

Artigo

Interação de Íons Ferro (II) com Polianilina Observada por Espectroscopia no Infravermelho, Raios X e Espectroscopia Mössbauer

Fornazier Filho, Y.*; Nunes Filho, E.; Dos Santos, V. M.; Silva Filho, E. A.

Rev. Virtual Quim., 2015, 7 (6), 2487-2496. Data de publicação na Web: 17 de dezembro de 2015

<http://www.uff.br/rvq>

Interaction of Ion Iron(II) with Polyaniline Observed by Infrared Spectroscopy, X-ray and Mössbauer Spectroscopy

Abstract: This study investigated the interaction of Fe(II) ions with emeraldine salt form of polyaniline (PANI-ES). Treatment of the aniline with ammonium persulfate in an acidic medium generated the polymer, which was doped with iron ion through the addition of the salt $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in amounts equimolar a room temperature. X-ray diffraction, infrared and Mössbauer spectroscopies were used to characterize the doped polymer. Through the set of spectroscopic results it was possible to confirm the formation of PANI-Fe (II) complex and that these ions interacted with the benzenoids nitrogen atoms of the polymer chain.

Keywords: Polyaniline; Fe(II) ion; benzenoid nitrogen; conducting polymer.

Resumo

Este trabalho investigou a interação de íons Fe(II) com a polianilina forma de sal esmeraldina (PANI-ES). O tratamento da anilina com persulfato de amônio em meio ácido gerou o polímero, o qual foi dopado com íons ferro através da adição do sal $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em quantidades equimolares a temperatura ambiente. As técnicas de difração de raios X, espectroscopia no infravermelho e espectroscopia Mössbauer foram utilizadas para caracterização do polímero dopado. Através do conjunto dos resultados espectroscópicos foi possível confirmar a formação do complexo PANI-Fe(II) e que estes íons interagiram com os átomos de nitrogênio benzenoides da cadeia polimérica.

Palavras-chave: Polianilina; Íons Fe(II); nitrogênio benzenoide; polímero condutor.

* Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Química, Av. Fernando Ferrari, 514, CEP 29075-010, Vitória-ES, Brasil.

✉ yonis.fornazier@gmail.com

DOI: [10.5935/1984-6835.20150148](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150148)

Interação de Íons Ferro (II) com Polianilina Observada por Espectroscopia no Infravermelho, Raios X e Espectroscopia Mössbauer

Yonis Fornazier Filho,* Evaristo Nunes Filho, Vadilson Malaquias dos Santos, Eloi A. da Silva Filho

Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Química, Av. Fernando Ferrari, 514, CEP 29075-010, Vitória-ES, Brasil.

* yonis.fornazier@gmail.com

Recebido em 29 de maio de 2015. Aceito para publicação em 17 de dezembro de 2015

1. Introdução

2. Parte Experimental

2.1. Síntese e Dopagem da Polianilina com Sal de Fe(II)

2.2. Espectroscopia no Infravermelho

2.3. Difração de Raios-X

2.4. Espectroscopia Mössbauer

3. Resultados e Discussão

3.1. Síntese e Dopagem da Polianilina com Sal de Fe(II)

3.2. Espectroscopia no Infravermelho

3.3. Difração de Raios-X

3.4. Espectroscopia Mössbauer

4. Conclusões

1. Introdução

Polímeros condutores, também denominados “metais sintéticos” em razão das propriedades de semicondutores, vêm despertando muita atenção em pesquisas de novos materiais, pois combinam as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com o comportamento elétrico, magnético e ótico semelhantes ao dos metais e semicondutores

inorgânicos.^{1,2} São materiais amplamente utilizados em baterias recarregáveis, dispositivos eletrônicos, sensores químicos e térmicos, diodos, janelas inteligentes e emissores de luz.² A polianilina, o polipirrol, o politiofeno e o poliacetileno estão entre os polímeros mais estudados na literatura.¹

Entre estes polímeros pode-se destacar a polianilina (PANI) na forma esmeraldina, que foi objeto de estudo neste trabalho. A polianilina possui grande estabilidade em condições ambiente, processabilidade,

facilidade de polimerização, de dopagem e caracterização.² Além disso, tem uma característica peculiar em relação aos outros polímeros: pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração do número de elétrons (oxidação/redução) associados à cadeia polimérica.³⁻⁶

A estrutura molecular da PANI é constituída por arranjo de unidades repetitivas, as quais contêm quatro anéis separados por átomos de nitrogênio. Apresenta diversos estados de oxidação possíveis, sendo os mais importantes a leucoesmeraldina, base esmeraldina e

pernigranilina.

A forma base esmeraldina apresenta um estado de oxidação intermediário, também denominado de base esmeraldina (azul), que pode ser protonada, gerando o sal de esmeraldina (verde), obtido em uma solução fortemente ácida através da protonação dos nitrogênios imínicos e dopagem com os ânions provenientes do ácido, funcionando como contra-íons para garantir a eletro-neutralidade. Desta forma, é gerado o sal esmeraldina, a forma condutora da PANI.^{7,8} Os estados de oxidação da polianilina são apresentados na Figura 1.

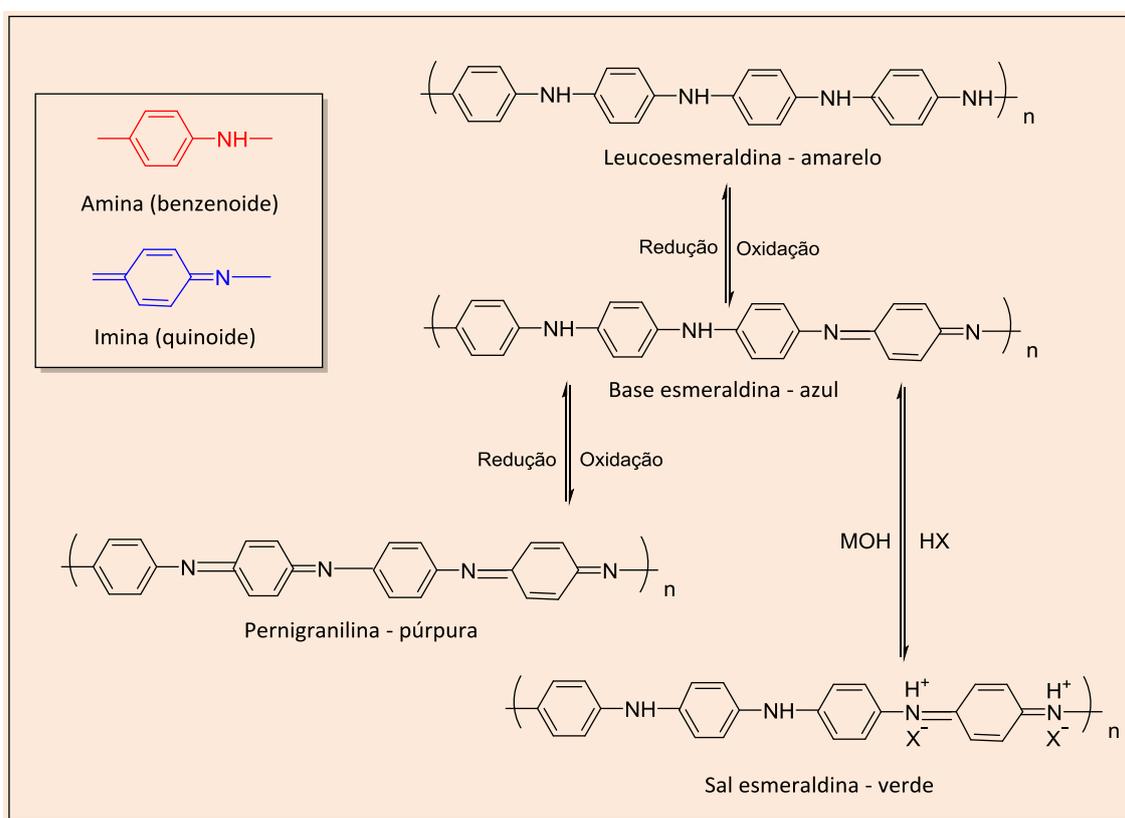


Figura 1. Estados de oxidação da polianilina (adaptado de De Castro, 2004)⁹

O sal esmeraldina (PANI-ES) possui cerca de 50% de sua cadeia protonada nos nitrogênios quinoídeos, onde ocorre preferencialmente a reação de protonação.² As propriedades físico-químicas da PANI são fortemente influenciadas pelo tipo de dopante (orgânico ou inorgânico), que pode aumentar a sua condutividade e modificar a sua solubilidade, estrutura cristalina e

propriedades mecânicas.⁹ A dopagem mais comum é feita com ácidos, H₂SO₄, H₃PO₄, HClO₄ e HPF₆, sendo mais comuns soluções aquosas de HCl com pH entre 0 e 2, ou com diversos metais, entre eles o ferro, cobalto, gálio, estanho e alumínio.⁹

A PANI possui comportamento de base de Brønsted-Lowry: quando dopada com metais

de transição dos elétrons para o grupo metálico. Isto pode acontecer nos grupos iminas ou aminas na estrutura da polianilina.¹⁰

Em estudo anterior realizado por nosso grupo de pesquisa, foi demonstrado, por medidas de condutividade em função da pressão, que íons Fe(II) combinados com a PANI na forma sal esmeraldina (PANI-ES) interagem preferencialmente com os nitrogênios amínicos (benzenoides).¹¹

O objetivo desse trabalho foi estudar a interação de íons Fe(II) com a PANI-ES e explicar as alterações na cadeia polimérica, utilizando as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difratometria de raios X (DRX) e, principalmente, por espectroscopia Mössbauer (EM), que é uma técnica eficiente na caracterização do íon Fe(II) em compostos organometálicos, contribuindo para a inserção de novos dados na literatura.

2. Parte Experimental

2.1. Síntese e Dopagem da Polianilina com Sal de Fe(II)

A PANI-ES foi sintetizada conforme descrito por Devendrappa, Rao e Prasad.¹² Inicialmente, preparou-se o agente oxidante dissolvendo 5,77 g de persulfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Cromaline), em 100 mL de HCl 1,0 mol·L⁻¹. Em seguida, 10 mL de anilina bidestilada (Nuclear) foi adicionada em 150 mL da solução de HCl 1,0 mol·L⁻¹ e colocada em banho de gelo até estabilização da temperatura a 0°C.

A solução contendo o agente oxidante foi adicionada lentamente à anilina em meio ácido, sob agitação magnética constante, por um período de 2 h. Após este tempo, o produto da reação foi filtrado a vácuo em papel de filtro quantitativo, lavado com acetona e seco durante 20 h em estufa a 60°C. Após seco, foi acrescentado 150 mL de

solução de hidróxido de amônio, NH_4OH , 0,1 mol·L⁻¹, sob agitação à temperatura ambiente durante 16 horas. Em seguida, o produto da reação foi filtrado à vácuo e seco em estufa a 60°C. Por fim, adicionou-se ao produto seco 150 mL de solução de HCl 1,0 mol·L⁻¹, e o meio de reação permaneceu sob agitação por 24 h. Após este período, o produto final foi filtrado à vácuo e seco a 60°C.

A dopagem da PANI-ES com sal de Ferro (II) foi feita de acordo com o procedimento descrito por Izumi *et al.*⁹ Em um bécher, foram adicionados 1,0 g de PANI-ES, 1,0 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) e 80 mL de dimetilformamida (DMF) (Vetec). O meio de reação permaneceu sob agitação magnética à temperatura ambiente durante 16 h. O precipitado gerado após este período foi lavado com acetona e seco à vácuo por 24 h.

Ambas as amostras PANI-ES e PANI-Fe(II) foram analisadas pelas técnicas de FTIR, DRX e Espectroscopia Mössbauer, conforme os procedimentos indicados a seguir.

2.2. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de FTIR foram obtidos no espectrômetro da *Midac Corporation* modelo *Prospect-IR* na região de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e utilizando-se amostras da PANI preparadas em pastilhas de KBr, sob pressão de oito toneladas, prensa *Caver Laboratory Press*, modelo C.

2.3. Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X foram feitas à temperatura ambiente para as amostras PANI-ES e PANI-Fe(II), utilizando-se o difratômetro de raios X com alvo de Cu-K α , $\lambda = 1,54978 \text{ \AA}$, no equipamento Shimadzu XD3A, em um monocromador de feixe difratado e um discriminador eletrônico, para separar a radiação desejada. As análises foram realizadas para as duas amostras, com um ângulo de difração (2θ) variando de 5 a

80° em um campo de amostragem 0,0200° em intervalos de 2,5° min⁻¹.

2.4. Espectroscopia Mössbauer

As medidas foram feitas utilizando os procedimentos descritos por Genoud *et al.*,¹³ Kulszewicz-Bajer *et al.*,¹⁴ e Bienkowski *et al.*¹⁵ A amostra de PANI-Fe (II) foi submetida à análise por Espectroscopia Mössbauer no espectrômetro com um contador proporcional de Kr, à pressão atmosférica, da marca *Austin Science Associates*, modelo PC Kr-1, com catodo de alumínio e tensão de operação de 1000 a 2000 V, utilizado como detector. Utilizou-se a fonte radioativa ⁵⁷Co em matriz de Pd. O porta-amostra foi levado para o absorvedor, onde foi mantido a temperatura ambiente, 25°C. As medidas

foram efetuadas, com a fonte e o absorvedor mantidos a mesma temperatura. A calibração das velocidades foi feita com uma folha de Fe- α , com alto grau de pureza e espessura bem próxima da ideal. Os dados foram tratados numericamente no computador e ajustados, seguindo o programa NORMOS.¹⁶

3. Resultados e Discussão

3.1. Espectroscopia no infravermelho

Os resultados de espectroscopia no infravermelho das amostras estão apresentados na Figura 2, onde é possível observar as bandas vibracionais obtidas para a amostra de PANI-ES e da PANI-Fe(II), respectivamente.

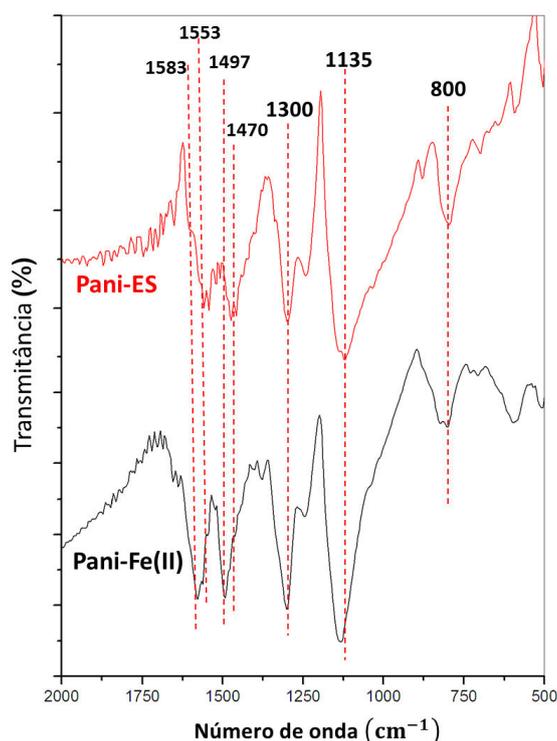


Figura 2. Espectros FTIR da (a) PANI-ES e (b) PANI-Fe(II)

Os espectros obtidos para a PANI-ES e a PANI-Fe (II) podem ser comparados com os da literatura, que mostram para a PANI-ES

uma banda de vibração em 1576 cm⁻¹, relativo ao estiramento da ligação do C-N quinoide, e em 1489 cm⁻¹, relativo ao

estiramento na ligação do C-N benzenoide. As outras bandas ocorrem em 1294, 1132 e 822cm^{-1} .^{12,17,18} Estes dados da literatura estão em concordância com o espectro de PANI-ES obtido neste trabalho, em que foram observadas bandas em 1553 e 1470cm^{-1} , relativos as ligações nos nitrogênios quinoídes e benzenoídes, respectivamente.

A amostra PANI-Fe(II) apresentou algumas alterações em relação a PANI-ES. Foi observada uma banda em 1583cm^{-1} , relativa

ao estiramento da ligação no nitrogênio quinoide, e uma banda em 1497cm^{-1} , relativa ao estiramento da ligação no nitrogênio benzenoide. Observa-se uma banda a mais que a PANI-ES, em 595cm^{-1} , relativo a torção do anel aromático. Portanto, verifica-se uma mudança na cadeia polimérica, que foi comprovada pelo espectro FTIR. A Tabela 1 mostra as frequências e os modos de absorção para as amostras PANI-ES e PANI-Fe(II).

Tabela 1. Algumas bandas de absorção na região do infravermelho obtidas para as amostras

Modo de vibração	Número de Onda(cm^{-1})	
	PANI-ES	PANI-Fe(II)
Estiramento de = N –	1553	1583
Estiramento de – NH –	1470	1497
Estiramento do anel benzênico	1450	–
Estiramento C – N em QBQ, QBB, BBQ	1300	–
Estiramento C – N benzenoide	–	1300
Torção no plano C – H no anel 1,4	–	1135
Um modo de Q = N ⁺ H – B	1130	–
Torção fora do plano do anel 1,4	800	–
Torção C – H fora do plano do anel 1,4	–	800
Torção do anel aromático	–	595

(QBQ=quinoide-benzenoide-quinoide; QBB=quinoide-benzenoide-benzenoide; BBQ=benzenoide-benzenoide-quinoide)

3.2. Difração de Raios-X

Os resultados de DRX das amostras PANI-ES e PANI-Fe(II) estão apresentados na Figura

3. Pode-se observar que existem dois Picos de Difração de Bragg (PDB) para a PANI-ES em $2\theta = 21^\circ$ e 25° respectivamente.

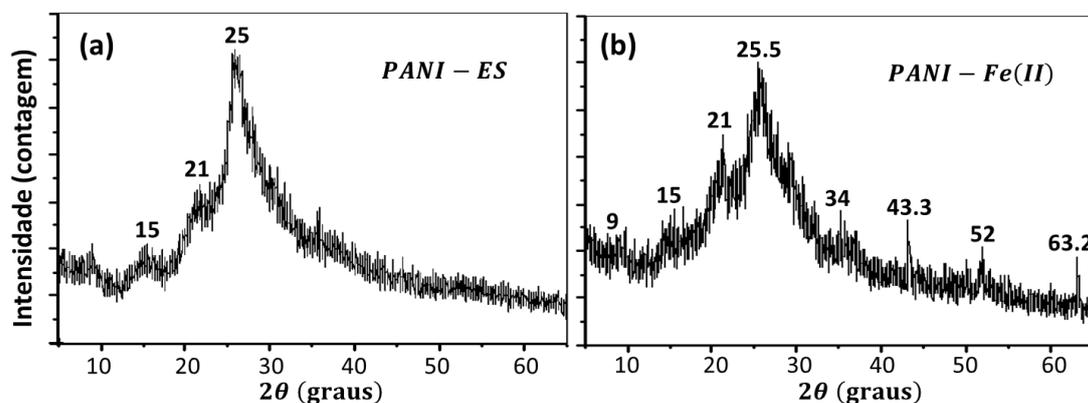


Figura 3. DRX das amostras (a) PANI-ES e (b) PANI-Fe (II)

Segundo Zengin *et al.*,¹⁹ a PANI apresenta ordem cristalina de curto alcance (menor cristalinidade) quando mostra PDB mais alargados e apresenta ordem cristalina de longo alcance (maior cristalinidade) quando seus PDB são mais fechados ou agudos.¹⁹ Isto foi observado nos difratogramas da Figura 3, onde podem ser vistos PDB alargados para a PANI-ES, o que está de acordo com a literatura.^{19,20} Quando a PANI-ES é obtida a temperaturas de -25 e -41°C , a intensidade dos PDB e a ordem cristalográfica é maior do que a da PANI-ES obtida a 0°C .¹⁹ Como a amostra deste trabalho foi obtida a uma temperatura de 0°C , era esperada uma PANI de ordem de cristalinidade de curto alcance. Isto foi observado experimentalmente (Figura 3a).

A amostra PANI-Fe(II) também apresentou um alargamento dos PDB em relação a PANI-ES, exibindo uma redução na ordem cristalográfica provocada pela adição dos sais de Fe(II) à PANI-ES, gerando uma redução do parâmetro de rede e alterações na ordem cristalográfica da amostra. A Figura 3b também mostra os valores dos PDB para a amostra PANI-Fe(II). Os PDB observados

foram $2\theta = 9^\circ, 15^\circ, 21^\circ, 25,5^\circ, 34^\circ, 43,3^\circ, 52^\circ$ e $63,2^\circ$. Os PDB em $2\theta = 9^\circ$ e 21° são associados ao Fe(II).¹⁹ Já os PDB $2\theta = 15^\circ, 34^\circ, 43,3^\circ$ e 52° são relativos ao íon Fe(III).²² Portanto, a análise de DRX comprovou que os íons Fe(II) e Fe(III) estão presentes na amostra, indicando que ocorreu a oxidação do Fe(II).

O grau de cristalinidade (GC) foi calculado utilizando-se o método sugerido por Canevarolo Jr.²³ A PANI-ES e PANI-Fe(II) apresentaram 21,7% e 19,26% de fração cristalina, respectivamente. Segundo Mattoso, a PANI é um material semicristalino: quando dopado com HCl a cristalinidade aumenta de 5% ($\text{pH} = 6$) até próximo a 30% ($\text{pH} = 0-1$).²

3.3. Espectroscopia Mössbauer

Após dopagem com o sal de Fe(II), foi obtido o espectro Mössbauer a temperatura ambiente (25°C), conforme mostrado na Figura 4.

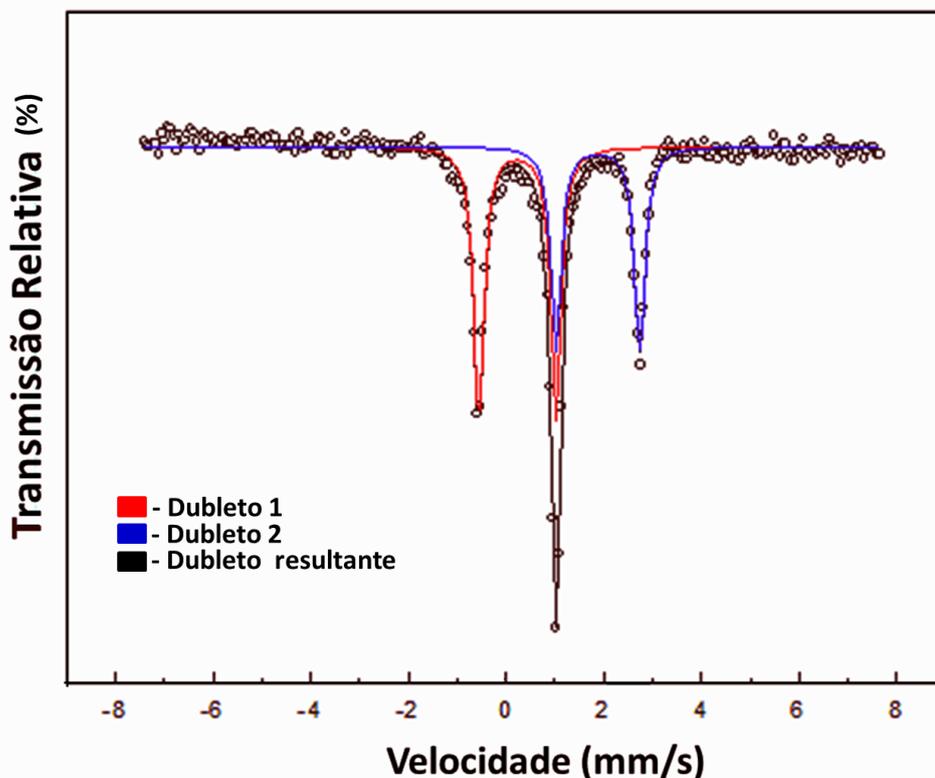


Figura 4. Espectro Mössbauer da PANI-Fe(II) à temperatura ambiente

O espectro Mössbauer na Figura 4 apresenta dois dubletos em $\delta = 0,34$ mm/s; $\Delta EQ = 1,58$ mm/s (dubleto1) e $\delta = 1,98$; $\Delta EQ = 1,71$ mm/s (dubleto 2). Estes valores mostram que a cadeia polimérica apresenta Fe(II) e Fe(III).²⁴ O sub-espectro associado ao Fe(III) observado realmente era o esperado, pois sais de Fe(II) são facilmente oxidados a Fe(III).²⁵ Uma parte dos íons Fe(II) interagiram com a cadeia polimérica e foram protegidos da oxidação. Esse resultado é refletido no espectro Mössbauer pelos valores dos parâmetros hiperfinos (δ e ΔEQ) e a outra parte foi oxidada a íons Fe(III).

A PANI está nas formas amina (benzenoide) e imina (quinoide), que podem ocorrer na cadeia polimérica do sal esmeraldina.^{14,26} As duas formas são observadas pelos dois dubletos no espectro Mössbauer, o que reforça a estabilidade da forma dopada com Fe(II). As áreas no espectro Mössbauer mostram valores de 57,2% e 42,8%, respectivamente, valores

obtido através do programa NORMOS.¹⁶ Portanto, há Fe(II) dopando os nitrogênios na forma amina (benzenoide) em maior quantidade e imina (quinoide) em menor quantidade, pois a interação dos íons Fe(II) com a cadeia polimérica ocorre preferencialmente nos nitrogênios benzenoides.¹³

4. Conclusões

Os resultados de DRX indicaram que houve mudanças na ordem de cristalinidade para PANI-Fe(II) e que os íons Fe(II) interagiram com a cadeia polimérica. Os resultados de DRX também mostraram que havia íons Fe(III) na cadeia polimérica, resultado este, devido a oxidação dos íons Fe(II) a Fe(III). O espectro Mössbauer confirmou a presença de íons Fe(II) e Fe(III), mostrando que eles poderiam estar ligados

ao nitrogênio benzenoide. Este estudo nos indicou que por espectroscopia no infravermelho é possível observar a formação do complexo PANI-Fe(II) e que há interações efetivas confirmadas por Mössbauer.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPES/FUNCITEC pela bolsa de estudo, ao LabPetro-DQUI/UFES pelo suporte experimental, a equipe do LEMAG, LMC e LPT do DFIS/UFES pelo apoio nas medidas de Espectroscopia Mössbauer, ao Prof. Dr. Italo Odone Mazali do IQ-UNICAMP e ao Paulo Cezar Martins da Cruz do DFIS/UFES pelo apoio nas medidas de DRX, e ao Antonio Augusto Lopes Marins DQUI/UFES pelo suporte e auxílio nas medidas de FTIR.

Referências Bibliográficas

- ¹ Ates, M. A review study of (bio)sensor systems based on conducting polymers. *Materials Science and Engineering C* **2013**, *33*, 1853. [[CrossRef](#)]
- ² Mattoso, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. *Química Nova* **1996**, *19*, 388. [[Link](#)]
- ³ Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Tan, K. L. Polyaniline: a polymer with many interesting redox states. *Progress in Polymer Science* **1998**, *23*, 277. [[CrossRef](#)]
- ⁴ Zoppei, R. T.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, 1999. [[Link](#)]
- ⁵ Faez, R.; Reis, C.; Freitas, P. S.; Kosima, O. K.; Ruggeri, G.; De Paoli, M. A. Polímeros Condutores. *Química Nova na Escola* **2000**, *11*, 13. [[Link](#)]
- ⁶ Castro, E. G.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, 2004. [[Link](#)]
- ⁷ Geniès, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M.; Tsintavis, C. Polyaniline: a historical survey. *Synthetic Metals* **1990**, *36*, 139. [[CrossRef](#)]
- ⁸ MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. Polyanilines – a novel class of conducting polymers. *Faraday Discussions of the Chemical Society* **1989**, *88*, 317. [[CrossRef](#)]
- ⁹ Izumi, C. M. S.; Constantino, V. R. L.; Ferreira, A. M. C.; Temperini, M. L. A. Spectroscopic characterization of polyaniline doped with transition metal salts. *Synthetic Metals* **2006**, *156*, 654. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Gosk, J. B.; Kulszewicz-Bajer, I.; Twardowski, A. Magnetic properties of polyaniline doped with FeCl₃. *Synthetic Metals* **2006**, *156*, 773. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Filho, Y. F.; Filho, E. A. S.; Santos, V.M.; Filho, E. N.; Zucolotto Jr., C. G.; Cunha, A. G. Condutividade da polianilina e poliácridonitrila dopadas com Fe(II) e Fe(III). *Orbital - The Electronic Journal of Chemistry* **2014**, *6*, 276. [[Link](#)]
- ¹² Devendrappa, H.; Rao, U. V. S; Prasad, M. V. N. A. Study of DC conductivity and battery application of polyethylene oxide/polyaniline and its composites. *Journal Power Sources* **2006**, *155*, 368. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Genoud, F. C.; Bedel, A.; Oddou, J. L.; Jeandey, C.; Pron, A. Lewis acid doped polyaniline. Part II: spectroscopic studies of esmeraldine base and esmeraldine hydrochloride complexation with FeCl₃. *Materials Chemistry and Physics* **2000**, *12*, 744. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Kulszewicz-Bajer, I.; Suwalski, J. Mössbauer spectroscopic studies of polyaniline doped with FeCl₃. *Synthetic Metals* **2001**, *119*, 343. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Beinkowski, K.; Kulszewicz-Bajer, I.; Genoud, F.; Oddou, J. L; Pron, A. Mixed doping of polyaniline with iron (III) chloride in the presence of hexfluoroacetylacetone: chemical and structural consequences. *Materials Chemistry and Physics* **2005**, *92*, 27. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Santos, W. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Espírito Santo, 2000.
- ¹⁷ Tung, N. T.; Lee, H.; Song, Y.; Nghia, N. D. Structure and properties of selenious acid doped polyaniline with varied dopant content. *Synthetic Metals* **2010**, *160*, 1303. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Bandgar, D. K.; Navele, S. T.; Mane, A. T.; Gupta, S. K.; Aswal, D. K.; Patil, V. B. Ammonia sensing properties of

- polyaniline/ α -Fe₂O₃ hybrid nanocomposites. *Synthetic Metals* **2015**, *204*, 1. [CrossRef]
- ¹⁹ Zengin, H.; Spencer, H. G.; Zengin, G.; Gregory, R. Studies of solution properties of polyaniline by membrane osmometry. *Synthetic Metals* **2007**, *157*, 147. [CrossRef]
- ²⁰ Li, J.; Tang, X.; Li, H.; Yan, Y.; Zhang, Q. Synthesis and thermo electric properties of hydrochloric acid-doped polyaniline. *Synthetic Metals* **2010**, *160*, 1153. [CrossRef]
- ²¹ Palmer, D. J.; Wong, R. Y.; Lee, K. S. The cristal structure of ferric ammonium sulfate trihydrate. *Acta Crystallographic* **1972**, *28*, 236. [CrossRef]
- ²² Troyanov, S. I. Cristal structure of FeCl₃polytyped modifications. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1994**, *17*, 1002. [CrossRef]
- ²³ Canevaloro Jr., S. V.; *Técnicas de caracterização de polímeros*, Artliber: São Paulo, 2003.
- ²⁴ Niemantsverdriet, J. W.; *Spectroscopy in catalysis: an introduction*, Wiley-VHC: Weinheim, 1995.
- ²⁵ LEE, J. D.; *Química inorgânica – um novo texto conciso*, Edgard Blücher: São Paulo, 1980.
- ²⁶ Kulszewicz-Bajer, I.; Pron, A.; Abramowicz, J.; Jeandey, C.; Oddou, J. L.; Sobczak, J. W. Lewis acid doped polyaniline: preparation and spectroscopic characterization. *Materials Chemistry and Physics* **1999**, *11*, 552. [CrossRef]