

Hematina como catalizador biomimético en la síntesis de polianilina conductora

Iván Eleazar Moreno Cortez, Virgilio A. González González

FIME-UANL

morivano@gmail.com

Jorge Romero García, Rodolfo Cruz Silva

Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila

jromero@ciqa.mx

RESUMEN

El propósito de este trabajo fue la polimerización de la anilina utilizando la hematina como catalizador biomimético en un medio de reacción ácido utilizando como disolvente el ácido acético, lo cual permitió realizar la síntesis de polianilina sin la necesidad de usar “plantillas” las cuales afectan las propiedades electroquímicas del producto final. El polímero sintetizado mediante esta técnica mostró buenas características estructurales tal y como lo demostraron los espectros de FTIR y UV-Vis.

Además de contar con una buena cristalinidad y estabilidad térmica, como se pudo constatar en las pruebas de DRX y TGA respectivamente. La conductividad eléctrica, la electroactividad y la reversibilidad oxidativa de la polianilina sintetizada fueron bastante aceptables considerando las condiciones de síntesis. Finalmente el proceso de optimización de la reacción llevó a rendimientos de hasta 70%.

PALABRAS CLAVE

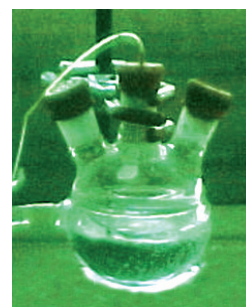
Polianilina, hematina, catalizador biomimético.

ABSTRACT

The purpose of this work was to polymerize aniline using hematin as biomimetic catalyst in acid medium using acetic acid as solvent, this allowed to make the polyaniline synthesis without “templates” that difficult to obtain good electrochemical properties in the final product. The FTIR and UV-Vis spectrums and TGA analysis showed that the synthesized polymer using this technique shows good structural characteristics, high yield (70%) and good thermal behavior. Furthermore, synthesized polyaniline shows good crystalline degree in the DRX spectrum. This polymer also shows good redox reversibility and electrical conductivity in consideration of the synthesis conditions.

KEYWORDS

Polyaniline, hematin, biomimetic, catalyst.



INTRODUCCIÓN

Dentro del estudio de la polianilina como polímero conductor, el método utilizado en su síntesis ha jugado uno de los aspectos básicos, con miras a lograr su procesabilidad¹ o bien para mejorar sus propiedades. Para alcanzar estos objetivos se han implementado diversas técnicas tales como polimerización en emulsión¹ o simplemente variando la naturaleza y estructura del dopante utilizado.

Sin embargo la mayoría de estas innovaciones se han suscrito dentro del contexto de la síntesis química. Este método ha sido adoptado como el método tradicional para la síntesis de este polímero conductor.² La oxidación química de la anilina se realiza por lo general a pHs bajos, estas condiciones de síntesis favorecen el acoplamiento cabeza-cola de la anilina y la obtención de un polímero sin ramificaciones o defectos estructurales, que como es bien conocido repercuten en la buena conductividad eléctrica de este material². Paradójicamente estas condiciones de síntesis tan drásticas han limitado su uso a gran escala en la industria química. Esta situación ha estimulado a varios grupos de investigación alrededor del mundo a buscar alternativas no contaminantes y viables desde el punto de vista comercial para la síntesis de polianilina conductora.

Una de las alternativas más prometedoras que se han presentado en los últimos años es la síntesis enzimática, mediante este método, la síntesis de polianilina (PANi), se puede realizar en condiciones ambientalmente benignas,³ se utiliza un catalizador de origen natural, no hay formación de subproductos y además en el proceso de reacción no se presenta período de inducción, ni tampoco es autocatalítico.

Las enzimas son macromoléculas de origen biológico, cuya estabilidad depende grandemente del pH_0 del medio de reacción.³ Comúnmente se han utilizado enzimas peroxidasas en la síntesis de la PANi y dentro de estas la más utilizada es la de rábano picante (HRP), la cual ha demostrado ser un catalizador apropiado para la síntesis de PANi.⁴ Aunque en los últimos años la peroxidasa de soya (SBP) ha mostrado contar con un excelente desempeño en condiciones críticas de temperatura y pH_0 .¹⁰

Este tipo de síntesis por lo general se han realizado a pH altos pero obteniéndose materiales entrecruzados. Debido a esto último, la PANi producida por vía enzimática no presentaba características de conductividad eléctrica, electroquímicas y de procesabilidad comparables con la PANi sintetizada por el método químico.⁵ No obstante se han realizado esfuerzos importantes para la obtención de polianilina vía enzimática eliminando estos inconvenientes a través de la utilización de polielectrolitos,⁶ matrices, micellas,⁷ polimerización en la interfase aire-agua y modificando del monómero de la anilina en soluciones acuosas. Aunque todas estas técnicas mejoran la solubilidad del monómero produciendo polímeros de mayor peso molecular; únicamente las micellas así como los polielectrolitos producen polímeros con un alto nivel de linealidad.

Estos actúan como “plantillas” (figura 1) que proporcionan un ambiente ácido a una escala local, el cual favorece el acoplamiento cabeza-cola requerido para la linealidad de la molécula aún y cuando el pH en la mezcla se mantenga a valores más altos. No obstante estas técnicas presentan el inconveniente de un alto grado de acomplejamiento entre la PANi y el electrolito haciendo difícil su producción a gran escala e influyendo en las propiedades tanto ópticas como de conductividad eléctrica del producto final.^{6,7}

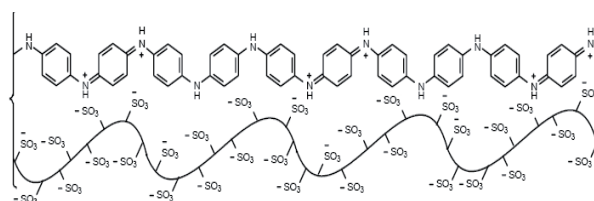


Fig. 1. Manera en la que actúan las plantillas para inducir la linealidad en los polímeros sintetizados.

Una alternativa interesante a la síntesis enzimática es la síntesis biomimética⁸ la cual en principio utiliza especies químicas más simples que imitan la función de las peroxidasas, sin el inconveniente de la complicada y delicada estructura tridimensional de éstas, la cual se ve grandemente afectada con los cambios en pH dificultando la obtención de la sal de emeraldina (la única forma conductora de la PANi) que se sintetiza únicamente a pHs abajo de 3.

En este trabajo se plantea la utilización de la hematina (figura 2) como catalizador biomimético a pH_0 ácido cercano a un valor de 1. En la literatura únicamente se han reportado trabajos de síntesis enzimática de PANi, (sin utilizar plantillas), a pHs neutros ligeramente alcalinos.⁸ Esto último impide la obtención de una polianilina sin defectos estructurales y con el grado de oxidación (50%) óptimo, ambas condiciones indispensables para la ocurrencia del fenómeno de conducción en la PANi. En este trabajo se utilizó la hematina como catalizador de la polimerización de la anilina en un sistema en solución utilizando ácido acético como disolvente.

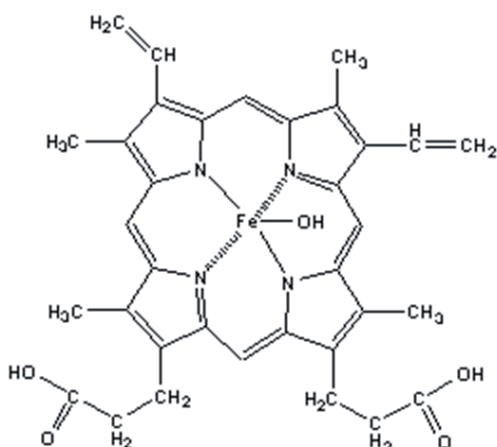


Fig. 2. Estructura de la hematina.

En trabajos previos de síntesis biomimética de PANI, la hematina fue modificada con polietilenglicol y además se utilizó poliestirensulfónico como plantilla de modo que se permitiera un acoplamiento cabeza-cola de la anilina para dar lugar a una estructura lineal de la forma conductora de la polianilina. Este método tiene como inconvenientes tales como la dificultad para la modificación de la hematina, el alto grado de acomplejamiento de la PANI con la plantilla y la imposibilidad para recuperar la hematina del medio de reacción.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Síntesis de polianilina

Vía biomimética: La polimerización de la polianilina se llevó a cabo utilizando la hematina como catalizador biomimético en un sistema en solución, aprovechando la solubilidad de ésta en

ácido acético. En cada polimerización se utilizó ácido p-toluensulfónico (TSA) como dopante en una relación molar de 1:1, así como también se utilizó peróxido de hidrógeno como oxidante en una relación molar de 1:1. Las polimerizaciones se llevaron a cabo en una matraz de tres bocas de 250 ml, en el matraz primero se agregaron 50 ml de las diferentes soluciones diluidas de ácido acético a diferentes concentraciones (50%,75%), agregándose después el TSA como dopante, después se procedió a la medición inicial del pH del medio de reacción (pH_0). Posteriormente se adicionó la anilina (0.5g) disuelta en los 50 ml de solución e inmediatamente después se adicionó la hematina en diferentes cantidades (5, 7.5, 10, 15 mg). En las primeras 6 corridas se dio énfasis al efecto del medio de reacción, cantidad de catalizador añadido y el tiempo de reacción en la producción obtenida en cada corrida. Todas las reacciones se llevaron a cabo en una atmósfera inerte y a una temperatura de reacción controlada de 1°C. Después de transcurrido el tiempo de incubamiento (0 y 24 Hrs.) en reposo a una temperatura de 0 °C y atmósfera inerte, la reacción se filtró y el precipitado se lavó con metanol y posteriormente se desdopó a través de un lavado con una solución de NH_4OH . Finalmente el polímero se filtró de nuevo y se secó por liofilización, la polianilina así sintetizada la identificaremos como BPANi.

Vía enzimática: La PANi se sintetizó enzimáticamente siguiendo el siguiente procedimiento: La polimerización de anilina fue efectuada en medio acuoso. Un procedimiento típico es el siguiente: La anilina se añade al medio de reacción (60 mL de agua desionizada). El pH_0 fue ajustado a un valor de 3 mediante la adición de una solución de TSA.



La solución se pone en un reactor de 250 mL con chaqueta de enfriamiento y es desgasificado mediante vacío. Posteriormente el reactor es conectado a un baño de temperatura constante (Polystat 12101-50) de agua-metanol para mantenerlo a 1°C y mantenido en una atmósfera inerte. La enzima peroxidasa de soya (30 mg de SBP), se añadió a la solución y se disolvió bajo agitación magnética. Inmediatamente después se añadió una solución de peróxido de hidrógeno al 30 % en peso utilizando una bomba peristáltica al 9% de su capacidad y por espacio de 62 minutos hasta alcanzar una relación molar de 1:1 con la anilina. Después de 3 horas de iniciada la reacción la mezcla de reacción se filtró y el precipitado se lavó con metanol y finalmente con una solución de NH₄OH acuoso (0.2N) con el fin de desdoparla. El polímero se filtró y se secó por liofilización. Este polímero fue usado como material de referencia y será citado como EPANi.

Vía química: Esta PANi se sintetizó siguiendo el procedimiento reportado por Wei y col.⁹ Y usada como material de referencia,¹⁰ la polianilina así obtenida se identificará como CPANi.

Caracterización: La estructura de los polímeros obtenidos fue comprobada mediante espectros UV-Vis e infrarrojo. Los espectros de infrarrojo con transformada de fourier (FTIR) fueron medidos en la modalidad de transmitancia utilizando pastillas de KBr en un equipo Nicolet Magna 550 FTIR. Los espectros de UV-Vis de las soluciones de polímero se obtuvieron con un equipo Shimadzu 2401 utilizando N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente. El análisis termogravimétrico de las diferentes polianilinas sintetizadas se llevó a cabo en un equipo Shimadzu TGA-50. Los difractogramas de rayos X a ángulo alto fueron obtenidos en un equipo Siemens D-5000 con una fuente de radiación de CuK α (25 mA de intensidad, 35 kV de voltaje de aceleración), operando en modo 2 θ con una velocidad de 0.3°/min. Las mediciones de conductividad fueron realizadas mediante la técnica de dos puntos utilizando un multímetro electrómetro Keithley 6517 A. Para las pruebas de voltametría cíclica las muestras fueron depositadas sobre electrodos de grafito, utilizando una solución de HCl 1 N como electrolito. En todos los casos se utilizó un electrodo de Calomel saturado (ECS), como electrodo de referencia.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Debido a que en la literatura se ha recalcado la influencia del medio de reacción tanto en la producción como en las características fisicoquímicas del producto final, en este trabajo se decidió estudiar primero el comportamiento de la hematina en diferentes medios de reacción. Se utilizaron diferentes porcentajes de ácido acético en el medio de reacción durante el proceso de síntesis (tabla I) para determinar el efecto que este ácido tiene sobre el rendimiento de la reacción. Simultáneamente se evaluó el contenido de hematina sobre este mismo parámetro.

En las corridas 1 y 2 se puede notar la influencia negativa que tiene el mayor porcentaje de ácido acético en el rendimiento de la reacción. Estos resultados están acorde a lo reportado por Adams¹¹, en donde se hace mención a la importancia de una alta constante dieléctrica en el medio de reacción, como medio para evitar defectos estructurales y ramificaciones en el producto final. Es por eso que el uso de disolventes orgánicos (en nuestro caso el ácido acético) afecta de forma importante el rendimiento de la reacción y la estructura del producto final, al disminuir la constante dieléctrica de la reacción. En cambio de los resultados obtenidos en la corrida 6 podemos apreciar que el tiempo de reacción no afecta al rendimiento tanto como el contenido de ácido acético. Por otra parte si analizamos la cantidad de catalizador añadido (corridas 3, 4 y 5)

Tabla I. Producciones de la polianilina (BPANi) sintetizada bajo diferentes condiciones de síntesis.

Corrida	AcOH (% v/v)	pH ₀	Cantidad de Cat. (mg)	Rendimiento (%)
1 ^a	75	0.15	5	15.5
2 ^a	50	1.02	5	45
3 ^a	50	1.02	7.5	38.8
4 ^a	50	1.02	10	46
5 ^a	50	1.02	15	70
6 ^b	50	1.02	5	25

a) Tiempo de reacción 2 hrs y 24 h de incubamiento.
b) Tiempo de reacción 12 hrs y 0 h de incubamiento.

podemos observar un incremento en el rendimiento de la reacción conforme se incrementa la cantidad de catalizador utilizado en la reacción.

En la figura 3 se muestran los espectros de UV-visible de los materiales sintetizados biomiméticamente en medios de reacción con diferentes porcentajes de ácido acético, en la misma gráfica se presentan los espectros de la polianilina sintetizada por medio de oxidación química de la anilina (CPANi) y oxidación enzimática (EPANi) utilizando peroxidasa de soya (SBP). Como se mencionó anteriormente la CPANi presenta las bandas de absorción características de la emeraldina base que es la única forma conductora de la polianilina, en este estudio se tomó como referencia para comparar los espectros de la polianilina obtenida bajo diferentes condiciones de reacción.

En todos los espectros se puede apreciar la aparición de las dos bandas de absorción típicas de la emeraldina base. La banda en la región de 320-330 corresponde a la transición $\pi - \pi^*$ de los anillos quinoides y la banda en el intervalo de 610-638 que corresponden a la transición excitónica de los anillos quinoides.¹² La relación entre la absorbancia de estos dos picos se ha utilizado en diferentes trabajos sobre polianilina para deducir el grado de oxidación del polímero, siendo de 1.1-1.4 el característico de la emeraldina base.¹³ En la tabla II se presentan los valores de absorción máxima de las bandas características para la emeraldina base (obtenidos de los espectros de mostrados en la figura 3), así como la relación de absorbancia entre estos. Como se puede

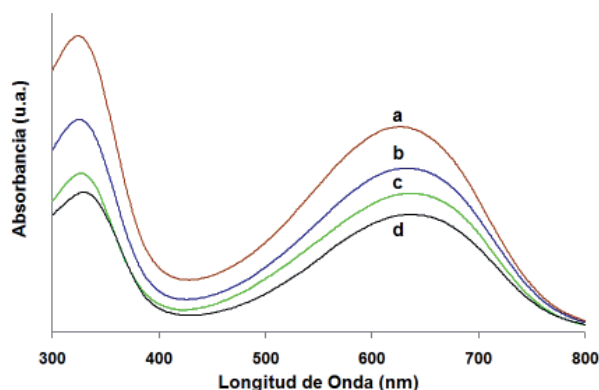


Fig. 3. Espectros de UV-Vis de la PANi sintetizada bajo diferentes medios de reacción: a) BPANi a $pH_0 = 1$, en medio de AcOH 50% v/v, b) BPANi a $pH_0 = 0.15$ en medio de AcOH 75% v/v, c) EPANi, d) CPANi.

Tabla II. Relación de absorbancias entre las dos bandas principales de las polianilinas sintetizadas bajo diferentes rutas y condiciones de síntesis.

Muestra	Bandas		BI/BII
	I	II	
CPANi	330.5	637.5	1.2
EPANi	326.5	637	1.15
BPANi-75% AcOH	323	617	1.4
BPANi-50% AcOH	324.5	633	1.33

observar todas caen dentro del intervalo esperado, incluso no se observa gran diferencia entre la BPANi sintetizada con el menor porcentaje de ácido acético y la CPANi lo cual es indicativo de un grado de oxidación aceptable para la primera.

La figura 4 muestra los espectros de infrarrojo correspondientes a las muestras de la tabla I.

Las cuatro muestras presentan espectros muy similares y que en general corresponden a los esperados para una estructura del tipo emeraldina base, por ejemplo, para la BPANi en un medio de reacción de 50%AcOH se aprecian señales a 1588 cm^{-1} y 1501 cm^{-1} correspondientes al estiramiento del anillo en las diiminas quinoides y las diaminas bencenoides respectivamente.¹²

Así como los picos a 1372 cm^{-1} y 1301 cm^{-1} que corresponden al estiramiento de los enlaces C-N entre las unidades quinoides y bencenoides. También se observan picos en 1142 cm^{-1} y 830 cm^{-1}

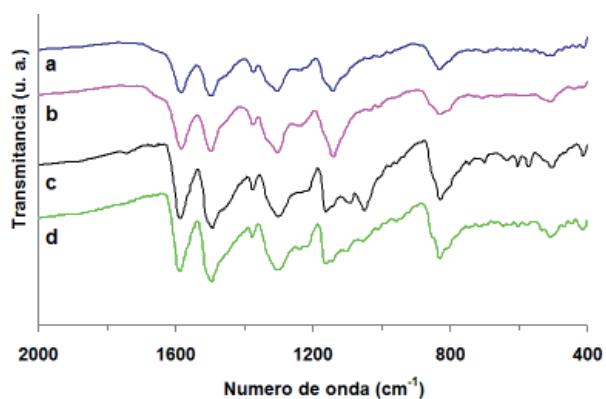


Fig. 4. Espectros de FTIR de PANi bajo diferentes rutas y medios de reacción: a) BPANi a $pH_0 = 1$ en medio de AcOH 50% (v/v), b) BPANi a $pH_0 = 0.15$ en medio de AcOH 75% (v/v), c) EPANi, d) CPANi.

correspondientes a las flexiones dentro y fuera del plano respectivamente de los enlaces C-H que a su vez corresponden a los anillos aromáticos sustituidos en la forma 1-4.¹⁴

Esto último resulta importante resaltar debido a que indican la estructura de un polímero lineal y sin defectos estructurales, por lo tanto susceptible de contar con buena conductividad eléctrica.

En esta muestra también se detectaron picos en las regiones de 1010, 1030 y 696 que en otros estudios se han asociado al estiramiento del enlace S=O originado por los residuos del ácido p-toluensulfónico (TSA), en las muestras de PANi las cuales no fue posible eliminar de estos materiales durante el proceso de desdopaje.¹⁵

El análisis termogravimétrico de las muestras sintetizadas biomiméticamente (figura 5) indican que la polianilina sintetizada por este método muestra una buena estabilidad térmica y en el caso de la muestra donde la reacción se realizó con 50% de ácido acético su estabilidad térmica fue la más parecida a la de aquella obtenida por síntesis química (CPANi).

Esta baja en la estabilidad térmica del polímero se ha atribuido¹⁰ a defectos estructurales en la estructura molecular de polímeros sintetizados bajo condiciones de síntesis parecidas a las utilizadas en este trabajo, esto no fue posible detectar con nuestras pruebas de caracterización estructural.

En la figura 6 se muestran los espectros de difracción de rayos X de las distintas muestras de

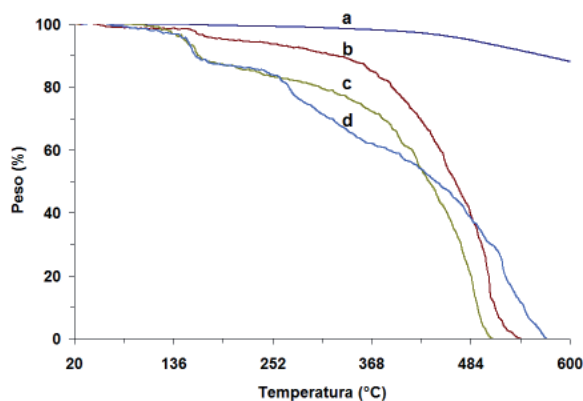


Fig. 5. Termogramas de PANi sintetizada por diferentes vías y condiciones de reacción. a) CPANi, b) BPANi a pHo = 1 en AcOH al 50% (v/v), c) BPANi a pHo = 0.15 en AcOH al 75% (v/v), d) EPANi.

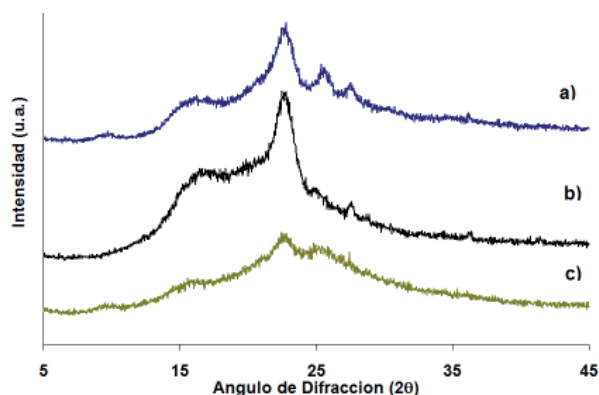


Fig. 6. Espectro de difracción de rayos X a ángulos altos de las muestras sintetizadas por vías: a) CPANi, b) EPANi y c) BPANi.

trabajo. Como se puede observar la que presenta el mayor grado de cristalinidad es la CPANi con picos de difracción en 9.29°, 15.9°, 22°, 25.5° y 27° característicos de la sal de emeraldina.¹⁶

La polianilina sintetizada por el método biomimético presenta un grado de cristalinidad bastante aceptable, pero sin llegar al grado de cristalinidad alcanzado por la CPANi o la EPANi.

En la tabla III se muestran los resultados de conductividad eléctrica de las diferentes muestras sintetizadas por oxidación química, enzimática y la biomimética con el mejor rendimiento. Como se

Tabla III. Conductividades de las muestras sintetizadas con los distintos métodos estudiados en este trabajo.

Mecanismo de Ox.	Cat.	pH ₀	Rend. (%)	Cond. (S/m)
CPANi	--	1	75	0.4
EPANi	SBP	3	73	1.78
BPANi	Hematina	1	70	1.32

puede observar las tres muestras entran en el rango de los materiales conductores (S/m > 10⁻²).

Como se puede observar la muestra sintetizada biomiméticamente muestra una buena conductividad, aunque menor que el material polimerizado enzimáticamente. Como se pudo apreciar en la caracterización por DRX y TGA, el polímero sintetizado biomiméticamente cuenta con baja cristalinidad en comparación con la CPANi y defectos

estructurales que afectan su estabilidad térmica. Lo anterior es típico de las polianilinas sintetizadas en medios parcialmente orgánicos,^{13,17} como es nuestro caso. Lo anterior lleva como consecuencia a una disminución en las interacciones moleculares, afectando considerablemente la conductividad del polímero sintetizado. Sin embargo el bajo pH_0 de la reacción sin duda ayudó a mejorar la conductividad eléctrica en comparación con las polianilinas reportadas con anterioridad, las cuales se sintetizaron bajo condiciones de síntesis parecidas.¹⁷

La electroactividad y la reversibilidad oxidativa de las polianilina sintetizada biomiméticamente fue estudiada mediante la caracterización por voltametría cíclica que se muestra en la figura 7. En estas se pueden apreciar dos picos anódicos en la región de los +300 mV y +690 mV para la polianilina sintetizada con el método biomimético, correspondientes a las

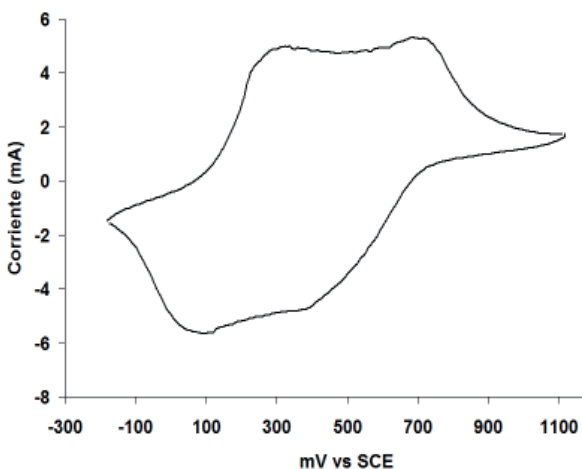


Fig. 7. Curva voltamétrica de la polianilina sintetizada biomiméticamente (BPANi).

conversiones de leucoemeraldina base a emeraldina y de la oxidación de emeraldina a pernigranilina respectivamente.¹⁸

Posteriormente en el proceso de optimización de la reacción se observó que el mayor rendimiento se obtuvo con la relación 1:1 dopante/anilina, así como una relación 1:1 peróxido/anilina pero aumentando la cantidad de catalizador (15 mg de hematina), obteniéndose un rendimiento del 70% bajo estas condiciones de síntesis.

CONCLUSIONES

En este trabajo se logró polimerizar la anilina siguiendo un método biomimético utilizando un catalizador de bajo costo como lo es la hematina en condiciones ácidas con pHs de 1 en la mayoría de las reacciones, condiciones que no se habían reportado antes en la utilización de hematina en la síntesis de polianilina.

Debido a lo anterior se obtuvo la síntesis de un polímero con buenas características estructurales, como lo demuestran los espectros de UV-Vis y FTIR y con un grado de oxidación aceptable. Aunque como se comprobó en la caracterización por difracción de rayos X y en las pruebas de TGA existen defectos estructurales que no fue posible detectar con las pruebas mencionadas anteriormente, los cuales obstaculizan los saltos intercadena de los portadores de carga así como tampoco permitieron una adecuada cristalización del polímero, afectando de esta manera las propiedades fisicoquímicas del polímero final así como de conductividad eléctrica. Sin embargo, el que se haya podido realizar la síntesis de una polianilina conductora bajo esas condiciones de reacción y sin el uso de “plantillas”, es sin duda un gran adelanto en la búsqueda de métodos cada vez más efectivos y accesibles para la síntesis de este polímero conductor, considerado el más versátil en cuanto a su síntesis y aplicaciones tecnológicas.

Además variando las condiciones de síntesis en el proceso de optimización de la reacción se obtuvieron rendimientos tan altos como 70%. Como resultado de lo anterior se comprueba la utilidad de la hematina en la síntesis de una polianilina con relativamente buenas propiedades fisicoquímicas y de conducción, lo que la presenta como una alternativa económicamente viable en la polimerización de anilina tanto en la industria química como en la investigación científica.

REFERENCIAS

1. a) Cao, Y., Smith, P. and Heeger, A.J. U.S. Patent 5,232,631, 1993; b) Osterholm, J.-E., Cao, Y., Klavetter, F. and Smith P, P. Emulsion polymerization of aniline. *Polymer*.1994, 35:2902.

2. Cao, Y.; Andreatta, A.; Heeger, A.J.; Smith, P.; Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline. *Polymer*, 1989, 30, 2305.
3. a) Chattopadhyay, K.; Mazumdar, S.; Structural and conformational stability of horseradish peroxidase: Effect of temperature and pH. *Biochemistry* 2000, 39, 263. b) Amisha-Kamal, K.; Behere D.V.; Thermal and conformational stability of seed coat soybean peroxidase. *Biochem.* 2002, 41, 9034. c) Gross, R.A.; Kumar, A.; Kalra, B.; Polymer synthesis by in vitro enzyme catalysis. *Chem. Rev.* 2001, 101, 2097; d) Kobayashi, S.; Uyama, H.; Kimura, S.; Enzymatic polymerization. *Chem. Rev.* 2001, 101, 3793.
4. Dordick, J. S.; Enzymatic catalysis in monophasic organic solvents. *Enzyme Microb. Technol.* 1989, 11, (4)194.
5. Wei Liu, Jayant Kumar, Sukant Tripathy, Kris J. Senecal, and Lynne Samuelson; Enzymatically synthesized conducting polyaniline. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 71-78.
6. a) Samuelson, L.A.; Anagnostopoulos, A.; Alva, K.S.; Kumar, J.; Tripathy, S.K.; Biologically derived conducting and water soluble polyaniline. *Macromolecules* 1998, 31, 4376. b) Liu, W.; Anagnostopoulos, A.; Bruno, F.F.; Senecal, K.; Kumar, J.; Tripathy, S.K.; Samuelson, L.A.; Biologically derived water soluble conducting polyaniline. *Synth. Met.* 1999, 101, 738.
7. Liu, W.; Wang, J. D.; Ma, L.; Liu, X. H.; Sun, X. D.; Cheng, Y.H.; Li, T. J.; Enzymatic polymerization of p-phenylphenol in aqueous micelles. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 1995, 750, 138.
8. Joseph A. Akkara, Jianzhao Wang, De-Ping Yang, and Kenneth E. Gonsalves; Hematin-catalyzed polymerization of phenol compounds. *Macromolecules* 2000, 33, 2377-2382.
9. Wei, Y.; Hsueh, K.F.; Thermal analysis of chemically synthesized polyaniline and effects of thermal aging on conductivity. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* 1989, 27, 4351.
10. R. Cruz-Silva, J. Romero-García, J.L. Angulo-Sancheza, E. Flores-Loyola, M.H. Farías, F.F. Castillon, J.A. Díaz; Template-free enzymatic synthesis of electrically conducting polyaniline using soybean peroxidase. *Polymer* 45 (2004) 4711-4717.
11. Adams, P.N.; Laughlin, P.J.; Monkman, A.P.; Kenwright, A.M.; Low temperature synthesis of high molecular weight polyaniline, *Polymer* 1996, 37, 3411.
12. Wei Y, Hsueh KF, Jang GW.; A study of leucoemeraldine and effect of redox reactions on molecular weight of chemically prepared polyaniline. *Macromolecules* 1994;27(2):518-525.
13. R. Cruz-Silva, J. Romero-García, J.L. Angulo-Sancheza, E. Flores-Loyola, M.H. Farías, F. F. Castillon, J.A. Díaz; Comparative study of polyaniline cast films prepared from enzymatically and chemically synthesized polyaniline. *Polymer* 2004 45 (14) 4711.
14. Ping Z, Nauer GE, Neugebauer H, Theiner J, Neckel A.; Protonation and electrochemical redox doping processes of polyaniline in aqueous solutions: Investigations using in situ FTIR-ATR spectroscopy and a new doping system. *J Chem Soc Faraday Trans* 1997;93(1):121-129.
15. Lu X, Ng HY, Xu J, He C.; Electrical conductivity of polianiline-dodecylbenzen sulphonic acid complex: thermal degradation and its mechanism. *Synth Met* 2002;128(2): 167-178.
16. Pouget J.P., Jozefowicz M.E., Epstein A.J., Tang X., MacDiarmid A.G.; X-ray structure of polyaniline. *Macromolecules* 1991, 24, 779-789.
17. Milind V. Kulkarni, Annamraju Kasi Viswanath, R. Marimuthu, Tanay Seth; Synthesis and characterization of polyaniline doped with organic acids. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 2004, 42, 2043.
18. Pruneanu, S.; Veress, E.; Marian, I.; Oniciu, L.; Characterization of polyaniline by cyclic voltammetry and UV-Vis absorption spectroscopy. *J. Mat. Sci.* 1999, 34, 27.