

Filme Autosuportado de Polianilina Desdopada para Aplicações Anticorrosivas

Rodrigo S. Silva, Herbert M. Cardozo, Jane Z. Ferreira, Carlos A. Ferreira, Álvaro Meneguzzi
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS

Resumo: Os polímeros intrinsecamente condutores (PIC), como a polianilina (PAni), têm sido estudados com alternativa em filmes protetores de metais oxidáveis contra a corrosão. Dada a dificuldade de fusão ou dissolução da PAni para a produção de filmes, investigou-se a possibilidade de obter filmes pela mistura de PAni no estado oxidado e desdopado, conhecida como base esmeraldina, com plastificante não dopante 4-cloro-3-metilfenol (CMF) e solvente conveniente. Filmes produzidos desta forma foram caracterizados por espectroscopia FTIR e RAMAN, por TGA e ensaio de voltametria cíclica. A caracterização mostrou filmes termicamente estáveis até a temperatura de 200 °C com indícios de interação da PAni com o CMF, com a PAni se mantendo no estado oxidado no filme produzido, condição necessária para futura aplicação como filme anticorrosivo de proteção anódica.

Palavras-chave: Polianilina, espectroscopia Raman, esmeraldina base, polímero condutor.

Characterization of Self-Standing Films of Undoped Polyaniline

Abstract: The intrinsically conductive polymers (PCI), such as polyaniline (PAni), have been studied as an alternative in the development of protective films of oxidizable metals against corrosion. Given the difficulty of mixing and dissolving PAni for the production of films, here we investigated the possibility of obtaining a mixture of PAni films in the oxidized, undoped state, referred to as emeraldine base, with the non-doping plasticizer 4-chloro-3-methylphenol (CMF) and a convenient solvent. Films produced in this way were characterized by FTIR and Raman spectroscopy, TGA and cyclic voltammetry. The characterization showed films thermally stable up to 200 °C with evidence of interaction between PAni and CMF, with PAni remaining in the oxidized state in the film produced, which a necessary condition for application as anodic protection in anticorrosion films.

Keywords: Polyaniline, Raman spectroscopy, emeraldine base, conducting polymer.

Introdução

Os polímeros intrinsecamente condutores (PIC) apresentam-se como uma alternativa promissora na composição de filmes protetores contra a corrosão de metais passiváveis. Os PIC, por suas características intrínsecas, se estiverem no estado oxidado e em contato com o metal, em um meio onde este metal possa ser passivado, poderão induzir a formação ou preservação de camadas de óxidos protetores^[1,2]. Quanto maior a quantidade destes PIC como resina formadora de filme, maior será o tempo de atuação na passivação.

Porém, devido à dificuldade de fusão ou dissolução da maior parte dos constituintes desta classe de materiais, a maioria das pesquisas neste campo de aplicação utiliza o PIC como parte do pigmento, na forma de um pó finamente dividido disperso em uma matriz polimérica convencional^[3,4]. Neste caso, tem-se que garantir que o PIC esteja presente em quantidade suficiente para que as várias partículas estejam em contato físico umas com as outras e estas com a superfície do metal, para que se tenha o efeito de passivação esperado. Esta mesma limitação ocorre para as tintas ricas em zinco, onde se busca o efeito diverso, da proteção catódica do metal, sempre em prejuízo às propriedades mecânicas do revestimento.

Estes polímeros podem ser sintetizados por via química (via empregada neste trabalho) ou eletroquímica, em geral apresentam reação redox reversível, com boa estabilidade ao ambiente e podem ser produzidos a partir de monômeros relativamente baratos^[5-9].

A polianilina (PAni) e seus derivados têm despertado bastante interesse no meio científico^[6-10]. Isto se deve às características peculiares deste PIC, como o baixo custo do monômero (anilina), certa solubilidade em solventes orgânicos, a facilidade de síntese e

a excelente estabilidade ambiental, tanto na forma não condutora quanto condutora.

Para a finalidade deste trabalho é importante a região de potenciais em que ocorrem as reações de oxidação-redução da PAni, que podem ser compatíveis com os potenciais em que há a formação e/ou preservação de óxidos passivantes para vários metais, principalmente os ferrosos. Ultimamente se agrega a estas características a possibilidade de se obter filmes auto-sustentados de PAni^[5,8].

Por ser um PIC incomum, a PAni pode se apresentar de diversas formas, sendo as principais divididas em dois estados reduzidos (leucoesmeraldina base (LB), leucoesmeraldina protonada (LP)) e dois estados oxidados (esmeraldina base ou PAni desdopada (PAni EB) e esmeraldina protonada ou PAni dopada (PAni EP)) (Figura 1)^[11,12]. As duas formas oxidadas, PAni EB e PAni EP podem ser empregadas como agente ativo na proteção anticorrosiva por mecanismo anódico^[11,12].

Atualmente os filmes produzidos a base de PAni EP apresentam dificuldades de serem autossustentados, ou seja, não apresentam coesão suficiente para formar um revestimento protetor contra a corrosão quando a PAni participa como a resina do sistema. Trabalhos recentes com o emprego de plastificantes e dopantes plastificantes têm alcançado algum sucesso em obter filmes auto-suportados de PAni na forma condutora, para emprego em proteção eletromagnética^[5,13-15].

Neste trabalho, a partir dos resultados obtidos por Trivedi et al.^[5], que obteve um filme autossustentado de PAni pela mistura de PAni EB com um dopante (ácido canforsulfônico) e um plastificante não dopante, é estudada a possibilidade de obtenção

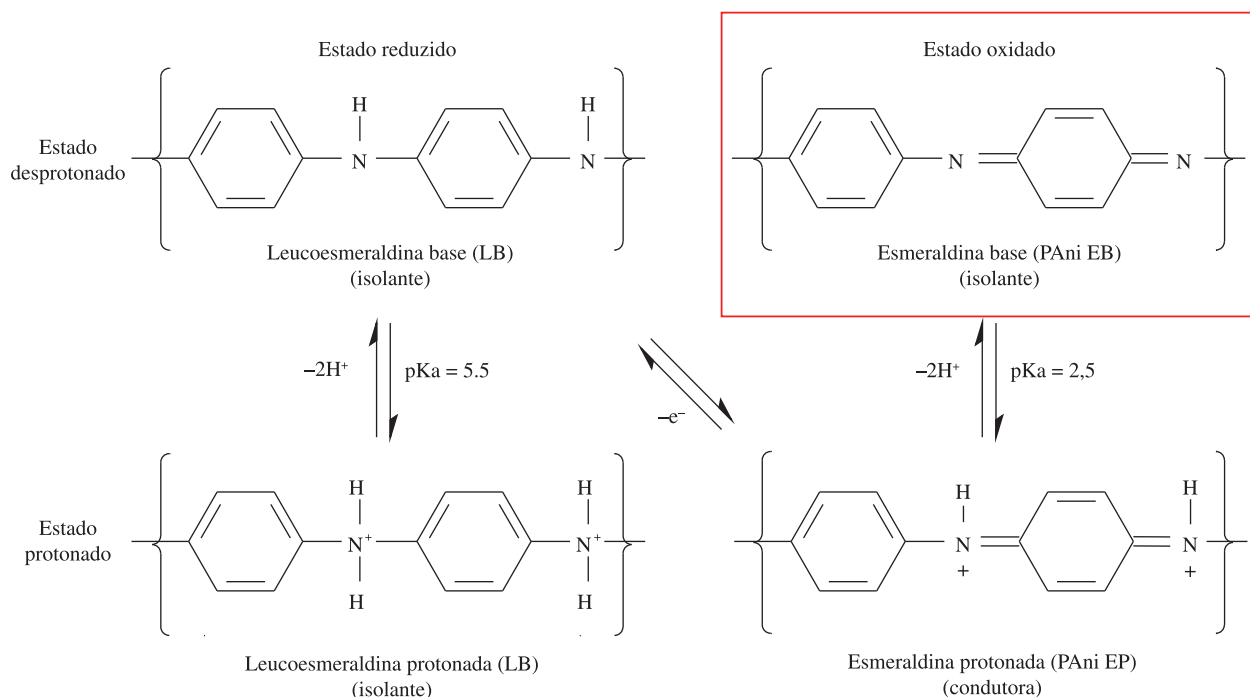


Figura 1. Estruturas da PAni. Modificado de Meneguzzi^[12].

de um filme em que a PAni oxidada e desdopada seja a resina formadora do filme, visando sua futura utilização na formulação de um revestimento orgânico anticorrosivo ativo, somado a um componente de barreira. Para que um revestimento protetor tenha um efeito barreira, é desejável que ele não seja condutor iônico ou eletrônico, por isso a tentativa de formar o filme sem a presença do dopante.

Para alcançar este objetivo é realizada a passagem da PAni EP à PAni EB, destacada na Figura 1, através do processo de desdopagem, e sua mistura a um plastificante não dopante em um solvente adequado. Para que o sistema assim formado possa ser usado futuramente como agente ativo na proteção anódica de metais, a PAni deve permanecer no estado oxidado após a formação do filme. A partir da caracterização deste filme, por meio das técnicas sugeridas, podem-se obter respostas que classifiquem este revestimento como formador de óxidos passivantes sobre o metal a proteger^[5,10,16].

Material e Métodos

Obtenção da PAni EB

A PAni foi obtida em um reator encamisado com capacidade para 20 L, pela adição gota a gota de solução de $(NH_4)_2S_2O_8$ 0,4 mol.L⁻¹ (em HCl 1,5 mol.L⁻¹) sobre solução 0,4 mol.L⁻¹ (em HCl 1,5 mol.L⁻¹) de anilina previamente destilada. O meio reacional foi mantido a -5 °C sob agitação por 5 horas além do tempo necessário para a adição completa do $(NH_4)_2S_2O_8$ ^[3,17]. O produto obtido foi lavado abundantemente com água destilada, mantido em NH₄OH aquoso pH 10 sob agitação moderada durante 6 horas, filtrado e lavado abundantemente com NH₄OH 0,5 mol.L⁻¹ aquoso até ausência de cor no filtrado e seco em estufa a 60 °C por 24 horas.

Produção e aplicação do filme de PAni EB

A produção do filme autossustentado de PAni EB foi realizada a partir da mistura 1:2:10 em massa de PAni EB, 4-cloro-3-metilfenol

(CMF) e CHCl₃. Estes componentes foram homogeneizados em frasco fechado durante 6 horas com agitação intensa em dispersor de alta rotação Dispermat Modelo N1.

O produto obtido foi aplicado sobre uma superfície plana com auxílio do equipamento *Spin Coater* Modelo KW-4. Após secagem a ar por 24 horas, o filme formado foi retirado da superfície por raspagem com o auxílio de uma lâmina. Um filme homogêneo, flexível e autossustentado foi obtido (Figura 2).

Caracterização da PAni EB e do filme de PAni EB

Espectroscopia Infravermelha (FTIR)

A PAni EB, o CMF e os filmes de PAni EB foram analisados por FTIR com o auxílio de espectrômetro Perkim Elmer modelo Spectrum 1000 com as amostras misturadas na proporção de 1% em KBr. Para a análise FTIR foram produzidos filmes com proporções em massa de CMF de 0,2, 0,5, 1 e 2 em relação à PAni EB.

Espectrometria Raman

PAni EB, CMF e um filme de PAni EB foram analisados, sem prévia preparação, em espectrômetro RAMAN Dilor X-Y equipado de um detector multicanal de 1024 diodos resfriados por efeito Peltier. Foi utilizada raia excitadora a 514,5 nm, proveniente de um laser de argônio ionizado Spectra-Phisic modelo 165.

Análise Termogravimétrica (TGA)

A PAni EB, o CMF e o filme de PAni EB produzido foram caracterizados pelo Analisador Termogravimétrico modelo TGA 2050 da TA Instruments, no intervalo de temperatura de 25 a 975 °C sob atmosfera de N₂. A taxa de aquecimento usada para todas as amostras foi de 20 °C/min.

Voltametria Cíclica

Foram conduzidos ensaios de voltametria cíclica em solução aquosa de HCl 1 mol.L⁻¹ em célula de três eletrodos em potenciostato PGSTAT302 Ecochemie entre -0,40 e +1,00 V_{Ag/AgCl} à

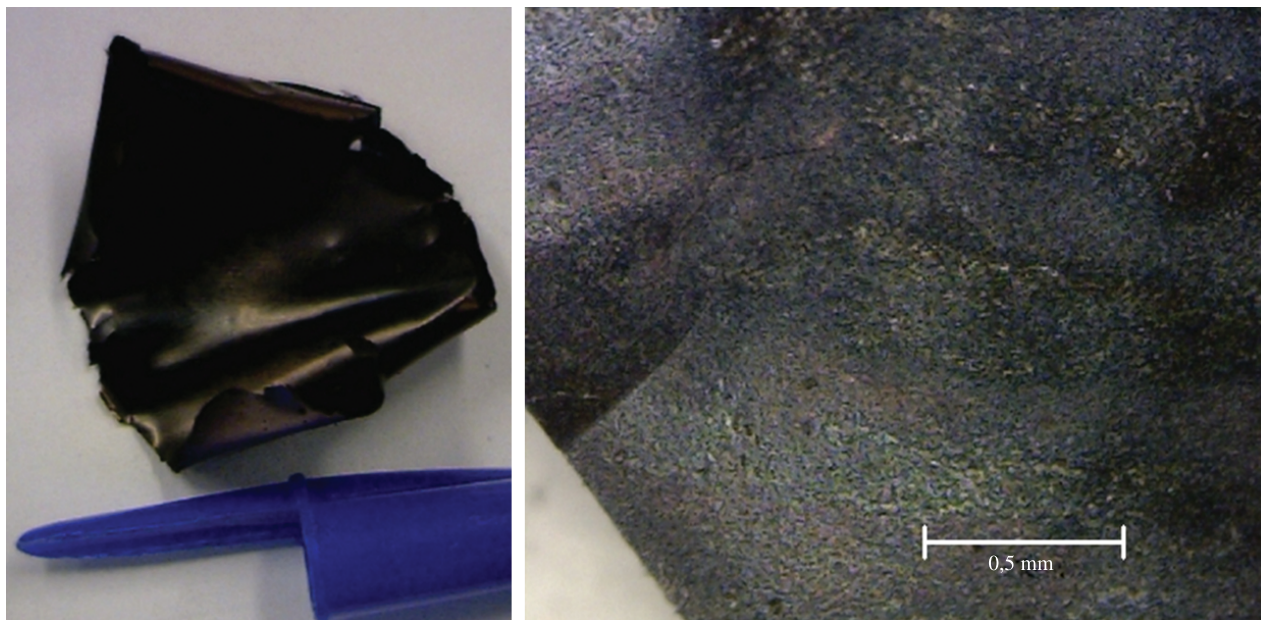


Figura 2. Filme de PANi EB.

velocidade de varredura de 25 mV/s. Foram utilizados eletrodos de aço AISI 304 como suporte do filme de PANi EB, eletrodo de prata/cloreto de prata como referência e de platina como contra-eleto. O uso do eletrodo de aço AISI 304 permite uma avaliação sem a interferência da despassivação do aço neste meio, que ocorreria com o aço carbono a partir de $+0,3 V_{Ag/AgCl}$ aproximadamente.

Resultados e Discussão

Caracterização por FTIR

Os espectros de FTIR da PANi EB e do filme produzido à base de PANi EB, mostrados na Figura 3, apresentam intensa banda em 1580 cm^{-1} que caracteriza elongações $C=C_{\text{aromáticos}}$ dos anéis quinóides e outra banda em 1493 cm^{-1} que está relacionada a vibrações de elongações $C=C_{\text{aromáticos}}$ dos anéis benzenóides. A magnitude destes dois picos para a PANi EB corrobora para a hipótese de uma proporção aproximada de 50% de unidades quinóides e 50% de unidades benzenóides, características da PANi EB^[3,12]. A banda em 1373 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-N na vizinhança do anel quinóide e benzenóide. A banda a 1298 cm^{-1} às amins primárias das terminações de cadeia e a banda a 1250 cm^{-1} é atribuída a vibrações de elongação das amins aromáticas secundárias. A banda em 1141 cm^{-1} é atribuída à deformação no plano de ligações $N=Q=N$ (Q refere-se ao anel quinóide) e a banda a 822 cm^{-1} corresponde à deformação fora do plano das ligações C-H dos ciclos aromáticos substituídos em 1-4. A banda a 644 cm^{-1} é atribuída a torções no anel aromático^[7,18-20].

O espectro do plastificante CMF apresenta como diferencial a banda na região de 3300 cm^{-1} que é atribuída a elongações O-H e o pico na região 2920 cm^{-1} que está associado à deformação angular do metil $-CH_3$ ligado a anel aromático. A banda na região de 1200 cm^{-1} é atribuída a elongações C-O, e nas bandas 800 a 700 cm^{-1} é observado o estiramento do anel aromático com $-Cl$ ^[21-25].

No FTIR do filme de PANi EB é possível observar a presença de bandas espectrais muito semelhantes às do PIC. A presença de unidades quinóides e benzenóides com pequenos deslocamentos espectrais podem ser atribuídas à presença do CMF. Os FTIR dos

filmes de PANi EB, apresentados na Figura 3, possuem uma baixa transmitância na região de 3750 a 2000 cm^{-1} , similar à Pani EB, o que impede uma afirmação exata da presença de possíveis ligações entre a elongação O-H presente no plastificante e o PIC. Porém, a presença de uma pequena banda na região de 3450 cm^{-1} pode ser atribuída a possíveis ligações associadas às elongações O-H e N-H^[19,21,24,25].

Caracterização por Espectroscopia RAMAN

Foram analisados por Espectroscopia Raman a PANi EB, o CMF e o filme de PANi EB. A Figura 4 apresenta um típico espectro de PANi EB, onde se observa a banda em 1628 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C-C do anel benzenóide e outra banda em 1588 cm^{-1} , correspondente à elongação C=C do anel quinóide. As bandas a 1492 e 1465 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C=N da PANi oxidada, a banda 1412 cm^{-1} ao estiramento C-C do anel quinóide, a banda a 1218 cm^{-1} ao estiramento C-N e a deformação C-H quinóide aparece em 1165 cm^{-1} ^[26,27].

Conforme mostrado na Figura 4, o CMF possui alguns picos similares aos do PIC, devido a se tratar de uma molécula aromática. Sua diferenciação ocorre na presença de bandas na região de 400 a 800 cm^{-1} , que caracterizam a presença de ligações C-Cl e C-O. A banda na região de 1340 cm^{-1} é atribuída às deformações axiais das ligações C-O associadas ao anel aromático e a banda 1390 cm^{-1} é atribuída ao estiramento angular $-CH_3$ ^[26,27].

As análises Raman da PANi EB e do filme de PANi EB, mostradas na Figura 4, apresentam bandas similares, já descritas anteriormente e que caracterizam a PANi na forma oxidada e não protonada (não condutora), a PANi EB. O estado reduzido da PANi está relacionado com as mudanças conformacionais que ocorrem nos anéis quinóides e benzenóides, que são atribuídas a alterações nas bandas de 1588 e 1165 cm^{-1} do estado oxidado da PANi, algo que não se apresenta na Figura 4^[12]. Para o caso da PANi se apresentar no estado protonado, o espectro Raman deveria possuir uma banda na região de 1300 a 1350 cm^{-1} , o que caracterizaria o estiramento quinônico C-N⁺ que é atribuído à forma protonada do PIC, fato que não se observa no filme de PANi EB^[26,27]. Com isso pode-se afirmar que a PANi EB presente no filme está no estado oxidado.

Caracterização por TGA

A PANi EB apresentou, conforme mostrado na Figura 5, uma perda de massa de aproximadamente 7% a partir de 25 até 115 °C, que é atribuída à perda de água molecular na amostra. A segunda

perda de massa ocorre de forma constante de 115 até 525 °C, com perda de 13%, que caracteriza a decomposição estrutural do polímero^[7,28,29], onde se observa um pico de derivada de massa de 0,03%/°C à temperatura de 206 °C.

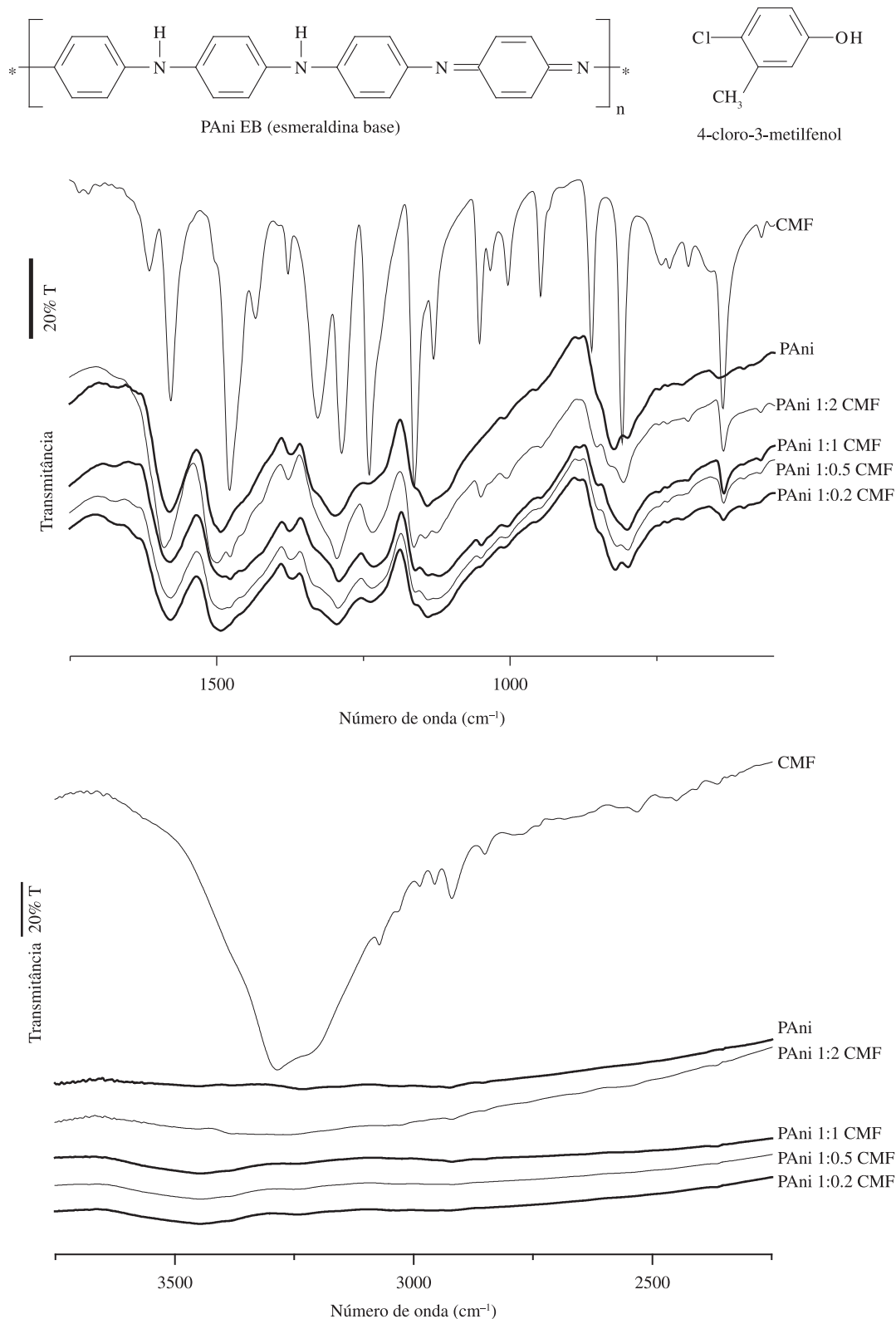


Figura 3. Espectros FTIR da PANi EB, do CMF e dos filmes de PANi EB em diferentes concentrações de PANi EB + CMF, na região de 3750 a 550 cm⁻¹.

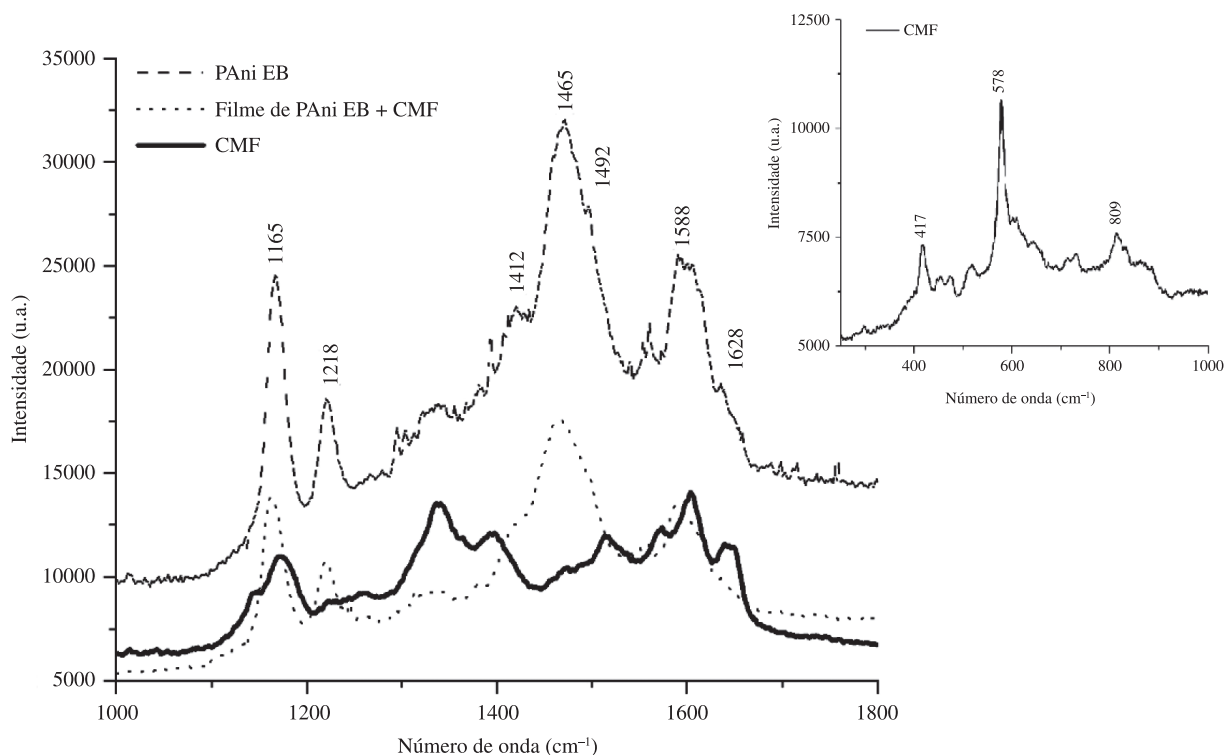


Figura 4. Espectro Raman da PANi EB, do Filme de PANi EB e do CMF.

Após a degradação estrutural da PANi EB, a perda de massa ocorre de uma forma relativamente constante até 1000 °C, com a presença de picos de derivada 0,11%/°C (558 °C) e 0,07%/°C (775 °C), que representam o fim da decomposição estrutural e a degradação de fragmentos estruturais do polímero^[28-30], com uma perda de mais 27% de massa. A 1000 °C resta ainda 52% da massa original do polímero.

A TGA realizada no CMF, mostrada na Figura 6, apresenta uma considerável perda de massa de aproximadamente 95% na faixa de 120 à 200 °C, com um pico de derivada 2,55%/°C na temperatura de 195 °C. Esta perda de massa é atribuída ao processo de vaporização do CMF, pois este processo passa a ocorrer em temperaturas acima do ponto de fulgor do CMF (em torno de 120 °C)^[31]. Após 200 °C ocorre a decomposição estrutural total do plastificante ou contaminantes remanescentes. Ao fim da análise, a 1000 °C verifica-se uma perda de 99,98% de massa da amostra.

A TGA do filme de PANi EB, observada na Figura 7, apresentou perda de umidade de 1,5% entre 25 e 66 °C e posteriormente, até 230 °C, a perda de massa passa a ser de 27%, para um pico de derivada de 0,43%/°C para a temperatura de 153 °C. A maior parte desta perda de massa do revestimento pode ser atribuída à vaporização do plastificante^[28-31].

Após esta temperatura a amostra apresentou uma perda de massa de 27%, até a temperatura de 670 °C. Durante este intervalo de temperatura ocorreram dois picos de derivada, de 0,08 e 0,11%/°C, nas temperaturas de 269 e 539 °C, respectivamente. Esta perda de massa pode ser consequência da degradação estrutural da PANi^[29,31]. Em temperaturas superiores a 670 °C há outra perda de massa, de aproximadamente 8%, restando ao final do experimento 36% da massa inicial^[23,30,32].

Ao lembrar que para a formação deste filme foi utilizada a relação de 1:2 de PANi EB e CMF respectivamente. É possível deduzir que, para a hipótese de que a formação do filme ocorreria

com a simples evaporação do clorofórmio, sem a ocorrência de interações físico-químicas entre a PANi EB e o CMF, o plastificante representaria 2/3 de massa do filme de PANi EB. Isto resultaria em uma perda de massa muito próxima a 66% para temperaturas próximas a 200 °C, pois conforme a Figura 6, esta região de temperatura é onde ocorre praticamente a perda total da massa do CMF.

Mas a hipótese de simples evaporação do solvente para a formação do filme não é verificada na análise TGA do filme de PANi EB. A partir da Figura 8, é possível identificar que a perda de massa do filme de PANi EB na faixa de temperatura de 200 °C foi de 25%. Esta menor porcentagem de perda de massa pode ser atribuída à provável presença de ligações intermoleculares produzidas entre o CMF e o PIC. Estas ligações resultam em uma maior estabilidade térmica do filme, pois são necessárias maiores temperaturas para primeiramente romper as ligações intermoleculares e a partir daí iniciar o processo de decomposição estrutural do filme de PANi EB. Sugere-se com isso um possível processo de cura do binder para a formação do filme proposto.

Voltametria Cíclica (CV)

Na varredura de potencial do eletrodo de aço AISI 304 recoberto com um filme de PANi EB, obtido como descrito anteriormente, entre -0,40 e +1,00 V_{Ag/AgCl} em HCl 1 mol.L⁻¹, como mostra a Figura 9, foi observado na varredura de ida, a partir de -0,40 V_{Ag/AgCl}, o aparecimento de um pico anódico, atribuído à oxidação da PANi EB, a partir de aproximadamente +0,20 V_{Ag/AgCl}. Quando da varredura de volta, a partir de +1,00 V_{Ag/AgCl} foi observado um pico catódico a partir de +0,70 V_{Ag/AgCl}, atribuído à redução do polímero. O aparecimento deste sistema redox indica que o filme de PANi EB com plastificante, após cura, ainda mantém a característica típica da PANi EB de formar pares redox e que estes pares redox ocorrem em faixa de potencial em que é possível a passivação ou manutenção da

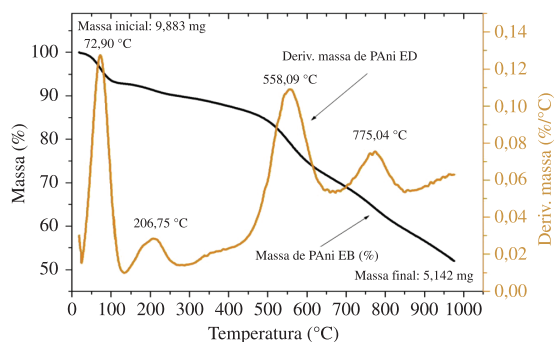


Figura 5. TGA da Pani EB.

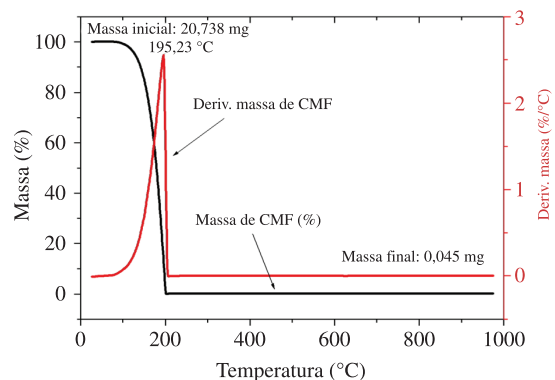


Figura 6. TGA do CMF.

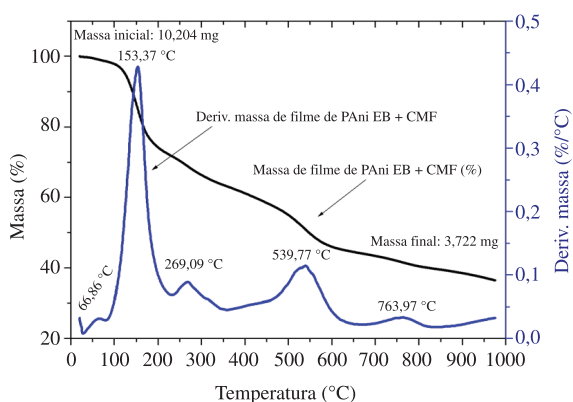


Figura 7. TGA do Filme de PANi EB.

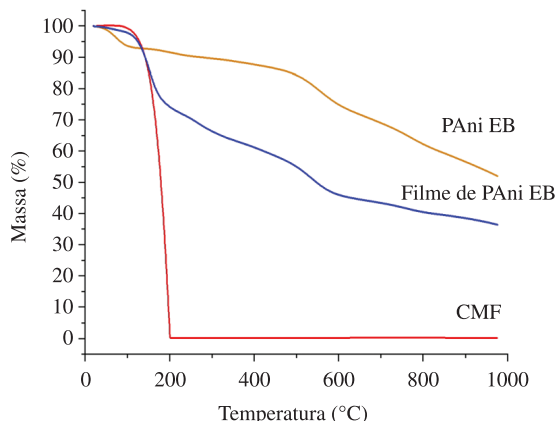


Figura 8. TGA da PANi EB e do filme de PANi EB.

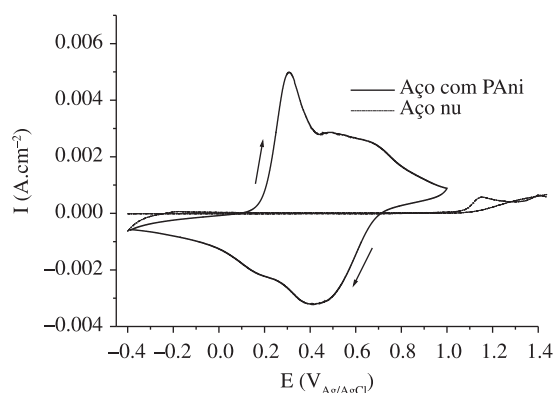


Figura 9. Resposta da voltametria cíclica a 25 mV/s entre $-0,40$ e $+1,00$ V_{Ag/AgCl} em HCl 1 mol.L⁻¹ de um filme de PANi EB sobre aço AISI 304 e entre $-0,40$ e $+1,40$ V_{Ag/AgCl} em HCl 1 mol.L⁻¹ de um eletrodo de aço AISI 304 nu.

passivação de ligas metálicas, principalmente as ferrosas^[12,14,25,32]. O comportamento eletroativo do filme mostra-se estável a ciclagens sucessivas de potencial.

Conclusões

A partir da produção de PANi EP e a sua passagem, através do processo de desdopagem, para PANi EB, é possível produzir um filme coeso e auto-suportado com o uso de CMF. O CMF se apresentou completamente homogeneizado na PANi EB. Através das técnicas de caracterização utilizadas, como as análises de espectroscopia FTIR e Raman ficou demonstrada a interação do plastificante com o polímero, sem alterar o estado oxidado e desdopado do PIC, onde o CMF tem o papel de facilitar, junto com o solvente, a movimentação das cadeias poliméricas na formação do filme, sem causar nenhuma alteração significativa na estrutura química da PANi EB. Após a formação do filme, a PANi EB permanece no estado oxidado, o que é essencial para uma futura utilização como protetor de metais contra a corrosão por efeito anódico.

A TGA sobre o filme de PANi EB permitiu identificar a presença de umidade e uma maior estabilidade térmica em regiões de temperatura onde deveria ocorrer a perda praticamente total do CMF, em temperaturas próximas a 200 °C. Com isso supõe-se que não ocorra apenas uma mistura simples de componentes para a formação do filme de PANi EB, com a simples evaporação do solvente, mas sim a formação de ligações entre os componentes do filme de PANi EB o que lhe proporcionou uma maior estabilidade térmica.

Com isso a PANi EB e o CMF podem ser empregados como uma alternativa viável para a produção de um filme protetor contra corrosão, sem a necessidade de incorporação de outras resinas à sua formulação.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (Processo 552096/2009-1) e à CAPES.

Referências Bibliográficas

- Kang, E. T.; Neoh, K. G. & Tan, D. L. – Prog. in Polym. Sci., **2**, p.277 (1998). [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00030-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00030-0)
- Moraes, S. R. & Motheo, A. J. – Mol. Cryst. and Liq. Cryst., **448**, p.261 (2006).
- Skotheim, T. A. & Reynolds, J. R. - “Handbook of conducting Polymers. Conjugated polymers: theory, synthesis, properties and characterization”, Taylor-Francis, New York (2007).

4. Moraes, F. C. - "Influência da microestrutura dos aços inoxidáveis (austeníticos, ferríticos e martensíticos) na proteção contra a corrosão por Filmes de Polianilina", Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Brasil (2006).
5. Kumar, K. K. S.; Geetha, S. & Trivedi, D. C. - Cur. Ap. Physic., **5**, p.603 (2005).
6. Vilca, D. H.; Moraes, S. R. & Motheo, A. J. - J. of Sol. St. Electrochem., **9**, p.416 (2005).
7. Meneguzzi, A.; Matielo, B. D.; Posser, Y. M. & Ferreira, C. A. - "Proteção anódica de metais oxidáveis utilizando binder de polímeros condutores sintetizados por via química", in: Anais do 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, p.10681, Porto de Galinhas - PE, Nov (2008).
8. Akbarinezhad, E.; Ebrahimi, M. & Faridi, H. R. - Prog. in Org. Coat., **64**, p.361 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.07.018>
9. Leyva, M. E.; Barra, G. O.; Soares, B. G. & Khastgir, D. - Polímeros, **12**, p.197 (2002). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282002000300013>
10. Silva, D. P.; Neves, R. & Motheo, A. J. - Mol. Cryst and Liq. Cryst., **521**, p.179 (2010). <http://dx.doi.org/10.1080/15421401003720124>
11. DeBerry, D. J. - J. Electrochem. Soc., **132**, p.1022 (1985). <http://dx.doi.org/10.1149/1.2114008>
12. Meneguzzi, A. - "Eletrossíntese de filmes de polímeros a partir de naftilaminas substituídas sobre metais oxidáveis e síntese química. Aplicação na proteção contra corrosão", Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande Sul, Brasil (2000).
13. Amado, F. D. R. - "Produção e Aplicação de Membranas com Polímeros Convencionais e Polianilina para Uso em Eletrodialise no Tratamento de Efluentes Industriais", Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande Sul, Brasil (2006).
14. Biscaro, R. S.; Botelho, E. C.; Takahashi, M. F. K.; Faez, R. & Rezende, M. C. Polímeros, **12**, p. 318 (2002). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282002000400016>
15. Alemán, C.; Ferreira, C. A.; Torras, J.; Meneguzzi, A.; Canales, M.; Rodrigues, M. A. S. & Casanovas, J. - Polymer, **23**, p.5169 (2008).
16. Geniès, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M. & Tsintavis, C. - Synth. Met., **36**, p.139 (1990).
17. Erdem, E.; Karakisla, M. & Saçak, M. - Europ. Polym. J., **40**, p.785 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2003.12.007>
18. Bisnha, L. D.; Moraes, S. & Motheo, A. J. - Mol. Cryst. and Liq. Cryst., **521**, p.397 (2010).
19. Armelin, E.; Meneguzzi, A.; Ferreira, C.A. & Alemán, C. - Surf. and Coat. Tec., **203**, p.3763 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.06.019>
20. Meneguzzi, A.; Ferreira, C. A.; Pham, M. C.; Delamar, M. & Lacaze, P. C. - Electrochem. Act., **12**, p.2149 (1999).
21. Amado, F. D. R.; Rodrigues, M. A. S.; Buertuol, D. A.; Bernardes, A. M.; Ferreira, J. Z. & Ferreira, C. A. J. of Mem. Scien., **330**, p.227 (2009).
22. Araujo, W. S.; Margarit, I. C. P.; Ferreira, M.; Mattos, O. R. & Lima Neto, P. - J. Elect. Act., **9**, p.1307 (2001). [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00726-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00726-X)
23. Sedenkova, I.; Prokes, J.; Miroslava, T. & Stejskal, J. - Polym. Degrad. and Stab., **2**, p.428 (2008).
24. Saçak, M.; Akbulut, U. & Batchelder, D. N. - Polymer, **1**, p.21 (1998).
25. Sbaite, P.; Vilca, D. H.; Barbero, C.; Miras, M. C. & Motheo, A. J. - Eur. Pol. J., **40**, p.1445 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.01.038>
26. Nakamoto, K. - "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John-Wiley, New Jersey (1999).
27. Amado, F. D. R.; Silveira, C. C.; Junior, L. F. R.; Ferreira, C. A. & Meneguzzi, A. - Polímeros, **18**, p.244 (2008). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282008000300010>
28. Campos, T. L. A.; Kersting, D. F. & Ferreira, C. A. - Sur. and Coat. Tec., **122**, p.3 (1999). [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00399-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00399-0)
29. Alves, W.; Venancio, E. C.; Leite, F. L.; Kanda, D. H. F.; Malmonge, L. F.; Malmonge, J. A. & Mattoso, L. H. C. - Thermochem. Act., **502**, p.43 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2010.02.003>
30. Ding, L.; Wang, X. & Gregory, R. V. - Synth. Met., **2**, p.73 (1999). [http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00035-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00035-1)
31. Fazenda, J. M. R. - "Tintas e Vernizes: ciência e tecnologia", ABRAFATI, São Paulo (1993).
32. Moraes, S. R.; Vilca, D. H.; Motheo, A. J. - Prog. in Org. Coat., **48**, p.28-33 (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S0300-9440\(03\)00075-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0300-9440(03)00075-4)

Enviado: 27/06/11

Reenviado: 20/08/11

Aceito: 07/09/11