UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

"Polianilina: Síntese, Filmes, Dopagem e Condução DC"

Reinaldo Takara Zoppei

USP/IFSC/SBI
8-2-001254

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Ciências "Física Aplicada".

Orientador: Prof. Dr. Valmir Antonio Chitta

São Carlos – São Paulo
1999

31/03/9915:21-meus documentos/declar-defesa

IFSC

Zoppei, Reinaldo Takara
Polianilina: Síntese, Dopagem, Filmes e Condução DC/ Reinaldo Takara Zoppei. – São Carlos, 1999.
64 p.

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, 1999.

Orientador: Prof. Dr. Valmir Antônio Chitta

1. Polianilina. 2. Condução DC. I.Título

UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

E-mail: wladerez@if.sc.usp.br

Fone (016) 273-9333
Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE REINALDO TAKARA ZOPPEI APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 25 DE MARÇO DE 1999.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Valmir Antonio Chitta/USF

Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães/IFSC-USP

Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff/FFCLRP-USP

Um trabalho que temos a graça e oportunidade de fazer é nossa realização. Dedicar a alguém é demonstrar, reconhecer que eles também ajudaram de algum modo. À Deus, aos meus pais José e Maria, ao meu filho Rafael, à minha companheira Ita e aos amigos Fontes e Nininha, pessoas que muito amo e devo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Valmir Antônio Chitta pela valiosa orientação em todas as horas, pelo pronto apoio nos momentos mais difíceis, pela confiança, pela dedicação, paciência e amizade.

Ao Doutorando Rodrigo Fernando Bianchi, amigo de grande caráter, pelo apoio durante o desenvolvimento do trabalho experimental e discussões em todas as horas.

Aos Doutorandos Mauro Miguel Costa e Romildo Jerônimo Ramos pela amizade, colaboração espontânea e apoio em todos as horas.

Aos Professores do Grupo de Polímeros do IFSC/USP, especialmente aos Prof^{es}. Dr. Roberto M. Faria, Dr. José Giacometti e Dr. Osvaldo N. de Oliveira Jr. e também ao Dr. Luís Henrique C. Mattoso do CNPDIA/EMBRAPA, pela dedicação nos trabalhos de pesquisa na linha de polímeros condutores, da qual muito se beneficiou este trabalho.

À Dra. Débora Balogh, aos técnicos Ademir, Bertho e Níbio e à secretária Rosângela, pelo suporte e dedicação, sempre eficientes, durante todo o trabalho.

Aos amigos do Grupo de Polímeros Ailton, Aldo, Haroldo, Casé, Célio, Chico, Cláudia, Dante, Débora, Fabrício, Fátima, Lucas, Malmonge, Manoel, Mantovani, Mauro, Paulo, Pedro, Ricardo, Robertinho, Rodrigo, Romildo, Sandra, Sarita, Tomioka, Totó e Walterlei, pela colaboração, incentivo e pelo excelente ambiente de trabalho proporcionado.

Ao João Eduardo, André, Lucas, Zero e Lucas Fujikawa pela formação de grupos de estudos para as disciplinas de nivelamento e mestrado e pela forte amizade que surgiu entre nós.

À Wladerez A. G. Caiado, pela alegria, atenção, paciência, e prontidão nos serviços prestados da Pós-Graduação em Física Aplicada.

Aos amigos do Departamento de Matemática/ICEN/CUR/UFMT Almir, Barbaresco, Dércio, Eunice, Joselma, Luís Mauro, Manoel, Maria Elizabeth, Martinho, Milton, Polizel, Priscila, Roberto, Rui, Tardin, Tati e Ubaldo pelo apoio e pelos incentivos oferecidos à execução desse trabalho. Especialmente ao Tardin que não poupou esforços no sentido de encaminhar, esclarecer e resolver problemas de aspectos burocráticos junto à UFMT.

À Universidade Federal de Mato Grosso e à CAPES, pelos recursos financeiros necessários para o desenvolvimento desta dissertação.

À todas as pessoas que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho. Pessoas com as quais aprendo a cada dia de minha vida.

À Deus, por me dar força para o trabalho, habilidades para transpor obstáculos e por ser justo no reconhecimento daquilo que mereço.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS ..... *ii*

LISTA DE TABELAS ..... *ii*

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS ..... *ii*

LISTA DE SÍMBOLOS ..... *ii*

RESUMO ..... *ii*

ABSTRACT ..... *ii*

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO *2*

1.1 - Compostos Orgânicos *2*

1.2 - Polímeros Condutores *2*

1.3 - Polianilina *2*

1.4 - Objetivos *2*

CAPÍTULO 2 - ASPECTOS GERAIS DA POLIANILINA *2*

2.1 - Estados de Oxidação *2*

2.2 - Síntese Química *2*

2.3 - Mecanismo de Dopagem *2*

2.4 - Mecanismos de Condução em Polímeros Condutores *2*

2.4.1 - Tunelamento Limitado pelo Armazenamento de Energia *2*

2.4.2 - Saltos de Alcance Variável *2*

CAPÍTULO 3 - DISPOSITIVOS EXPERIMENTAIS *2*

3.1 - Síntese Química *2*

3.2 - Preparação de Filmes pelo Método "Casting" *2*

3.3 - Dopagem e Metalização das Amostras *2*

3.4 - Método de Duas Pontas, Fonte de Tensão e Amperímetro *2*

3.5 - Criostato, Controlador de Temperatura e Bomba de Vácuo *2*

3.6 - Sistema de Medidas de Condutividade e Aquisição de Dados.....2

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS 2

4.1 - Condutividade dc com o Tempo de Dopagem. 2

4.2 - Condutividade dc com a Temperatura.....2

4.3 - Condutividade dc com o Campo Elétrico. 2

CAPÍTULO 5 – SUMÁRIO E CONCLUSÕES.....2

APÊNDICE - DOPAGEM EM VAPOR DE HCL 2

I - Introdução 2

II – Preparação dos Filmes 2

III - Medida da Condutividade – Método de Quatro Pontas 2

IV - Sistema de Medidas.....2

IV.1 - Câmara de Dopagem 2

IV.2 - Sistema de Dopagem em Vapor de HCl 2

IV.3 - Sistema de Controle e Aquisição de Dados.....2

V - Resultados Experimentais 2

VI - Conclusões 2

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 2

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Fórmulas químicas estruturais de alguns polímeros condutores. 2

Figura 1.2: Quadro comparativo da condutividade de diversos materiais..... 2

Figura 2.3: Fórmula geral da polianilina 2

Figura 2.4: Representação esquemática de dopagem da PANI. 2

Figura 2.5: Visão esquemática das inomogeneidades no poliacetileno ilustrando a superposição dos vários mecanismos de condução. 2

Figura 3.6: Diagrama esquemático da síntese química da polianilina na forma base esmeraldina..... 2

Figura 3.7: Chapa aquecedora e controlador de temperatura 2

Figura 3.8: Diagrama esquemático da preparação de filmes auto-sustentáveis da PANI na forma base esmeraldina pelo método 'casting'. 2

Figura 3.9: Ilustração da amostra metalizada. 2

Figura 3.10: Esquema do circuito de medidas pelo método de duas pontas. V é a fonte de tensão, A é o amperímetro e S é a amostra. 2

Figura 3 11: Variação da corrente em dielétricos em função do tempo. I_0 é a corrente estacionária. 2

Figura 3.12: Criostato..... 2

Figura 3.13: Esquema da bomba de vácuo. 2

Figura 3.14: Porta amostra do criostato. 2

Figura 3.15: Esquema do sistema de medidas de condutividade. 2

Figura 4.16: Condutividade em função do tempo de dopagem, em filmes de polianilina não metalizados e à temperatura ambiente. 2

Figura 4.17: Efeito do vácuo sobre a condutividade da polianilina em quatro situações distintas. Na primeira situação, filmes não metalizados na temperatura ambiente; na segunda, filmes metalizados na temperatura ambiente; na terceira, filmes metalizados, sob vácuo da ordem de 10^{-5} Torr e temperatura de 300K; na última, filmes metalizados sob vácuo da ordem de 10^{-5} Torr e temperatura de 300K, após o ciclo de temperatura (de 300K para 80K e retornando à 300K). 2

Figura 4.18: Condutividade em função da temperatura para a polianilina dopada com 2 minutos de imersão em HCl 0,1M..... 2

Figura 4.19: Gráfico da condutividade em função de $T^{(-1)}$. Os dados são os mesmos da figura 4.18. ... 2

Figura 4.20: Gráfico da condutividade em função de $T^{(-1/2)}$. Os dados são os mesmos da figura 4.18... 2

Figura 4.21: Gráfico da condutividade em função de $T^{(-1/3)}$. Os dados são os mesmos da figura 4.18... 2

Figura 4.22: Gráfico da condutividade em função de $T^{(-1/4)}$. Os dados são os mesmos da figura 4.18... 2

Figura 4.23: Gráfico da condutividade em função de $T^{(-1/4)}$ para o conjunto de amostras de polianilina. 2

Figura 4.24: Gráfico da distância do salto médio dos portadores de carga em função da temperatura para o conjunto de amostras. 2

Figura 4.25: Gráfico da energia do salto médio dos portadores de carga em função da temperatura para o conjunto de amostras. 2

Figura 4.26:Gráfico da condutividade em função do campo elétrico em várias temperaturas para a amostra não dopada. 2

Figura 4.27: Gráfico da condutividade em função do campo elétrico em várias temperaturas para a amostra dopada com 15 minutos de imersão em HCl 0,1M. 2

Figura 4.28: Gráfico da condutividade em função do campo elétrico em várias temperaturas para a amostra dopada com 2 horas de imersão em HCl 1M. 2

Figura 4.29: Gráfico do logaritmo natural da condutividade em função do recíproco do campo elétrico. As amostras estavam na temperatura de 250K. 2

Figura A.30: Medida de condutividade com quatro pontas de prova. (*A*) é a corrente aplicada, (*V*) a tensão medida, (*p*) a distância entre duas pontas de prova adjacentes, e (*a*, *s*) as dimensões do filme..... 2

Figura A.31: Diagrama em blocos do sistema de medidas de condutividade em função do tempo de dopagem em vapor de HCl..... 2

Figura A.32: Câmara de dopagem em vapor de HCl. 2

Figura A.33: Esquema da dopagem em vapor de HCl. 2

Figura A.34: A condutividade em função do tempo de dopagem nos filmes de polianilina dopados em vapor de soluções de HCl 1M, 3M e 6M..... 2

Figura A.35: Comparação no comportamento da condutividade entre as amostras. 2

Figura A.36: Medidas da condutividade, em ar atmosférico e vácuo, realizadas na amostra dopada em vapor de solução de HCl 3M. 2

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Níveis de dopagem e espessuras das amostras..... 2

Tabela 4.2: Tensões, intervalo de temperatura e taxa de aquecimento aplicados nas amostras. 2

Tabela 4.3: Parâmetros de ajuste no modelo VRH-3D..... 2

Tabela 4.4: Valores de αR..... 2

Tabela A.5: Valores da constante de correção C em função de a/p e s/a. 2

Tabela A.6: Dimensões das amostras e corrente elétrica aplicada nas medidas..... 2

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CELT - "Charging Energy Limited Tunneling" – Tunelamento Limitado pelo Armazenamento de Energia.

Cl^- - Íons de cloro.

$(CH)_x$ - Poliacetileno.

$C_6H_5NH_2$ - Monômero anilina.

ES - Sal de esmeraldina.

EB - Base de esmeraldina

H^+ - Íons de hidrogênio.

HCl - Ácido clorídrico.

M - Molaridade (número de moles do soluto por volume, em litros, da solução).

NH_4OH - Hidróxido de amônio.

$NH_4S_2O_8$ - Peroxidissulfato de amônio.

NMP - N-Metil Pirrolidona.

PANI - Polianilina.

pH - Potencial de Hidrogênio (medida da acidez ou basicidade de uma solução).

VRH - "Variable Range Hopping" – Saltos de Alcance Variável.

VRH-3D - "Variable Range Hopping–3D" – Saltos de Alcance Variável - 3 Dimensões.

TCNQ -Tetracianoquinodimetano, composto orgânico aceitador de elétrons.

TTF -Tetratiofulvaleno, composto orgânico doador de elétrons.

y - Unidades repetidas reduzidas, contendo nitrogênios amina.

1-y - Unidades repetidas oxidadas, contendo nitrogênios imina.

LISTA DE SÍMBOLOS

α	- Taxa com que a função de onda eletrônica decai com a distância.
ν_{ph}	- Freqüência dos fônons.
ρ	- Resistividade do filme.
ρ_c	- Resistividade de uma camada do filme.
σ	- Condutividade elétrica dc.
A	- Área do eletrodo metalizado nos filmes.
a	- Largura dos filmes.
d	- dimensionalidade do processo de condução.
E	- Campo elétrico.
E_F	- Energia de Fermi.
e	- Carga elétrica elementar.
I	- Corrente elétrica.
I_0	- Corrente elétrica em regime estacionário.
J_C	- Densidade de corrente.
k_B	- Constante de Boltzmann.
L	- Espessura dos filmes.
$N(E_F)$	- Densidade de estados na energia de Fermi.
p	- Distância entre duas pontas de provas adjacentes.
R	- Distância média dos saltos dos portadores de carga.
R_0	- Distância média entre os estados eletrônicos localizados mais próximos (primeiros vizinhos).
r	- Resistência elétrica dos filmes.
s	- Comprimento dos filmes.
T	- Temperatura.
V	- Diferença de potencial, tensão.
W	- Energia média dos saltos dos portadores de carga.

RESUMO

Neste trabalho, realizamos um estudo da dependência da condutividade elétrica dc (σ), com a dopagem (tempo de exposição ao ácido clorídrico de 0 à 6 horas), temperatura ($80 \leq T \leq 300K$) e campo elétrico (E) em filmes auto-sustentáveis de polianilina. As amostras foram metalizadas com ouro em ambas as faces e as medidas realizadas utilizando-se o método de duas pontas. O pó utilizado nos filmes foi sintetizado quimicamente através da mistura da anilina com ácido clorídrico, a qual foi adicionada uma segunda solução de peroxidissulfato de amônio e que após desdopagem com hidróxido de amônio, obteve-se a base esmeraldina, esse produto foi dissolvido em N-Metil Pirrolidona possibilitando a obtenção dos filmes pelo método casting e posteriormente dopados por imersão em solução de ácido clorídrico em níveis desejados. Para um curto tempo de exposição ao ácido clorídico (menos de 30 minutos) observamos um rápido crescimento da condutividade com o aumento da dopagem. Para tempos mais longos a condutividade tende à saturação. Da análise da condutividade em função da temperatura obtivemos que $\sigma \sim \exp(T^{(-1/4)})$ consistente com o modelo de "Saltos de Alcance Variável" proposto por Mott. Nesse modelo a condução ocorre através do tunelamento assistido por fônons entre estados eletrônicos localizados. Se os estados são muito localizados um elétron só poderá saltar para o estado mais próximo, e assim a condutividade será proporcional ao fator de Boltzmann. Se a localização é menos intensa , um elétron pode saltar para sítios onde a energia de ativação é menor mas que estão situados mais distantes do que os primeiros vizinhos, ou seja, a condução ocorrerá por saltos com alcance variável.

ABSTRACT

In this work, we accomplished a study of the dependence of the *dc* electrical conductivity (σ), with the doping level (time of immersion of the film into the hydrochloric acid - $0 \leq t \leq 6$ hours), temperature ($80 \leq T \leq 300K$) and electric field (E) in polyaniline thin films. The electric contacts to the samples were obtained using gold deposited in both faces and the measurements have been done using the method of two points. The powder used in the films was synthesized chemically through the mixture of the aniline with hydrochloric acid. A second solution of ammonium peroxidissulfate has been added to the mixture and after that the same has been treated with ammonium hydroxide. The emeraldine base so obtained has been dissolved in N-Methyl-2-pyrrolidinone to be used to produce the films by the method of casting. Later on the films have been doped by imersion with hydrochloric acid in wanted levels. For a short time of immersion into hydrochloric acid (less than 30 minutes) we observed a fast growth of the conductivity with the increase of the doping level. For longer times the conductivity tends to the saturation. Analyzing the conductivity as a function of temperature we obtained that $\sigma \sim \exp(T^{(-1/4)})$ consistent with the model of Variable Range Hopping proposed by Mott. In that model the conduction happens through the tunneling of carriers assisted by phonons between localized electronic states. If the localization is very strong, the carrier can only jump to the nearest state, and the conductivity will be proportional to the Boltzmann factor. If the location is less strong, a carrier can jump to sites for which the activation energy is smaller but which can reside further way. As a result we have conductivity with variable range hopping.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Compostos Orgânicos

Por muito tempo os compostos orgânicos - formados basicamente por átomos de carbono e hidrogênio, eventualmente combinados com elementos como o oxigênio, o nitrogênio ou o enxofre - foram considerados exemplos típicos de materiais isolantes. Apesar da imensa variedade de compostos orgânicos utilizados nas indústrias química e farmacêutica desde o século passado, segundo Melo[1], casos de condutividade elétrica associada a substâncias orgânicas eram desconhecidos até inícios da década de 1960, quando Fred Wudl, da Universidade de Nova Iorque (EUA), sintetizou pela primeira vez sais de tetratiofulvaleno (TTF), um composto orgânico doador de elétrons. A partir daí, uma sistemática investigação das propriedades elétricas de novos compostos orgânicos sintetizados foi iniciada. Em 1973, diversos grupos de pesquisadores obtiveram, simultaneamente, um cristal orgânico altamente condutor, pela combinação do TTF com tetracianoquinodimetano (TCNQ), uma molécula orgânica conhecida como aceitadora de elétrons. Logo se verificou que outros cristais obtidos pela combinação de moléculas doadoras (semelhantes ao TTF) com aceitadoras (modeladas segundo o TCNQ) também apresentavam alta condutividade, deu-se a esses materiais o nome genérico de cristais condutores por transferência de carga. A descoberta da condutividade nos cristais de transferência de carga deu lugar a um intenso esforço, tanto na busca da compreensão dos mecanismos básicos

envolvidos no fenômeno quanto na procura de outros exemplos de condutores orgânicos.

Para se ter uma idéia da importância desses condutores orgânicos podemos citar um aspecto que aumenta o interesse pelo desenvolvimento dos condutores orgânicos, ou seja, são os efeitos econômicos da eventual substituição dos metais em sistemas de transmissão de energia e corrente elétrica. Devido ao seu caráter não renovável, alguns metais têm-se tornado escassos e caros. Além disso, a distribuição não uniforme das reservas minerais na superfície terrestre tem conferido, em certos países, valor estratégico a metais como o cobre e o nióbio. O Brasil, embora detentor das maiores reservas mundiais deste último elemento, essencial à preparação de ligas supercondutoras, importa todo o cobre que consome. A par disso, as características do sistema nacional de geração e distribuição de energia, com grandes distâncias entre as usinas hidrelétricas e os centros consumidores, tornariam economicamente interessante a utilização de condutores mais baratos, à base de substâncias orgânicas obtidas de elementos abundantes na natureza, como o carbono e o hidrogênio.

1.2 - Polímeros Condutores

Em 1974[2], o grupo de Hideki Shirakawa, do Instituto de Tecnologia de Tóquio, sintetizou o poliacetileno $(CH)_x$, um polímero orgânico no estado isolante e realizou sua posterior dopagem, em 1977[3], tornando-o um condutor elétrico. No entanto, devido à sua instabilidade[4] em condições ambientais (o oxigênio do ar torna-o mais quebradiço e provoca rupturas em suas cadeias poliméricas) e improcessabilidade (insolúvel e infusível), esse polímero não pôde ser utilizado em aplicações tecnológicas como se esperava. A partir daí, outros polímeros

(polifenileno, polipirrol, politiofeno, polianilinas, ... - ver figura 1.1) têm sido estudados com o objetivo de superar estas dificuldades.

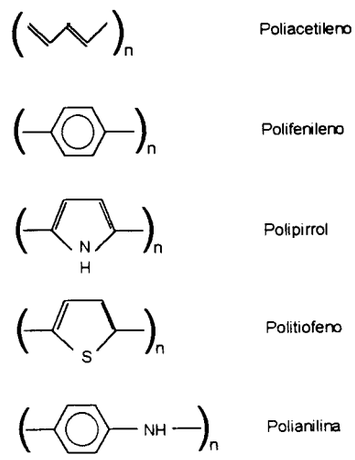

Figura 1.1: Fórmulas químicas estruturais de alguns polímeros condutores.

Tais estudos, culminaram no surgimento de uma nova área de pesquisa em ciência dos materiais, denominada de **Polímeros Condutores** ou **Metais Sintéticos**, e abrangem principalmente os mecanismos de dopagem, propriedades físico-químicas, métodos de síntese, caracterização e aplicações tecnológicas. Essa nova área de pesquisa visa combinar as propriedades de resistência mecânica, estabilidade química e processabilidade dos polímeros convencionais, com o comportamento elétrico dos metais inorgânicos e semicondutores. Os polímeros condutores são materiais que têm as características de serem orgânicos com a condutividade dos materiais isolantes, e que, quando expostos a determinados agentes químicos oxidantes ou redutores (processo de dopagem), têm a sua condutividade aumentada em várias ordens de grandeza, atingindo os valores da condutividade dos metais. Dependendo do grau de dopagem, o mesmo polímero pode adquirir condutividades variadas dentro de uma faixa de valores que

vai de 10^{-10} à 10^{+4} S/cm (Siemens por centímetro), com isso, aumentando as possibilidades de aplicações tecnológicas. Na figura 1.2, encontra-se um quadro comparativo[1,4,5] da condutividade elétrica de diversos materiais com as dos polímeros condutores.

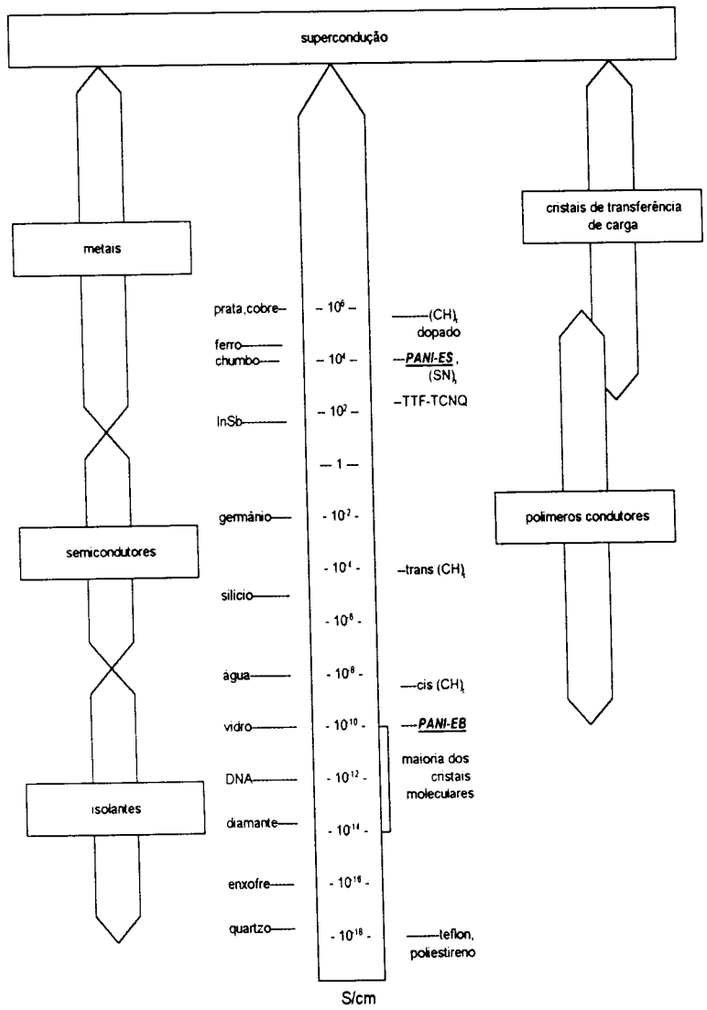

Figura 1.2: Quadro comparativo da condutividade de diversos materiais.

As aplicações tecnológicas dos metais sintéticos são promissoras, segundo Mattoso, várias já estão sendo desenvolvidas inclusive industrialmente. As principais áreas que estão sendo investigadas são: materiais de eletrodos para

baterias recarregáveis[i]; dispositivos de junções[ii], para formar diodos e heterojunções em barreiras tipo Schottky; recobrimento condutor para fibras têxteis[iii] (Milliken Co. / USA); eliminação de carga estática na microeletrônica[iv] (Hitachi Maxell, IBM); dispositivos eletrocrômicos[v]; sensores químicos, térmicos e biológicos[vi]; células fotovoltáicas[vii], etc. Várias indústrias (UNIAX, Neste, AMERICHEM, IBM, BASF, Delco, Polaroid Corp. 3M, Toyota, General Motors, Mitsubishi Eletric Corp. Westinghouse, etc) têm desenvolvido aplicações e entrado no mercado dos polímeros condutores.

1.3 - Polianilina

Após o sucesso obtido na síntese do poliacetileno por Shirakawa em 1974 e sua posterior dopagem em 1977, houve um crescente interesse nos polímeros condutores devido as suas possíveis aplicações. Esses materiais têm sido objeto de numerosos artigos. Um desses polímeros, a polianilina (PANI), em recentes anos tem sido o centro de considerável interesse científico. Genies et al. em um breve relato histórico sobre a polianilina afirma que ela não é um novo material e sua existência é conhecida desde que foi sintetizada por Runge em 1834. Fritzche realizou as primeiras tentativas para analisá-la. Posteriormente, Nietski realizou

---

[i] **KOGAWA, M. et al.** 27th Battery Symposium of Japan. Osaka, 1986. Apud **MATTOSO, L. H. C.** *Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades*, Química Nova, v19, n4, p1-12, 1996.

[ii] **ROTH, S.; GRAUPNER, W.** Synth. Met., v55-57, p3623, 1993. Apud **MATTOSO, L. H. C.** *Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades*, Química Nova, v19, n4, p1-12, 1996.

[iii] **KUHN, H. H. et al.** Synth. Met., v55-57, p3707, 1993. Apud **MATTOSO, L. H. C.** *Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades*, Química Nova, v19, n4, p1-12, 1996.

[iv] **ANGELOPOULOS, M. et al.** Proceedings of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Seoul-Coréia, Jun., p451, 1994. Apud **MATTOSO, L. H. C.** *Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades*, Química Nova, v19, n4, p1-12, 1996.

[v] **ZOPPI, R. A.; DEPAOLI, M. A.** Quím. Nova, v16, p560,1993. Apud **MATTOSO, L. H. C.** *Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades*, Química Nova, v19, n4, p1-12, 1996.

[vi] **DESHPANDE, M. V.; MALNERKAR, D. P.**; Prog. Polym. Sci., v18, p623, 1993. Apud **MATTOSO, L. H. C.** *Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades*, Química Nova, v19, n4, p1-12, 1996.

[vii] **ZOPPI, R. A.; DEPAOLI, M. A.** Quím. Nova, v16, p560,1993. Apud **MATTOSO, L. H. C.** *Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades*, Química Nova, v19, n4, p1-12, 1996.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO

estudos na tentativa de utilizá-la no processo do tingimento do algodão. Durante os anos seguintes, diversos autores estudaram os produtos de oxidação química e eletroquímica da anilina. Seus resultados e interpretações foram matérias de muita controvérsia. Os trabalhos de Jozefowicz et al[i]. levaram a um melhor entendimento da PANI. Na década de 1980 Volkov[ii], Bard et al.[iii], MacDiarmid et al.[iv] e Gènies et al.[v] destacaram-se por responderem muitas das dúvidas existentes através do estudo das propriedades eletrônicas da PANI. A partir daí, e ainda nos dias atuais, o número de publicações sobre esse polímero foi se tornando cada vez maior..."

Essa fascinação, provavelmente está ligada as numerosas possíveis aplicações que existem para esse material, e ainda, ao fato que a anilina é um produto barato. Um fator importante a ser considerado, quando se objetivam as aplicações tecnológicas, é a solubilidade dos polímeros, o que aumenta a sua processabilidade. Avanços significativos foram alcançados pelo grupo de A. G. MacDiarmid[6] que obteve a polianilina na sua forma básica, solúvel em vários solventes orgânicos comuns, sendo então, possível obter filmes auto-sustentáveis[vi] processáveis por solução casting[5,7] e pela técnica de Langmuir-Blodgett[8,9,10]. Com isso a polianilina se destaca pela facilidade de síntese e dopagem aliados à uma

---

[i] **DORIOMEDOFF, M. et al.** J. Chim. Phys., v68, p1055, 1971.; **JOSEFOWICZ, M. et al.** J. Polym. Sci. C v22, p1187, 1969.; **YU, L. T. et al.** C. R. Acad. Sci., Ser. C. v260, p5026, 1965.; **COMBAREL, M. F. et al.** C. R. Acad. Sci., Ser. C. v262, p459, 1966.; **YU, L. T. et al.** Comm. Symp. Int. Chim. Macromol. IUPAC. Prague, A.481, 1965.; **CONSTANTINI, P. et al.** C. R. Acad. Sci., Ser. C. v258, p6421, 1964.; **JOSEFOWICZ, M.** Thesis, University of Paris, 1963. Apud **GENIES, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M. & TSINTAVIS, C.** *Polyaniline: A Historical Survey*, Synth. Met., v36, p139-182, 1990.

[ii] **VOLKOV, A.** Thesis, University of Paris VI, 1983. Apud **GENIES, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M. & TSINTAVIS, C.** *Polyaniline: A Historical Survey*, Synth. Met., v36, p139-182, 1990.

[iii] **CARLIN, C. M. et al.** Electrochem. Soc., v132, p353, 1985. Apud **GENIES, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M. & TSINTAVIS, C.** *Polyaniline: A Historical Survey*, Synth. Met., v36, p139-182, 1990.

[iv] **MACDIARMID, A. G. et al.** Mol. Cryst., Liq. Cryst., v121, p173, 1985.; **MACDIARMID, A. G. et al.** Springer Series in Solid State Sciences, Springer, Berlin, v63, p218, 1985. Apud **GENIES, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M. & TSINTAVIS, C.** *Polyaniline: A Historical Survey*, Synth. Met., v36, p139-182, 1990.

[v] **GENIÈS, E. M. & TSINTAVIS, C.** J. Electroanal. Chem., v195, p109, 1985. **GENIÈS, E. M. et al.** Mol. Cryst., Liq. Cryst., v121, p181, 1985. **TRAVERS, J. P. et al.** Mol. Cryst., Liq. Cryst., v121, p195, 1985. Apud **GENIES, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M. & TSINTAVIS, C.** *Polyaniline: A Historical Survey*, Synth. Met., v36, p139-182, 1990.

[vi] A característica fundamental que diferencia um filme auto-sustentável de um filme processado pela técnica de Langmuir-Blodgett, é o fato que, o primeiro não necessita de um substrato para se sustentar, o que não acontece com o segundo, por ter espessuras da ordem do ângstron.

excelente estabilidade em condições ambientais (contrário ao poliacetileno) tanto na sua forma isolante como condutora. Pela sua afinidade com outros polímeros, apresenta amplas possibilidades de fabricação de blendas[11,12] e compósitos. Segundo Mattoso, a comercialização da polianilina foi feita inicialmente na forma de pó dopada pela empresa norte-americana Allied-Signal. Este polímero foi aprovado por todos os testes toxicológicos exigidos pela comunidade européia. Atualmente PANIs dopadas com vários tipos de ácidos e em diversas formas já estão sendo comercializadas, incluindo blendas. Algumas aplicações, entre várias, que podem ser citadas são: bateria recarregável de lítio e polianilina (Bridgestone e Seiko)[i]; diodos flexíveis emissores de luz (UNIAX Corp. / USA)[ii], utiliza poli (2-metoxi, 5-(2-etil-hexoxi)-1,4-fenileno vinileno) - MEH-PPV como material eletroluminescente e polianilina como eletrodo injetor de carga positiva; proteção contra corrosão de aço (Zipperling Kessler Co.)[iii], filme de polianilina com epoxi diminui em até mil vezes a taxa de corrosão quando comparados com aços protegidos só com epoxi, ...

Ainda não se tem um entendimento completo sobre todos os fenômenos observados sendo necessário um maior esforço na elaboração de modelos teóricos capazes de explicar os resultados experimentais. Muitas informações detalhadas sobre o comportamento da PANI têm sido obtidas por recentes investigações empregando modernos métodos fisicoquímicos, eletroquímicos e de espectroscopia, e são usadas para propor novos mecanismos de polimerização e para elucidar as estruturas dos produtos obtidos.

---

[i] **KOGAWA, M. et al.** 27th Battery Symposium of Japan. Osaka, 1986. Apud **MATTOSO, L. H. C.** *Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades*, Química Nova, v19, n4, p1-12, 1996.

[ii] **GUSTAFSSON, G. et al.** Nature, v357, p477, 1993. **PARKER, I. D.** J. Applied Physics, v75, p1656, 1994. Apud **MATTOSO, L. H. C.** *Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades*, Química Nova, v19, n4, p1-12, 1996.

[iii] **WESSLING, B.** Adv. Mat., v6,p222, 1994. **ELSENBAUMER, M. et al.** Proceedings of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Seoul-Coréia, Jun., p451, 1994. Apud **MATTOSO, L. H. C.** *Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades*, Química Nova, v19, n4, p1-12, 1996.

1.4 - Objetivos

Sabemos que o processo de condução nos polímeros condutores é bastante complexo[13] envolvendo um conjunto de macromoléculas interagentes, e por isso, ainda não completamente elucidado. Essa condução ocorre ao longo das cadeias poliméricas e também entre as mesmas, ocasionando assim, uma competição entre os processos intracadeia e intercadeia. Além disso, existem evidências experimentais[14] que durante o processo de dopagem ocorre a formação de regiões altamente dopadas (ilhas metálicas) imersas em regiões praticamente não dopadas, introduzindo um novo ingrediente no processo de condução. Portanto, o trabalho apresentado nessa dissertação contribui com um estudo sobre a síntese, a preparação de filmes, a sua dopagem e finalmente uma investigação dos mecanismos de condução dc na polianilina. Para atingir nosso objetivo, inicialmente, realizamos a síntese da polianilina no estado de oxidação base esmeraldina, e produzimos filmes auto-sustentáveis, utilizando o método 'casting'. Na sequência, promovemos a dopagem desses filmes por imersão em solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) com concentrações de 0,1M, 1M e 5M, obtendo-a também, na forma sal de esmeraldina. Após metalizarmos com ouro, obtivemos um conjunto de sete amostras, nas quais, realizamos as medidas de transporte em função da concentração do dopante, da temperatura e do campo elétrico.

CAPÍTULO 2 - ASPECTOS GERAIS DA POLIANILINA

2.1 - Estados de Oxidação

A composição química da polianilina na forma de base (não dopada) é dada pela fórmula geral[6,15] que consta na figura 2.3, e consiste de y unidades repetidas reduzidas (contendo nitrogênios amina) e 1-y oxidadas (contendo nitrogênios imina):

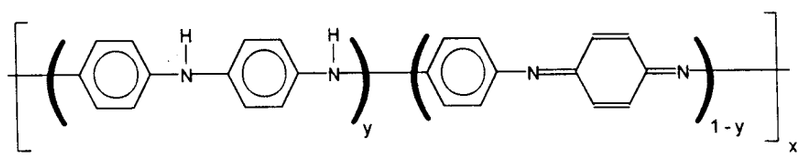

Figura 2.3: Fórmula geral da polianilina

Quando y = 1 tem-se o polímero completamente reduzido contendo somente nitrogênios amina e é conhecido como base leucoesmeraldina. Quando y = 0,5 tem-se o polímero semi-oxidado contendo partes iguais de nitrogênios amina e imina e é conhecido como base esmeraldina. Quando y = 0 tem-se o polímero completamente oxidado contendo somente nitrogênios imina e é conhecido como base pernigranilina.

Os estados de oxidação da polianilina[10] designados por protoesmeraldina (y = 0,75) e nigranilina (y = 0,25) não foram sintetizados até o momento. Observou-se que a base esmeraldina é oxidada para a base pernigranilina de uma vez, sem passar por qualquer estado de oxidação discreto intermediário. Com base nestes

resultados suspeita-se que os estados protoesmeraldina e nigranilina sejam uma composição dos outros estados de oxidação do polímero. Assim, os termos leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina referem-se aos diferentes estados de oxidação da polianilina.

Cada um desses estados de oxidação pode existir tanto na sua forma de base (não condutora) como na forma de sal (condutora), através da dopagem da base com um ácido de Brönsted[10]. O estado de oxidação esmeraldina[4] é a forma na qual, após dopagem, alcança-se os maiores valores de condutividade e, portanto, a síntese mais empregada é aquela que a produz nesse estado.

2.2 - Síntese Química

A síntese da polianilina pode ser realizada via processo químico[4,5,15-18] ou eletroquímico[19]. Na síntese química, obtêm-se o polímero na forma de pó, e na eletroquímica, na forma de filmes finos. Para o estudo das propriedades físicas e aplicações tecnológicas, a primeira tem sido a mais indicada[4], devido a facilidade em se obter filmes auto-sustentáveis com boa resistência mecânica.

A síntese química da polianilina no estado de oxidação esmeraldina, pode ser realizada utilizando-se uma variedade de agentes oxidantes, $NH_4S_2O_8$, MnO_2, Cr_2O_4, H_2O_2, $K_2Cr_2O_7$, $KClO_3$, e meios ácidos inorgânicos, HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, $HClO_4$, HPF_6. O tipo de agente oxidante, o ácido e sua concentração e a temperatura no processo de polimerização afetam a condutividade elétrica do polímero obtido, sendo, o sistema mais comum[4,20] o peroxidissulfato de amônio ($NH_4S_2O_8$) em soluções aquosas de ácido clorídrico (HCl) com pH entre 0 e 2, com concentração de monômeros entre 0,01 e 2M. A razão molar de agente oxidante por monômero na síntese varia, em geral, entre 2 e 1. MacDiarmid et al[17],

utilizando esse processo de síntese, obtiveram uma polianilina analiticamente pura (maior do que 99%) utilizando-se anilina em excesso, com uma razão molar agente oxidante por monômero igual a 0,25. Este método de síntese química produz um precipitado na forma de um pó verde escuro, caracterizado como sal de esmeraldina (ES), no qual 42% de todos os átomos de nitrogênio do polímero se encontram protonados, independentemente de serem amina ou imina. Este polímero pode ser desprotonado em solução aquosa de hidróxido de amônio (NH_4OH - 0,1 a 0,5M) resultando na forma básica da esmeraldina conhecida por base de esmeraldina (EB), que é um pó azul escuro com brilho metálico.

A síntese da polianilina no estado de oxidação leucoesmeraldina[5,21] pode ser feita pela redução da base esmeraldina com hidrazina, fenil-hidrazina ou ácido ascórbico, em suspensão de éter ou NMP.

A síntese da polianilina no estado de oxidação pernigranilina[5,22-24] pode ser feita pela oxidação da base esmeraldina em solução de ácido acético e ácido m-perclorobenzóico e desprotonada com trietilamina, resultando na base pernigranilina.

2.3 - Mecanismo de Dopagem

A dopagem é a principal característica que diferencia os polímeros condutores dos convencionais. Um polímero que apresenta baixos valores de condutividade, típico de materiais isolantes (de 10^{-10} a 10^{-5} S/cm), é convertido em um material que possui condutividade próxima a de um metal (de 1 a 10^4 S/cm).

Os métodos clássicos de dopagem envolvem a oxidação parcial química ou eletroquímica (dopagem tipo p, em analogia aos semicondutores), ou a redução parcial química ou eletroquímica (dopagem tipo n) da cadeia principal do polímero.

A polianilina é um dos polímeros que se diferencia dos demais por apresentar um tipo de dopagem, denominada protonação[4,20,25], em que o número de elétrons permanece inalterado, enquanto o número de prótons é variado. A dopagem por protonação é reversível[6,7], uma vez que o polímero pode ser desdopado em presença de base, tal como o hidróxido de amônio (NH_4OH), e novamente dopado pelo mesmo processo, ocorrendo pouca ou nenhuma degradação do polímero, desse modo, podemos controlar o valor da condutividade da polianilina.

A dopagem por protonação da polianilina está relacionada com as suas propriedades ácido-base. No seu estado não dopado ela é classificada como base de Brönsted (espécie receptora de prótons), por isso, quando y=0,5, denominam-na de base esmeraldina (EB) de cor azul escura e não condutora (figura 2.4a). Quando na presença de um ácido de Brönsted (espécie doadora de prótons), ela é convertida para a forma sal de esmeraldina (ES) (figura 2.4e) e possui uma condutividade várias ordens de grandeza maior do que a encontrada na forma EB. O ácido freqüentemente utilizado[15] é o ácido clorídrico (HCl), por possuir um alto grau de dissociação em meio aquoso e por ser um ácido forte. Os íons de hidrogênio (H^+) em solução interagem[10] com os átomos de nitrogênio imina (figura 2.4b), formando uma estrutura instável devido a presença das cargas positivas nos átomos de nitrogênio que estão muito próximas. Por ressonância na cadeia polimérica (figura 2.4c), um elétron da dupla ligação entre o átomo de nitrogênio e o anel benzênico migra para o anel. Quando os elétrons das ligações π externas aos anéis benzênicos migram para dentro dos mesmos (figura 2.4d), ocorre uma quebra das duplas ligações externas completando as ligações dos anéis, gerando um radical cátion (que é o elétron próximo a cada átomo de nitrogênio). Como resultado (figura 2.4e), o anel quinóide é restabelecido em benzenóide e, conseqüentemente, o radical cátion é neutralizado eletrostaticamente pelo contra-íon (A^-) resultando na polianilina dopada na forma sal de esmeraldina de cor verde escura e condutora.

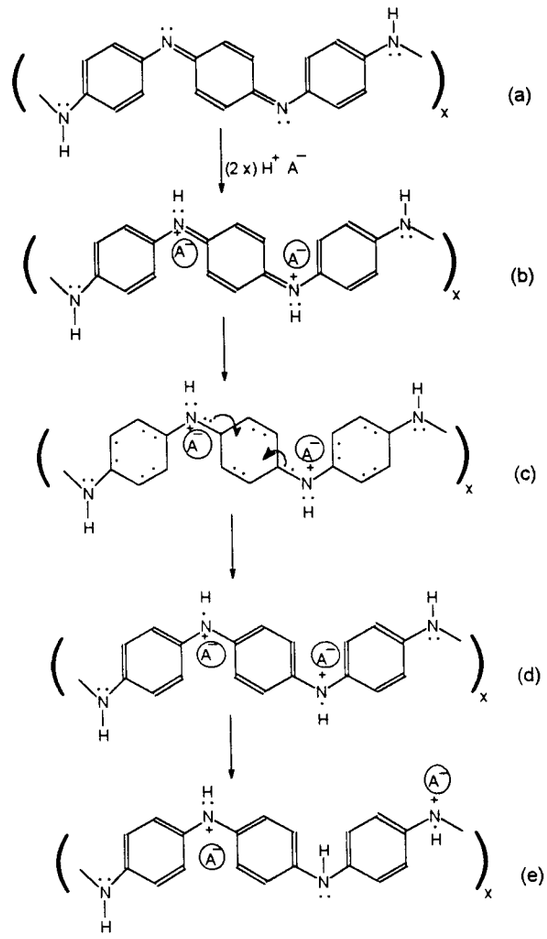

Figura 2.4: Representação esquemática de dopagem da PANI.

Estudos[4,15] sobre o aumento do nível de protonação da base esmeraldina por solução de HCl mostram que a dopagem não é homogênea em níveis muito baixos de dopagem, envolvendo a formação de pequenas ilhas tridimensionais completamente dopadas (essas ilhas são cadeias poliméricas condutoras) em uma matriz de polímero não-dopado. Quando a dopagem aumenta, essas ilhas aumentam em tamanho e novas ilhas são formadas.

2.4 - Mecanismos de Condução em Polímeros Condutores

Apesar das numerosas informações sobre as propriedades de transporte dos polímeros condutores elétricos, não existe, ainda, um acordo geral[26] sobre os mecanismos de transporte de carga. Isto é em grande parte devido às formas morfológicas e estruturais complexas que os mesmos possuem. Esses polímeros são materiais desordenados nos quais o transporte de carga pode usualmente ser considerado como um processo de percolação e a natureza especial dos portadores de cargas nos mesmos reflete a importância das interações elétron-fônon e coulombiana entre os elétrons. No poliacetileno padrão[13] de Shirakawa as cadeias são empacotadas como fibras de 100-1000 Å (ângstrons) em diâmetro e essas fibras formam uma estrutura relaxada semelhante a um novelo. Uma visão esquemática de tais amostras de poliacetileno é mostrada na figura 2.5. O transporte macroscópico de cargas deve-se a superposição dos vários mecanismos de transporte local, dentro das cadeias conjugadas, de cadeia para cadeia e de fibra para fibra. Outros tipos de poliacetileno e outros polímeros condutores não possuem a mesma estrutura, contudo neles existem regiões não homogêneas em grande escala (regiões cristalinas e amorfas, domínios dopados e não dopados, etc.), tal que esse modelo pode ser igualmente considerado como uma idealização desses polímeros.

A condutividade dentro das cadeias conjugadas é chamada de 'condutividade intrínsica' e existe pouco acesso experimental a essa condutividade. Os modelos[i] que discutem o transporte de carga de cadeia para cadeia e de fibra para fibra assumem que a condutividade intrínsica é infinita. Existe, também, a

---

[i] **SCHÄFER-SIEBERT, D.** Ph. D. Thesis (Karlsruhe, 1988)., **MOTT, N. F. & DAVIS, E. A.** Electronic Procedsses in Non-Crystalline Materials (Clarendon Press, Oxford, 2nd edn, 1979). Apud **ROTH, S.; BLEIER, H. & PUKACKI, W.**, *Charge Transport in Conducting Polymers*, Faraday Discuss. Chem. Soc., v88, p223-233, 1989.

questão da dimensionalidade, já que em princípio, a cadeia conjugada de carbonos é um condutor unidimensional e a transferência de cargas intercadeias pode fazer o transporte de cargas parecer tridimensional. Outro importante fator que contribui para a complexidade do problema é a dopagem, que normalmente influencia fortemente a estrutura e as propriedades elétricas dos polímeros condutores.

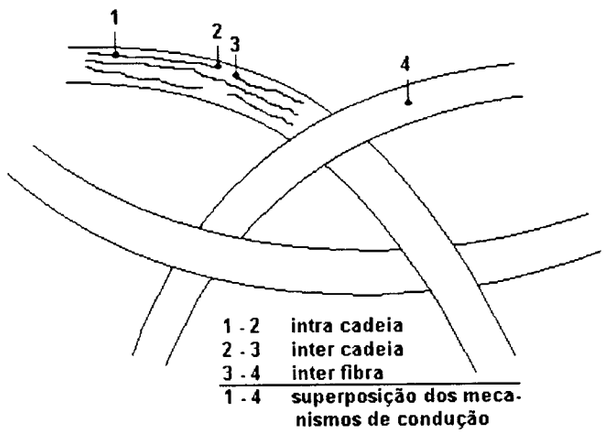

Figura 2.5: Visão esquemática das inomogeneidades no poliacetileno ilustrando a superposição dos vários mecanismos de condução.

Cálculos teóricos mostram que as propriedades de transporte intrínsicas de polímeros conjugados altamente dopados devem ter um caráter metálico[i]. Contudo, mesmo as amostras mais condutoras estudadas até agora mostram uma condutividade com comportamento semelhante a de um semicondutor, ou seja, dependente da temperatura. Resultados experimentais têm mostrado que o transporte em polímeros condutores altamente[24] dopados pode geralmente ser descrito por modelos[ii] que consideram o material como sendo formado por

---

[i] **PIETRONERO, L.** Synth. Met., v8, p225, 1983. apud **STUBB, H.; PUNKKA, E. & PALOHEIMO, J.**, *Eletronic and Optical Properties of Conducting Polymer Thin Films*, Materials Science and Engineering, v10, p85-140, 1993.

[ii] **ABELES, B. et al.** Adv. Phys., v24, p407, 1975. . apud **STUBB, H.; PUNKKA, E. & PALOHEIMO, J.**, *Eletronic and Optical Properties of Conducting Polymer Thin Films*, Materials Science and Engineering, v10, p85-140, 1993.

pequenas ilhas condutoras separadas por barreiras isolantes. O transporte de cargas ocorre então via tunelamento quântico através dessas barreiras.

A condutividade de polímeros condutores levemente dopados ou não dopados apresenta uma forte dependência com a temperatura[26]. Essa condutividade à temperatura ambiente é normalmente baixa e as propriedades elétricas dos mesmos assemelham-se à de isolantes ou semicondutores pobres. Neste caso o transporte de portadores de carga é descrito como ocorrendo via saltos entre estados localizados. As propriedades elétricas de amostras moderadamente[26] dopadas são tipicamente as mais difíceis de serem interpretadas, pois nesse caso devem existir vários processos de transporte atuando em paralelo.

Para descrever esses mecanismos de transporte vários modelos têm sido propostos. Uma dependência de $\ln\sigma(T) \propto T^{(-1)}$ tem sido freqüentemente observada e pode ser descrita como devido a saltos entre vizinhos-próximos ou como um mecanismo de ativação que segue o comportamento de Arrhenius, principalmente na faixa de temperatura[27] de $200 < T < 300K$. Para baixas temperaturas, ou seja, para k_BT pequeno, sendo k_B a constante de Boltzmann, a lei de Arrhenius falha e a condutividade passa a ser descrita por $\ln\sigma(T) \propto T^{(-\alpha)}$, onde α pode variar entre 1/4 e 1/2. Este tipo de dependência tem sido observada para temperaturas tão baixas[27] quanto $T \cong 10$ K e é consistente com os modelos de Saltos de Alcance Variado (Variable Range Hopping - VRH) 1D ($\alpha = 1/2$), 2D ($\alpha = 1/3$) e 3D ($\alpha = 1/4$). Por outro lado, o modelo VRH não é o único modelo que descreve o comportamento $T^{(-1/2)}$ ou $T^{(-1/4)}$. Alguns pesquisadores têm explicado a dependência $T^{(-1/2)}$ como tendo origem no Tunelamento Limitado pelo Armazenamento de Energia (Charging Energy Limited Tunneling - CELT) entre grãos metálicos[25] ou em uma distribuição de energias de saltos devido as variações do comprimento de conjugação da cadeia[28]. Sheng e colaboradores[29] propuseram um modelo para um sistema

granular envolvendo o tunelamento de elétrons e buracos de grãos carregados para grãos neutros, produzindo a dependência $T^{(-1/2)}$ sobre uma larga faixa de temperatura e um comportamento $T^{(-1/4)}$ à baixas temperaturas.

Não é objetivo desta dissertação fazer um desenvolvimento das teorias relacionadas com a condutividade dc em polímeros condutores, entretanto, para facilitar a interpretação dos resultados experimentais obtidos, apresentaremos um resumo dos modelos de condução 'Tunelamento Limitado pelo Armazenamento de Energia' e 'Saltos de Alcance Variável'.

2.4.1 - Tunelamento Limitado pelo Armazenamento de Energia

Além de cálculos teóricos existem também algumas evidências experimentais[3,30,31] de que as propriedades eletrônicas de polímeros conjugados altamente dopados são semelhantes a de metais. Contudo, a condutividade não aumenta com o decréscimo da temperatura, a não ser para poliacetileno (trans-PA) altamente dopado na região de temperatura ambiente. O comportamento da condutividade destes materiais, com características de semicondutor, é explicado pela existência de barreiras de potencial entre regiões altamente condutivas. Estas barreiras devem ser causadas por defeitos conjugacionais, segmentos da cadeia polimérica não dopados ou fracamente dopados, contatos intercadeia ou interfibras ou outras regiões não homogêneas. Os portadores de carga se movimentam através de saltos sobre ou tunelamento através dessas barreiras de potencial. Como o processo de tunelamento é independente da temperatura, a dependência da condutividade com a temperatura em polímeros condutores deve ter origem em outro processo que influencia a transferência de carga entre regiões altamente condutoras. O modelo de transporte de cargas proposto por Sheng e colaboradores

- Tunelamento Limitado pelo Armazenamento de Energia (Charging Energy Limited Tunnelling - CELT) considera esses processos como sendo o armazenamento de energia nas regiões condutivas[32] ou a agitação térmica dos portadores de carga em torno das barreiras.[33].

Quando o tamanho das ilhas condutoras é suficientemente pequeno (≤ 20 nm), a energia requerida para remover um elétron de uma ilha eletricamente neutra é significante. Se a tensão entre duas ilhas adjacentes é pequena comparada com k_BT/e, sendo 'e' a carga elementar, os portadores de carga são gerados somente pela ativação térmica, mantendo a condutividade dependente da temperatura e limitada pelo armazenamento de energia nas ilhas. A transferência dos portadores de carga ocorre através do processo de percolação ao longo do caminho de mínima resistência e a condutividade varia com a temperatura[14] como:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}}\right], \tag{2.1}$$

onde σ_0 e T_0 são constantes do material. No regime de altos campos elétricos, o tunelamento induzido pelo campo torna-se importante, e a condução altamente não ôhmica. Para campos (E) suficientemente altos, a geração dos portadores de carga pelo campo substitui a ativação térmica como processo dominante, e a condutividade começa a ter um comportamento exponencial[14]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_0}{E}\right), \tag{2.2}$$

onde E_0 é uma constante do material. Os valores de E_0 e T_0 estão relacionados com o tamanho das ilhas condutivas. O produto k_BT_0 pode variar de alguns meV até vários eV, dependendo do nível de condutividade, enquanto que E_0 encontra-se tipicamente na faixa de $kVcm^{-1}$ à $MVcm^{-1}$. Se o tamanho das regiões condutoras é maior do que 20 nm o efeito de armazenamento de energia torna-se desprezível.

O modelo de Tunelamento Limitado pelo Armazenamento de Energia tem sido apropriado para descrever as propriedades de transporte de polímeros condutores altamente dopados por uma série de razões: distribuição inomogênea de dopantes, morfologia fibrilar, transporte inter-cadeias, transporte através do contorno de grãos, etc.

2.4.2 - Saltos de Alcance Variável

Um polímero condutor pode ser considerado como sendo um material desordenado formado basicamente por cadeias condutoras unidimensionais. Dependendo se os estados eletrônicos desses materiais permanecem localizados nas proximidades das cadeias ou se eles se estendem entre cadeias vizinhas, a condutividade dos mesmos terá um caráter unidimensional ou tridimensional. Um dos mecanismos mais utilizados para descrever a condutividade em materiais desordenados ou amorfos é o descrito no modelo de "Saltos com Alcance Variável – VRH"[34,35].

Nesse modelo a condução ocorre através do tunelamento assistido por fônons entre estados eletrônicos localizados. Se os estados são muito localizados ($\alpha R_0 >> 1$, onde α é definido como a taxa com que a função de onda decai com a distância, $\psi \sim \exp(-\alpha r)$, e R_0 é a distância média entre primeiros vizinhos), um elétron só poderá saltar para o estado mais próximo, e assim a condutividade será proporcional ao fator de Boltzmann, $\exp(-W/k_BT)$, onde W é a separação em energia dos dois estados. Se a localização é menos intensa ($\alpha R \leq 1$), um elétron pode saltar para sítios onde a energia de ativação é menor mas que estão situados mais distantes do que os primeiros vizinhos, ou seja, a condução ocorrerá por saltos com alcance variável. Diminuindo-se a temperatura, um número menor de

estados estarão disponíveis para o salto com energia em torno de k_BT e assim a distância média dos saltos deverá aumentar, resultando em uma diminuição da probabilidade de salto e conseqüentemente da condutividade. A dependência da condutividade com a temperatura devida a saltos com alcance variável é dada por[34,35]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{d+1}}\right], \tag{2.1}$$

onde d é a dimensionalidade do processo de condução. Para saltos com distância variável em 3 dimensões, as constantes σ_0 e T_0 são dadas por[34,35]:

$$\sigma_0 = e^2\left(\frac{9N(E_F)}{8\pi\alpha k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \nu_{ph}, \tag{2.2}$$

e

$$T_0 = \frac{\lambda\alpha^3}{k_B N(E_F)}, \tag{2.3}$$

onde e é a carga eletrônica, $N(E_F)$ é a densidade de estados na energia de Fermi E_F, ν_{ph} é a freqüência dos fônons, e λ~18,1 é uma constante[34,35]. Podemos também definir a distância média dos portadores de carga (R) e a energia média dos saltos (W) que são dados por[34,35]

$$R = \left(\frac{9}{8\pi\alpha k_B T N(E_F)}\right)^{\frac{1}{4}}, \tag{2.4}$$

e

$$W = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)}. \tag{2.5}$$

Os valores de $\sigma_0 T^{1/2}$ e T_0 são obtidos experimentalmente, a partir do gráfico $\ln(\sigma T^{1/2})$ versus $T^{(-1/4)}$. Uma vez conhecidos esses valores e considerando o

fator[34,35] de freqüência $\nu_{ph} \approx 6{,}92 \times 10^{13}$ Hz, que é usualmente encontrado para materiais amorfos, podemos calcular $N(E_F)$ e α das equações (2.2) e (2.3):

$$N(E_F) = \left(\frac{1{,}996 \cdot 10^{48}}{\nu_{ph}^{3}}\right)\left[\left(\sigma_0\sqrt{T}\right)^3\sqrt{T_0}\right] cm^{-3}eV^{-1}, \tag{2.6}$$

$$\alpha = \left(\frac{21{,}22 \cdot 10^{13}}{\nu_{ph}}\right)\left[\left(\sigma_0\sqrt{T}\right)\sqrt{T_0}\right] cm^{-1}. \tag{2.7}$$

Podemos definir de maneira análoga os parâmetros das equações acima para os sistemas uni e bidimensionais. Como os resultados experimentais apresentados no capítulo 4 se ajustam melhor com um sistema tridimensional omitiremos a apresentação desses parâmetros.

CAPÍTULO 3 - DISPOSITIVOS EXPERIMENTAIS

3.1 - Síntese Química

Antes de iniciar a síntese química da polianilina, foi realizada a destilação sob vácuo do monômero anilina ($C_6H_5NH_2$), com o objetivo de eliminar impurezas e produtos de oxidação.

A polianilina foi sintetizada de maneira análoga à realizada por Bianchi[18] que basicamente consiste em três etapas; a produção do sal de esmeraldina, o processo de desdopagem resultando na base de esmeraldina e finalmente a secagem desse produto. Esse procedimento é justificado pela viabilização da produção de filmes pelo método 'casting', pois o sal de esmeraldina é insolúvel[4], no entanto, quando desprotonado, a polianilina na forma de base possui alta solubilidade em N-metil pirrolidona (NMP), ou seja, este solvente pode ser utilizado para produzir filmes flexíveis e auto-sustentáveis.

Inicialmente, 11,52 gramas do agente oxidante peroxidissulfato de amônio ($NH_4S_2O_8$) foi dissolvido em 200 ml de solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) 1,0M e resfriado a 0^0C. Em outro recipiente, 20 ml de anilina foi diluído em 300 ml de HCl 1,0M e também resfriado a 0^0C. Em seguida, sob agitação constante e mantendo a temperatura entre 0 e 2^0C, a solução contendo o agente oxidante foi lentamente misturada à outra contendo o monômero. Após 2 horas de reação, a solução foi filtrada em um funil de Buchner usando papel de filtro Wathman n^0 4 e, posteriormente, lavada com grandes quantidades de acetona até que o líquido filtrante ficasse incolor. O produto assim obtido apresenta-se na forma de pó

dopado com HCl, de cor verde escura, característico de seu estado condutor (sal de esmeraldina).

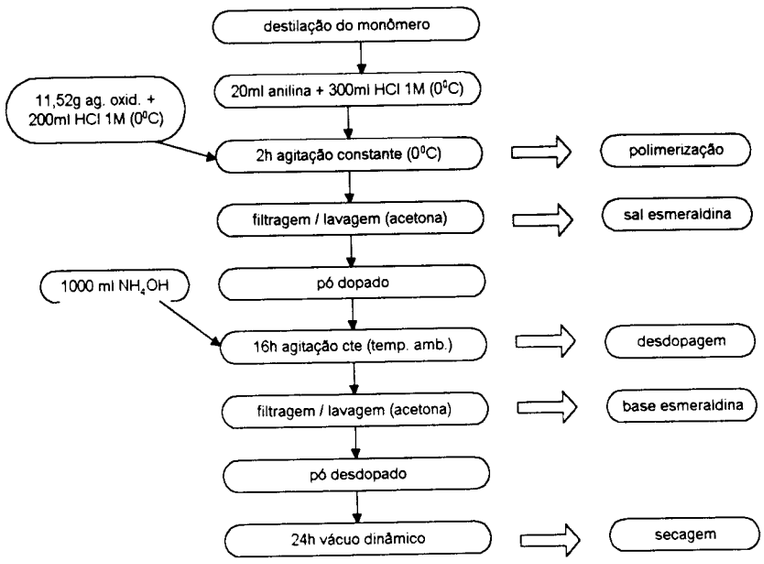

Figura 3.6: Diagrama esquemático da síntese química da polianilina na forma base esmeraldina.

Na segunda etapa, a desdopagem do sal de esmeraldina é realizada colocando-se o pó dopado em uma solução de 1000 ml de hidróxido de amônio (NH_4OH) 0,1M e deixado sob agitação constante à temperatura ambiente durante 16 horas, onde o pH da solução deve estar em torno do valor 10. Novamente, a solução é filtrada e lavada como descrito acima. O produto agora obtido apresenta-se na forma de pó não dopado, de cor azul escuro, característico de seu estado não condutor (base de esmeraldina). Finalmente, a secagem é realizada espalhando o pó desdopado sobre uma placa de Petry e colocando-o em um dessecador com silica gel sob vácuo dinâmico (~10^{-2}Torr) por aproximadamente 24 horas. O polímero obtido nesse tipo de síntese apresenta uma massa molar média de aproximadamente $5{,}3 \times 10^4$ g/mol[18]. A figura 3.6 mostra o diagrama esquemático dessa síntese.

3.2 - Preparação de Filmes pelo Método "Casting"

A preparação de filmes auto-sustentáveis de polianilina, na forma base esmeraldina, foi realizada pelo método "casting"[18]. Inicialmente o pó de base esmeraldina seco foi finamente granulado em um almofariz de porcelana e peneirado em uma malha de 100 furos/cm^2. Adicionamos 20 ml do solvente NMP (inicialmente 4 ml, depois 6 ml e finalmente 10 ml em intervalos de aproximadamente 5 minutos) em 0,4 ml do pó, sob constante agitação com uma espátula de metal e, posteriormente, sob agitação magnética contínua durante 24 horas à temperatura ambiente. A concentração da solução (massa/volume) do polímero em NMP foi de 2%. Após esse tempo, a solução é então filtrada em papel filtro Wathman n^{0}4, em um sistema funil/Kitassato/vácuo, para eliminar os aglomerados que se formam durante o processo de dissolução. Essa solução, aproximadamente 20 ml, é esparramada em uma placa de Petry de 9 cm de diâmetro, sob uma chapa aquecedora nivelada, e então regulada para iniciar o aquecimento a uma taxa de 0,5^{0}C/min, até atingir a temperatura de 55^{0}C. O tempo de evaporação do solvente foi de aproximadamente 20 horas. A figura 3.7 apresenta o esquema usado nesse processo.

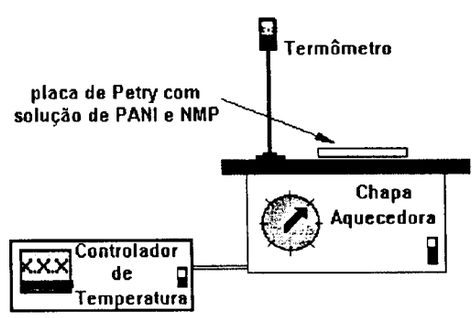

Figura 3.7: Chapa aquecedora e controlador de temperatura

Em seguida, o filme depositado na placa de Petry é imerso em água destilada à temperatura ambiente, durante aproximadamente 3 minutos, e retirado com a ajuda de uma espátula. O filme é colocado entre folhas de papel toalha e placas de vidro para garantir a planaridade do filme. Para que fique bem seco, o papel toalha é trocado periodicamente, durante 48 horas, e em seguida é colocado em uma dessecadora com sílica gel e mantido sob vácuo. O filme obtido se apresentou com uma coloração azul escura na face exposta ao ar e com cor característico do bronze na face exposta ao vidro, brilhante em ambas as faces, liso, flexível e homogêneo, conforme sugerido pela literatura [6,18]. A figura 3.8 esquematiza o processo de preparação do filme base de esmeraldina.

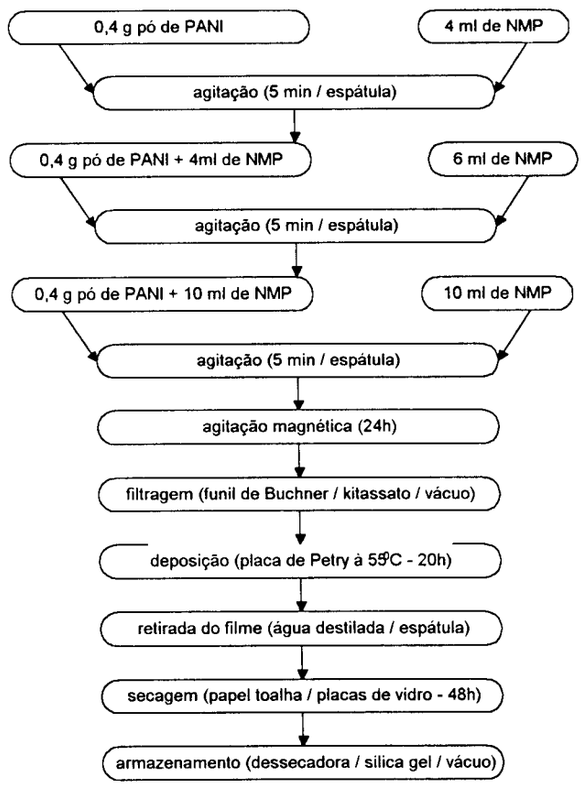

Figura 3.8: Diagrama esquemático da preparação de filmes auto-sustentáveis da PANI na forma base esmeraldina pelo método 'casting'.

3.3 - Dopagem e Metalização das Amostras

Um conjunto composto de 7 amostras de base esmeraldina, com área aproximada de 1 cm^2 e espessuras com valores que constam na tabela 3.1, foi preparado para a realização da dopagem com níveis desejados. A dopagem das mesmas foi realizada via imersão em soluções de HCl 0,1M, 1,0M e 5,0M com tempos de imersão diferenciados, conforme constam na tabela 3.1, permitindo-nos, dessa forma, obter várias amostras de levemente a fortemente dopadas.

A dopagem das amostras também foi realizada em vapor de HCl conforme descrito no apêndice.

Tabela 3.1: Níveis de dopagem e espessuras das amostras.

amostra	espessura(μm)	tempo de imersão	solução de HCl
1	19	0	-
2	38	2 minutos	0,1M
3	60	15 minutos	0,1M
4	47	2 horas	0,1M
5	65	6 horas	0,1M
6	35	2 horas	1,0M
7	45	2 horas	5,0M

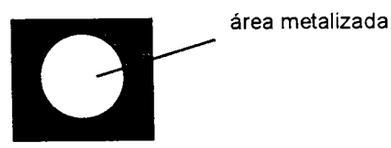

Figura 3.9: Ilustração da amostra metalizada.

Para melhorar o contato na realização das medidas elétricas, as amostras, citadas na tabela 3.1, foram metalizadas através da evaporação de ouro nas duas

faces em um vácuo de aproximadamente 10^{-4} Torr. A evaporadora utilizada foi fabricada pela Edwards, modelo ML-468-78UF. A área metalizada, em forma circular, foi em torno de 0,2 cm^2. O desenho de uma amostra metalizada está ilustrado na figura 3.9.

3.4 - Método de Duas Pontas, Fonte de Tensão e Amperímetro

As medidas de condutividade elétrica dc foram realizadas pelo método de duas pontas[35], que consiste em aplicar um campo elétrico entre dois eletrodos metálicos em contato com as duas superfícies da amostra (capacitor de placas paralelas), e medir a corrente elétrica que circula no circuito externo. Na figura 3.10, tem-se o esquema do circuito utilizado. Para dielétricos, quando aplica-se um campo elétrico, a corrente no instante inicial, atinge um valor alto que decai com o tempo até um valor de V / r, onde r é a resistência da amostra e V é a tensão aplicada. Essa variação da corrente é atribuída aos processos de relaxação dielétrica superpostos à corrente de condução ôhmica. Dependendo do material, as correntes podem levar várias horas para atingir o valor estacionário. A figura 3.11, ilustra a corrente no regime estacionário para a amostra dopada com 15 minutos de imersão em HCl 0,1M com tensão constante de 10V.

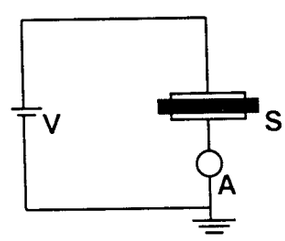

Figura 3.10: Esquema do circuito de medidas pelo método de duas pontas. V é a fonte de tensão, A é o amperímetro e S é a amostra.

IFSC-USP BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO

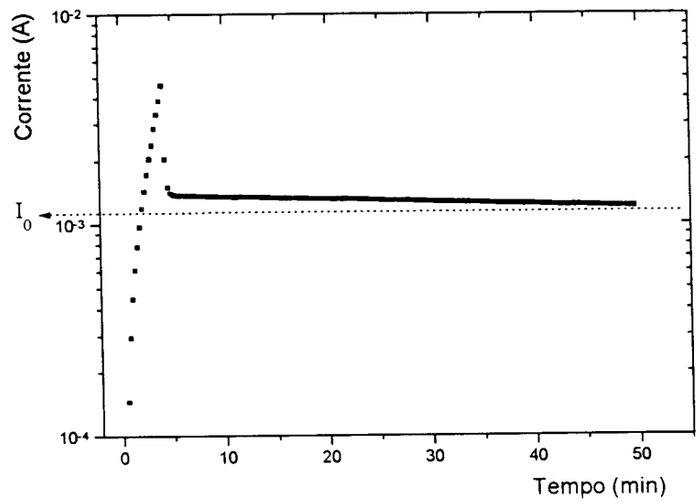

Figura 3 11: Variação da corrente em dielétricos em função do tempo. I_0 é a corrente estacionária.

A partir da corrente ôhmica (ou estacionária), a condutividade pode ser determinada usando a seguinte expressão:

$$\sigma = \frac{J_c}{E}, \tag{3.1}$$

onde J_c é a densidade de corrente, σ é a condutividade e E o campo elétrico aplicado. Se a espessura da amostra for L e a diferença de potencial aplicada V, o campo elétrico pode ser escrito como:

$$E = \frac{V}{L}, \tag{3.2}$$

supondo que A seja a área do eletrodo, a densidade de corrente também pode ser escrita como:

$$J_c = \frac{I_0}{A}, \tag{3.3}$$

substituindo as equações (3.2) e (3.3) em (3.1), tem-se:

$$\sigma = \frac{L \cdot I_0}{A \cdot V}, \tag{3.4}$$

que é a equação usada para determinar a condutividade elétrica.

As medidas foram realizadas através de uma fonte digital de tensão programável da Keithley, modelo 237[36]. Ela pode ser operada como fonte de tensão e amperímetro ou como fonte de corrente e voltímetro, sendo que, em nossas medidas foi utilizado o primeiro modo. Nessa forma, o equipamento opera numa faixa de tensão que vai de ± 100μV até ± 110V e possui uma fonte adicional permitindo que ele atinja valores de até ± 1100V, e dependendo da resistividade da amostra e da tensão aplicada ele mede valores de correntes dentro da faixa de ± 100fA até ± 100mA.

3.5 - Criostato, Controlador de Temperatura e Bomba de Vácuo

Por definição, o termo 'criogenia' refere-se a todos os fenômenos, processos, técnicas ou aparatos que ocorrem, ou são utilizados, em temperaturas abaixo de 120 K ou nas proximidades do ponto de ebulição normal de um gás natural, como o oxigênio, o nitrogênio, o hidrogênio e o hélio. A estes líquidos dá-se o nome de líquidos criogênicos e aos aparelhos[37] que os contém, o nome de criostato (figura 3.12).

Para medidas de condutividade elétrica a baixas temperaturas foi utilizado o criostato de Fluxo de Calor Janis, Modelo SVT[38] com dois reservatórios para líquidos criogênicos e regiões evacuadas: uma no cilindro central, onde é inserida a amostra, e as outras entre os reservatórios (jaquetas) e o meio externo, conforme esquematizado na figura 3.12. O reservatório de líquido criogênico de diâmetro maior sempre é preenchido com nitrogênio líquido e o de diâmetro menor pode ser preenchido com hélio ou nitrogênio líquidos podendo alcançar valores mínimos de

temperatura em torno de 4 ou 77 K, respectivamente. A máxima temperatura suportada pelo equipamento é de 300 K.

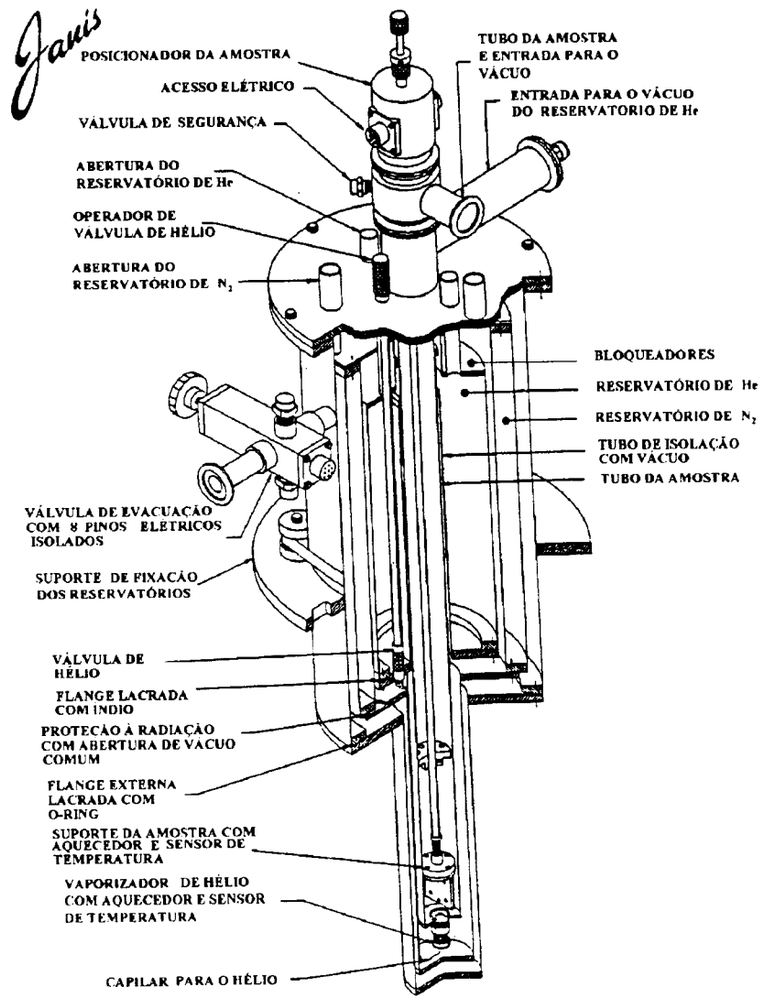

Figura 3.12: Criostato

Para realizarmos a evacuação no cilindro central e nas jaquetas, utilizamos uma bomba de vácuo, modelo n^0 63, fabricado pela Edwards. Esse aparelho produz um vácuo da ordem de 10^{-5} Torr e é composto por uma bomba mecânica rotativa de

baixo vácuo acoplada a uma bomba difusora de alto vácuo, conforme esquematizado na figura 3.13.

A amostra é posicionada na região inferior do cilindro central, onde também se encontram outros três elementos, um vaporizador do líquido criogênico, localizado no reservatório de diâmetro menor, com a função de realizar o resfriamento controlado da amostra, uma resistência de aquecimento e um sensor de temperatura, sendo que os dois últimos são ligados a um Controlador de Temperatura Programável, modelo 330[39] da LakeShore.

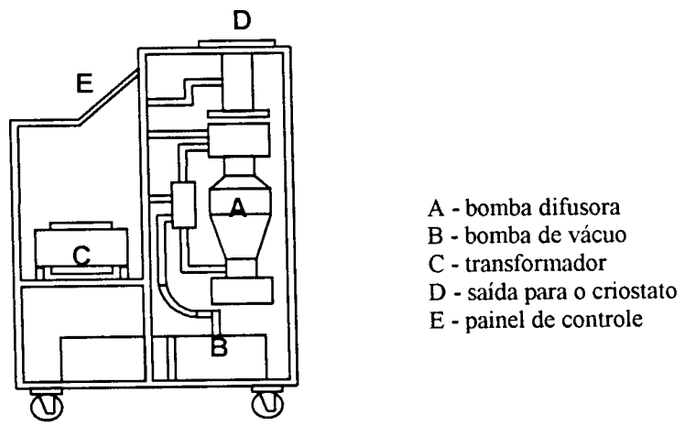

Figura 3.13: Esquema da bomba de vácuo.

Para realizar as medidas de condutividade em função da temperatura, a amostra é colocada no interior do criostato, através do 'posicionador da amostra' mostrado na figura 3.12. Na parte inferior desta peça, encontra-se o 'suporte da amostra', que está representado em detalhes na figura 3.14. A amostra é colocada na região entre a base e o pino, ambos de latão e com a função de servirem como eletrodos de contato elétrico através das conexões C1 e C2. O pino contém uma mola interna e é fixado a uma base de teflon guiada por três parafusos eqüidistantes, proporcionando uma pressão uniforme na amostra. O posicionamento da amostra no interior do criostato, permite que a temperatura, nessa região, seja prontamente controlada pelo termopar localizado próximo dela.

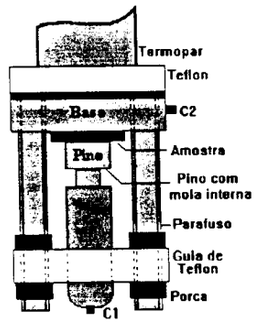

Figura 3.14: Porta amostra do criostato.

3.6 - Sistema de Medidas de Condutividade e Aquisição de Dados

A figura 3.15 representa o esquema do sistema de medidas de condutividade dc como função da temperatura e do campo elétrico em uma amostra inserida no criostato.

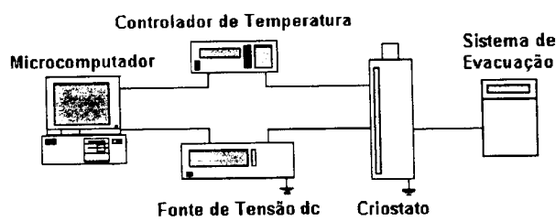

Figura 3.15: Esquema do sistema de medidas de condutividade.

A fonte de tensão dc e o controlador de temperatura são conectados ao criostato e ao microcomputador. O contato desses equipamentos com a amostra no interior do criostato é realizado através de cabos coaxiais, para evitar ruídos nas medidas e permitir que uma leitura simultânea da temperatura, corrente elétrica e tensão seja realizada. A aquisição dos dados é efetuada através de uma placa de comunicação instalada em um microcomputador, através de programas especialmente elaborados para essa finalidade. Os valores desses dados são registrados em disquete e também em papel formulário contínuo.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, apresentamos as medidas de condutividade dc em função do tempo de dopagem em HCl (0 à 6 horas), da temperatura ($80 \leq T \leq 300$ K), e do campo elétrico do conjunto de amostras citadas na tabela 3.1. As amostras foram dopadas e metalizadas conforme descrito no item 3.3. As medidas foram realizadas pelo método de duas pontas (item 3.4). O sistema de medidas e os equipamentos utilizados foram descritos nos itens 3.4, 3.5 e 3.6. A condutividade foi calculada usando a expressão (3.4).

4.1 - Condutividade dc com o Tempo de Dopagem.

Para os filmes de polianilina, citados na tabela 3.1, não metalizados e à temperatura ambiente, a relação da condutividade com o tempo de dopagem é apresentada na figura 4.16. A protonação da base esmeraldina-EB (azul) em solução aquosa de HCl 0,1M produziu um aumento da condutividade em torno de 8 ordens de grandeza, levando à formação do sal hidrocloreto de esmeraldina-ES (verde). A condutividade dos filmes dopados com até 15 minutos de imersão, aumenta rapidamente, por mais de 7 ordens de grandeza, após esse tempo a condutividade tende a uma saturação.

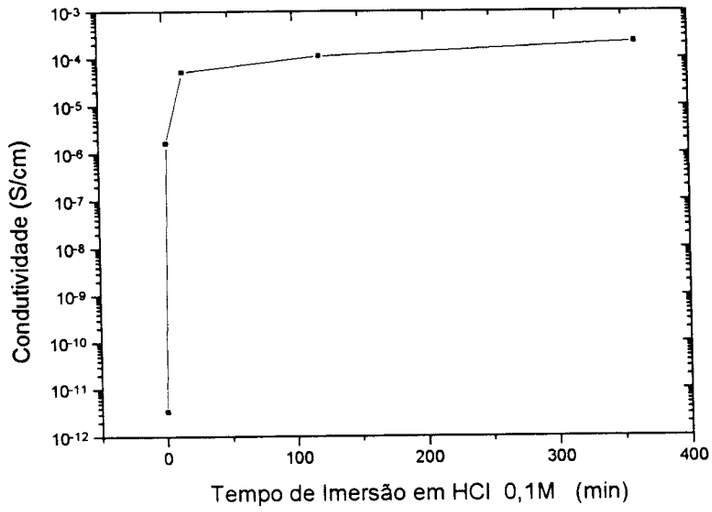

Figura 4.16: Condutividade em função do tempo de dopagem, em filmes de polianilina não metalizados e à temperatura ambiente.

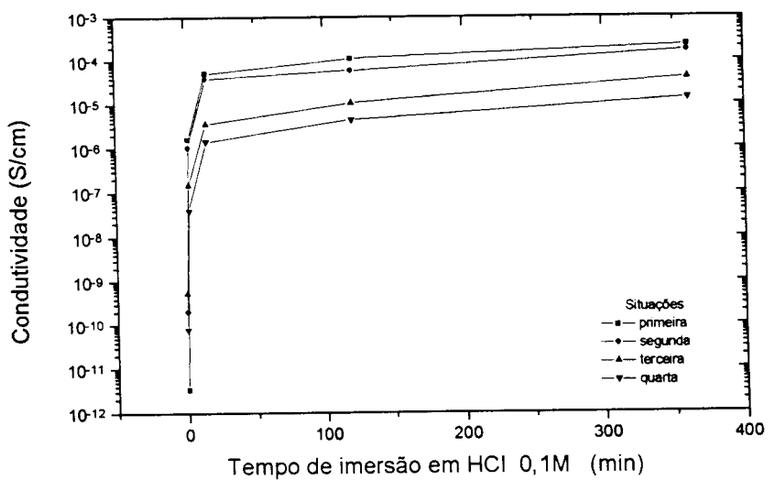

Figura 4.17: Efeito do vácuo sobre a condutividade da polianilina em quatro situações distintas. Na primeira situação, filmes não metalizados na temperatura ambiente; na segunda, filmes metalizados na temperatura ambiente; na terceira, filmes metalizados, sob vácuo da ordem de 10^{-5} Torr e temperatura de 300K; na última, filmes metalizados sob vácuo da ordem de 10^{-5} Torr e temperatura de 300K, após o ciclo de temperatura (de 300K para 80K e retornando à 300K).

A figura 4.17 mostra um acompanhamento para verificar o efeito do vácuo sobre a condutividade nos filmes de polianilina em quatro situações distintas em que as mesmas foram submetidas neste trabalho. Na primeira, as medidas de condutividade foram realizadas quando o conjunto de filmes ainda não estava metalizado e sob a ação da temperatura ambiente. Na segunda, os filmes já metalizados, sob a ação de um vácuo da ordem de 10^{-4} Torr, também estavam sob a ação da temperatura ambiente, onde observamos que ocorreu uma pequena diminuição da condutividade no conjunto de amostras, com exceção da amostra não dopada. A terceira situação é aquela onde as amostras foram inseridas no criostato para a realização das medidas de condutividade em função da temperatura e do campo elétrico, ou seja, essas medidas de condutividade foram realizadas nas amostras metalizadas com aplicação do vácuo, da ordem de 10^{-5} Torr, e temperatura de 300K. Novamente a condutividade do conjunto de filmes diminuiu com exceção da amostra não dopada. Na última situação, a condutividade foi medida após o ciclo de temperatura (de 300 K para 80 K e retornando à 300 K). A condutividade dos filmes diminuiu ainda mais, inclusive a da amostra não dopada. Vários estudos [4,15,40] têm mostrado que a condutividade na polianilina diminui reversivelmente quando exposta ao vácuo, suspeita-se que a causa deste comportamento é devida à perda de HCl e traços de água.

4.2 - Condutividade dc com a Temperatura.

O conjunto de amostras, citado na tabela 3.1 e metalizadas conforme descrito no item 3.3, foi utilizado para a realização das medidas de condutividade dc com a variação da temperatura. As amostras foram introduzidas uma a uma no criostato. Após evacuação e estabilização da temperatura em 300 K, regulamos a

fonte para uma tensão apropriada à resistividade de cada amostra (ver tabela 4.2). Esperamos a corrente atingir o regime estacionário e, monitorando as medidas, iniciamos a descida da temperatura. Ao atingir o valor mínimo de temperatura (ver tabela 4.2), regulamos o controlador para aplicar uma taxa de aquecimento constante (ver tabela 4.2) nas amostras, dando início à subida da temperatura até que a mesma retornasse à 300 K. Em nossas análises, aproveitamos as medidas da subida de temperatura devido as mesmas terem sido realizadas a uma taxa constante, o mesmo não acontecendo com a descida, devido a dificuldade para efetuarmos essa regulagem. De posse das medidas da corrente versus temperatura com tensão constante para cada amostra, calculamos a condutividade utilizando a expressão 3.4 e plotamos os respectivos gráficos para determinar o comportamento da condutividade com a variação da temperatura.

Tabela 4.2: Tensões, intervalo de temperatura e taxa de aquecimento aplicados nas amostras.

Amostra	Tensão (V)	Intervalo de Temperatura (K)	Taxa de Aquecimento (K/min)
não dopada	200	81 -300	1
2 min / 0,1M	25	76 - 300	1
15 min / 0,1M	10	98 - 300	1
2 horas / 0,1M	5	121 - 300	2
6 horas / 0,1M	5	97 - 300	2
2 horas / 1,0M	0,1	109 - 300	2
2 horas / 5,0M	0,02	71 - 300	2

A figura 4.18 mostra um gráfico típico da condutividade dc para a amostra dopada com 2 minutos de imersão em HCl 0,1M em função do aumento da temperatura na faixa de 76 à 300 K. Observamos que a condutividade tem um crescimento não linear a medida que a temperatura aumenta. Para determinarmos o seu comportamento em função da temperatura graficamos a condutividade em

função de $T^{(-1)}$ na figura 4.19. Observamos que os pontos não obedecem a uma reta. Com isso podemos dizer que para essas amostras e nesse intervalo de temperatura a condutividade não pode ser descrita como sendo proveniente de um simples mecanismo de ativação. Os pontos experimentais aproximam-se mais de uma reta quando o a condutividade é graficada contra $T^{(-1/2)}$ figura 4.20, $T^{(-1/3)}$ figura 4.21 e $T^{(-1/4)}$ figura 4.22. O comportamento da condutividade versus $T^{(-1/4)}$, é o que melhor se ajusta a uma reta, indicando que a condutividade nessa amostra pode ser explicada pelo modelo de "Saltos com Alcance Variável em 3 Dimensões (VRH-3D)". As demais amostras ajustam-se igualmente bem a esse modelo, com exceção da amostra não dopada, que se desvia desse comportamento à baixas temperaturas e das amostras mais dopadas (amostras dopadas durante 2 horas em soluções de HCl 1 M e 5 M) para as quais a condutividade praticamente não varia com a temperatura (regime metálico), como podemos observar através da figura 4.23.

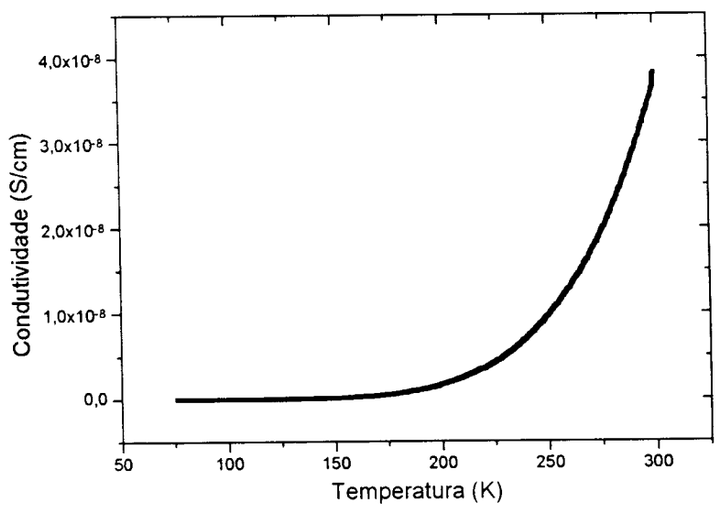

Figura 4.18: Condutividade em função da temperatura para a polianilina dopada com 2 minutos de imersão em HCl 0,1M.

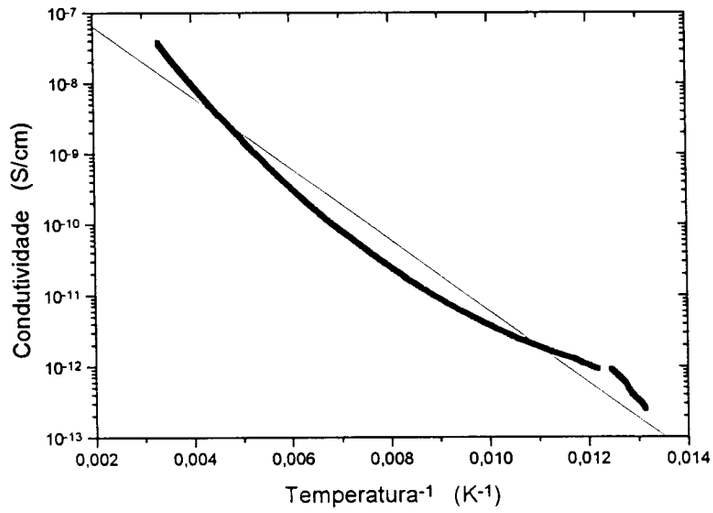

Figura 4.19: Gráfico da condutividade em função de $T^{(-1)}$. Os dados são os mesmos da figura 4.18.

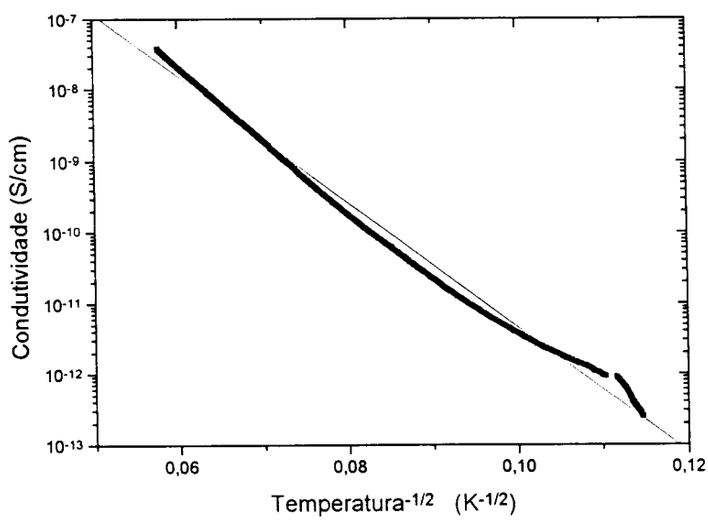

Figura 4.20: Gráfico da condutividade em função de $T^{(-1/2)}$. Os dados são os mesmos da figura 4.18.

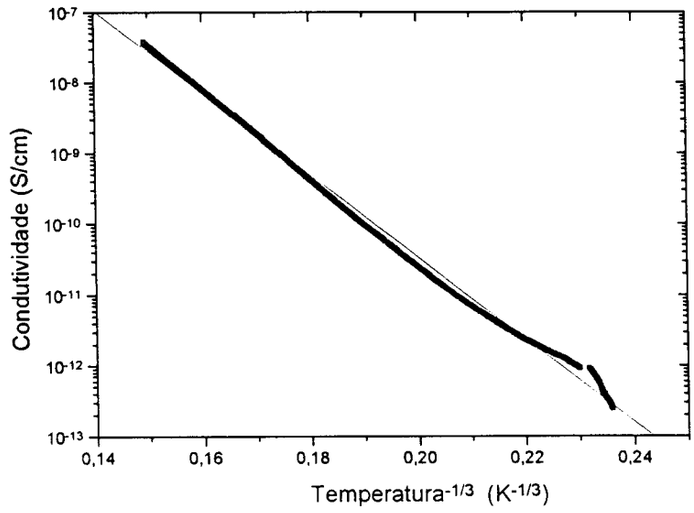

Figura 4.21: Gráfico da condutividade em função de $T^{(-1/3)}$. Os dados são os mesmos da figura 4.18.

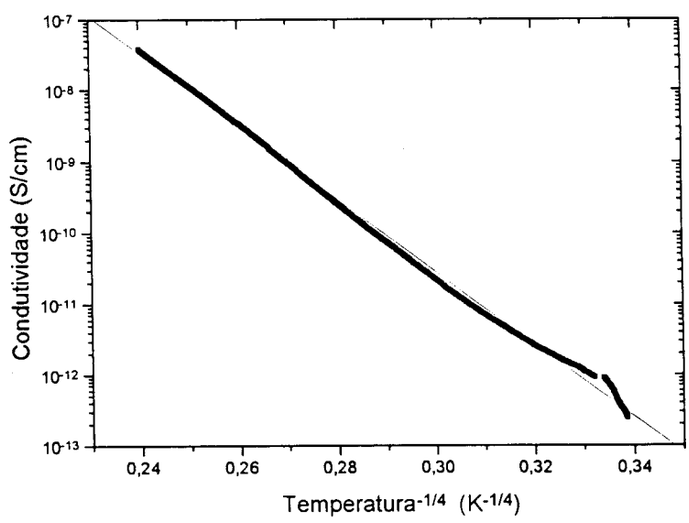

Figura 4.22: Gráfico da condutividade em função de $T^{(-1/4)}$. Os dados são os mesmos da figura 4.18.

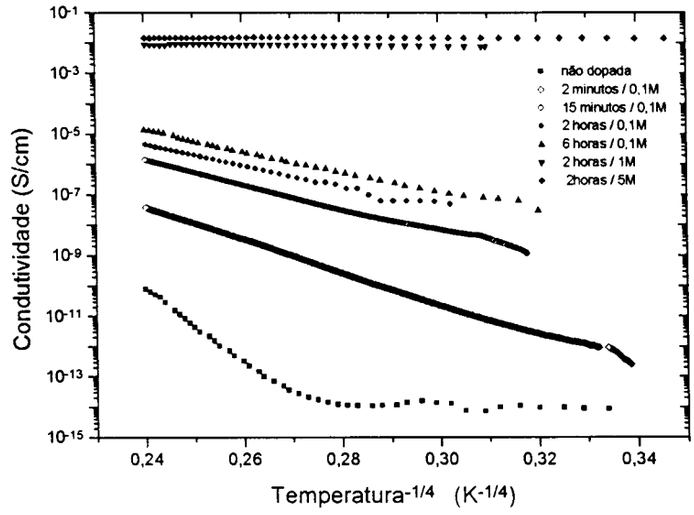

Figura 4.23: Gráfico da condutividade em função de $T^{(-1/4)}$ para o conjunto de amostras de polianilina.

Sabendo que as medidas se ajustam ao modelo VRH-3D, realizamos os ajustes lineares e determinamos os parâmetros desse ajuste considerando o seguinte procedimento: multiplicamos a expressão (2.1) por $T^{1/2}$ e aplicamos o logarítmo neperiano em ambos os lados da igualdade,

$$ln(\sigma.T^{1/2}) = ln(\sigma_0.T^{1/2}) + (-T_0^{1/4}).T^{(-1/4)},$$

que num gráfico $\ln(\sigma.T^{1/2})$ versus $T^{(-1/4)}$ nos dá uma reta;

$$Y = A + B.X$$

com coeficiente linear, $A = \ln(\sigma_0.T^{1/2})$, e coeficiente angular, $B = -T_0^{1/4}$. Considerando o fator de freqüência do salto $\nu_{ph} = 6.92 \times 10^{13}$ Hz, que é usualmente encontrado para materiais amorfos, e usando as expressões (2.6) e (2.7), encontramos a densidade de estados na energia de Fermi, $N(E_F)$, e o inverso do comprimento de deslocalização, α, respectivamente. Aplicando esse procedimento nas medidas de condutividade em função da temperatura para as amostras, encontramos os valores da tabela 4.3.

Tabela 4.3: Parâmetros de ajuste no modelo VRH-3D.

Amostras	$\sigma_0 T^{(1/2)}$ ($Scm^{-1}K^{1/2}$)	T_0 (K)	α (cm^{-1})	$N(E_F)$ ($cm^{-3}eV^{-1}$)
2 min / 0,1M	$5,59 \times 10^{6}$	$2,41 \times 10^{8}$	$2,66 \times 10^{11}$	$1,63 \times 10^{31}$
15 min /0,1M	$1,47 \times 10^{5}$	$7,95 \times 10^{7}$	$4,02 \times 10^{9}$	$1,71 \times 10^{26}$
2 horas/0,1M	$7,61 \times 10^{4}$	$5,56 \times 10^{7}$	$1,74 \times 10^{9}$	$1,98 \times 10^{25}$
6 horas/0,1M	$7,68 \times 10^{4}$	$4,58 \times 10^{7}$	$1,59 \times 10^{9}$	$1,85 \times 10^{25}$

Apesar do modelo, que estamos usando, explicar de maneira satisfatória o comportamento da condutividade com a temperatura, os valores numéricos que constam nessa tabela não devem ser tomados como parâmetros finais. Esses valores são consistentes com os encontrados na literatura[34,35].

Nas figuras 4.24 e 4.25, utilizamos as equações (2.4) e (2.5) para construir os gráficos constando os valores da variação da distância média do salto, R, e da energia média do salto, W, dos portadores de carga em função da temperatura para as amostras citadas na tabela (4.3). Comparando esses gráficos, observamos que para as amostras mais dopadas a distância dos saltos dos portadores de cargas são maiores e as energias utilizadas são menores, e conseqüentemente a condutividade, nessas amostras, é maior. Observamos, ainda, que com a diminuição da temperatura, as distâncias dos saltos aumentam e as energias utilizadas diminuem, ou seja, diminuindo-se a temperatura, um número menor de estados estão disponíveis para os saltos com energias em torno de K_BT, e assim, a distância média dos saltos aumenta, resultando numa diminuição da probabilidade de saltos e conseqüentemente, da condutividade.

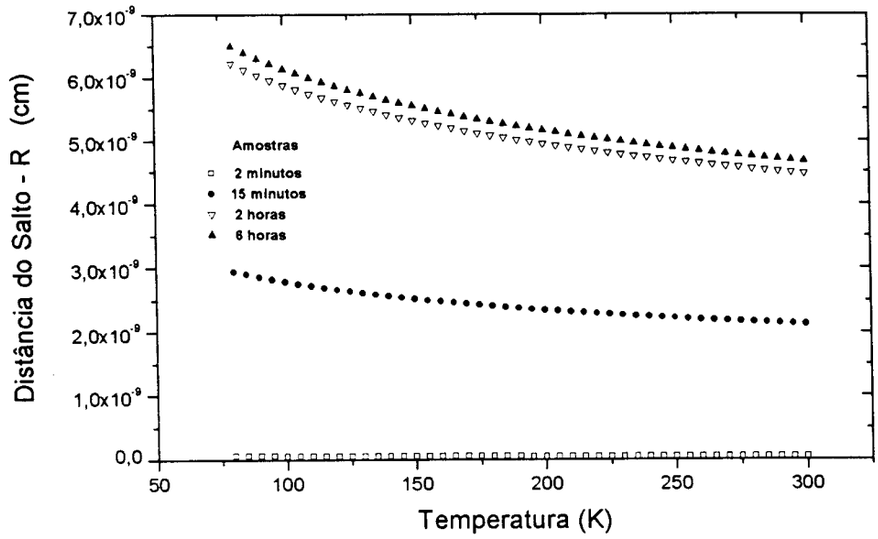

Figura 4.24: Gráfico da distância do salto médio dos portadores de carga em função da temperatura para o conjunto de amostras.

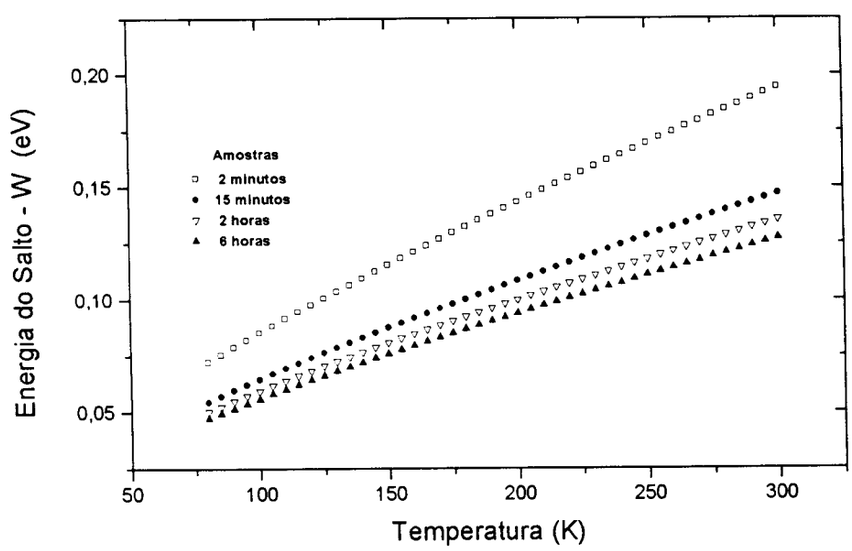

Figura 4.25: Gráfico da energia do salto médio dos portadores de carga em função da temperatura para o conjunto de amostras.

Na tabela 4.4, repetimos os valores de α e incluímos os valores da distância dos saltos, R, na temperatura de 300 K, com a intenção de obtermos os valores de αR para cada amostra, pois o modelo de Mott, supõe que a condição para que ocorra saltos com distância variável é que αR seja próximo de um. Observa-se que valores razoáveis de αR foram encontrados e estão em acordo com os valores encontrados na literatura[34,35]. Apesar dos nossos resultados apresentarem boa concordância com o modelo Saltos com Distâncias Variáveis em 3 Dimensões, não podemos excluír outros mecanismos de condução que apresentem o mesmo comportamento da condutividade com a temperatura.

Tabela 4.4: Valores de αR.

Amostras	α (cm^{-1})	R(300K) (cm)	αR
2min / 0,1M	$2,66 \times 10^{11}$	$4,23 \times 10^{-11}$	11,25
15min / 0,1M	$4,02 \times 10^{9}$	$2,12 \times 10^{-9}$	8,52
2horas / 0,1M	$1,74 \times 10^{9}$	$4,48 \times 10^{-9}$	7,79
6horas / 0,1M	$1,59 \times 10^{9}$	$4,66 \times 10^{-9}$	7,41

4.3 - Condutividade dc com o Campo Elétrico.

As medidas de condutividade dc com o campo elétrico foram realizadas no conjunto de amostras, citado na tabela 3.1 e metalizadas conforme descrito no item 3.4, imediatamente após concluirmos as medidas de corrente versus temperatura com tensão constante, citadas no item 4.2. Em cada uma das amostras, aplicamos uma temperatura de 300 K e efetuamos as medidas da variação de tensão versus corrente elétrica. Abaixamos a temperatura para 250 K e novamente efetuamos as medidas da variação de tensão versus corrente elétrica, e assim sucessivamente, para as temperaturas de 200 K, 150 K, 100 K e por último no valor mínimo da temperatura. Em seguida, realizamos a subida da temperatura utilizando o mesmo procedimento. O conjunto de medidas obtido durante o resfriamento não apresenta nenhuma diferença significativa quando comparado com o conjunto de medidas obtido durante o aquecimento, por isso, em nossas análises utilizamos o segundo conjunto de medidas, devido ao fato de termos utilizado esse mesmo procedimento nas medidas da condutividade com a temperatura. Calculamos a condutividade, utilizando a expressão 3.4, e também o campo elétrico, utilizando a equação $E = V/L$, onde E é o campo elétrico, V é a tensão aplicada e L é a espessura da amostra. Plotamos os respectivos gráficos para determinar o comportamento da condutividade dc versus a variação do campo elétrico.

Nas figuras 4.26, 4.27 e 4.28 apresentamos o gráfico da condutividade versus o campo elétrico aplicado, para várias temperaturas, para três amostras típicas: a amostra não dopada, a dopada com 15 minutos de imersão em HCl 0,1M e a dopada com 2 horas de imersão em HCl 1M, respectivamente. Para as três amostras o logaritmo da condutividade apresenta um comportamento linear com o campo elétrico, o que indica que essas medidas foram efetuadas no limite de baixo campo, onde $\sigma \sim \exp(E/E_0)$. Esse resultado é semelhante ao encontrado, por Wang

et al.[41], em filmes estirados de polianilina dopada com ácido clorídrico. Pode-se ainda notar que à medida que a dopagem aumenta, a condutividade torna-se cada vez menos dependente do campo elétrico, indicando a tendência ao regime metálico.

A figura 4.29 apresenta as medidas de condutividade versus o inverso do campo elétrico aplicado, realizadas na temperatura de 250K, para o conjunto de amostras. Na amostra não dopada, o maior valor de campo aplicado foi 1,4 x 10^5 V/cm, e para as amostras com maiores níveis de dopagens foi aplicado campos menores. Esse procedimento teve como finalidade a proteção contra uma possível danificação das mesmas, devido ao fato de umas serem mais e outras menos isolantes e, por isso, suportarem campos maiores ou menores respectivamente. Em nenhuma das amostras foi atingido o regime de altos campos o qual é caracterizado por $\sigma \sim \exp(-E_0/E)$.

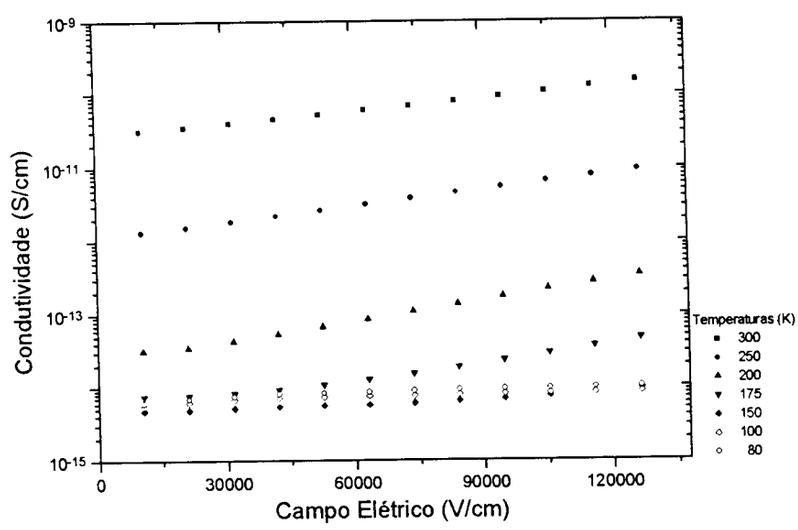

Figura 4.26:Gráfico da condutividade em função do campo elétrico em várias temperaturas para a amostra não dopada.

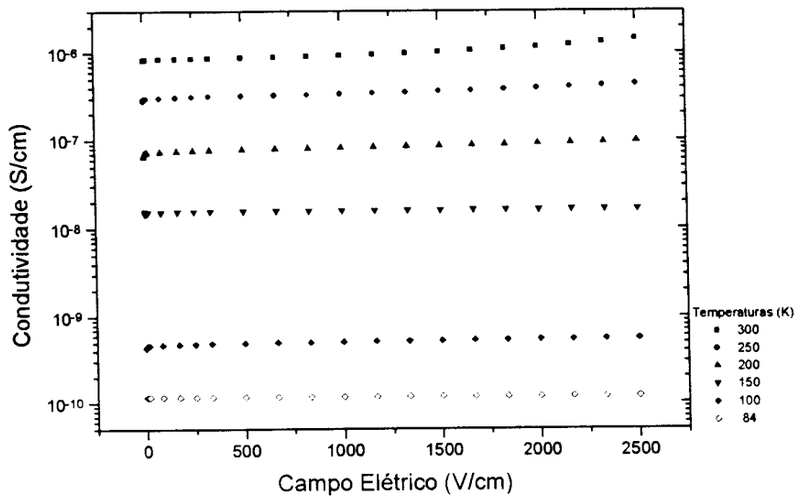

Figura 4.27: Gráfico da condutividade em função do campo elétrico em várias temperaturas para a amostra dopada com 15 minutos de imersão em HCl 0,1M.

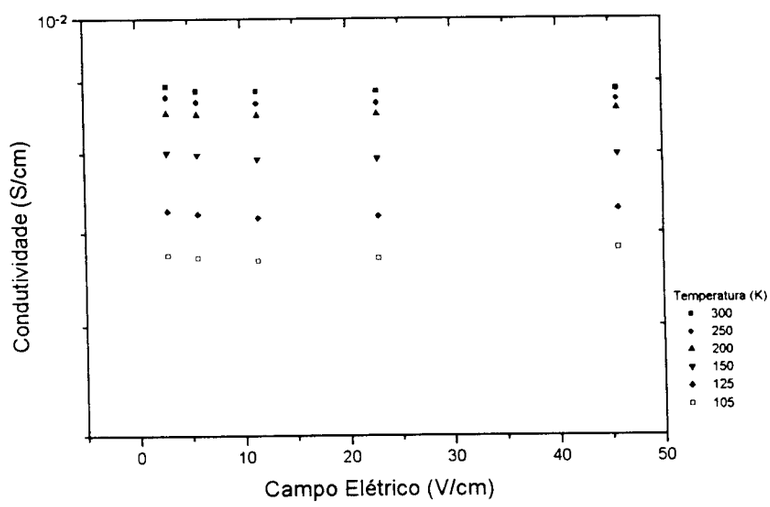

Figura 4.28: Gráfico da condutividade em função do campo elétrico em várias temperaturas para a amostra dopada com 2 horas de imersão em HCl 1M.

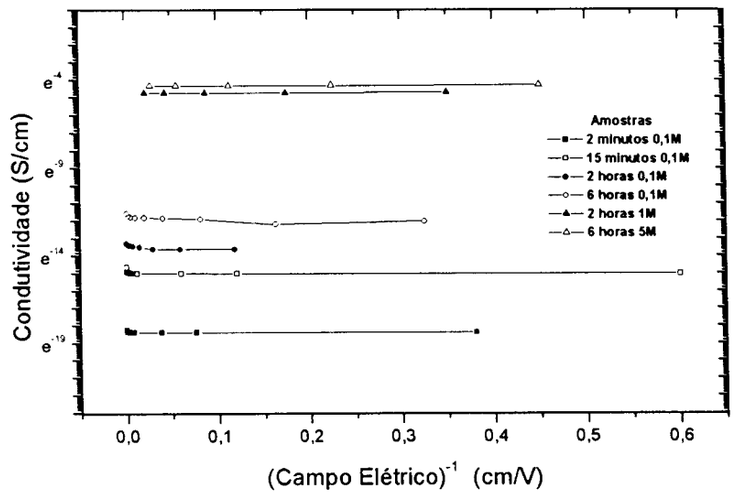

Figura 4.29: Gráfico do logaritmo natural da condutividade em função do recíproco do campo elétrico. As amostras estavam na temperatura de 250K.

CAPÍTULO 5 – SUMÁRIO E CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesta dissertação, associados aos existentes na literatura, permitiram a discussão e a elucidação de alguns aspectos relacionados com a síntese, preparação de filmes, dopagem e mecanismos de transportes de cargas na polianilina. As conclusões mais importantes são resumidamente descritas abaixo.

O estado de oxidação esmeraldina da polianilina é a forma na qual, após dopagem, alcança-se os maiores valores de condutividade e portanto a síntese empregada foi aquela que a produziu nesse estado. Optamos pela realização da síntese química, pois o produto obtido, na forma de pó base de esmeraldina é solúvel em N-Metil Pirrolidona (NMP), possibilitando a obtenção de filmes auto-sustentáveis com boa resistência mecânica, pelo método casting, que é o mais indicado para o estudo de suas propriedades físicas e aplicações tecnológicas. Os filmes obtidos, na forma de base esmeraldina, se apresentaram com uma coloração azul escura em uma de suas faces e com cor característico do bronze na outra, brilhante em ambas as faces, liso, flexível e homogêneo, conforme sugerido pela literatura.

A polianilina é um dos polímeros que se diferencia dos demais por apresentar um tipo de dopagem, denominada protonação, em que o número de elétrons permanece inalterado, enquanto o número de prótons é variado. Utilizamos o ácido clorídrico (HCl), por possuir um alto grau de dissociação em meio aquoso e por ser um ácido forte. A dopagem das amostras foi realizada via imersão em soluções de HCl com tempos de imersão diferenciados, permitindo-nos obter

amostras na forma sal de esmeraldina, de cor verde escura, conforme sugerido pela literatura.

Observamos que a condutividade nas amostras aumentaram com o aumento do tempo de imersão em solução de HCl. Existem evidências experimentais que no processo de protonação da base esmeraldina ocorre a formação de pequenas ilhas tri-dimensionais completamente dopadas (essas ilhas são cadeias poliméricas condutoras) em uma matriz de polímero não dopado e com o aumento do nível de protonação, as ilhas aumentam em tamanho e outras são formadas.

A condutividade nas amostras diminuiu quando expostas ao vácuo.

Verificamos que o processo de condução elétrica no regime dc pode ser explicado pelo modelo de Saltos de Alcance Variável em três dimensões (VRH-3D) proposto por Mott, considerando que o melhor ajuste dos nossos dados de condutividade dc foi realizado quando consideramos d = 3 na equação (2.1). Como pode ser visto na tabela 4.3, os valores de $\sigma_0 T^{1/2}$ e T_0 encontrados do gráfico $\ln(\sigma)$ vs $T^{(-1/4)}$, e ainda, as estimativas de $N(E_F)$, α, W e R mostram que esse modelo de Mott permanece aplicável para as amostras que ainda não atingiram o nível de dopagem onde o comportamento metálico é observado. Os valores encontrados para αR são consistentes com esse modelo e com os resultados encontrados na literatura.

Das medidas de condutividade em função do campo elétrico podemos inferir que sempre estivemos trabalhando no regime de campo baixo, onde a geração de portadores de carga ocorre por ativação térmica, não sendo necessário considerarmos a geração dos mesmos pelo campo.

APÊNDICE - DOPAGEM EM VAPOR DE HCl

I - Introdução

Realizamos a dopagem com vapor de solução de HCl em filmes auto-sustentáveis de polianilina, no estado de oxidação base esmeraldina. O objetivo deste trabalho é obter um controle mais preciso que os alcançados nos métodos convencionais, pois o mesmo, nos permite realizar um acompanhamento das medidas do aumento da condutividade com o tempo de dopagem, possibilitando-nos interromper o processo no instante em que alcançarmos a condutividade desejada.

II – Preparação dos Filmes

A realização da síntese química da base esmeraldina e a preparação dos filmes estão descritos nos itens 3.1 e 3.2, respectivamente.

III - Medida da Condutividade – Método de Quatro Pontas

A medida da condutividade dos filmes foi realizada aplicando-se o método das quatro pontas de prova[42]. Em filmes com geometria retangular, as pontas de prova são dispostas em linha e igualmente espaçadas na parte central do filme

(figura A.30). Uma corrente elétrica é aplicada nas pontas externas e a queda de tensão é medida nas pontas internas.

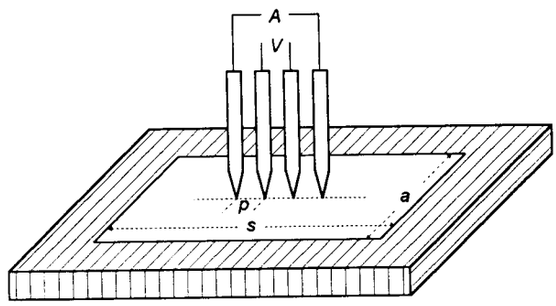

Figura A.30: Medida de condutividade com quatro pontas de prova. (*A*) é a corrente aplicada, (*V*) a tensão medida, (*p*) a distância entre duas pontas de prova adjacentes, e (*a*, *s*) as dimensões do filme.

Este método se aplica para a medida da resistividade em finas camadas do filme, possibilitando-nos utilizar a equação:

$$\rho = \rho_c \cdot L, \tag{A.1}$$

onde ρ_c é a resistividade da camada e L é a espessura do filme. ρ_c independe da espessura, mas depende das dimensões do filme (a, s) e da forma como as pontas de prova são distribuídas sobre ele, sua dependência é atribuída da seguinte forma:

$$\rho_c = C \cdot \frac{a}{p} \cdot \frac{V}{I}, \tag{A.2}$$

onde I é a corrente aplicada, V a tensão medida, a/p a razão entre a largura do filme e a distância entre duas pontas de prova adjacentes e C uma constante de correção cujos valores, em função de a/p e s/a, constam na tabela A.5. Substituindo a equação (A.2) na (A.1) e considerando que a condutividade (σ) do filme é o inverso da resistividade, obtemos:

$$\sigma = \frac{p}{CaL} \cdot \frac{I}{V} \tag{A.3}$$

que é a equação utilizada para calcular a condutividade nas amostras.

Tabela A.5: Valores da constante de correção C em função de a/p e s/a.

a/p	s/a = 1	s/a = 2	s/a = 3	s/a = 4
1,0	-	-	0,9988	0,9994
1,25	-	-	0,9973	0,9974
1,5	-	0,9859	0,9929	0,9929
1,75	-	0,9826	0,9850	0,9850
2,0	-	0,9727	0,9737	0,9737
2,5	-	0,9413	0,9416	0,9416
3,0	0,8192	0,9000	0,9002	0,9002
4,0	0,7784	0,8061	0,8062	0,8062

IV - Sistema de Medidas

O sistema de medidas de condutividade em função do tempo de dopagem em vapor de HCl, está esquematizado na figura A.31. Ele consta de três partes principais, a Câmara de Dopagem, o Sistema de Dopagem em Vapor de HCl e o Sistema de Controle e Aquisição de Dados.

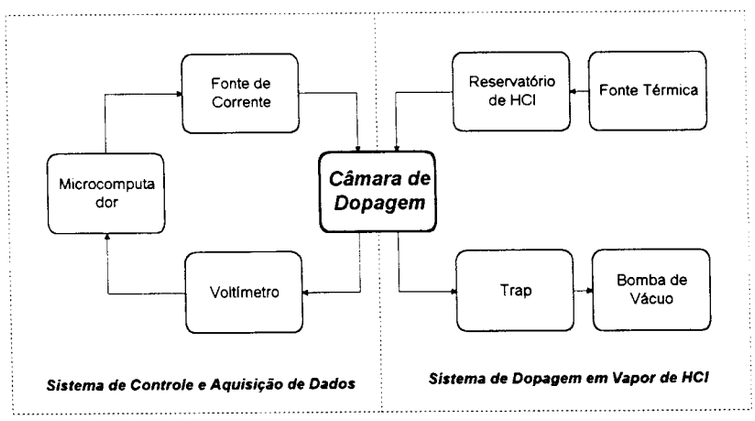

Figura A.31: Diagrama em blocos do sistema de medidas de condutividade em função do tempo de dopagem em vapor de HCl.

IV.1 - Câmara de Dopagem

A figura A.32 mostra um desenho esquemático da câmara de dopagem. Ela é composta de duas partes independentes, que se encaixam formando uma única peça. A parte superior da câmara, de vidro, contém furos que permitem a entrada de quatro fios de cobre. Nas extremidades superiores destes fios, ligam-se o voltímetro e a fonte de corrente conforme esquematizado na figura A.30, e na extremidade inferior de cada, foi soldado um fio de platina que faz o contato com a amostra, constituindo desta forma, as quatro pontas de prova. O suporte da amostra, de teflon, é sustentado pelos fios de cobre, em cada parafuso que efetua a ligação da parte superior com a inferior do suporte, há uma mola de pressão para garantir um bom contato sobre a amostra. A parte inferior da câmara, também de vidro, apresenta duas aberturas que são controladas por torneiras constituídas de material resistente ao HCl. A torneira da abertura inferior controla a entrada do vapor de HCl e a outra controla o vácuo.

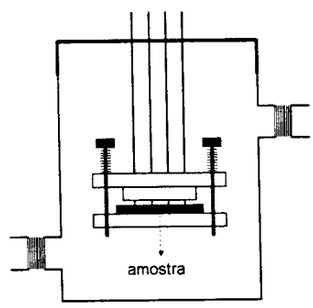

Figura A.32: Câmara de dopagem em vapor de HCl.

Os furos da peça superior da câmara de dopagem, foram vedados com cola do tipo Araldite e no local de encaixe das duas peças, a vedação foi realizada com graxa de silicone para permitir o seu desencaixe na realização da troca das

IFSC

amostras. As pontas de prova ficam expostas ao vapor de HCl durante todo o processo de dopagem e por isso usamos a platina, devido a esse material ser mais resistente contra a ação do HCl. A proteção dos fios de cobre contra a ação do HCl, foi realizada encapando-os com fita teflon.

IV.2 - Sistema de Dopagem em Vapor de HCl

No esquema da figura A.33, temos o recipiente da solução de HCl e a câmara de dopagem interligados através de um conduto interrompido por uma torneira fechada. Inicialmente o recipiente da solução contém vapor de HCl originado da solução em equilíbrio com uma fonte térmica que não aparece na figura e a câmara de dopagem evacuada, contém a amostra que também não aparece na figura. Mantendo-se a temperatura da solução de HCl constante, a torneira é aberta permitindo que o vapor de HCl efetue uma expansão livre para a câmara de dopagem, o sistema chega a um novo estado de equilíbrio em que a pressão é a mesma em ambos os recipientes. Como a fonte térmica mantém constante a temperatura da solução de HCl, mais moléculas são liberadas para o restabelecimento da pressão inicial, agora em ambos os recipientes.

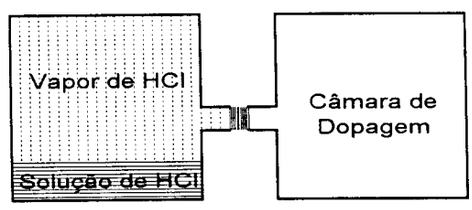

Figura A.33: Esquema da dopagem em vapor de HCl.

Para a realização da evacuação da câmara de dopagem, utilizamos uma bomba mecânica da Edwards, modelo EDM6, proporcionando um vácuo na ordem

de 10^{-1} Torr. A bomba de vácuo foi protegida contra a ação do HCl por um sistema que opera na temperatura do nitrogênio líquido, denominado trap, o gás contendo o HCl ao caminhar em seu interior se condensa e não alcança a bomba. Para controlar a temperatura da solução de HCl utilizamos uma fonte térmica da Polystat, modelo 12100-20[43].

IV.3 - Sistema de Controle e Aquisição de Dados

O controle e a aquisição dos dados foram realizados por um microcomputador através de um programa especialmente elaborado para esta finalidade. Este programa realiza o controle, a coleta e o armazenamento dos dados obtidos durante o experimento, tais como, a corrente elétrica fornecida pela fonte, a tensão medida pelo voltímetro e o tempo de dopagem em intervalos sucessivos. Utilizamos uma fonte de corrente da Keithley Instruments, modelo 224[44], fornecendo uma saída na faixa de ± 10fA à ± 100mA e como voltímetro um eletrômetro analítico, também, da Keithley Instruments, modelo 617[45], medindo tensões na faixa de ± 1mV à ± 250V.

V - Resultados Experimentais

Um conjunto com três amostras (ver tabela A.6) de filmes auto-sustentáveis de polianilina no estado de oxidação base esmeraldina, foram preparados para a realização das medidas de tensão em função do tempo de dopagem, mantendo a aplicação de uma corrente elétrica constante. As amostras 1, 2 e 3 foram expostas à vapores de soluções de HCl com concentrações 1M, 3M e 6M, respectivamente.

Calculamos a condutividade utilizando a equação (A.3), considerando os valores da tabela A.6 e que a distância entre duas pontas de provas adjacentes é 0,25 cm.

Tabela A.6: Dimensões das amostras e corrente elétrica aplicada nas medidas.

Amostras	Espessuras (cm)	Comprimento (cm)	Largura (cm)	Corrente (A)
1	11×10^{-4}	1,5	0,5	1×10^{-6}
2	10×10^{-4}	1,5	0,5	1×10^{-6}
3	10×10^{-4}	1,5	0,5	250×10^{-9}

Construímos os respectivos gráficos para determinar o comportamento da condutividade com o tempo de dopagem. A figura A.34 mostra a dependência da condutividade (em Siemens por centímetro - S/cm) com o tempo de dopagem (em segundos - s). A condutividade cresce aproximadamente com uma curva exponencial para as três amostras. Na figura A.35, colocamos os valores que constam nos gráficos da figura A.34 em uma mesma escala para facilitar a comparação entre as mesmas. Observamos que a taxa de crescimento é maior para as amostras expostas à vapores de soluções com concentrações maiores.

Para verificar a eficiência da dopagem realizamos novas medidas da condutividade na amostra dopada em vapor de solução de HCl 3M. Para efetuar estas medidas, evacuamos a câmara de dopagem e aplicamos uma corrente elétrica na faixa de 1×10^{-9} à $5,5 \times 10^{-8}$ A com passo de 1×10^{-9} A e lemos as respectivas tensões. Calculamos a condutividade utilizando a equação (A.3) e construímos o gráfico que consta na figura A.36. Observamos que a condutividade nesta amostra diminuiu em quase 6 ordens de grandeza. Para efeito de comparação, também realizamos estas medidas sem evacuar a câmara de dopagem, nesta situação, a queda da condutividade foi em torno de 5 ordens de grandeza.

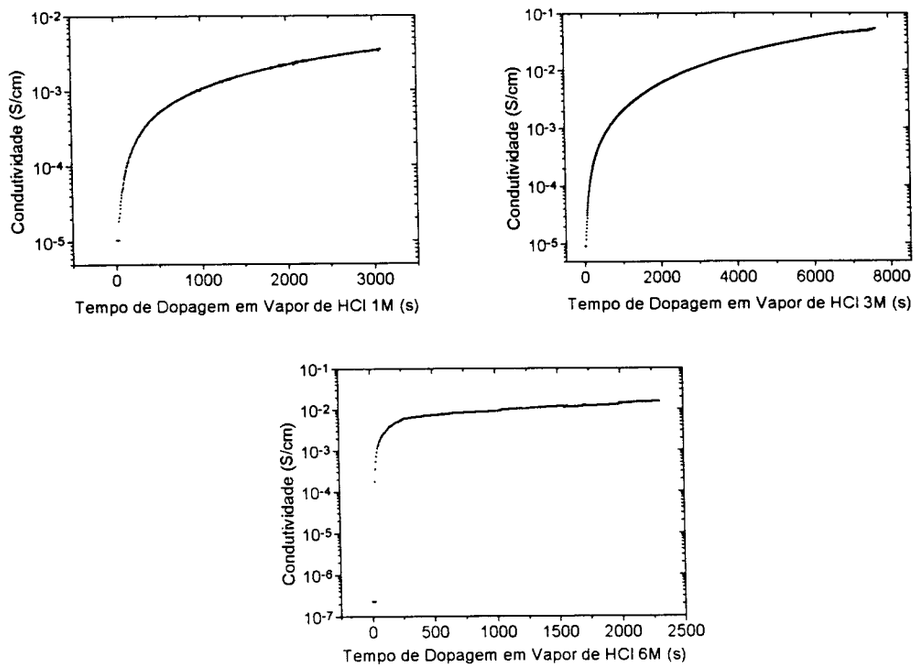

Figura A.34: A condutividade em função do tempo de dopagem nos filmes de polianilina dopados em vapor de soluções de HCl 1M, 3M e 6M.

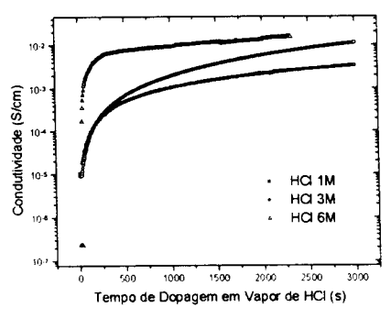

Figura A.35: Comparação no comportamento da condutividade entre as amostras.

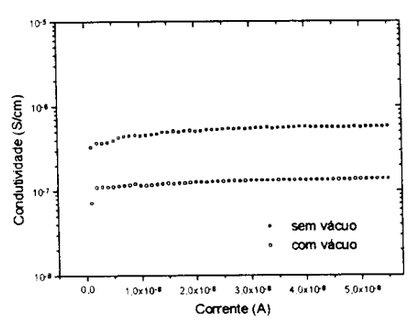

Figura A.36: Medidas da condutividade, em ar atmosférico e vácuo, realizadas na amostra dopada em vapor de solução de HCl 3M.

VI - Conclusões

Os resultados obtidos neste tipo de dopagem, permitiram a discussão e a elucidação de alguns aspectos relacionados com os mecanismos de dopagem nas amostras de polianilina. As conclusões mais importantes são resumidamente descritas abaixo.

Observamos que em todas as amostras a condutividade cresce rapidamente no início da dopagem e tendem para um valor limite à medida em que aumenta o tempo de exposição ao vapor de HCl, indicando que no processo de protonação da base esmeraldina ocorre a formação de pequenas ilhas tri-dimensionais completamente dopadas em uma matriz de polímero não dopado e com o aumento do nível de protonação, as ilhas aumentam em tamanho e outras são formadas.

A taxa de crescimento da condutividade é maior quando as amostras são expostas à vapor de solução de HCl com concentrações maiores, indicando que a formação e o crescimento das ilhas condutoras são mais rápidos.

Ao realizarmos novas medidas de condutividade na amostra dopada em vapor de HCl 3M, verificamos que a condutividade diminuiu, indicando que este método de dopagem não é eficiente. O HCl é muito volátil e, neste tipo de dopagem, ele atua principalmente nas camadas mais externas do material, facilitando a sua saída para o ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] **MELLO, C. P.** *Polímeros Condutores*, Ciência Hoje, v6, n36, p40-47.

[2] **ITO T.; SHIRAKAWA, H. & IKEDA, S.** *Simultaneous Polymerization and Formation of Polyacetylene Film on the Surface of Concentrated Soluble Ziegler – Type Catalyst Solution*, Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, v12, p11-20, 1974.

[3] **CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R.; PARK, Y. W.; HERGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LUIS, E. J.; GAU, S. C. & MACDIARMID, A. J.** *Eletrical Conductivity in Doped Polyacetylene,* Physical Review Letters, v39, p1098-1101, (1977).

[4] **MATTOSO, L. H. C.** *Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades*, Química Nova, v19, n4, p1-12, 1996.

[5] **MATTOSO, L. H. C.** *Síntese, Caracterização e Processamento de Polianilina e seus Derivados*. Tese de Doutorado, UFSCar, DEMA, 1993.

[6] **ANGELOPOULOS, M.; ASTURIAS, G. E.; ERMER, S. P.; RAY, A.; SCHERR, E. M.; MACDIARMID, A. G.; AKHTAR, M.; KISS, Z. & EPSTEIN, A. J.** *Polyaniline: Solutions, Films and Oxidation State*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., v160, p151-163, 1988.

[7] **NOGUEIRA, J. S.** *Síntese, Caracterização e Condução Elétrica em Polianlina e Poli(o-metoxianilina)*, Tese de Doutorado, USP, IQSC, 1995.

[8] **MATTOSO, L. H. C.; MELLO, S. V.; RIUL Jr., A.; OLIVEIRA Jr., O. N. & FARIA, R. M.** *Synthesis and Characterization of Poly(o-phenetidine) for the Fabrication of Langmuir and Langmuir-Blodgett Films*, Thin Solid Films. v244, p714-717, 1994.

[9] **OLIVEIRA Jr., O. N.** *Langmuir-Blodgett Films - Properties and Possible Aplications*, Brazilian Journal of Physics. v22, n2, p60-69, 1992.

[10] **RIUL Jr, A.** *Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de Polianilina Processada com Ácidos Funcionalizados*, Dissertação de Mestrado, USP, IFSC, 1995.

[11] **MALMONGE, L. F. & MATTOSO, L. H. C.** *Electroactive Blends of Poly(vinylidene fluoride) and Polyaniline Derivatives*, Polymer, v36, n2, p245-249, 1995.

[12] **NOGUEIRA, J. S.; MALMONGE, L. F. & MATTOSO, L. H. C.** *Blends of PVDF and a Conducting Polymer*, 8TH International Symposium on Electrets/ ISE 8 – Paris, France, p644-649, 1994.

[13] **ROTH, S.; BLEIER, H. & PUKACKI, W.**, *Charge Transport in Conducting Polymers*, Faraday Discuss. Chem. Soc., v88, p223-233, 1989.

[14] **ABELES, B.; SHENG, P.; COUTTS, M. D. & ARIE, Y.** *Structural and Electrical Porperties of Granular Metal Films*, Adv. Phys., v24, p407-461, 1975.

[15] **MACDIARMID, A. G. & EPSTEIN, A. J.** *Polyanilines: A Novel Class of Conducting Polymers*, Faraday Discussions of the Chemical Soc., v88, p317-332, 1989.

[16] **GENIES, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M. & TSINTAVIS, C.** *Polyaniline: A Historical Survey*, Synth. Met., v36, p139-182, 1990.

[17] **MACDIARMID, A. G.; CHIANG, J. C.; RICHTER, A. F.; SOMASIRI, N. L. D. & EPSTEIN, A. J.** *Polianiline: Synthesis and Characterization of the Emeraldine Oxidation State by Elemental Analysis*, Conducting Polymers, Luis Alcacer ed., Reidel Pub. Dordrecht, Holland, p105, 1987.

[18] **BIANCHI, R. F.** *Aplicações do Modelo de Energia Livre de Distribuições de Barreiras Aleatórias em Mecanismos de Condução Iônico ou Eletrônico em Sistemas Desordenados: Polianilinas, Ormolytes e Perovskitas*, Dissertação de Mestrado, USP, DFCM, 1997.

[19] **DIAZ, A. F. & LOGAN, J. A.** *Electroactive Polyaniline Films*, J. Electroanal. Chem. v111, p111-114, 1980.

[20] **MACDIARMID, A. G. & EPSTEIN, A. J.** *Conducting Polymers: Science and Technology*, II Brazilian Conference on Polymers, Brazil / São Paulo, p544-553, 1993.

[21] **RAY, A.; ASTURIAS, G. E.; KERSHNER, D. L.; RICHTER, A. F.; MACDIARMID, A. G. & EPSTEIN, A. J.** *Polyaniline: Doping, Structure and Derivatives*, Synth. Met., v29, pE141-E150, 1989.

[22] **MANOHAR, S. K.; MACDIARMID, A. G. & EPSTEIN, A. J.** *Polyaniline: Pernigraniline, An Isolable Intermediate state in the Conventional Chemical Synthesis of Emeraldine*, Synthetic Metals, 41-43, p711-714, 1991.

[23] **SUN, Y.; MACDIARMID, A. G. & EPSTEIN, A. J.** *Polyaniline: Synthesis and Characterization of Pernigraniline Base*, J. Chem. Soc., Chem. Commum., p529-531, 1990.

[24] **MACDIARMID, A. G.; MANOHAR, S. K.; MASTERS, J. G.; SUN, Y.; WEISS, H. & EPSTEIN, A. J.** *Polyaniline: synthesis and properties of pernigraniline base*. Proced, ICSM - Tubigen, Alemanha, 1990.

[25] **ZUO, F.; ANGELOPOULOS, M.; MACDIARMID, A. G. & EPSTEIN, A. J.** *Transport Studies of Protonated Emeraldine Polymer: a Granular Polymeric Metal System*, Phys. Rev. B, v36, n6, p3475-3478, 1987.

[26] **STUBB, H.; PUNKKA, E. & PALOHEIMO, J.**, *Eletronic and Optical Properties of Conducting Polymer Thin Films*, Materials Science and Engineering, v10, p85-140, 1993.

[27] **PELSTER, R.; NIMTZ, G. & WESSLING, B.** *Fully Protonated Polyaniline: Hopping Transport on a Mesoscopic Scale*, Phys.Rev. B, v49, n18, p12718-12723, 1994.

[28] **SHACKLETTE, W. & BAUGHMAN, H.** *Defect Generation and Charge Transport in Polyaniline*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., v189, p193-212, 1990.

[29] **SHENG, P. & KLAFTER, J.** *Hopping Conductivity in Granular Disordered Systems*, Phys. Rev. B, v27, n4, p2583-2586, (1983).

[30] **PARK, Y. W.; DENENSTEIN, A.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. & MACDIARMID, A. G.** *Semiconductor-Metal Transition in Doped $(CH)_x$: Thermoelectric Power*, Solid State Commun., v29 , p747-751, 1979.

[31] **IKEHATA, S.; KAUFER, J.; WOERNER, T.; PRON, A.; DRUY, M. A.; SIVAK, A.; HEETER, A. J. & MACDIARMID, A. G.** *Soliton in Polyacetylene: Magnetic Susceptibility*, Phys. Rev. Lett., v45, n13, p1123-1126, 1980.

[32] **SHENG, P.; ABELES, B. & ARIE, Y.** *Hopping Conductivity in Granular Metals*, Phys. Rev. Lett., v31, n1, p44-47, 1973.

[33] **SHENG, P.** *Fluctuation-Induced Tunneling Conduction in Disordered Materials*, Phys. Rev. B, v21, n6, p2180-2195, 1980.

[34] **ROULEAU, J. F.; GOYETTE, J.; BOSE, T. K.; SINGH, R. & TANDON, R. P.** *Transport Studies in H_3PO_4 – Doped Polyaniline*, Phys. Rev. B, v52, n7, p4801-4805, 1995.

[35] **MALMONGE, J. A.** *Preparação, Caracterização e Estudo do Mecanismo de Transporte de Cargas em Blendas do Copolímero P(VDF-TrFE) com Poli(o-metoxianilina)*, Tese de Doutorado, USP, IFSC, 1997.

[36] **MANUAL DE OPERAÇÃO DO EQUIPAMENTO**, *High Voltage Source Measure Unit*, Keithley, Model 237.

[37] **HANDS, B. A.** *Cryogenic Engineering*, Academic Press, 1986.

[38] **JIRMANUS, M. N.** *Introduction to Laboratory Cryogenics*, Janis Research Company, 1990.

[39] **MANUAL DE OPERAÇÃO DO EQUIPAMENTO**, *Autotuning Temperatura Controller*, Lakeshore, Model 330.

[40] **JAVADI, H. H. S.; ZUO, F.; ANGELOPOULOS, M.; MACDIARMID, A. G. & EPSTEIN, A. J.** *Frequency Dependent Conductivity of Emeraldine: Absence of Protonic Conductivity*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., v160, p225-233, 1988.

[41] **WANG, Z. H.; SCHERR, E. M.; MACDIARMID, A. G. & EPSTEIN, A. J.** *Transport and EPR studies of polyaniline: A quasi-one-dimensional conductor with three-dimensional "metalic" states*; Physical Review B, v45, n8, p4190-4202,1992.

[42] **SMITS, F. M.** *Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe*, The Bell System Technical Journal, p711-718, may 1958.

[43] **MANUAL DE OPERAÇÃO DO EQUIPAMENTO**, *Digital Temperature Controller Series*, Polystat, Model 12100-20.

[44] **MANUAL DE OPERAÇÃO DO EQUIPAMENTO**, *Programmable Current Source*, Keithley, Model 224.

[45] **MANUAL DE OPERAÇÃO DO EQUIPAMENTO**, *Programmable Electrometer*, Keithley, Model 617.