

Jorge Fernandes Filho

**POLÍMEROS SEMICONDUTORES – UMA BREVE
INTRODUÇÃO AO ASSUNTO**

Sorocaba

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA, FÍSICA E MATEMÁTICA
LICENCIATURA EM QUÍMICA

Jorge Fernandes Filho

**POLÍMEROS SEMICONDUTORES – UMA BREVE
INTRODUÇÃO AO ASSUNTO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de
Licenciatura em Química para
obtenção do título de Licenciado em
Química.

Orientação: Prof. Dr. Rafael
Henriques Longaresi.

Sorocaba

2020

Folha de aprovação

JORGE FERNANDES FILHO

"POLÍMEROS CONDUTORES - UMA BREVE INTRODUÇÃO AO ASSUNTO,"

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos – Campus Sorocaba

Sorocaba, 01 de julho de 2020.

Orientador



Prof. Dr. Rafael Henrique Longaresi

Membro 1



Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes

Membro 2



Prof. Dr. Bruno Bassi Millan Torres

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família e amigos

RESUMO

O desenvolvimento da ciência está atrelado a como o ser humano observa a natureza e dela retira os insumos para a construção de ferramentas que facilitem a sua jornada ao longo da vida. A percepção das propriedades semicondutoras em polímeros são uma das descobertas que lançaram a civilização a alcançar um patamar elevado no que tange a capacidade de adaptar os materiais para seu objetivo. Unir leveza, flexibilidade, transparência e facilidade de processamento em um único material polimérico, foi um passo importante para a substituição dos metais como matéria prima para a construção de inúmeros dispositivos. Na década de 70, foi descoberta as características de condução de carga elétrica em polímeros predominantemente tidos como isolantes. A partir de então, foram desenvolvidos uma gama de sensores, telas orgânicas, células solares, eletrocromicos, etc. O presente trabalho faz uma introdução dos principais polímeros condutores utilizados na construção de dispositivos eletrônicos, permeando o seu histórico desde a síntese acidental do poliacetileno, seus mecanismos de síntese e de condução, bem como pesquisas que vem modificando a forma como o homem interage com o mundo por meio da busca de eficiência energética aliada a preservação do meio ambiente.

Palavras chave: Semicondutores; Polímeros Conjugados; Eletrônica Orgânica

ABSTRACT

The science development is linked in to how the human being observes the nature and removes the inputs for the construction of tools that facilitates their lifelong journey. Perception of semiconductor properties in polymers is one of the discoveries that set civilization to a high level in terms of the ability to adapt materials to their intended purpose. Bringing lightness, flexibility, transparency, ease of processing into a single polymer material was an important step in replacing metals as raw material for the construction of numerous devices. However, in the 1970s, with the discovery of electrical charge conduction characteristics in predominantly insulating polymers. From then on, a range of sensors, organic screens, solar cells, electrochromic devices, etc. were developed. The present work summarizes the main conductive polymers used in the construction of such devices, permeating its history when Shirakawa accidentally synthesized the first polymer, its synthesis and conduction mechanisms, as well as research that has been modifying the way man interacts. with the world through the pursuit of energy efficiency combined with the preservation of the environment

Keywords: Semiconductors; Conjugated Polymers; Organic Eletronic

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais Polímeros Semicondutores	16
Figura 2: Número de publicações em língua inglesa com o termo semiconductor.....	17
Figura 3: a) Alternância das duplas ligações do poliacetileno e b) sua forma trans e c) cis	18
Figura 4: a) Estrutura repetitiva da polianilina e b) formas encontradas e características	20
Figura 5: Evolução do número de trabalhos de Polianilina em língua inglesa ao longo dos últimos anos	21
Figura 6: Transferência de carga dentro da molécula de polianilina.....	22
Figura 7: Polipirrol.....	24
Figura 8 Mecanismo de condução do polipirrol.....	25
Figura 9: Politiofeno	26
Figura 10: Síntese do Politiofeno.....	27
Figura 11: Mecanismo de condução dos politiofenos.....	28
Figura 12: Publicações de trabalhos com PEDOT nos últimos anos	29
Figura 13- a) PPV e b) síntese do precursor solúvel	30
Figura 14: Valores de condutividade de alguns materiais.....	31
Figura 15: Bandas e o band gap.....	33
Figura 16: Polímeros semicondutores, condutividade e energia do gap	34
Figura 17: Banda de energia dos polarons e bipolarons.....	36

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria Plástica
π	letra grega pi
σ	letra grega sigma
PANI	Polianilina
PPI	Polipirrol
PVC	Poli(cloreto de vinila)
PVA	Poli(acetato de vinila)
PT	Politiofeno
PU	Polifurano
PEDOT	Poli(3,4 etilenodioxítiofeno)
PSS	Poliestirenosulfonato
OLED	Diodo Orgânico Emissor de Luz
ORFID	<i>Organic Radio Frequency IDentification</i>

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	11
2- OBJETIVO.....	12
3- POLÍMEROS SEMICONDUTORES.....	13
3.1- Introdução.....	13
3.2- Histórico dos polímeros condutores	15
3.3- Principais polímeros condutores	16
3.3.1- Poliacetileno	17
3.3.2- Polianilina	19
3.3.3- Polipirrol.....	22
3.3.4- Polítiofeno.....	25
3.3.5- Poli(p-fenileno vinileno).....	29
3.4- Mecanismo de condução elétrica.....	30
4- PESQUISAS RECENTES E APLICAÇÃO DOS POLÍMEROS SEMICONDUTORES	37
4.1 Detectores:	37
4.2 Conversão de energia:.....	38
4.3 Dispositivos Eletro-Fotocromico	39
4.4 Display:.....	39
4.5 Baterias:.....	40
4.6 Biosensores	40
4.7 ORFID (Organic Radio Frequency IDentification).....	41
4.8 Outras aplicações	41
5- CONCLUSÃO.....	43
6- BIBLIOGRAFIA.....	44

1- INTRODUÇÃO

A escassez de matéria prima e a convergência entre a evolução tecnológica e os avanços das pesquisas científicas, permitiu ao homem criar materiais sintéticos que atendessem as suas necessidades antes satisfeitas pelos materiais naturais presentes na natureza (PATENTE, 2006). Silveira (2005) em seu trabalho sobre ciência e tecnologia: transformando a relação do ser humano com o mundo, coloca que a tecnologia tem se apresentado como principal fator de progresso e desenvolvimento, bem como a ciência sendo o meio para a agregação de valores aos mais diversos produtos.

O desenvolvimento de novas tecnologias não necessariamente advém da descoberta de um novo material, mas da associação de diferentes materiais cuja determinada propriedade seja melhor do que as contrapartes sozinhas. A busca por tais associações é parte do objetivo das universidades e os centros de pesquisa em todo o mundo e é objeto de estudo da ciência e engenharia de materiais.

Durante a década de 60, muito se pesquisava sobre a inserção de partículas condutora elétrica em polímeros, que são predominantemente isolantes. A ideia era se valer das suas propriedades intrínsecas, tais como baixa densidade, facilidade de processamento e baixo custo aliado as características de condução de corrente elétrica. Negro de fumo e fibras metálicas são exemplos das partículas que foram inseridos em matrizes poliméricas a fim de conferir essa condução eletrônica (SANTANA, 2012).

Na década de 70, um pesquisador chamado Hideki Shirakawa e seus alunos trabalhavam com esterificação do poliacetileno. Por um cálculo errado na quantidade de um catalisador, o polímero obtido não apresentava as propriedades que se desejava obter. Mas ao invés disso, apresentava uma condução eletrônica superior ao que era encontrado nos materiais desenvolvidos até então (MEDEIROS, 2012).

A partir do trabalho de Shirakawa, muito se desenvolveu sobre a aplicabilidade dessas características. Polímeros com propriedade de condução eletrônica foram desenvolvidos e muitos produtos utilizados no mundo contemporâneo se valem dessas propriedades. Janelas eletrocromáticas que mudam o teor de absorção de luz deixando o vidro translúcido ou opaco; sensores de detecção de radiação gama (BAZANI, 2008), desenvolvimento de células solares com o objetivo de desenvolver fontes de energias renováveis (GUNES, 2007) e no desenvolvimento de transistores orgânicos de efeito de campo (ISHIKAWA, 2019), e etc. Outros trabalhos são apresentados no Capítulo PESQUISAS RECENTES E APLICAÇÃO DOS POLÍMEROS SEMICONDUTORES.

Este trabalho busca trazer as recentes pesquisas acerca dos principais polímeros semicondutores, seus históricos e, os conceitos básicos sobre a teoria de transporte de carga elétrica nesses materiais.

2- OBJETIVO

O presente trabalho tem por objetivo fazer uma breve introdução ao estudo dos polímeros semicondutores para o estudante que inicia os estudos sobre este tema, baseando-se na bibliografia de referência e um levantamento das mais recentes pesquisas acerca dos polímeros semicondutores. O trabalho se baseia no panorama geral do tema, abordando o histórico de sua descoberta, conceitos básicos das propriedades ópticas e eletrônicas nesses materiais e suas contribuições para o desenvolvimento científico.

3- POLÍMEROS SEMICONDUTORES

3.1- Introdução

A indústria de transformação de plásticos é a quarta que mais emprega no Brasil atualmente. Os dados de 2019 fornecidos pela Associação Brasileira da Indústria de Plásticos (ABIPLAST) indicam que houve um aumento em relação ao ano anterior (2018) de cerca de 0,80% do faturamento que já era de 75,3 bilhões de reais, e com mais de 118 mil vagas de trabalho. O site especializado em plásticos, Mundo dos Plásticos (2019), aponta que o crescimento registrado em 2018, foi levemente superior ao registrado em 2017, e que em 2019 a previsão é que atinja 80 bilhões de reais.

Apesar de ser um material comum no dia a dia e por serem usados como materiais naturais desde a antiguidade, já que egípcios e romanos faziam uso de resinas, graxa e látex (VISSOTO, 2015), somente a partir do século XIX os compostos poliméricos começaram a ser sintetizados em laboratório. UTRACKI (1995), coloca em seu trabalho sobre a História Comercial dos Polímeros e suas Blendas que o primeiro polímero sintético, a nitrocelulose, foi preparada por Braconnot em 1833; a primeira blenda entre dois polímeros patenteada data de 1846 por Alexander Parkes; a primeira resina comercializada foi no ano de 1868 e; que a primeira patente sobre mistura de dois polímeros sintéticos ocorreu em 1928 com a junção do policloreto de vinila (PVC) com poliacetado de vinila (PVA).

Mano (2004), em seu livro de Introdução aos Polímeros, define polímero como sendo macromoléculas que possuem um número de átomos encadeados em uma quantidade superior de uma centena até um valor ilimitado de átomos. São formados por reações de polimerização onde partes menores, chamadas de monômeros, dão origem aos polímeros. O termo polímero vem da junção dos termos, na língua grega, poli (muitos) e meros (partes), cunhado pelo químico alemão J. Berzelius em 1832 (HAGE, 1998).

Suas características de isolante elétrico foram amplamente utilizadas para revestimento de cabos condutores de eletricidade, bem como em ferramentas e dispositivos de segurança contra descargas elétricas.

Por apresentar propriedades antes não encontrada nos metais e em suas ligas, tais como, versatilidade de ser empregados em diversos setores (automobilístico, construção civil, eletrônica), serem mais leves que os metais, flexibilidade, baixo custo, transparência, resistência elétrica, biocompatibilidade e resistência ao impacto, os polímeros mostraram-se substituto dos metais em diversas aplicações (PATENTE, 2006). Devido a essas características, diversos pesquisadores começaram a trabalhar

em projetos que objetivavam inserir a capacidade de condução elétrica nesses materiais e utilizarem as suas outras propriedades na construção de novos materiais. E dessas pesquisas surgiram os polímeros condutores (MATTOSO, 1995).

Os polímeros condutores, resumidamente, são polímeros com moléculas conjugadas que possuem a capacidade de conduzir corrente elétrica, seja pela adição de um portador de carga, seja pela sua retirada. Com a abertura dessa nova característica, os polímeros condutores, chamados de metais sintéticos, passaram a ser encontrados em diversas aplicações conforme apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1: Aplicação dos Polímeros condutores

<i>Aplicação</i>	<i>Fenômeno</i>	<i>Uso</i>
<i>Eletrodos</i>	Transferência de carga	Baterias recarregáveis, sensores, capacitores
<i>Dispositivos eletrocromicos</i>	Varição de absorção de luz mediante diferença de potencial	Janelas inteligentes
<i>LED's</i>	Emissão de luz	Monitores e mostradores
<i>Protetor antiestático</i>	Eliminação da carga estática	Microeletrônica
<i>Anticorrosivos</i>	Proteção contra corrosão	Tintas
<i>Células Solares</i>	Transformação de energia luminosa em energia elétrica	Fonte alternativa de energia
<i>Blindagem eletromagnética</i>	Absorção de radiação	Marinha, aeronáutica, telecomunicações
<i>Sensores</i>	Mudança de cor	Sensores de pH
<i>Medicina</i>	Preenchimento de tecidos danificados	Engenharia de tecido

Fonte: FAEZ (2000), NOGUEIRA (2010), MAIA (2000)

3.2- Histórico dos polímeros condutores

Dentro do universo de materiais poliméricos, uma classe especial de polímero passou a ganhar destaque a partir da década de 70. Até então, acreditava-se que as moléculas orgânicas eram predominantemente isolantes, exceto alguns cristais orgânicos que possuíam condutividade elétrica na ordem de 10^2 S/cm (MEDEIROS, 2012), tal como a junção do Tetratiofuevaleno (TTF) com o composto Tetracianoquinodimetano (TCNQ) (BRITO, 2014). Devido a essa característica, os polímeros sempre foram empregados como materiais isolantes em equipamentos elétricos tanto para altas voltagens quanto para altas frequências, bem como para revestimento de condutores metálicos. Mas apesar dessa característica de isolantes elétricos, desde 1834, já se conhecia o polímero Polianilina (PANI) usado para tingimento de algodão. Obtido a partir da anilina apresenta uma condutividade de 10^1 S/cm e quando dopado têm a sua condutividade elevada para a ordem de 10^4 S/cm (MATTOSO, 1995).

Apesar da existência da PANI, o marco inicial do desenvolvimento dos polímeros condutores ocorre na década de 70 com os estudos de Hirakawa no Japão. Ao realizar a polimerização do acetileno por uma via diferente da desenvolvida em 1958 por Natta e colaboradores (PORRI, 2009), que consistia no uso de hexano como solvente e a formação de um pó preto instável, infusível e insolúvel, Shirakawa e colaboradores produziram um filme brilhoso de acetileno, mais precisamente o cis-acetileno e com um brilho semelhante ao do cobre. Esse pó possuía uma condutividade pequena na ordem de 10^{-8} a 10^{-7} S/cm para o cis-acetileno e quando a temperatura do processo de polimerização era alterada, o produto resultante passava a ter uma coloração semelhante a prata, e a condutividade obtida era aumentada para a ordem de 10^{-3} a 10^{-2} S/cm (MEDEIROS, 2012).

Em 1975, nos Estados Unidos, os pesquisadores Alan J. Heeger (Universidade da Califórnia) e Alan G. MacDiarmid (Universidade da Pensilvânia) trabalhavam com o polinitreto de enxofre e durante uma visita a Universidade de Tsukuba, no Japão, MacDiarmid ficou sabendo dos resultados obtidos por Shirakawa e o convidaram ao Estados Unidos para uma parceria. Da união do conhecimento dos três, em 1977 foi publicado um artigo no *Jornal of the Chemical Society Chemical Communications* intitulado "Polímeros Condutores". Esse artigo, juntamente com outros trabalhos que se seguiram lhes renderam o prêmio Nobel no ano de 2000 (CARVALHO, 2004). O trabalho dos três consistiu em dopar o poliacetileno com vapor de um halogênio por oxidação, obtendo uma condutividade 7 ordens de grandeza maior em comparação com a sua forma não dopada (MATTOSO, 1996). A condutividade do poliacetileno passou de 10^{-5}

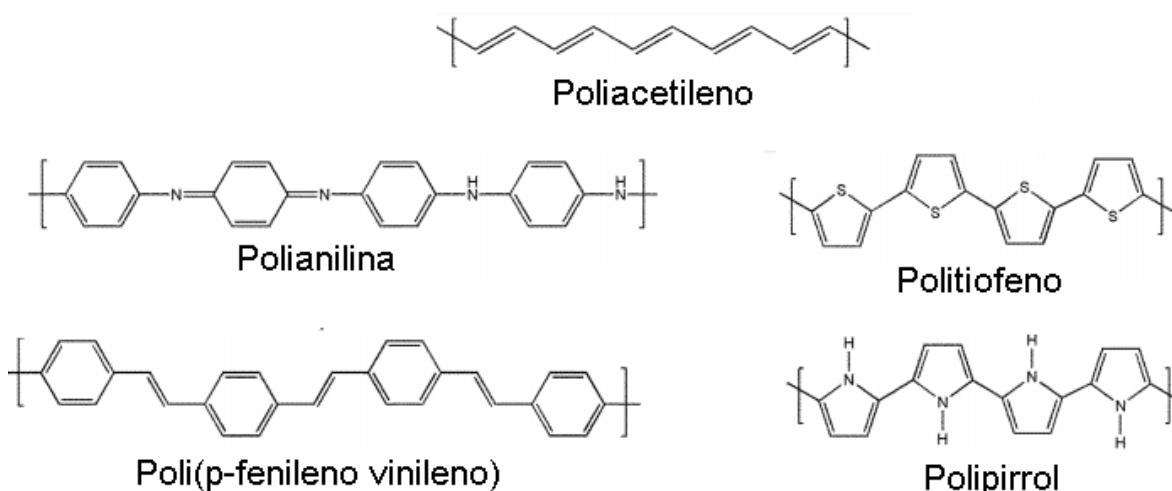
S/cm para 10^2 S/cm. Essa dopagem está descrita no artigo “*Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene*” (SHIRAKAWA, 1977), que deu origem aos diversos estudos acerca das propriedades eletrônicas dos polímeros condutores por pesquisadores de todo o mundo.

3.3- Principais polímeros condutores

Os polímeros semicondutores são polímeros que possuem a propriedade de conduzir corrente elétrica. Eles podem ser divididos em duas classes, polímeros extrínsecos e intrínsecos. Enquanto os primeiros são formados por uma inserção de material condutor junto do polímero -tais como fibras metálicas, negro de fumo, fibra de carbono- os intrínsecos tornam-se condutores por um processo de dopagem (FAEZ, 2000). Neste trabalho serão apresentados apenas os polímeros intrínsecos.

Os chamados polímeros semicondutores intrínsecos, ou polímeros conjugados, possuem uma alternância entre ligações simples e duplas entre os carbonos dentro da sua cadeia polimérica (ZHANG 2016). Seus principais representantes, estão presentes nas mais diversas aplicações como será descrito no Capítulo 4. Nogueira (2010) em seu trabalho intitulado “Síntese e caracterização de derivados de polipirrol para aplicação em dispositivos eletroquímicos”, destaca os principais polímeros condutores, conforme apresentados na Figura 1, adaptada do trabalho de Alves (2015).

Figura 1: Principais Polímeros Semicondutores



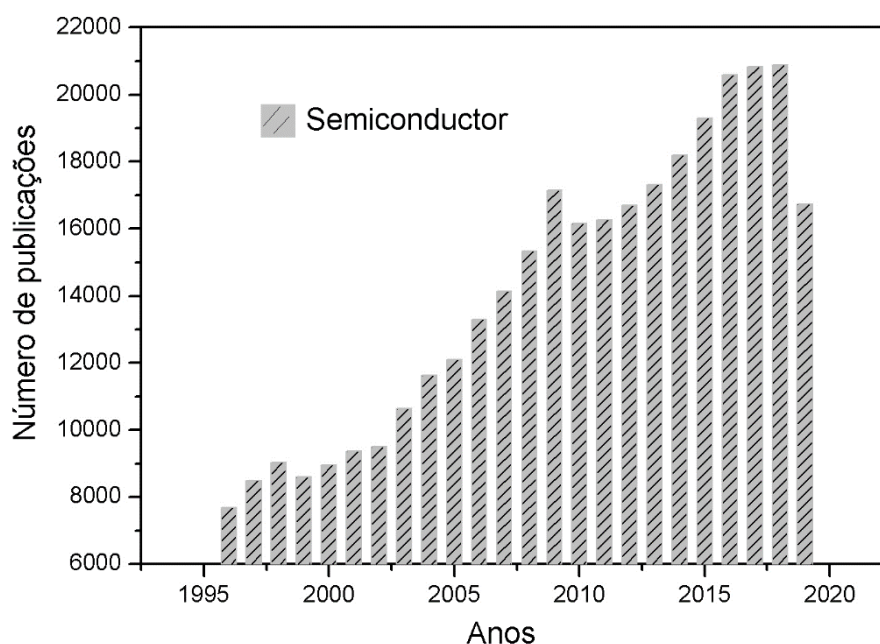
Fonte: Alves (2015)

É importante ressaltar que um polímero escolhido como potencialmente condutor deverá ser facilmente oxidado ou reduzido. Isso decorre da facilidade em que os

elétrons π possam ser removidos ou adicionados na molécula, sem que seja necessário a quebra das ligações. É por isso que polímeros com insaturações conjugadas são candidatos a possuírem características semicondutoras (MATOSO, 1996).

Tomando como fonte de pesquisa a base de dados *Web of Science*, e o termo de pesquisa em inglês “*semiconductor*” é apresentado na Figura 2 o número de publicações sobre os polímeros semicondutores na língua inglesa.

Figura 2: Número de publicações em língua inglesa com o termo *semiconductor*



Fonte: Web of Science (2019)

3.3.1- Poliacetileno

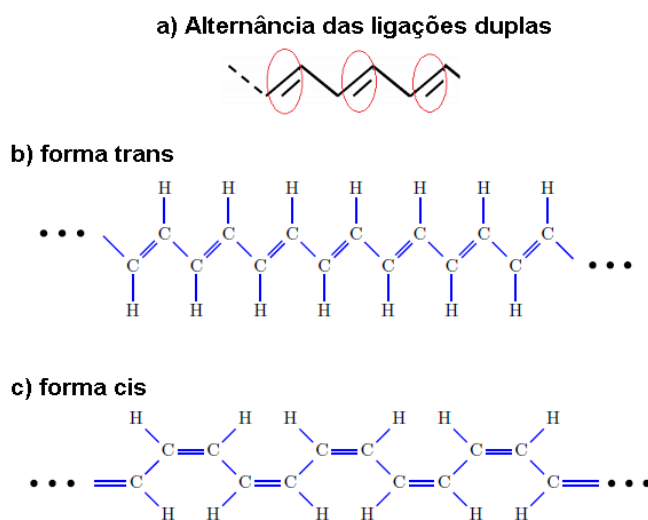
O poliacetileno é um polímero formado por unidades de acetileno com ligações simples e duplas alternadas. Devido a essa alternância de simples e duplas ligações, o polímero recebe o nome de polímero conjugado. Ele é o mais simples da família dos polímeros conjugados e por ter apenas ligação simples carbono-carbono e duplas conjugadas, sua estrutura é predominantemente um arranjo linear sem ramificações.

O poliacetileno pode se apresentar sob dois isômeros possíveis, a forma *cis* e a forma *trans*. E esses dois isômeros possuem valores de condutividades bem diferentes. Em 1978, Shirakawa já demonstrava essa diferença em seu estudo intitulado “*Electrical-Properties of polyacetylene with various cis-trans compositions*”. Neste artigo, foi

verificado que ambos os isômeros possuem elétrons desemparelhados, porém no isômero trans eles possuem maior mobilidade. Na forma trans, o poliacetileno possui maior estabilidade termodinâmica e quando dopado, sua condutividade se assemelha aos metais (10^{-2} S/cm) e na forma cis, quando dopada com a mesma concentração da dopagem da forma trans, expressava condutividade baixa, da ordem de 10^{-7} S/cm (JUNIOR, 2012; MEDEIROS, 2012). Ambas configurações, cis e trans, possuem efeitos de dopagem reversíveis, ou seja, dependendo da quantidade de dopante pode-se controlar precisamente a semicondutividade do polímero tornando-o mais condutivo ou mais isolante.

A Figura 3(a) mostra a alternância de ligação entre os carbonos e as Figuras 3(b) e 3(c) as formas trans e cis do poliacetileno.

Figura 3: a) Alternância das duplas ligações do poliacetileno e b) sua forma trans e c) cis



Fonte: Adaptado de JUNIOR (2012)

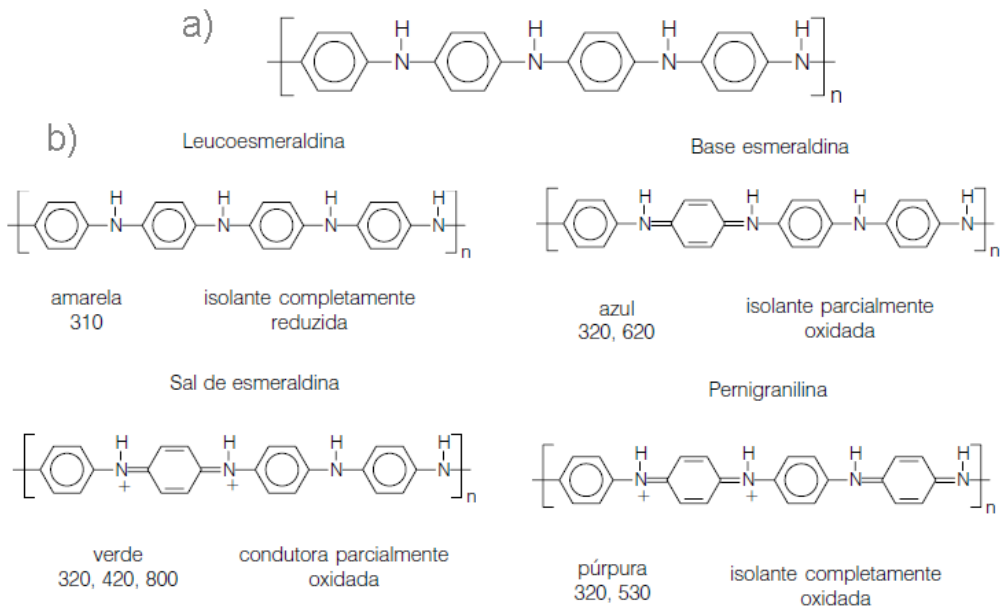
Na década de 80, dois pesquisadores Naarmann e Theophilou (MIZOGUCHI, 1995) conseguiram obter uma condutividade de 10^6 S/cm, ou seja, um valor muito próximo da condutividade do cobre a temperatura ambiente (10^7 S/cm) (ALIANCE, 2016). Esse estudo corrobora com o nome “metais sintéticos” que são dados a esse tipo de material, visto que foi possível aumentar a condutividade do material até bem próxima a dos metais.

3.3.2- Polianilina

Dentre os principais polímeros semicondutores, a polianilina (PANI) foi o primeiro a ser utilizado comercialmente. Ela foi descoberta em meado dos anos de 1834, por um pesquisador chamado Runge que buscava novos pigmentos para o algodão (SILVEIRA, 2011). Em 1862, Letherby relatou que havia obtido um produto de coloração azul escuro ao eletrolisar sulfato de anilina. Mais de um século depois Fritzsche, em 1943 observou que ao oxidar o sal de anilina com ácido crômico, o produto resultante variava entre azul índigo e verde escuro. Durante o século XIX, a polianilina foi empregada exclusivamente como pigmento, com nome comercial de negro de anilina, e já no começo do século XX, Green e Woodhead relataram que o negro de anilina era a mistura das unidades das espécies oxidadas e reduzidas. O nome Polianilina aparece pela primeira vez em 1947 cunhado por Brown e colaboradores. Em 1985, foi descoberto o processo de dopagem por MacDiarmid e suas características e propriedades elétricas passaram a ser investigadas. (CIRIC-MARIANOVIC, 2013).

As diferentes colorações da PANI, advém do grau de oxidação da molécula, podendo ser encontradas nas cores amarela, verde, azul e púrpura. (ALMAZAN, 2019, FAEZ, 2000). É formada pelo arranjo de quatro anéis aromáticos separados por um nitrogênio, conforme Figura 4(a). Faez (2000) em seu trabalho sobre Polímeros Condutores, coloca as suas quatro formas de oxidação, bem como as suas cores e estados de oxidação e são apresentadas na Figura 4(b).

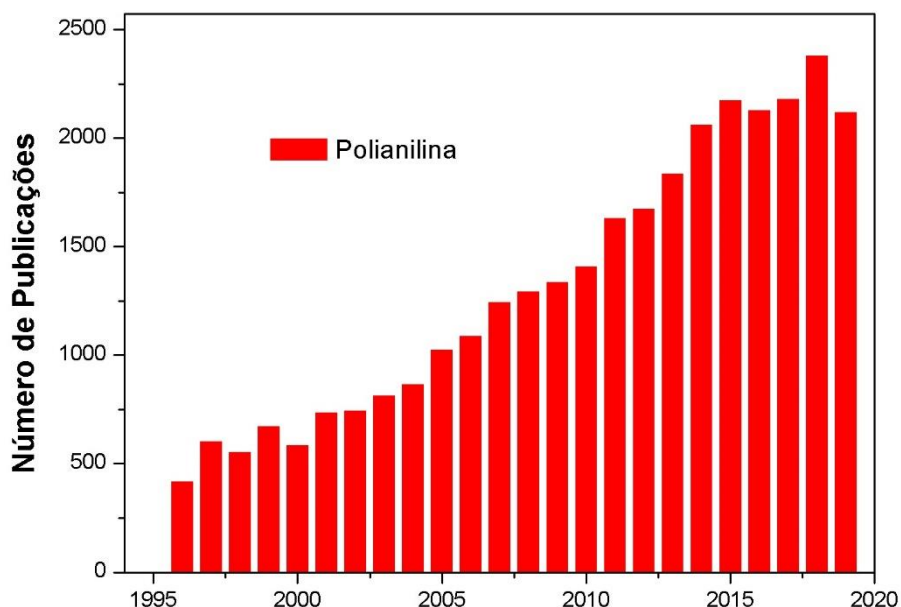
Figura 4: a) Estrutura repetitiva da polianilina e b) formas encontradas e características



Fonte: Adaptado de FAEZ (2000)

Apesar das suas propriedades semicondutoras só terem sido descobertas na década de 1980, devido ao seu fácil processamento e estabilidade (BASTOS, 2004), formação de filmes finos e homogêneos, baixo custo, estabilidade química em condições ambientais, facilidade de polimerização e dopagem e, ainda, facilidade de polimerização (MATOSO, 1996), a PANI foi alvo de diversos trabalhos ao longo do tempo. A Figura 5, mostra a evolução dos números de trabalhos da PANI em língua inglesa ao longo dos últimos anos, tendo como banco de dados o Web of Science, buscando por *Polyaniline*.

Figura 5: Evolução do número de trabalhos de Polianilina em língua inglesa ao longo dos últimos anos



Fonte: Web of Science (2019)

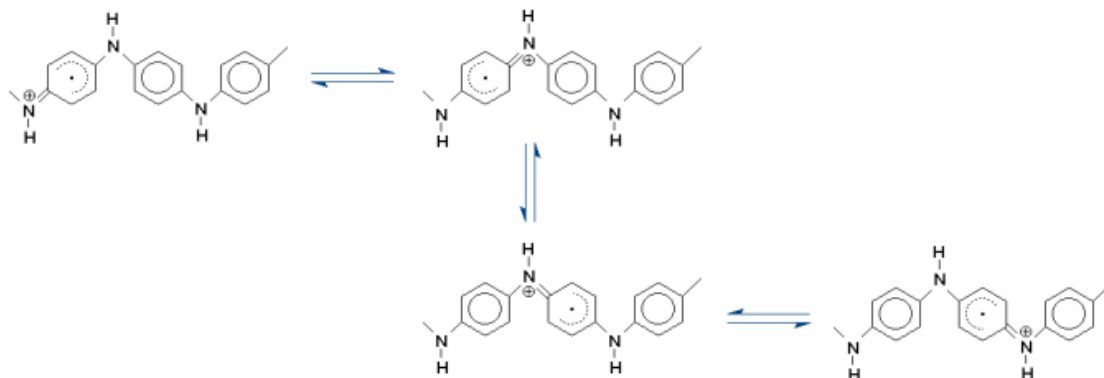
A síntese da polianilina se dá principalmente pelas vias de oxidação e eletroquímica. Almazan (2019), aborda que é possível sintetizar a anilina ainda por vias não convencionais como síntese enzimática, por radiciação em presença de nitratos, dispersão estabilizada por campos magnéticos de baixa intensidade, oxidação da sua fase sólida de cloridrato de anilina com diferentes agentes oxidantes, entre outras.

Molapo (2012), coloca que a síntese da polianilina por via oxidativa consiste em oxidar a anilina empregando uma solução ácida em agitação constante e em baixa temperatura. Os agentes oxidantes mais comuns, segundo o que consta em seu trabalho intitulado "*Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline*" são cloreto férrico (FeCl_3) e o persulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$, mas que outros agentes oxidantes também podem ser usados.

Como a PANI pode ser encontrada em quatro formas diferentes, dependendo do grau de oxidação da molécula, cada uma delas apresenta uma propriedade elétrica. A base esmeraldina de coloração azul é isolante, no entanto ao reagir com ácido, ela se oxida e passa a ser semicondutora (FAEZ, 2000). Diferentemente dos outros metais sintéticos, a PANI pode ser dopada por protonação, desta forma, o seu número de oxidação/redução não é alterado. Ao reagir com um ácido, a adição de um próton retira um elétron do nitrogênio, deixando uma carga positiva e um nitrogênio quinóide ($-\text{N}^+=$). Pelo efeito de ressonância, o anel benzênico retira o elétron da dupla ligação do

nitrogênio seguinte. Isto resulta em uma transferência eletrônica dentro da molécula (ENGERT, 1994). Devido a forma de como se dá o processo de dopagem e condução de carga, ela é considerada um semiconductor do tipo p (ALMAZAN, 2018). A Figura 6, mostra a dinâmica de transferência de carga.

Figura 6: Transferência de carga dentro da molécula de polianilina



Fonte: ENGERT (1994)

Como a reação é reversível, ao adicionar uma hidroxila, a PANI volta a ter um caráter isolante. O grau de dopagem muda o valor de semicondutividade da molécula permitindo controlar a sua semicondutividade para valores específicos para cada aplicação.

3.3.3- Polipirrol

O polipirrol (PPI) é uma classe de polímeros que foram sintetizados pela primeira vez em 1968 quando o pesquisador Dall'Olio observou que um pó preto estava aderido ao eletrodo quando este eletrolisava uma solução ácida de pirrol (REZENDE, 2009). Em 1979 Diaz e colaboradores observaram que esse pó preto era um semiconductor orgânico. Devido a técnica utilizada para a sua síntese, outros polímeros semicondutores também puderam ser sintetizados, tais como a polianilina, o politiofeno e o polifurano (PU) (BELLO, 2002).

As características do polipirrol permitem que ele possa ser utilizado em diversas aplicações. Baterias recarregáveis, sensores, e circuitos elétricos, são alguns deles. Guimard (2007) em seu trabalho intitulado “*Conducting polymers in biomedical engineering. Progress*”, expõe as mais recorrentes utilizações do polipirrol na área médica. Essas aplicações estão listadas no Quadro 2: Aplicações na medicina do polipirrol.

Quadro 2: Aplicações na medicina do polipirrol

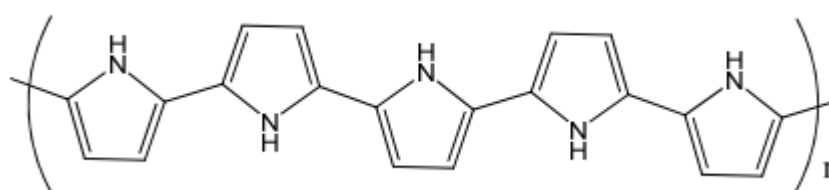
Aplicação	Descrição	Vantagem	Limitação
<i>Tecidos de engenharia</i>	Biocompatíveis, biodegradáveis, melhora a regeneração dos músculos	Boa condutividade	Não biodegradável se não for muito poroso, hidrofobicidade
<i>Sondas neurais</i>	Eletrodos para gravar ou estimular neurónios	Estabilidade eletroquímica	Diminuição do contato elétrico na interface
<i>Biosensores</i>	Biosensores integrados transdutores elétricos	Capacidade de prender biomoléculas em filmes	A hidrofobicidade pode desnaturar o aprisionamento das proteínas
<i>Dispositivo de entrega de drogas</i>	Armazenamento e liberação de fármacos	Capacidade de prender biomoléculas	Pode liberar rápido devido a desnaturação das proteínas
<i>Bio atuadores</i>	Dispositivo mecânico que pode ser usada como musculo artificial	Não degrada em fluidos corporais e na temperatura corporal	Curto prazo de estabilidade

Fonte: Guimard (2007)

A técnica de síntese do polipirrol, pelo método eletroquímico é a mais utilizada quando se deseja obter um produto com o maior valor de condutividade elétrica. Essa técnica, assim como a de maior parte de síntese dos polímeros semicondutores, consiste em um fluxo de corrente anódica em uma solução que possui o monômero do polímero. O filme formado é aderente ao eletrodo de trabalho (BELLO, 2002). Pode ser sintetizado por oxidação química do seu monômero pirrol. Durante a polimerização, pode ocorrer reações laterais indesejáveis, sendo evitadas quando a reação se processa em temperatura entre 0°C e -5°C (REZA, 2006).

O polipirrol é constituído de unidades aromáticas, ligadas entre si por átomos de carbono, conforme representado na Figura 7.

Figura 7: Polipirrol



Fonte: RESENDE (2009)

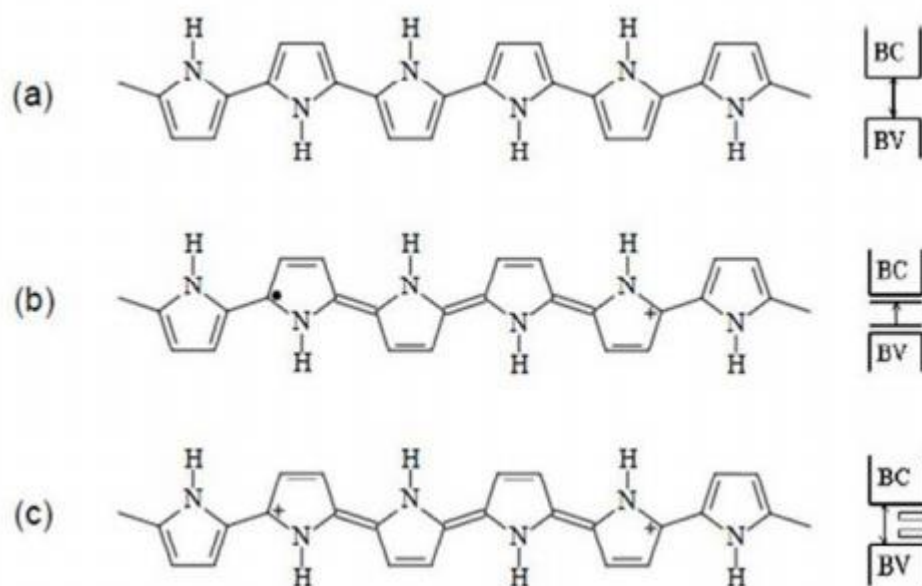
Devido a sua biocompatibilidade, o polipirrol é um dos polímeros semicondutores que vem tendo destaque em pesquisas na área de biomateriais. Fonner e colaboradores (2008), afirmam em seu trabalho que devido as suas características inerentemente condutoras, ele se torna um dos principais materiais utilizados na fabricação de próteses neurais para regeneração nervosa.

Ferreira (2017), aponta que o polipirrol possui potencial para ser usado em grandes áreas de superfície por conta do seu arranjo espacial ser facilmente controlado. Tais características são importantes uma vez que a rugosidade dos filmes interfere negativamente na capacidade do filme de aderir à célula. Ele pode ser utilizado junto com moléculas biológicas ativas ou com fármacos, que devido a impulsos elétricos, liberam controladamente a dosagem correta do medicamento no organismo humano.

No entanto, Runge e colaboradores (2010) colocam que apesar de serem utilizados em materiais biológicos, o polipirrol não apresenta biodegradabilidade, possui baixa solubilidade na maioria dos solventes, são infusíveis, suas propriedades mecânicas são baixas, transformando os seus filmes em quebradiços e frágeis. Os autores ainda apontam que a quantidade de polipirrol utilizada nos organismos humanos deve ser a mais baixa possível.

Hocevar (2011), em seu trabalho atribui o processo de dopagem do polipirrol juntamente com a oxidação da cadeia por meio da retirada de elétrons. Assim como a polianilina, ele é um semiconductor do tipo p, que ao perder um elétron tem a sua cadeia aromática distorcida formando um estado polarônico (Figura 8(b)) esse estado transforma a cadeia aromática em uma forma quinóide que se estende por quatro anéis. Ao perder um segundo elétron, formam-se os bipolarons (Figura 8(c)), com as cargas positivas depositadas na mesma região. Em seguida, há uma relaxação da rede, cuja distorção encontra-se sobre os quatro anéis. Os estados de bipolarons se sobrepõem formando a banda de condução. A Figura 8 mostra o mecanismo de condução do polipirrol. A sua forma neutra (não condutora), está representada na Figura 8(a).

Figura 8 Mecanismo de condução do polipirrol



Fonte: Retirado de Hocevar (2011)

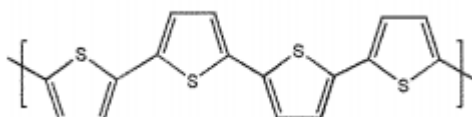
Assim como os outros polímeros semicondutores apresentados anteriormente, o processo de dopagem do polipirrol é reversível.

3.3.4- Polítiofeno

Os politiofenos são polímeros conjugados que possuem em sua cadeia anéis tiofênicos. Apresentam boa solubilidade (devido a sua cadeia lateral) e processabilidade, além de altas condutividades quando dopados (MACHADO, 2015).

São excelentes no que se refere a possibilidade de modificações para se obter derivados com diferentes afinidades químicas (ALVES, 2015). Essa possibilidade permite ao politiofeno ser empregado nas mais diversas aplicações, tais como relatado por Kaloni e colaboradores (2017): sensores termoelétricos, OLED's, biosensores, baterias, dispositivos de armazenamento de informação; formação de filmes finos, dispositivos fotovoltaicos (MEHMOOD, 2016). A Figura 9, mostra a estrutura do politiofeno

Figura 9: Politiofeno

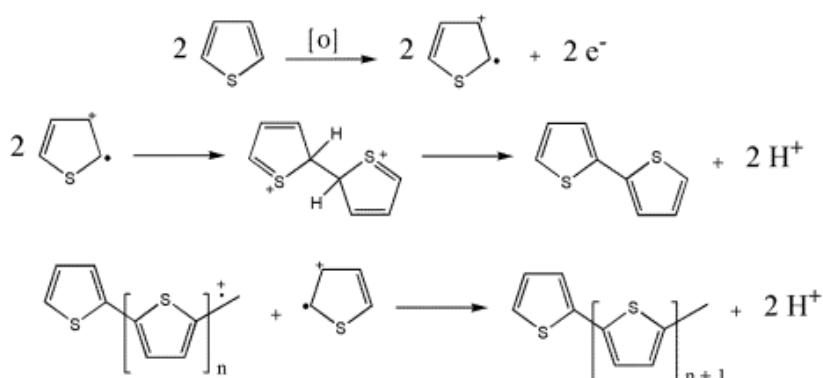


Fonte: Alves (2015)

Sintetizados desde 1950, os politiofenos podem ser polimerizados por duas rotas principais, a química e a eletroquímica. A rota eletroquímica apresenta um produto com variável irregularidade estrutural, baixo rendimento e pouca solubilidade. A qualidade ainda depende de fatores de processo como a temperatura, o material do eletrodo, densidade da corrente, o solvente utilizado, a presença de água e a concentração do monômero. Giacomini (2001), coloca que os dois fatores preponderantes para a dificuldade da síntese por eletropolimerização se deve ao fato de que ele é insolúvel em água e seu potencial redox é maior do que potencial para decomposição da água. Diante dessas dificuldades, Sugimoto e colaboradores em 1986, desenvolveram a técnica de polimerizar o politiofeno a partir da rota química oxidativa. Porém na ocasião, ele obteve, assim como na eletroquímica, baixos rendimentos e uma conversão incompleta dos monômeros, mostrando certa dificuldade em sua síntese (Gonçalves, 2010).

Alves (2015), coloca em seu trabalho que atualmente é comum realizar a síntese dos politiofenos através do método de poliadição. O agente oxidante é colocado para formar íons-radicaís permitido que outros íons-radicaís se acoplem. A Figura 10 mostra o processo de polimerização do politiofeno.

Figura 10: Síntese do Polítiofeno



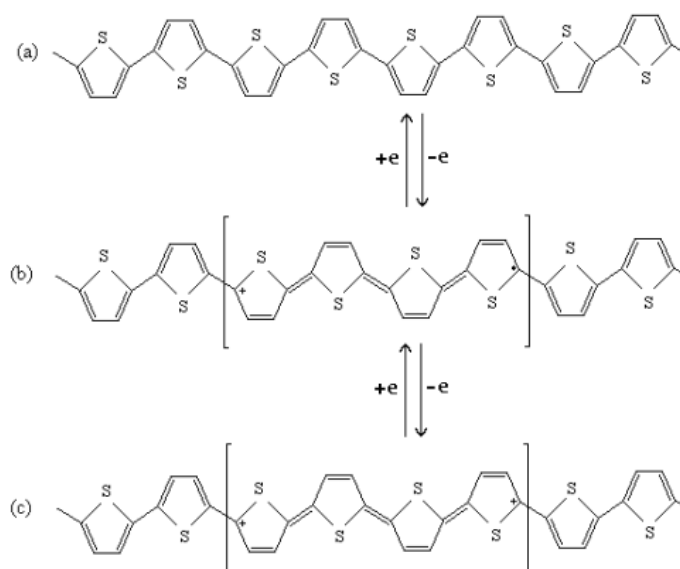
Fonte: ALVES (2015)

Os polítiofenos possuem uma característica muito peculiar relativo a suas propriedades crômicas, diferenciando-o de todos os outros polímeros semicondutores. Gonçalves (2010), define suas propriedades crômicas como resultado das mudanças de absorção de radiação dentro do espectro Ultravioleta-visível, quando algum estímulo físico ou químico é dado a molécula. O autor afirma que esses estímulos podem ser mudanças de temperatura, pressão, qualidade do solvente, e até mesmo a presença de íons.

Outras duas propriedades importantes nos polítiofenos e que os torna os candidatos ideais para a produção de filmes emissores de luz, são a capacidade de fotoluminescência e eletroluminescência. A primeira se relaciona com a geração de luz mediante recebimento de radiação e a segunda com a produção de luz devido a passagem de corrente elétrica (BIANCHI, 2002).

O processo de oxidação gera um radical cátion. Este íon positivo gera uma deformação estrutural na cadeia polimérica. Este defeito é o chamado polaron; em seguida pode haver a formação de um segundo polaron em outra parte da molécula, ou ainda uma segunda oxidação formando um bipolaron. Essa quantidade de cargas (buracos) e a sua mobilidade é o que determina a condutividade do material. (GIACOMINI, 2001). A Figura 11 esquematiza o mecanismo de criação dos polaron nas cadeias dos polítiofenos. Na Figura 11(a) a cadeia neutra é oxidada retirando-se um elétron; na Figura 11(b) a retirada do elétron cria um defeito estrutural na molécula e; na Figura 11(c) uma segunda oxidação ocorre formando um bipolaron.

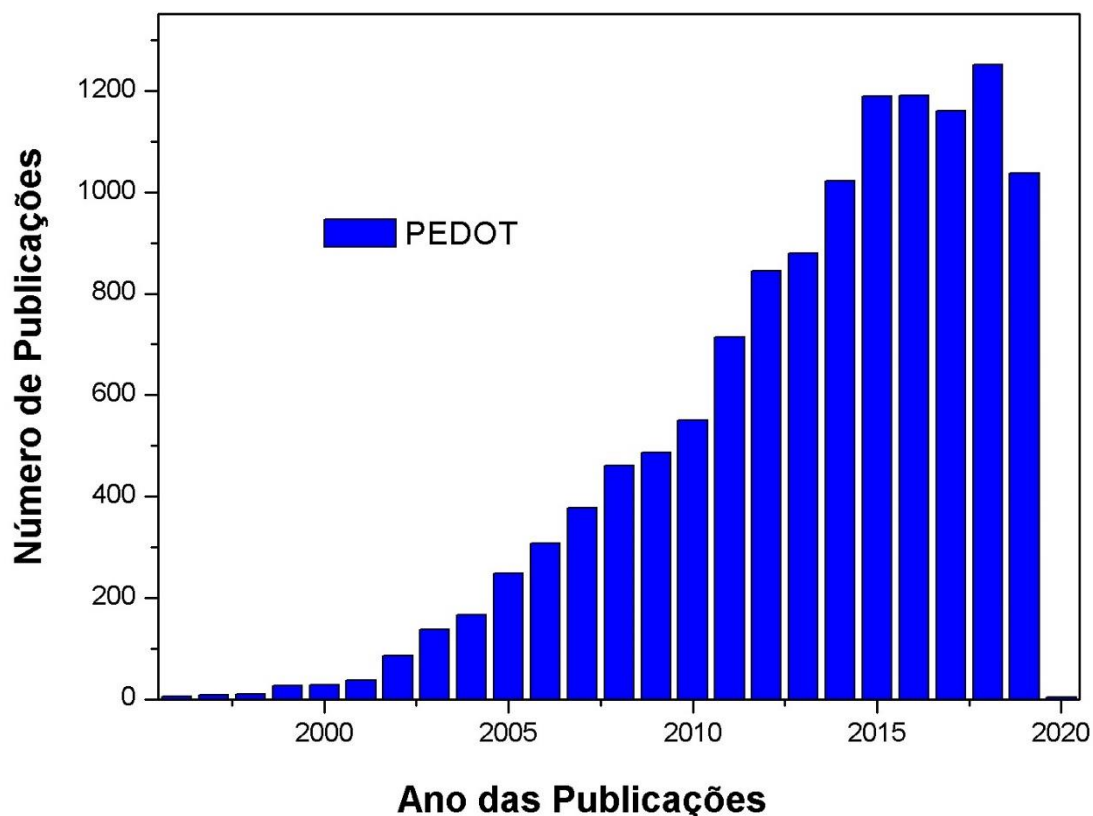
Figura 11: Mecanismo de condução dos politiofenos



Fonte: Giacomini (2001)

Um importante polímero da família dos tiofenos é o Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) conhecido como PEDOT. Sua importância se dá por possuir alta estabilidade química, transparência e boa condutividade elétrica. Sua solubilidade em meio aquoso é baixa, por isso normalmente é encontrado em presença do Poli(estirenosulfonado) PEDOT:PSS, que permite o seu manuseio em meio aquoso, entretanto a sua condutividade é reduzida de 300 S/cm para 100 S/cm (FILHO, 2019). A Figura 12 representa a evolução do número de trabalhos com PEDOT nos últimos anos no banco de dados *web os science* utilizando o termo de pesquisa PEDOT.

Figura 12: Publicações de trabalhos com PEDOT nos últimos anos



Fonte: Web of Science

O PEDOT:PSS pode ser empregado em diversos dispositivos, tais como conversores de energia (HONG, 2008), capacitores, armazenamento e transporte de carga (VOLKOV, 2017), células solares (LIU, 2017). Devido a sua propriedade de mudar de cor quando submetido a uma diferença de potencial, o PEDOT:PSS também pode ser empregado na construção de dispositivos electrocrômicos (FILHO, 2019), e em sensores termoelétricos (TARONI, 2018).

3.3.5- Poli(p-fenileno vinileno)

O poli(p-fenileno vinileno) (PPV), é uma classe de polímero semicondutor que foi descoberta por Shacklette em 1979 e que levou ao desenvolvimento de outros polímeros condutores contendo anéis aromáticos (GRUBER, 1994). Teve suas pesquisas impulsionadas a partir da década de 90 por R. Friend e colaboradores em aplicação nos dispositivos chamados PLED's (*Polymer Light Emitting Diodes*). Isto devido as suas características de longo tempo de vida (PIOVESAN e colaboradores,

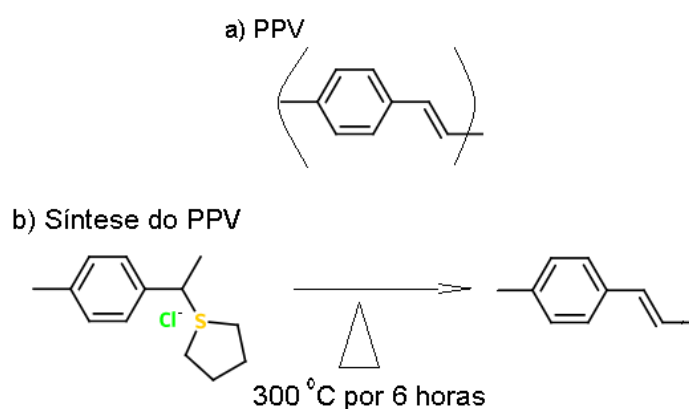
2006), emissão de cor no comprimento de onda máximo em 524 nm correspondendo a cor verde, além dos filmes finos apresentarem excelente qualidade e luminescência (CAZATI, 2003).

Os PPV possuem uma estrutura rígida e cristalina (RIBAS, 2006) e a falta de rotação livre entre as ligações C-C – ocasionada pelo efeito de ressonância existente – impõe uma barreira energética a sua dissolução juntamente com a ausência de grupos laterais, por isso apresenta baixa solubilidade em solventes orgânicos o que dificulta o seu processamento em soluções (GRUBER, 1994)

Bradley (1987) desenvolveu a rota do precursor solúvel. Essa técnica consiste em utilizar o poli(cloreto de tetrahidrotiofeno de xilideno (PTHT)) em sua síntese e processá-lo em forma de filme. Em seguida é submetido a 300 graus celsius por 6 horas para eliminação do grupo lateral tetrahidrotiofeno, restando o cloreto que oxidará o PPV principalmente em temperaturas acima de 150 °C.

A estrutura molecular do PPV está representada na Figura 13(a), bem como a sua síntese na Figura 13- a) PPV e b)

Figura 13- a) PPV e b) síntese do precursor solúvel



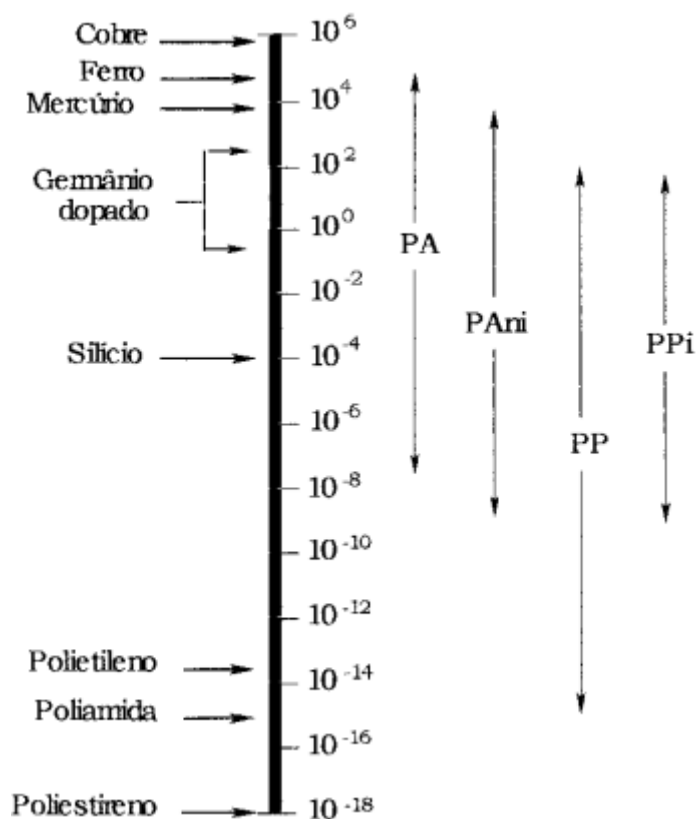
Fonte: Adaptado de GRUBER (1994), CAZATI (2003)

3.4- Mecanismo de condução elétrica

Medeiros e colaboradores (2012) colocam em seu trabalho que a condutividade é umas das propriedades físicas que mais podem variar nos polímeros conjugados, podendo a chegar em valores de 10^{10} S/cm nos melhores materiais condutores e em diminutos 10^{-22} S/cm nos melhores isolantes, perfazendo 32 ordens de magnitude. Os semicondutores se encontram dentro de uma ampla faixa entre 10^{-8} e 10^6 S/cm. A Figura

14 representa a faixa de condutividade de alguns polímeros conjugados, metais e isolantes.

Figura 14: Valores de condutividade de alguns materiais



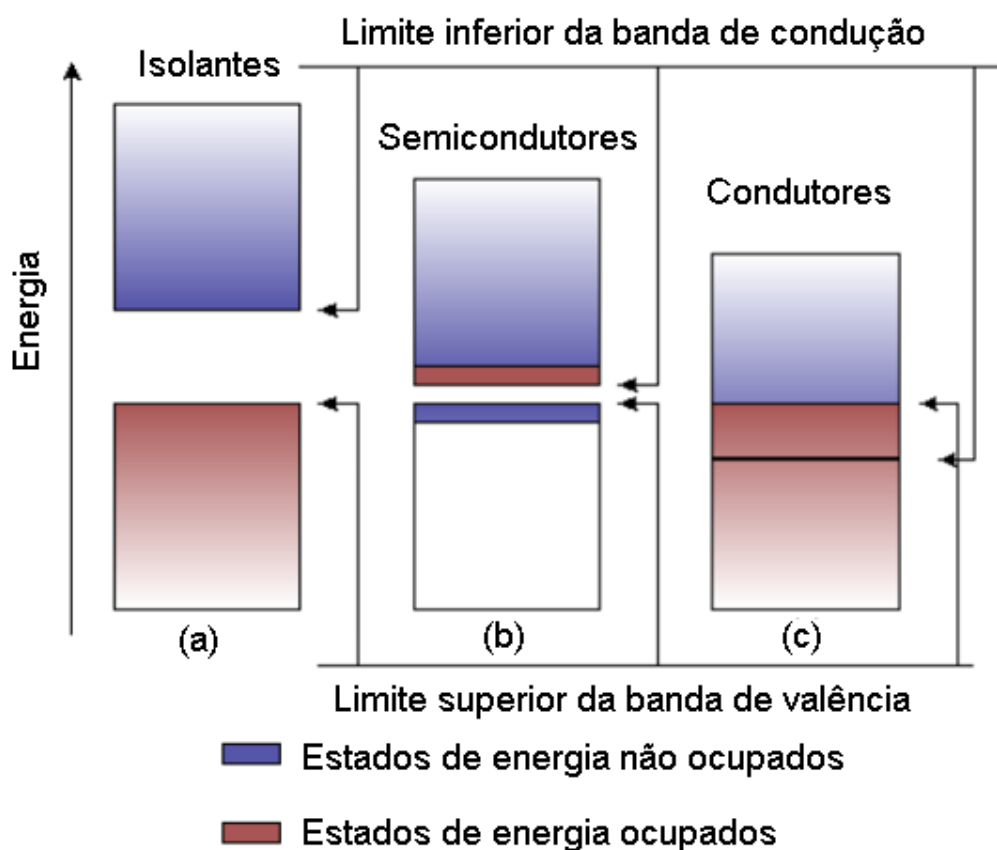
Fonte: MAIA e colaboradores (2000)

Materiais poliméricos considerados isolantes possuem em sua cadeia principal a união de carbonos que realizam unicamente ligações σ com seus quatro vizinhos devido a hibridização sp^3 . As transições eletrônicas entre os orbitais σ ligante e σ^* antiligantes ocorrem geralmente com energias superiores a 6,0 eV, então é de se esperar que há pouca disponibilidade de elétrons livres em temperatura ambiente e, portanto, resultando em baixa condutividade elétrica nesses materiais. Outro motivo que reforça a ideia de que os materiais saturados normalmente são considerados isolantes, advém do fato que os elétrons que participam da ligação σ são responsáveis pela coesão da molécula e a promoção desses elétrons para o orbital antiligante tem o custo irreversível da degradação do material. Diferentemente, com os polímeros conjugados há uma disponibilidade de elétrons livres (SANTOS, 2003).

Colucci (2016) e Santos (2003) colocam que a estrutura eletrônica dos polímeros conjugados é descrita em termos da sobreposição dos orbitais p_z do carbono resultante do processo de hibridação. Três dos elétrons estão nos orbitais híbridos sp^2 que se

sobrepõe frontalmente na ligação sigma, enquanto lateralmente um elétron está no orbital p_z que se sobrepõe dando origem aos orbitais ocupados π e ao orbital π^* vazio, obedecendo a instabilidade de *Peiels* (ligações simples carbono-carbono são mais longas que as ligações duplas carbono-carbono). Em moléculas pequenas, esses orbitais existem discretamente, com espaçamento entre as ligações σ e π bem definidas, ainda com seus orbitais π totalmente preenchidos e os π^* (antiligante) completamente vazios. Todavia, em moléculas grandes, como os polímeros, os orbitais moleculares acabam por se dividirem em vários subníveis muito próximos o que acarreta na sobreposição de uns nos outros, transformando os níveis discretos de energia, em duas bandas de energia, assim como os semicondutores inorgânicos. As duas bandas são chamadas de banda de valência e banda de condução. Essas bandas são preenchidas por elétrons a partir do estado de menor energia até o estado de maior, denominado nível de energia de Fermi. Como consequência, podem existir bandas totalmente preenchidas ou semipreenchidas e ainda uma lacuna (*band gap*) que possui uma diferença de energia entre 1,5 e 4,0eV entre as duas bandas (BIANCHI, 2002). Nelas, o orbital que possui a maior energia é denominado HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e na banda de valência, o que possui a energia mais baixa é denominado LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). As duas bandas e o *band gap* são apresentadas na Figura 15.

Figura 15: Bandas e o *band gap*

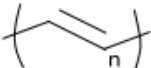
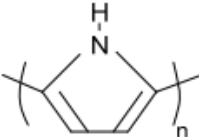
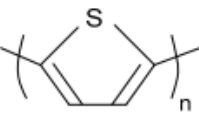
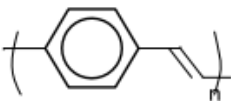
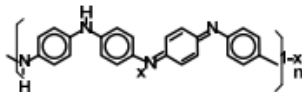


Fonte: FONTANA (2011)

O *band gap*, ou zona proibida, é a área de transição entre as duas bandas. A sua largura é dependente da quantidade de energia necessária para que um elétron seja transferido da banda de valência para a banda de condução. Basicamente a quantidade de energia necessária para que o elétron dê esse salto é que determinará se o material é um condutor característico, um isolante ou um semicondutor. Assim se a banda de valência estiver semipreenchida existirá um gap muito pequeno ao nível da energia de Fermi e os elétrons podem saltar de uma banda a outra facilmente, necessitando de pouca energia. Isso é o que acontece tipicamente com os metais. Se a banda de valência estiver completamente preenchida, caso característico dos isolantes e semicondutores, será necessário o fornecimento de muita energia para que o elétron possa ser promovido de uma banda a outra. Essa quantidade de energia é menor para os semicondutores do que para os isolantes, mas em ambos os casos a largura dessa banda é dependente da temperatura. Todavia, o aumento da temperatura, em alguns casos degrada o material antes que ele possa se tornar condutor, o que inviabiliza a sua utilização para esse propósito (MEDEIROS, 2012). É importante

ressaltar que cada um dos polímeros terá um valor de gap diferente. A Figura 16 mostra a condutividade dos polímeros com seu respectivo *gap*.

Figura 16: Polímeros semicondutores, condutividade e energia do *gap*

Polímero	Estrutura	gap (eV)	Condutividade (S/cm)
Poliacetileno		1.5	$10^3 - 1.7 \times 10^5$
Polipirrol		3.1	$10^2 - 7.5 \times 10^3$
Politiofeno		2.0	$10 - 10^3$
Poli(<i>p</i> -fenileno vinileno)		2.5	$3 - 5 \times 10^3$
Polianilina		3.2	30 - 200

Fonte: PADILLA (2011)

Uma característica importante dos semicondutores é que sua condutividade pode ser aumentada substancialmente pela inserção de um dopante. Esse dopante pode ser um agente oxidante, ou redutor, pode ser pela injeção de cargas, pode ser pela injeção de um próton, ou ainda a fotodopagem quando é incidido radiação luminosa ao polímero. É importante ressaltar que essa dopagem é reversível, o que permite controlar a condutividade do material.

Os processos mais utilizados são por dopagem redox. Quando um polímero é dopado por um agente oxidante, ou seja, o polímero sofre uma oxidação, ele perde um elétron de seu orbital π ficando um vazio no lugar antes ocupado por esse elétron. Com esse tipo de dopagem ele se torna um semicondutor do tipo p. Quando o processo é inverso, é usado um agente redutor, e o polímero sofre uma redução, um elétron é adicionado a seu orbital π^* e ele passa a se chamar semicondutor do tipo n. O contra-
ion do dopante balanceia as cargas e o material é eletricamente neutro.

Ao dopar o polímero com a inserção de um elétron na banda de condução a presença de mais um portador de carga facilita a condução elétrica. Mas quando se dopa o polímero retirando um elétron, é contra intuitivo imaginar que ele se tornará mais condutor. O fato de a condução acontecer desta forma, se baseia na entidade denominada de *buraco* que aparece quando se retira o elétron. Ao perde-lo, o estado vacante antes por ele preenchido é facilmente ocupado por outro elétron de um estado próximo, gerando outra lacuna em um nível mais baixo, criando uma movimentação de carga no interior do polímero. Em resumo, o mecanismo de condução é a combinação desses dois movimentos, do elétron que sobe à zona de condução e deixa um buraco sendo ocupado por outro elétron. A mobilidade dos elétrons é importante e é encontrada nos orbitais π que possuem uma ligação menos direcional do que as ligações σ , o que mostra que os polímeros conjugados possuem maior predisposição a serem usados como polímeros semicondutores do que polímeros saturados.

Ao dopar um polímero semiconductor, a carga resultante permite uma relaxação estrutural do sistema, originando uma localização de densidade de carga eletrônica. A esse tipo de relação dá-se o nome de sólitons (BREDAS, 1985, SANTOS, 2003).

Um sóliton é um defeito eletricamente neutro, que distorce a cadeia atingindo de cinco a dez átomos de carbonos vizinhos. Mesmo neutro, ele leva a formação de um estado não-ligante dentro do *gap*. A inserção de novas cargas eletrônicas origina um sóliton carregado, ou seja, se torna positivo se for retirado um elétron e consequentemente negativo se for adicionado um elétron. Paralelamente sempre existe um anti-sóliton que poderá ser neutro, positivo ou negativo. Caso esse anti-sóliton seja neutro, o defeito rapidamente decai, porém se esse par de sólitons for negativo, ou positivo eles se estabelecem dando origem a um polaron (SANTOS, 2013).

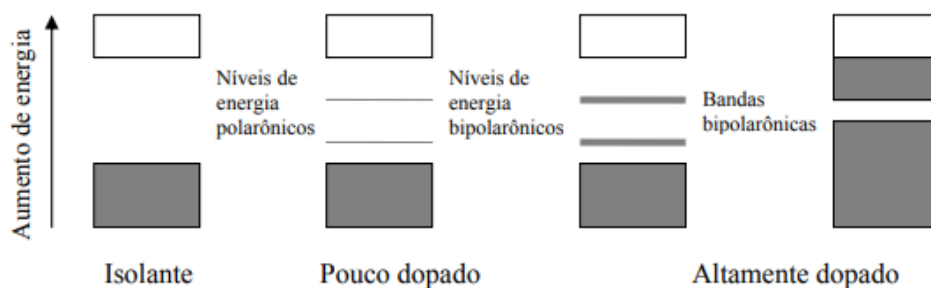
O polaron é um estado ligado formado por um sóliton carregado e um sóliton neutro. Podem ser positivos ou negativos, e o encontro de um positivo com um negativo resulta na emissão de luz. A esse efeito dá-se o nome de *éxciton singleto*. Esse *éxciton singleto* são os grandes responsáveis pela emissão de luz nos polímeros semicondutores e surgem da injeção de cargas ou de excitação luminosa (BIANCHI, 2002).

Se o processo de dopagem continuar, ao ser novamente oxidado ou reduzido, duas situações podem ocorrer: a formação de um segundo polaron ou a formação de um bipolaron. O bipolaron é definido como um par de pólarons de cargas iguais, seja positivo ou negativo. Ele é mais estável que dois pólarons visto que o ganho de energia

é maior da interação dele com a cadeia polimérica do que da repulsão deles devido ao mesmo sinal das cargas (FAEZ, 2000) e ainda que a energia de ionização do bipolaron é menor do que a energia de dois polaron (PADILLA, 2011). Esses polárons e bipolarons estão livres e podem mover-se pela cadeia originando a condução eletrônica (PADILLA, 2011).

Com a continuação do processo de dopagem, mais bipolarons serão formados e uma banda de bipolarons será criada localizada no *band gap*. A Figura 17 representa a banda de energia dos polaron e bipolarons. Observe que ela se localiza entre as bandas de valência e banda de condução.

Figura 17: Banda de energia dos polarons e bipolarons



Fonte: Adaptado de JESUS (2005)

Outro mecanismo de transporte de carga dentro dos polímeros semicondutores, baseia-se no efeito *hopping*. Este modelo prevê que o transporte se dá por saltos termicamente ativados onde o portador salta de molécula em molécula ou por efeito tunel, onde os portadores tunelam pelas barreiras de energia entre os estados no interior do polímero. A distância entre as moléculas e a barreira de injeção de carga, são fatores que limitam o processo de transporte (SOUZA, 2014).

4- PESQUISAS RECENTES E APLICAÇÃO DOS POLÍMEROS SEMICONDUTORES

No mundo contemporâneo, os polímeros semicondutores são encontrados nas mais diversas aplicações. Yao (2015) aposta que isso se deve ao fato de que com o passar dos anos os polímeros tiveram seus preços de produção reduzidos, o que permite que sejam aplicados em diversos produtos, satisfazendo as necessidades no homem moderno. A seguir, são apresentadas algumas aplicações desses materiais.

4.1 Detectores:

Dentre algumas aplicações, Bazani (2008) utilizou o polímero poli [2-metóxi-5-(2'etil-hexilóxi)-p-fenilenovinileno] conhecido como MEH-PPV, em um sensor de detecção de radiação gama. O MEH-PPV, é um polímero amplamente utilizado em *displays* orgânicos devido a sua capacidade de reemissão de luz, com grande capacidade de ser utilizado em *displays* dobráveis. O objetivo da sua pesquisa era avaliar a degradação das soluções e dos filmes finos produzidos a partir desse material quando submetido a radiações gama, o que permitiria a utilização dele em dosímetros utilizados especialmente na esterilização de materiais hospitalares. A sua pesquisa observou que em altas doses de radiação (25 kGy), os filmes finos de 30nm preparados com solução de 1mg/ml pela técnica de *spin coating* apresentaram boa variação de resposta no que tange a absorção de luz visível, indicando uma alteração em sua estrutura. Esse resultado foi bem mais satisfatório do que o filme preparado com concentração de 5mg/ml também pela técnica de *spin coating* que apresentou espessura de 100nm, sugerindo que o aumento da espessura do filme interfere negativamente na variação de resposta. Em relação as soluções, o resultado é o oposto ao obtido nos filmes finos. As soluções com concentrações maiores do polímero semicondutor, apresentaram maior mudança estrutural quando submetidas a 150Gy, absorvendo menos luz proporcionalmente ao aumento da radiação.

Inal e colaboradores (2018) pesquisaram sobre sensores biológicos em seu trabalho "*Conjugated Polymers in Bioelectronics*". Neste trabalho eles mostram que um polímero que possui alta capacidade de condução iônica e eletrônica pode ser usado como eletrodo cerebral em busca de um baixo sinal de impedância.

4.2 Conversão de energia:

Li e colaboradores (2017) buscaram aumentar os estudos sobre a conversão de energia solar para elétrica utilizando células solares confeccionadas a partir de polímeros semicondutores os chamados OPV's (*Organic Photovoltaic*). Eles utilizaram um polímero com baixo intervalo de absorção de radiação infravermelha, o benzotiadiazol e difluorbenzotiazol (esses polímeros nos quais tendem a formar estruturas que absorvem a faixa de energia do infravermelho próximo, são mais estáveis que os polímeros convencionais). Apesar de ser uma tecnologia que aumentaria a conversão de energia, limitada atualmente acerca de 9% (OUYANG, 2015), para valores muito superiores, em seu artigo "*Low-bandgap conjugated polymers enabling solution-processable*", concluiu que é necessário muito investimento em pesquisa para que essa tecnologia seja factível de ser utilizada, visto que comparando-a com outras técnicas de conversão de energia, a sua eficiência ainda é muito baixa.

Em contrapartida Ouyang e colaboradores (2015), obtiveram sucesso aumentando a taxa de conversão de energia solar para elétrica para 10,02% em sua pesquisa utilizando um eletrólito não conjugado, o que segundo eles, aumenta a mobilidade dos portadores de carga. Eles acreditam que o trabalho pode abrir um novo campo de pesquisa desse tipo de material.

HONG e colaboradores (2008) utilizaram o PEDOT:PSS em filmes com associação de grafeno para a construção de eletrodos de células solares. O filme foi depositado sobre o ITO por *spin coating*. Os filmes finos possuíam transparência acima de 80% e uma conversão de energia de 4,5%.

LIU e colaboradores (2017) também desenvolveram um trabalho sobre células solares utilizando PEDOT:PSS e o dopante 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracianoquinodimetano. Eles obtiveram uma conversão de energia solar em elétrica na ordem de 17,22%, sugerindo que a associação desse dopante com o polímero condutor traz um novo marco na conversão de energia em células solares.

VOLKOV e colaboradores (2017) utilizaram o PEDOT:PSS como dispositivo capacitivo. Eles colocam que apesar do polímero ser utilizado em diversos dispositivos eletrônicos, os seus estudos a respeito da capacidade de armazenar energia entre duas placas são quase nulas.

4.3 Dispositivos Eletro-Fotocrômico

Outro campo de pesquisa bem amplo é o que se refere a alguns polímeros que possuem a capacidade em alterar reversivelmente as suas propriedades de absorção de luz dentro de uma certa faixa de comprimento de onda. Estudos como os de Thakur e colaboradores (2015) (*Hybrid materials and polymer electrolytes for electrochromic device applications*), Bhuvana e colaboradores (2012) (*Reversible full color generation with patterned yellow electrochromic polymers*), IS e colaboradores (2010) (*A new imine coupled pyrrole-carbazole-pyrrole polymer: Electro-optical properties and electrochromism.*); LU e colaboradores (2014) (*Highly stable hybrid selenophene-3,4-ethylenedioxythiophene as electrically conducting and electrochromic polymers*), Tian e colaboradores (2017) (*A comprehensive study of electrochromic device with variable infrared emissivity based on polyaniline conducting polymer*) e SUN e colaboradores (2019) - (*Electrochromism in electropolymerized films of pyrene triphenylamine derivatives*), representam uma ínfima parcela dos trabalhos acerca do tema.

Nesse tipo de trabalho, o que os pesquisadores buscam encontrar um material que altere a sua capacidade de absorção de luz com a passagem de uma corrente elétrica. Esse tipo de material deve ser capaz de resistir a ciclos de mudança de absorção de luz, bem como ter uma alta razão entre o estado escuro e claro (SOARES, 2015). A eficiência energética também é importante na construção do dispositivo e o tempo de resposta vai depender da aplicabilidade do polímero (QUINTANILHA e colaboradores, 2014).

4.4 Displays e OLEDs:

Kang e colaboradores (2016), desenvolveram um trabalho intitulado "*Highly transparent conducting nanopaper for solid state foldable electrochromic device*". Este trabalho consiste em utilizar a associação da nanocelulose e as suas características de extrema flexibilidade, excelente resistência mecânica e transparência juntamente com microtubos de prata. A ideia da pesquisa era desenvolver um display dobrável que mantivesse a sua integridade física sob flexão ou alongamento. Eles obtiveram resultado positivo ao usarem os microtubos de prata, visto que por terem a sua morfologia considerada 1D, há uma constante interconexão, em oposição aos polímeros semicondutores (PEDOT:PSS e PANi) que segundo os autores do artigo ainda precisam ter suas condutividades aprimoradas para competir com os fios metálicos. Em oposição a esse trabalho, Edberg e colaboradores (2017) desenvolveram um compósito adesivo

flexível feito de PEDOT:PSS com nanocelulose que apresentou boas características mecânicas e elétricas combinadas.

Salunke e colaboradores (2016), desenvolveram um trabalho em que utilizaram um pireno 1,3,6,8 tetrasubstituído para a criação de dois materiais denominado PY-CA e PY-PH, na construção de um diodo orgânico emissor de luz azul e verde. O material PY-CA quando submetido a uma faixa de tensão de 3,3 a 3,8v apresentou um brilho na cor azul com uma eficiência luminosa de 1,5 lm/w e o PY-PH quando submetido a mesma faixa de tensão emitiu um brilho na cor verde com eficiência luminosa de 0,45 lm/w. Eles acreditam que esses materiais são promissores para a produção de OLEDs e esperam que novas pesquisas obtenham melhorias na estrutura molecular para a obtenção de melhores desempenhos.

4.5 Baterias

Malti e colaboradores (2015) desenvolveram um trabalho em que é possível acumular energia elétrica em uma folha de papel. Medindo 15cm² o grupo de pesquisadores suecos combinaram nanocelulose e PEDOT:PSS para criar o material. Esse papel bateria ainda suporta apenas uma centena de ciclos, ficando bem abaixo dos mil ciclos em que dispositivos desse tipo resistem, entretanto é o filme fino que consegue suportar a maior capacidade de armazenamento de energia até então: 1 Faraday.

Apesar de ser uma pesquisa antiga datada de 1990, é importante ressaltar que já se estudava esse tipo de aplicabilidade nessa época. Laforgue e colaboradores (1990), pesquisaram o uso do politiofeno para o uso em grandes capacitores. O objetivo da pesquisa é criar um supercapacitor para ser utilizado em veículos elétricos.

4.6 Biosensores

Lei e colaboradores (2017) desenvolveram um trabalho em que o polímero semicondutor sintetizado é totalmente biodegradável, diferentemente da grande maioria encontrada na literatura. Devido ao número cada vez maior de consumo de materiais eletrônicos, metais como gálio e índio estão cada vez mais escassos, devido a seu uso em transistores. E com o aumento da “internet das coisas” eles acreditam que o consumo desses metais será um limitante no desenvolvimento de novas tecnologias, encarecendo os produtos ou danificando o meio ambiente pra excessivas extrações.

Assim como o posterior descarte desses materiais, visto que o ciclo de vida desses produtos eletrônicos é cada vez menor. Diante dessa dinâmica, eles se empenharam na “química verde” e utilizaram um substrato ultrafino de nanocelulose de 800nm que pode ser degradado em condições ácidas leves pH 4,6), juntamente com o polímero semiconductor polipirrole. Outra vantagem da utilização do polipirrole é a utilização desse material no setor da saúde, onde sensores podem ser inseridos no paciente e não será preciso removê-lo, já que este irá se degradar naturalmente.

Ferreira (2017), preparou e caracterizou nanocompósitos de policaprolactona (PCL), poli(ácido láctico-co-glicólico) (PLGA) e nanofibras de polipirrol (PPy) com o objetivo de atuarem como um guia para regeneração de nervos periféricos. A utilização do polipirrol, deve-se à sua propriedade de ser biocompatível. Eles produziram filmes por evaporação de solvente e obtiveram uma condutividade de $2,0 \cdot 10^{-1}$ S/cm, Como resultados importantes da pesquisa, os filmes produzidos apresentaram superfícies porosas e mediana hidrofobicidade. São estáveis termicamente e um bom tempo de degradação, o que lhe confere potencial aplicação no tratamento das lesões em nervos periféricos.

4.7 ORFID (Organic Radio Frequency IDentification)

Rebello (2014), aplicou a técnica de impressão por serigrafia para confeccionar dispositivos RFIDs com PEDOT:PSS e com tinta de prata. Esses RFIDs foram projetados para trabalharem com frequências entre 860 e 960 Mhz e as antenas com PEDOT:PSS atingiram 0,45m na menor frequência. Em oposição as de prata atingiram alcance de 1,6m, mostrando que apesar do avanço que se tem obtido com esse tipo de material, novos estudos ainda são necessários bem como outras arquiteturas para a criação de dispositivos com alta eficiência.

4.8 Outras aplicações

Outra pesquisa importante no que tange ao desenvolvimento de materiais que satisfaçam a necessidade do homem, é relatada por OH e colaboradores (2016). Seu trabalho (*Intrinsically stretchable and healable semiconducting polymer for organic transistors*), se baseia na confecção de um material que possa ser esticado sem que altere a sua capacidade de condução eletrônica. Eles conseguiram aumentar em até

25% do tamanho do polímero quando esticado em um ciclo de 100 vezes e perceberam que o material não sofreu desgaste.

Taroni e colaboradores (2018), empregou PEDOT e uma mistura de PSS e poliuretano para criar sensores flexíveis de resposta termoeleétrica.. A ideia do trabalho é usar gradientes de temperatura como fonte de energia utilizando as propriedades termoeletricas da associação do polímero condutor. Como resultado eles obtiveram que quando a concentração do poliuretano é de cerca de 90% em massa, é possível esticar o filme em 700%, contrapondo a dificuldade de se utilizar o polímeros condutor devido a sua fragilidade de ruptura.

Souza e colaboradores (2017) utilizaram o polímero semiconductor polipirrol como revestimento contra corrosão de ligas de alumínio por eletrodeposição. Esse polímero apresenta vantagens nesse tipo de proteção devido a estabilidade química que apresenta, baixa toxicidade e facilidade em sua síntese, seja química ou eletroquímica e boa semicondutividade elétrica. Além disso, seus filmes possuem baixa rugosidade, elasticidade e baixo custo de produção, justificando a sua utilização. Os ensaios realizados mostraram que após a deposição, o polipirrol apresentou-se como protetor anódico do metal recoberto por formar um filme com aspecto homogêneo e compacto sobre a liga metálica. Campos e colaboradores (2014), também utilizaram o polímero semiconductor polipirrol em seu trabalho intitulado "*Synthesis of polypyrrole with anionic surfactants targeting applications such as microwave absorbers*". O objetivo da pesquisa era sintetizar o polipirrol variando os agentes oxidantes FeCl_3 e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e os surfactantes dodecilbenenosulfonato de sódio (DBSNa) e o ácido dodecilbenenosulfônico (DBSA) com o intuito de observar o comportamento deles quando submetidos a radiação eletromagnética. O resultado da pesquisa foi que as amostras que foram preparadas com (DBSA) na concentração de 20% em massa, foram capazes de absorver 95% da radiação incidente de 11,5 GHz, sugerindo que esse material pode ser usado como bloqueadores de radiação.

Ishikawa e colaboradores (2019), aplicaram um filme de naftalato de polietileno para a construção de um transistor orgânico de efeito de campo flexível e obtiveram um resultado equivalente ao amplamente produzido com vidro. Esse tipo de transistor é uma espécie de sensor e como é possível produzir grandes filmes ele tem potencial para ser usado na área da saúde como pele artificial.

5- CONCLUSÃO

As últimas décadas testemunharam grandes avanços no que se refere ao desenvolvimento de produtos derivados de moléculas orgânicas tais como os materiais poliméricos semicondutores. O entendimento de como se dá a condução de cargas teve destaque no meio acadêmico e isso é comprovadamente observado pelo número de publicações sobre o assunto que se teve nos últimos anos. Muito ainda é necessário para que todo o conhecimento esteja à disposição dos pesquisadores e pesquisas com esse objetivo continuam sendo desenvolvidas.

Esses avanços tornaram significativa a participação dos polímeros semicondutores como matérias para a construção de sensores orgânicos, dispositivos conversores de energia, monitoramento ambiental e de saúde humana que se fundamenta no objetivo da construção do conhecimento humano que é de melhorar a qualidade de vida.

O presente trabalho buscou trazer de forma resumida o que se sabe a respeito do tema bem como das pesquisas recentes tanto aqui no Brasil como internacionalmente. Acreditamos que com a difusão do assunto, haja maior interesse de alunos e professores a realizarem trabalhos específicos nessa área e assim colocarmos o nosso país na vanguarda desse conhecimento.

6- BIBLIOGRAFIA

ABPLAST. **PRODUÇÃO DE PLÁSTICO CRESCE 2,5% EM 2017 E SUPERA EXPECTATIVAS** - Abiplast - Associação Brasileira da Indústria do Plástico. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/sala-de-imprensa/producao-de-plastico-cresce-25-em-2017-e-supera-expectativas/>>. Acesso em: 30 out. 2019.

ALLIANCE, C. **AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE FIOS E CABOS DE COBRE**. European Cooper Institute, n. 1, p. 1–11, 2016.

ALMAZAN, C. M. D. L. **Polyaniline/clay nanocomposites. A comparative approach on the doping acid and the clay spacing technique**. Synthetic Metals, 236, 61-67. 2018

ALMAZAN, C. M. D. L. **Materiales compuestos con propiedades conductoras a partir de PANI/OMMT/TPE**. Tese de Doutorado. Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Tamaulipas. 125p. 2019

ALVES. M. P. A. S. **Síntese e caracterização de Blendas de PVC/POLITIOFENO**. Tese de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. Recife. PE. 97p. 2015

BASTOS. N. M. S. **Síntese e caracterização de novos polímeros orgânicos condutores derivados da polianilina**. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campo dos Goytacazes. RJ. 73p. 2005

BAZANI. D. L. M. **Caracterização de polímeros semicondutores para uso em sensores de radiação gama**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. São Paulo. SP. 71p 2008.

BELLO, M. E. **Obtenção e caracterização eletroquímica do composto polipirrol/cobalto** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. SP 137p. 2002

BHUVANA, T., KIM, B., YANG, X., SHIN, H., & KIM, E. **Reversible Full-Color Generation with Patterned Yellow Electrochromic Polymers**. Angewandte Chemie International Edition, 52(4), 1180–1184. 2012

BIANCHI, R. F. **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos.** Tese de doutorado. Universidade de São Paulo. São Carlos. SP. 159p. 2002.

BRADLEY, D. D. C. **Precursor-route poly(p-phenylenevinylene): polymer characterisation and control of electronic properties.** Journal of Physics D: Applied Physics, 20(11), 1389–1410.1987

BREDAS, J. L., & STREET, G. B. **Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers.** *Accounts of Chemical Research*, 18(10), 309–315. 1985

BRITO, S. S. D. **Influência da Densidade de Portadores e de Efeitos Térmicos no Transporte de Carga em Semicondutores Orgânicos.** Brasília. Universidade de Brasília, Instituto de Física. p.88. 2014.

CANEVAROLO, Sebastião V. Jr. **Ciência dos polímeros.** São Paulo: Editora Artliber, 2002.

CAMPOS, R. A. M.; FAEZ, R.; REZENDE, M. C. **Synthesis of Polypyrrole with Anionic Surfactants Targeting Applications such as microwave absorbers .** *Polímeros*, v. 24, n. 3, p. 351–359, 2014.

CARVALHO, L. C. D; **Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas de Polímeros semicondutores.** Universidade Federal de São João del Rei. São João del Rei. MG, 236 p. 29,7 2004

CAZATI, T, **Correlação entre a polarização da luz emitida e a morfologia de filmes luminescentes de poli(fenileno vinileno) e derivados.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. São Carlos. SP. 88p. 2003

CIRIC-MARIANOVIC, G. **Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications.** *Synthetic Metals*, 177, 1–47. 2013

COLUCCI, R. **Desenvolvimento de um compósito contendo polímero condutor (PEDOT:PSS) e material ORMOSIL (GPTMS) com aplicação na fabricação de**

dispositivos eletroluminescentes. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Rio Claro. SP. 117p. 2016

EDBERG, J., MALTI, A., GRANDBERG, H., HAMED, M. M., CRISPIN, X., ENGGUIST, I., & BERGGREN, M. **Electrochemical circuits from “cut and stick” PEDOT:PSS-nanocellulose composite.** Flexible and Printed Electronics, 2(4), 045010. 2017

ENGERT, C. et al. **Dynamic structure of charge carrier in polyaniline by near-infrared excited resonance Raman spectroscopy.** Chemical Physics Letters, v. 218, n. 1–2, p. 87–92, 1994.

FAEZ, R. et al. **Polímeros Condutores.** Química nova na escola, v. 11, p. 13–18, 2000.

FERREIRA, C. L.; **Síntese de nanocompósitos poliméricos PCL/PLGA/nonofibras de polipirrol para aplicação em condutor biocompatível para regeneração nervosa.** Dissertação de Mestrado. PUC Rio Grande do Sul. Porto Alegre. RS. 112p.2017.

FILHO. J.F. **Caracterização de filmes de alginato de sódio e PEDOT:PSS para potencial aplicação em dispositivos eletrocromáticos.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba. SP. 88p. 2019

FONNER, J. M.; Forciniti, L.; Nguyen, H.; Byrne, J. D.; KouL, Y.; Nawaz, J. S.; **Biocompatibility implications of polypyrrole synthesis techniques.** Biomed.Mater, v. 3, p. 1 – 12, 2008.

FONTANA. E. **Eletromagnetismo.** Aula de Eletromagnetismo. Departamento de eletrônica e sistemas. Universidade Federal de Pernambuco. 2011

GIACOMINI. M. T. **Preparação, caracterização e propriedades catalíticas de filmes de politiofenos contendo eletrocatalizadores dispersos.** Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Carlos. SP. 126p. 2001.

GRUBER. J. **Síntese de Poli-p-fenileno vinileno(PPV) e sua aplicação como polímero condutor.** Química Nova. v 17 n.4 323-326. 1994

GUIMARD, N. K., GOMEZ, N., & SCHMIDT, C. E. **Conducting polymers in biomedical engineering**. *Progress in Polymer Science*, 32(8-9), 876–921. 2007.

GUNES S, Neugebauer H, Sariciftci NS. **Conjugated polymer-based organic solar cells**. *Chemical Reviews*. 107: 1324-38. 2007

HAGE JR., E. **Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros**. *Polímeros*, v. 8, n. 2, p. 6–9, 1998.

HOCEVAR. M. A, **Desenvolvimento de biosensores enzimáticos amperométricos utilizando nanopartículas de polipirrol**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. RS. 114p. 2011.

HONG, W., XU, Y., LU, G., LI, C., & SHI, G. **Transparent graphene/PEDOT–PSS composite films as counter electrodes of dye-sensitized solar cells**. *Electrochemistry Communications*, 10(10), 1555–1558. 2008.

INAL, S., RIVNAY, J., SUIU, A.-O., MALLIARAS, GG, & MCCULLOCH, I **Conjugated Polymers in Bioelectronics**. *Accounts of Chemical Research*, 51(6), 1368–1376 2018

IS, O. D., KOYUNCU, F. B., KOYUNCU, S., & OZDERMIR, E. **A new imine coupled pyrrole–carbazole–pyrrole polymer: Electro-optical properties and electrochromism**. *Polymer*, 51(8), 1663–1669. 2010

ISHIKAWA, T., SAKAI, H., & MURATA, H. **Fabrication of the Flexible Dual-Gate OFET Based Organic Pressure Sensor**. *IEICE Transactions on Electronics*, E102.C(2), 188–191.2019

JESUS. J. R. **Obtenção e avaliação das propriedades físico-químicas de membranas poliméricas SPEEK/PANI de condução mista**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina. 105p. 2005.

JUNIOR. L. A. R. **Efeito de temperatura sobre a instabilidade de quasi-partículas em polímeros condutores**. Dissertação de Mestrado - Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília., 2012.

KALONI, T. P., GIESBRECHT, P. K., SCHRECKENBACH, G., & FREUND, M. S. **Polythiophene: From Fundamental Perspectives to Applications**. Chemistry of Materials, 29(24), 10248–10283. 2017

KANG, E.T.,NEOH, K.G.,TAN, K.L. Polyaniline: **A polymer with many interesting intrinsic redox states**. Progress in Polymer Science (Oxford) 23 (2) : 277-324. 1998.

KANG, W., LIN, M.-F., CHEN, J., & LEE, P. S. **Highly Transparent Conducting Nanopaper for Solid State Foldable Electrochromic Devices**. Small, 12(46), 6370–6377. 2016

LAFORGUE, A., SIMOM, P., SARRAZIN, C., & FAUVARQUE, J.-F. **Polythiophene-based supercapacitors**. Journal of Power Sources, 80(1-2), 142–148. 1999.

LEI, T., GUAN, M., LIU, J., LIN, H.-C., PFATTNER, R., SHAW, L., BAO, Z. **Biocompatible and totally disintegrable semiconducting polymer for ultrathin and ultralightweight transient electronics**. Proceedings of the National Academy of Sciences, 114(20), 5107–5112. 2017

LI, G., CHANG, W.-H., & YANG, Y. **Low-bandgap conjugated polymers enabling solution-processable tandem solar cells**. Nature Reviews Materials, 2(8), 17043. 2017

LIMA, P. H. C. et al. **Polímeros condutores com propriedades eletrocrômicas: uma revisão**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 13, n. 1, p. 1–17, 2018.

LIU, D., LI, Y., YUAN, J., HONG, Q., SHI, G., YUAN, D, FUNG, M.-K. **Improved performance of inverted planar perovskite solar cells with F4-TCNQ doped PEDOT:PSS hole transport layers**. Journal of Materials Chemistry A, 5(12), 5701–5708. 2017

LU, B., ZHEN, S., ZHANG, S., XU, J., & ZHAO, G. **Highly stable hybrid selenophene-3,4-ethylenedioxythiophene as electrically conducting and electrochromic polymers**. Polym. Chem., 5(17), 4896–4908. 2014

MACHADO, A. D., **Estudo da Condutividade elétrica em filmes finos de derivados politiofenos**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”. UNESP. Presidente Prudente. SP. 74p.2015.

MAIA, D. J. *et al.* **Síntese de polímero condutor em matrizes sólidas hospedeiras**. Química Nova, v. 23, n. 2, p. 204–215, 2000.

MALTI, A., EDBERG, J., GRAMBERG, H., KHAN, Z. U., ANDREASEN, J. W., LIU, X., BERGGREN, M. **An Organic Mixed Ion-Electron Conductor for Power Electronics**. Advanced Science, 3(2), 1500305. 2015

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução aos polímeros**. 2. ed. rev. e ampliada. São Paulo: Edgard Bluncher, 2004

MATTOSO, L. H. C. **Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades**. Química Nova, v. 19, n. 4, p. 388–399, 1996.

MEDEIROS, E. S. *et al.* **Uso de Polímeros Condutores em Sensores**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 7, n. 2, p. 62–77, 2012.

MEHMOOD, U., AL-AHMED, A., & HUSSEIN, I. A. **Review on recent advances in polythiophene based photovoltaic devices**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 57, 550–561 2016.

MIZOGUCHI, K. *et al.* **Comparative study of Shirakawa and Naarmann-Theophilou type polyacetylenes by ESR**. Synthetic Metals, v. 69, n. 1–3, p. 51–52, 1995.

MOLAPO, K.M., NDANGILI, P.M., AIAVI, R.F., MBAMBISA, G., MAILU, S.M., NIOMO, N., MASIKINI, M., BAKER, P., IWUOHA, E.I.: **Electronics of conjugated polymers (I): Polyaniline**. International Journal of Electrochemical Science, 7, 11859–11875 2012.

MUNDO DO PLÁSTICO. **Veja as perspectivas para a indústria de transformação do plástico**. Disponível em: <<https://mundodoplastico.plasticobrasil.com.br/oportunidades/veja-perspectivas-para-industria-de-transforma-o-do-plastico-em-2019>>. Acesso em: 30 out. 2019.

NOGUEIRA, F. A. R. **Síntese e caracterização de derivados de polipirrol para aplicação em dispositivos eletroquímicos**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Alagoas. Maceió. Al. 95p. 2010

OH, J. Y., RONDEAU-GAGNÉ. S., CHIU, Y.-C., CHORTOS, A., LISSEL, F., WANG, G.-J. N.,BAO, Z **Intrinsically stretchable and healable semiconducting polymer for organic transistors**. Nature, 539(7629), 411–415 2016.

OUYANG, X., PENG, R., Ai, L., ZHANG, X., & GE, Z. **Efficient polymer solar cells employing a non-conjugated small-molecule electrolyte**. Nature Photonics, 9(8), 520–524. 2015

PADILLA. M. A. C. **Estudo do transporte de carga de polímeros de polianilina** Dissertação de Metrado. Pontifícia Universidade Católica (PUC). Rio de Janeiro. RJ. 88p. 2011.

PARENTE, R. A. **Elementos estruturais do plástico reciclado**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. SP. 153p. 2006

PIOVESAN. E., HIDALGO A. A., MARLETTA. **A Influência da espessura nas propriedades de absorção e emissão e na morfologia de filmes automontados de poli(-fenileno vinileno)**. Quim. Nova, Vol. 29, No. 5, 916-921, 2006

PORRI. L. **Os Anos 1954-1963 no Politécnico de Milão**. Polímeros-ciência E Tecnologia - POLIMEROS. v.19. n 3. 4-11. 2009.

QUINTANILHA, R. C., ROCHA, I., VICHESSI, R. B., LUCHT, E., NAIDEK, K. WINNISCHOFER, H., & VIDOTTI, M. **Eletrocromismo: Fundamentos e aplicação de nanomateriais no desenvolvimento de eletrodos de alto desempenho**. Quimica Nova, 37(4), 677–688. 2014

REBELLO, P. H. P. **Aplicações de técnicas de impressão a dispositivos eletrônicos orgânicos**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. SP 99p. 2014

REZA, Ansari. **Polypyrrole Conducting Electroactive Polymers: Synthesis and Stability Studies**. E-Journal of Chemistry, v. 3, p.186-201, 2006.

REZENDE, M. C.; FAEZ, R. **Síntese química de polipirrol: influência de surfactantes aniônicos nas propriedades térmicas e condutoras.** Anais do 10o Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – 2009.

RIBAS, M. R. NOWACKI B. F. ASSAKA A. M. AKCELROD. L. **Síntese e caracterização do polímero emissor poli (2,7-9,9 di-hexifluoreno-diil-vinileno) (PDHFV).** 8 Congresso de Brasileiro de Polímeros. 902-903. 2006

RUNGE, M. B.; DADSETAN, M.; BALTRUSAITIS, J.; KNIGHT, A. M.; RUESINK, T.; LAZCANO, E. A.; LU, L.; WINDEBANK, A. J.; YASZEMSKI, M. J. **The development of electrically conductive polycaprolactone fumarate e polypyrrole composite materials for nerve regeneration.** Biomaterials, v. 31, n. 23, p. 5916–5926, 2010.

SOARES, C. **Síntese e Caracterização de Polímeros Condutores com Aplicações em Células Solares.** Dissertação de Mestrado. Instituto Politécnico de Bragança, 2015.

SOUZA, A. F. *et al.* **Proteção contra corrosão da liga de alumínio 2024–T3 por filme de polipirrol eletrodepositado em ácido p-tolueno sulfônico.** Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 36, n. 1, p. 34, 2017.

SANTOS. L. F. **Estudo de processos de transporte em dispositivos poliméricos emissores de luz.** Tese de Doutorado. Instituto de Física de São Carlos. Universidade de São Paulo. SP. 202p. 2003.

SANTOS. M. A P D. **Éxcitons e bipólarons em polímeros conjugados - Efeito de temperatura nas propriedades de transportes.** Tese de doutorado - Instituto de Física, Universidade de Brasília, DF. 74p, 2012.

SALUNKE, J. K., WONG, F. L., FERON, K., MANZHOS, S., LO, M. F., SHINDE, D., WADGAONKAR, P.P. **Phenothiazine and carbazole substituted pyrene based electroluminescent organic semiconductors for OLED devices.** *Journal of Materials Chemistry C*, 4(5), 1009–1018. (2016).

SHIRAKAWA, H., Louis, E. J., Macdiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A. J. **Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x.** *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 124, 578-80, 1977

SHIRAKAWA H. ITO T. and IKEDA S. **Electrical-Properties of polyacetylene with various cis-trans compositions.** Macromolecular chemistry and physics 179:1565-1573, 1978

SILVEIRA, R. M. C. F.; BAZZO, W. A. **Ciência e tecnologia: Transformando a relação do ser humano com o mundo.** IX Simpósio internacional processo civilizador, p. 1–13, 2005.

SILVEIRA, F. Z. **Efeito de diferentes dopantes da polianilina nas características sensoras ao gás amônia.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. SC. 99p. 2011

SOUZA, J. F. P. **Transporte de cargas em polímeros semicondutores para aplicação em dispositivos fotovoltaicos.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. PR. 155p. 2014.

TARONI, P. J., SANTAGIULIANA, G., WAN, K., CALADO, P., QIU, M., ZHANG, H.,BILOTTI, E. (2017). ***Toward Stretchable Self-Powered Sensors Based on the Thermoelectric Response of PEDOT:PSS/Polyurethane Blends. Advanced Functional Materials***, 28(15), 1704285

TIAN, Y., ZHANG, X., DOU, S., ZHANG, L., ZHANG, H., LY, H., ... LI, Y. **A comprehensive study of electrochromic device with variable infrared emissivity based on polyaniline conducting polymer.** Solar Energy Materials and Solar Cells, 170, 120–126. 2017

THAKUR, V. K., DING, G., MA, J., LEE, P. S., & LU, X. **Hybrid Materials and Polymer Electrolytes for Electrochromic Device Applications.** Advanced Materials, 24(30), 4071–4096. 2012

UTRACKI, L. A. **History of commercial polymer alloys and blends (from a perspective of the patent literature).** Polymer Engineering and Science, 35(1), 2–17. 1995

VISSOTO, J. F. T. **Rigidez de Conjugação do Poliacetileno.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. PR. 80p 2015

YAO, Y., DONG, H., & HU, W. **Charge Transport in Organic and Polymeric Semiconductors for Flexible and Stretchable Devices**. *Advanced Materials*, 28(22), 4513–4523. 2015

ZHANG, G., LAN, Z.-A., & WANG, X. **Conjugated Polymers: Catalysts for Photocatalytic Hydrogen Evolution**. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(51), 15712–15727 2016.