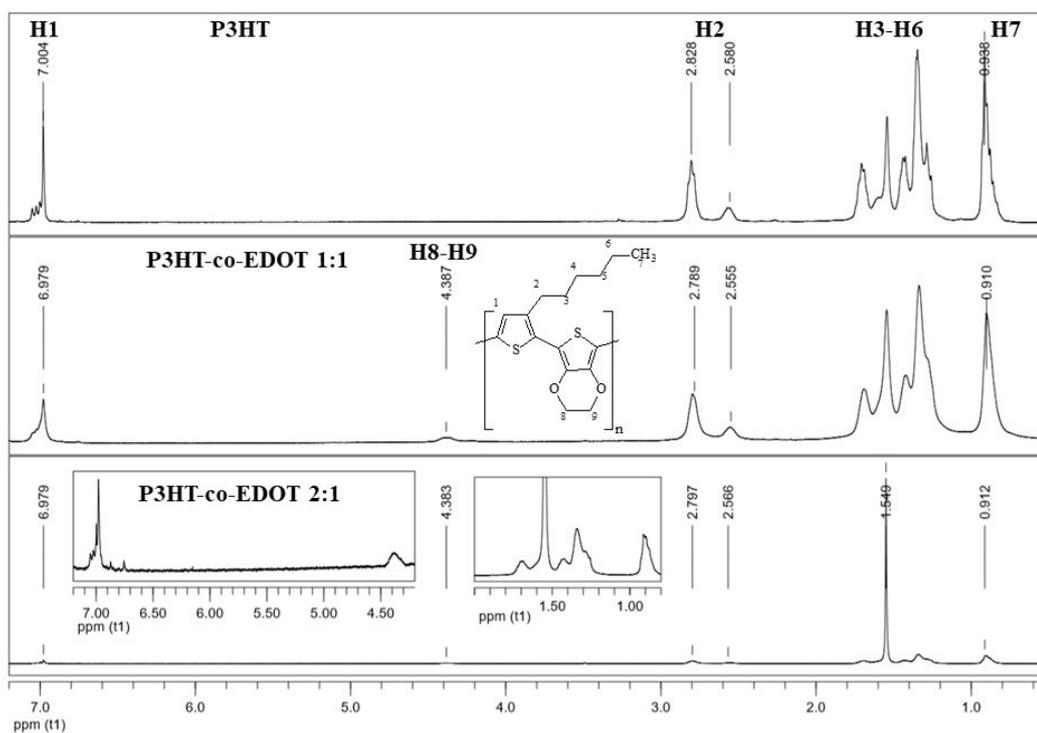


Figura 5.3: Espectros de  $^1\text{H}$  RMN para P3HT e copolímeros em  $\text{CDCl}_3$ .

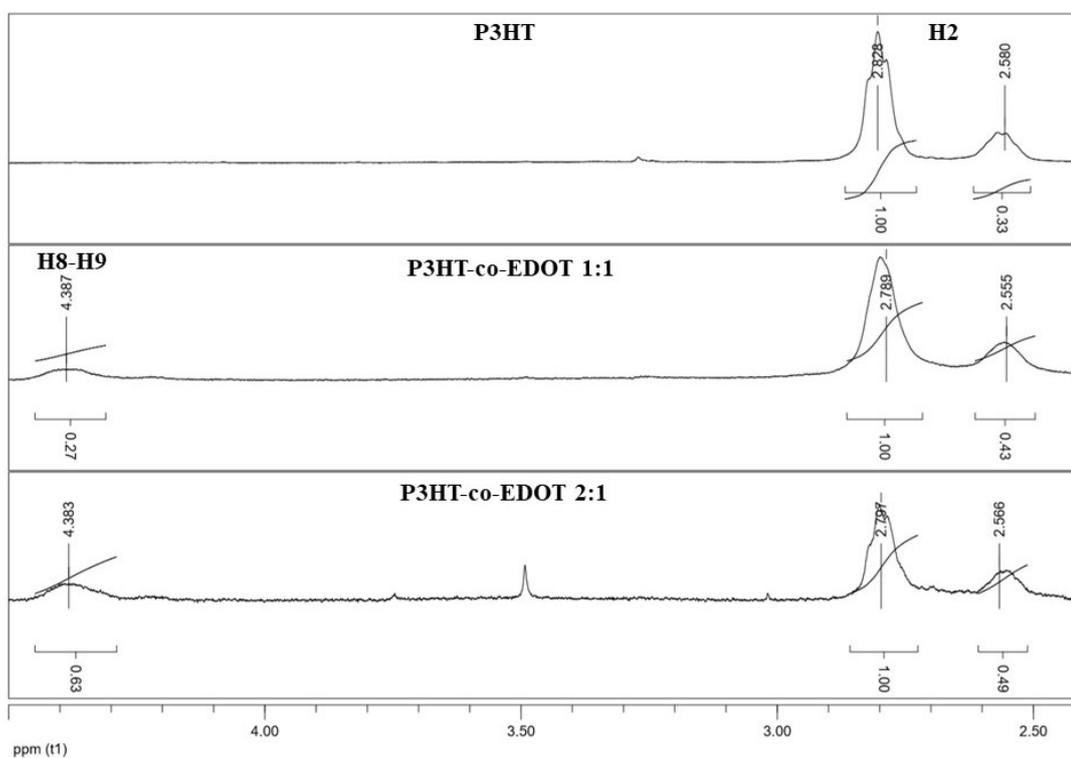
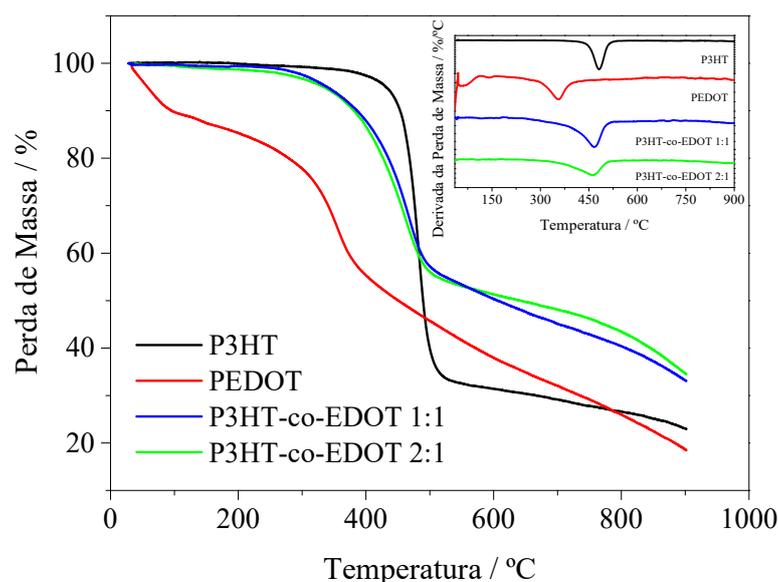


Figura 5.4: Espectros de  $^1\text{H}$  RMN do P3HT e copolímeros em  $\text{CDCl}_3$ : expansão na região entre 2,4 e 4,5 ppm.

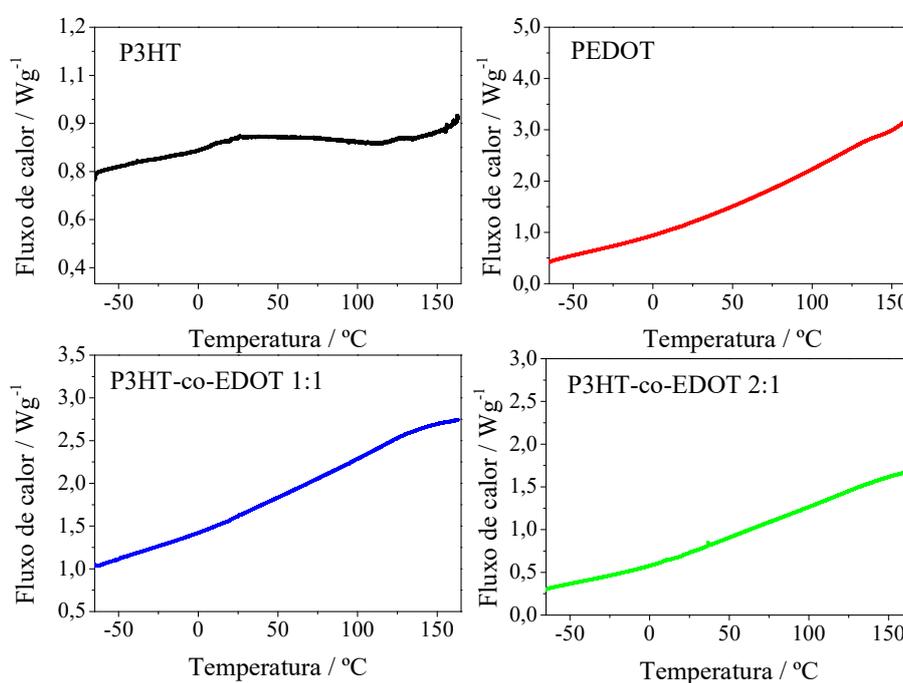
## 5.4. Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 5.5 mostra os perfis de TGA e de sua derivada (DTG, Termogravimetria diferencial) dos homopolímeros e copolímeros. Todos os materiais apresentaram comportamentos diferentes como é evidenciado pelas curvas DTG na faixa de temperatura de 35-900 °C em atmosfera inerte. O P3HT permaneceu estável até 325 °C, com perda de massa em uma única etapa (325 – 590 °C) e taxa máxima de perda de massa em 480 °C, em razão da degradação da cadeia polimérica, com massa residual igual a 23%. O PEDOT perde massa em duas etapas: a primeira (35 – 160 °C) com taxa máxima de perda de massa em 56 °C. Este evento térmico corresponde à perda de 12% da massa e pode ser atribuída à decomposição de monômeros livres e saída de solvente adsorvido na estrutura. A segunda etapa (185 – 500 °C) com taxa máxima de perda de massa em 356 °C pode ser em razão da degradação da cadeia polimérica, com massa residual igual a 18 %. O copolímero P3HT-co-EDOT 1:1 permaneceu estável até 200 °C, sendo a perda de massa ocorrendo após essa temperatura em uma única etapa (200-560 °C) e taxa máxima de perda de massa em 466 °C. O copolímero P3HT-co-EDOT 2:1 foi termicamente estável até 230 °C e após essa temperatura, perdeu sua massa em uma etapa (230 – 600 °C) com taxa máxima de perda de massa em 461 °C. Os copolímeros apresentaram comportamento térmico melhor do que o observado para o PEDOT, que ocorre em razão da presença de 3HT nesses compostos (RAMÍREZ-GÓMEZ *et al.*, 2017).



**Figura 5.5:** Curvas de TGA para os polímeros obtidos em atmosfera de nitrogênio. Gráfico inserido: Curvas de DTG.

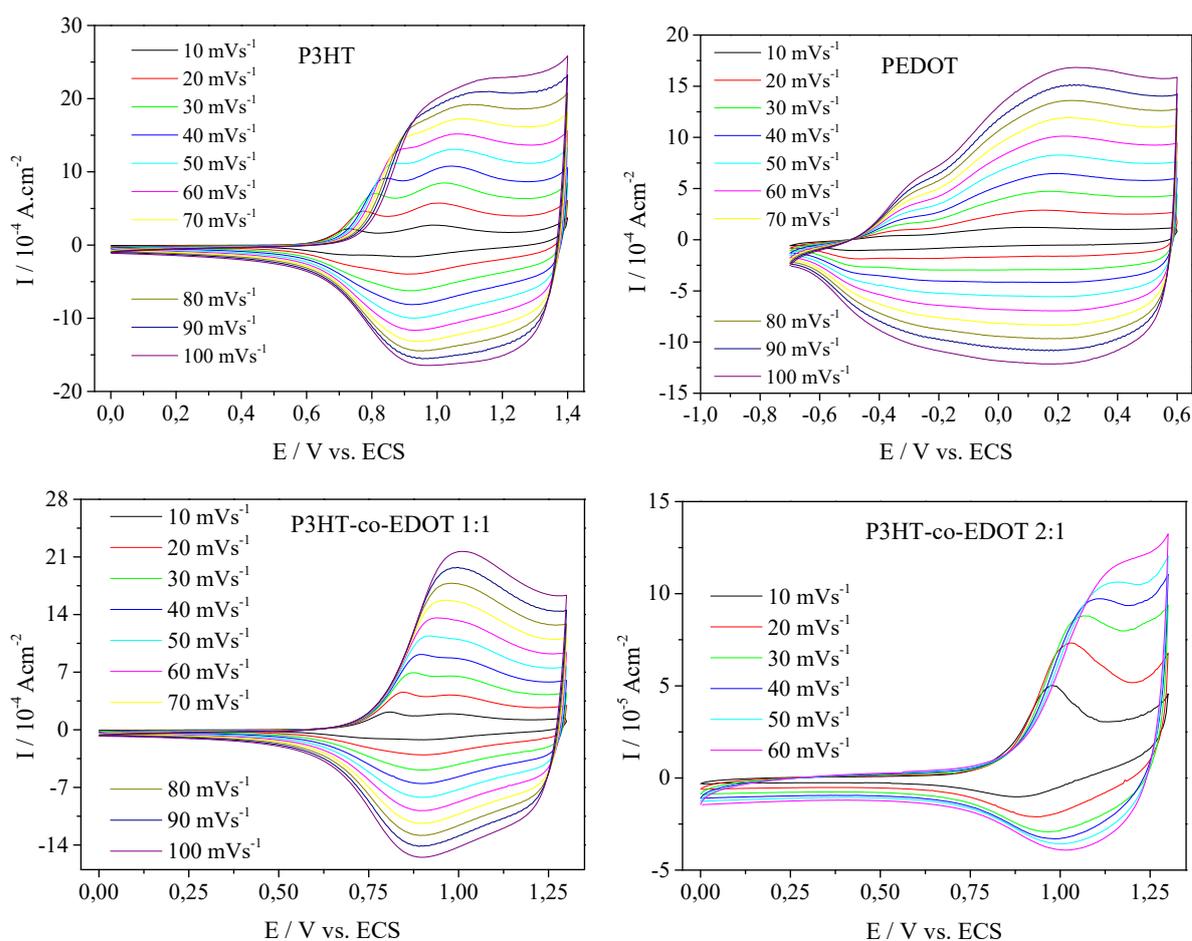
As curvas de DSC dos homopolímeros e copolímeros estão apresentadas na Figura 5.6. Nota-se que a curva de DSC do homopolímero P3HT apresentou um evento térmico indicado pela mudança de linha base entre 10°C e 40°C, cuja temperatura média é de 15°C, definida como temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Nesta temperatura, os segmentos amorfos dos polímeros ganham mobilidade durante a transição que o material sofre do estado vítreo (mais ordenado) para o estado “borrachoso” (mais flexível). A curva DSC do polímero PEDOT não apresentou mudança de linha base característica de  $T_g$  na faixa de temperatura estudada. Ao contrário do P3HT, que tem estrutura linear com ramificações que favorecem o ganho de mobilidade das cadeias durante o aquecimento do polímero, o PEDOT tem ligações rígidas do grupo etilenodioxí no anel tiofeno que proporcionam interações do tipo dipolo-dipolo entre as suas cadeias, podendo dificultar a identificação da  $T_g$  neste material (JUNIOR; VICENTE, 2003). Embora os copolímeros P3HT-co-EDOT 1:1 e P3HT-co-EDOT 2:1 sejam constituídos de segmentos de cadeias do polímero P3HT, as curvas de DSC desses materiais também não apresentaram eventos térmicos associados ao P3HT, o que pode ser atribuído a interferência das cadeias de PEDOT na mobilidade dos segmentos amorfos desse polímero.



**Figura 5.6:** Curvas de DSC para os homopolímeros e copolímeros obtidos.

## 5.5. Caracterização eletroquímica

Os perfis eletroquímicos dos homopolímeros e copolímeros obtidos em diferentes velocidades de varredura estão apresentados na Figura 5.7. Na Tabela 5.4 encontram-se os dados referentes ao estudo eletroquímico. Os polímeros P3HT, PEDOT, P3HT-co-EDOT 1:1 e P3HT-co-EDOT 2:1 exibiram uma dependência dos picos de potenciais anódicos e catódicos com a velocidade de varredura, indicando um comportamento eletroquímico quase-reversível. As curvas dos picos anódicos em função da raiz quadrada da velocidade de varredura foram aproximadamente lineares para os todos os polímeros, que sugerem que o transporte de massa durante o processo redox dos materiais foi controlado pela difusão do eletrólito para a estrutura do material e vice-versa (Figura 5.8) (BRETT; BRETT, 1993).



**Figura 5.7:** Voltamogramas cíclicos dos polímeros obtidos em solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ TBABF}_4/\text{ACN}$ . Et = CV, Ec = Pt em espiral.

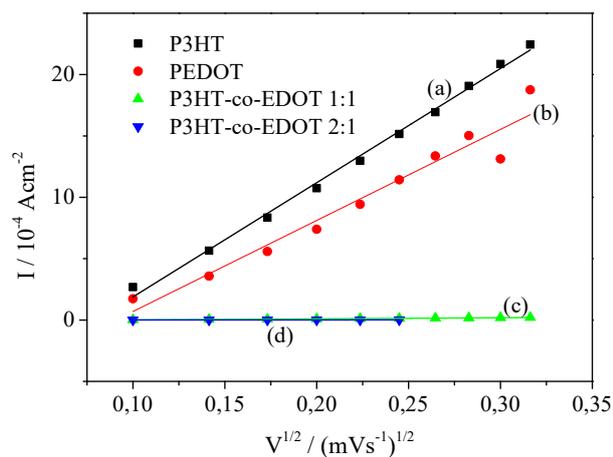
**Tabela 5.4:** Potenciais de oxidação e redução dos polímeros vs. ECS, a  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  em solução  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  TBABF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN.

Polímeros	$E_{pa}^1 / \text{V}$	$E_{pa}^2 / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$
P3HT	1,006	0,776	0,911
PEDOT	0,147	-	- 0,465
P3HT-co-EDOT 1:1	0,847	-	0,903
P3HT-co-EDOT 2:1	1,029	-	0,932

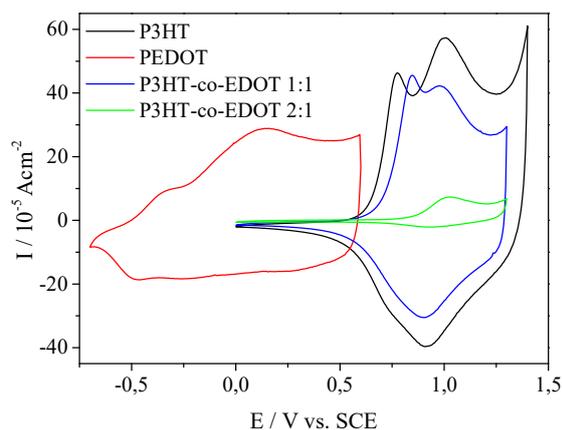
$E_{pa}^1$ , primeiro pico de potencial anódico;  $E_{pa}^2$ , segundo pico de potencial anódico;  $E_{pc}$ , pico de potencial catódico.

A Figura 5.9 mostra um comparativo do perfil eletroquímico dos materiais obtidos em  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Nesse comparativo, pode-se observar que o PEDOT apresenta seu processo redox em potenciais anódicos e catódicos mais baixos que os demais materiais. Isso pode estar relacionado com uma maior deslocalização dos elétrons da estrutura do PEDOT devido ao efeito doador de elétrons do grupo etilenodioxí. Os átomos de oxigênio, durante o processo de oxidação da estrutura polimérica, doam densidade eletrônica para o anel, favorecendo a oxidação do polímero em um potencial mais baixo. Quando se analisa os copolímeros, nota-se um pequeno efeito da presença do EDOT para o P3HT-co-EDOT 1:1. Para o P3HT-co-EDOT 2:1, o comportamento redox do 3HT predomina.

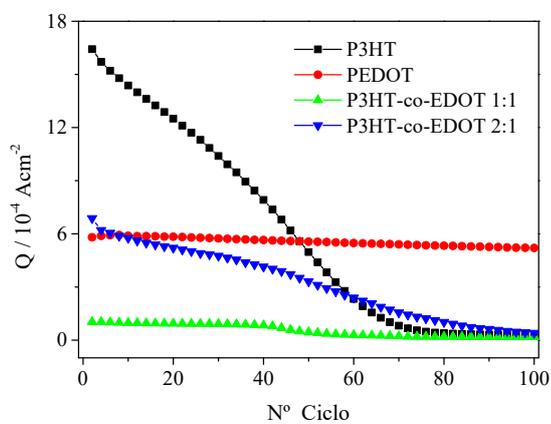
Além disso, foi realizado o estudo de estabilidade eletroquímica destes materiais (Figura 5.10), no qual, após 50 ciclos sucessivos, os polímeros P3HT, PEDOT, P3HT-co-EDOT 1:1 e P3HT-co-EDOT 2:1, perderam 69.7%, 4.2%, 56.1% e 51.8% das suas cargas iniciais, respectivamente. Após 100 ciclos sucessivos, P3HT, P3HT-co-EDOT 1:1 e P3HT-co-EDOT 2:1 perderam 98,3 %, 82,6 % e 94,2 % de suas cargas iniciais, respectivamente, enquanto que o PEDOT perdeu apenas 10,4 %. As significativas perdas de carga apresentadas pelos polímeros P3HT, P3HT-co-EDOT 1:1 e P3HT-co-EDOT 2:1 podem estar relacionadas com a perda de aderência dos materiais na superfície do eletrodo, algo que para o P3HT, por exemplo, era claramente visível. Já para o PEDOT, devido a sua baixa interação com o solvente, o mesmo se mantém fortemente aderido à superfície do eletrodo, sendo sua perda de carga devido à perda de eletroatividade do material (degradação eletroquímica).



**Figura 5.8:** Curvas de linearização  $I_{pa}$  vs.  $V^{1/2}$  dos polímeros: (a) P3HT ( $Y=-7,4245E-4+9,31E-3X$ ;  $R=0,99536$ ); (b) PEDOT ( $Y=-6,722813E-4+7,42E-3X$ ;  $R=0,94499$ ); (c) P3HT-co-EDOT 1:1 ( $Y=-8,11647E-6+8,92499E-5X$ ;  $R=0,98629$ ); e (d) P3HT-co-EDOT 2:1 ( $Y=8,47477E-8+4,11904E-6X$ ;  $R=0,98883$ ).



**Figura 5.9:** Comparação dos voltamogramas cíclicos dos filmes dos polímeros obtidos a  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , em solução  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  TBABF<sub>4</sub>/ACN.

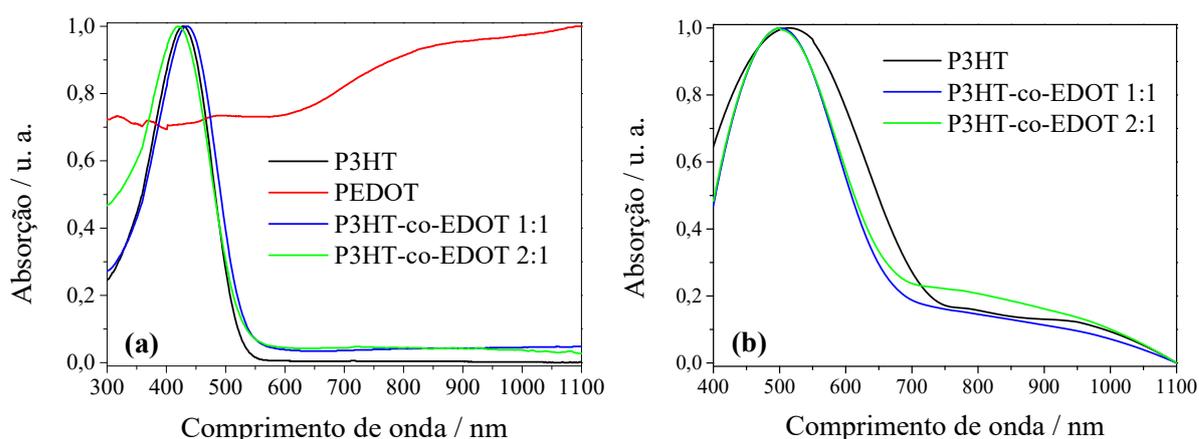


**Figura 5.10:** Curvas de estabilidade características dos polímeros obtidos a  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  em solução  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  TBABF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN. Et = CV, Ec = Pt em espiral, Er = ECS.

## 5.6. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível e caracterização espectroeletróquímica

A Figura 5.11 mostra os espectros de absorção na região do Ultravioleta-Visível para os polímeros obtidos em solução de THF (a) e na forma de filme gotejado diretamente na superfície do eletrodo ITO (b). Os dados referentes aos espectros estão apresentados na

Tabela 5.5. Em solução, observou-se as bandas de absorção do P3HT e copolímeros na região visível entre 420 – 440 nm. O P3HT exibiu uma banda de absorção em 428 nm (2,89 eV), sendo os valores encontrados na literatura próximos de 435 nm utilizando o mesmo método de síntese (KEPSKA *et al.*, 2017). O P3HT-co-EDOT 1:1 e o P3HT-co-EDOT 2:1 apresentaram bandas de absorção em 435 nm (2,84 eV) e 420 nm (2,94 eV), respectivamente, tendo valores próximos reportados na literatura (RAMÍREZ-GÓMEZ *et al.*, 2017). O PEDOT exibiu uma absorção máxima próxima de 820 nm, este valor indica que o mesmo se encontra no estado oxidado (BEAUJUGE; REYNOLDS, 2010). Isso pode ocorrer caso a purificação do material não tenha sido eficaz, ou seja, ainda pode existir a presença de FeCl<sub>3</sub> na estrutura do polímero, que, por sua vez, mantém o polímero em seu estado oxidado e refletindo nas propriedades electrocrômicas. Quando analisado os filmes gotejados diretamente na superfície do eletrodo de ITO, o P3HT apresentou máximo de absorção ( $\lambda_{\text{max}}$ ) de 515 nm e seus copolímeros com EDOT de 500 nm, todos na região visível do espectro.



**Figura 5.11:** Espectros de absorção na região do UV-Vis dos polímeros em: (a) solução de THF e, (b) na forma de filmes em placa de ITO.

**Tabela 5.5:** Propriedades ópticas dos polímeros obtidos.

Polímeros	Solução de THF		Filme na placa de ITO	
	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$	$E_g / \text{eV}$	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$	$E_g / \text{eV}$
<b>P3HT</b>	428	2,89	515	2,40
<b>PEDOT</b>	820	1,51	-	-
<b>P3HT-co-EDOT 1:1</b>	435	2,84	500	2,47
<b>P3HT-co-EDOT 2:1</b>	420	2,94	500	2,47

Para a realização dos estudos espectroeletróquímicos, realizado com o intuito de determinar a possibilidade de aplicação desses materiais em janelas inteligentes, inicialmente os filmes poliméricos foram preparados pelo método de deposição por spin-coating. Esta técnica proporcionou a obtenção de filmes com a melhor qualidade de deposição, porém, devido à pequena espessura do filme, os mesmos não sofreram alteração significativa de cor quando a eles foram aplicados potenciais de redução ou oxidação. Foram realizados testes com diferentes velocidades de rotação (500, 1000 e 1500 rpm), com a adição de uma ou mais gotas de solução, e variando a concentração da solução até 15 mg de polímero por mL de THF, e em nenhuma das tentativas foi possível visualizar a mudança significativa de absorção no espectro de UV-Vis.

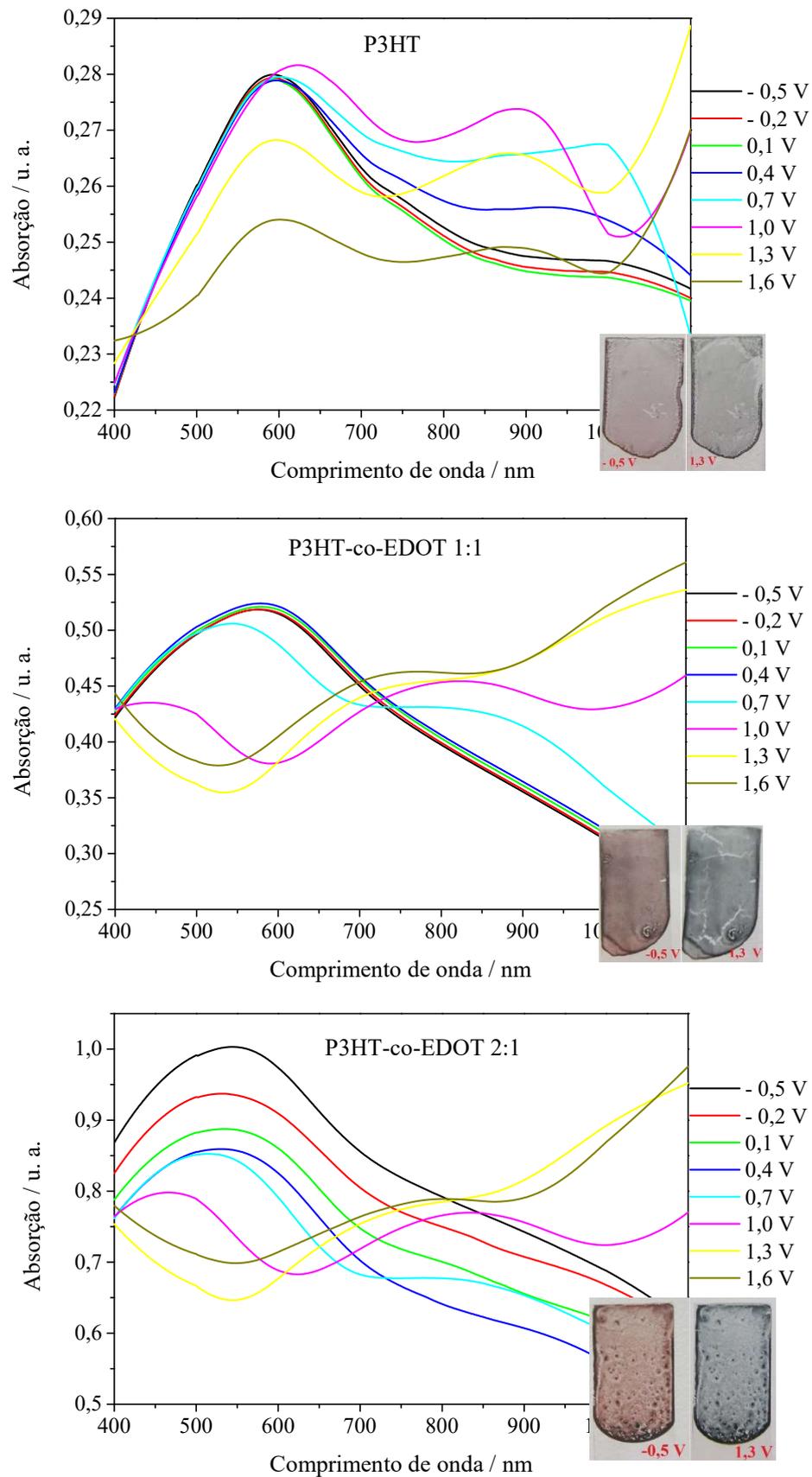
O segundo método de deposição testado, *dip-coating*, foi mais eficiente na obtenção dos filmes dos materiais mais espessos e com qualidade suficiente para realização dos estudos espectroeletróquímicos, com exceção do PEDOT, cujo o mesmo não formou uma película uniforme na superfície da água, porém, neste método os filmes testados não se mantiveram aderidos à superfície do eletrodo de ITO por tempo suficiente, e, ainda, os filmes produzidos apresentaram superfícies extremamente irregulares, dificultando a visualização da mudança de coloração dos materiais de estudo.

O terceiro método de deposição testado foi a de *drop-casting*, ou seja, pelo gotejamento da solução dos polímeros diretamente na superfície do ITO. Os filmes produzidos apresentaram superfície de melhor qualidade e maior aderência do que os filmes preparados por dip-coating. E, ao testar diferentes concentrações, observou-se que os filmes produzidos por soluções com concentração de 15 mg/mL apresentaram maior absorção no espectro UV-Vis, tornando possível a visualização das alterações das bandas que ocorrem com a aplicação de diferentes potenciais de oxidação e redução. Dessa forma, este método foi selecionado para obtenção dos

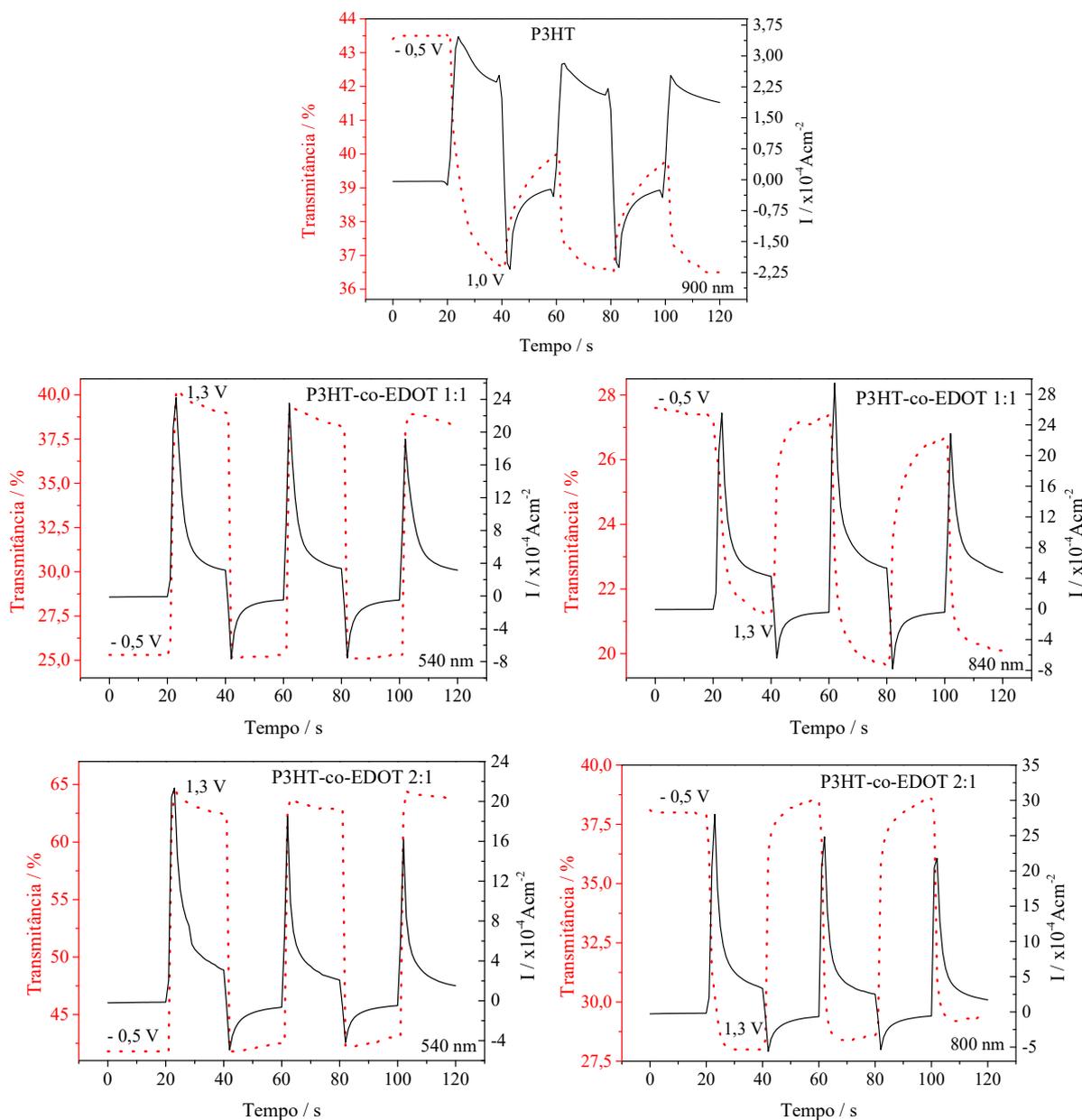
filmes de estudo com concentração 15 mg/mL de polímero. Nesta concentração não foi possível realizar o estudo do filme de PEDOT em razão da sua baixa solubilidade.

A Figura 5.12 mostra os perfis espectroeletróquímicos para o P3HT e seus copolímeros com EDOT. Nos três filmes, observa-se que houve uma diminuição gradual da absorção de região de mais alta energia e um aumento da absorção da região de menor energia com o aumento do potencial. O aumento da absorção na região de menor energia é associado aos novos níveis de energia gerados dentro da lacuna energética (*gap*), resultantes da formação dos polarons e bipolarons (ALVES *et al.*, 2010a). Isto ocorreu com maior visibilidade para os copolímeros, indicando que estes apresentam melhor performance espectroeletróquímica quando o 3HT está associado com unidades de EDOT.

Os filmes apresentaram mudança de cor reversível e gradual da cor. O P3HT exibiu cor marrom avermelhado no estado reduzido e cor azul escuro no estado oxidado. O P3HT-co-EDOT 1:1 apresentou coloração marrom no estado reduzido, variando para azul escuro no estado oxidado. Já o P3HT-co-EDOT 2:1 variou sua coloração de marrom no estado reduzido para preto no estado oxidado. As imagens dos filmes nos estados reduzido e oxidado se encontram nos respectivos estudos espectroeletróquímicos da Figura 5.12. A partir dos perfis espectroeletróquímicos foram selecionados os comprimentos de onda para realização do estudo de cronoabsorimetria, 900 nm para o P3HT, 540 e 840 nm para o P3HT-co-EDOT 1:1 e 540 e 800 nm para o copolímero P3HT-co-EDOT 2:1 (Figura 5.13).



**Figura 5.12:** Perfis espectroeletróquímicos do homopolímero P3HT e seus copolímeros com EDOT em função do potencial aplicado em  $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ . Et = ITO, Ec = fio Pt, Er = fio Ag.



**Figura 5.13:** Cronoabsorimetria dos filmes do homopolímero P3HT e seus copolímeros com EDOT em função do potencial aplicado em  $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ . Tempo de residência = 20s.

Nos comprimentos de onda de menor energia, 900 nm (P3HT), 840 nm (P3HT-co-EDOT 1:1) e 800 nm (P3HT-co-EDOT 2:1) (Figura 5.13), os materiais apresentaram tempo de resposta de 10,5 s (P3HT), 8,2 s (P3HT-co-EDOT 1:1) e 4,3 s (P3HT-co-EDOT 2:1), variando do estado reduzido para o estado oxidado. Ao reverter do estado oxidado para o estado reduzido, os copolímeros tiveram o tempo de resposta reduzido de 5,3 s (P3HT-co-EDOT 1:1) e 4,1 s (P3HT-co-EDOT 2:1), enquanto que, o P3HT apresentou tempo de resposta maior de 15,0 s. O contraste óptico obtido foi de 6,9 % (P3HT), 6,1 % (P3HT-co-EDOT 1:1) e 9,9 % (P3HT-co-

EDOT 2:1). A eficiência eletrocromica determinada foi de  $12,94 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$  (P3HT),  $6,30 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$  (P3HT-co-EDOT 1:1) e  $7,34 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$  (P3HT-co-EDOT 2:1).

Nos estudos de cronoabsorimetria em comprimentos de onda de mais alta energia (540 nm) para os copolímeros, os mesmos apresentaram menor tempo de resposta em ambos os processos de redução e oxidação. Na transição do estado reduzido para o oxidado os copolímeros 1:1 e 2:1 apresentaram tempo de resposta de 2,3 s e 2,0 s, respectivamente. No sentido inverso, os tempos de resposta obtidos foram de 1,7 s e 1,8 s para os copolímeros 1:1 e 2:1, respectivamente, indicando que o processo de redução ocorre mais rapidamente. Neste comprimento de onda o contraste óptico medido foi de 15 % (P3HT-co-EDOT 1:1) e 23 % (P3HT-co-EDOT 2:1) e a eficiência eletrocromica de  $12,05 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$  (P3HT-co-EDOT 1:1) e  $11,64 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$  (P3HT-co-EDOT 2:1), sendo ambas maiores que os resultados obtidos para o comprimento de onda de menor energia. Esses resultados indicam que os copolímeros apresentaram melhor comportamento eletrocromico na região do espectro de maior energia, com menor tempo de resposta e maior contraste óptico e eficiência eletrocromica. Ao comparar os copolímeros com o homopolímero P3HT, observa-se que houve diminuição do tempo de resposta e aumento do contraste óptico dos materiais, indicando que a adição da unidade do EDOT proporcionou uma melhoria das propriedades eletrocromicas aos copolímeros sintetizados. Essa melhoria pode estar relacionada ao efeito eletrodoador dos oxigênios presentes na estrutura do monômero EDOT, favorecendo o processo redox do material.

As eficiências coulômbicas registradas foram maiores que 500 % para todos os materiais, 524 % (P3HT – 900 nm), 530 % (P3HT-co-EDOT 1:1 – 540 nm), 577 % (P3HT-co-EDOT 2:1 – 540 nm), 772 % (P3HT-co-EDOT 1:1 – 840 nm) e 570 % (P3HT-co-EDOT 2:1 – 800 nm). Estes resultados indicam que a troca de íons na interface polímero/solução durante o processo de oxidação ocorre mais facilmente e rapidamente que durante o processo de redução, ou seja, a difusão de íons do seio da solução para o interior do polímero é mais rápida do que a difusão dos íons da estrutura polimérica para a solução.

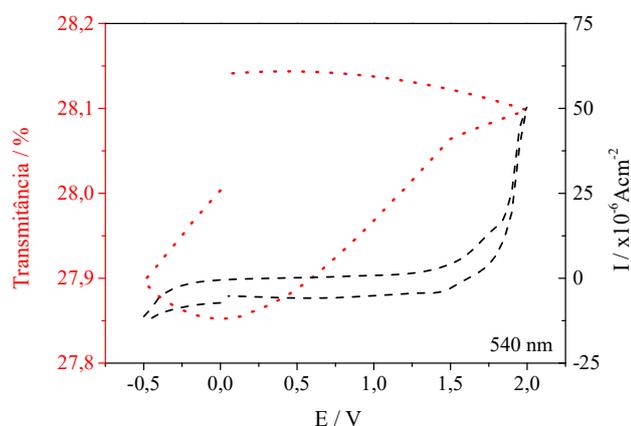
Os resultados acima discutidos indicam que estes materiais podem ser empregados na construção de dispositivos eletrocromicos, sendo o copolímero P3HT-co-EDOT 2:1 o mais promissor para a obtenção de janelas inteligentes em razão da sua tonalidade preta no estado oxidado e de sua melhor performance eletrocromica apresentada.

## 5.7. Caracterização espectroeletróquímica da janela inteligente

O copolímero P3HT-co-EDOT 2:1 foi empregado na construção de uma janela inteligente. Para a realização dos estudos de cronoabsorimetria, memória óptica e voltametria cíclica da JI, foi selecionado o comprimento de onda de 540 nm, uma vez que, neste comprimento de onda o filme electrocrômico apresentou melhores resultados durante a caracterização espectroeletróquímica em solução. Foi necessário também ampliar a faixa de potencial aplicado para permitir a visualização da mudança na coloração, dessa forma, foi utilizado uma faixa de potencial variando de -0,5 V a 2,0 V. Como pode ser visto na Figura 5.14, a JI apresentou coloração marrom avermelhado no estado reduzido variando para um tom de preto no estado oxidado. Observa-se uma mudança na transmitância dependente do potencial aplicado conforme foi observado no estudo de voltametria cíclica simultânea à análise de transmitância (Figura 5.15).

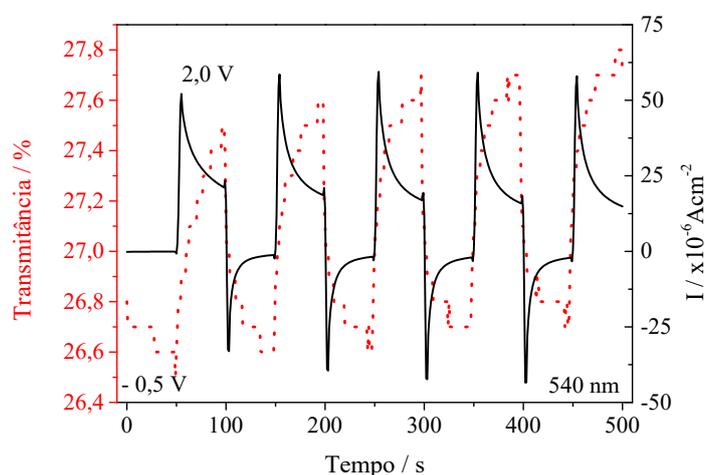


**Figura 5.14:** Janela inteligente obtida com filme electrocrômico de P3HT-co-EDOT 2:1 em diferentes estados de oxidação: esquerda = estado reduzido a -0,5 V; direita = estado oxidado a 2,0 V.

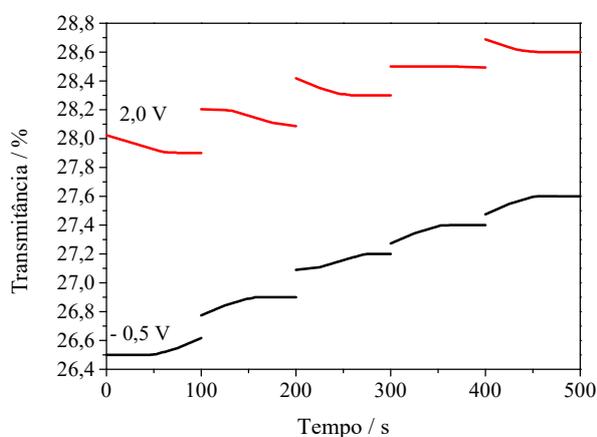


**Figura 5.15:** Voltamograma cíclico simultâneo à análise de transmitância da JI com P3HT-co-EDOT 2:1. El: NaClO<sub>4</sub>/Amido. Et, Ec, Er = ITO.

Nos estudos de cronoabsorimetria da janela inteligente obtida em 540 nm com tempo de residência de 50 s (Figura 5.16), a mesma apresentou tempo de resposta aparentemente maior que 50 s durante o processo de oxidação. Ao reverter do estado oxidado para o reduzido, observou-se um tempo de resposta de 20 s para a JI. O contraste óptico obtido foi de 0,9 %, eficiência eletrocromática de  $8,85 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$  e eficiência coulômbica de 594 %. Esses resultados indicam que a janela inteligente obtida empregando o filme do copolímero P3HT-co-EDOT 2:1 apresentou propriedades eletrocromáticas inferiores quando comparado ao estudo de cronoabsorimetria do filme do polímero em solução, como maior tempo de resposta, menor contraste óptico e menor eficiência eletrocromática. Isso provavelmente se deve à baixa condutividade iônica proporcionada pelo filme de eletrólito à base de amido produzido, dificultando a troca de íons durante os processos de oxirredução do filme eletrocromático.



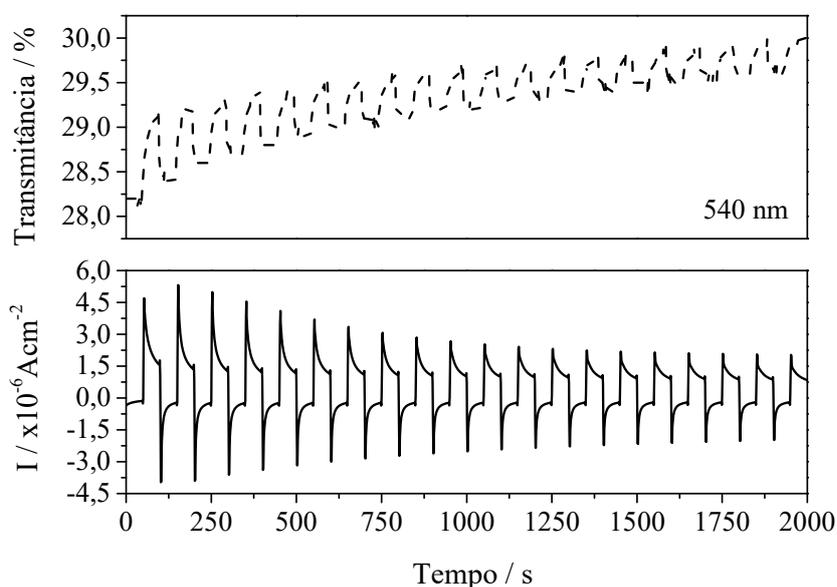
**Figura 5.16:** Cronoabsorimetria da JI com filme do copolímero P3HT-co-EDOT 2:1. El:  $\text{NaClO}_4/\text{Amido}$ . Et, Ec, Er = ITO. Tempo de residência = 50 s.



**Figura 5.17:** Estudo de memória óptica da JI com filme de P3HT-co-EDOT 2:1. El:  $\text{NaClO}_4/\text{Amido}$ . Et, Ec, Er = ITO. Tempo de residência = 60s.

O estudo de memória óptica da JI está apresentado na Figura 5.17. Este está diretamente relacionado com o consumo de energia durante a operação da JI. Inicialmente, foi aplicado o potencial reduzido de -0,5 V por 50 s e, após cessar a aplicação do potencial, foi analisada a transmitância da JI no período de 100 s. O mesmo procedimento foi realizado para o potencial oxidado de 2,0 V intercalando o potencial em cada execução. Nota-se que em ambos os estados de oxirredução, a JI se manteve estável com perda de aproximadamente 0,1 % do contraste óptico no decorrer dos 100 segundos. Porém, observou-se também que em cada aplicação de potencial ocorre um aumento em torno de 0,2 % da transmitância tanto no estado reduzido quando no estado oxidado.

A JI foi caracterizada também por estudo de estabilidade por cronoabsorimetria durante 2000 s (Figura 5.18). Neste estudo, determinou-se que houve uma perda de 0,56 % do contraste óptico observado e de 53 % da densidade de corrente após 2000 segundos de análise. Esses resultados indicam uma baixa estabilidade da JI construída a partir do filme do copolímero P3HT-co-EDOT 2:1 sugerindo novamente uma baixa condutividade iônica do filme de eletrólito utilizado.



**Figura 5.18:** Estudo de estabilidade da JI por cronoabsorimetria. El:  $\text{NaClO}_4/\text{Amido}$ . Et, Ec, Er = ITO. Tempo de residência = 50s.

## 6. CONCLUSÕES

Os homopolímeros e copolímeros, derivados dos monômeros 3-hexiltiofeno e 3,4-etilenodioxítiofeno, poli(3-hexiltiofeno), poli(3,4-etilenodioxítiofeno), poli(3-hexiltiofeno-co-3,4-etilenodioxítiofeno) em proporções 1:1 e 2:1 do monômero 3HT, foram obtidos por via química empregando  $\text{FeCl}_3$  como agente oxidante. Estes materiais foram caracterizados por diferentes técnicas como, espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear, análise térmica, voltametria cíclica, espectroscopia na região do ultravioleta visível, e, por técnicas espectroeletróquímicas, sendo a última a mais relevante para determinação das propriedades electrocrômicas dos materiais para a aplicação em janelas inteligentes. Não foi possível realizar a caracterização espectroeletróquímica e físico-química de  $^1\text{H}$  RMN do PEDOT em razão de sua baixa solubilidade.

Os espectros de infravermelho, para os polímeros obtidos, apresentaram as bandas características esperadas, indicando que houve a formação dos materiais esperados. Os espectros de  $^1\text{H}$  RMN corroboram com essa afirmação e indicam que os polímeros obtidos apresentam configuração régio-aleatórias com 75 % (P3HT), 70 % (P3HT-co-EDOT 1:1) e 67 % (P3HT-co-EDOT 2:1) de configuração cabeça-cauda.

Os copolímeros obtidos apresentaram boa estabilidade térmica, sendo esta intermediária entre os homopolímeros P3HT e PEDOT, como esperado. A presença do grupo hexil fornece uma maior estabilidade térmica aos copolímeros, quando os mesmos são comparados ao PEDOT. Tal observação favorece a aplicação dos copolímeros em janelas inteligentes.

Na caracterização por voltametria cíclica, os polímeros obtidos apresentaram comportamento electroquímico quase-reversível, o que também favorece a aplicação desejada destes materiais.

Os estudos espectroeletróquímicos permitiram observar a variação reversível e gradual da cor do P3HT e seus copolímeros com EDOT em diferentes potenciais. O P3HT exibiu cor marrom avermelhado no estado reduzido e cor azul escuro no estado oxidado. O P3HT-co-EDOT 1:1 apresentou coloração marrom no estado reduzido, variando para azul escuro no estado oxidado. P3HT-co-EDOT 2:1 variou sua coloração de marrom no estado reduzido para preto no estado oxidado. Nos estudos de cronoabsorimetria, observou-se que a copolimerização da unidade de EDOT ao 3HT proporcionou uma melhoria das propriedades electrocrômicas dos copolímeros sintetizados quando comparados ao homopolímero P3HT, com menor tempo de

resposta e maior contraste óptico dos copolímeros na mesma região do espectro visível de menor energia. Vale ressaltar que os copolímeros exibiram melhor performance eletrocromica na região do espectro de maior energia, com menor tempo de resposta e, maior contraste óptico e eficiência eletrocromica, sendo que, o P3HT-co-EDOT 2:1 apresentou melhores resultados.

As caracterizações realizadas indicaram que os copolímeros obtidos podem ser empregados na construção de dispositivos eletrocromicos, sendo o copolímero P3HT-co-EDOT 2:1 o mais promissor para a obtenção de janelas inteligentes em razão da sua tonalidade preta no estado oxidado e de sua melhor performance eletrocromica apresentada. Em vista disso, este material foi empregado na construção de uma janela inteligente.

A janela inteligente obtida a partir do filme do copolímero P3HT-co-EDOT 2:1 apresentou maior tempo de resposta, pequeno contraste óptico e menor eficiência eletrocromica quando comparado ao filme em solução em razão do filme de eletrólito utilizado na confecção deste dispositivo, o que pode estar relacionado com a maior resistência no transporte iônico. Entretanto, o dispositivo atingiu o objetivo de alterar sua cor de forma reversível entre os dois estados coloridos do material. Apesar do tempo maior de alteração de cor do dispositivo em comparação com o estudo em solução, o tempo de resposta apresentado (em torno de 50 s para oxidação) é aceitável para aplicação.

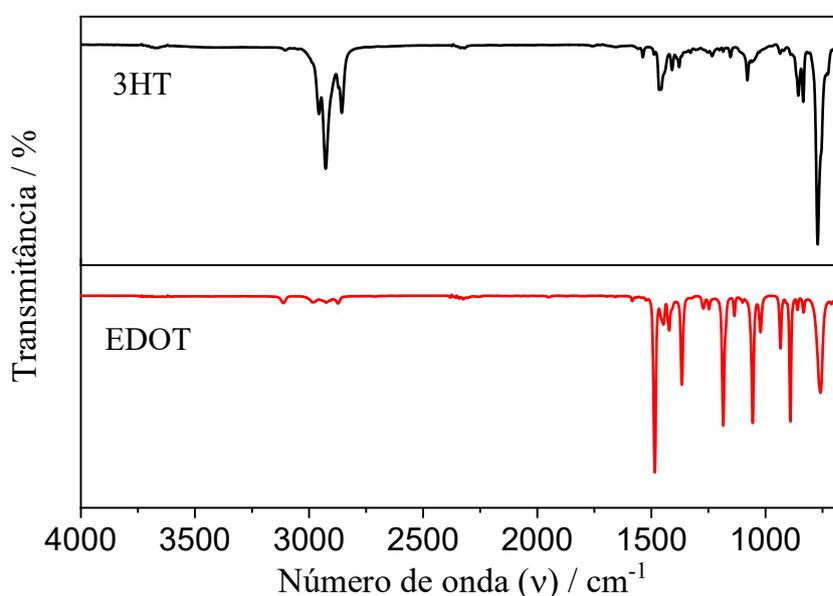
## **7. PERSPECTIVAS FUTURAS**

Como perspectivas futuras para a continuação deste trabalho é necessário: realizar a determinação das massas molares médias e ponderais dos materiais obtidos, bem como a polidispersão, pela técnica de espalhamento de luz para se afirmar que houve a obtenção de materiais poliméricos; desenvolver um eletrólito que forneça maior transporte iônico para a janela inteligente, sendo muito empregado na literatura um eletrólito gel à base de polimetilmetacrilato e carbonato de propileno, juntamente com o sal tetrafluorborato de tetrabutylamônio; otimizar a obtenção do filme eletrocromico para se obter uma superfície lisa e homogênea que possibilite a visualização adequada da mudança de coloração do material eletrocromico com a mudança de potencial; e, finalmente, seguir para a construção e obtenção de uma JI em tamanho comercial.

## APÊNDICE A – Caracterização dos monômeros

### A.1. Espectroscopia na região do infravermelho

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para caracterização dos monômeros comerciais utilizados nas sínteses com o intuito de se obter um referencial comparativo entre as estruturas dos monômeros obtidos comercialmente e dos polímeros e copolímeros formados. Os espectros de FTIR obtidos para os monômeros comerciais aplicando-se a técnica de ATR são apresentados na Figura A.1. As atribuições das bandas características dos monômeros 3HTe EDOT são apresentadas nas Tabela A.1: e Tabela A.2.



**Figura A.1:** Espectros de FTIR em cristal de ATR para os monômeros comerciais empregados nas sínteses.

**Tabela A.1:** Principais bandas dos espectros de FTIR do monômero comercial 3-hexiltiofeno.

Atribuições	Frequência / $\text{cm}^{-1}$
$\nu$ (=C-H)	3126
$\nu_{\text{as}}$ (-C-H) $\text{CH}_3$	2965
$\nu_{\text{as}}$ (-C-H) $\text{CH}_2$	2924
$\nu_{\text{s}}$ (-C-H) $\text{CH}_2$	2858
$\nu$ (-C=C, aromático)	1468
$\delta$ (-C-H, aromático)	1078
$\gamma_{\text{fora do plano}}$ (=C-H, aromático)	771

**Tabela A.2:** Principais bandas dos espectros de FTIR do monômero comercial 3,4-etilenodioxitiofeno.

Atribuições	Frequência / $\text{cm}^{-1}$
$\nu$ (=C-H)	3114
$\nu_{\text{as}}$ (-C-H) $\text{CH}_2$	2927
$\nu_{\text{s}}$ (-C-H) $\text{CH}_2$	2873
$\nu$ (-C=C, aromático)	1486
$\delta_{\text{fora do plano}}$ (-C-C)	1367
$\nu_{\text{as}}$ (-C-O-C)	1183
$\nu_{\text{s}}$ (-C-O-C)	1061
$\gamma_{\text{fora do plano}}$ (=C-H, aromático)	758

Os espectros na região do infravermelho apresentaram as bandas características esperadas para todos os monômeros. Na Figura A.1 é possível observar as bandas de deformação axial dos grupos =C-H aromáticos em  $3126 \text{ cm}^{-1}$  para o 3HT, e  $3114 \text{ cm}^{-1}$  para o EDOT. Nota-se também as bandas de estiramento assimétrico dos grupos metil no 3HT em  $2965 \text{ cm}^{-1}$  e as bandas de estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos metileno, respectivamente, em  $2924$  e  $2858 \text{ cm}^{-1}$  para o 3HT. As bandas em  $1183$  e  $1061 \text{ cm}^{-1}$  no EDOT são atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos do grupo C-O-C. Absorções em  $1468 \text{ cm}^{-1}$  (3HT) e  $1486 \text{ cm}^{-1}$  (EDOT) podem ser atribuídas os estiramentos C=C do anel aromático. Bandas de deformações angulares relativas às deformações fora do plano das ligações dos grupos =C-H podem ser observadas em  $771$  e  $758 \text{ cm}^{-1}$  para o 3HT e EDOT, respectivamente (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

## A.2. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

A Figura A.2 apresenta os espectros de absorção na região Ultravioleta-Visível dos monômeros comerciais em solução com acetonitrila. Os monômeros apresentaram bandas de absorção máxima na região da luz ultravioleta, com comprimentos de onda em  $234 \text{ nm}$  ( $5,28 \text{ eV}$ ) e  $257 \text{ nm}$  ( $4,81 \text{ eV}$ ) para os monômeros 3HT e EDOT, respectivamente. Pode-se observar que o EDOT apresenta uma menor energia de transição  $\pi$ - $\pi^*$  comparado ao monômero 3HT. Esta observação pode estar relacionada com um efeito indutivo eletrodoador mais eficiente do grupamento etilenodioxí quando comparado com os outros monômeros. O efeito indutivo doador de elétrons provoca um deslocamento batocrômico do máximo de absorção resultante de uma maior deslocalização da densidade eletrônica do anel, (diminuição da energia de transição  $\pi$ - $\pi^*$  do anel tiofênico).

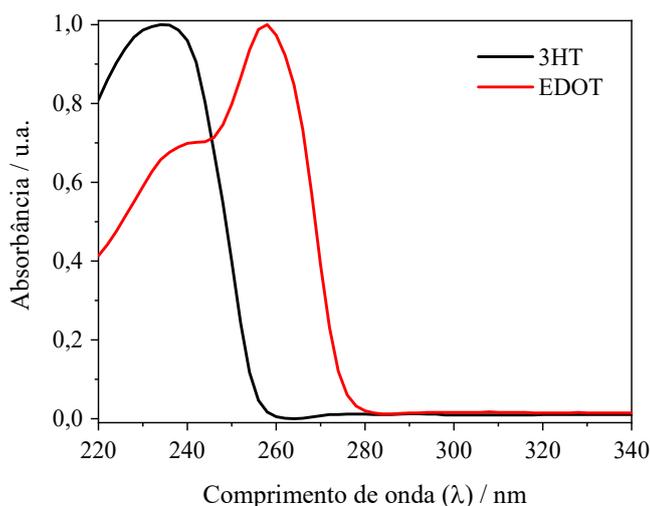


Figura A.2: Espectros de absorção para os monômeros em estudo.

### A.3. Estudo eletroquímico por voltametria cíclica

Foi realizada a determinação do potencial de oxidação dos monômeros utilizados no desenvolvimento deste trabalho através da técnica de Voltametria Cíclica. Os voltamogramas encontram-se na Figura A.3 e os valores dos potenciais de pico anódico ( $E_{p,a}$ ) estão listados na

Tabela A.3.

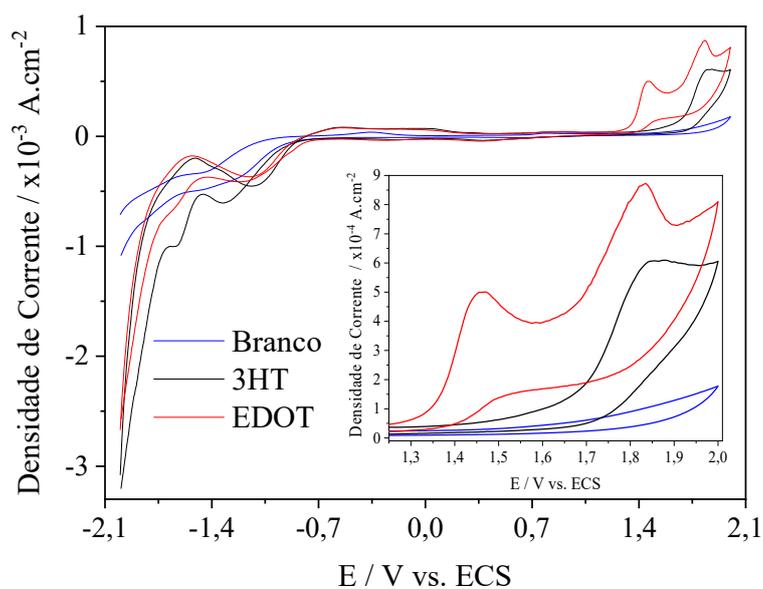


Figura A.3: Voltamogramas obtidos a  $50 \text{ mVs}^{-1}$  para os monômeros em estudo. Eletrólito:  $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$  monômero/ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{TBABF}_4/\text{ACN}$ . Et= Pt e Ec= Pt.

**Tabela A.3:** Potencial de oxidação dos monômeros determinados a 50 mVs<sup>-1</sup>.

<b>Monômero</b>	<b>E<sub>p,a</sub><sup>1</sup> / V</b>	<b>E<sub>p,a</sub><sup>2</sup> / V</b>
3-hexiltiofeno	1,85	-
3,4-etilenodioxítiofeno	1,46	1,83

Nota-se que existe uma diferença dos potenciais de oxidação dos monômeros de acordo com o tipo de substituinte presente no anel tiofênico. Este comportamento pode ser explicado de acordo com a capacidade de o substituinte estabilizar o íon radical no processo de oxidação. Grupos ativadores (grupos doadores de elétrons) doam elétrons para o íon radical, o que lhes proporciona maior estabilidade, fazendo com que o mesmo se torne mais estável, diminuindo assim o E<sub>p,a</sub> do monômero. Desta forma, o grupo etilenodioxi apresenta o efeito eletrodoador maior entre os monômeros analisados, proporcionando ao EDOT um menor E<sub>p,a</sub><sup>1</sup>.

## REFERÊNCIAS

- ABIDIN, T. et al. Recent advances in electrochromic polymers. **Polymer**, v. 55, n. 21, p. 5293–5304, 2014.
- ALVES, M. R. A. et al. Electrochemical polymerization and characterization of new copolymers of 3-substituted thiophenes. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 1–2, p. 22–27, 2010a.
- ALVES, M. R. A. et al. Synthesis and characterization of new 3-substituted thiophene copolymers. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 2, p. 248–256, 2011.
- ALVES, M. R. DE A. et al. Oligômeros e polímeros derivados do tiofeno: síntese e aplicações. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2165–2175, 2010b.
- AMOU, S. et al. Head-to-tail regioregularity of poly(3-hexylthiophene) in oxidative coupling polymerization with FeCl<sub>3</sub>. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 37, n. 13, p. 1943–1948, 1999.
- ANDERSSON, M. R. et al. Substituted polythiophenes designed for optoelectronic devices and conductors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, n. 9, p. 1933–1940, 1999.
- ARBIZZANI, C. et al. Polyalkylthiophenes as electrochromic materials: A comparative study of poly(3-methylthiophenes) and poly(3-hexylthiophenes). **Advanced Materials**, v. 7, p. 571–574, 1995.
- BARBARELLA, G.; BONGINI, A.; ZAMBIANCHI, M. Regiochemistry and Conformation of Poly(3-hexylthiophene) via the Synthesis and the Spectroscopic Characterization of the Model Configurational Triads. **Macromolecules**, v. 27, n. 11, p. 3039–3045, 1994.
- BARFORD, W. Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers. **Oxford University Press Inc., New York**, p. 262, 2005.
- BEAUJUGE, P. M.; REYNOLDS, J. R. Color control in pi-conjugated organic polymers for use in electrochromic devices. **Chemical reviews**, v. 110, n. 1, p. 268–320, 2010.
- BRETT, C.; BRETT, A. Electrochemistry: principles, methods, and applications. **Springer**, p. 427, 1993.
- BRINKMANN, M. Structure and morphology control in thin films of regioregular poly(3-hexylthiophene). **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 49, n. 17, p. 1218–1233, 2011.
- CALADO, H. D. R. et al. Synthesis and electrochemical and optical characterization of poly(3-octadecylthiophene). **Synthetic Metals**, v. 158, n. 21, p. 1037–1042, 2008.
- CAMERON, M. D. Victor Meyer and the thiophene compounds. **Journal of Chemical Education**, v. 26, n. 10, p. 521, 1949.
- CHEN, S. A.; TSAI, C. C. Structure/properties of conjugated conductive polymers. 2. 3-Ether-substituted polythiophenes and poly(4-methylthiophenes). **Macromolecules**, v. 26, n. 9, p. 2234–2239, 1993.
- CHEN, T.-A.; WU, X.; RIEKE, R. D. Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 1, p. 233–244, 1995.

CHIANG, C. K. et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098–1101, 1977.

COSTA, R. G. F. **Dispositivos eletrocromicos com eletrólitos sólidos poliméricos à base de amido**. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2006.

DELLA-CASA, C. et al. Preparation and characterization of thiophene copolymers with second order non-linear optical properties. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 10, p. 2360–2369, 2005.

FAEZ, R. et al. Polímeros Condutores. **Química Nova na Escola**, n. 11, 2000.

FLETCHER, S. The Definition of Electrochromism. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 19, n. 11, p. 3305–3308, 2015.

GARNIER, F. et al. Organic conducting polymers derived from substituted thiophenes as electrochromic material. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 148, n. 2, p. 299–303, 1983.

GARNIER, F. et al. First evidence of crystalline structure in conducting polythiophene. **Journal of Materials Science**, v. 20, n. 8, p. 2687–2694, 1985.

IMAE, I. et al. In situ conductivity measurements of polythiophene partially containing 3,4-ethylenedioxythiophene and 3-hexylthiophene. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 19, n. 1, p. 71–76, 2014a.

IMAE, I. et al. Synthesis of Soluble Polythiophene Partially Containing 3,4-Ethylenedioxythiophene and 3-Hexylthiophene by Polycondensation. **Open Journal of Polymer Chemistry**, v. 4, n. 1, p. 83–93, 2014b.

IMAE, I. et al. Synthesis of EDOT-containing polythiophenes and their properties in relation to the composition ratio of EDOT. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 5, n. 103, p. 84694–84702, 2015.

JANG, K.-S. et al. Synchronous vapor-phase polymerization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and poly(3-hexylthiophene) copolymer systems for tunable optoelectronic properties. **Organic Electronics**, v. 11, n. 10, p. 1668–1675, 2010.

JOSEPH, W. **Analytical Electrochemistry**. Wiley-VCH, 2006.

JUNIOR, C.; VICENTE, S. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2003.

KEPSKA, K. et al. Spectroelectrochemistry of poly(3-hexylthiophenes) in solution. **Chemical Papers**, v. 72, n. 1, p. 251–259, 2017.

KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 9, p. 702, 1983.

KIVELSON, S.; HEEGER, A. . Intrinsic conductivity of conducting polymers. **Synthetic Metals**, v. 22, n. 4, p. 371–384, 1988.

KUMAR, R.; SINGH, S.; YADAV, B. C. Conducting Polymers : Synthesis , Properties and Applications. **International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology**, v. 2, n. 11, p. 595–604, 2015.

LE, T.-H.; KIM, Y.; YOON, H. Electrical and Electrochemical Properties of Conducting

- Polymers. **Polymers**, v. 9, n. 4, p. 150, 2017.
- MACDIARMID, A. G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 40, p. 2581–2590, 2001.
- MACRELLI, G. Electrochromic Windows. **Renewable Energy**, v. 15, p. 306–311, 1998.
- MAIA, D. J. et al. Conductive polymer synthesis in solid host matrices. **Quimica Nova**, v. 23, n. 2, p. 204–215, 2000.
- MCCULLOUGH, R. D. The Chemistry of Conducting Polythiophenes. **Advanced Materials**, v. 10, n. 2, p. 93–116, 1998.
- MICHAELSON, L. **Advances in conducting polymers reserach**. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2015.
- MIOZZO, L. et al. Synthesis and characterization of all-conjugated copolymers of 3-hexylthiophene and EDOT by grignard metathesis polymerization. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 50, n. 3, p. 534–541, 2012.
- MOLITON, A.; HIORNS, R. C. Review of electronic and optical properties of semiconducting $\pi$ -conjugated polymers: applications in optoelectronics. **Polymer International**, v. 53, n. 10, p. 1397–1412, 2004.
- MONK, P.; MORTIMER, R.; ROSSEINSKY, D. Electrochromism and Electrochromic Devices. v. 2007, p. 483, 2007.
- MORTIMER, R. J.; ROSSEINSKY, D. R. . M. **Electrochromic materials and devices**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.
- MORTIMER, R. J. Electrochromic materials. **Chemical Society Reviews**, v. 26, p. 147–156, 1997.
- MORTIMER, R. J. Organic electrochromic materials. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 18, p. 2971–2981, 1999.
- MORTIMER, R. J. Electrochromic Materials. **Annual Review of Materials Research**, v. 41, n. 1, p. 241–268, 2011.
- NEO, W. T. et al. Conjugated polymer-based electrochromics: materials, device fabrication and application prospects. **J. Mater. Chem. C**, v. 4, n. 31, p. 7364–7376, 2016.
- OLIVEIRA, R. S. DE; SEMAAN, F. S.; PONZIO, E. A. Electrochromic Windows: A New Age in Energy Efficiency. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 1, p. 336–356, 2015.
- PATHIRANAGE, T. M. S. K. S. K. et al. Role of polythiophenes as electroactive materials. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 55, n. 20, p. 3327–3346, 2017.
- PATIL, A. O.; HEEGER, A. J.; WUDL, F. Optical properties of conducting polymers. **Chemical Reviews**, v. 88, n. 1, p. 183–200, 1988.
- PAWLICKA, A. Development of Electrochromic Devices. **Recent Patents on Nanotechnology**, v. 3, n. 3, p. 177–181, 2009.
- PAWLICKA, A.; DRAGUNSKI, D. C.; AVELLANEDA, C. O. Electrochromic devices with starch based solid polymeric electrolytes. **Molecular Low Dimensional and Nanostructured Materials for Advanced Applications**, p. 244–258, 2002.
- POMERANTZ, M. et al. Poly(alkyl thiophene-3-carboxylates). Synthesis, properties and

electroluminescence studies of polythiophenes containing a carbonyl group directly attached to the ring. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, n. 9, p. 2155–2163, 1999.

QU, H. et al. Review: recent progress in ordered macroporous electrochromic materials. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 19, p. 11251–11268, 2017.

QUINTANILHA, R. C. et al. Eletrocromismo: Fundamentos e a aplicação de nanomateriais no desenvolvimento de eletrodos de alto desempenho. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 677-688, 2014.

RAMÍREZ-GÓMEZ, M. A. et al. Physicochemical and Luminescent Properties of Copolymers Composed of Three Monomers: Polythiophenes Based on 3-Hexylthiophene and 3,4-Ethylenedioxythiophene. **International Journal of Polymer Science**, v. 2017, p. 1-11, 2017.

RONCALI, J. Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. **Chemical Reviews**, v. 92, n. 4, p. 711–738, 1992.

RONCALI, J. Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear  $\pi$ -Conjugated Systems. **Chemical Reviews**, v. 97, p. 173 - 205, 1997.

ROSSEINSKY, D. R.; MORTIMER, R. J. Electrochromic systems and the prospects for devices. **Advanced Materials**, v. 13, n. 11, p. 783–793, 2001.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7<sup>a</sup> ed. John Wiley & Sons, 2005.

SKOTHEIM, T. A.; REYNOLDS, J. R. **Conjugated Polymers: Processing and Applications**. Taylor & Francis Group, LLC, 2007.

SOMANI, P. R.; RADHAKRISHNAN, S. Electrochromic materials and devices: present and future. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, n. 1, p. 117–133, 2003.

STENGER-SMITH, J. D. Intrinsically electrically conducting polymers. Synthesis, characterization, and their applications. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 1, p. 57–79, 1998.

VOGEL, A. I. **VOGEL's - Textbook Of Practical Organic Chemistry**. 5th. ed. Harlow, England: Longman Scientific & Technical and Copublished in the United States with John Wiley & Sons, Inc, 1989.

WANG, H. et al. Materials and processing of polymer-based electrochromic devices. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 228, n. July 2017, p. 167–174, 2018.

XU, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4303- 4417, 2004.

ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M.-A. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: Perspectivas atuais. **Química Nova**, 1993.