

Artigo

Síntese, Caracterização e Estudo Eletroquímico de Material Híbrido Baseado em Polianilina com Fe₃O₄

Zanotto, C.; Ratuchne, F.; Melquíades, F. L.; Marques, T.P.; de Castro, E. G.*

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (6), 2494-2505. Data de publicação na Web: 16 de outubro de 2017

<http://rvq.sbq.org.br>

Synthesis, Characterization and Electrochemical Study of Hybrid Materials Based on Polyaniline with Fe₃O₄

Abstract: In this work it is described the morphological, structural and electrochemical studies of the polyaniline-magnetite hybrid material (Pani-Fe₃O₄), obtained through conventional chemical synthesis. The precursor and the hybrid material were synthesized and characterized by the same techniques to compare and evaluate if the hybrid undergoes changes or improvements in their electrochemical properties, compared to the precursor. By scanning electron microscopy is observed agglomerates for Pani-Fe₃O₄ material and the X-ray diffraction indicates a good interaction between the phases. The UV-Vis spectrum shows the main characteristic transition of polyaniline in conductive form, emeraldine salt. The proportion of iron (34.03 ± 0.1) % incorporated in the hybrid material was estimate by EDXRF measurements. Thermal analysis shows the mass losses with the degradation temperature of the hybrid material. It was possible to evaluate by cyclic voltammetry that the hybrid material is more electrochemically stable than pure polyaniline.

Keywords: Hybrid materials; polyaniline; iron oxide; electrochemical behavior.

Resumo

É descrito o estudo morfológico, estrutural e eletroquímico do material híbrido de polianilina-magnetita (Pani-Fe₃O₄) obtido através da síntese química convencional. Os materiais precursores e o híbrido foram sintetizados e caracterizados pelas mesmas técnicas para comparação e para avaliar se o híbrido apresenta mudanças ou melhorias em suas propriedades eletroquímicas, em comparação com o precursor. Por microscopia eletrônica de varredura, observou-se a morfologia de aglomerados para o material Pani-Fe₃O₄ e a análise por difratometria de raios X indicou uma boa interação entre as fases. O espectro UV-VIS apresentou as transições características da polianilina na forma condutora, sal esmeraldina. A proporção de (34,03 ± 0,1) % de ferro em massa incorporado no material híbrido foi estimada por medidas com EDXRF. A análise térmica mostra as perdas de massa com a temperatura de degradação do material híbrido. O material híbrido foi eletroquimicamente caracterizado por voltametria cíclica e mostrou maior estabilidade do que a polianilina pura.

Palavras-chave: Materiais híbridos; polianilina; óxido de ferro; comportamento eletroquímico.

* Universidade Estadual do Centro-Oeste, Departamento de Química, Campus CEDETEG, CEP 85040-080, Guarapuava-PR, Brasil.

✉ eryza.castro@gmail.com

DOI: [10.21577/1984-6835.20170148](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170148)

Síntese, Caracterização e Estudo Eletroquímico de Material Híbrido Baseado em Polianilina com Fe₃O₄

Caroline Zanotto,^a Fernando Ratuchne,^a Fábio Luiz Melquíades,^b Patrícia T. Marques,^c Eryza G. de Castro^a

^a Universidade Estadual do Centro-Oeste, Departamento de Química, Campus CEDETEG, CEP 85040-080, Guarapuava-PR, Brasil.

^b Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Física, CEP 86057-970 Londrina-PR, Brasil.

^c Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento de Química, CEP 85503-390, Pato Branco-PR, Brasil.

* eryza.castro@gmail.com

Recebido em 29 de junho de 2017. Aceito para publicação em 10 de outubro de 2017

1. Introdução
2. Materiais e Métodos
 - 2.1. Materiais
 - 2.2. Síntese dos materiais
 - 2.3. Caracterizações
3. Resultados e Discussão
 - 3.1. Caracterização eletroquímica
4. Considerações finais

1. Introdução

Polímeros intrinsecamente condutores (PICs) têm interesse tecnológico especial, em razão da sua condutividade elétrica ser governada pelo sistema de ligações π conjugadas ao longo da cadeia polimérica.¹⁻³ Dentre os PICs, a polianilina (Pani) destaca-se por suas propriedades eletroquímicas, alta condutividade na forma dopada, facilidade de polimerização e de dopagem, boa estabilidade em condições ambientes,⁴⁻⁵

baixo custo do monômero, estabilidade do material híbrido obtido, quando da incorporação de partículas inorgânicas na matriz polimérica.^{4,6,7}

Híbridos formados por PICs com óxidos inorgânicos, levam à formação materiais funcionais com grande potencial para aplicações, em razão das características derivadas do comportamento sinérgico entre as fases, ou seja, propriedades únicas do híbrido em relação as propriedades de seus precursores.⁸ Esses materiais estão sendo avaliados para utilização em dispositivos

eletromagnéticos, sensores, supressão de interferência eletromagnética, ensaios enzimáticos, direcionamento de fármacos, purificação de biomoléculas, materiais absorventes de micro-ondas,^{4,8,9} entre outros.

Dentre as potenciais aplicações desses materiais híbridos, estão os capacitores eletroquímicos, baseados em polímeros condutores, dada a sua natureza polimérica aliada à boa condutividade elétrica,¹⁰ eletrodos supercapacitores formados através de biomassa carbonizada com comportamento magnético, que agregou com êxito partículas dispersas de Pani,¹¹ revestimentos de aço carbono com um filme fino de nanohíbrido de Pani-Fe₃O₄, como protetor contra corrosão,¹² supercapacitores com alta estabilidade química quando comparado com Pani pura,^{13,14} na biomedicina como agentes de contraste em ressonância magnética nuclear.³

Vários métodos sintéticos para obtenção do material Pani-Fe₃O₄ podem ser encontrados na literatura e incluem precipitação direta de sal de ferro em solução polimérica, polimerização química oxidativa, síntese *in situ* por oxidação eletroquímica.^{4,15-29} A síntese por via química convencional apresenta várias vantagens como: rota simples e facilmente reprodutíveis, tornando-a mais viável para produção em larga escala, além de apresentar bom rendimento, gera pequena quantidade de resíduos e os materiais são obtidos na forma sólida podendo ser armazenados facilmente, sem perder suas características intrínsecas. Obtém-se a Pani diretamente em sua forma condutora: sal esmeraldina. Outra vantagem de se obter o material na forma sólida é a possibilidade de produção de filmes, pasta sólida, dispersão etc. Da síntese química, há ainda a vantagem de se poder utilizar diferentes agentes oxidantes e meio ácido, para polimerização da Pani. O mais utilizado é o (NH₄)₂S₂O₈ em meio aquoso ácido com HCl.^{15,17}

Em razão das vantagens supra apresentadas, descreve-se a preparação *via* polimerização oxidativa, e a caracterização de um material baseado em polianilina e

magnetita (Fe₃O₄), com propósito principal de se avaliar comparativamente o híbrido com seus precursores, buscando melhorar a estabilidade térmica e eletroquímica. A magnetita (Fe₃O₄) foi previamente sintetizada para posterior utilização na formação do híbrido Pani-Fe₃O₄ e foi escolhida pelas suas propriedades químicas, físicas, morfológicas, que a torna muito interessante do ponto de vista científico e tecnológico, além da facilidade de obtenção por síntese química, baixo custo e disponibilidade.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico: Ácido clorídrico HCl, 37 %, (Quimex); Anilina (C₆H₅NH₂) 99,0 %, (Vetec); Persulfato de amônio (NH₄)₂S₂O₈ 98,0 % (Vetec); Sulfito de sódio (Na₂SO₃) (Vetec); Hidróxido de amônio NH₄OH (Vetec).

2.2. Síntese dos materiais precursores e do híbrido Pani-Fe₃O₄

Polianilina pura: em solução ácida de HCl 1 mol L⁻¹, adicionou-se o monômero anilina previamente destilado e, em seguida, o agente oxidante (NH₄)₂S₂O₈, mantendo o sistema sob agitação por 24 h. Após esse período, o material obtido foi lavado com água ultrapura e centrifugado repetidas vezes e armazenado em dessecador a temperatura ambiente.

A magnetita foi sintetizada quimicamente por precipitação em meio básico. A uma solução de 7,5 mL de FeCl₃ a 2 mol L⁻¹ foi adicionada lentamente uma solução de 5 mL de sulfito de sódio (Na₂SO₃) sob agitação constante. Adicionou-se à mistura, 100 mL de uma solução aquosa de hidróxido de amônio (NH₄OH), mantendo a agitação por 30 min. Após esse período, o precipitado formado foi decantado, com auxílio de um imã, e lavado

com água deionizada repetidas vezes até o pH do sobrenadante ficar próximo de 7. O sólido resultante foi seco a temperatura ambiente, macerado e armazenado, para caracterização e utilização na preparação do híbrido.

O híbrido Pani-Fe₃O₄ foi preparado em solução ácida de 100 mL de HCl 1 mol L⁻¹, com o agente oxidante persulfato de amônio (0,30 g), (NH₄)₂S₂O₈ sob agitação. Em seguida, adicionou-se o volume de 1 mL do monômero anilina, e 0,12 g da magnetita previamente sintetizada. O sistema permaneceu sob agitação por 5 h. Após esse período, o material sólido foi resultante foi lavado com água ultrapura, centrifugado, seco à temperatura do ambiente e armazenado para caracterizações posteriores.

2.3. Caracterizações

O material híbrido e seus precursores foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-VIS), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF), análise termogravimétrica (TG) e voltametria cíclica. As imagens por MEV foram obtidas em uma placa de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) como substrato, em um microscópio Hitachi TM3000. Os espectros de UV-VIS foram obtidos em um equipamento UV de sonda Ocean Optics, USB 2000 para amostras sólidas, com lâmpada de tungstênio, na região de 400 a 900 nm. As análises de DRX foram feitas em um equipamento Rigaku Miniflex 600 em tensão de 40 Kv e corrente de 15 mA, velocidade de varredura 2° min⁻¹, modo 2θ e intervalo de 10 a 60 graus. A análise de EDXRF foi realizada em um espectrômetro EDX 720 Shimadzu, equipado com um tubo de raios X, com anodo de Rh e um detector de Si(Li). A análise de TG foi obtida em um equipamento SDT Q-600 em um intervalo de temperatura de 30 a 1000 °C, atmosfera de

ar sintético, com fluxo de 100 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Para medidas de voltametria cíclica foi preparado um eletrodo de trabalho de pasta de grafite modificado, contendo 10 % (massa%) do material híbrido ou a amostra a ser analisada, 90 % (massa%) de carbono grafite.³⁰ As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Ecochimie Autolab PGSTAT30 com o software NOVA (versão 1.8), no arranjo convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho de pasta de carbono modificado com os materiais, eletrodo de referência de Ag/AgCl 3 mol L⁻¹ e eletrodo auxiliar de platina, em eletrólito H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

3. Resultados e Discussão

Da Figura 1, observam-se os espectros de UV-VIS do material híbrido Pani-Fe₃O₄ e dos seus precursores, todos obtidos das amostras na forma de pó. O espectro da Pani pura apresentou uma banda larga e intensa que se inicia em 485 nm tendo seu máximo na região de 660 nm, atribuída a polarons localizados, correspondentes a uma transição dos elétrons em orbitais antiligantes (π*), para polarons dos anéis quinóides. Esse comportamento ocorre quando há excitação dos elétrons a partir do nível mais alto de energia ocupado (segmentos benzóides), para o nível de mais baixa energia desocupado (segmentos quinóides).²⁰⁻²¹ Do espectro da magnetita destaca-se a banda centrada em 500 nm, atribuída à transição de elétrons de sítios de coordenação octaédricos para sítios tetraédricos.²² O espectro obtido do híbrido apresenta-se semelhante ao espectro da Pani pura, com um pequeno deslocamento no máximo da banda em 660 para 670 nm. O deslocamento pode ser relacionado com a conformação mais estendida observado nas cadeias da Pani no material híbrido, influenciada pela magnetita, que induz maior mobilidade dos portadores de carga.

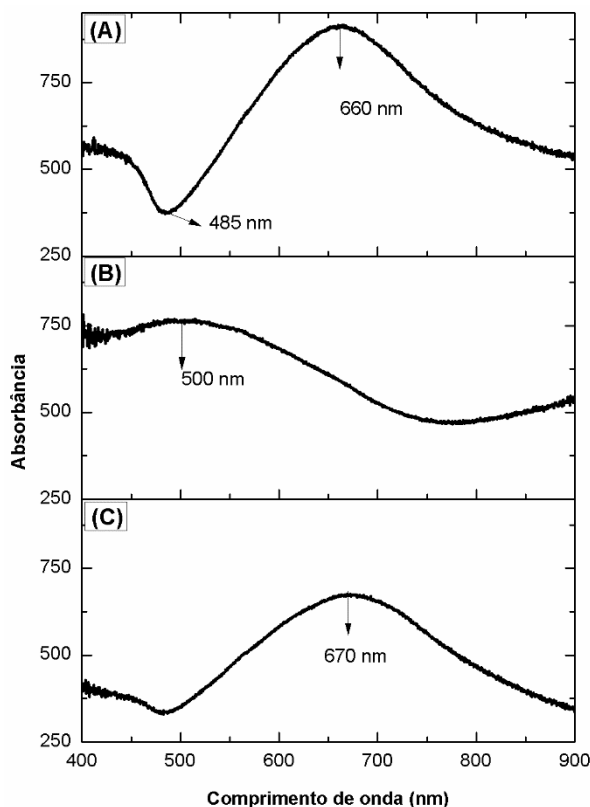


Figura 1. Espectros de UV-VIS (A) Pani pura, (B) Fe₃O₄, (C) Pani-Fe₃O₄

O comportamento térmico dos materiais foi avaliado por TG. As curvas termogravimétricas dos materiais precursores e do híbrido são apresentadas na Figura 2. Na amostra de Pani pura, a primeira perda de massa ocorreu até 96 °C, representando 11,52 % em massa, atribuído à perda de água. O evento de perda de massa observado em 200 °C foi atribuído à perda de moléculas de cloro, uma vez que foi utilizado HCl no processo de síntese do polímero, os íons Cl⁻ atuam como contra ânion, estabilizando a estrutura sal esmeraldina. Esse evento está relacionado a uma perda de massa de 6,78 %. A terceira etapa de perda de massa inicia em 236 °C e se estende até 400 °C, correspondendo a 79,50 % de perda de massa, que pode ser atribuído à degradação da polianilina.²⁹ O resíduo foi de 2,20 %. Na curva da magnetita pura, observa-se dois eventos de perda de massa: o primeiro, em 100 °C com 3,48 %, relacionado à perda de moléculas da água adsorvida na superfície desse material, o segundo em 253 °C, que pode ser atribuído à transição de fase

do óxido, de magnetita para maghemita (Fe₃O₄ → γ-Fe₂O₃), com perda de 4,63 % em massa. Esses dados estão de acordo com a literatura, alguns autores citam essa transição de fase em temperaturas mais elevadas, que pode ocorrer devido à composição da amostra, interação com outros materiais e tamanho da partícula.^{4,18,23,31} No material híbrido Pani-Fe₃O₄, o primeiro evento é observado em 96 °C, relacionado a perda de moléculas da água com 7,63 % de perda de massa. O principal evento de perda de massa, associado à degradação do polímero inicia-se em 300 °C e se estende até 449 °C com uma perda de massa total de 78,52 %. Ao final, restaram 13,85 % em massa. Em relação à Pani pura, o material híbrido apresentou maior estabilidade térmica, tendo um pequeno aumento das temperaturas inicial e final de degradação do polímero, não apresentando perdas de massa entre 100 e 300 °C. Isso ocorre devido à interação das cadeias da Pani com as partículas de Fe₃O₄.

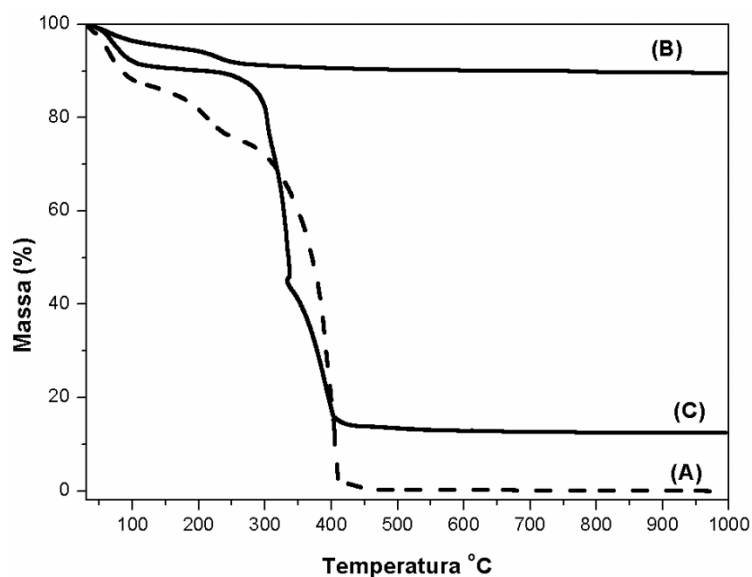


Figura 2. Curvas Termogravimétricas para: (A) Pani pura, (B) Fe_3O_4 e (C) híbrido Pani- Fe_3O_4 com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de ar sintético

Os difratogramas de raios X do híbrido Pani- Fe_3O_4 e seus precursores, estão apresentados na Figura 3. Observa-se, no material híbrido, picos cristalinos da fase espinélio da magnetita, com estrutura cúbica de face centrada, em 21° , 35° , 43° , 53° , 57° em 2θ , que correspondem aos planos (111), (311), (400), (422) e (511), respectivamente. Observou-se também os picos referente a Pani em 21° (020) e em 26° correspondente ao plano (200), sugerindo que houve interação entre as fases orgânica e inorgânica com a formação do híbrido, aumentando o grau de organização das cadeias poliméricas da pani, corroborando os resultados previamente apresentados de análise térmica e UV-VIS. Ressalta-se que o perfil difratométrico do híbrido exibe as reflexões cristalográficas mais intensas em relação aos precursores, característica que evidencia as vantagens através da melhoria das propriedades químicas e estruturais em relação à seus precursores.^{12,18,23}

Para se estimar a proporção de magnetita incorporada à Pani no material híbrido, foram feitas medidas de EDXRF do híbrido Pani- Fe_3O_4 , que forneceu informações relevantes sobre a quantidade total do elemento ferro em porcentagem, presente na amostra. O

espectro, Figura 4, mostrou a dominância ponderal de ferro, com energias nas transições $K\alpha = 6,40$ keV e $K\beta = 7,06$ keV características. Os pequenos deslocamentos podem estar relacionados à interação com o polímero.^{25,26} O aparecimento de pequenos picos em aproximadamente 2,50 KeV confirma a ocorrência de íons cloretos Cl^- , como contra ânion na estrutura da Pani na forma de sal esmeraldina. Da comparação direta com um padrão de Fe_2O_3 , foi possível estimar a concentração em porcentagem de ferro total presente no híbrido, (não diferencia Fe^{2+} de Fe^{3+} pela técnica), encontrando-se o valor de $34,03 \pm 0,1$ massa % de ferro, presente na amostra. Este resultado foi importante para definir a proporção de magnetita que foi incorporada durante a preparação do híbrido. Segundo alguns autores, que avaliaram a influência do teor de ferro em híbridos com polímeros, concluíram que as propriedades condutoras melhoram com o aumento do teor de magnetita até o limite de 40 % em massa. O resultado depende de fatores como nível de dopagem, extensão da conjugação e das ligações entre as cadeias, orientação molecular e tamanho das partículas. Quantidades maiores ou muito menores podem tornar as interações mais fracas, não

resultando em melhorias nas propriedades condutoras.^{27,28}

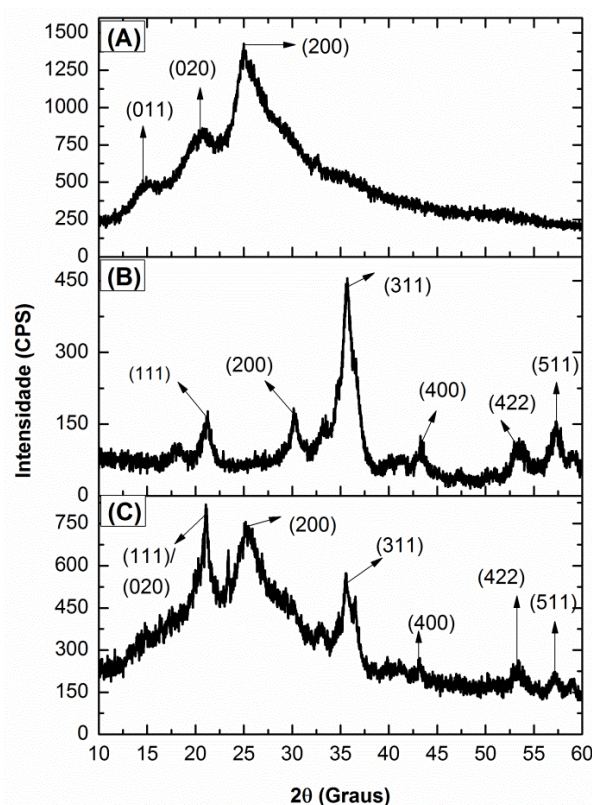


Figura 3. Espectros de DRX (A) Pani pura; (B) Fe₃O₄ e (C) híbrido Pani-Fe₃O₄

A Figura 5 mostra as imagens de MEV obtidas dos materiais precursores e o material híbrido para comparação. A Pani pura apresentou morfologia caracterizada como granular.¹⁹ Para a magnetita, observa-se que as partículas têm tendência a formar

esferas e aglomerados. O híbrido Pani-Fe₃O₄ tem estrutura de aglomerados, a magnetita, fase inorgânica e cristalina, aparece como regiões de maior contraste, ou seja, bem definidas, evidenciando a incorporação da fase inorgânica na matriz polimérica.

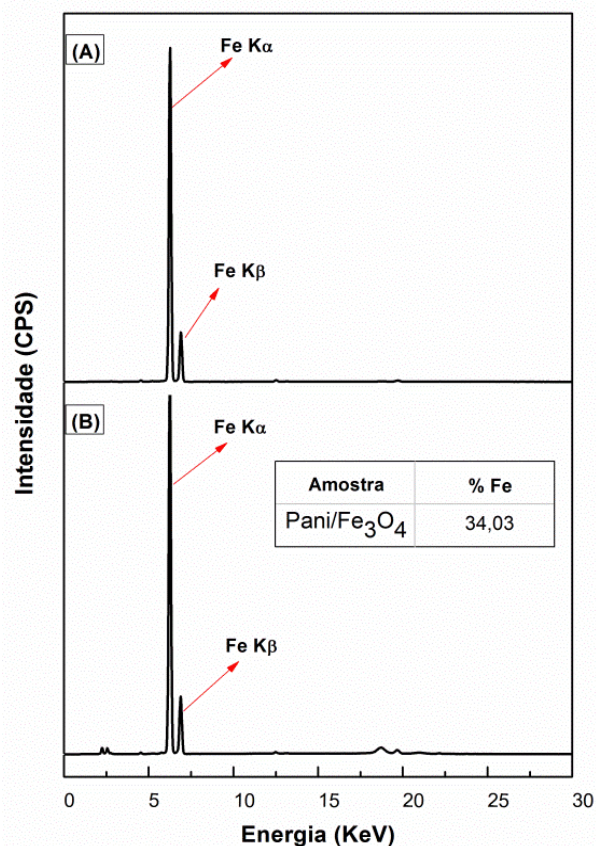


Figura 4. Espectro de EDXRF: (A) padrão ferro; (B) híbrido Pani-Fe₃O₄

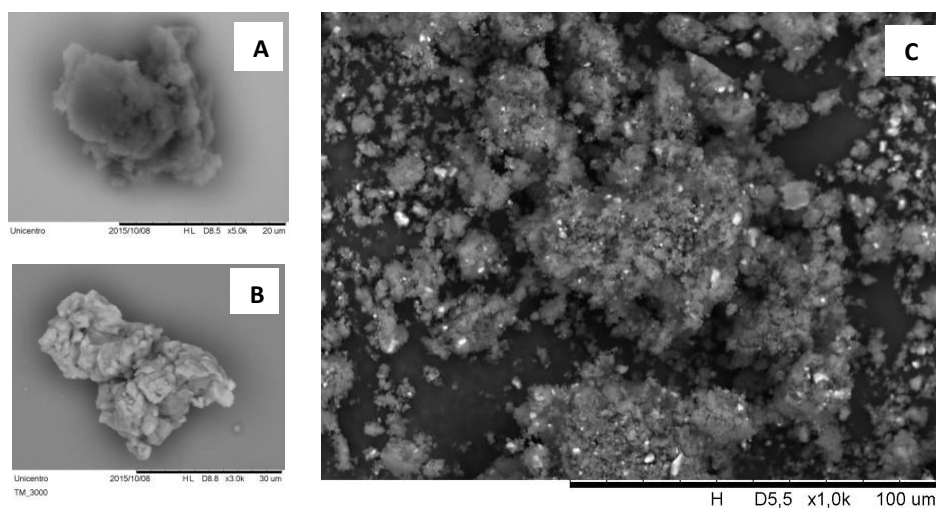


Figura 5. Imagem de MEV (A) Pani pura, (B) Fe₃O₄ e (C) Pani-Fe₃O₄

3.1. Caracterização eletroquímica

A Figura 6 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos do eletrodo de pasta de grafite modificado com os materiais

precursores e híbrido, com velocidade de varredura constante de 50 mV s⁻¹, em uma faixa de potencial de -0,40 V a +1,00 V. Para a Pani pura, observou-se o comportamento característico descrito na literatura,^{8,20,32} com dois pares de picos de redução e oxidação

correspondentes às seguintes transições: primeiro par de picos no sentido anódico com $E_{p_a} = +0,21$ V atribuído a interconversão de leucoesmeraldina para esmeraldina de cor verde, (forma condutora). No sentido catódico $E_{p_c} = +0,02$ V é o pico referente à transição de esmeraldina para leucoesmeraldina, de cor amarela, que na sequência irá se oxidar, dando origem novamente ao sal esmeraldina. O segundo par redox característico da Pani foi observado em $E_{p_a} = +0,78$ V, que é atribuído à regeneração da forma pernigranilina, de cor violeta. Já no sentido catódico com $E_{p_c} = +0,72$ V há a ocorrência do sal esmeraldina, em decorrência da redução da Pani, de sua forma pernigranilina para sal esmeraldina.^{8,20,32}

Além dos dois pares de picos redox comumente encontrados para a Pani pura, destaca-se o aparecimento de outro par de picos intermediários a esses no material

precursor, com $E_{p_a} = +0,54$ V e $E_{p_c} = +0,50$ V, atribuído à degradação eletroquímica da Pani, oriundos de produtos da reação de redução da hidroquinona e benzenoquinona do polímero.^{29,33}

O voltamograma cíclico do híbrido Pani- Fe_3O_4 também é observado na Figura 6. Em geral os materiais híbridos apresentam transições similares às do precursor polimérico, destacando que não houve formação dos picos intermediários de degradação da Pani e houve modificações nas definições e amplitudes dos picos, com aumento da densidade de corrente, como nas transições E-P e P-E. Essas características mostram mais uma vez que houve interação do polímero com Fe_3O_4 na formação do híbrido, melhorando as características eletroquímicas em relação à Pani pura, o que pode aumentar o potencial de aplicação do material.

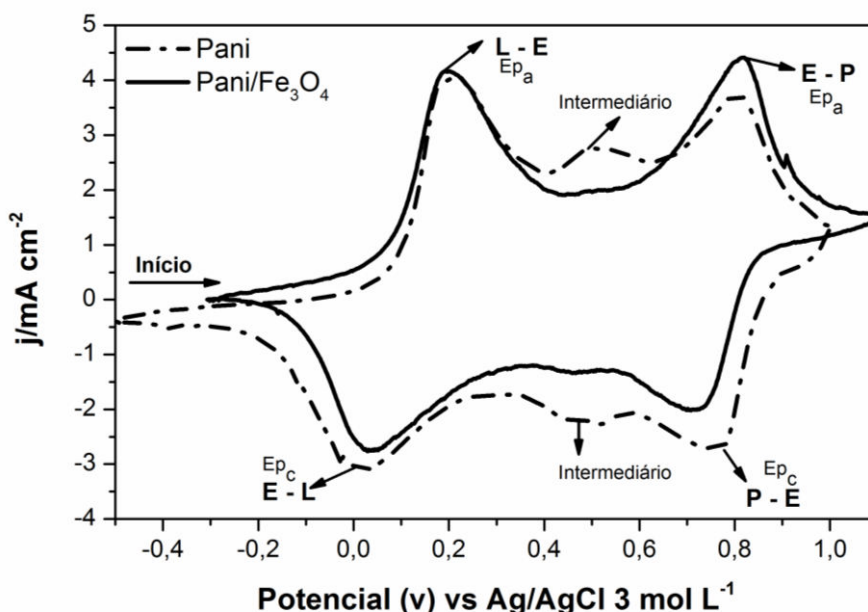


Figura 6. Voltamograma Cíclico para a Pani pura e o híbrido Pani- Fe_3O_4 , em eletrólito de solução H_2SO_4 $0,50$ mol L^{-1} , eletrodo de referência Ag/AgCl. E_{p_a} = potencial pico anódico e E_{p_c} = potencial pico catódico

4. Considerações finais

As técnicas de caracterização (UV-VIS, TG,

DRX, EDXRF, MEV, eletroquímica) comprovaram que houve a formação de um material híbrido entre o polímero Pani e o material inorgânico, observado através das

interações entre as fases, comprovando a eficiência da rota de síntese proposta, sendo reprodutível, simples e de baixo custo.

A análise por espectros de EDXRF indicou uma estimativa da proporção de ferro presente no híbrido, que é importante para definir a proporção de magnetita a ser incorporada no híbrido para evitar perdas de materiais e garantir melhoria nas propriedades. As curvas termogravimétricas mostraram melhor estabilidade do híbrido em relação à Pani pura. Pelos voltamogramas cíclicos foi possível observar que a presença das partículas de magnetita melhora as características eletroquímicas da Pani pura, resultando na diminuição dos picos intermediários de degradação desse precursor, o que torna o material mais estável eletroquimicamente, característica fundamental para que o híbrido Pani-Fe₃O₄ seja viável para aplicações em dispositivos eletroquímicos, como sensores e capacitores. De maneira geral, o material híbrido apresentou melhoria das propriedades elétricas e estabilidade eletroquímica e térmica em relação ao material puro, aumentando e potencializando suas aplicações.

Agradecimentos

Os autores agradecem as agências de fomento: CAPES, CNPq, FINEP e Fundação Araucária.

Referências Bibliográficas

- ¹ Maia, J. D.; De Paoli, M.; Alves, L. O.; Zarbin, G. J. A. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. *Química Nova* **2000**, *23*, 204. [CrossRef]
- ² Faez, R.; Reis, C.; Freitas, S.P.; Kosima, K. O.; Ruggeri, G.; De Paoli, A. M. Polímeros condutores. *Química Nova na Escola* **2000**, *11*. [Link]
- ³ Fleaca, C. T.; Dumitrache, F.; Morjan, I.; Niculescu, A. M.; Sandu, I.; Stamatina, I.; Iordache, A.; Vasile, E.; Prodan, G. Synthesis and characterization of polyaniline-Fe@C magnetic nanocomposite powder. *Applied Surface Science* **2016**, *374*, 213. [CrossRef]
- ⁴ Basavaiah, K.; Kumar, P. Y.; Rao, P. V. A. A facile one-post synthesis of polyaniline/magnetite nanocomposites by micelles-assisted method. *Applied Nanoscience* **2013**, *3*, 409. [CrossRef]
- ⁵ Araujo, A. C. V.; Oliveira, R. J.; Junior, A. S.; Rodrigues, A. R.; Machado, F. L. A. Synthesis, characterization and magnetic properties of polyaniline-magnetite nanocomposites. *Synthetic Metals* **2010**, *160*, 685. [CrossRef]
- ⁶ Balint, R.; Cassidy, J. N.; Cartmell, H. S. Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta Biomaterialia* **2014**, *10*, 2341. [CrossRef]
- ⁷ Sedenkova, I.; Trchova, M.; Dybal, J.; Stejskal, J. Interaction of polyaniline film with dibutyl phosphonate versus phosphite: Enhance thermal stability. *Polymer Degradation and Stability* **2016**, *134*, 357. [CrossRef]
- ⁸ Mancilla, F. R.; Galindo, E. T. J.; Santiago, V. E.; Escobar, H. A. C.; Rios, V. A.; Contreras, Z. A. E. Synthesis and characterization of Polyaniline/Magnetite Nanocomposites. *International Journal of Theoretical and Applied Nanotechnology* **2016**, *4*, 1929. [CrossRef]
- ⁹ Jose, M. N.; Prado, A. S. A. L. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. *Química Nova* **2005**, *28*, 281. [CrossRef]
- ¹⁰ Yang, X.; Qiao, K.; Ye, Y.; Yang, M.; Li, J.; Gao, H.; Zhang, S.; Zhou, W.; Lu, R. Flexible electrochemical capacitors based on polypyrrole/carbon fibers via chemical polymerization of pyrrole vapor. *Analytica Chimica Acta* **2016**, *934*, 114. [CrossRef]
- ¹¹ Thines, R. K.; Abdullah, E. C.; Ruthiraan, M.; Mubarak, M. N.; Tripathi, M. A new route of magnetic biochar based polyaniline composites for supercapacitor electrode materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2016**, *121*, 240. [CrossRef]

- ¹² Bagherzadeh, M.; Haddadi, H.; Iranpour, M. Electrochemical evaluation and surface study of magnetite/PANI nanocomposites for carbon steel protection in 3.5% NaCl. *Progress in Organic Coatings* **2016**, *101*, 149. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Liu, T.; Finn, L.; Yu, M.; Zhai, T.; Lu, X.; Tong, Y. Polyaniline and polypyrrole pseudocapacitor electrodes with excellent cycling stability. *Nano Letters* **2014**, *14*, 2522. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Lu, F. X.; Chen, Y. X.; Zhou, W.; Tong, X.; Li, R. G. α -Fe₂O₃@PANI Core-shell nanowire arrays as negative electrodes for asymmetric supercapacitors. *Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 14843. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Medeiros, E. S.; Oliveira, E. J.; Filho, C. N.; Paterno, G. L.; Mattoso, C. H. L. Uso de Polímeros Condutores em sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. **2012**, *7.2*, 62. [[Link](#)]
- ¹⁶ Medeiros, E. S.; Oliveira, E. J.; Filho, C. N.; Paterno, G. L.; Mattoso, C. H. L. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 2: Aplicações em Sensores. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. **2012**, *7.3*, 144. [[Link](#)]
- ¹⁷ Castro, G. E.; Zarbin, G. J. A.; Oliveira, P. H.; Galembeck, A. Novel flexible, freestanding and transparent organic/inorganic hybrid materials formed between polyaniline and polyphosphate gel. *Synthetic Metals* **2004**, *146*, 57. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Gu, H.; Huang, Y.; Zhang, X.; Wang, Q.; Zhu, J.; Shao, L.; Haldolaarachchige, N.; Young, P. D.; Wei, S.; Guo, Z. Magneto-resistive polyaniline-magnetite nanocomposites with negative dielectrical properties. *Polymer* **2012**, *53*, 801. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Xu, F.; Ma, L.; Huo, Q.; Gan, M.; Tang, J.; Microwave absorbing properties and structural design of microwave absorbers based on polyaniline and polyaniline/magnetite nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2015**, *374*, 311. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Tabares, B. E. J.; Isaza, F. J.; Torresi, S. I. C. Stabilization of polyaniline by the incorporation of magnetite nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* **2012**, *132*, 529. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Costa, C. R.; Júnior, S. G. F. Preparo de nanohíbrido de maghemita e polianilina assistido por ultrassom. *Polímeros* **2014**, *24*, 104. [[CrossRef](#)]
- ²² Cornell, M. R.; Schwertmann, U.; *The Iron Oxides, Structure, properties, Reactions, Occurrences and Uses*. 2th ed., Wiley: New York, **2003**.
- ²³ Guo, J.; Gu, H.; Wei, H.; Zhang, Q.; Li, Y.; Yonug, D. P. Magnetite-Polypyrrole metacomposites: Dielectric Properties and magneto-resistance behavior. *The Journal of Physical Chemistry* **2013**, *117*, 10191. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Umare, S. S.; Shambharkar, H. B.; Ningthoujam, S. R. Synthesis and characterization of polyaniline-Fe₃O₄ nanocomposite: Electrical conductivity, magnetic, electrochemical studies. *Synthetic Metals* **2010**, *160*, 1815. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Anna, B. Z.; Patrycja, B.; Petr, J.; Petrovsky, E.; Pavel, B. Magnetoconductive maghemite core/polyaniline shell nanoparticles: Physico-chemical and biological assessment. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. **2016**, *141*, 382. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁶ Zayed, A. M.; Ahmed, A. M.; Imam, G. N.; Sherbiny, H. D. Preparation and structure characterization of hematite/magnetite Ferro-fluid nanocomposites for hyperthermia purposes. *Journal of Molecular Liquids* **2016**, *222*, 895. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Chen, A.; Wang, H.; Zhao, B.; Li, X. The preparation of polypyrrole- Fe₃O₄ nanocomposites by the use of common ion effect. *Synthetic Metals* **2003**, *139*, 411. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Qui, G.; Wang, Q.; Nie, M. Polypyrrole-Fe₃O₄ magnetic nanocomposite prepared by ultrasonic irradiation. *Macromolecular Materials and Engineering* **2005**, *291*, 68. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Deng, J.; He, L. C.; Peng, Y.; Wang, J.; Long, X.; Li, P.; Chan, S. C. A. Magnetic and conductive Fe₃O₄ – polyaniline nanoparticles with core-shell structure. *Synthetic Metals* **2003**, *139*, 295. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Nossol, E.; Zarbin, G. J. A. Carbon paste electrodes made from novel carbonaceous materials: preparation and electrochemical

characterization. *Electrochimica Acta* **2011**, *54*, 582. [[CrossRef](#)]

³¹ Birsan, C.; Predoi, D.; Andronescu, E. IR and thermal studies of iron oxide nanoparticles in a bioceramic matrix. *Journal of optoelectronics and Advanced Materials* **2007**, *9*, 1821. [[Link](#)]

³² Mazeikiene, R.; Malinauskas, A. Electrochemical stability of polyaniline.

European Polymer Journal **2002**, *38*, 1947. [[CrossRef](#)]

³³ Hernández, C.; Olmedo, J.; Farias, B.; Pérez, F.; Vega, A.; Zaragoza, A. F. R. Desarrollo de la Síntesis Y caracterización de nanocompuestos de magnetita/polianilina tipo núcleo-coraza. Resumen do 5o *Congresso Internacional de Investigación Científica Multidisciplinaria*, Chihuahua, México, 2013. [[Link](#)]