

Rita Aparecida Zoppi e Marco-A. De Paoli*

Instituto de Química - UNICAMP - Caixa Postal 6154 - 13081-970 - Campinas - SP

Recebido em 29/12/92; cópia revisada em 1/7/93

The different possibilities of applications of intrinsically conductive polymers produced recently a formidable interest in its research and development. In this review we describe the preparation and properties of these materials with emphasis on the recent and future perspectives for their technological uses.

Keywords: review; conducting polymers; applications.

1. INTRODUÇÃO

A facilidade e o baixo custo de processamento fizeram com que os materiais poliméricos se tornassem abundantemente presentes em nossa vida cotidiana. Na indústria elétrica, os materiais poliméricos foram utilizados inicialmente com o intuito de substituir os isolantes feitos a base de papel. Sua aceitação foi excelente por serem materiais leves, baratos e altamente isolantes com respeito a corrente elétrica.

Nos anos 60 verificou-se que a resistência elétrica destes materiais seguia a Lei de Ohm e tornava-se menor quando cargas condutoras como fibras metálicas ou negro de fumo eram incorporadas à matriz polimérica. Estes polímeros diversamente carregados se desenvolveram com o crescimento do setor eletrônico. A condutividade (da ordem de 10 S.cm^{-1} e o baixo custo de produção, possibilitaram sua utilização em blindagem contra radiação eletromagnética e proteção antiestática de circuitos eletrônicos. Estes novos polímeros foram denominados condutores extrínsecos, uma vez que são as cargas incorporadas que asseguram a condução eletrônica do material².

Nos anos 70 surgiu uma novidade: o poliacetileno dopado. Este apresentava um comportamento intrinsecamente eletroativo e condutividade elétrica da mesma ordem de grandeza de alguns metais a temperatura ambiente. O surgimento do "metal sintético" abria novos horizontes à comunidade científica, que passou a investigar a síntese e as propriedades de outros polímeros. Relatos a respeito da condutividade do poliacetileno igual ou superior àquela do cobre ou platina, da possibilidade de fabricação de transistores poliméricos e da comercialização de baterias polímero-lítio, fizeram e ainda fazem com que grande parte dos pesquisadores (tanto em indústrias como em universidades) se interessem em explorar estes polímeros capazes de conduzir a corrente elétrica.

2. POLÍMEROS CONDUTORES INTRÍNSECOS

A descoberta dos polímeros condutores data de 1977 quando Shirakawa e cols.³ observaram que o tratamento do poliacetileno com iodo provocava um drástico aumento da condutividade do polímero (10^{-8} a 10^3 S.cm^{-1}). Desde então, outros polímeros vêm sendo estudados, entre eles: poli-heterociclos de 5 membros como polipirrol, politiofeno, polifurano, e poliaromáticos como polianilina e poli(p-fenileno), Fig. 1.

A obtenção dos polímeros condutores, com exceção do poliacetileno, é bastante simples, sendo o método eletroquímico o mais relatado⁴. A eletropolimerização tem estequiometria eletroquímica. Dependendo do polímero e das condições de

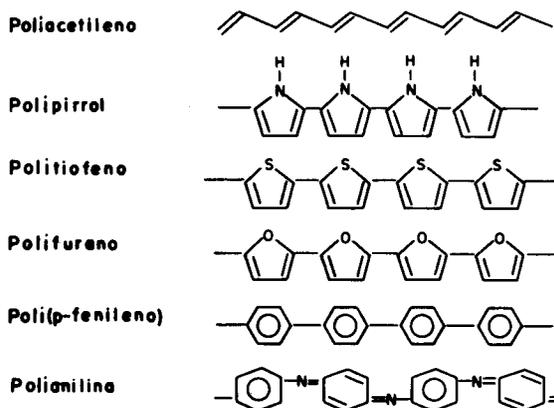


Figura 1. Estrutura de alguns polímeros condutores intrínsecos.

síntese, esta varia de 2,2 a 2,6 F.mol⁻¹ de unidade monomérica. Dois Faraday por mol são consumidos no processo de polimerização, e a carga excedente é usada no processo de dopagem do polímero que ocorre simultaneamente à síntese. O mecanismo de eletropolimerização para heterociclos de cinco membros, considera a formação de um cátion-radical do monômero, seguida do acoplamento α - α' de dois cátions radicais, com desprotonação e reconstituição do sistema aromático⁴, Fig. 2. A reação continua com acoplamento α - α' de cátions radicais do monômero e cátions radicais dos oligômeros que se formam⁴.

A estabilidade do cátion radical do monômero é o fator determinante para obtenção de um polímero com elevado grau de conjugação. Um cátion radical muito estável pode difundir do eletrodo dando origem a oligômeros solúveis, enquanto que um muito reativo pode sofrer reações colaterais. As propriedades elétricas e físico-químicas do material eletrossintetizado são fortemente dependentes das condições operacionais, por exemplo: natureza do meio eletrolítico, concentração do monômero, densidade de corrente, temperatura, etc.⁴.

Como vimos, os polímeros condutores intrínsecos são constituídos por cadeias hidrocarbônicas que possuem duplas ligações conjugadas. Passam de isolantes a condutores através de processos reversíveis de oxidação ou redução do sistema π conjugado. As reações de oxidação (ou redução) na cadeia poliênica têm como consequência a formação de cargas positivas (ou negativas) deslocalizadas, as quais são neutralizadas pela incorporação de ânions (ou cátions) chamados dopantes.

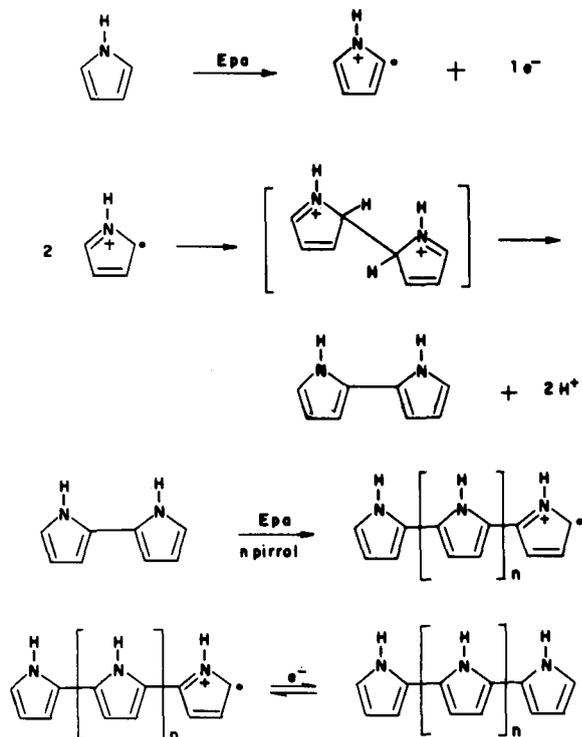
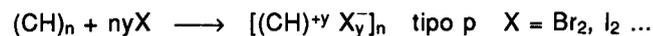


Figura 2. Mecanismo de eletropolimerização para heterociclos de cinco membros, no caso, polipirrol.

Estas reações redox, Fig. 3, também chamadas dopagem tipo π (ou tipo n) por analogia aos semicondutores inorgânicos, são responsáveis pela condutividade elétrica e propriedades eletroquímicas e eletrocromáticas dos polímeros condutores⁴.

Dopagem química do poliacetileno $(CH)_n$:



Dopagem eletroquímica do politiofeno $(T)_n$:

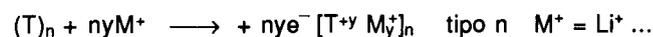
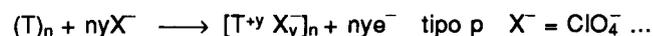


Figura 3. Reações redox em polímeros condutores.

O modelo teórico mais usado para explicar a condutividade elétrica dos polímeros condutores é o de bandas. Os níveis (eletrônicos ocupados de maior energia constituem a banda de valência (BV) e os níveis eletrônicos vazios de menor energia, a banda de condução (BC). Estes estão separados por uma faixa proibida de energia chamada "gap". Inicialmente a condutividade do poliacetileno foi explicada assumindo-se que na dopagem tipo p ou tipo n os elétrons eram removidos do topo da banda de valência ou adicionados na banda de condução. Entretanto, este modelo de bandas unidimensional não explicava o fato da condutividade do poliacetileno, poli(p-fenileno) e do polipirrol estar associada à portadores de carga com spin zero e não aos elétrons desemparelhados⁵. Para explicar a condutividade do poliacetileno, Su e cols.⁶ propuseram um modelo baseado na existência de defeitos estruturais na cadeia originados durante a polimerização, com formação

de radicais no estado não dopado. O defeito deslocalizado no trans-poliacetileno, chamado "sóliton neutro", leva ao aparecimento de um nível eletrônico semipreenchido (1 elétron) no meio do "gap", Fig. 4a.

Por oxidação (Fig. 4c) ou por redução (Fig. 4b), é possível remover ou adicionar um outro elétron, formando "sólitons" carregados com spin zero e constatar que a condução de elétrons envolve somente bandas totalmente preenchidas no estado fundamental^{5,6}.

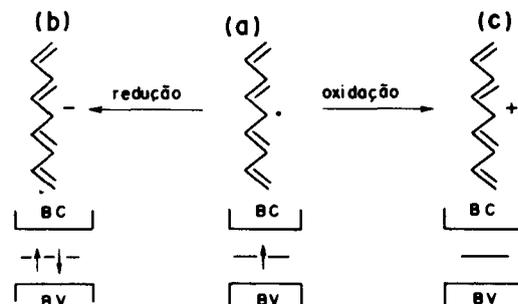


Figura 4. Representação esquemática de "sólitons" no poliacetileno. a) "sóliton neutro", b) "sóliton negativo" e c) "sóliton positivo".

O modelo baseado em sólitons não explica o comportamento apresentado por polímeros como polipirrol, politiofeno, polianilina e poli(p-fenileno). Para o polipirrol, por exemplo, através de dopagem tipo p, a remoção inicial de um elétron da cadeia leva à formação de um estado eletrônico denominado "polaron", ao qual está associada uma distorção da cadeia, da forma aromática para quinóide⁷, Fig. 5.

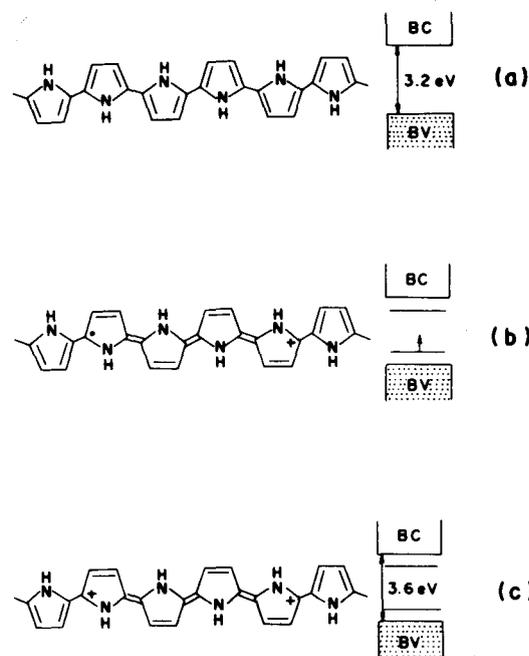


Figura 5. Estruturas para o polipirrol. a) polímero neutro, forma aromática; b) "polaron" e c) "bipolaron", formas quinóide.

Cálculos teóricos mostraram que a estrutura quinônica tem energia de ionização menor e maior afinidade eletrônica que a aromática. A localização da carga na cadeia polimérica é então energeticamente favorecida sob um processo de oxidação com uma distorção da rede. Desta forma, o "polaron" é defi-

nido como um íon radical (spin 1/2) associado a uma distorção da rede e à presença de estados eletrônicos localizados no meio do "gap". A remoção de um segundo elétron origina um "bipolaron", definido como um par de cargas associadas a uma forte distorção da rede. Cálculos teóricos mostraram que o "bipolaron" é termodinamicamente mais estável que dois "polarons" separados, devido à repulsão coulômbica de duas cargas confinadas num mesmo sítio^{5,6}.

Estes estados de energia criados no "gap" permitem transições eletrônicas que induzem marcantes mudanças de coloração com a dopagem, Fig. 6.

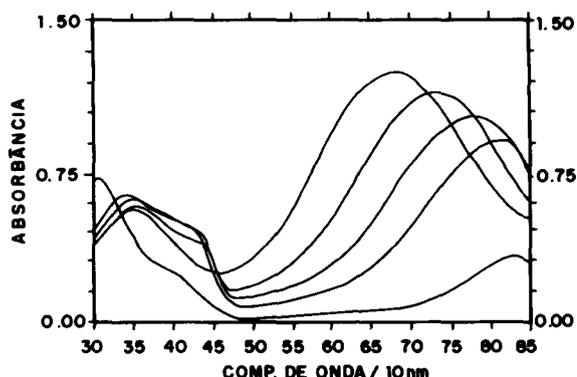


Figura 6. Espectro da polianilina com vários graus de dopagem. O aumento de absorbância no visível é proporcional ao grau de dopagem.

A qualidade principal dos polímeros condutores intrínsecos é a possibilidade de passar de forma reversível do estado reduzido-isolante para o estado oxidado-condutor. Dependendo da eficiência coulômbica, este processo pode ser repetido por até 10^4 ciclos. Durante esta ciclagem pode-se alterar de forma controlada a população destes níveis intermediários, alterando as propriedades do polímero como se tivéssemos um semicondutor com "gap" de energia variável.

3. PERSPECTIVAS

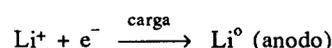
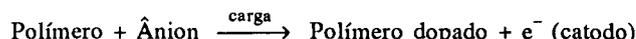
O grande interesse em pesquisar polímeros condutores é naturalmente devido a suas potenciais aplicações. O ponto inicial desse desenvolvimento foi descobrir que o poliacetileno podia funcionar como eletrodo ativo em uma bateria secundária⁸. Desde então, as perspectivas de aplicação têm crescido consideravelmente. Além de baterias, polímeros condutores são apresentados como materiais potenciais para a fabricação de dispositivos eletrocromáticos, coberturas antiestáticas, eletrocatalisadores, dispositivos eletrônicos, proteção contra radiação eletromagnética, sensores, etc.⁴.

3.1. Baterias

Baterias são celas eletroquímicas nas quais as reações de eletrodo são escolhidas de modo que os reagentes e produtos sejam insolúveis no eletrólito, portanto os eletrodos mantêm sua forma durante o processo de carga e descarga^{9,10}. Nas baterias secundárias a reação química que produz energia elétrica é reversível. A circulação de uma corrente através da cela provoca a polarização dos eletrodos. Durante a carga ocorre a transformação de energia elétrica em química. Na descarga a energia química é utilizada no circuito externo como energia elétrica. Poucos sistemas têm se mostrado satisfatórios, sendo que das baterias comercialmente disponíveis, a de chumbo/ácido sulfúrico é a mais antiga e atualmente a mais importante.

O interesse em produzir uma bateria a base de polímero é principalmente devido a sua baixa massa específica e ao baixo impacto ambiental em relação aos materiais comumente utilizados. Normalmente, a performance das baterias a base de polímero é comparada com a de chumbo/ácido sulfúrico¹¹. Muitos trabalhos na literatura descrevem o comportamento eletroquímico de polímeros condutores colocando-os como materiais promissores para a fabricação de baterias. São discutidos sistemas do tipo polímero/carbonato de propileno/LiClO₄, em que o polímero condutor é sintetizado eletroquimicamente e acoplado à uma cela que contém uma solução eletrolítica de LiClO₄ em carbonato de propileno, e lítio como contra-eletrodo e referência. Baterias com tal configuração a base de poliacetileno¹², polipirrol¹²⁻¹⁷, politiofeno¹², poliazuleno¹⁸ e polianilina^{18-23,26,27}, têm sido estudadas.

De um modo geral, as reações em cada eletrodo são:



Passiniemi e Österholm¹¹ relataram que poliacetileno, poli(p-fenileno), polipirrol e politiofeno não apresentam boa performance, porém uma melhoria na estabilidade dos polímeros possibilitaria sua aplicação em celas de pequeno tamanho, evitando problemas técnicos e de custo.

As baterias a base de poliacetileno apresentam problemas como baixa estabilidade aos ciclos de carga e descarga, instabilidade química e baixa eficiência¹². Estas limitações têm sido explicadas considerando-se a "lenta" difusão do perclorato no polímero. Segundo Fauvarque²⁴, dos polímeros citados anteriormente, apenas o polipirrol e a polianilina possuem qualidades suficientemente adequadas para substituírem os materiais tradicionais utilizados na fabricação de baterias. A estabilidade do polipirrol a um grande número de ciclos redox despertou o interesse da BASF-Varta e baterias de polipirrol-lítio se encontram atualmente em fase de teste, perto da comercialização².

Desde 1987, a Bridgestone comercializa baterias constituídas de um catodo de polianilina e um anodo de lítio²¹. Segundo Matsunaga e cols.²⁰, as baterias a base de polianilina representam a primeira aplicação industrial dos polímeros condutores, e em seu trabalho são apresentados resultados referentes à performance destas baterias comerciais. A construção de uma bateria tipo botão polianilina-lítio, modelo AL2016, é ilustrada na Fig. 7. Nakagima e Kawagoe²¹ mostraram que as baterias polianilina-lítio suportam mais de 1000 ciclos de carga/descarga e que sua vida média é maior que 5 anos. Segundo Matsunaga e cols.²⁰, estes resultados são comparáveis aos obtidos para baterias de Ni/Cd.

Para o modelo AL2016, a eficiência coulômbica (razão entre as cargas de redução e oxidação do material) para o catodo de polianilina é aproximadamente 100%, e para o anodo de Li-Al é da ordem de 94-97%²⁰. É indispensável a compensação da diferença das eficiências coulômbicas entre o catodo e o anodo, de forma a garantir uma longa vida ao dispositivo. Para a bateria em particular, os procedimentos empregados para compensar a eficiência coulômbica, são ainda motivo de segredo²⁵.

Baterias de estado sólido têm sido montadas. Nestes casos, a solução eletrolítica é substituída por um eletrólito sólido, normalmente poli(óxido de etileno), PEO, contendo LiClO₄. Uma representação desta configuração é ilustrada na Fig. 8.

Baterias de estado sólido usando PEO e polipirrol²⁸⁻³¹, poli(bitiofeno) e poli(ditienotiofeno)³¹, poli N-(3,6-dioxa-heptil pirrol)³² ou poliacetileno³³, têm sido descritas. Com exceção da bateria descrita por Arbizzani e cols.³², a temperatura que possibilita o funcionamento da bateria é aproximadamente

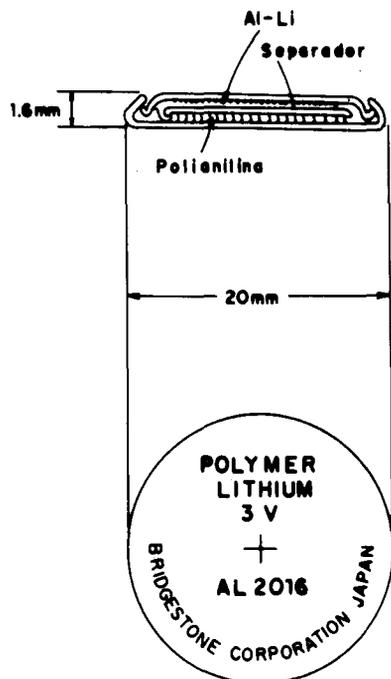


Figura 7. Esquema da cela AL2016.

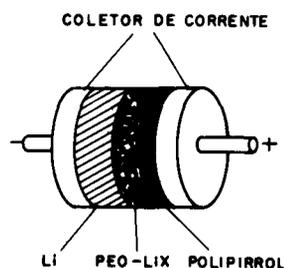


Figura 8. Cella de estado sólido polímero-lítio.

60°C. Abaixo de 60°C, a condutividade iônica dos complexos de PEO com sais do tipo LiBF_4 , LiCF_3SO_3 e LiClO_4 é muito baixa ($\sigma = 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$) e conseqüentemente as celas devem necessariamente operar a temperaturas acima da ambiente. Arbizzani e cols.³² utilizaram um novo eletrólito: um "complexo" de poli(óxido de etileno) e um monômero estirênico deste polímero (SEO) com LiClO_4 , adequado para aplicações a temperatura ambiente. A pesquisa na área de eletrólitos poliméricos é bastante promissora e o desenvolvimento de novos materiais pertencentes a esta classe certamente contribuirá no sentido de melhorar a performance dos dispositivos eletroquímicos construídos com polímeros intrinsecamente condutores.

3.2. Dispositivos Eletrocromáticos

Materiais eletrocromáticos mudam sua coloração reversivelmente com a aplicação de uma diferença de potencial externa³⁴. Muitos compostos orgânicos e inorgânicos têm sido estudados³⁵, mas o mais investigado e também mais aplicado é o óxido de tungstênio, WO_3 .

De forma similar às baterias, os dispositivos eletrocromáticos consistem de dois eletrodos e um eletrólito. A diferença básica é que os eletrodos devem ser transparentes ao comprimento de onda de interesse. Estes sistemas com características ópticas variáveis podem ser usados na construção de espelhos retrovi-

sores de automóveis com reflectância ajustável, "janelas espartas" com absorção e reflexão de luz na faixa de comprimento de onda do visível e infravermelho próximo para controle luminoso e térmico de ambientes, filtros ópticos ativos e mostradores³⁴.

O eletrocromismo exibido por alguns polímeros é uma alternativa muito promissora que pode superar as deficiências dos dispositivos a base de cristais líquidos. Os polímeros oferecem vantagens como a não limitação do ângulo de visão, capacidade de memória óptica após a remoção do potencial aplicado, baixo custo, simplicidade e possibilidade de serem construídos dispositivos em grandes dimensões.

A idéia básica para a construção desses dispositivos é a utilização de dois materiais eletrocromáticos complementares, de modo que quando um deles se oxida o outro se reduz e seus estados coloridos e descoloridos coincidem.

Trabalhos encontrados na literatura apresentam resultados sobre o eletrocromismo de polímeros como poli(ditienotiofeno)^{36,37}, poli(3-metil-tiofeno)^{37,38}, poli(2,2'-bitiofeno)³⁷, polianilina³⁹⁻⁴³ e polipirrol⁴⁴⁻⁴⁷. Duas configurações experimentais são possíveis:

Na primeira, o polímero é sintetizado ou depositado sobre um eletrodo opticamente transparente (normalmente ITO, óxido de estanho dopado com índio), este é colocado em uma cela contendo uma solução de LiClO_4 em carbonato de propileno, e é usado como contra-eletrodo um material também opticamente transparente (ITO) ou cujo processo redox seja complementar ao do polímero (sofra redução quando o polímero é oxidado e se torne colorido e descolorido simultaneamente ao polímero)^{36-38,41}.

De Paoli e cols.⁴² utilizaram uma configuração desse tipo para estudar o eletrocromismo da polianilina, porém o eletrólito empregado foi uma solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ em água e o Azul da Prússia foi usado como material eletrocromático complementar. De Paoli e cols.⁴⁷ estudaram ainda o comportamento eletrocromático do copolímero de enxertia de polianilina e borracha nitrílica, utilizando uma solução de tetrafluorborato de tetrabutilamônio em acetonitrila como eletrólito e WO_3 no contra-eletrodo. Rocco⁴⁸ estudou o comportamento eletrocromático do polipirrol em solução aquosa de KCl .

A segunda configuração engloba os dispositivos de estado sólido; neste caso a solução eletrolítica é substituída por um eletrólito polimérico.

São relatados na literatura trabalhos com a polianilina empregando complexos de poli(óxido de etileno)⁴⁰, poli(ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfônico)⁴³ e poli(epicloridrina)⁴⁹ como eletrólitos poliméricos. Nestes casos, ITO⁴⁰, óxido de tungstênio⁴³ e Azul da Prússia⁴⁹ foram empregados como contra-eletrodo.

Dos materiais citados anteriormente, os politiofenos, em particular poli(3-metil-tiofeno), parecem ser os mais promissores, pois apresentam alta eficiência eletrocromática (razão entre a variação de absorbância e a carga), rápido tempo de resposta, longo tempo de vida (número grande de ciclos de coloração/descoloração) e boa memória óptica (tempo em que a transmitância do material permanece constante em condições de circuito aberto)³⁷.

O Instituto de Pesquisa Científica do Canadá está perto da produção industrial e da implantação de sistemas piloto de janelas eletrocromáticas. Além disso, sistemas para automatizar a mudança de cor das janelas através de uma fonte fotovoltaica, estão sendo pesquisados. Sabe-se que o procedimento de depósito do material eletrocromático é a eletropolimerização, entretanto, a natureza do polímero e substrato escolhidos, não são de domínio público².

Na França, a Saint-Gobain fabrica janelas eletrocromáticas, mas o dispositivo não é fotocromático. Um sistema programado ou o próprio usuário controlam a atenuação luminosa das janelas. A empresa domina perfeitamente a técnica de depósito

a vácuo de filmes de óxidos inorgânicos, mas conhece pouco sobre a produção de filmes finos de materiais orgânicos. Alguns testes com polianilina têm sido efetuados mas sem sucesso. Estudos mais aprofundados em colaboração com laboratórios de pesquisa estão em andamento. O mercado de janelas eletrocromáticas é muito grande (cerca de centenas de milhares de m² de janelas por ano), e a empresa acredita que daqui a cinco anos, não só janelas mas também pára-brisas de automóveis a base de materiais orgânicos serão fabricados, sendo o politiofeno o material potencialmente mais adequado².

3.3. Dispositivos Eletrônicos

Polímeros condutores apresentam a característica peculiar de variação reversível de sua condutividade elétrica, através de dopagem. Modificações na estrutura das bandas de energia possibilitam sua utilização em dispositivos eletrônicos⁵⁰.

Os dispositivos eletrônicos que podem ser produzidos com polímeros condutores são: junção pn, junção Schottky, transistores de efeito de campo e células fotovoltaicas⁵⁰. Entretanto, nenhum destes é produzido em escala comercial².

3.3.1. Junção pn

A junção pn em um semiconductor é originada do contato de duas regiões, uma p e outra n. A região p é obtida pela dopagem do semiconductor (por exemplo silício) com impurezas de valência 3 ou acceptoras de elétrons (B, In, Ga), enquanto que a n é obtida pela dopagem com impurezas de valência 5 ou doadoras de elétrons (As, P)⁵¹. No caso dos polímeros condutores, as dopagens p e n são obtidas pela oxidação e redução do polímero, respectivamente.

As junções pn são responsáveis pela produção de diodos e transistores utilizados na indústria eletrônica. Quando uma peça de um material tipo p e outra de um material tipo n são postas em contato físico, sem aplicação de um potencial externo, ocorre uma condição de equilíbrio caracterizada por uma distribuição de carga e um potencial local, com a difusão dos transportadores de carga através da junção. Buracos da região p passam para a n, ao mesmo tempo que elétrons da região n passam para a p. Na condição de equilíbrio, os buracos que penetram na região n tendem a se combinar com elétrons, enquanto que os elétrons que penetram na região p tendem a se combinar com os buracos. A região de depleção em torno da junção é uma região limitada com uma população de transportadores de carga rarefeita, em comparação com as demais partes do cristal, Fig. 9⁵¹.

Ao aplicar uma diferença de potencial, a junção funciona como uma válvula unidirecional, Fig. 9b e 9c. Na polarização direta se aplica um potencial positivo na região p. Ocorrem deslocamentos de buracos para a região n e de elétrons para a p, resultando em uma corrente considerável. Na polarização inversa, aplica-se um potencial negativo na região p. Neste caso, o movimento dos transportadores de carga (buracos e elétrons) é no sentido inverso, e a região de depleção é alargada⁵¹.

A Fig. 10 mostra uma curva de corrente *versus* potencial de um diodo⁵¹. Para a polarização direta, a resistência oferecida pela região de depleção é baixa e a corrente flui facilmente. Na polarização inversa, a resistência é muito alta e a corrente tende a zero. Quando valores de potencial mais negativos são atingidos, a junção é rompida e temos um transiente de corrente⁵¹.

Junções pn foram preparadas com polímeros condutores como poliacetileno e poli(p-fenileno), através de dopagem por implantação iônica⁵², entretanto, os resultados foram pouco satisfatórios. Atualmente os diodos orgânicos são baseados na estrutura metal-semiconductor ou Schottky.

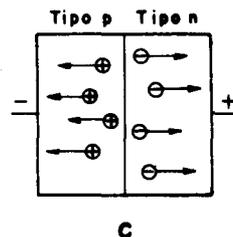
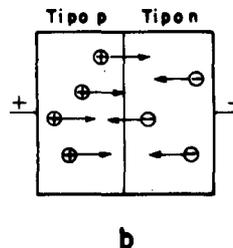
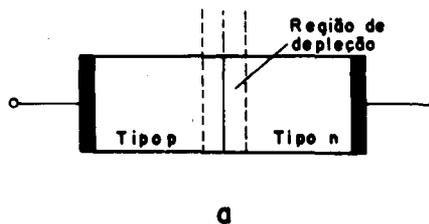


Figura 9. a) Junção pn em um cristal semiconductor ilustrando a região de depleção na condição de equilíbrio. b) Corrente em um semiconductor com junção pn, polarização direta e c) polarização inversa.

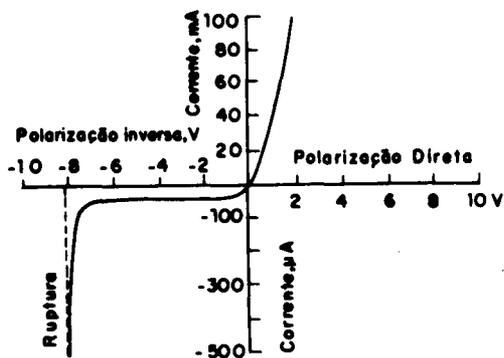


Figura 10. Corrente versus potencial para um diodo semiconductor.

3.3.2. Junção Schottky

Esta é formada quando há contato de um semiconductor com um metal. Por exemplo, quando há contato entre alumínio e silício, o primeiro age como uma impureza do tipo p. Assim, a junção entre o alumínio e um semiconductor do tipo n forma um diodo. A condução se dá quando o metal é polarizado positivamente, e a corrente circula pela junção em virtude do transporte de elétrons do semiconductor ao metal. O comportamento $I \times V$ é idêntico ao da junção pn, descrito anteriormente⁵³.

Alguns trabalhos que tratam da construção de diodos Schottky utilizando polímeros condutores são apresentados na Tabela 1.

3.3.3. Transistores de Efeito de Campo (FETs)

São dispositivos semicondutores que contam essencialmente com um tipo de transportador de carga. Sua operação depende do fluxo do transportador de carga através de um canal, que é controlado pela aplicação de campos elétricos⁵¹.

Existem dois tipos de transistores de efeito de campo: o de junção e o de metal-óxido-semicondutor, conhecido com MOSFET. Polímeros condutores têm sido utilizados para construir FETs na configuração metal-óxido-semicondutor⁵⁰.

A estrutura básica de um MOSFET de canal do tipo n é mostrada na Fig. 11. Duas regiões do tipo n são difundidas em um substrato tipo p. Uma destas regiões será a fonte e a outra o dreno. Um eletrodo metálico (porta) é colocado acima da região do substrato que separa a fonte do dreno e é isolado do resto da estrutura pela camada de óxido isolante. Aplicando-se uma tensão positiva ao eletrodo, o campo gerado atrai elétrons para a região ao redor da porta. Como resultado, uma região do substrato mudará de tipo p para tipo n, havendo a

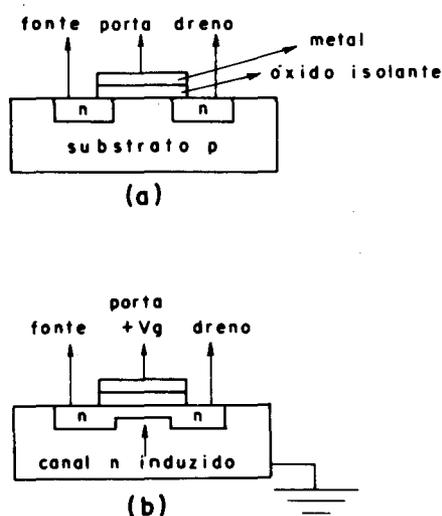


Figura 11. a) Esquema de um MOSFET. b) Aparecimento de um canal induzido.

formação de um canal. Este forma uma região contínua do dreno até a fonte, que permite a circulação da corrente elétrica pelo transistor⁵¹.

Politiofeno, Fig. 12, foi utilizado como substrato tipo p em um FET e mostrou resultados satisfatórios⁶⁵. Outros polímeros têm sido usados na montagem de FETs: polipirrol que pode atuar como fonte e/ou dreno e politiofeno como semicondutor tipo p, numa montagem similar à Fig. 12⁶⁶, poli(3-hexiltiofeno) ou poli(2,5-viniltienileno)⁶⁷ e poli(3-octiltiofeno)⁶⁸.

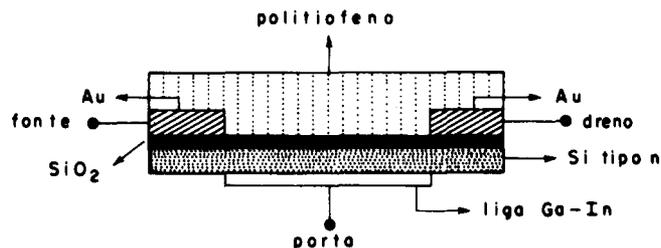


Figura 12. Esquema de um FET construído com politiofeno.

3.3.4. Células Fotovoltaicas

Estas consistem de uma fina camada de um semicondutor depositada sobre uma base de metal. O semicondutor é coberto com uma película metálica transparente protegida da atmosfera por uma placa de vidro. A base e a película metálica atuam como eletrodos do sistema. A interface semicondutora comporta-se como uma barreira à passagem de elétrons. Quando a célula recebe energia radiante que supera a energia do "gap" do semicondutor, elétrons do semicondutor ganham energia e tendem a fluir para a película metálica. Conseqüentemente, a célula gera uma força eletromotriz⁵¹. Estas células têm despertado grande interesse tendo em vista a conversão de energia solar em energia elétrica.

Além do baixo custo em relação aos semicondutores cristalinos, os polímeros condutores intrínsecos têm a vantagem de ter uma energia de "gap" variável em função do seu estado de oxidação. Com estes materiais seria possível construir dispositivos fotovoltaicos com resposta variável, e ajustada em função do comprimento de onda da luz incidente.

Tabela 1. Diodos a base de polímeros condutores.

Configuração Experimental	Junção	Ref.
- Polimerização fotoeletroquímica de P3met sobre CdS.	P3met/CdS	54
- Casting de P3ht sobre ITO seguida da evaporação a vácuo de In sobre P3ht	P3ht/In	55
- Filme de PPy obtido por eletropolimerização, fixado entre eletrodos de Au e In.	Au/PPy/In	56
- PPy eletropolimerizado sobre Al ₂ O ₃ ou vidro cobertos com Au, seguida da evaporação de In sobre PPy.	Au/PPy/In	57
- P3met eletropolimerizado ou casting de α-nT, sobre vidro coberto com Pt, seguida evaporação de Au ou Ag.	Pt/P3met/Au Pt/ α-nT/Au	58
- PPy eletropolimerizado sobre vidro ou polímero coberto com Au, seguida da evaporação de In.	Au/PPy/In	59
- Sem detalhes	Au/PA/In)	60
- Sem detalhes	Au/PA/In	61
- PPy eletropolimerizado sobre Al ₂ O ₃ coberto com Au, seguida da eletropolimerização de tiofeno sobre PPy. O eletrodo é pressionado contra uma placa de Al ₂ O ₃ contendo uma camada de In-Ga.	Au/PPy/PT/ In-Ga	62
- Filme de PPP obtido por eletropolimerização, fixado entre eletrodos de Pt e In.	Pt/PPP/In	63
- Placa porosa de Al ₂ O ₃ recoberta com Al, exposta a vapor de pirrol seguida do contato com solução de Ferro III.	Al/PPy	64

P3met = poli(3-metil-tiofeno); P3ht = poli(3-hexil-tiofeno); PPy = polipirrol; α-nt = oligômeros de tiofeno α-conjugados (n=5,6); PA = poliacetileno; PT = politiofeno; PPP = poli(p-fenileno).

Poliacetileno^{69,70}, poli(3-metiltiofeno)^{69,71}, polipirrol⁷¹ e polianilina⁷¹, têm sido citados como materiais promissores para a construção de tais dispositivos.

Três tipos de junções têm sido usadas para a fabricação de células orgânicas fotovoltaicas: junção com um metal (Schottky), junção com um semiconductor transparente (CdS, ZnS, TiO₂) e junção com uma solução eletrolítica⁶⁹. Tem sido relatados trabalhos que citam a utilização de polímeros condutores em junções com soluções. A irradiação de um sistema do tipo metal/semiconductor/solução provoca a formação de pares elétron-buraco no interior do semiconductor. A separação destes portadores, em função de um campo externo, produz uma corrente através das junções acompanhada de reações eletroquímicas na solução⁷². O comportamento eletroquímico de filmes de polianilina sob irradiação em solução eletrolítica de LiClO₄ em acetonitrila^{72,73}, em meio NH₄F₂.35HF^{72,73} e em solução de H₂SO₄ contendo ou não pares redox como Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻⁷⁴, I⁻/I₂⁷⁵ ou ainda S₂O₈²⁻⁷⁴, tem sido descrito. Segundo Genies e Lapkowski⁷³, é possível utilizar polianilina como semiconductor tipo p em foto-reduções (úteis em sínteses) ou em dispositivos fotoeletroquímicos que convertam energia luminosa em elétrica.

Em condições similares, uma fotocélula à base de polianilina produz uma corrente de 1μA enquanto que um fotodiodo comercial produz 20μA⁷². Se considerarmos a facilidade de síntese e o baixo custo do polímero, este resultado é bastante promissor.

3.4. Sensores

Basicamente, há duas classes de sensores onde os polímeros condutores podem ser empregados²: sensores de grandezas mecânicas e sensores eletroquímicos.

3.4.1. Sensores de Grandezas Mecânicas

São dispositivos que detectam força, deformação e aceleração. Em Luxemburgo, a Interlink Electronics comercializa sensores de força fabricados a base de polímeros condutores. Estes são constituídos de uma camada espessa de polímero cuja resistência elétrica diminui à medida que a força aplicada perpendicularmente em sua superfície aumenta. O funcionamento destes sensores pode ser explicado considerando-se que a condutividade dos polímeros é função de duas contribuições: a condutividade intra-cadeia, que depende do comprimento de conjugação médio da cadeia polimérica e a condutividade inter-cadeia, que depende da frequência de transporte de carga por "hopping" entre os segmentos. Um arranjo mais denso das cadeias poliméricas minimiza a distância média inter-cadeia, aumentando a probabilidade de transporte de carga por "hopping" e conseqüentemente, a condução. Assim, qualquer estímulo que altere a condutividade do polímero pode ser sensivelmente detectado. O sensor apresenta uma resposta progressiva em função da força aplicada. Segundo a Interlink Electronics, estes sensores encontram aplicação em instrumentos musicais, teclados de computador, aparelhos biomédicos, indústria de automóveis, aparelhos eletrodomésticos, etc.⁷⁶.

3.4.2. Sensores Eletroquímicos

São dispositivos que transformam informações químicas, como variações de concentração de uma espécie de interesse, chamada analito, num sinal analiticamente útil. Polímeros condutores têm sido utilizados na construção de eletrodos íon-seletivos, enzimáticos e para a determinação de gases⁷⁷, mas estes ainda não estão sendo comercializados².

Dong e cols.⁷⁸, desenvolveram um eletrodo íon-seletivo para cloreto pela polimerização de pirrol em cloreto de lítio.

Oliveira Neto e cols.⁷⁹ desenvolveram um eletrodo sensível a periodato e seletivo para perclorato baseado em um complexo de Aliquat-periodato, incorporado em uma membrana de polipirrol/PVC. Esse eletrodo mostrou resposta "nernstiana" numa faixa de concentrações de 10⁻¹ a 10⁻⁵ M, tanto para o periodato como para o perclorato.

Vários eletrodos enzimáticos a base de polipirrol têm sido construídos⁸⁰⁻⁸⁵. O procedimento geral envolve a eletropolimerização do pirrol em solução aquosa contendo o monômero, um sal eletrólito (KCl, NaClO₄) e uma enzima (glucose oxidase⁸⁰⁻⁸³, urease⁸⁴ ou peroxidase⁸⁵). A imobilização da enzima na matriz polimérica pode ocorrer por interação física ou química e tem a finalidade de manter a proximidade da mesma com o eletrodo. Além disso, o polímero atua como um meio de transferência de elétrons e de transporte de massa para as enzimas e para os produtos da reação enzimática, que são amperometricamente detectados^{81,82}.

Para a determinação de gases, alguns estudos têm sido relatados. Polipirrol apresentou boas características ao ser utilizado como sensor de NO₂ e NH₃⁸⁶. Furlanetto e cols.⁸⁷ estudaram o comportamento da polianilina frente a exposição a vapores de hidrazina, SO₂, NO₂ e O₂. Josowicz e cols.^{88,89} construíram sensores para gases a partir da eletropolimerização de pirrol, sobre uma placa de platina, posteriormente utilizada como "porta" em um transistor de efeito de campo. Foi demonstrado que a camada de polímero depositado é sensível a vapores de álcool. A copolimerização de tolueno, benzeno e 2,3,4-trinitrotolueno com pirrol, originou um sensor altamente seletivo em relação a compostos aromáticos⁸⁹.

3.5. Revestimentos Antiestáticos e Blindagem contra Interferência Eletromagnética

Polímeros extrinsecamente condutores são utilizados para estas aplicações. Em materiais com condutividades da ordem de 1-10 S.cm⁻¹ a efetividade de blindagem (para uma radiação de 1 GHz), atinge valores máximos⁹⁰. Desta forma, revestimentos antiestáticos e blindagem contra interferência eletromagnética são talvez o primeiro mercado real em larga escala para os polímeros intrinsecamente condutores.

A blindagem eletromagnética por reflexão ou por absorção é de grande interesse militar e civil. É primordial que a integridade das redes de telecomunicação seja mantida. Por outro lado, é importante evitar que circuitos eletrônicos de televisores, computadores, etc., sofram interferência de radiação eletromagnética gerada por motores elétricos ou redes de alta tensão. Para aplicações desse tipo é necessário que o polímero condutor seja depositado sobre um material suporte, e permaneça estável durante a utilização do produto final. Para esse fim, é grande o interesse em se obter polímeros condutores que apresentem boa estabilidade às condições ambientais e também em se desenvolver blindas constituídas de polímeros isolantes e polímeros condutores.

Heywang e Jonas⁹¹ verificaram que poli (etilenodioxítiofeno) mantem sua resistência elétrica superficial praticamente inalterada (aproximadamente 10² ohm) mesmo após 25 horas de exposição aos vapores de água a 100°C, enquanto que para o polipirrol exposto às mesmas condições, a resistência passa de 10³ para 10⁷ ohm. Segundo os autores, métodos de preparação de filmes transparentes de poli (etilenodioxítiofeno) têm sido desenvolvidos, em escala industrial, com finalidades antiestáticas.

São encontrados inúmeros trabalhos que tratam da síntese e caracterização de blindas. Especificamente para blindagem contra interferência eletromagnética existem algumas patentes, que citam blindas de polipirrol com filmes termoplásticos⁹², polímeros acrílicos⁹³⁻⁹⁵, copolímeros de etileno-propileno⁹⁴ ou resinas de melamina⁹⁶. Blindas de polipirrol e borracha EPDM têm sido preparadas e resultados preliminares

mostraram que o material apresenta uma forte absorção na região de GHz⁹⁷. Taka⁹⁸ relatou a capacidade protetora de blendas de poli(3-octiltiofeno) com poliestireno, PVC ou acetato de etilvinila. Os resultados obtidos não foram satisfatórios, mas o trabalho menciona que a medida da eficiência de blindagem contra interferência eletromagnética pode fornecer dados a respeito da homogeneidade e da estabilidade de condutividade das blendas.

3.6. Membranas de Troca Iônica

A oxidação e redução dos polímeros condutores está, por razões de compensação de carga, associada com um fluxo de íons no polímero. Isto significa que o polímero pode comportar-se como uma membrana de troca iônica⁹⁹. No estado reduzido o filme polimérico não contém cargas fixas, e no estado oxidado o polímero se encontra carregado.

Têm sido relatados métodos que descrevem a incorporação de polieletrólitos do tipo poli(sulfato de vinila e potássio) ou poli(estirenosulfonato de sódio), em matrizes de polipirrol durante a formação eletroquímica do filme⁹⁹⁻¹⁰².

Verificou-se que os polieletrólitos aniônicos incorporados não são liberados da matriz quando o polipirrol é reduzido eletroquimicamente. A eletroneutralidade foi conservada pela incorporação do cátion do meio eletrolítico¹⁰².

Com base nesses resultados, Shimidzu e cols.¹⁰⁰ propuseram um sistema para deionização eletroquímica de soluções aquosas de KCl, construído com eletrodos de polipirrol contendo cloreto e poli(sulfato de vinila) incorporados, Fig. 13. Nesse caso, o eletrodo coberto com polipirrol/Cl⁻ atua como trocador aniônico e o eletrodo contendo polipirrol/poli (sulfato de vinila) como trocador catiônico. Foi verificado que a concentração de KCl nas soluções passa de 10⁻³ para 10⁻⁴ mol. l⁻¹ após o processo de deionização. Segundo os autores, resinas de troca iônica são muito utilizadas para purificação de água em indústrias de processamento de metais e alimentos, e também em indústrias elétricas e eletrônicas. A principal desvantagem do procedimento comumente utilizado é a necessidade de grandes quantidades de soluções ácidas ou alcalinas para regeneração das resinas. Assim, o sistema de deionização baseado em reações redox apresentaria vantagens nessas aplicações.

3.7. Outras Aplicações

Polímeros condutores têm sido estudados ainda em aplicações que envolvem catálise, eletroluminescência, fibras têxteis, etc.

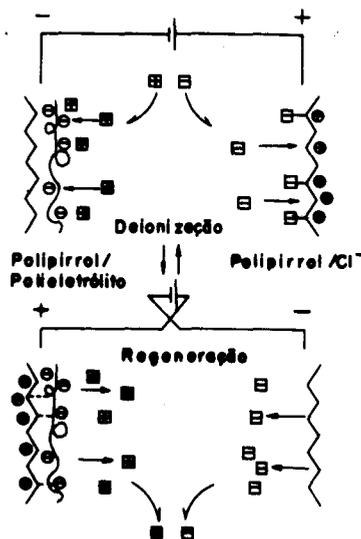


Figura 13. Sistema para deionização eletroquímica.

Na área de eletrodos catalíticos, foi descrita a inclusão de RuO₂ e ftalocianinas em polipirrol, para catalisar a foto-oxidação de água e a redução de O₂ a H₂O₂. Politiofeno com partículas de prata e platina tem sido usado para catalisar a redução de H⁺. Nesse caso, a atividade foi 50% maior que para um eletrodo de Au/Ag/Pt. Foi relatada a eletropolimerização de pirrol em uma matriz de PVC contendo Pt ou partículas ativas dispersas¹⁰³. Yoneyama e cols.¹⁰⁴ prepararam filmes de polianilina contendo partículas de óxido de titânio (TiO₂) com a finalidade de desenvolver processos de gravação de imagens. A polianilina assim preparada pode ser reduzida através da incidência de luz em condições de circuito aberto originando imagens de alta resolução. Imagens formadas sobre filmes de polianilina/TiO₂ imersos em uma solução de tampão fosfato contendo metanol, mantida sob nitrogênio, mostraram ótima estabilidade e não sofreram alterações de contraste por duas semanas.

Em eletroluminescência, polímeros condutores podem ser usados como camada emissiva em diodos emissores de luz (LEDs). O interesse em moléculas orgânicas tem aumentado, e dispositivos que usam camadas sublimadas de várias substâncias fluorescentes têm mostrado eficiência superior aos LEDs construídos com semicondutores inorgânicos. Entretanto, materiais orgânicos sofrem recristalização originando dispositivos com um tempo de vida operacional muito curto. Substituindo-os por filmes de polímeros condutores, o problema da recristalização pode ser contornado. Poli(p-fenileno)¹⁰⁵ emite luz azul e poli(p-vinilfenileno)¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ emite luz azul ou verde-amarelada, dependendo das condições de síntese, possibilitando sua utilização em LEDs.

Li e Dong¹⁰⁹ verificaram que filmes de polipirrol sintetizados em uma solução contendo p-tolueno-sulfonato de sódio podem ser utilizados na construção de dispositivos para liberação controlada de medicamentos por *via* eletroquímica. Nesse caso, estudou-se a liberação de adenosina 5'-trifosfato devido a sua importante atuação nos fenômenos biológicos de conversão de energia e na condução de sinais elétricos *in vivo* entre os neurônios.

Na área de fibras têxteis, têm sido sintetizadas blendas de polianilina e poli(p-fenileno tereftalamida) em meio de ácido sulfúrico concentrado¹¹⁰. Quantidades mínimas de poli(p-fenileno tereftalamida) melhoram significativamente as propriedades mecânicas das fibras, que retêm a condutividade da polianilina pura. Fibras de polipirrol e polianilina com Nylon-6 ou poli(tereftalato de etileno), também têm sido obtidas¹¹¹.

Além das baterias e dos sensores de pressão comercializados pela Bridgestone e Interlink Electronics, respectivamente, existem dispositivos indicadores fabricados pela Allied-Signal¹¹². São comercializados dispositivos (na forma de adesivos, por exemplo) projetados para responder a efeitos acumulados de exposição térmica (denominados indicadores tempo-temperatura) ou a outro estímulo, que afete a qualidade de um produto. Indicadores de limite de temperatura são muito usados em produtos que sofrem mudanças substanciais de qualidade como consequência do congelamento ou descongelamento (por exemplo, alimentos ou medicamentos).

Outros tipos de indicadores são os de dosagem de radiação γ , abuso mecânico e umidade acumulada. De um modo geral, os dispositivos consistem de uma camada de polímero condutor que é exposta ao dopante, quando ocorre exposição térmica, à umidade ou a qualquer outro fator indesejável. Por exemplo, o indicador tempo-temperatura é construído por microencapsulação do dopante, que é colocado sobre o polímero condutor desdopado, sobre o adesivo. A ruptura mecânica da microcápsula durante a exposição térmica ativa o indicador pela liberação do dopante. Nos indicadores de radiação, um filme de PVC contendo uma dispersão de polianilina, é depositado sobre o adesivo. A radiação degrada o PVC que libera HCl, e dopa progressivamente a polianilina ativando o indicador¹¹².

4. CONCLUSÕES

Polímeros intrinsecamente condutores apresentam características muito interessantes, o que possibilita sua aplicação em muitos setores. Contudo, Wessling¹¹³ acredita que a pesquisa nessa área parece ter atingido um estágio crítico, pois um período razoável de tempo se passou desde a descoberta dos polímeros condutores e em termos de utilização a nível comercial, pouco existe. Fauvarque²⁴ faz uma análise crítica das supostas vantagens que se teria ao se fabricar baterias a base de polímeros condutores, deixando evidente que, para que um novo material seja utilizado em substituição aos tradicionais, é necessário que aquele apresente todas as qualidades destes e mais algumas. Baughman e cols.¹¹² comentam que, apesar de diversas aplicações terem sido propostas para estes novos materiais, uma comercialização ativa ainda não ocorreu. O problema é obter o perfil completo de propriedades desejadas que um material fabricável economicamente deve apresentar¹¹².

Muitos dos polímeros condutores não são obtidos com uma massa molecular suficientemente alta para que suas propriedades mecânicas sejam otimizadas. Além disso, muitos são insolúveis, infusíveis e sua estabilidade às condições ambientais é limitada. No entanto, polianilina pura e blendas de polianilina/PVC, denominadas VERSICON e INCOBLEND, a preços de aproximadamente 600 e 300 dólares o quilo, respectivamente, estão sendo comercializadas pela Allied Signal¹¹⁴.

A área de polímeros condutores é bastante interdisciplinar e graças aos desafios que estes apresentam, novas linhas de pesquisa têm sido desenvolvidas, por exemplo, a de blendas envolvendo polímeros condutores e polímeros isolantes, que parece ser muito promissora.

AGRADECIMENTOS

R.A.Z. agradece a FAPESP (Proc. 91/3650-5) pela bolsa de Doutorado. Os autores agradecem a FAPESP (Proc. 91/2561-9) e ao CNPq pelos auxílios financeiros.

REFERÊNCIAS

1. De Paoli, M.-A.; Menescal, R.K.; *Quím. Nova*, (1986), **9**, 133.
2. Aulas, F.; Protard, O.; "Les polymères conducteurs", Estudo 139, Centro de Prospectivas e Estudos do Ministério da Pesquisa e Tecnologia, Aditech, Paris, 1990.
3. Shirakawa, H.; Louis, E.J.; Mac Diarmid, A.G.; Chiang, C.K.; Heeger, J.A.; *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.*, (1977), 578.
4. Skotheim, T.A.; "Handbook of Conducting Polymers"; Marcel Dekker, Nova Iorque, 1986.
5. Bredas, J.L.; Street, G.B.; *Acc. Chem. Res.*, (1985), **18**, 309.
6. Su, W.P.; Schrieffer, J.R.; Heeger, J.A.; *Phys. Rev. Lett.*, (1979), **42**, 1698.
7. Publicação interna dos Departamentos de Química das Universidades de Bologna, Pavia e Roma, 1990.
8. Mac Innes, Jr. D.; Druy, M.A.; Nigrey, P.J.; Nairns, D.P.; Mac Diarmid, A.G.; Heeger, A.J.; *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.*, (1981), 317.
9. Selley, N.J.; "Experimental Approach to Electrochemistry", John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1977.
10. Robba, E.J.; "Eletrotécnica, parte I"; MEC, Colted - Comissão do livro técnico e do livro didático, 1965.
11. Passiniemi, P.; Österholm, J.E.; *Synth. Met.*, (1987), **18**, 637.
12. Scrosati, B.; Panero, S.; Prospero, P.; Corradini, A.; Mastragostino, M.; *J. Power Sources*, (1987), **19**, 27.
13. Panero, S.; Prospero, P.; Bonino, F.; Scrosati, B.; Corradini, A.; Mastragostino, M.; *Electrochim. Acta*, (1987), **32**, 1007.
14. Panero, S.; Prospero, P.; Scrosati, B.; *Electrochim. Acta*, (1987), **32**, 1465.
15. Münstedt, H.; Köhler, G.; Möhwald, H.; Naegele, D.; Bitthin, R.; Ely, G.; Meissner, E.; *Synth. Met.*, (1987), **18**, 259.
16. Naoi, K.; Ishijima, A.; Osaka, T.; *J. Electroanal. Chem.*, (1987), **217**, 203.
17. Peres, R.C.D.; De Paoli, M.-A.; Panero, S.; Scrosati, B.; *J. Power Sources*, (1992), **40**, 299.
18. Naoi, K.; Ueyama, K.; Osaka, T.; *J. Electrochem. Soc.*, (1989), **136**, 2444.
19. Goto, F.; Abe, K.; Okabayashi, K.; Yoshida, T.; Morimoto, H.; *J. Power Sources*, (1987), **20**, 243.
20. Matsunaga, T.; Daifuku, H.; Nakajima, T.; Kawagoe, T.; *Polym. Adv. Techn.*, (1990), **1**, 33.
21. Nakajima, T.; Kawagoe, T.; *Synth. Met.*, (1989), **28**, C629.
22. Mizumoto, M.; Namba, M.; Nishimura, S.; Miyadera, H.; Koseki, M.; Kobayashi, Y.; *Synth. Met.*, (1989), **28**, C639.
23. Genies, E.; Hany, P.; Santier, Ch.; *Synth. Met.*, (1989), **28**, C647.
24. Fauvarque, J.F.; *J. Chim. Phys. Phys. - Chim. Biol.*, (1988), **86**, 5.
25. Daifuku, H.; Fuse, T.; Ogawa, M.; Masuda, Y.; Toyosawa, S.; Fujio, R.; U.S. Patente 4, 717, 634, (1988). *Apud* [20].
26. Mac Diarmid, A.G.; Yang, L.S.; Huang, W.S.; Humphrey, B.D.; *Synth. Met.*, (1987), **18**, 393.
27. Osaka, T.; Ogano, S.; Naoi, K.; Oyama, N.; *J. Electrochem. Soc.*, (1989), **136**, 306.
28. Croce, F.; Panero, S.; Prospero, P.; Scrosati, B.; *Solid State Ionics*, (1988), **28-30**, 895.
29. Scrosati, B.; *J. Electrochem. Soc.*, (1989), **136**, 2774.
30. Panero, S.; Prospero, P.; Scrosati, B.; *Electrochim. Acta*, (1987), **32**, 1461.
31. Arbizzani, C.; Mastragostino, M.; Panero, S.; Prospero, P.; Scrosati, B.; *Synth. Met.*, (1989), **28**, C663.
32. Arbizzani, C.; Marinangeli, A.M.; Mastragostino, M.; Hamaide, T.; Guyot, A.; *Synth. Met.*, (1991), **41-43**, 1147.
33. Lemont, S.; Yazami, R.; Billaud, D.; *Synth. Met.*, (1991), **41-43**, 1115.
34. Bange, K.; Gambke, T.; *Adv. Mater.*, (1990), **2**, 10.
35. Donnadiou, A.; *Mater. Sci. Eng.*, (1989), **B3**, 185.
36. Corradini, A.; Marinangeli, A.M.; Mastragostino, M.; Scrosati, B.; *Solid State Ionics*, (1988), **28-30**, 1738.
37. Mastragostino, M.; Marinangeli, A.M.; Corradini, A.; Giacobbe, S.; *Synth. Met.*, (1989), **28**, C501.
38. Corradini, A.; Marinangeli, A.M.; Mastragostino, M.; *Electrochim. Acta*, (1990), **35**, 1757.
39. Kobayashi, T.; Yoneyama, H.; Tamura, H.; *J. Electroanal. Chem.*, (1984), **161**, 419.
40. Akhtar, M.; Weakliem, H.A.; Paiste, R.M.; Gaughan, K.; *Synth. Met.*, (1988), **26**, 203.
41. Rodrigues, M.A.; De Paoli, M.-A.; Mastragostino, M.; *Electrochim. Acta*, (1991), **36**, 2143.
42. Duek, E.A.R.; De Paoli, M.-A.; Mastragostino, M.; *Adv. Mater.*, (1992), **4**, 287.
43. Jelle, B.P.; Hagen, G.; Odegard, R.; *Electrochim. Acta*, (1992), **37**, 1377.
44. De Paoli, M.-A.; Panero, S.; Prospero, P.; Scrosati, B.; *Electrochim. Acta*, (1990), **35**, 1145.
45. De Paoli, M.-A.; Panero, S.; Paserini, S.; Scrosati, B.; *Adv. Mater.*, (1990), **2**, 480.
46. Peres, R.C.D.; Juliano, V.F.; De Paoli, M.-A.; Panero, S.; Scrosati, B.; *Electrochim. Acta*, no prelo.
47. Tassi, E.L.; De Paoli, M.-A.; Panero, S.; Scrosati, B.; submetido a Polymer em novembro de 1992.

48. Rocco, A.M.; Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, em andamento.
49. Duek, E.A.R.; Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, em andamento.
50. Juliano, V.F.; in "Polímeros Intrinsecamente Condutores"; De Paoli M.-A.; Apostila, Instituto de Química, UNICAMP, 1990.
51. Ohlweiler, O.A.; "Fundamentos de Análise Instrumental", vol. 3, 3ª (F 1)ed.; Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.; Rio de Janeiro, 1981.
52. Moliton, A.; Duroux, L.L.; Ratier, B.; Froyer, G.; *Electron. Lett.*, (1988), **24**, 383. *Apud* [50].
53. Taub, H.; Schilling, D.; "Eletrônica Digital", Mc Graw Hill, 2ª ed.; São Paulo, 1982.
54. Glenis, S.; Frank, A.J.; *Synth. Met.*, (1989), **28**, C681.
55. Tomozawa, H.; Braun, D.; Phillips, S.D.; Worland, R.; Heeger, A.J.; Kroemer, H.; *Ibid*, C687.
56. Miyachi, S.; Fueki, A.; Sorimachi, Y.; Tsubata, I.; *Ibid*, C691.
57. El Hadri, A.; Maleysson, O.; Robert H.; *Ibid*, C697.
58. Garnier, F.; Horowitz, G.; Fichou, D.; *Ibid*, C705.
59. Yun, M.S.; Huh, C.S.; *Ibid*, C715.
60. Burroughes, J.H.; Jones, C.A.; Friend, R.H.; *Ibid*, C735.
61. Miyachi, S.; Kaneto, Y.; Sorimachi, Y.; Tsubata, I.; *Ibid*, C747.
62. Miyachi, S.; Goto, Y.; Tsubata, I.; Sorimachi, Y.; *Synth. Met.*, (1991), **41-43**, 1051.
63. Goldenberg, L.M.; Krinichnyi, V.I.; Nazarova, I.B.; *Synth. Met.*, (1991), **44**, 199.
64. Lei, J.; Liang, W.; Brumlik, J.; Martin, C.R.; *Synth. Met.*, (1992), **47**, 351.
65. Tsumura, A.; Koezuka, H.; Ando, T.; *Synth. Met.*, (1988), **25**, 11. *Apud* [50].
66. Koezuka, H.; Tsumura, A.; *Synth. Met.*, (1989), **28**, C753.
67. Tsumura, A.; Fuchigami, H.; Koezuka, H.; *Synth. Met.*, (1991), **41-43**, 1181.
68. Voss, K.F.; Braun, D.; Heeger, A.J.; *Ibid*, 1185.
69. Horowitz, G.; *Adv. Mater.*, (1990), **2**, 287.
70. Wöhrle, D.; Meissner, D.; *Adv. Mater.*, (1991), **3**, 129.
71. Heinze, J.; in "Top. in Current Chemistry", (1990), **152**, 1.
72. Miquelino, F.L.C.; "Comportamento fotoeletroquímico da polianilina"; Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, 1991.
73. Genies, E.M.; Lapkowski, M.; *Synth. Met.*, (1988), **24**, 69.
74. Desilvestro, J.; Haas, O.; *Electrochim. Acta*, (1991), **36**, 361.
75. Shen, P.K.; Tian, Z.Q.; *Electrochim. Acta*, (1989), **34**, 1611.
76. Catálogo da Interlink Electronics, 1991.
77. Ivaska, A.; *Electroanalysis*, (1991), **3**, 247.
78. Dong, S.; Sun, Z.; Lu, Z.; *Analyst*, (1988), **113**, 1525. *Apud* [77].
79. Pereira, R.C.; De Paoli, M.-A.; Peres, R.C.D.; Neto, G.O.; "Periodate ion-selective electrode with PVC-polypyrrole membrane"; Anais VI Simp. Eletroquím. Eletroanal., (1988), São Paulo, 626.
80. Umana, M.; Waller, J.; *Anal. Chem.*, (1986), **58**, 2979.
81. Foulds, N.C.; Lowe, C.R.; *J. Chem. Soc.; Faraday Trans. 1*, (1986), **82**, 1259.
82. Iwakura, C.; Kajiya, Y.; Yoneyama, H.; *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.*, (1988), 1019.
83. Schuhmann, W.; *Synth. Met.*, (1991), **41-43**, 429.
84. Pandey, P.C.; Mishra, A.P.; *Analyst*, (1988), **113**, 329.
85. Tsuma, T.; Gondaira, M.; Watanabe, T.; *Anal. Chem.*, (1992), **64**, 1183.
86. Miasik, J.J.; Hooper, A.; Tofield, B.C.; *J. Chem. Soc.; Faraday Trans. 1*, (1986), **82**, 1117.
87. Fabrizio, M.; Furlanetto, F.; Mengoli, G.; Musiani, M.M.; Paolucci, F.; *J. Electroanal. Chem.*, (1992), **323**, 197.
88. Josowicz, M.; Janata, J.; *Anal. Chem.*, (1986), **58**, 514.
89. Josowicz, M.; Janata, J.; Ashley, K.; Pons, S.; *Anal. Chem.*, (1987), **59**, 253.
90. Bigg, D.M.; *Adv. Polym. Techn.*, (1984), **4**, 255.
91. Heywang, G.; Jonas, F.; *Adv. Mater.*, (1992), **4**, 116.
92. Tamamura, T.; Niwa, O.; Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 60, 228, 544. *Apud Chem. Abstr.*, (1985), **104**, 187766k.
93. Osawa, T.; Yoshino, K.; Kanefuji, K.; Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61, 219, 642. *Apud Chem. Abstr.*, (1987), **106**, 85923h.
94. Asanuma, T.; Takeda, J.; Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61, 283, 656. *Apud Chem. Abstr.*, (1987), **107**, 8599a.
95. Takakubo, M.; Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63 80, 600. *Apud Chem. Abstr.*, (1988), **109**, 46928f.
96. Naarmann, H.; Krueckau, F.E.; Moebius, K.H.; Ott, K.; *Ger. Offen. DE 3, 821, 478. Apud Chem. Abstr.*, (1989), **110**, 184261e.
97. Zoppi R.A.; Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, em andamento.
98. Taka, T.; *Synth. Met.*, (1991), **41-43**, 1177.
99. Zhong, C.; Doblhofer, K.; Weinberg, G.; *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, (1989), **88**, 307.
100. Shimidzu, T.; Ohtani, A.; Honda, K.; *J. Electroanal. Chem.*, (1988), **251**, 323.
101. Iyoda, T.; Ohtani, A.; Shimidzu, T.; Honda, K.; *Chem. Lett.*, (1986), 687.
102. Shimidzu, T.; Ohtani, A.; Iyoda, T.; Honda, K.; *J. Electroanal. Chem.*, (1987), **224**, 123.
103. Billingham, N.C.; Calvert, P.D.; in "Advances in Polymer Science", (1989), **90**, 1.
104. Yoneyama, H.; Takahashi, N.; Kuwabata, S.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992), 716.
105. Grem, G.; Leditzky, G.; Ullrich, B.; Leising, G.; *Adv. Mater.*, (1992), **4**, 36.
106. Bradley, D.D.C.; *Chemistry in Britain*, (1991), 719.
107. Bradley, D.D.C.; *Adv. Mater.*, (1992), **4**, 756.
108. Burn, P.L.; Holmes, A.B.; Kraft, A.; Bradley, D.D.C.; Brown, A.R.; Friend, R.H.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992), 32.
109. Li, Y.; Dong, S.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992), 827.
110. Andreatta, A.; Heeger, A.J.; Smith, P.; *Polym. Commun.*, (1990), **31**, 275.
111. Gregory, R.V.; Kimbrell, W.C.; Kuhn, H.H.; *Synth. Met.*, (1989), **28**, C823.
112. Baughman, R.H.; Elsenbaumer, R.L.; Iqbal, Z.; Miller, G.G.; Eckhardt, H.; in "Electronic properties of conjugated polymers", Solid State Science, (1987), **76**, 432.
113. Wessling, B.; *Adv. Mater.*, (1991), **3**, 507.
114. Pernaut, J.M.; Comunicação Pessoal, novembro, 1992.

Publicação financiada pela FAPESP