



MODIFICAÇÃO DE POLÍMEROS CONDUTORES PARA USO COMO TROCADORES IÔNICOS

G. Pincelli¹; R. L. Zornitta¹; L. A. M. Ruotolo¹

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de São Carlos
Rod. Washington Luiz, km 235 – CEP: 135655-905 – São Carlos - SP – Brasil
Telefone: (16) 3351-8706 – Fax: (16) 3351-8266 – Email: pluis@ufscar.br

RESUMO: O objetivo deste trabalho foi desenvolver trocadores iônicos a base de polímeros condutores modificados e sua aplicação para remoção de íons Cu^{2+} presentes em meio aquoso. O polímero condutor utilizado foi a polianilina (PANI) sintetizada quimicamente na forma de pó e eletroquimicamente na forma de filmes sobre substrato de carbono vítreo reticulado (CVR). Em ambos os casos utilizou-se o ânion p-toluenossulfonato (PTS) como dopante com o intuito de conferir à polianilina propriedades de troca catiônica. Os resultados mostraram que o CVR/PANI apresenta uma baixíssima capacidade de troca uma vez que a quantidade de material presente no filme de é muito pequena. Passou-se então a utilizar a PANI na forma de pó e constatou-se neste caso que a etapa de redução química da PANI era desnecessária uma vez que o polímero já era obtido diretamente no seu estado mais reduzido (leucoesmeraldina), o que lhe conferia propriedades de troca iônica que em alguns casos eram superiores àquelas obtidas com resinas comerciais. Verificou-se que ocorria a degradação do polímero em meio aquoso com pH próximo ao neutro, porém em baixo pH o polímero mantinha-se estável, apresentando uma capacidade de troca elevada, sendo superior à de resinas comerciais.

PALAVRAS-CHAVE: troca iônica; polímeros condutores; polianilina; cobre

ABSTRACT: The aim of this work was to develop ion-exchangers based on modified conducting polymers and their application for Cu^{2+} removal from aqueous solutions. The conducting polymer used was polyaniline (PANI) chemically or electrochemically synthesized as powder and thin films, respectively. The PANI film was electrodeposited on reticulated vitreous carbon (RVC). In all cases, the p-toluenesulfonic anion (PTS) was used as dopant in order to obtain cationic-exchange properties. The results showed that RVC/PANI has a very low ion-exchange capacity, which was mainly attributed to the small amount of polymer deposited. The powder PANI was obtained in its more reduced state (leucoesmeraldine), which in some cases gave ion-exchange properties higher than those observed with commercial resins. It was also observed that PANI degrades in aqueous medium at neutral pH, however, at low pH the polymer remained stable, showing a very high ion-exchange capacity, superior to those observed for commercial resins.

KEYWORDS: ion exchange; conducting polymers; polyaniline; copper

1. INTRODUÇÃO

Efluentes aquosos contendo íons cobre são bastante tóxicos e devem ser devidamente tratados antes de qualquer descarte, seja em rede de esgoto ou em mananciais. Diante disto, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece limites de concentração máximos para o

seu descarte, que no caso do Cu^{2+} é 1,0 mg/L, e o não cumprimento dessa legislação ambiental implica em severas multas. Portanto, os fatores que motivam o desenvolvimento de tecnologias para o tratamento de resíduos contendo esses íons são tanto econômicos quanto ambientais e de saúde pública.

Dentre as tecnologias empregadas para a remoção de íons metálicos destaca-se a troca iônica.



Esta consiste em um processo pelo qual o íon presente na fase aquosa é captado sobre a superfície de um sólido (troca iônica), o qual pode ser regenerado para ser utilizado em diversos ciclos consecutivos. Os trocadores iônicos podem ser naturais ou sintéticos, sendo que os primeiros apresentam vantagens em termos de custo, porém possuem uma capacidade de troca menor do que as resinas comerciais (sintéticas), que apesar do custo elevado, conseguem captar uma grande quantidade de íons metálicos antes da sua saturação. Uma vez esgotada a capacidade de troca do material, este é recuperado através de um processo de dessorção através da utilização de soluções ácidas ou então sais como o cloreto de sódio ou de potássio.

Atualmente, algumas tecnologias de troca iônica usando métodos eletroquímicos e polímeros condutores vêm sendo desenvolvidas. Uma delas é o uso de reatores contendo eletrodo de carbono vítreo reticulado recoberto por polipirrol dopado com poliestireno sulfonato (Saleh *et al.*, 2005), ou outros ânions volumosos como o dodecilbenzenossulfonato (Yin e Ruckenstein, 2000).

O principal diferencial da utilização polímeros condutores dopados na forma de filmes como trocador iônico consiste na maior facilidade de sorção/dessorção do cátion metálico, uma vez que esse processo pode ser feito apenas aplicando-se um potencial elétrico adequado, sem a necessidade de se utilizar produtos químicos.

Neste trabalho o polímero utilizado foi a polianilina e o dopante foi o ânion p-toluenossulfonato. O processo de sorção do cátion esta ilustrado na Figura 1. Neste processo, após a aplicação um potencial negativo ao polímero oxidado este é convertido para sua forma reduzida neutra. Neste caso, a carga negativa do ânion volumoso (dopante) que fica preso à estrutura da polianilina é então contrabalanceada pelos cátions presentes na solução. Fazendo o procedimento contrário, ou seja, alterando o potencial elétrico de modo a levar a estrutura da polianilina para seu estado oxidado, a carga do ânion passa a ser contrabalanceada pela carga positiva da polianilina, liberando então o cátion na solução. Este segundo processo corresponde ao processo de regeneração.

Diante dessas características, decidiu-se estudar a viabilidade de se desenvolver um processo para troca iônica utilizando a PANI.

Neste trabalho a polianilina foi modificada com o ânion p-toluenossulfonato para conferir-lhe as características desejadas. O material trocador iônico foi produzido tanto eletroquimicamente, na forma

de filmes, como quimicamente, na forma de pó. A capacidade de troca iônica foi avaliada para a remoção de íons cobre de soluções aquosas.

No caso da utilização da PANI na forma de pó, obtida por síntese química, a única diferença é que, ao invés de se utilizar potenciais eletroquímicos para alterar o estado de oxidação do material, são utilizados produtos químicos redutores e oxidantes. Com isso, o processo de captação/regeneração também ocorre.

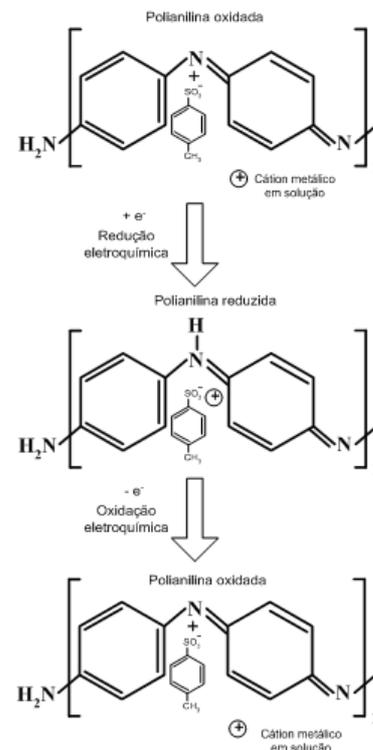


Figura 1. Ilustração dos processos de sorção/dessorção usando polianilina dopada com o ânion p-toluenossulfonato.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese eletroquímica da PANI

Para a síntese eletroquímica do polímero foram utilizadas 2 soluções com volumes de 50 mL cada com as concentrações mostradas na Tabela 1. Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico e as soluções foram preparadas com água deionizada.

O equipamento utilizado para a síntese eletroquímica do polímero e também para os experimentos de sorção/regeneração foi o mesmo e é mostrado na Figura 2.

Tabela 1. Concentração dos reagentes nas soluções para a síntese eletroquímica

	Anilina (mol L ⁻¹)	NaPTS (mol L ⁻¹)	H ₂ SO ₄ (mol L ⁻¹)
Solução 1	0,1	1,0	-
Solução 2	0,1	0,1	1,0

O eletrodo de trabalho (CVR) possui dimensões de 25 mm x 10 mm x 7 mm e 60 ppi (poros por polegada). O contra-eletródo tem dimensões de 1,0 cm x 5,0 cm. O capilar de Luggin será preenchido com uma solução 3,0 mol/L de KCl e o eletrodo de referência a utilizado foi o de Ag/AgCl.

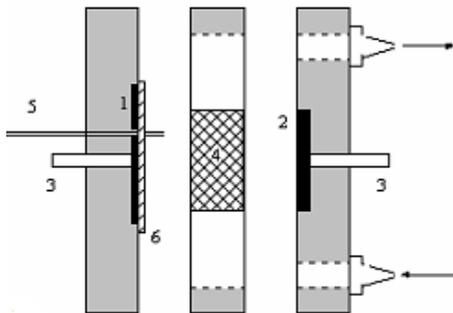


Figura 2. Célula eletroquímica: 1. contra-eletródo (Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂); 2.alimentador de corrente (aço inox); 3. contatos elétricos; 4. eletrodo de trabalho (CVR); 5. capilar de Luggin (para medida do potencial de eletrodo) e 6. separadores (tela de polietileno recoberta com tecido de poliamida).

A síntese do polímero condutor e os experimentos de sorção/regeneração foram realizados no sistema experimental mostrado na Figura 3. Trata-se de um sistema com recirculação do eletrólito realizado por meio de uma bomba peristáltica. As variáveis elétricas (potencial e corrente) foram controladas por um potenciostato EcoChemie, modelo PGSTAT30.

A PANI foi sintetizada pela técnica de voltametria cíclica aplicando extremos de potenciais entre -0,2V e +0,8V vs. Ag/AgCl e velocidade de varredura de 50 mV/s. Foram realizados vários ciclos até que se atingisse a espessura de filme desejada, a qual foi controlada pelo valor da corrente de pico anódica. O filme foi sintetizado utilizando-se as soluções 1 e 2 mostradas na Tabela 1. Após a síntese, o polímero foi lavado com solução 0,1 mol L⁻¹ de NaPTS para

remover qualquer resíduo do monômero que estivesse presente no filme.

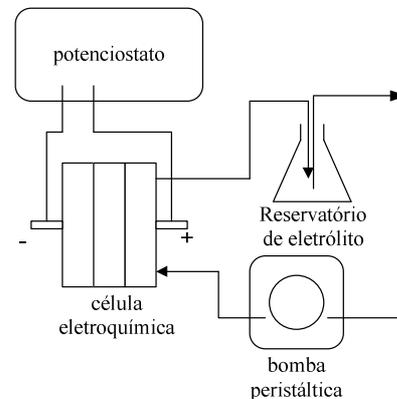


Figura 3. Representação esquemática do sistema experimental.

2.2. Síntese química da PANI

A síntese química do polímero foi feita utilizando as quantidades de reagentes abaixo, ou múltiplos dessas:

- solução de monômero: 5,0 mL de anilina dissolvida em 300 mL de solução 0,05 mol L⁻¹ de ácido p-toluenossulfônico (HPTS) ou NaPTS;
- solução oxidante: 0,001 mol de persulfato de amônio dissolvido em 200 mL de solução 0,05 mol L⁻¹ de NaPTS ou HPTS.

A síntese foi feita adicionando-se lentamente, através de uma bureta, os 200 mL de solução oxidante em um Erlenmeyer contendo os 300 mL de solução de monômero, mantido em banho de gelo e agitado por um agitador magnético, como se pode observar na Figura 5.

Após a adição, deixou-se reagir por 2,5 horas e o sólido produzido foi filtrado a vácuo e deixado em estufa a 50 °C por 24 horas para completa secagem do material.

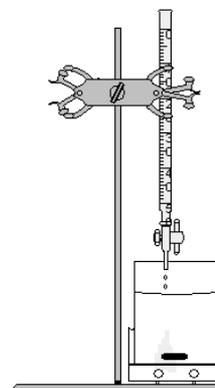


Figura 4. Montagem experimental utilizada na síntese química da PANI.



2.3. Análise qualitativa do estado de oxidação da PANI

Para esta análise, foi feita primeiramente a desprotonação de uma amostra de 0,05 g da PANI-HPTS através da adição de 50 mL de hidróxido de amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em um Erlenmeyer, posteriormente colocado por 24 horas em um *shaker* para garantir a desprotonação. Feito isso, a solução foi filtrada a vácuo e deixada por 24 horas em uma estufa a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. O objetivo da desprotonação era tornar a PANI solúvel para a posterior análise por espectrofotometria UV-Vis.

Do sólido obtido, foram pesados exatamente 10 mg e adicionados a um balão volumétrico de 10 mL contendo n-metil-pirrolidona (NMP) e deixado por 15 horas para que ocorresse a dissolução completa do polímero. Após a dissolução mediu-se a absorbância da solução dentro de uma faixa de comprimentos de onda entre 190 e 900 nm utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis (Amersham Pharmacia, modelo ULTROSPEC 2100pro). A comparação do espectro de absorbância obtido para a amostra com aqueles relatados na literatura permitiu determinar o estado de oxidação do polímero após a síntese química.

2.4. Troca iônica

Na maioria dos experimentos de troca iônica foi utilizada uma solução aquosa de íons cobre preparadas a partir de sulfato de cobre pentahidratado (Synth) em diferentes concentrações. Em alguns experimentos foi utilizada também uma solução 1000 ppm de Cu^{2+} padrão para absorção atômica que possuía um pH de 2,06 decorrente do ácido nítrico utilizado no padrão.

2.4.1. Troca iônica usando o filme de PANI sintetizado eletroquimicamente

O filme formado eletroquimicamente foi primeiramente reduzido no reator da Figura 2 usando solução HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito. Aplicou-se um potencial catódico de $-0,2 \text{ V}$ por 5 minutos para reduzir o material e aumentar o número de sítios de troca iônica. Logo após, foi removida a solução de HCl e feita a passagem da solução de 100 ppm Cu^{2+} em meio de ácido sulfúrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, com vazão de $0,35 \text{ mL s}^{-1}$. Foram coletadas amostras cuja concentração de cobre foi analisada em espectrofotômetro de absorção atômica (Varian, modelo SpectrAA200).

2.4.2. Troca iônica usando o pó de PANI sintetizado quimicamente

Os dois primeiros experimentos para determinação da capacidade de troca do material foram feitos adicionando-se a um Erlenmeyer 0,05 g de PANI-NaPTS e 30 mL de solução contendo 20 ppm de Cu^{2+} . Em um deles o Cu^{2+} estava em solução aquosa e no outro em solução HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A solução foi deixada em *shaker* por 24 horas a 150 rpm e 35°C e então filtrada a vácuo. O líquido resultante foi recolhido e a concentração de íons cobre analisada por espectrofotometria de absorção atômica. O mesmo foi feito alterando a concentração de Cu^{2+} para 100 ppm apenas para a solução aquosa.

3. RESULTADOS

3.1. Troca iônica usando PANI sintetizada eletroquimicamente

Em uma primeira tentativa de preparação do polímero, foi utilizada uma solução de síntese contendo apenas o NaPTS, porém não houve a formação do filme. Diante disso, tentou-se novamente produzi-lo, agora com sucesso, utilizando como solução de síntese a mesma solução, porém contendo também ácido sulfúrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte.

Na Figura 5 são mostradas as voltametrias do processo de síntese do polímero na ausência e na presença de NaPTS.

Comparando-se as Figuras 5 (a) e (b) pode-se verificar que a formação do filme ocorre de maneira muito semelhante, independentemente da presença ou não do NaPTS, ou seja, não houve o surgimento ou desaparecimento de nenhum pico de oxidação ou de redução nos voltamogramas de síntese, indicando que o PTS^- não se degrada na faixa de potenciais estudado.

Logo após a síntese da PANI realizou-se então sua redução eletroquímica em potencial de $-0,2 \text{ V}$ e em seguida a troca iônica com íons Cu^{2+} . A análise de concentração de cobre na solução antes e após o processo mostrou que não houve alteração significativa da concentração. A partir desse resultado pode-se concluir que o material produzido ou não possui grande capacidade de troca iônica ou então a quantidade de PANI sintetizada não foi suficiente para produzir sítios de troca iônica suficientes para proporcionar uma remoção considerável dos íons cobre.



Devido à elevada capacidade de troca iônica obtida com o polímero polipirrol, como relatado nos trabalhos de Saleh *et al.* (2005), considerou-se que a segunda hipótese seria a mais aceitável; portanto, partiu-se para a síntese química da PANI na forma de pó de maneira a obter-se uma massa maior do polímero, proporcionando assim uma área superficial elevada e com mais sítios de troca acessíveis e que levariam a uma maior remoção do cobre da solução.

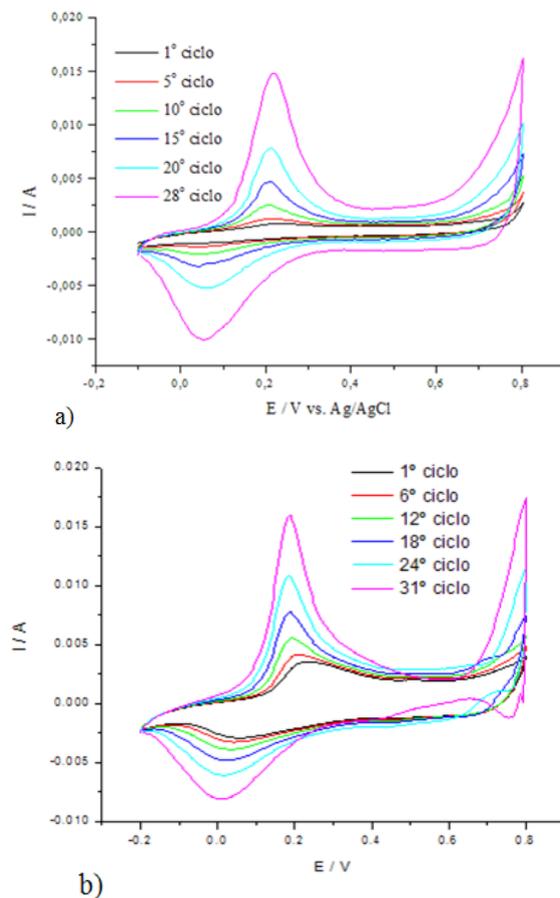


Figura 5. Síntese eletroquímica da PANI em meio de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (a) e na presença (b) de NaPTS.

3.2. Troca iônica utilizando PANI sintetizada quimicamente

Inicialmente determinou-se o rendimento da síntese química de PANI-HPTS em termos mássicos. Estes resultados são mostrados na Tabela 2. Conforme se pode constatar, o rendimento da reação foi em média de $0,58 \text{ g}$ de PANI/L de solução. Apesar do rendimento

relativamente baixo, o baixo custo dos reagentes poderiam viabilizar sua aplicação.

Tabela 2. Rendimento da síntese química da PANI dopada com HPTS.

Síntese	Volume de solução (L)	Massa de PANI (g)	Rendimento (g PANI/L sol.)
1	0,5	0,2602	0,52
2	0,5	0,2832	0,57
3	1,0	0,5660	0,57
4	1,0	0,6334	0,63
Total	3,0	1,7432	0,58

A síntese química, como descrita anteriormente, é feita a partir da adição de uma solução oxidante para oxidar o monômero anilina e formar o polímero desejado. As sínteses usuais utilizando meios de ácido clorídrico ou sulfúrico (Ruotolo, 2013) produzem a PANI em seu estado parcialmente oxidado (esmeraldina), porém para maximizar o processo de troca iônica é necessário que o polímero contenha o máximo possível de unidades monoméricas no estado reduzido, ou seja, é desejável que a PANI esteja em seu estado de leucoesmeraldina. A PANI obtida na síntese química em meio de HPTS (ou NaPTS) apresentava uma coloração marrom-amarelada, diferente do que ocorre na síntese convencional em meios ácidos, em que sua coloração é verde escuro. Sabendo-se que a leucoesmeraldina também possui coloração amarela, resolveu-se então verificar o estado de oxidação da PANI obtida quimicamente. Para tanto, foi feita a análise qualitativa do seu estado de oxidação através da obtenção de seu espectro de absorção UV-Vis. O resultado obtido está mostrado na Figura 6.

Comparando o resultado mostrado na Figura 6 com o estudo feito por Masters *et al.* (1991, 1991), pode-se concluir que o polímero produzido já se encontra no seu estado mais reduzido, uma vez que ocorre apenas uma banda de absorção em 370 nm , que é característica da PANI em seu estado leucoesmeraldina. Esse resultado é bastante interessante, pois elimina uma etapa adicional de redução química da PANI antes do processo de troca iônica.

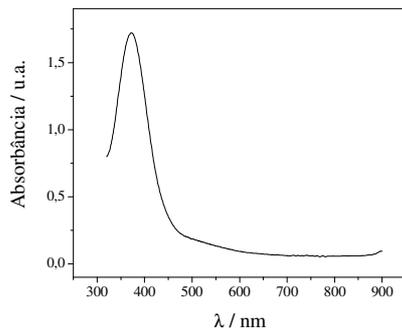


Figura 6. Espectro de absorção UV-Vis da PANI obtida em meio de HPTS.

Os experimentos iniciais de troca iônica foram feitos utilizando a PANI-NaPTS e soluções aquosas contendo apenas de 20 ppm de Cu^{2+} . Neste caso, obteve-se uma capacidade máxima de troca de 0,00786 g de Cu^{2+} /g de PANI-NaPTS. Foi realizado um novo experimento, porém alterando a concentração para 100 ppm de Cu^{2+} . Como esperado, houve um aumento da capacidade de troca, obtendo-se o valor de 0,01510 de Cu^{2+} /g de PANI-NaPTS. Esses valores de capacidade foram bastante elevados, pois são bastante próximos àqueles apresentados pela resina comercial. Por exemplo, uma resina comercial estudada por Hirano (1999) apresentou um valor de capacidade de 0,01523 g Cu^{2+} /g resina para uma concentração inicial de 152 ppm de Cu^{2+} .

Nos experimentos seguintes utilizou-se como trocador iônico a PANI dopada com HPTS para verificar se o tipo de cátion (Na^+ ou H^+) influenciava no processo. Para tanto foi utilizada novamente uma solução de 100 ppm de Cu^{2+} e obteve-se uma capacidade de troca de 0,01336 g de Cu^{2+} /g de PANI-HPTS. Verifica-se que a capacidade de troca é um pouco superior para a PANI-NaPTS.

O próximo passo foi determinar a máxima capacidade de troca iônica do polímero. Na maioria dos materiais a capacidade de troca aumenta com o aumento da concentração até se atingir um valor em que não há mais variação da capacidade. Quando este valor é atingido significa que todos os sítios de troca foram utilizados e que se atingiu então a capacidade máxima do material. Com base nos resultados de Hirano (1999) escolheu-se então uma concentração inicial de cobre em que se garantisse que todos os sítios ativos seriam ocupados. A concentração escolhida neste caso foi de 2500 ppm de Cu^{2+} em meio aquoso. Repetindo-se o procedimento adotado, a

capacidade de troca obtida foi de 0,04275 g de Cu^{2+} /g de PANI-HPTS. Comparando-se este valor com aquele obtido por Hirano (1999) para a resina (0,1120 g Cu^{2+} /g resina para uma concentração inicial de 2291 ppm) constata-se que a capacidade máxima de troca para a PANI é bastante inferior. A Tabela 3 resume os resultados de troca iônica obtidos.

Tabela 3. Resultados de troca iônica utilizando PANI.

Material	Condições Experimentais	Capacidade de troca (g g^{-1})
CVR/PANI-NaPTS	100 ppm Cu^{2+} 0,01 M H_2SO_4	---
PANI-NaPTS	20 ppm Cu^{2+} meio aquoso	0,00786
PANI-NaPTS	100 ppm Cu^{2+} meio aquoso	0,01510
PANI-HPTS	100 ppm Cu^{2+} meio aquoso	0,01336
PANI-HPTS	2500 ppm Cu^{2+} meio aquoso	0,04275
PANI-HPTS	1000 ppm Cu^{2+} pH 2,06	0,24408
Resina comercial*	152 ppm de Cu^{2+} meio aquoso	0,01523
Resina comercial*	1069 ppm de Cu^{2+} meio aquoso	0,09557
Resina comercial*	2291 ppm de Cu^{2+} meio aquoso	0,1120

* Hirano (1999)

O próximo passo consistiu em se verificar a estabilidade da PANI, pois se notou que ao final dos experimentos a solução havia se tornado ligeiramente turva, indicando que alguma degradação do polímero poderia ter acontecido. Para tanto, foi medido de espectro de absorção UV-Vis do líquido resultante do processo em solução 100 ppm de Cu^{2+} utilizando a PANI-HPTS. Mediu-se também o espectro de absorção para os um dos principais produtos de degradação



da PANI, a hidroquinona (Ruotolo, 2003), e comparou-se os espectros. Os resultados são mostrados na Figura 7.

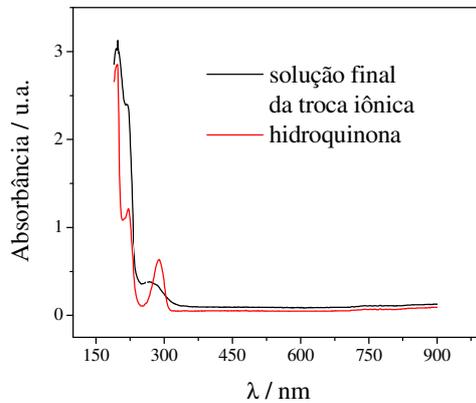


Figura 7. Espectro UV-Vis da solução após processo de troca iônica e dos dois principais produtos de degradação da PANI.

A análise da Figura 7 mostra que houve realmente a degradação do polímero, pois são observadas na solução final dois ombros de absorção nos comprimentos de onda de aproximadamente 220 nm e 290 nm, que podem ser atribuídos à hidroquinona. A fim de confirmar se houve realmente a degradação foi feita uma análise de demanda química de oxigênio (DQO) da solução final e obteve-se o valor de 126 mg/L DQO, confirmando que há a presença de compostos orgânicos na solução que só poderiam ser provenientes da degradação do polímero. De fato, alguns trabalhos (Ruotolo, 2003; Masters *et al.*, 1991) mostram que a polianilina sofre um processo de hidrólise em meio aquoso, causando então a quebra da cadeia polimérica e liberando para a solução principalmente hidroquinona e benzoquinona.

Diante deste resultado e sabendo-se que a PANI é mais estável em meio ácido, foi feito um experimento de troca iônica usando uma solução de 1000 ppm de Cu^{2+} com pH 2,06. O resultado revelou uma capacidade de troca surpreendente e igual a $0,24408 \text{ mg g}^{-1}$, ou seja, bastante superior àquela observada para a resina, conforme pode ser constatado observando-se a Tabela 3. Acredita-se que diminuindo-se o pH e evitando-se a degradação do polímero os sítios de troca são preservados, levando a uma elevada capacidade de troca iônica.

4. CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos, as seguintes conclusões podem ser apresentadas:

- a síntese eletroquímica da PANI-NaPTS só ocorreu na presença de ácido sulfúrico como eletrólito suporte;
- a troca iônica usando o CVR/PANI-NaPTS não ocorreu em proporções mensuráveis devido provavelmente à pequena massa de polímero eletrodepositado, gerando assim poucos sítios de troca;
- na síntese química foi produzido um pó marrom-amarelado cujo estado de oxidação da PANI era o de leucoesmeraldina. O rendimento médio da síntese química foi de 0,58 g de polímero por litro de solução;
- O processo de troca iônica apresentou melhores resultados utilizando-se a PANI-NaPTS;
- a capacidade de troca iônica utilizando-se a PANI-HPTS variou de acordo com as características do eletrólito e a concentração de cobre na solução. O melhor resultado ($0,24408 \text{ g de Cu}^{2+}/\text{g de PANI-HPTS}$) foi obtido usando-se uma solução 1000 ppm de Cu^{2+} em meio de ácido com pH 2,06;
- os resultados experimentais mostraram a alta capacidade de troca da PANI-PTS, sendo comparáveis, e em alguns casos superiores, aos das resinas poliméricas comerciais;
- a análise espectrofotométrica UV-Vis da solução de Cu^{2+} após o processo de troca iônica mostrou que a PANI sofre um processo de degradação em pHs próximos ao neutro.

5. REFERÊNCIAS

- HIRANO, P.C.N. Sorção de Íons Cobre em Resinas Comerciais de Troca Iônica: Estudos Cinéticos e Termodinâmicos. São Carlos – UFSCar, 1999 (Dissertação).
- MASTERS, J.G.; SUN, Y.; MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J. Polyaniline: Allowed oxidation states. *Synthetic Metals*, p. 41-43, 1991.
- RUOTOLO, L.A.M. Redução de Cromo Hexavalente Utilizando-se Polímeros Condutores como Materiais Eletródicos. São Carlos – UFSCar, 2003 (tese).



SALEH, M.M.; WEIDLICH, C.; MANGOLD, K.M.; JUTTNER, K. Absorption/desorption of calcium ions on polypyrrole-loaded reticulated vitreous carbon. *J. Appl. Electrochem.*, v. 36, p. 179-186, 2005.

YIN, W.; RUCKENSTEIN, E. Soluble polyaniline co-doped with dodecyl benzene sulfonic acid and hydrochloric acid. *Synthetic Metals.*, v. 108, p. 39-46, 2000.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro.