

## 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](mailto: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](mailto: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.<sup>1,2</sup> São materiais amplamente utilizados em baterias recarregáveis, dispositivos eletrônicos, sensores químicos e térmicos, diodos, janelas inteligentes e emissores de luz.<sup>2</sup> A polianilina, o polipirrol, o politiofeno e o poliacetileno estão entre os polímeros mais estudados na literatura.<sup>1</sup>

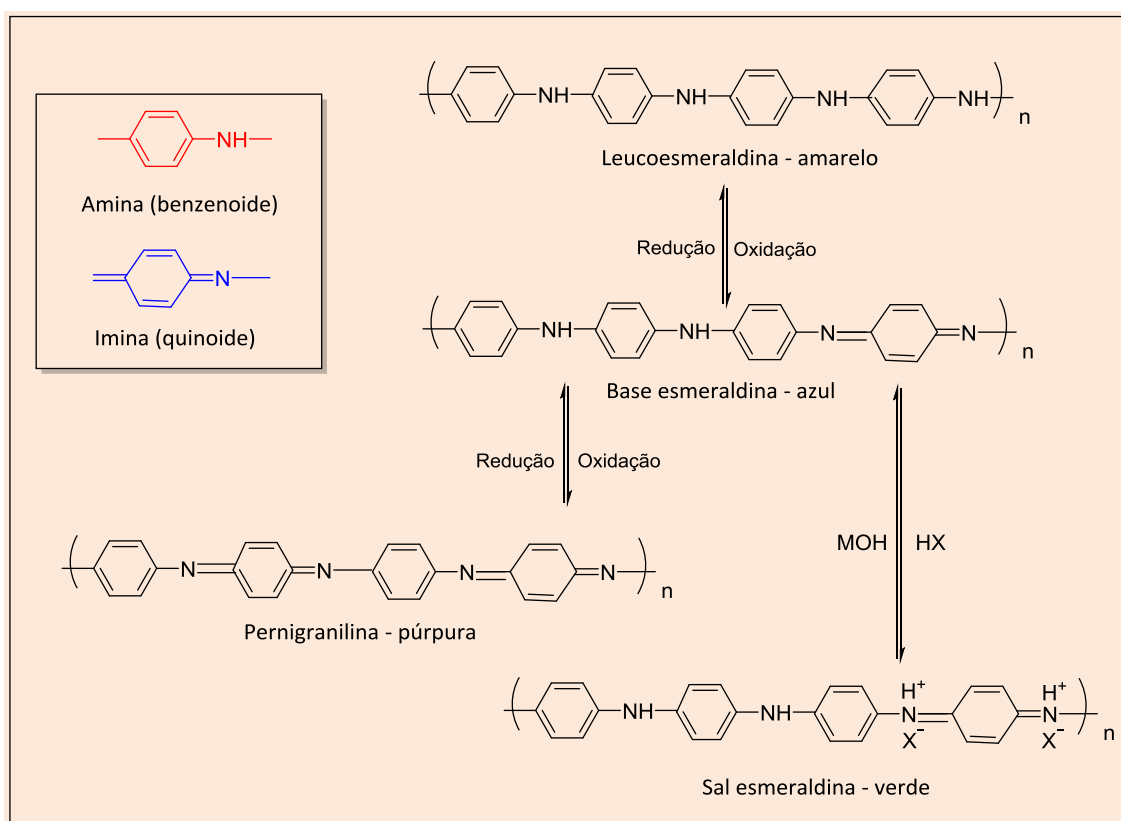
Entre estes polímeros pode-se destacar a polianilina (PANI) na forma esmeraldina, que foi objeto de estudo neste trabalho. A polianilina possui grande estabilidade em condições ambiente, processabilidade,

facilidade de polimerização, de dopagem e caracterização.<sup>2</sup> 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.<sup>3-6</sup>

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.<sup>7,8</sup> Os estados de oxidação da polianilina são apresentados na Figura 1.



**Figura 1.** Estados de oxidação da polianilina (adaptado de De Castro, 2004)<sup>9</sup>

O sal esmeraldina (PANI-ES) possui cerca de 50% de sua cadeia protonada nos nitrogênios quinoídeos, onde ocorre preferencialmente a reação de protonação.<sup>2</sup> 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.<sup>9</sup> A dopagem mais comum é feita com ácidos,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  e  $\text{HPF}_6$ , 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.<sup>9</sup>

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

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

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).<sup>11</sup>

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.<sup>12</sup> 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<sup>-1</sup>. Em seguida, 10 mL de anilina bidestilada (Nuclear) foi adicionada em 150 mL da solução de HCl 1,0 mol·L<sup>-1</sup> 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,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 0,1 mol·L<sup>-1</sup>, 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<sup>-1</sup>, 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.*<sup>9</sup> 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<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> 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 $\alpha$ ,  $\lambda = 1,54978 \text{ \AA}$ , 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 ( $2\theta$ ) variando de 5 a

80° em um campo de amostragem 0,0200° em intervalos de 2,5° min<sup>-1</sup>.

#### 2.4. Espectroscopia Mössbauer

As medidas foram feitas utilizando os procedimentos descritos por Genoud *et al.*,<sup>13</sup> Kulszewicz-Bajer *et al.*,<sup>14</sup> e Bienkowski *et al.*<sup>15</sup> 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 <sup>57</sup>Co 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- $\alpha$ , com alto grau de pureza e espessura bem próxima da ideal. Os dados foram tratados numericamente no computador e ajustados, seguindo o programa NORMOS.<sup>16</sup>

### 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.

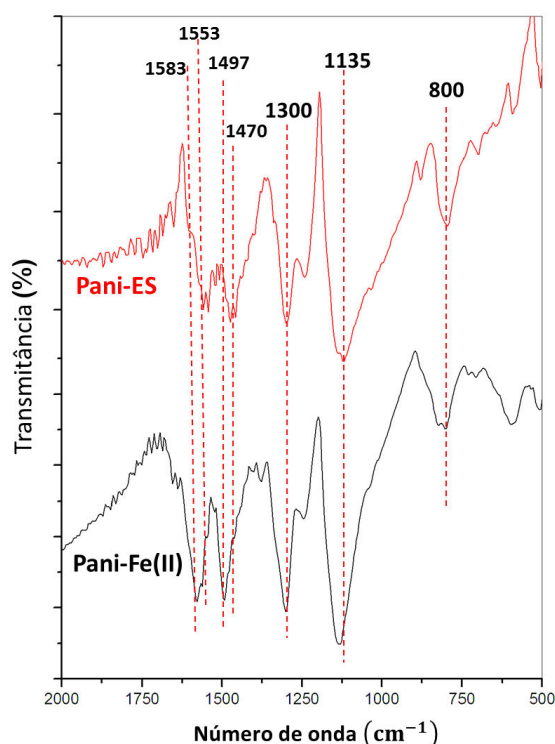


Figura 2. Espectros FTIR da (a) PANI-ES e (b) PANI-Fe(II)

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<sup>-1</sup>, relativo ao estiramento da ligação do C-N quinoide, e em 1489 cm<sup>-1</sup>, relativo ao

estiramento na ligação do C-N benzenoide. As outras bandas ocorrem em 1294, 1132 e  $822\text{cm}^{-1}$ .<sup>12,17,18</sup> Estes dados da literatura estão em concordância com o espectro de PANI-ES obtido neste trabalho, em que foram observadas bandas em 1553 e  $1470\text{cm}^{-1}$ , 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  $1583\text{cm}^{-1}$ , relativa

ao estiramento da ligação no nitrogênio quinoide, e uma banda em  $1497\text{cm}^{-1}$ , relativa ao estiramento da ligação no nitrogênio benzenoide. Observa-se uma banda a mais que a PANI-ES, em  $595\text{cm}^{-1}$ , 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( $\text{cm}^{-1}$ )	
	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 <sup>+</sup> 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  $25^\circ$  respectivamente.

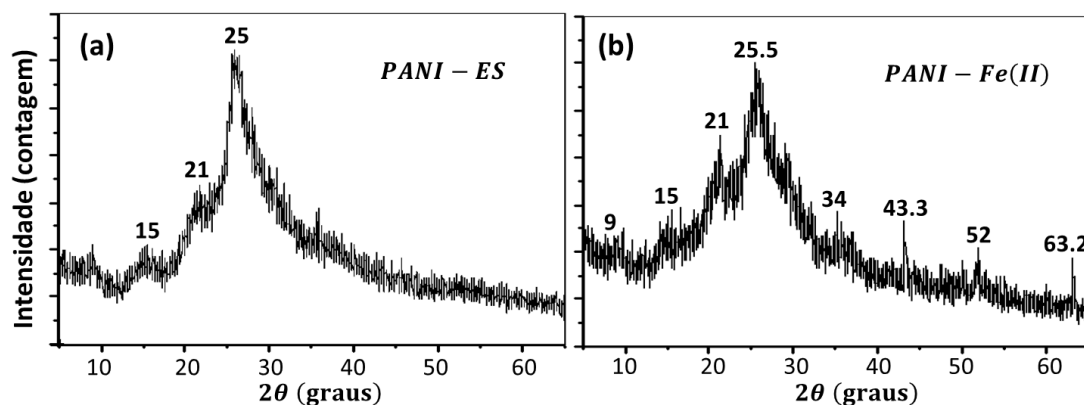


Figura 3. DRX das amostras (a) PANI-ES e (b) PANI-Fe (II)

Segundo Zengin *et al.*,<sup>19</sup> 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.<sup>19</sup> 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.<sup>19,20</sup> Quando a PANI-ES é obtida a temperaturas de  $-25$  e  $-41^\circ\text{C}$ , a intensidade dos PDB e a ordem cristalográfica é maior do que a da PANI-ES obtida a  $0^\circ\text{C}$ .<sup>19</sup> Como a amostra deste trabalho foi obtida a uma temperatura de  $0^\circ\text{C}$ , 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  $21^\circ$  são associados ao Fe(II).<sup>19</sup> Já os PDB  $2\theta = 15^\circ, 34^\circ, 43,3^\circ$  e  $52^\circ$  são relativos ao íon Fe(III).<sup>22</sup> 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.<sup>23</sup> 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% ( $\text{pH} = 0-1$ ).<sup>2</sup>

### 3.3. Espectroscopia Mössbauer

Após dopagem com o sal de Fe(II), foi obtido o espectro Mössbauer a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ), conforme mostrado na Figura 4.

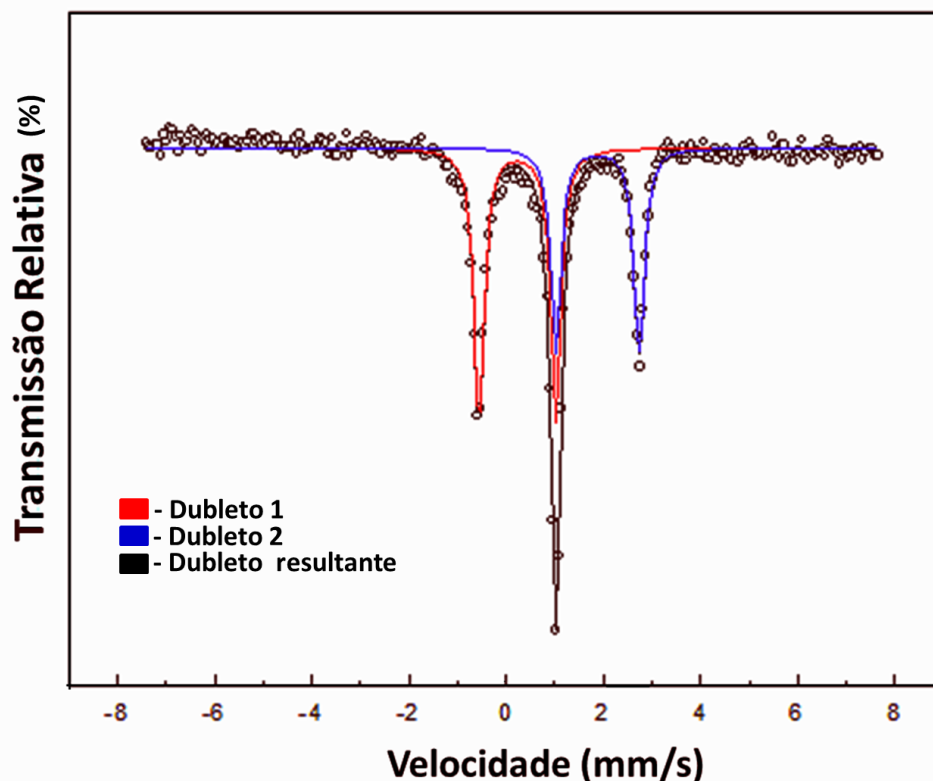


Figura 4. Espectro Mössbauer da PANI-Fe(II) à temperatura ambiente

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).<sup>24</sup> O sub-espectro associado ao Fe(III) observado realmente era o esperado, pois sais de Fe(II) são facilmente oxidados a Fe(III).<sup>25</sup> 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 ( $\delta$  e  $\Delta EQ$ ) 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.<sup>14,26</sup> 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.<sup>16</sup> 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.<sup>13</sup>

#### 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

- <sup>1</sup> Ates, M. A review study of (bio)sensor systems based on conducting polymers. *Materials Science and Engineering C* **2013**, *33*, 1853. [[CrossRef](#)]
- <sup>2</sup> Mattoso, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. *Química Nova* **1996**, *19*, 388. [[Link](#)]
- <sup>3</sup> 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](#)]
- <sup>4</sup> Zoppei, R. T.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, 1999. [[Link](#)]
- <sup>5</sup> 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](#)]
- <sup>6</sup> Castro, E. G.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, 2004. [[Link](#)]
- <sup>7</sup> Geniès, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M.; Tsintavis, C. Polyaniline: a historical survey. *Synthetic Metals* **1990**, *36*, 139. [[CrossRef](#)]
- <sup>8</sup> MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. Polyanilines – a novel class of conducting polymers. *Faraday Discussions of the Chemical Society* **1989**, *88*, 317. [[CrossRef](#)]
- <sup>9</sup> 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](#)]
- <sup>10</sup> Gosk, J. B.; Kulszewicz-Bajer, I.; Twardowski, A. Magnetic properties of polyaniline doped with FeCl<sub>3</sub>. *Synthetic Metals* **2006**, *156*, 773. [[CrossRef](#)]
- <sup>11</sup> 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](#)]
- <sup>12</sup> 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](#)]
- <sup>13</sup> 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 FeCl<sub>3</sub>. *Materials Chemistry and Physics* **2000**, *12*, 744. [[CrossRef](#)]
- <sup>14</sup> Kulszewicz-Bajer, I.; Suwalski, J. Mössbauer spectroscopic studies of polyaniline doped with FeCl<sub>3</sub>. *Synthetic Metals* **2001**, *119*, 343. [[CrossRef](#)]
- <sup>15</sup> 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](#)]
- <sup>16</sup> Santos, W. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Espírito Santo, 2000.
- <sup>17</sup> 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](#)]
- <sup>18</sup> Bandgar, D. K.; Navele, S. T.; Mane, A. T.; Gupta, S. K.; Aswal, D. K.; Patil, V. B. Ammonia sensing properties of

- polyaniline/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid nanocomposites. *Synthetic Metals* **2015**, *204*, 1. [CrossRef]
- <sup>19</sup> Zengin, H.; Spencer, H. G.; Zengin, G.; Gregory, R. Studies of solution properties of polyaniline by membrane osmometry. *Synthetic Metals* **2007**, *157*, 147. [CrossRef]
- <sup>20</sup> 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]
- <sup>21</sup> Palmer, D. J.; Wong, R. Y.; Lee, K. S. The cristal structure of ferric ammonium sulfate trihydrate. *Acta Crystallographic* **1972**, *28*, 236. [CrossRef]
- <sup>22</sup> Troyanov, S. I. Cristal structure of FeCl<sub>3</sub>polytyped modifications. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1994**, *17*, 1002. [CrossRef]
- <sup>23</sup> Canevaloro Jr., S. V.; *Técnicas de caracterização de polímeros*, Artliber: São Paulo, 2003.
- <sup>24</sup> Niemantsverdriet, J. W.; *Spectroscopy in catalysis: an introduction*, Wiley-VHC: Weinheim, 1995.
- <sup>25</sup> LEE, J. D.; *Química inorgânica – um novo texto conciso*, Edgard Blücher: São Paulo, 1980.
- <sup>26</sup> 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]