

Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores

E. S. Medeiros^{1*}, J. E. Oliveira¹, N. Consolin-Filho², L. G. Paterno³, L. H. C. Mattoso⁴

¹Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Centro de Tecnologia (CT)

Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT), Cidade Universitária, 58.051-900, João Pessoa- PB

²Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus de Campo Mourão

BR 369, km 0,5, Caixa Postal 271, CEP 87301-006, Campo Mourão - PR.

³Instituto de Química, Universidade de Brasília, Campus Universitário Darcy Ribeiro

CP 04478, CEP 70910-000, Asa Norte, Brasília - DF.

⁴Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA)

Embrapa Instrumentação (CNPDIA), Rua XV de Novembro, 1452 – Centro, 13.560 – 970 São Carlos– SP

(Recebido em 08/08/2012; aceito em 10/08/2012)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Os polímeros conjugados são materiais orgânicos contendo ligações simples e duplas alternadas (denominadas de ligações conjugadas) em suas cadeias. Com formação de defeitos, por meio da adição de um dopante, portadores de carga (elétrons e lacunas) podem se mover ao longo da cadeia, dando origem a uma estrutura capaz de conduzir eletricidade e com propriedades elétricas, ópticas e magnéticas similares a de metais, mas diferentes dos polímeros convencionais. A possibilidade do controle molecular de tais materiais, o fato de que sua condutividade pode ser ajustada para que estes polímeros exibam um comportamento que varia de isolantes a metais apenas pelo controle do nível de dopagem, a pesquisa científica nas últimas duas décadas que ultrapassou as limitações iniciais desses materiais como a sua dificuldade de processamento e o seu estudo na nanoescala tem tornado os polímeros condutores extremamente atrativos em inúmeras aplicações que vão de sensores e biossensores a músculos artificiais e tecidos anti-radar. Nesta primeira parte da revisão serão apresentados os conceitos básicos sobre os polímeros condutores e suas aplicações em sensores e biossensores serão publicadas duas partes a aparecer nesta revista.

Palavras-chave: Sensores; biossensores; polímeros condutores; nanotecnologia.

Abstract:

Conjugated polymers are organic materials with an extended π -electron conjugation, displaying a structure which can give rise to novel electrical, optical and magnetic phenomena. The possibility of molecular engineering such materials, allied to the fact that their conductivity can be adjusted from insulators to metals by different doping methods, have lead to a myriad of applications, especially in sensors and biosensors. The intensive scientific investigation over the last two decades surpassed several initial limitations regarded to the processing of these polymers, which could hamper some applications. The field of applications of conjugated polymers has been growing up quickly in the last years including a widening area of topics. As an example, one can verify the copious amount of papers published over the last years on this subject. From the vastness of the literature involved with conjugated polymers, the text presented here shows the basic concepts of conjugated polymers and their applications in sensors and biosensors will be the subject of further publications in this journal..

Keywords: Sensors; biological sensors; conjugated polymers; nanotechnology.

*Email: eliton@ct.ufpb.br (E. S. Medeiros)

1. Polímeros Condutores

1.1. Definição

Os polímeros condutores, ou conjugados, são formados por uma cadeia principal contendo ligações simples e duplas alternadas, ou conjugação. Enquanto que uma ligação simples (ou ligação sigma, σ) é forte e contém mais elétrons localizados, a ligação pi, π , é mais fraca e contém elétrons menos localizados. Isso significa que os elétrons π podem exibir maior mobilidade quando comparados com elétrons σ pelo fato da conjugação resultar na formação de um orbital estendido. Em consequência dessa estrutura, imagina-se, portanto, que esses polímeros sejam condutores. No entanto, para que a condução possa existir é necessário que elétrons sejam removidos (ou adicionados) por meio de processos de dopagem, em analogia aos semicondutores (ou adicionados) e consequente formação de vacâncias. Se um segundo elétron se move para a vacância, deixa atrás de si uma nova vacância que poderá ser ocupada por elétrons mais próximos; desse modo, o movimento de elétrons e/ou vacância em longas distâncias dá origem à condução elétrica nos polímeros conjugados que, em seu estado dopado ou condutor, são mais comumente conhecidos como polímeros condutores.

1.2. Histórico dos Polímeros Condutores

Apesar do primeiro polímero orgânico condutor (polianilina) ter sido obtido já na segunda metade do século XIX, até o início da década de 1970 acreditava-se que os materiais orgânicos (incluindo os polímeros) se comportavam apenas como isolantes ou semicondutores, exceto alguns cristais orgânicos com valores de condutividade de até 102 S/cm. No início dessa mesma década, foi descoberto que um polímero inorgânico explosivo, o poli(nitro de enxofre) – (SN)_x, exibia valores de condutividade de 10–1730 S/cm à temperatura ambiente e se comportava como supercondutor a temperaturas muito baixas ($\approx 0,26$ K). Desde então, muitos condutores orgânicos foram descobertos, porém o poliacetileno foi o primeiro polímero condutor que realmente projetou essa nova classe de materiais em escala mundial [1-6].

Em 1958 Natta e colaboradores prepararam o poliacetileno pela polimerização do acetileno em hexano usando $\text{Et}_3\text{Al}/\text{Ti}(\text{OPr})_4$ (Et=etil, Pr=propil) como catalisador. Embora o material resultante fosse altamente cristalino e de estrutura regular, esse material era um pó de coloração preta, insolúvel, infusível e instável. Em 1974, no Japão, H. Shirakawa, T. Ito e S. Ikehda [7] adaptaram o método Ziegler de polimerização (polimerização de alquenos pela inserção de uma molécula instaurada na ligação carbono-titânio da macromolécula em crescimento) para obter filmes bem definidos de poliacetileno.

Uma descoberta importante feita por Shirakawa foi que a polimerização do poliacetileno poderia ser efetuada na

superfície de uma solução concentrada do catalisador num solvente inerte [7]. Esta metodologia produziu filmes de poli (cis-acetileno) com brilho metálico semelhante ao cobre ou, mudando o tipo de solvente e a temperatura de polimerização, filmes de coloração prateada de poli (trans-acetileno) foram obtidos. No entanto, a condutividade desses filmes foi relativamente modesta, cerca de 10^{-8} – 10^{-7} e 10^{-3} – 10^{-2} S/m, respectivamente, para o poli(cis-acetileno) e o poli(trans-acetileno) [8,9].

Em 1975 os pesquisadores Dr. A. J. Heeger e Dr. A. G. MacDiarmid realizaram um trabalho em colaboração para estudar as propriedades do poli (nitreto de enxofre). Dois anos mais tarde Dr. MacDiarmid visitou o laboratório do Dr. Shirakawa na Universidade de Tsukuba (Japão) e, em consequência daquela visita, voltou a sua atenção para o poliacetileno. Em 1977, durante uma visita do Dr. Shirakawa ao laboratório do Dr. MacDiarmid, na Universidade da Pensilvânia (EUA), esses pesquisadores juntamente com o Dr. Heeger conseguiram efetivamente juntar seus conhecimentos e demonstraram pela primeira vez a possibilidade de condutividade elétrica em polímeros [10].

Ao modificar o poli (trans-acetileno) com iodo o filme produzido teve sua condutividade aumentada em cerca de sete ordens de magnitude. Este trabalho resultou num artigo publicado em 1977 que foi considerado o marco inicial dos polímeros condutores [11]. O reconhecimento final pelo trabalho desse grupo, por parte da comunidade científica internacional, culminou com a concessão do Prêmio Nobel de Química em 2000 aos Drs. Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger e Hideki Shirakawa.

Desde então, muitos pesquisadores em todo o mundo ingressaram no estudo de polímeros condutores, descobrindo novos polímeros ou modificando outros já conhecidos. Como resultado dessa maratona científica, os polímeros que antes eram vistos apenas como materiais isolantes passaram a concorrer com materiais condutores em inúmeras aplicações. Dentre as várias aplicações tecnológicas pode-se citar fabricação de eletrodos para baterias recarregáveis, recobrimento de fibras têxteis para eliminação de cargas estáticas, blindagem eletrostática contra interferência magnética, transdutores para robótica, capacitores eletrolíticos, transistores de efeito de campo (FET's), dispositivos eletroluminescentes, sensores para gases e líquidos etc. Novos avanços são atingidos a cada dia, por exemplo, a produção de nanofibras de polímeros condutores criou um elo entre essa classe de materiais e o campo promissor da nanotecnologia, aumentando ainda mais a possibilidade de construção de dispositivos eletrônicos em escala cada vez mais reduzida e da miniaturização e aumento na sensibilidade e capacidade dos dispositivos atuais [3,4,12].

1.3. Teoria das Bandas e Mecanismos de Condução

Na física do estado sólido a explicação da condução elétrica é dada pela teoria de bandas. De acordo com essa teoria, quando um agregado de átomos forma um sólido, uma vez que pelo princípio de exclusão de Pauli dois elétrons de mesmo spin não podem ocupar o mesmo nível de energia,

cada orbital se subdivide em estados energéticos discretos e muito próximos (splitting). Estes estados formam bandas de energia com forma e largura que dependem do tipo de átomo envolvido e de sua distância de equilíbrio [1-9]. Análogo ao princípio de Aufbau para o preenchimento dos orbitais atômicos, os elétrons são alocados a partir dos estados de menor energia, e o maior nível de energia ocupado pelos elétrons é denominado de nível de energia de Fermi (EF). Como consequência dessa distribuição eletrônica, podem existir bandas de energia totalmente vazias ou parcialmente preenchidas. A banda que contém os elétrons de valência ou aqueles elétrons de maior estado de energia é denominada de banda de valência (BV) e os níveis eletrônicos vazios de menor energia constituem a banda de condução (BC). Adicionalmente, pode existir um hiato de energia, entre as bandas de valência e de condução, denominado de banda proibida, hiato ou “gap” de energia. Nesse hiato, os estados de energia não são ocupados por elétrons [1,2]. O processo de formação de bandas descrito anteriormente está ilustrado na Figura 1.

O comportamento elétrico de um dado material é consequência direta de sua estrutura de bandas. Se a banda de valência estiver parcialmente preenchida, como no caso dos metais, estados vazios existem infinitesimalmente próximos ao nível de energia de Fermi e os elétrons podem realizar condução. Se a banda de valência estiver totalmente preenchida e houver uma banda de energia proibida entre ela (BV) e a banda de condução, uma energia relativamente alta é necessária para promover os elétrons para esta última banda. Bandas completamente preenchidas são típicas de materiais semicondutores e isolantes. No caso dos semicondutores, a energia de separação entre bandas é moderada, enquanto que nos isolantes é muito grande. Em ambos os casos, a promoção de portadores da BV para a BC é fortemente dependente da temperatura. No entanto, a energia de separação entre bandas no material isolante é muito superior ao efeito do aumento da temperatura, de modo que a promoção de elétrons para a banda de condução não é possível [2,6]. Esta descrição da teoria de bandas está ilustrada esquematicamente na Figura 2.

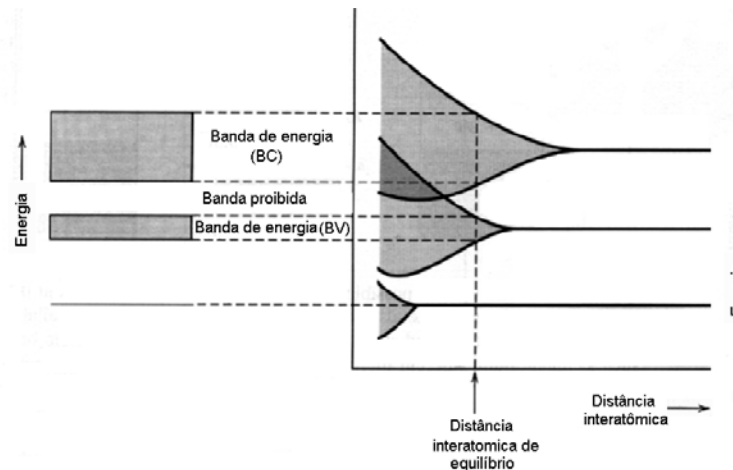


Figura 1. Representação convencional de uma banda de energia (a) e energia do elétron versus separação interatômica para um agregado de átomos na condição de equilíbrio [1]

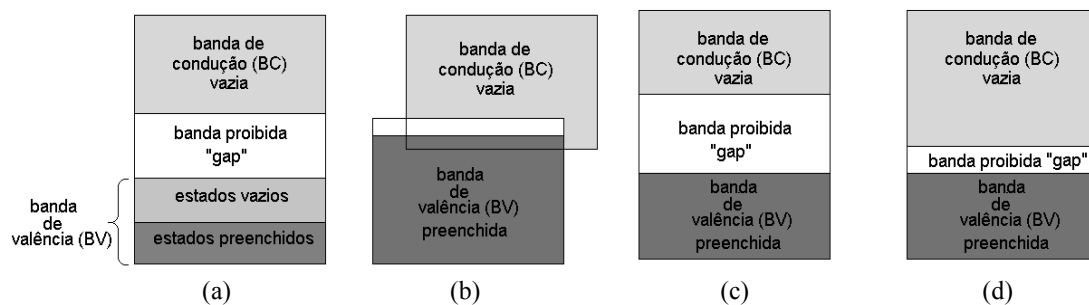


Figura 2. Representação convencional das bandas de energias: (a) BV parcialmente preenchida (típica de metais que têm um único elétron no subnível s como o cobre); (b) BV totalmente preenchida e sobrepondo BC (este tipo de banda é comum quando há superposição de subníveis durante a formação de ligação química, por exemplo, no magnésio metálico); (c) BV totalmente preenchida e uma banda larga de energia proibida separando-a de BC (isolantes); (d) BV totalmente preenchida e uma banda estreita de energia proibida separando-a de BC (semicondutores) [1]

Para que a condução ocorra num semiconductor, um elétron deve adquirir energia suficientemente alta para ser promovido da banda de valência para a banda de condução e, portanto, apenas aqueles com energias próximas ao nível de energia de Fermi são passíveis de participar da condução. Além dos elétrons, os semicondutores exibem outra entidade eletronicamente carregada denominada de lacuna ou buraco. Quando uma quantidade de energia suficientemente alta é fornecida a um elétron para vencer a energia da banda proibida este se move para a banda de condução deixando um estado vacante no topo da banda de condução. A vacância pode ser facilmente ocupada por outro elétron de um estado próximo, gerando outra lacuna num nível de energia ainda mais baixo. O mecanismo de condutividade, portanto, é uma combinação de movimento de elétrons, na banda de condução, e de lacunas, na banda de valência. Conseqüentemente, a condutividade elétrica resulta da existência de portadores de carga e a habilidade de um portador de carga se mover [2,3].

1.3.1. Condução Elétrica em Polímeros

A condutividade é uma das propriedades físicas que mais variam, cobrindo 32 ordens de magnitude e apresentando valores desde 1010 S/cm a 1 K, para os melhores condutores, até cerca de 10-22 S/cm, para os melhores isolantes [5]. Os materiais condutores possuem condutividade da ordem de 105 S/cm. No outro extremo, os isolantes possuem condutividade entre 10-10 e 10-22 S/cm e os semicondutores têm condutividade intermediária, geralmente de 10-8 a 106 S/cm [1-6] (Figura 3).

Os polímeros condutores são constituídos por ligações duplas conjugadas que são responsáveis pela superposição das nuvens eletrônicas contribuindo, portanto, para a condução. Estes passam de isolantes a condutores após processos reversíveis de oxidação e/ou redução do sistema π conjugado. As reações de oxidação ou redução na cadeia poliênica têm como conseqüência a formação de cargas deslocalizadas, positivas ou negativas, as quais são balanceadas pela incorporação de contra-íons (ânions ou cátions) denominados de dopantes.

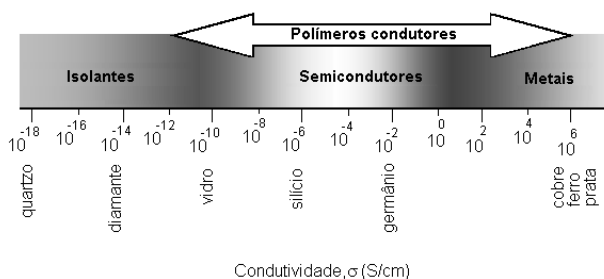


Figura 3. Escala de condutividade onde se compara os valores apresentados para polímeros condutores e materiais isolantes, semicondutores e condutores tradicionais [6]

Os primeiros modelos de condutividade dos polímeros condutores baseavam-se no modelo de bandas assumindo que os elétrons oriundos na dopagem, eram removidos da banda

de valência e adicionados à banda de condução. Entretanto, com a descoberta de polímeros condutores de estrutura aromática como polipirrol, politiofeno e poli(p-fenileno), verificou-se que a condutividade desses polímeros estava associada a portadores de carga de spin nulo e não apenas ao movimento de elétrons desemparelhados. Para considerar a condutividade sem momento de spin foi introduzido o conceito de transporte via defeitos estruturais na cadeia polimérica, originados durante a polimerização e/ou via reações de óxido-redução. Por oxidação ou redução é possível remover ou adicionar um elétron formando cátions (sólitons carregados) com spins zero e constatar que a condução envolve somente bandas totalmente preenchidas no estado fundamental [2,5,7,10] (Figura 4).

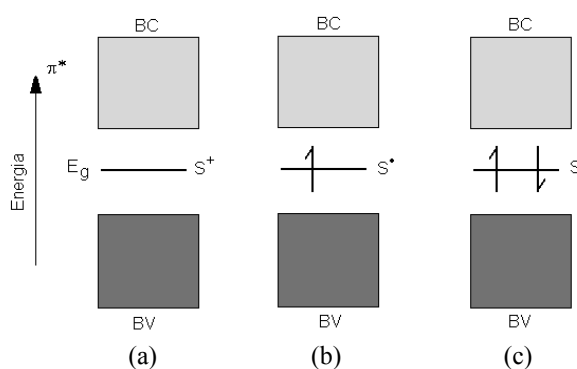


Figura 4. Sólitons positivo (a), neutro (b) e negativo (c): o sóliton localiza-se num nível de energia equivalente à metade da largura da banda de energia proibida. Os sólitons positivos e negativos são formados, respectivamente, através da dopagem do tipo-p e tipo-n, e têm spin zero [2]

A explicação do mecanismo de condutividade baseada apenas em sólitons não explica o comportamento de certos polímeros como o polipirrol, politiofeno, polianilina e o poli(p-fenileno). Para o polipirrol, por exemplo, a remoção inicial de um elétron da cadeia leva a formação de um estado eletrônico denominado pôlaron (cátion radical), ao qual está associada uma distorção da cadeia da forma aromática para a forma quinônica. A estrutura quinônica tem energia de formação menor e maior afinidade eletrônica que a forma aromática. Conseqüentemente, a localização da carga na cadeia polimérica é favorecida energeticamente sob oxidação com distorção na cadeia [7,10].

Um pôlaron é definido como sendo um radical de spin 1/2, associado a uma distorção na rede e à presença de dois estados eletrônicos discretos, posicionados em torno do nível de energia de Fermi intrínseca do polímero não dopado (EF intr.) e com o estado de menor energia sendo ocupado por um elétron. Quando o nível de dopagem é alto estes estados alargam-se para formar bandas com a parte mais baixa da banda (menor estado energético) apenas semipreenchida [11].

A remoção de um segundo elétron origina um bipôlaron, definido como um par de cargas associadas a uma forte distorção na rede. Os bipôlarons também formam duas bandas, mas ambas são vazias resultando num nível de

energia de Fermi próximo do máximo (estado de maior energia) da banda de valência conforme ilustrado na Figura 5. Estudos teóricos mostram que o bipôlaron é termodinamicamente mais estável que dois pôlarons separados devido à repulsão coulômbica de duas cargas confinadas num mesmo sítio. Na linguagem dos químicos, um bipôlaron é um bicátion fazendo parte da estrutura polimérica, com suas cargas positivas localizadas num certo sítio. Essas cargas podem ocorrer em muitos sítios na estrutura polimérica [11].

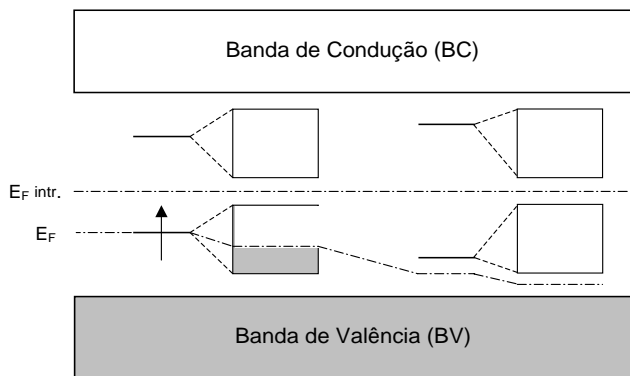


Figura 5. Esquema da estrutura de banda do polipirrol dopado com pôlarons e bipôlarons. A baixos níveis de dopagem, existem estados (bi)polarônicos discretos que alargam para formar bandas a altos níveis de dopagem. O nível de energia de Fermi intrínseca do material não dopado (E_F intr.) e o nível de energia de Fermi (E_F) para os estados polarônico/bipolarônico e bandas são mostrados [11]

1.3.2. Dopagem em Polímeros

É importante saber que a dopagem de polímeros orgânicos não deve ser confundida com a dopagem de semicondutores inorgânicos, como a dopagem do silício por boro ou fósforo. A fração molar adicionada do dopante é muito maior no caso dos polímeros condutores, ou seja, tipicamente na ordem de 10^2 – 10^1 (mol/mol de monômeros) comparada com 10^5 – 10^8 , no caso de semicondutores inorgânicos e, diferentemente dos semicondutores o dopante, que pode ser átomos ou moléculas, não substitui átomos da cadeia polimérica [2,8].

Na dopagem de polímeros ocorrerá modificação química como reações de oxidação e/ou redução e o contra-íon (dopante) permanece na matriz polimérica [2]. O objetivo do dopante é adicionar ou remover elétrons para o polímero. Se um elétron é removido do topo da banda de valência de um polímero condutor tal como o poliacetileno ou polipirrol, a vacância gerada não se deslocaliza completamente, como seria esperado a partir dos estudos da teórica de bandas clássica. Quando um elétron é removido localmente de um átomo de carbono formar-se-á então um cátion-radical, também conhecido como pôlaron, que é localizado parcialmente por causa da força de atração coulômbica, em relação ao seu contra-íon e, parcialmente por causa de uma mudança local na geometria de equilíbrio do cátion-radical

relativa à molécula neutra. Devido à atração coulômbica com relação à carga positiva, os contra-íons têm mobilidade baixa, dessa forma uma alta concentração de contra-íons é necessária para que um pôlaron possa se mover no campo próximo aos contra-íons [6,12]. Este comportamento explica porque um nível de dopagem maior é necessário para polímeros condutores, quando comparada com os semicondutores iônicos.

O conceito de dopagem é o tema único, central, destacável e unificante que distingue os polímeros condutores de todos os outros tipos de polímeros. Durante o processo de dopagem um polímero orgânico conjugado, isolante ou semiconductor, contendo uma pequena condutividade, tipicamente na faixa de 10^{-10} a 10^{-5} S/cm, é convertido num condutor “metálico” com condutividade entre 1 – 10^4 S/cm. A adição controlada de uma quantidade conhecida, normalmente baixa ($\leq 10\%$) e não estequiométrica de dopante resulta numa mudança dramática nas propriedades eletrônica, elétrica, magnética e óptica do material polimérico [6,13].

Por meio do ajuste controlado do nível de dopagem, a condutividade poderá ser modulada para qualquer valor entre aquela do polímero não dopado, no estado isolante ou semiconductor e do polímero totalmente dopado, no estado condutor ou “metálico” [4,6].

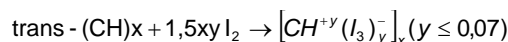
No estado dopado, a cadeia polimérica consiste de um sistema π deslocalizado, enquanto no estado não dopado o polímero pode ter uma estrutura conjugada, como no poli(trans-acetileno) que permanece na mesma forma não modificada, ou terá uma cadeia não conjugada como é o caso da polianilina (leucoesmeraldina) que se torna verdadeiramente conjugada apenas depois da dopagem tipo-p ou não conjugada como a esmeraldina que se torna conjugada apenas depois da dopagem com ácido protônico.

1.3.3. Formas de Dopagem

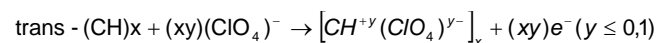
1.3.3.1. Dopagem Redox

A dopagem redox pode ocorrer em todos os polímeros conjugados por meio de reações de óxido-redução, tanto via química quanto eletroquímica, sob as quais o número de elétrons associados com a cadeia polimérica muda. Esse tipo de dopagem pode ser do tipo n ou tipo p.

Na dopagem tipo p (Figura 6) ocorre oxidação parcial das ligações π de um polímero orgânico. Ex: tratamento do poli(trans-acetileno), trans-(CH)_x, com um agente oxidante como iodo.



Na dopagem tipo n ocorre redução parcial das ligações π de um polímero orgânico. Ex: oxidação anódica via imersão de um filme de trans-(CH)_x numa solução de LiClO₄ em carbonato de polipropileno



1.3.3.2. Dopagem que não Envolve a Presença de Íons Dopantes

Em todos os casos de dopagem tipo p ou n por vias química e eletroquímica, os contra-íons dopantes são introduzidos para estabilizar a carga na cadeia polimérica. Em cada caso, as assinaturas ou “impressões digitais” espectroscópicas obtidas, por exemplo, de sólitons, pôlarons e bipôlarons, são características de um dado sistema polimérico. No entanto, o conceito de dopagem se estende consideravelmente além dos processos de dopagem onde não há envolvimento de contra-íons dopantes, ou seja, são processos em que espécies dopantes transitórias são produzidas contendo assinaturas espectroscópicas similares às dos polímeros contendo íons dopantes. Estes processos de dopagem podem fornecer informações que não são obtíveis por dopagens química ou eletroquímica. São eles: fotodopagem e dopagem por injeção de cargas.

a) Fotodopagem: a fotodopagem ocorre quando um polímero, por exemplo, $\text{trans}-(\text{CH})_x$, é exposto à radiação luminosa de energia maior que a energia necessária para transpor a barreira

energética da banda proibida (gap). Neste caso, elétrons são promovidos através desse hiato de energia e o polímero sofre o processo de fotodopagem, ou dopagem induzida por luz, gerando sólitons positivos e negativos que podem, em seguida, desaparecer rapidamente pela recombinação dos elétrons e dos vazios formados quando houver descontinuidade na radiação. Se um potencial for aplicado durante a exposição do polímero à radiação, então elétrons e vazios se separam novamente e a fotocondutividade é observada.

b) Dopagem por injeção de carga: a dopagem por injeção de carga é mais convenientemente realizada usando-se uma configuração denominada de metal/isolante/semicondutor (MIS) que é um tipo de configuração que envolve um semimetal e um polímero condutor separados por uma camada fina de um isolante de alta resistência dielétrica. A aplicação de um potencial apropriado através dessa estrutura pode gerar, por exemplo, uma camada de cargas que induz à formação de cargas no polímero sem a presença de nenhum íon dopante.

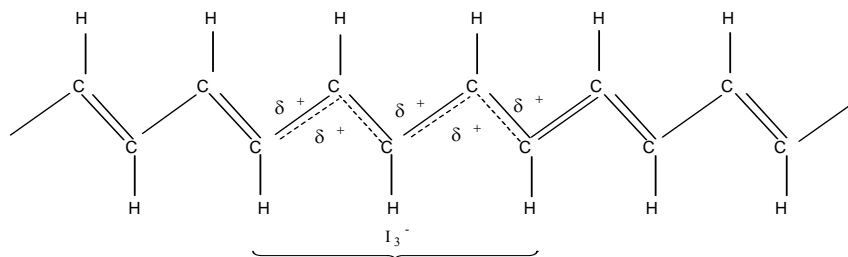


Figura 6. Dopagem tipo p. Aproximadamente 85% da carga positiva é deslocalizada de cerca de quinze unidades de CH (neste esquema apenas de 5 por questão de simplicidade - simplificação) para formar um sóliton positivo [6]

1.3.3.3. Dopagem não Redox

Ocorre quando o número de elétrons associados à cadeia polimérica não muda durante o processo de dopagem. A polianilina na forma esmeraldina foi o primeiro polímero a ser dopado por este processo, produzindo um cátion-radical denominado de poli(semi-quinona) que é estável nas condições ambientais. Este é obtido por meio do tratamento da esmeraldina com um ácido protônico [6].

1.4. Tipos de Polímeros Condutores e sua Preparação/Métodos de Síntese

Existe uma miríade de polímeros condutores, porém iremos tratar aqui mais detalhadamente sobre a polianilina, o polipirrol e o politiofeno e seus derivados que juntos formam a grande maioria dos polímeros condutores e, dentre eles, são os com o maior número de aplicações, muitas delas em produtos comercialmente disponíveis.

1.4.1. Polianilina

A polianilina (Pani) foi relatada pela primeira vez na literatura científica em 1862 por H. Letherby, embora fosse conhecida desde 1834 [13], provavelmente, usada para tingir algodão [14]. A polianilina foi descrita em 1910-1912 em vários estados de oxidação diferentes e discretos, cada um dos quais era um octâmero. No período de 1950 a 1970, foram publicados poucos artigos descrevendo o efeito de ácidos nas propriedades eletroquímicas e na condutividade da polianilina na forma esmeraldina [15,16]. Avanços significativos não ocorreram até a década de 80, quando as propriedades condutoras da polianilina foram reconhecidas. Desde então, um número significativo de artigos foi publicado e grandes avanços foram alcançados fazendo com que a polianilina fosse o primeiro polímero condutor a ter aplicações comerciais. As principais razões para esse crescimento, além do interesse pelas suas propriedades promissoras, foram o baixo custo da polianilina, processamento fácil e estabilidade das formas condutoras [13].

As polianilinas representam uma classe de polímeros cuja composição química na forma base, não dopada, consiste de unidades repetitivas alternadas pelas formas reduzida (y) e oxidada ($1-y$), conforme ilustra a Figura 7.

As polianilinas podem existir em um número de estados de oxidação bem definidos, cada um dos quais tem um nome que foi atribuído originalmente por Green e Woodhead [18]. Esses estados vão desde a forma completamente reduzida ($y=1$) ou leucoesmeraldina (LEB), passando pelas formas parcialmente oxidada ($y=0,75$) ou protoesmeraldina (PEB), semi oxidada ($y=0,50$) ou esmeraldina (EB), parcialmente

reduzida ($y=0,25$) ou nigranilina (NB) até a forma completamente oxidada ($y=0$) ou pernigranilina (PNB), a Figura 8 ilustra os estados de oxidação da polianilina a partir de octâmeros. MacDiarmid [6] mostrou que os estados intermediários diferentes dos estados mencionados acima ($y=0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) consistem, a nível molecular, em misturas de isômeros de dois estados que definem o início e o fim de cada faixa de valores, por exemplo, um composto cujo estado de oxidação é $y=0,3$, na verdade, é uma mistura dos estados $y=0,25$ e $y=0,50$.

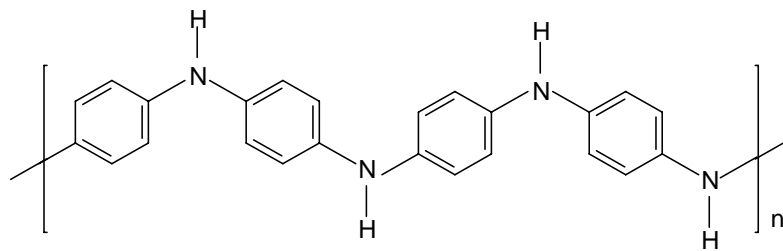


Figura 7. Fórmula estrutural generalizada da polianilina mostrando as formas reduzida (y) e oxidada ($1-y$) [4]

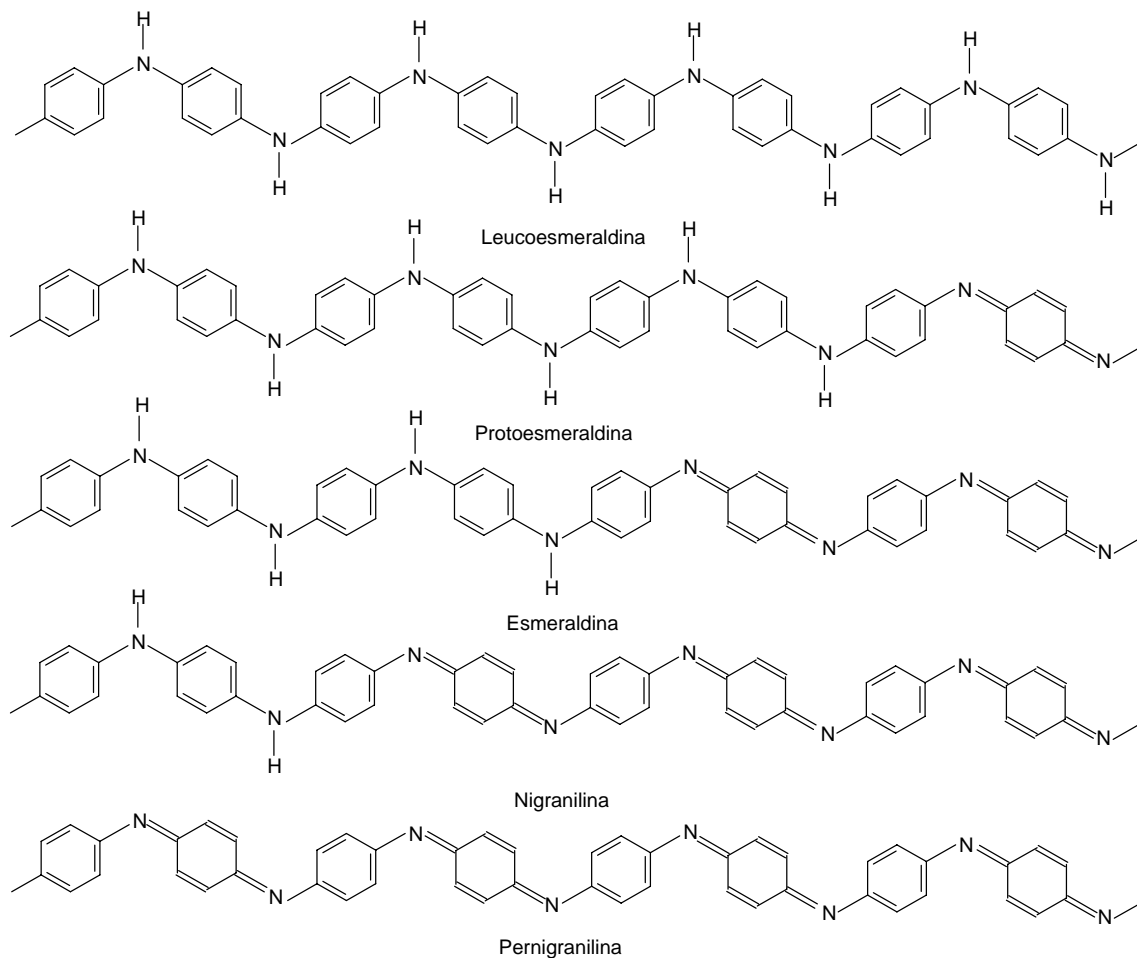


Figura 8. Estados de oxidação da polianilina, ilustrados a partir de um octâmero deste polímero

Diferentemente dos poliaromáticos, o estado completamente oxidado da polianilina não é condutor. Na realidade, a polianilina torna-se condutora quando estados moderadamente oxidados (em particular a base esmeraldina) são protonados e portadores de carga são gerados [18]. É este processo, geralmente chamado de dopagem por protonação, que faz das polianilinas uma classe singular dentre polímeros condutores. Os estados de oxidação diferentes da polianilina também podem ser gerados após dopagem por agentes oxidantes como o iodo, mas a condutividade resultante é mais baixa do que quando a polianilina é dopada por protonação.

1.4.1.1. Síntese da Polianilina e Derivados

A polianilina pode ser sintetizada pelos métodos químico e eletroquímico. A síntese química tem como vantagens a produção de um polímero de alta massa molar e que pode ser obtido diretamente no estado dopado. Entretanto, demanda etapas adicionais de isolamento e purificação, bem como o uso de quantidades de solventes e outros reagentes. Por outro lado, a síntese eletroquímica pode ser conduzida numa única etapa e um consumo muito menor de reagentes. Além disso, produz filmes finos diretamente sobre um eletrodo que pode ser usado tanto na caracterização estrutural do material bem como servir de base para o desenvolvimento de um dispositivo. Entretanto, a síntese eletroquímica geralmente conduz a formação de um polímero de massa molar baixa, além de gerar quantidades limitadas pelas dimensões do eletrodo [3,4,17].

A síntese química da polianilina pode ser conduzida utilizando uma grande variedade de agentes oxidantes como $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, MnO_2 , Cr_2O_4 etc., sendo que o sistema mais comum é o peroxidissulfato de amônio em solução aquosa de HCl com pH entre 0 e 2, concentração de monômero variando de 0,01 a 2M e razão molar de agente oxidante por monômero variando de 2 a 1 (Mattoso e relatório IUPAC). A temperatura de polimerização normalmente é de 0 a 2°C, o que facilita a obtenção de um polímero de massa molar maior e mais controlada [3,4], embora também seja possível produzir uma polianilina com características adequadas (massa molar relativamente alta e condutividade na faixa de 2-10S/cm) por meio da síntese à temperatura ambiente [18].

A polimerização eletroquímica da polianilina ocorre por oxidação anódica da anilina num eletrodo de metal inerte como platina ou ouro, vidro condutor ou outros materiais como o carbono vítreo [4,13]. Os métodos de eletropolimerização mais utilizados são os de corrente e potencial controlados. O eletrólito é uma solução ácida (HCl, H_2SO_4 , HNO_3 etc.) que influi em propriedades como condutividade, massa molar, solubilidade etc., do polímero produzido [17].

A oxidação da anilina é a rota de síntese mais utilizada para obtenção da polianilina, seja por polimerização química ou eletroquímica [13]. A polimerização eletroquímica requer um meio de ácido forte e o potencial para a polimerização é próximo do potencial de super oxidação o que faz com que a polianilina produzida via eletroquímica tenha propriedades

elétrica e mecânicas inferiores, enquanto que a forma oxidante da polimerização química fornecida por um agente oxidante presente na solução [4,12,17,19]. A Figura 9 ilustra os mecanismos de síntese eletroquímica da polianilina.

Os polímeros condutores foram considerados como sendo essencialmente insolúveis e improcessáveis durante vários anos, após seu descobrimento em 1977, devido à rigidez das cadeias poliméricas conjugadas [20]. Entretanto, foram realizados estudos no sentido de modificar quimicamente a estrutura desses polímeros e obter polímeros que tivessem maior processabilidade e solubilidade sem que outras propriedades fossem muito comprometidas. Alguns estudos têm sido desenvolvidos para produzir derivados da polianilina sem, entretanto, comprometer suas propriedades elétricas e eletroquímicas. Neste sentido, foram introduzidos grupos funcionais polares e grupos alquila longos e flexíveis, ligados quimicamente à cadeia principal do polímero [4]. Dessa forma, polianilinas substituídas na posição orto do anel aromático por grupos alquila e alcóxila têm sido preparadas usando ambos os métodos químico e eletroquímico [4, 13].

Dentre os derivados da polianilina, os mais importantes são a poli(o metoxianilina), poli(o-etoxianilina) e polianilina sulfonada. Estes polímeros são solúveis em vários solventes como dimetilformamida, acetonitrila, clorofórmio, diclorometano, ácidos acético e sulfúrico etc. [13, 22]. Estes derivados da polianilina podem ser processados por métodos convencionais e outras técnicas de processamento como, por exemplo, a fiação por solução (solution spinning), Lagmuir-Blodgett (LB) e automontagem. Adicionalmente, esses derivados tornam-se compatíveis em diversos graus com polímeros como PVDF, PS, PP, PVC, PMMA, náilons etc., combinando as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros tradicionais com suas propriedades elétricas [21].

Derivados da polianilina, quando adicionados aos polímeros tradicionais, produzem blendas que exibem uma composição de percolação baixa. Ou seja, as blendas conduzem eletricidade com baixos teores do polímero condutor, menor que 5% do volume contra cerca de 16%, por exemplo, para partículas esféricas. Esse comportamento deve-se à formação de uma rede interpenetrante de fibrilas do polímero condutor na matriz convencional [4,20].

1.4.1.2. Dopagem da Polianilina

Até recentemente, a dopagem de polímeros condutores envolvia a oxidação ou redução das ligações π da cadeia polimérica, respectivamente decrescendo ou aumentando o número de elétrons associados ao polímero durante o processo de dopagem. A forma base esmeraldina (EB), $y=0,5$ é o primeiro exemplo bem sucedido de dopagem de um polímero orgânico até atingir um regime altamente condutor por meio de protonação, sob o qual o número de elétrons permanece inalterado [28]. Este processo está diretamente relacionado ao seu comportamento ácido-base. No estado não dopado, os pares de elétrons antiligantes do átomo de nitrogênio, associados à hibridização sp^3 , classificam a polianilina como base de Brønsted-Lewis, sendo então denominada de base

esmeraldina (EB) quando $\gamma=0,5$. Desse modo, quando a Pani (EB) encontra-se na presença de um ácido de Brønsted (espécie doadora de prótons), passa a ser encontrada na forma de um sal de esmeraldina (ES) possuindo condutividade de

várias ordens de grandeza maior do que encontrada na forma EB. O ácido comumente usado é o HCl, por possuir um alto grau de dissociação em meio aquoso, sendo portanto um ácido forte [4,23].

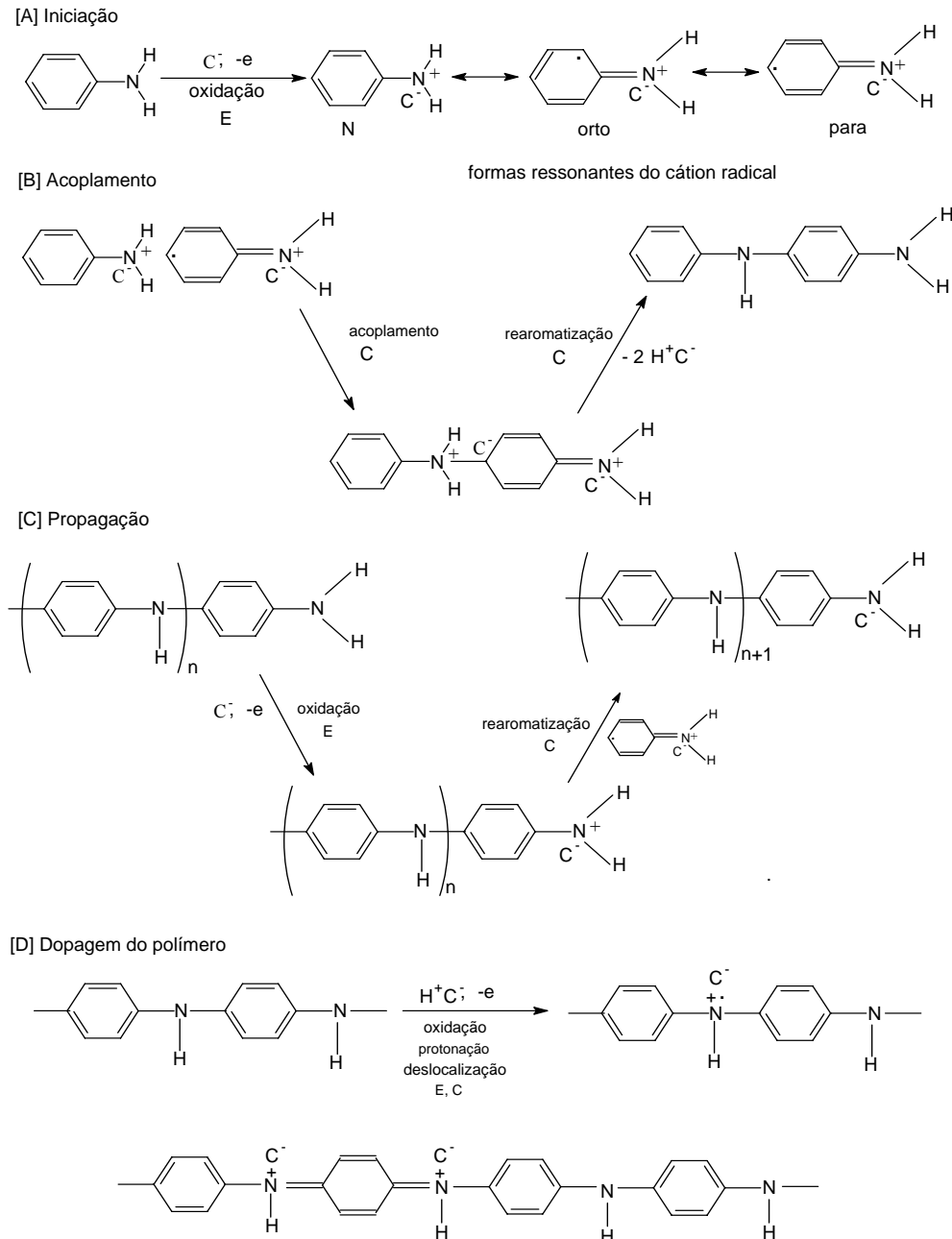


Figura 9. Etapas de polimerização eletroquímica e dopagem da polianilina [19]

A condutividade da polianilina depende de vários fatores como temperatura, grau de cristalinidade, massa molar, umidade, espécies e/ou contra-íons dopantes, nível de dopagem, configurações das cadeias poliméricas, grupos funcionais das espécies substituintes (nos derivados) etc. Em

geral, a condutividade aumenta com o aumento na temperatura, massa molar, umidade, nível de dopagem e grau de cristalinidade e de estiramento [4,19]. Um aumento no estiramento pode elevar a condutividade da polianilina a valores altos, por exemplo, $\sigma=6 \times 10^3$ S/cm para $\epsilon=600$ %. A

funcionalização da polianilina decresce geralmente a condutividade enquanto que a formação de copolímeros entre a anilina e anilina funcionalizada resulta em copolímeros com condutividade intermediária [23,24].

A polianilina no estado dopado é formada por cátions radicais de poli (semi-quinona) ou 1:1 benzeno-quinóide que originam uma banda de condução polarônica no meio da banda de energia proibida, essa banda polarônica é responsável pela alta condutividade da polianilina [2,4].

A dopagem da polianilina não é homogênea, geralmente quando o nível de dopagem é superior a 50 % alguns sítios amina são protonados e a níveis de dopagem menores alguns sítios iminas permanecem desprotonados. Quando proporções significativas dessas duas fases são formadas, a polianilina se comporta como um sistema condutor no qual ilhas metálicas são dispersas num meio não condutor. Dessa forma, a condutividade volumétrica é dependente da resistência interpartículas, que é o fator determinante no transporte de carga elétrica, pois os portadores de carga precisam vencer essa barreira de energia para conduzir. Em tal sistema, o movimento dos portadores de carga envolve o tunelamento

limitado por barreiras de energia (energy-limited tunneling) e saltos (hopping) a longas distâncias [19].

As polianilinas podem sofrer também a autodopagem quando na forma base esmeraldina que pode reagir com ácido sulfúrico concentrado, e um átomo de hidrogênio do anel benzênico é substituído pelo grupo $-SO_3H$, resultando na polianilina sulfonada dopada; por conseguinte, a condutividade aumenta significativamente [4]. Verifica-se também outros efeitos como potencial Donnan e a dopagem secundária que é resultante de uma mudança conformacional das cadeias poliméricas, passando da forma enovelada para estendida, devido à certos dopantes (ácido orgânicos funcionalizados) que além de dopar sem a presença de contra-íons, podem plastificar a polianilina conferindo maior mobilidade às cadeias poliméricas. Esse efeito favorece o processamento da polianilina por “fusão”, ou como é conhecida, processabilidade induzida pelo contra-íon [4,6]. A Figura 10 mostra o mecanismo de dopagem da polianilina na forma base esmeraldina (EB).

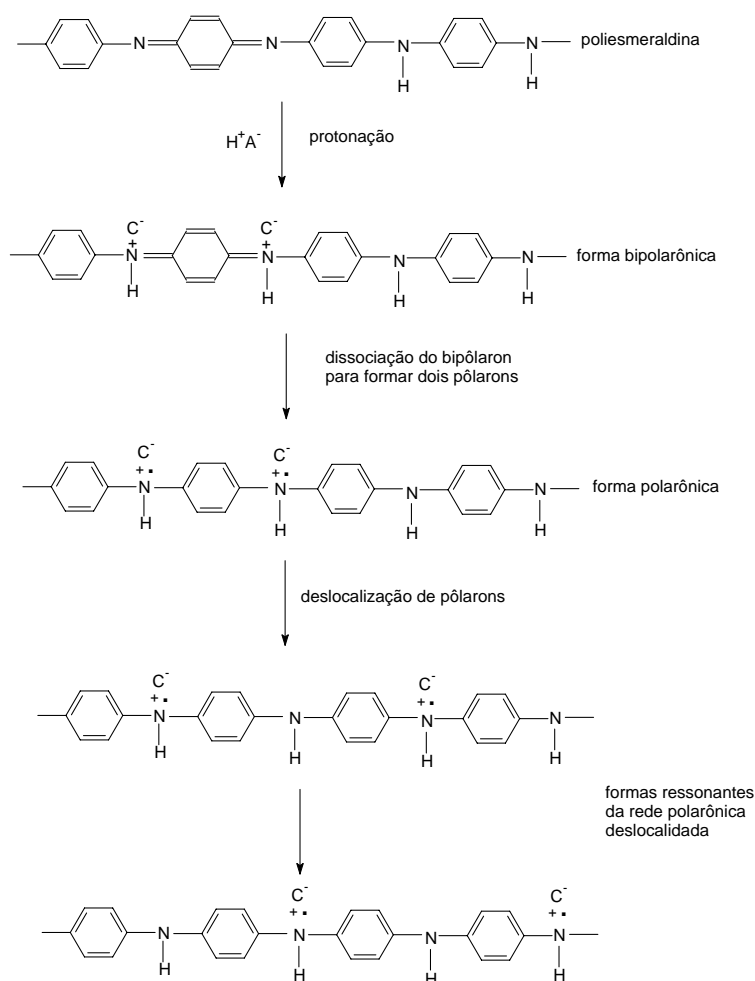


Figura 10. Mecanismo de dopagem da polianilina (EB) [19]

1.4.2. Polipirrol

O polipirrol (Ppy) foi sintetizado pela primeira vez em 1916 por A. Angeli e L. Alessandro, pela oxidação química do pirrol. Porém, o primeiro artigo que descreveu a síntese e as propriedades condutoras desse polímero foi publicado apenas em 1968. Essa síntese foi realizada pelo método eletroquímico usando eletrodos de platina e uma solução de pirrol em ácido sulfúrico 0,1 N. Melhorias associadas ao uso de solventes orgânicos e eletrólitos deferentes fizeram da polimerização eletroquímica o método mais comumente empregado para a obtenção do polipirrol [1,13,19,25]. A Figura 11 ilustra o mecanismo de polimerização eletroquímica do polipirrol.

A rota eletroquímica produz filmes de boa qualidade. O contra-íon tem uma influência considerável na condutividade,

solubilidade, morfologia e nas propriedades mecânicas do polipirrol. Por exemplo, quando o contra-íon oxalato é substituído por perclorato, a condutividade aumenta por um fator de 10. Os filmes de polipirrol disponíveis comercialmente possuem condutividade de 15S/cm e estabilidade, sob atmosfera ambiente, extremamente boa. Outros fatores que podem influenciar nas propriedades de filmes de polipirrol, em particular na morfologia, são tipo de substrato, número de ciclagem do eletrodo e mobilidade dos contra-íons [1,13,19]. Numa polimerização eletroquímica típica é realizada usando 0,01–1M do monômero e 0,1–2M de dopante/eletrólito (LiCl₄, EtNTos) em acetonitrila. Eletrodos de aço inoxidável ou platina são usados e a polimerização é realizada sob potencial constante, de aproximadamente 0,8V, ou sob varreduras de potencial [26].

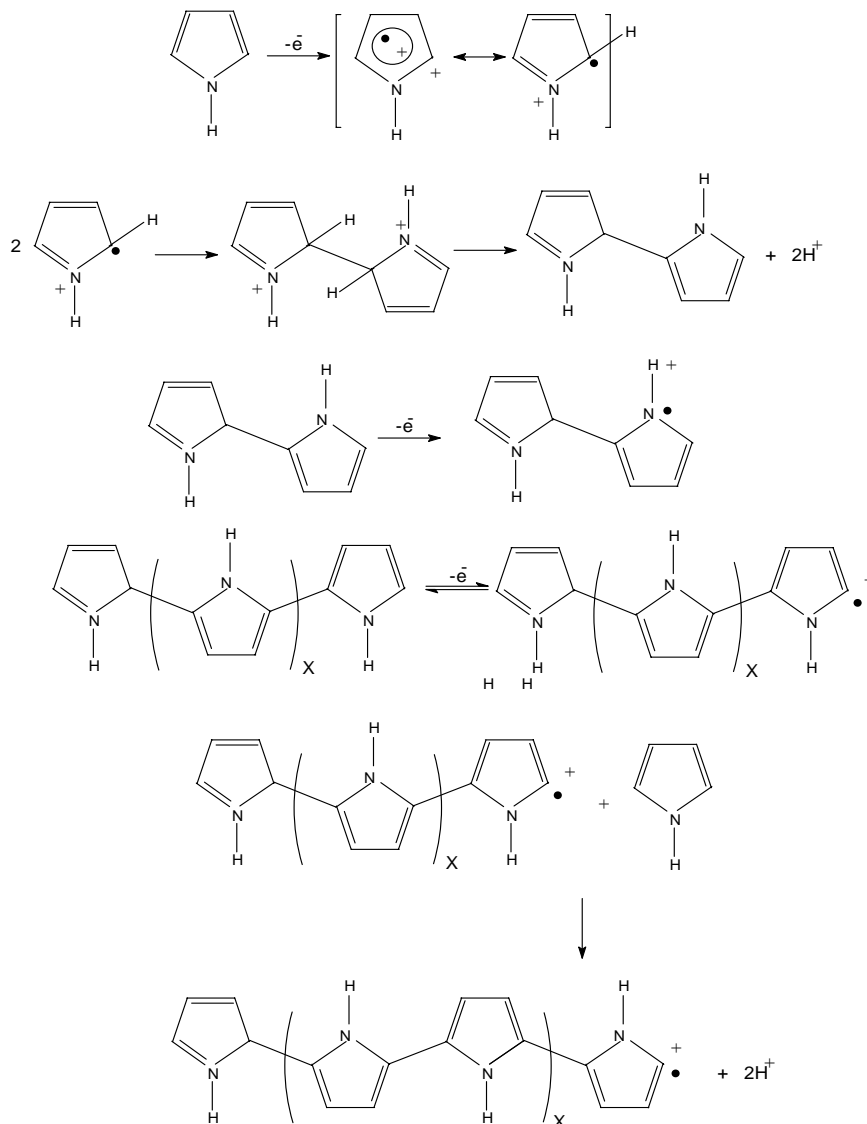


Figura 11. Mecanismo de polimerização eletroquímica do polipirrol [30]

O polipirrol também pode ser obtido por síntese química. Neste caso, o número de variáveis experimentais é, portanto, bastante reduzido, uma vez que neste processo não se faz necessário o uso de células eletroquímicas nem de eletrodo [24]. Numa síntese química típica, FeCl₃ anidro e pirrol, pré-purificado, para remover contaminantes cromóforos através de uma coluna de alumina, são usados numa razão molar de 2,33:1 (com FeCl₃ 2.5M) em hidróxido de metila (MeOH) como solvente e agitado a 0°C por aproximadamente 20min. O produto é lavado com MeOH e seco em vácuo por cerca de 12h. O polímero obtido tem condutividade entre 20 e 190S/cm [26].

A escolha do solvente é limitada, uma vez que este deve ser compatível com o monômero e o agente oxidante. No entanto, a polimerização química é de grande interesse para fins de processamento uma vez que é mais fácil de ser realizada em grandes escalas e resulta na formação de pós ou dispersões coloidais. Além disso, é possível usar a deposição química para recobrir materiais não condutores.

Machida et al. [27] e Wang et al. [28] investigaram o efeito de vários solventes na condutividade do polipirrol produzido por síntese química. Os autores concluíram que para os solventes MeOH, EtOH (et=etila), água, pentanol, octanol e etileno glicol, o polipirrol sintetizado exibiu condutividade superior a 90 S/cm, enquanto que para síntese na presença de tetrahydrofurano (THF), clorofórmio e acetonitrila, exibiu condutividade menor que 20S/cm e muito mais baixa ainda para a dimetilformamida (DMF).

Os filmes de polipirrol produzidos por síntese química geralmente apresentam uma estrutura fibrilar com baixa

rugosidade e flexibilidade e propriedades mecânicas boas [26].

A montagem (assembly) do polipirrol é um processo intrincado que determina a estrutura molecular e a morfologia (superestrutura) do polímero obtido. Isto, por sua vez, influencia as propriedades químicas, elétricas e mecânicas do material.

1.4.2.2. Condutividade do Polipirrol

A condutividade elétrica do polipirrol envolve o movimento de portadores de carga e/ou elétrons ao longo das cadeias (intramolecular) e saltos (hopping) entre as cadeias (intermolecular). É geralmente aceito que a resistência ao salto entre as cadeias é muito maior do que a resistência ao transporte intramolecular [19].

O mecanismo de condutividade do polipirrol pode ser explicado baseando-se na formação pôlarons e bipôlarons. Em baixos estados de oxidação, pôlarons e bipôlarons são formados, em altos estados de oxidação a remoção de um elétron do nível polarônico produz um bipolaron. O par de defeitos (bipolaron) estende-se por três a quatro unidades monoméricas e é a movimentação dos bipôlarons que dá origem a condutividade do polipirrol [2]. Adicionalmente, pôlarons e bipôlarons geram estados eletrônicos no meio da banda proibida de energia, portanto, facilitando a passagem de elétrons da banda de valência para a banda de condução [7,29]. A Figura 12 ilustra esquematicamente a formação de um pôlaron e um bipolaron (formas condutoras) a partir da remoção de um ou dois elétrons, respectivamente.

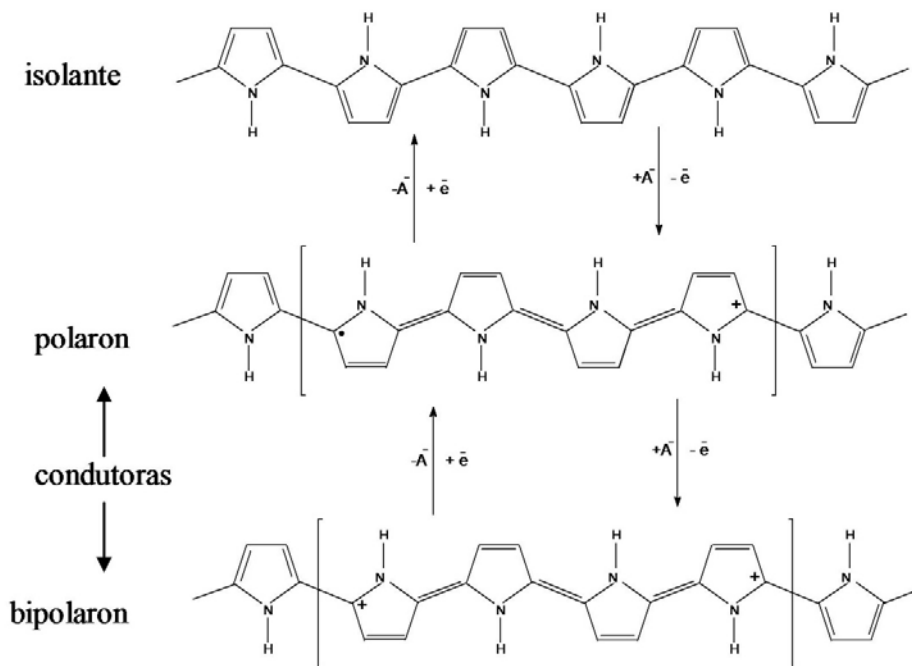


Figura 12. Alternância entre os estados condutor e isolante do polipirrol [29]

Schmeißer et al. [30] mostraram por meio de estudos espectroscópicos (UPS, NEXAFS) de filmes de polipirrol dopados com ftalocianina trissulfato de cobre [$Pc(SO_3)_3^-$] e tosilato (Tos) que os portadores de carga majoritários são pôlarons e bipôlarons, predominando os últimos.

Investigações têm sido feitas no sentido de desenvolver derivados do polipirrol com o objetivo de descobrir sistemas mais estáveis e mais reversíveis em meios aquosos para que possam ser utilizados na fabricação de capacitores e biossensores [10]. Atualmente já existem derivados solúveis do polipirrol contendo grupos laterais flexíveis. Os derivados mais comuns são n-metil; n fenil; n-metoxi-fenil, 3 metil; 3,4-dimetil, n-etil e n propil pirrol. Naturalmente, a condutividade desses derivados é sempre menor do que do polipirrol puro [13,26].

O polipirrol e derivados, juntamente com as polianilinas, representam os polímeros condutores mais comumente investigados e em aplicações comerciais como baterias de lítio (Li/Ppy), coberturas antiestáticas para embalagens, sensores poliméricos, dispositivos fotoeletroquímicos para células solares, capacitores eletrolíticos, dispositivos eletrônicos como janelas inteligentes, LED's etc.[2,31].

1.4.3. Politiofeno

O politiofeno (PTh) é um material de interesse considerável dentre os vários polímeros condutores. Do ponto de vista teórico, o politiofeno tem sido frequentemente considerado como modelo para entender os mecanismos de transporte de cargas nos polímeros condutores com estado fundamental não degenerado, enquanto que por outro lado, sua alta estabilidade nos estados dopado e não dopado junto com sua versatilidade estrutural tem promovido seu uso em

muitas aplicações em condutores, eletrodos, semicondutores orgânicos, sensores poliméricos etc. [32].

A primeira síntese do politiofeno foi descrita em 1883 quando a purificação do tiofeno com ácido sulfúrico produziu um material escuro e solúvel. No entanto, só a partir dos primeiros anos da década de 1980, portanto um século depois da primeira síntese, que o politiofeno foi obtido de uma maneira controlada através da síntese de Grignard por acoplamento 2,5- dibromotiofeno. Desde então um vasto número de artigos tem sido publicado [13].

As propriedades elétricas do politiofeno variam numa ampla faixa de valores de condutividade, de cerca de 10^{-10} S/cm (forma isolante) até a forma condutora "metálica" superior a 100S/cm.

O politiofeno, como muitos outros compostos poliaromáticos lineares, é insolúvel em solventes orgânicos devido à sua cadeia rígida. A falta de solubilidade assim como a processabilidade e os problemas relacionados à caracterização do politiofeno têm sido suplantados pela introdução de grupos laterais flexíveis nas posições 3 e 4 do anel aromático [13].

1.4.3.2. Síntese do politiofeno

O politiofeno pode ser obtido tanto por síntese química quanto por síntese eletroquímica.

A síntese eletroquímica do politiofeno foi realizada pela primeira vez por A. Diaz em 1981[13]. Apesar do mecanismo não ser totalmente compreendido, é geralmente proposto que a polimerização ocorre via acoplamento de dois cátions radicais formados por oxidação do monômero, conforme mostrado na Figura 13 abaixo [13,19,32].

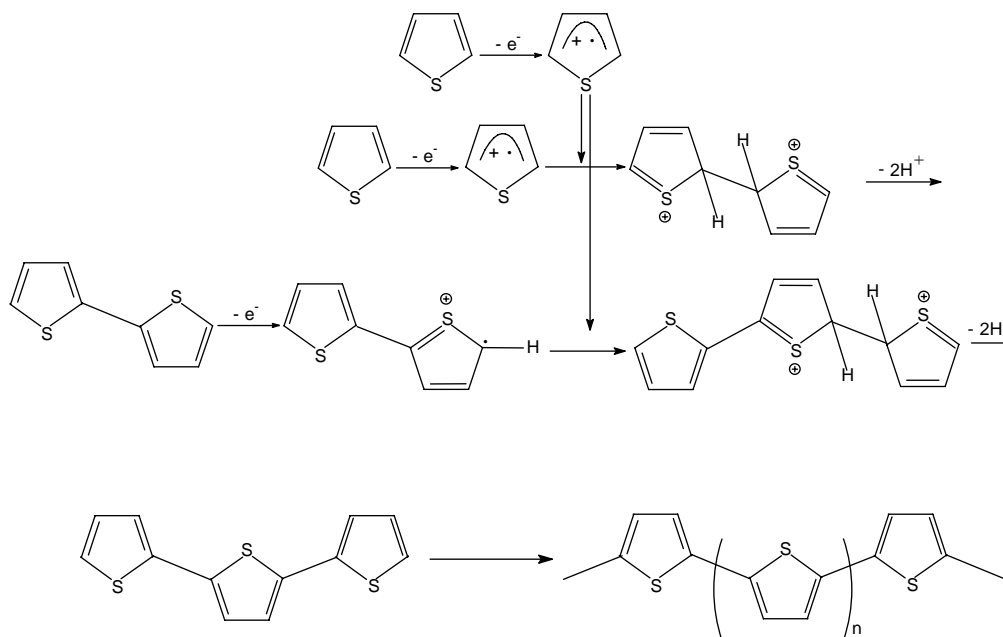


Figura 13. Polimerização eletroquímica do tiofeno [13]

Na síntese eletroquímica o polímero é depositado no eletrodo na forma oxidada condutora. Este método tem como principal vantagem a obtenção de filmes estáveis, homogêneos e de condutividade elevada [13].

Os dopantes comumente usados incluem lítio, tetra-alquil tetrafluorborato de amônio, hexafluorofosfato e os meios usados como solventes incluem acetonitrila, THF e CH₂Cl₂. Os eletrodos são geralmente de platina, ouro ou ITO/vidro [26].

O politiofeno, como ocorre com o polipirrol, também pode ser sintetizado quimicamente usando um oxidante químico. O método mais comum de síntese química do politiofeno é a polimerização usando um derivado Grignard do tiofeno, via acoplamento desse derivado com o catalisador a base de níquel, conforme ilustrado na Figura 14.

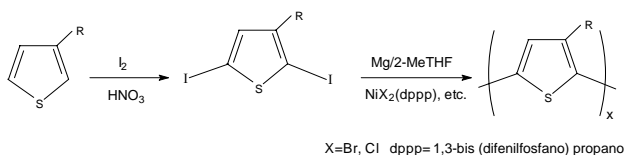


Figura 14. Síntese química do politiofeno. Nesta figura A⁻ é o contra-íon dopante incorporado ao polímero durante o crescimento para balancear a carga na cadeia polimérica.

Outros métodos empregados incluem a oxidação relativamente direta e simples com FeCl₃ ou MoCl₅ (dopante/oxidante) em clorofórmio com precipitação em metanol (MeOH) e oxidação com perclorato de cobre (II) em acetonitrila [13,19,26,32].

Os métodos de síntese química e eletroquímica podem ser usados igualmente para síntese de derivados do politiofeno. Esses derivados são solúveis numa vasta gama de solventes orgânicos além de exibirem processabilidade boa eles podem ser usados conjuntamente com outros polímeros formando blendas e compósitos com polímeros convencionais como PMMA, PVC, OS etc. Pelo controle das condições de síntese também pode-se sintetizar derivados nas configurações cabeça-cabeça, cabeça-calda ou aleatória, ou seja, diferentes regioisômeros podem ser sintetizados [13,32].

Derivados como o poli(3-alquiltiofeno) são os mais comuns. O poli(3-butiltiofeno) apresenta condutividade entre 1-5 S/cm; poli(3-deciltiofeno) de até 70S/cm e filmes de poli(3-hexiltiofeno) a partir de solução têm condutibilidade na faixa de 27S/cm e é aumentada para aproximadamente 200S/cm para uma razão de estiramento de 500% [32]. Valores de condutividade de 1957S/cm e até de 7500S/cm têm sido apresentados para o poli(3- metiltiofeno) [19,32].

1.4.3.3. Condutividade do Politiofeno

No politiofeno, como nos polímeros condutores poliaromáticos, as estruturas mesoméricas limitantes, isto é, aromática e quinóide, não são energeticamente equivalentes, sendo a forma quinóide de mais alta energia. Nesse tipo de polímeros, a remoção de um elétron π do sistema conjugado

provoca uma distorção local da cadeia e a aparência de dois estados de energia na banda de energia proibida, correspondendo à formação de um bipôlaron com spin igual a ½. Cálculos teóricos e estudos de absorção *in situ* de politiofeno em vários níveis de dopagem mostram que as espécies portadoras de carga predominante no politiofeno são bipôlarons [32].

As aplicações do politiofeno e derivados são bastante variadas. As mais comuns são em blindagem eletrostática, dissipação de cargas elétricas, células fotovoltaicas, dispositivos fotorregregáveis, baterias recarregáveis, eletrodos modificados e em sensores químicos [32]. Outras aplicações interessantes estão surgindo à maneira que novas tecnologias são desenvolvidas no sentido de controlar a fabricação dispositivos em escala nanométrica na fabricação de dispositivos em eletrônica molecular.

1.5. Nanofibras de Polímeros Condutores

Estudos têm demonstrado o potencial materiais nanoestruturados como elemento ativo em sensores e diversas outras aplicações [6,33-39]. Um material nanoestruturado é aquele que apresenta pelo menos uma de suas dimensões menor que 100 nm (0,1 μm) [6,40,41]. O uso de nanofibras de polímeros condutores pode ser bastante promissor na fabricação de sensores, pois, uma vez que estas fibras apresentam uma área superficial elevada, pode haver um aumento significativo na área de interação dos sensores com o analito, podendo aumentar sua sensibilidade na detecção de pequenas variações desse analito.

Existem vários outros métodos descritos na literatura para obtenção de nanofibras de polímeros condutores. Esses métodos consistem basicamente nas polimerizações química e/ou eletroquímica em substratos que são capazes de direcionar o crescimento das fibras com diâmetros em escala nanométrica. Os substratos usados variam desde zeólitas, policarbonato com trilhas superficiais (*track etched*), alumina anodizada até surfactantes, micelas, cristais líquidos, polieletrólitos, sementeação (*seeding*) de nanofibras durante a síntese, o uso dos mais diversificados tipos de dopantes capazes de promover a formação de nanofibras [38,42-50] e polimerização interfacial [38,42-56].

O uso de nanofibras de polianilina em sensores tem demonstrado sua potencialidade na detecção de vários analitos, geralmente, exibindo maior sensibilidade do que sensores usando filmes de polímeros condutores obtidos por síntese convencional, i.e., sem a estrutura nanofibrilar [38,57,58], embora também existam controvérsias quanto a essa melhoria na resposta [59]. O que se pode concluir é que essa melhoria é dependente do tipo de analito usado apesar de estes estudos ainda serem bastante preliminares necessitando, portanto, de uma melhor elucidiação da relação entre estrutura e propriedades sensoativas, tanto dos filmes convencionais quanto dos filmes usando nanofibras. Pode haver casos em que filmes convencionais sejam vantajosos na detecção de certos analitos em relação aos filmes nanoestruturados.

Mais recentemente, o uso da eletrofição, uma técnica conhecida desde a década de 1930 na indústria têxtil [37], vem ganhando grandes proporções na obtenção de nanofibras de polímeros, inclusive dos polímeros condutores [60-65]. Essa técnica tem sido bastante usada na obtenção de fibras com diâmetros que variam de alguns micrômetros a dezenas de nanômetros, tipicamente entre 90 e 100 nm [38]. Nanofibras, além de apresentarem elevada área superficial, têm se mostrado muito úteis na fabricação de sensores e biossensores [66-80].

2. Considerações Finais

Os polímeros condutores são uma classe de materiais com propriedades especiais que podem ser exploradas nas mais diversas aplicações. À medida que novas tecnologias vão sendo desenvolvidas, as propriedades que limitam o uso dos polímeros condutores são superadas e novas aplicações surgem a cada dia. Por exemplo, técnicas como a eletrofição têm expandido significativamente o número de aplicações desses materiais. Nas próximas revisões serão cobertos tópicos como o uso de polímeros condutores em sensores e biossensores.

Referências

- [1] Callister Jr., W. D.; *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 4a ed., Wiley: New York, 1996.
- [2] Techtrends; *Conductive Polymers*; Paris, 1988.
- [3] Mattoso, L. H. C.; Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 1993.
- [4] Mattoso, L. H. C.; *Quim. Nova* 1996, 19, 388.
- [5] Ku, C. C.; Liepins, R.; *Electrical Properties of Polymers: Chemical Principles*, Munich, 1987.
- [6] MacDiarmid, A. G.; "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001.
- [7] Ito, T.; Shirakawa, H.; Ikeda, S.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* Edition 1974, 12, 11.
- [8] Nordén, B.; Krutmeijer, E. The Nobel Prize in Chemistry, 2000: *Conductive Polymers*, Kungl. Vetenskapsakademien, 2000.
- [9] Heeger, A. J.; Smith, P. *Solution Processing of Conducting Polymers: Opportunities for Science and Technology*, in: Brédas, J. L.; Silbey, R.; *Conjugated Polymers: The Novel Science and Technology of Highly Conducting and Non-linear Optically Active Materials*. Dordrecht (The Netherlands): Kluwer Academic Publishers, 1991.
- [10] Mattoso, L. H. C.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 1996, 6.
- [11] Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A.J.; *J. C. S. Chem. Com.* 1977, 578.
- [12] Stenger-Smith, J. D.; *Prog. Polym. Sci.*, 1990, 23, 57.
- [13] Feast, W. J.; Tsibouklis, J.; Pouwer, K. L.; Groenendaal, L.; Meijer, E. W.; *Polymer* 1996, 37, 5017.
- [14] Alonso, M.; Finn, E.; *Fundamental University Physics: Quantum and Statistics Physics*, Addison-Wesley: New York, 1968.
- [15] MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; *Synth. Met.* 1995, 69, 85.
- [16] MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; *Synth. Met.* 1995, 69, 179.
- [17] Anand, J.; Palaniappan, S.; Sathyanarayana, D. N.; *Progr. Polym. Sci.* 1988, 23, 993.
- [18] Stejkal, J.; Gilbert, R. G.; *Pure Appl. Chem.* 2002, 74, 857
- [19] Wallace, G. G.; Spinks, G. M.; Teasdale, P. R.; *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems*. Lancaster: Techno print Publishing, 1997.
- [20] Mattoso, L. H. C.; Malmonge, L. F.; Mantovani, G. L.; MacDiarmid, A. G.; *Current Trends in Polymer Science* 1988, 3, 99.
- [21] Rocha, I.S.; Mattoso, L. H. C.; Malmonge, L. F.; Gregório-Filho, R.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 37, 1219.
- [22] Paterno, L. G.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 1999.
- [23] Mattoso, L. H. C.; MacDiarmid, A. G.; *Polyanilines, Oxidation States*. In: Salamone, J. C.; *Polymeric Materials Encyclopedia*. 1996.
- [24] Angelopoulos, M.; Dipietro, R.; Zheng, W. G.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; *Synth. Met.* 1997, 84, 35.
- [25] Bigan, G.; *Materials Science Forum* 1987, 21, 21.
- [26] Chandrasekhar, P.; *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: A Practical Approach*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1999.
- [27] Machida, S., S. Miyata and A. Techagumpuch, 1989. *Chemical synthesis of highly electrically conductive polymer*. *Synthetic Metals*, 31 (3): 311-318.
- [28] Wang, P-C., Huang, Z., MacDiarmid, A. G. *Synthetic Metals*, 101, 1-3, 1999, 852-853
- [29] Kilmartin, P. A.; Wright, G. A.; *Electrochim. Acta* 2001, 46, 2787.
- [30] Shmeisser, D.; Bartl, A.; Dunsch, L.; Naarmann, H. Göpel, W.; *Synthetic Metetals* 1998, 93, 43.
- [31] MacDiarmid, A. G.; *Synth. Met.* 1997, 84, 27.
- [32] Roncali, J.; *Chem. Rev.* 1992, 92, 711.
- [33] Paterno, L. G.; Mattoso, L. H. C.; *Quím. Nova* 2001, 24, 2 28.
- [34] Li, D.; Jiang, Y.; Wu, Z.; Chen, X.; Li, Y.; *Sens. Actuators, B* 2000, 66, 125.
- [35] Li, D.; Jiang, Y.; Wu, Z.; Chen, X.; Li, Y.; *Thin Solid films* 2000, 360, 24.
- [36] Selampinar, F.; Toppare, L.; Akbulut, U.; Yalçin, T.; Süzer, S. A.; *Synth. Met.* 1995, 68, 109.
- [37] Norris, I. D.; Shaker, M. M.; Ko, F. K.; MacDiarmid, A. G.; *Synth. Met.* 2000, 114, 109.
- [38] Huang, J.; Viriji, S.; Weiller, B. H.; Kaner, R. B.; *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 125, 314.
- [39] Bykov, V. A. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 11, n. 9, p. 923-932, 1996.
- [40] Bhushan, B. *Springer Handbook of Nanotechnology*. Springer-Verlag: Berlin, 2004.

- [41] Medeiros, E. S.; Paterno, L. G.; Mattoso, L. H. C. Nanotecnologia, in: Durán, N. C.; Mattoso, L. H. C.; Morais, P. C. (Eds.). Nanotecnologia: introdução preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicações. cap.1. Artliber: São Carlos, 2006.
- [42] Sarno, D. M.; Manohar, S. K.; Macdiarmid, A.G. Synthetic Metals, v.148, p.237–243, 2005.
- [43] Liu, J.; Wan, M. Journal of Materials Chemistry, v.11, p. 404-407, 2001.
- [44] Hopkins, A. R.; Sawall, D. D.; Villahermosa, R. M.; Lipeles, R. A. Thin Solid Films, v. 469–470, p. 304–308, 2004.
- [45] King, R. C. Y.; Roussel, F. Synthetic Metals, v.153, p. 337–340, 2005.
- [46] Li, G.; Zhang, Z. Macromolecules, V. 37, P. 2683-2685, 2004.
- [47] Huang, J.; Kaner, R. B. Journal of the American Chemical Society, v.126, p.851-855, 2004.
- [48] Zhang, Z.; Wei, Wan, Z. M. Macromolecules, v. 35, p. 5937-5942, 2002.
- [49] Langer, J. J.; Framski, G.; Golczak, S. Synthetic Metals, v. 121, p. 1319 1320, 2001.
- [50] Nicolas-Debarnot, D.; Poncin-Epaillard, F. Analytica Chimica Acta, n. 475, p. 1–15, 2003.
- [51] Manohar, S. Research updates. Department of Chemistry – University of Texas at Dallas, March 21, 2003.
- [52] He, Y. Materials Science and Engineering, v. B 122, p. 76–79, 2005.
- [53] Zhang, X. Chan-Yu-King, R.; Jose, A.; Manohar, S. K. Synthetic Metals, v.145, p. 23–29, 2004.
- [54] Huang, J.; Kaner, R. B. Angewandte Chemie International Edition, n. 43, p. 5817, 2004.
- [55] Chiou, N. R.; Epstein, A. J. Advanced Materials, v. 17, n.13, p. 1679, 2005.
- [56] Li, G.C. et al. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, v. 43, n.17, p. 4012-4015, 2005.
- [57] Huang, J.; Virji, S.; Weiller, B. H.; Kaner, R. B. European Journal of Chemistry, v.10A, p.1314-1319, 2004.
- [58] Virji, S.; Huang, J.; Kaner, R. B.; Weiller, B. H. Nano Letters, v. 4, p. 491-496, 2004.
- [59] Li, G.; Martinez, C.; Janata, J.; Smith, J. A. ; Josowicz, M. ; Semancik, S. Electrochemical and Solid-State Letters, v. 7 (10), H44-47, 2004.
- [60] Li, D.; Jiang, Y.; Wu, Z.; Chen, X.; Li, Y. Thin Solid films, v.360, p.24 27, 2000.
- [61] Selampinar, F. et al. Synthetic Metals, v. 68, p.109 116, 1995.
- [62] Macdiarmid, A. G. Angewandte Chemie International Edition. v. 40, p. 2581 – 2590, 2001.
- [63] Huang, J.; Virji, S.; Weiller, B. H.; Kaner, R. B. Journal of the American Chemical Society, v. 125, n. 2, p. 314-315, 2002.
- [64] Norris, I. D.; Shaker, M. M.; Ko, F. K.; Macdiarmid, A. G. Synthetic Metals, v. 114, p. 109-114, 2000.
- [65] Andreatta, A.; Cao, Y.; Chiang, J. C.; Heeger, A. J. Synthetic Metals, v. 26, p. 383 389, 1988.
- [66] Kaner, R. B., Huang, J. Polyaniline Nanofibers: Syntheses, Properties, and Applications, Chapter 7. in Theory, Synthesis, Properties, and Characterization Edited by Tejre A . Skotheim and John R . Reynolds CRC Press 2006.
- [67] Li, D., Huang, J., Kaner, R. B., Polyaniline Nanofibers: A Unique Polymer Nanostructure for Versatile Applications, Acc. Chem. Res., 2009, 42 (1), 135–145.
- [68] Picciani, P. H. S., Medeiros, E. S., Orts W. J., Mattoso, L. H. C., Advances in Electroactive Electrospun Nanofibers, Chapter 5, in: Nanofibers - Production, Properties and Functional Applications, Edited by Tong Lin, InTech, 2011.
- [69] Di Natale, C.; Macagnano, A.; Martinelli, E.; Paolesse, R.; Proietti, E.; D’amico, A.; Sens. Actuators, B 2001, 26.
- [70] Talaie, A.; Romagnoli, J. A.; Synth. Met. 1996, 82, 27 33.
- [71] Vlasov, Y.; Legin, A.; Rudnitskaya, A.; Anal. Bioanal. Chem. 2002, 373, 136.
- [72] Riul Jr., A.; Santos Jr., D. S.; Wohnrath, K.; Di Tommazo, R.; Carvalho, A. C. P. L. F.; Fonseca, F. J.; Oliveira Jr., O. N.; Taylor, D. M.; Mattoso, L. H.C.; Langmuir 2002, 18, 239.
- [73] Legin, A.; Rudnitskaya, A.; Vlasov, Y.; Di Natale, C.; Davide, F.; D’amico, A.; Sens. Actuators, B 1997, 44, 291.
- [74] Wide, P.; Winquist, F.; Bergsten, P.; Petriu, E. M.; IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 47, 1072.
- [75] Winquist, F.; Holmin, S.; Kratz-Rülcker, C.; Wide, P.; Lundström, I.; Anal. Chim. Acta 2000, 406, 147.
- [76] Choi, H. S.; Sawamura, M.; Kondo, Y.; J. Food Sci. 2002, 67, 1713.
- [77] Hagenmaier; Shaw, P. E.; J. Food Sci. 2002, 67, 1742.
- [78] Farnworth, E. R.; Lagacé, M.; Couture, R.; Yaylayan, V.; Stewart, B.; Food Research International 2001, 34, 25.
- [79] Medeiros, E. S. ; Gregório, R. ; Martinez, R. A. ; Mattoso, Luiz H. C. . Sensor Letters, v. 7, p. 24-30, 2009.
- [80] Kyriakidis, N. B.; Food Hydrocolloids 1999, 19, 497.