

Aplicações tecnológicas da Polianilina - Um polímero condutor

Álvaro de Mello Almeida, Celso Carlino Maria Fornari Jr.¹, Denise Maria Lenz²

¹Departamento de Engenharia de Plásticos, Ulbra; ²Departamento de Química, Ulbra. Rua Miguel Tostes, 101 - CEP 92420-280 - Canoas, RS – Brasil.

Resumo

O processamento de polianilina (PAni) pura, misturada a polímeros convencionais ou misturada a outros materiais, possibilitou sua aplicação em inúmeros campos tecnológicos. Na forma de filme, obtida a partir de sua solubilização, atua como inibidor de corrosão de metais oxidáveis, absorvedor de ondas eletromagnéticas, músculo artificial, entre outros. Associada a outros polímeros ou materiais, é possível construir borrachas condutoras, filmes antiestáticos, LEDs, capacitores, entre outros. Muitos estudos dedicaram-se ao desenvolvimento de métodos para melhorar o processamento e as propriedades físicas e elétricas da PAni, tanto no sentido de compreender esse novo material quanto de utilizá-lo em aplicações de engenharia. Este artigo apresenta uma revisão bibliográfica sobre as principais aplicações da polianilina, baseada em trabalhos científicos, publicações e registros de patentes.

Palavras-chave

Polímeros condutores; polianilina; aplicações.

Abstract

The conducting polymers constitute a class of materials that have been exhaustively studied in the last years due to their interesting electrochemical properties. Although several work have been reported on the electrochemical and chemical synthesis of polyanilines. For polyanilines the acid presented in the electrolyte is particularly important since this polymer exhibits conductivity upon protonic doping in aqueous acid solution. It's given a review of the most relevant advances on the science and technology of polyanilines which represent a new class of conducting polymers due to its doping protonic acids. The correlation among synthesis, structure and properties is specially addressed. Particular attention is also given to the main advantages which make polyaniline a synthetic metal for technology, namely ease of synthesis in wide range of molecular weights, environmental stability of the protonic acid doped form,

solubility in doped and undoped state, processing of blends by common processing techniques and its interesting unique properties.

Key words

Conducting polymers; polyaniline; processability.

Introdução

Uma nova classe de polímeros vem despertando o interesse da comunidade científica: os ICPs (polímeros intrinsecamente condutores ou *intrinsically conductive polymers*) são polímeros capazes de conduzir eletricidade entre suas moléculas. O grande interesse no estudo desses novos materiais está associado ao seu potencial de aplicações. Os ICPs podem ser misturados com polímeros convencionas (como termoplásticos, termofixos e elastômeros), combinando as características de ambos os materiais: mecânicas e de processamento dos polímeros convencionais com as propriedades elétricas e ópticas dos ICPs.

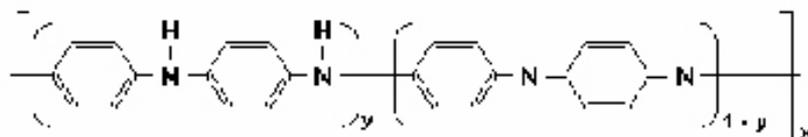
O primeiro polímero condutor, dopado depois de sintetizado, foi obtido em 1977. A exposição do poliacetileno, na forma isolante, a agentes dopantes (iodo) conferiu-lhe um aspecto prateado e tornou-o condutor elétrico intrínseco (condutividade de 10^{-5} S.cm⁻¹ a 10^2 S.cm⁻¹). A partir daí, muitos outros materiais apresentaram o comportamento elétrico, entre eles podem ser citados o polipirrol, o polítiofeno, o polifenileno, o poliaminonaftol e a polianilina e seus derivados, entre outros.

A PANi foi polimerizada pela primeira vez há, aproximadamente, 140 anos, quando Letheby [1], em 1862, observou a presença de um produto da oxidação eletroquímica da anilina (C₆H₅NH₂) cuja cor alterava-se quando submetido a diferentes tratamentos de pH. A partir daí, seguiu-se um período de estagnação de mais de 100 anos até que Surville [2], em 1968, observou que a PANi apresentava alta condutividade elétrica, a qual era dependente da acidez, do nível de oxi-redução e da hidratação” do polímero. Somente após 1977, intensificaram-se as pesquisas com relação aos polímeros condutores e, conseqüentemente, com relação à PANi. Isso ocorreu devido à descoberta de Shirakawa do poliacetileno dopado com alto grau de condutividade, que lhe rendeu o prêmio Nobel de Química, no ano 2000.

A PANi apresenta facilidade de polimerização e dopagem, baixo custo de monômero e síntese, alta condutividade elétrica (o cobre possui condutividade elétrica de 10^5 S.cm⁻¹ e, para a PANi, em escala laboratorial, já obteve-se 10^4 S.cm⁻¹), além de boa estabilidade química e ambiental. Entretanto, algumas dificuldades são encontradas com relação ao processamento da PANi devido a sua baixa estabilidade térmica, infusibilidade e baixa solubilidade em solventes comuns [3].

Síntese

Polianilina é o nome genérico dado aos diversos estados de oxidação de um polímero linear, obtido a partir da anilina. Sua fórmula geral, na forma base, composta por y unidades reduzidas e 1 - y unidades oxidadas intercaladas entre si, é dada por:



A variedade de formas resultantes da polimerização da anilina inclui a leucoesmeraldina, esmeraldina e a pernigranilina. Estas designações são aplicadas quando o valor de y for, respectivamente, 1; 0,5 e 0. A Figura 1 apresenta as formas da PANi e suas reações de oxi-redução, dopagem/desdopagem e a cor respectiva de cada forma.

Entende-se por dopagem a transição do estado isolante para o estado condutor do polímero. No caso específico da PANi, a dopagem é obtida através de protonação com ácidos.



Figura 1 - Reações de oxidação e redução e dopagem/desdopagem da PANi.

De acordo com Mattoso [4], a PANi pode ser sintetizada na forma de pó (síntese química), na forma de filmes de baixa espessura (síntese eletroquímica) e, em menores quantidades, na forma de reticulados poliméricos interpenetrantes (IPNs). A síntese química é mais indicada para o estudo das propriedades da PANi, pois produz um polímero altamente puro e de alto peso molecular que pode ser obtido diretamente no estado dopado. A síntese eletroquímica, no entanto, facilita a caracterização *in situ* do polímero por técnicas espectroscópicas e não necessita de catalisadores ou agentes oxidantes para a obtenção da PANi. Por fim, a técnica de IPNs utiliza poliácidos para produzir uma PANi que se mantém dopada, até mesmo, em valores de pH básico (até pH @ 8,5).

Aplicações

Muitas aplicações tecnológicas foram desenvolvidas, utilizando a PANi na sua forma pura ou misturada com outros polímeros. As aplicações abrangem desde circuitos eletrônicos, passando por proteção contra a corrosão de metais oxidáveis até a absorção de microondas [5].

As primeiras aplicações comerciais datam de meados da década de 1980 [6-11] e apareceram sob a forma de coberturas para a proteção contra descargas eletrostáticas e contra a interferência eletromagnética. Desde então, o número de aplicações para a PANi tem aumentado significativamente. Estes estudos têm gerado um grande número de publicações científicas e inúmeras patentes.

1. Proteção contra radiações eletromagnéticas (absorção e blindagem)

No grupo dos materiais capazes de absorver radiações eletromagnéticas, os polímeros intrinsecamente condutores ocupam lugar de destaque devido a suas características eletrônicas e magnéticas. Uma das áreas de maior interesse nas pesquisas inclui possíveis aplicações militares. As propriedades de absorção de radiações eletromagnéticas dos polímeros condutores estão sendo testadas para evitar a detecção de veículos militares por meio de radares [12].

A polianilina, particularmente, vem sendo alvo de estudos diversos que objetivam a melhoria de suas propriedades de absorção de radiações eletromagnéticas. Como material absorvedor, a PANi é capaz de modificar uma assinatura espectral numa larga faixa de comprimentos de onda [13], tornando a localização do objeto-alvo extremamente difícil para os sistemas que se utilizam de assinaturas espectrais como meio de detecção. [14]

O crescente interesse a respeito dos materiais com propriedades de blindagem contra radiações eletromagnéticas vem da larga implementação de tecnologias de computação e de

telecomunicações [15] e, atualmente, a PANi já está sendo usada (em nível comercial) na proteção de componentes eletrônicos sensíveis à interferência eletromagnética [16]. Técnicas clássicas para a proteção contra a interferência eletromagnética incluem o uso de telas (furadas ou sólidas) feitas de níquel ou cobre. A utilização destes materiais, entretanto, traz algumas desvantagens: alto custo, flexibilidade limitada, peso e corrosão, além do ajuste de sua eficiência ser muito difícil.

Segundo De Paoli [17], blendas de borracha nitrílica (NBR), contendo entre 29% e 45% de acrilonitrila e PANi, dopada com diferentes ácidos, oferecem proteção significativa contra a interferência eletromagnética. Tais blendas são preparadas através de mistura mecânica em um misturador aberto e vulcanizadas com o auxílio de uma prensa quente, conforme métodos industriais. Os resultados mostram que a concentração de PANi afeta, fortemente, o comportamento das blendas, sendo que o aumento em sua quantidade de 50 para 100 phr induz e aumenta a condutividade elétrica de 10^{-10} para 10^{-8} S/cm. De Paoli [17] também salienta que ácidos dopantes com alta massa molecular aumentam a estabilidade térmica da PANi e diminuem sua condutividade elétrica, além do fato de a adição de PANi diminuir o grau de ligações cruzadas e produzir um efeito reforçante no elastômero.

De Paoli [18] afirma que o uso de amostras com espessuras de 1 a 3 mm de blendas de EPDM e PANi dopada com ácido dodecil-benzeno-sulfônico (30 a 80%) é capaz de atenuar de 4 a 10 dB da radiação incidente (absorção de cerca de 50 a 90%) numa faixa de frequência entre 8 e 12 GHz.

2. Proteção contra corrosão

Outra aplicação para a PANi, que não é imediatamente notória, é a proteção contra corrosão de metais oxidáveis. A camada de PANi, apesar de ser extremamente delgada, mostra-se mais eficaz que as coberturas com resina epóxi e com poliuretano [19]. Sua atuação no combate à corrosão dá-se pelo fato de interromper a transferência de elétrons do metal para o meio, devido à camada passiva de óxido que a PANi forma e mantém entre ela e o metal (barreira anódica) [20-23]. Como já foi relatado, o comportamento da PANi está muito mais próximo ao da prata (seu potencial de oxidação é muito próximo ao da prata) que de qualquer outro metal nobre: isso faz com que uma fina camada do polímero seja capaz de passivar metais como cobre, alumínio, ferro, zinco e prata [24-30]. Esse tipo de proteção associa o efeito barreira do próprio filme de PANi com a proteção anódica do filme de óxido formado, gerando um efeito sinérgico de proteção ao metal. Isso reduz a taxa de corrosão num fator de 4 a 400 (dependendo do metal) e altera o potencial de corrosão do ferro e do aço (que é de até 800mV) para mais de 2V (semelhante ao do cobre) [12].

As propriedades de proteção contra a corrosão da PANi foram reconhecidas pela Agência Espacial Norte-americana (NASA), para um possível uso em seus ônibus espaciais. Dessa forma, os cientistas norte-americanos trabalham com o intuito de desenvolver coberturas protetoras de PANi para o aço dos trilhos de lançamento do ônibus espacial. Tais trilhos são agredidos pelos gases ácidos, expelidos durante o lançamento e necessitam de limpezas e pinturas anticorrosivas constantes [31].

No caso de outros meios agressivos diversos (industrial, principalmente), a PANi vem apresentando boa eficiência na cobertura de estruturas e sistemas sujeitos à corrosão [32]. Em algumas plataformas petrolíferas, já é possível encontrar estruturas revestidas por tintas especiais cuja composição contém PANi. Da mesma forma, em algumas fábricas, onde vapores ácidos podem vir a atacar estruturas de sustentação e tubulações, também utilizam-se tintas com formulação à base de polímeros condutores.

Conforme pesquisas realizadas na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), a PANi (juntamente com o polipirrol) mostrou ser um dos materiais mais eficientes na fabricação de revestimentos anticorrosivos para a proteção de magnetos e, por isso, está entre os mais utilizados para esse fim [33]. Os ímãs permanentes são muito usados devido a sua grande força magnética, contudo esses materiais possuem baixa resistência à corrosão e necessitam de um revestimento de proteção adequado.

3. OLEDs

Como em outros campos de aplicação, um rápido progresso também foi feito na área dos instrumentos orgânicos para a emissão de luz (OLEDs), principalmente, nas duas últimas décadas. As propriedades de alteração rápida e reversível no estado de oxidação dos polímeros condutores conferem-lhes características interessantes de variação cromática, do ponto de vista comercial [34, 35]. Dessa maneira, em comparação com outros dispositivos orgânicos eletroluminescentes, os OLEDs já atingiram um estágio de desempenho que os capacita serem comercializados.

Mostradores extremamente brilhantes e de alta resolução (de um espectro de cor completo) são de interesse especial, pois tais instrumentos eliminam, significativamente, problemas de ângulo de visão e não necessitam de luzes auxiliares. A economia feita no tamanho dos mostradores e em sua fabricação faz com que sejam alternativas atrativas aos tradicionais mostradores de cristal líquido.

Outra vantagem, no que diz respeito aos OLEDs, é a capacidade de serem fabricados inteiramente com o uso de baixas temperaturas de processamento [12]. Essas temperaturas mais baixas permitem a utilização de substratos poliméricos que diminuem os custos de fabricação em relação às técnicas de deposição a altas temperaturas (onde, normalmente, utilizam-se substratos de nitreto de silício).

A estrutura básica de um OLED pode ser vista na Figura 2 e é, normalmente, formada por uma placa de vidro, cuja superfície é revestida pelo ânodo (uma liga de índio e óxido de estanho - ITO) e que, por sua vez, recebe a cobertura de uma fina camada do polímero eletroluminescente (80-100 nm). Os polímeros emissores de luz mais usados são o MEH-PPV, poli(2-metoxi-5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno vinileno) e o PPV, poli(*p*-fenileno vinileno). Ao fim, deposita-se uma camada metálica (normalmente, de alumínio, cálcio ou magnésio) por meio de sublimação a vácuo, que atuará como cátodo.

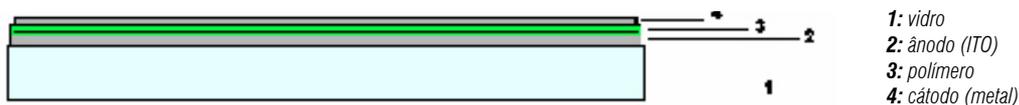


Figura 2 - Estrutura básica de um OLED.

De acordo Akcelrud [36], desde 1994, a Universidade da Califórnia vem trabalhando numa variante do OLED comum, que consiste na utilização de um filme de poliéster recoberto por uma fina camada de PANi na substituição da placa de vidro revestida por ITO, objetivando obter o primeiro OLED flexível.

- 1: vidro
- 2: ânodo (ITO)
- 3: polímero
- 4: cátodo (metal)

4. Produção de filmes e fibras antiestáticos

Com a evolução da microeletrônica e conseqüente disseminação das máquinas que agregam esta tecnologia, os microcircuitos tornaram-se peças indispensáveis (muitas vezes imperceptíveis) no dia-a-dia de muitos. Como os microcircuitos trabalham com quantidades mínimas de energia, precisam ser altamente sensíveis à variação da voltagem. Sendo assim, pequenas descargas eletrostáticas podem ser capazes de gerar um mau funcionamento intermitente ou, até mesmo, queimar tais componentes. Normalmente, uma descarga de 30 volts é suficiente para danificar os componentes eletrônicos mais sensíveis de um microcomputador e isto pode ocorrer mesmo que não haja contato direto entre a fonte eletrostática e a peça [37].

O uso de coberturas de PANi pode minimizar (e até mesmo eliminar) a ocorrência de

descargas elétricas, localizadas sobre determinados componentes eletrônicos sensíveis. Uma grande vantagem da PANi sobre outros materiais é o fato de seu comportamento antiestático ser independente da umidade, além de poder ser sintonizado dentro de uma ampla faixa de frequência [38]. Outro ponto, que merece destaque, é o fato de a PANi poder ser utilizada pura em forma de pastilhas ou misturada com outros materiais sob a forma de blendas ou compósitos para a fabricação de revestimentos antiestáticos [39].

Devido à sua alta condutividade, os materiais antiestáticos, feitos com PANi, apresentam alta eficiência para este propósito [40]. A cobertura de filmes, artigos semi-acabados e peças injetadas com PANi (a partir do uso de tintas com dispersão de PANi) cria produtos transparentes e permanentemente antiestáticos [41].

A PANi mostra-se atrativa para uso em produtos que envolvam novos conceitos de tecnologia, substituindo os materiais convencionais pela sua combinação única de estabilidade e condutividade controlada. Isso se traduz na existência de mais de vinte patentes a esse respeito ao redor do mundo. Há, assim, uma ampla diversidade de áreas da indústria onde a PANi pode ser aplicada. Algumas dessas áreas e aplicações são citadas a seguir:

- Indústria automotiva: sistemas de dissipação de cargas antiestáticas [42], sistemas eletrocromáticos de retrovisão e *primers* para pintura;
- Indústria da construção: assoalhos antiestáticos [43], janelas eletrocromáticas “inteligentes” e superfícies de trabalho;
- Indústria eletrônica: embalagens antiestáticas para componentes [44] e chapas de circuito impresso;
- Indústria da mineração: tubulações condutoras para explosivos e embalagens antiestáticas [44];
- Indústria de embalagens: produtos antiestáticos injetados, filmes e fibras antiestáticas [45, 46];
- Indústria têxtil: tecidos antiestáticos [47, 48].

5. Metalização de materiais poliméricos

Em comparação a um material não-compósito e uniforme, os plásticos metalizados apresentam características mais elevadas de solidez, condutividade, resistência à corrosão, à abrasão e à chama, aumento da estabilidade dimensional, diminuição da absorção de produtos químicos e custos mais baixos de fabricação. Atualmente, os processos utilizados para a metalização de plásticos são os de projeção/aspersão, utilização de laca condutora, a vácuo e de deposição catódica (*electroless*), além dos processos especiais por deposição térmica e com uso de polímeros condutores [49, 50].

A utilização de polímeros condutores na metalização de termoplásticos convencionais mostra-se bastante promissora, para fins comerciais, pelo fato de se tratar de um processo simples e com baixo custo de matérias-primas. Tal processo consiste na polimerização da anilina com o auxílio de um agente oxidante, solubilização dessa com o uso de um agente dopante e um solvente adequados e, por fim, formação de filmes condutores. Normalmente, a densidade de corrente, a temperatura e o pH da solução eletrolítica são fundamentais para a deposição de filmes metálicos sobre um substrato tratado com essa solução. Peças metalizadas por essa técnica apresentam uma cobertura homogênea, sem falhas ou defeitos superficiais [51].

6. Capacitores

A utilização dos polímeros condutores em capacitores eletroquímicos é uma das suas mais recentes aplicações. Capacitores de componente único, feitos de PANi, criaram uma nova aplicação para esse material. O valor da capacitância destes dispositivos pode ser controlado, tanto variando-se a duração do tempo de dopagem quanto variando-se a concentração do ácido com o qual a PANi é dopada [12]. Isso torna o processo simples e barato.

Segundo o estudo de Fonseca [52] sobre o uso de PANi nos eletrodos dos capacitores eletroquímicos, o dispositivo que apresentou melhor desempenho foi sujeito a 5000 ciclos de carga

e descarga e mostrou valores de capacitância de 36 m.F.cm² e eficiência Coulombica de 99%.

7. Músculos artificiais

Os polímeros condutores também encontram aplicação na fabricação de músculos artificiais para robôs. Filmes de PANi envolvem um núcleo ion-condutor e são conectados a uma fonte de voltagem [12]. O fluxo elétrico reduz um dos lados do filme e oxida o outro. Isso faz com que um lado se expanda e o outro se contraia, resultando no dobramento dos filmes.

8. Células solares

A investigação sobre células poliméricas fotovoltaicas deve ser direcionada para a obtenção de materiais mais estáveis que possam evitar a degradação do dispositivo ou que aumentem a eficiência de geração de energia elétrica a partir da absorção de luz. Dessa forma, a PANi surge como candidata à fabricação de células solares, pois apresenta muito boa estabilidade química em contato com o ambiente, quando mantida em temperaturas inferiores a 60°C [53].

Além das oito áreas de aplicação, citadas acima, o desempenho da PANi sobressai-se em diversas outras [54-56]. Entretanto, essas aplicações ainda estão sendo desenvolvidas ou pesquisadas em laboratórios, não alcançando o nível comercial.

Conclusão

Como se pode ver, as aplicações potenciais para os polímeros condutores são realmente inúmeras; e, no que se refere à PANi, muitas dessas aplicações já deixaram o ambiente laboratorial e tornaram-se realidades comerciais.

As soluções de processamento que a PANi traz tornam possível a transformação de idéias inovadoras em produtos totalmente novos. Assim, podem ser produzidas tintas eletroativas, coberturas adesivas antiestáticas, filmes condutores transparentes e fibras condutoras de alto desempenho. No entanto, ainda há a necessidade de que se supere alguns obstáculos antes que a indústria incorpore plenamente a tecnologia dos polímeros condutores.

O avanço no estudo dos polímeros condutores trará, com certeza, melhorias significativas para a tecnologia, tanto alterando as características e as propriedades desses materiais quanto os preparando para solucionar novos desafios.

Referências Bibliográficas

- [1] KUZMANY, H. et al. **J. of Chem. and Phys.**, n. 92, p. 4530, 1990.
- [2] SURVILLE, R. et al. **Electrochem. Acta**, n. 13, p. 1451, 1968.
- [3] WESSLING, B. Organic metals: a new family of materials with a broad scope of application potential. <http://www.zipperling.de/News/orgmetal.en>
- [4] MATTOSO, L. H. C. **Nova Química**, n. 4, p. 388, 1996.
- [5] COTEVIELLE, D. et al. **Synthetic Metals**, n. 101, p. 703, 1999.
- [6] DIAZ, A. F.; LOGAN, J.A. **J. Electroanal. Chem.**, n. 111, p.111, 1980.
- [7] GENIES, E. M.; TSINTAVIS, C. **J. Electroanal. Chem.**, n. 195, p. 109, 1984.
- [8] MacDIARMID, A. G. et al. **Mol. Cryst. Lid. Cryst.**, n. 121, p. 181, 1985.
- [9] GENIES, E. M.; SYED, A. A.; TSINTAVIS, C. **Mol. Cryst. Lid. Cryst.**, n. 121, p. 187, 1985.
- [10] SALANECK, W. R. et al. **Solid State Sci.**, n. 63, p. 218, 1985.
- [11] KOBAYASHI, T.; YONEYAMA, H.; TAMURA H. **J. Electroanal. Chem.**, n. 177, p. 281, 1984.
- [12] PAULEY, B. W. Polyaniline: a polymer that alleviates corrosive misconceptions. <http://www.ieee.org/membership/students/potentials/AprMay/content.html>
- [13] DOUGHERTY, T. K. et al. **Broadband absorbers of electromagnetic radiation based on aerogel materials and method of making the same**. nº US5381149. EUA: jan. 1995.

- [14] HAMID, H. et al. **Electromagnetic radiation absorbers and modulators comprising polyaniline**. nº US5563182. EUA: out. 1996.
- [15] KAZUTO, K. **Coating material for shielding electromagnetic waves**. nº JP2129272. Japão: mai. 1990.
- [16] WOOK, K.J. **High conductivity polyaniline: film forming composition e.g. for electro-
nic shields**. nº DE19653196. Alemanha: jun. 1997.
- [17] DE PAOLI, M. A. et al. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 75, p. 677, 2000.
- [18] DE PAOLI, M. A. et al. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 3, p. 130, 2000.
- [19] JEEVANANDA, T. et al. **European Polymer Journal**, n. 37, p.1213, 2001.
- [20] DENG, Z.; SMYRLW. H.; WHITE, H. S. **Journal of Electrochemical Society**, n. 136, p. 2152, 1989.
- [21] REN, S.; BARKEY, D. **Journal of Electrochemical Society**, n. 139, p. 1021, 1992.
- [22] WESSLING, B. **Adv. Mater.**, n. 6, p. 226, 1994.
- [23] LU, W.; ELSENBÄUMER, R. L.; WESSLING, B. **Synthetic Metals**, n. 71, p. 2163, 1995.
- [24] BRUSIC, V. et al. **Journal of Electrochemical Society**, n. 2, p. 436, 1997.
- [25] EPSTEIN, A. J. et al. **Synthetic Metals**. n. 102, p. 1374, 1999.
- [26] TALO, A. et al. **Synthetic Metals**. n. 102, p. 1394, 1999.
- [27] PUD, A. A. et al. **Synthetic Metals**. n. 107, p. 111, 1999.
- [28] BERNARD, M. C. et al. **Synthetic Metals**. n. 102, p. 1383, 1999.
- [29] MIRMÖHSENI, A.; OLADGARAGOZE, A. **Synthetic Metals**. n. 114, p. 105, 2000.
- [30] WESSLING, B.; POSDORFER, J. **Electrochem. Acta**. n. 44, p. 2139, 1999.
- [31] WON, B. et al. **Corrosion resistant coatings**. nº US6379492. EUA: abr. 2000.
- [32] CHEN, T. et al. **Polyaniline in the form of an easily dispersible powder and its use in
corrosion protection and electrostatic dissipation**. nº US6060116. EUA: mai. 2000.
- [33] FRANCO, C. V; BANDEIRA, M. C. E.; COSTA I. **Revista da Propriedade Industrial**. nº 1554, 2000.
- [34] KOBAYASHI, T.; YONEYAMA, H.; TAMURA H. **J. Electroanal. Chem.**, n. 161, p. 419, 1984.
- [35] KITANI, A.; YANO, J; SASAKI K. **J. Electroanal. Chem.**, n. 209, p. 227, 1986.
- [36] AKCELRUR, L. **Revista de Química Industrial**, n. 701, p. 20, 1995.
- [37] MENDES, C. P. Eletricidade estática. <http://www.novomilenio.inf.br/ano99/9909cee1.htm>
- [38] MIN, H. C.; SOU, T. H. **Polymeric antistatic coating for cathodes ray tubes**. nº US5773150. EUA: jun. 1998.
- [39] HIROSHI, T. M.; KEIICHI, U. **Water borne polyaniline composition, preparation thereof
and antistatic coating agent**. nº JP2000256617. Japão: set. 2000.
- [40] SARICIFTCI, N. S. et al. **Journal of Chemistry and Physics**, n. 92, p. 4530, 1990.
- [41] SHOJI, I. et al. **Water-soluble electrically conductive polyaniline and method for pro-
duction thereof and antistatic agent using water-soluble electrically conductive polymer**. nº TW464661. Japão: nov. 2001.
- [42] RIVAS, V. A. **Electromagnetic interference (emi) shielding and electrostatic discharge
degradable polymers and monomers**. nº US5904980. EUA: mai. 1999.
- [43] DALTON, J. A. **Antistatic footwear of intrinsically conductive polymers or blends
thereof**. nº WO9315624. Hong-Kong ago. 1993.
- [44] CHENG, Y. S. et al. **Conducting polymers for coatings and antielectrostatic applica-
tions**. nº WO9922380. EUA: jun. 1999.
- [45] EDGARDO, R. et al. **Antistatic fibers and methods for making the same**. nº US5972499. EUA: out. 1999.
- [46] EDGARDO, R. et al. **Methods for making antistatic fibers (and methods for making
the same)**. nº US6083562. EUA: jul. 2000.
- [47] AKIHIKO, K. al. **Antistatic coat, thermal transfer sheet having antistatic property and
antistatic agent**. nº EP0826514. Japão: mar. 1998.
- [48] AKIHIKO, K. et al. **Antistatic coat, thermal transfer sheet having antistatic property**

and antistatic agent. nº US2002032271. EUA: mar. 2002.

[49] FERREIRA, C. A.; FORNARI JR, C. C. M.; HEILMANN, C. In: THE 1997 JOINT INTERNATIONAL MEETING, 1997, France. **Proceedings of The 1997 Joint International Meeting**, France: The International Society of Electrochemistry, 1997, único.

[50] FORNARI JR, C. C. M.; HEILMANN, C.; FERREIRA, C. A. In: METALLIZED PLASTICS 192TH ISE 97 CONFERENCE, 1998, USA. **Proceedings of Metallized Plastics 192th Ise 97 Conference**, USA: VSP, 1998, único, p.109.

[51] NUNES, E. P. **Polímero condutor: Polianilina**. Trabalho de conclusão do curso. Curso de Engenharia de Plásticos. ULBRA, 1999.

[52] FONSECA, C. M. N. P. **Desenvolvimento de um capacitor eletroquímico polimérico**. Campinas, 1997. Tese de doutorado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia, Unicamp.

[53] OLIVATI, C. A. **Efeito fotovoltaico e fotocondutividade em dispositivos poliméricos**. São Carlos, 2001. Dissertação de mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia, UFS-Car.

[54] DE PAOLI, F. R. **European Polymer Journal**, n. 37, p.1139, 2001.

[55] KURAMOTO NORIYUKI, SU SHI-JIAN **Synthetic Metals**, n.108, p.121, 2000.

[56] WANG X.H. et al. **Synthetic Metals**, n.102, p.1377, 1999.