

SINTESIS ENZIMÁTICA DE POLIANILINA UTILIZANDO ESTABILIZADORES ESTERICOS

ENZYMATIC SYNTHESIS OF POLYANILINE USING STERIC STABILIZERS

J. Romero-García *, R. Cruz-Silva, C. Ruiz-Flores, E. Arias-Marín, A. Ledezma-Pérez, I. Moggio y E. Flores-Loyola

Departamento de Biopolímeros, Centro de Investigación en Química Aplicada, Boulevard Enrique Reyna No. 140, Saltillo, Coahuila 25100, México.

Resumen

Se prepararon nanopartículas de polianilina dispersables en agua vía polimerización enzimática utilizando Peroxidasa de Rábano Picante (HRP) en presencia de los estabilizadores estéricos polietilenglicol (PEG), poli(vinil alcohol) (PVA), poli(vinil pirrolidona) (PVP) y sílica coloidal (SC). Los mejores resultados se obtuvieron con el uso del PVA como estabilizador, lográndose dispersiones estables de nanopartículas de polianilina (PANi) en medio acuoso con reversibilidad oxidativa y forma esférica. En las dispersiones estabilizadas con el PEG, este polímero no se adsorbió adecuadamente en la PANi, según se deduce del análisis por espectroscopia de infrarrojo. Por otra parte, en presencia de la PVP, la estructura de la polianilina obtenida tiene menor conjugación, como lo revela el análisis del espectro de ultravioleta-luz visible.

Palabras clave: polianilina, síntesis enzimática, dispersión coloidal, peroxidasa.

Abstract

Water dispersable polyaniline nanoparticles were prepared by enzymatic polymerization using Horseradish Peroxidase (HRP) in the presence of steric stabilizers such as: poly(ethylenglycol) (PEG), poly(vinyl alcohol) (PVA), poly(vinylpyrrolidone) (PVP) and colloidal silica (SC). The best results were obtained with PVA as stabilizer, yielding stable aqueous dispersions of PANi nanoparticles with oxidative reversibility and spherical shape. PEG was poorly adsorbed on the PANi particles, as indicated by Fourier Transformed Infrared Spectroscopy analysis. Additionally, the use of PVP as stabilizer yield PANi structure with less conjugation as revealed by UV-Visible spectroscopy.

Keywords: polyaniline, enzymatic synthesis, colloidal dispersion, peroxidase.

1. Introducción

La polianilina (PANi) es un polímero conductor intrínseco con una amplia gama de aplicaciones consecuencia de su estabilidad química, conductividad eléctrica y reversibilidad oxidativa. Este material ha sido utilizado en la elaboración de baterías recargables (Appetechi y col., 1998) ventanas inteligentes (Jelle y col., 1998) y prevención de la corrosión (Liu y Levon, 1999). Sin embargo, el uso práctico de este polímero ha sido limitado por la dificultad para ser procesado por los métodos convencionales, como extrusión, debido principalmente a que la PANi es prácticamente infusible. Por otra

parte, aunque la PANi es soluble en ciertos disolventes orgánicos (N-metil pirrolidinona, *m*-cresol y xileno), estos presentan elevados puntos de ebullición y son considerados altamente tóxicos. En la búsqueda de nuevas alternativas que permitan la aplicación de PANi, se ha sugerido la preparación de partículas coloidales para ser dispersadas en un polímero fundido o en un medio acuoso u orgánico. Las principales técnicas reportadas para la preparación de partículas coloidales consisten en sintetizar la PANi en presencia de un estabilizador estérico, ya sea un polímero hidrosoluble o materiales inorgánicos de gran área superficial. La adsorción del estabilizador en la superficie de

*Autor para la correspondencia: E-mail: jromero@polimex.ciqq.mx
Tel./Fax. (84) 44389839.

las partículas de PANi evita la precipitación macroscópica del polímero sintetizado. En la literatura se ha descrito el uso de varios polímeros solubles en agua para la preparación de partículas coloidales de PANi, entre ellos cabe destacar el poli(vinil alcohol) PVA (Gospodinova y col., 1993), la poli(vinil pirrolidona) PVP (Stejskal y col., 1996), la hidroxipropilcelulosa (Stejskal y col., 1999), y otros polímeros solubles en agua como polivinilmetileter (Olayo y col., 2000). Como estabilizador estérico inorgánico e insoluble, la sílica coloidal ha sido utilizada para obtener nanopartículas de material compuesto PANi-Sílica dispersable en agua (Riede y col., 1998). En los estudios mencionados, la síntesis de polianilina se ha realizado mediante oxidación química de la anilina. Este método tiene algunos inconvenientes como son la generación de subproductos (iones y sales inorgánicas) que deben ser purificados, generalmente por diálisis (Sulimenko y col., 2001), además la oxidación de anilina es una reacción autoacelerada en donde la presencia de PANi cataliza la polimerización de la anilina, preferencialmente en la superficie de las partículas, ocasionando nucleación durante la polimerización y por lo general se obtienen morfologías no esféricas (Stejskal y col., 1999). En este trabajo se estudia la síntesis enzimática de PANi como una alternativa a la síntesis química para la preparación de partículas coloidales. Con este método, la oxidación de anilina se lleva a cabo en un medio acuoso a pH menos ácido (~ 3.6) que la síntesis química (~ 1.0), en presencia de una peroxidasa y peróxido de hidrógeno (Cruz y col., 2000; Samuelson y col., 1998; Liu y col., 1999). En la síntesis enzimática de PANi, el agua es el único subproducto de la reacción que se obtiene y se utiliza un catalizador que se adquiere de una fuente renovable y no contaminante. El mecanismo de oxidación enzimática de la anilina ocurre sin la participación de PANi (Fig. 1), por lo que resulta una reacción de oxidación con

velocidad de reacción controlada y se espera que se tenga un mejor control sobre la morfología de las partículas. En el presente trabajo se analizan distintos estabilizadores estéricos que permitan sintetizar nanopartículas de PANi dispersables en agua.

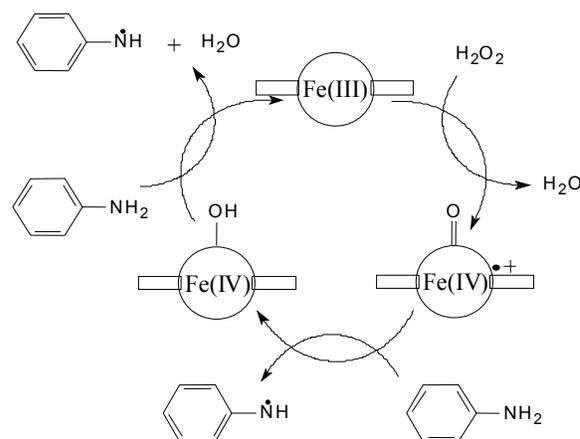


Fig. 1.- Mecanismo de oxidación de la anilina en presencia de enzima HRP y peróxido de hidrógeno, adaptado de Liu y col (1999).

2. Metodología experimental

2.1 Materiales

Previo a la síntesis de la polianilina, la anilina (Química Dinámica) fue destilada a presión reducida en presencia de una mezcla de cloruro de estaño II e hidróxido de potasio, la fracción intermedia fue colectada y almacenada a -28°C hasta su uso. El resto de los reactivos, hidróxido de amonio, ácido clorhídrico, ácido *p*-toluensulfónico (TSA) ácido canforsulfónico (CSA), hidrocloreuro de anilina (HCA) peróxido de hidrógeno (30 % w.), poli(vinil pirrolidona) (Mw 55,000) y el poli(vinil alcohol) (100 % hidrolizado, Mw 115,000), fueron adquiridos de Aldrich. El poli(etilén glicol) (Mw 8,000), la enzima HRP (Tipo II 180-200 U/mg de proteína) y el persulfato de amonio (APS), fueron comprados a Sigma. La sílica coloidal (Cab-O-Sil M5®) comprada a Cabot. Todos los reactivos fueron de grado analítico y se usaron sin purificación adicional.

2.2 Métodos

Las nanopartículas de PANi obtenidas mediante oxidación enzimática de la anilina se prepararon modificando una metodología reportada anteriormente (Cruz y col., 2000). Una reacción típica, para determinar el efecto de cada uno de los estabilizadores consistió en preparar 100 mL de una mezcla de reacción con 0.913 g de anilina [0.01 M], 60 mL de agua, diferentes cantidades de polímero estabilizador (PEG 10%, PVA 8% o PVP 8% peso) y ajustando el pH a 3 con HCl, CSA o *p*-TSA. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de 250 mL, enchaquetado y con baffles. La temperatura del reactor se mantuvo a 1 °C recirculando una mezcla de agua-metanol a través de la chaqueta. Una vez preparada la mezcla de reacción, se desgasificó y se mantuvo bajo una corriente de nitrógeno. A continuación se agregó la HRP (10 mg), permitiendo su completa disolución en la mezcla de reacción. La reacción se inició con la adición de 2 mL de una solución de peróxido de hidrógeno con la concentración necesaria para obtener una relación molar 1:1 H₂O₂/anilina), en forma gradual durante 73 minutos, usando una bomba peristáltica. Para la síntesis y formación de nanopartículas de polianilina en presencia de sílica coloidal, se prepararon 20 mL de una dispersión de sílica coloidal, al 5% en peso y utilizando una concentración 0.1 N de HCA. La reacción se realizó en un reactor de 100 mL con tres bocas, la temperatura del reactor se controló manteniendo el matraz en un baño de hielo/agua. Posteriormente se agregó la HRP y la mezcla de reacción se desgasificó. El peróxido de hidrógeno se agregó en 8 partes alícuotas de 26 µL cada una - a intervalos de 3 minutos para alcanzar una relación equimolar con el HCA. Como control se realizaron reacciones bajo las condiciones descritas anteriormente, pero en ausencia de estabilizadores. La polianilina preparada químicamente se sintetizó de acuerdo al

método de Wei y Hsueh (1989). En este método, la anilina es polimerizada en medio ácido, utilizando una solución de HCl 1.0 N y persulfato de amonio como agente oxidante a una concentración equimolar con respecto a la anilina. La mezcla de reacción se incubó a 1 °C durante 3 horas. La polianilina así sintetizada fue desdopada con hidróxido de amonio 0.25 N.

Las nanopartículas de polianilina sintetizadas en presencia de diferentes estabilizadores estéricos fueron separadas por centrifugación, desdopadas por tratamiento con un exceso de una solución acuosa NH₄OH 0.25 M y redispersadas en agua destilada. La caracterización por espectroscopía de UV-Visible (UV-Vis) se realizó en soluciones de HCl 1.0 N ó NH₄OH 0.25 N, utilizando un espectrofotómetro HP 8452. La caracterización por FTIR se llevó a cabo en un equipo *Nicolet-Magna 510* en la modalidad de transmitancia en pastilla de KBr. La morfología de las nanopartículas de polianilina preparadas utilizando estabilizadores poliméricos se obtuvo mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en un equipo marca *TopCom 510*. Previo al análisis por SEM las muestras fueron diluidas y secadas por evaporación en un portamuestras. La micrografía de TEM de la dispersión de PANi preparada utilizando sílica coloidal se realizó en un equipo *Jeol 1200EXII*, operando a 60 kV. La dispersión se secó a temperatura ambiente en una rejilla con recubrimiento de carbono. El análisis de TGA se realizó en un equipo *TA instruments Q2100*, bajo una corriente de N₂ de 40 mL/min y una rampa de calentamiento 20 °C/min.

3. Resultados y discusión

Los resultados de los espectros de UV-Vis realizados a las diferentes muestras en dispersión acuosa y preparadas con diferentes estabilizadores estéricos, se

presentan en la Fig. 2. Para efectos comparativos el espectro de la PANi en solución en NMP, sintetizada químicamente se muestra como referencia, Fig. 2a. Las señales en este material corresponden a las de un espectro típico de la emeraldina base en donde la señal a 332 nm es atribuida a la excitación de los enlaces $\pi-\pi^*$ de los grupos benzenoides, mientras que la señal a 636 nm es característica a la transición excitón del grupo quinoide (Liu y col., 1999). La caracterización por espectroscopía UV-Vis de las muestras obtenidas de la oxidación enzimática de anilina por la HRP en presencia de PEG o PVA muestran espectros muy similares, Fig. 2b y Fig. 2c respectivamente, en donde se puede apreciar una banda de absorción en la región de 332 nm. Esta absorción coincide con la señal de la emeraldina base en este trabajo y en la literatura (Pruneanu y col., 1999). Sin embargo, la banda de 632 nm descrita para la emeraldina base obtenida mediante síntesis química, en la oxidación enzimática de la anilina, en presencia de PEG y PVA sufre un ligero desplazamiento hipsocrómico a 626 y 620 nm respectivamente. Estos desplazamientos en la longitud de onda, se han asociado con la presencia de irregularidades en la cadena de la PANi, que originan una disminución en la conjugación de la estructura química del polímero (Lee y col., 2000; Samuelson y col., 1998).

En el análisis de los espectros UV-visible, practicados al material obtenido de la oxidación enzimática de anilina en presencia de una solución de PVP, aparece una banda a 285 nm acompañada de un hombro aproximadamente a 330 nm, y se aprecia un corrimiento del máximo de absorción de 600 nm hacia longitudes de onda menores, en la región de 550-600 nm, Fig. 2d. Estos cambios se ha señalado que son debidos a la presencia de posibles ramificaciones o entrecruzamientos que se presentan en la cadena de la polianilina (Samuelson y col., 1998).

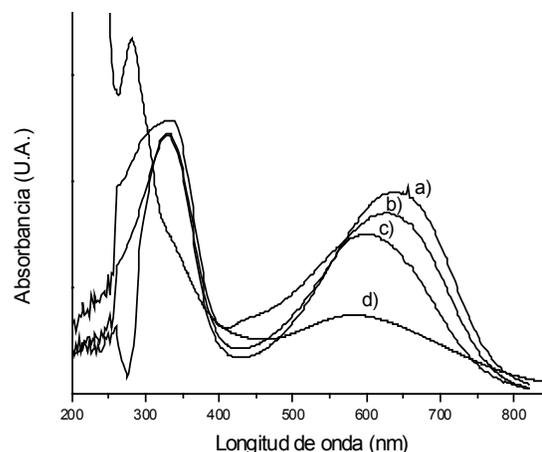


Fig. 2.- Espectros de UV-Vis de muestras de PANi sintetizadas en presencia de diferentes estabilizadores: a) PANi sintetizada químicamente (solución en NMP), b) oxidación enzimática de anilina en presencia de PEG, c) oxidación enzimática de anilina en presencia de PVA y d) oxidación enzimática de anilina en presencia de PVP. En la síntesis enzimáticas se utilizó TSA como dopante y en la síntesis química se utilizó HCl como dopante. Las muestras b,c y d se evaluaron como dispersión en agua.

En medio ácido la polianilina sintetizada químicamente se encuentra en su estado de sal, con la formación de un polaron, Fig. 3a. La redispersión en medio acuoso ácido de la polianilina sintetizada enzimáticamente en presencia de PEG y PVA mostraron también reversibilidad oxidativa como lo indica la presencia de una banda de absorción máxima, por arriba de los 700 nm, Fig. 3b y 3c respectivamente. Esta banda es típica de la estructura del polaron asociada a la PANi dopada. La ausencia de este máximo de absorción en la PANi sintetizada en presencia de PVP, Fig. 3d, indica que este medio no favorece la formación de estructuras con reversibilidad oxidativa. Esto se atribuye a la capacidad del nitrógeno de la PVP de adquirir cargas positivas (Pattanaik y col., 2000), ocasionando que la PVP se combine con el dopante, formando un polielectrolito y evitando que el dopante esté disponible para formar el catión del Fig. 3 monómero de anilina.

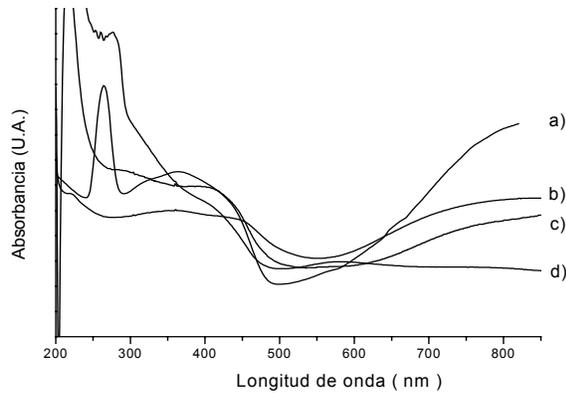


Fig. 3.- Espectros de UV-Vis de muestras de PANi sintetizadas en presencia de distintos estabilizadores: a) PANi sintetizada químicamente (solución en NMP), b) oxidación enzimática de anilina en presencia de PEG, c) oxidación enzimática de anilina en presencia de PVA y d) oxidación enzimática de anilina en presencia de PVP. Las muestras b,c y d se evaluaron como dispersión en agua.

Esto es favorecido debido a la elevada concentración de PVP comparada con la anilina, y es importante mencionar que este fenómeno no ocurre en la síntesis química, la cual se efectúa bajo cantidades de exceso de ácido, que en este caso inactivarían la enzima.

En la Fig. 4 se muestran los espectros UV-visible de la polianilina obtenida en presencia de sílica coloidal como estabilizador. Para la adquisición de estos espectros la dispersión de polianilina una vez desdopada, fue sometida a redopado mediante la adición de HCl (0.25 N), analizando muestras con diferente pH y la misma concentración de PANi. En los espectros se puede apreciar el cambio gradual en el dopado de PANi a través de la aparición de transiciones. Las bandas de absorción a 298 nm, asignada a la transición $\pi-\pi^*$ de los grupos benzenoides y a 560 nm, producida por la transición del grupo quinoide a excitón (Pruneanu y col., 1999), respectivamente, desaparecen progresivamente, originando a su vez la señal del polarón a 760 nm (Liu y col., 1999), conforme aumenta el dopado de

PANi. También se presentan tres puntos isobésticos a 378, 448 y 654 nm, la presencia de estos puntos es indicativa de la estabilidad de la dispersión de PANi-silica en función del pH, debido a que no hay agregación que produzca cambios en la absorbancia.

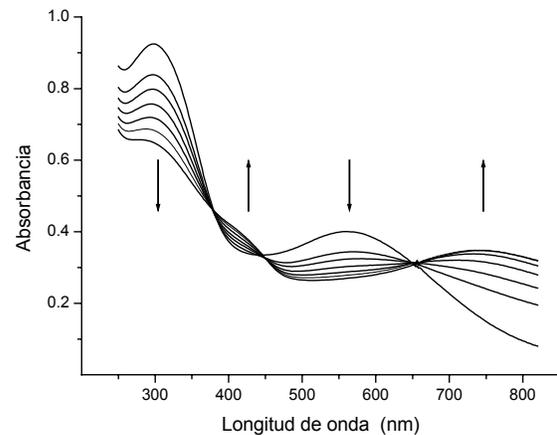


Fig. 4.- Efecto del cambio de pH en el espectro de UV-visible de PANi dispersada en agua preparada en presencia de sílica coloidal. Para el redopado de PANi se utilizó HCl.

El análisis de los espectros de infrarrojo (FTIR) revela que los materiales sintetizados por oxidación química, Fig. 5a, u oxidación enzimática de la anilina en presencia de PVA y PEGVA, Fig. 5b y Fig. 5c respectivamente corresponden a la emeraldina base. Los picos en el espectro, son asignados al estiramiento de los enlaces C-C del anillo quinoide (1592 cm^{-1}) y benzenoide (1498 cm^{-1}), estiramiento C-N entre una unidad benzenoide y quinoide a 1379 cm^{-1} , estiramiento C-N para un grupo benzenoide a 1304 cm^{-1} , flexión fuera del plano del C-H del grupo aromático a 1167 cm^{-1} y 833 cm^{-1} , según datos reportados previamente (Ping y col., 1997). Adicionalmente, la polianilina sintetizada enzimáticamente en presencia de estabilizadores estéricos, Fig. 3b y 3c, muestra señales débiles a 750 cm^{-1} indicando la presencia de cierto nivel de acoplamiento tipo *orto* en la cadena polimérica (Akkara y

col.,1991). Debido a que los polímeros sintetizados enzimáticamente se prepararon utilizando CSA como dopante, aparecen en los espectros señales débiles a 1733 cm^{-1} y 696 cm^{-1} , asignadas al grupo carbonilo y sulfónico, debidas a residuos del dopante no eliminado en los lavados. Adicionalmente, el polímero preparado en presencia de PVP presenta una señal a 1658 cm^{-1} asociada con ramificaciones en la cadena del polímero (Akkara y col.,1991).

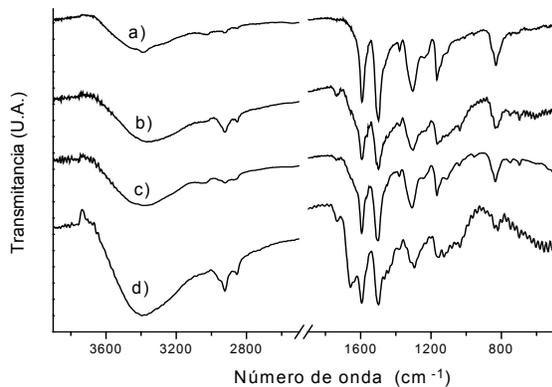


Fig. 5.- Espectros FTIR de muestras de PANi dedopada y sintetizadas en presencia de diferentes estabilizadores: a) oxidación química de la anilina, b) oxidación enzimática en presencia de PVA, c) oxidación enzimática de anilina en presencia PEG y d) oxidación enzimática de anilina en presencia PVP. En la síntesis enzimáticas se utilizó CSA como dopante y en la síntesis química se utilizó HCl como dopante.

Por otra parte el polímero sintetizado en presencia de PVA, Fig. 5b, muestra las señales a $2830\text{-}2935\text{ cm}^{-1}$ características de los grupos CH_2 del PVA y un hombro a 1150 cm^{-1} característico del estiramiento C-O. Esto indica que el PVA fue adsorbido por las partículas de PANi durante la síntesis actuando como estabilizador. Similarmente, señales de la PVP fueron observadas en el espectro de la PANi cuando la síntesis se realizó en presencia de este polímero, Fig. 5d,

indicando que la PVP también fue adsorbida por la PANi.

Sin embargo, la polianilina preparada en presencia de PEG no mostró las bandas del PEG en las partículas de PANi obtenidas, Fig. 5c, indicando que el PEG no fue adsorbido por las partículas de PANi, esto puede deberse al bajo peso molecular del PEG utilizado, así como a un menor grado de interacción electrostática entre el PEG y la PANi. La Fig. 6a muestra el termograma de la polianilina sintetizada químicamente en el que se aprecia la alta estabilidad térmica característica de este polímero, debido a la conjugación y rigidez de sus moléculas (Wei y Hsueh, 1989). En la PANi sintetizada enzimáticamente, Fig. 6b, en presencia de HCl y ausencia de un estabilizador estérico, se observó una disminución en la estabilidad térmica. En el termograma se aprecian dos etapas de degradación una cercana a los 300°C y otra cercana a los 450°C . La menor estabilidad térmica de la polianilina sintetizada enzimáticamente con respecto a la obtenida por síntesis química, se ha atribuido a la presencia de defectos estructurales en la cadena de la PANi que promueven su degradación térmica, principalmente acoplamiento *orto* o ramificaciones (Milton y Monkman, 1993; Cruz y col., 2000).

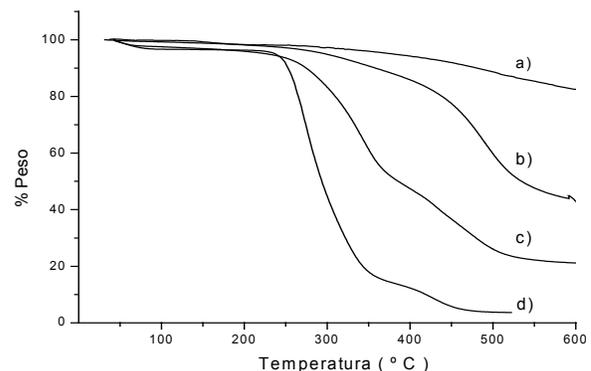


Fig. 6.- TGA de muestras PANi dedopadas y de PVA, a) oxidación química de anilina, b) oxidación enzimática de anilina, c) oxidación enzimática de anilina en presencia de PVA y d) PVA. En todas las reacciones se utilizó HCl como dopante.

Los datos del termograma de las partículas de PANi obtenida enzimáticamente bajo las mismas condiciones excepto por la presencia de PVA mostraron menor estabilidad, Fig. 6c. En este caso la menor estabilidad se atribuye a la presencia del PVA, debido a la menor estabilidad térmica de este polímero con respecto a la de la PANi, Fig. 6d, es probable también que la presencia de estabilizadores en el medio de reacción favorezcan la formación de polianilina con menor grado de cristalinidad, lo que ocasionaría menor estabilidad térmica (Wang y col., 2000).

La observación microscópica por SEM de las muestras de las reacciones enzimáticas para la síntesis de PANi, en presencia de los diferentes estabilizadores estéricos mostró diferente morfología y tamaño de partícula. En presencia de PVA se obtuvieron partículas esféricas con diámetros en el intervalo 150-300 nm, Fig. 7a. Las partículas sintetizadas en presencia de PVP mostraron partículas de alrededor de 50 nm de diámetro, Fig. 7b.

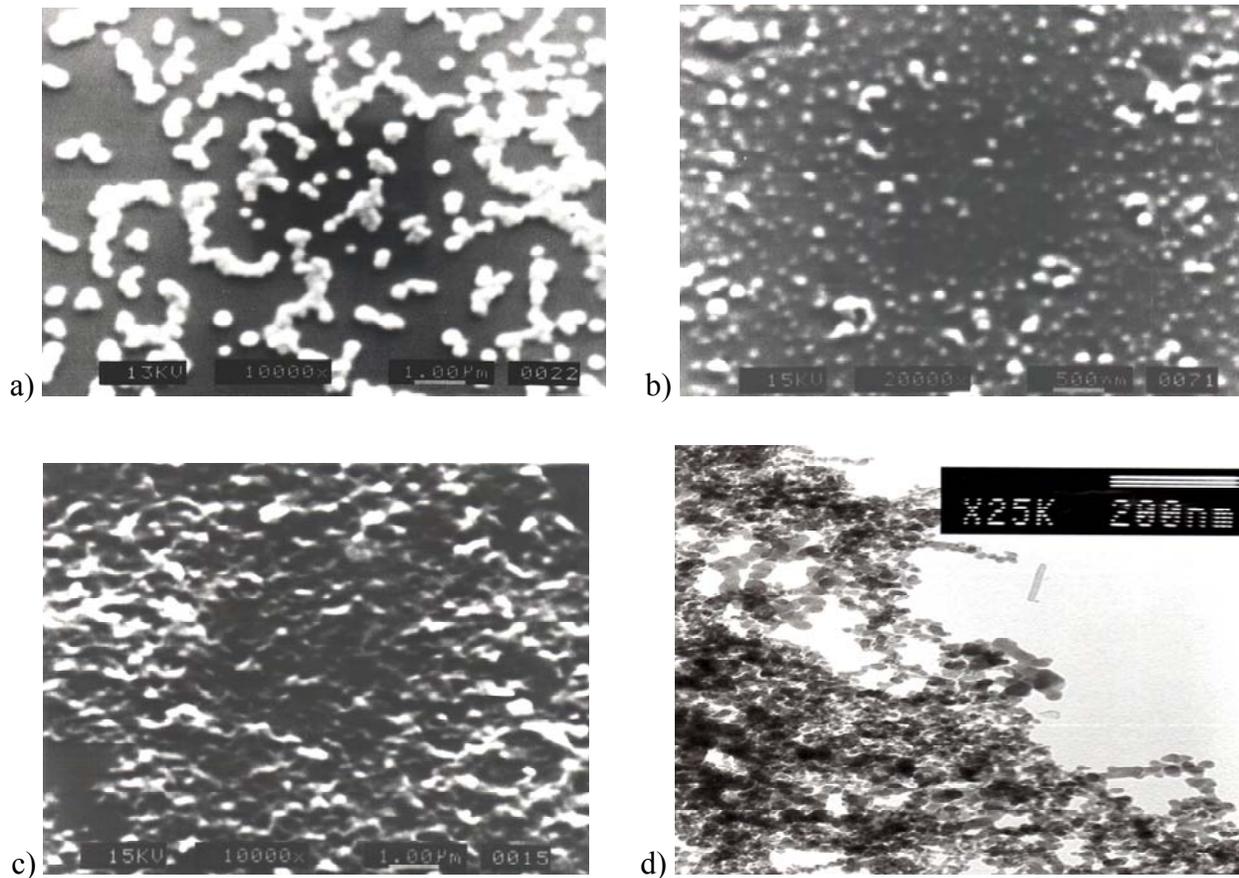


Fig. 7.- Microscopía electrónica de barrido de muestras de nanopartículas de PANi, obtenidas en presencia de diferentes estabilizadores. a) partículas de PANi preparadas utilizando TSA como dopante y estabilizadas con PVA; b) Partículas de PANi preparadas utilizando HCl como dopante y estabilizada con PVP; c) Partículas de PANi preparadas utilizando HCl como dopante y estabilizada con PEG; d) Microscopía electrónica de transmisión (TEM) de partículas de dispersión PANi-Silica, preparadas utilizando HCl como dopante.

La utilización de PEG como estabilizador estérico en la síntesis enzimática de PANi no favoreció la estabilización de las partículas formándose aglomerados, Fig. 7c. Finalmente, con el uso de sílica coloidal no se observaron partículas individuales de polímero, sino partículas de material compuesto PANi-Sílica con tamaños que varían desde los 100 nm hasta agregados de tamaño y forma muy variados, Fig. 7d, que pudieron haberse formado durante el procesamiento y secado de las muestras.

Conclusiones

Los mejores resultados para estabilizar la PANi se obtuvieron cuando la síntesis enzimática de este polímero, se realizó en presencia de PVA. La presencia de este polímero como estabilizador estérico, favoreció la formación de nanopartículas esféricas estables en agua con diámetros en el intervalo de 150-300 nm. El análisis de estas nanopartículas por FTIR y espectroscopía UV-visible, indican que la estructura química corresponde a la de la emeraldina, además que el PVA fue adsorbido confiriéndole estabilidad en medio acuoso. El PEG no resultó ser un buen estabilizador para la formación de nanopartículas de PANi sintetizada enzimáticamente, una posible causa es el bajo peso molecular de PEG utilizado en la mezcla de reacción y en consecuencia esto pudo originar la ausencia de adsorción en las nanopartículas como lo revelan los análisis por FTIR. La PVP mostró ser un excelente estabilizador en la formación de nanopartículas. Sin embargo, los análisis por espectroscopía UV-visible y FTIR de la oxidación enzimática de la anilina indican que el polímero obtenido no corresponde en su totalidad a la estructura lineal electroactiva de la PANi. Esto pudo haberse originado por la naturaleza básica de la PVP, dando lugar a condiciones en donde se favorece entrecruzamiento o ramificaciones de la PANi.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero por parte del CONACyT (proyecto J-35140-E) y proyecto interno CIQA (F812-03).

Referencias

- Akkara, J.A., Senecal, K. J. y Kaplan, D. L. (1991). Synthesis and characterization of polymers produced by horseradish peroxidase in dioxane. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 29, 561-1574
- Appetecchi, G. B., Panero, S., Spila, E. y Scrosati, B. (1998). Plastic Power Sources. *Journal of Applied Electrochemistry* 28, 1299-1304.
- Cruz, R., Angulo-Sánchez, J.L., Romero, J. y Huerta, B. (2000). Estudio de la polianilina sintetizada enzimáticamente en mezclas agua-dioxano, *VII Simposio Latinoamericano de Polímeros, La Habana, Cuba*, p. 93.
- Gospodinova, N., Terlemezyan, L., Mokreva, P. y Kossev, K. (1993). On the mechanism of oxidative Polymerization of Aniline, *Polymer* 34, 2434-2437.
- Jelle, B. P., Hagen, G. y Birketveit, E. (1998). Transmission Properties For Individual Electrochromic Layers In Solid State Devices Based On Polyaniline, Prussian Blue And Tungsten Oxide. *Journal Of Applied Electrochemistry* 28, 483-489.
- Lee, Y. M., Kim, J. H., Kang, J. S., y Ha, S. Y. (2000). Annealing Effects of Dilute Polyaniline/NMP Solution, *Macromolecules* 33, 7431-7439.
- Liu, L. M. y Levon, K. (1999). Undoped Polyaniline-Surfactant Complex For Corrosion Prevention. *Journal of Applied Polymer Science* 73, 2849-2856.
- Liu, W., Kumar, J., Senecal, K. J. y Samuelson, L. (1999). Enzymatically synthesized conducting polyaniline. *Journal of the American Chemical Society*. 121, 71-78.
- Milton, A.J. y Monkman, A. P. (1993). A comparative study of polyaniline films using thermal analyses and IR

- spectroscopy. *Journal of Physics. D: Applied Physics.* 26, 1468-1474.
- Olayo, R., Castillo-Ortega, M. M., Encinas, J.C. y Rodriguez, D.E. (2000). Efecto de dispersantes poliméricos en las propiedades de mezclas de polímeros semiconductores. *VII Simposio Latinoamericano de Polímeros, La Habana, Cuba*, p. 220.
- Pattanaik, M. y Kumar, S. B. (2000). Adsorption behaviour of poly(vinyl-pyrrolidone) on oxide surfaces. *Materials Letters* 44, 352-360.
- Ping, Z., Nauer, G.E., Neugebauer, H., Theiner, J. y Neckel, A. (1997). Protonation and electrochemical redox doping processes of polyaniline in aqueous solutions : Investigations using in situ FTIR-ATR spectroscopy and a new doping system, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions.* 93, 121-129.
- Pruneanu, S., Veressi, E., Marian, I. y Oniciu, L. (1999). Characterization of polyaniline by cyclic voltammetry and UV-Vis absorption spectroscopy, *Journal of Materials Science* 34, 2733 - 2739.
- Riede, A. Helmstedt, M., Riede, V. y Stejskal, J. (1998). Polyaniline Dispersions 9. Dynamic Light Scattering Study of Particle Formation Using Different Stabilizers. *Langmuir* 14, 6767-6771.
- Samuelson, L. A., Anagnostopoulos, A., Alva, K.S., Kumar, J. y Tripathy, S. K. (1998). Biologically derived conducting water soluble polyaniline. *Macromolecules* 31, 4376-4378.
- Stejskal, J., Kratochvyl, P. y Helmstedt M. (1996). Polyaniline dispersions. 5. Poly(vinyl alcohol) and poly(n-vinylpyrrolidone) as steric stabilizers. *Langmuir*, 12, 3389-3392.
- Stejskal, J. Spirkova, M., Riede, A., Helmstedt, M., Mokreva, P. y Prokes, J. (1999). Polyaniline dispersions 8. The control of particle morphology. *Polymer* 40, 2487-2492.
- Sulimenko, T., Stejskal, J., Krivka, I. y Prokes, J. (2001). Conductivity of colloidal polyaniline dispersions. *European Polymer Journal* 37, 219-226.
- Wang, H.L., Romero R.J., Mattes, B. R., Zhu, Y. y Winokur, M. J. (2000). Effect of processing conditions on the properties of high molecular weight conductive polyaniline fiber. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics.* 38 (1), 194-204.
- Wei, Y. y Hsueh., K. F. (1989). Thermal analysis of chemically synthesized polyaniline and effects of thermal aging on conductivity. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry.* 27, 4351.