



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS

UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM CIÊNCIAS  
MOLECULARES

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS  
DE MAGNETITA/POLIANILINA POR POLIMERIZAÇÃO *IN SITU***

Taciano Peres Ferreira

Orientador: Prof. Dr. Olacir Alves Araújo

ANÁPOLIS – GOIÁS

2011



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS

UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM CIÊNCIAS  
MOLECULARES

Taciano Peres Ferreira

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS  
DE MAGNETITA/POLIANILINA POR POLIMERIZAÇÃO *IN SITU***

Dissertação apresentada ao corpo docente do Programa de Mestrado em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Orientador: Prof. Dr. Olacir Alves Araújo

ANÁPOLIS – GOIÁS

2011

Ferreira, Taciano Peres.

*Preparação e Caracterização de Materiais Híbridos de Magnetita/Polianilina por Polimerização in Situ.* / Taciano Peres Ferreira – Anápolis: Universidade Estadual de Goiás, Curso de Mestrado em Ciências Moleculares, 2010.

138; flhs, tbls. Dissertação / Universidade Estadual de Goiás, Mestrado em Ciências Moleculares.

1. Polímeros condutores. 2. Polianilina. 3. Magnetita. 4. MARE. I FERREIRA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS  
HÍBRIDOS DE MAGNETITA/POLIANILINA POR  
POLIMERIZAÇÃO IN SITU**

Dissertação apresentada ao corpo docente do Programa de Mestrado em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Data: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. Olacir Alves Araújo  
Orientador

---

Prof. Dr. Denílson Rabelo  
Membro da banca

---

Profa. Dra. Samantha Salomão Caramori  
Membro da banca

FEVEREIRO – 2011

ANÁPOLIS – GOIÁS

## **DEDICATÓRIA**

**Aos meus pais, irmãs e  
sobrinho, pessoas que tanto  
amo...**

## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor Dr. Olacir, meu orientador, pela paciência, compreensão e auxílio na realização deste trabalho, possibilitando o aperfeiçoamento dos meus conhecimentos.

À Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange e Universidade Estadual de Goiás pela disposição dos laboratórios, biblioteca e locais de estudo.

Aos Institutos de Física e Química da Universidade Federal de Goiás pela utilização dos laboratórios.

Aos Institutos de Física e Biologia da Universidade de Brasília.

Ao Eng. Rafael do Centro Técnico Aeroespacial (CTA) pela utilização do equipamento de refletividade na região de microondas.

A todos os professores que contribuíram para minha formação acadêmica, em especial, professor Dr. José Divino. À professora Dra. Samantha e professor Dr. Denilson que compuseram minha banca de avaliação, e contribuíram para que este trabalho se apresentasse melhor.

Aos meus pais, Albércio e Anadete, pela educação que me deram e dedicação para que nunca me faltasse nada.

Às minhas irmãs, Graciely e Luciléa, e meu sobrinho Matheus, pelos momentos de lazer, distração e conforto.

À Joana, Neuza, Antônio Barcelo, Adriana, Wilson pelo apoio oferecido.

Aos meus colegas de mestrado, Elífas, Francisco, Tarcísio e Alex, pelos momentos de estudo e descontração.

Aos colegas de trabalho, Rejane, Kenia, Leonardos, Cleusa e Marcos, pela convivência harmoniosa.

## ***CURRICULUM VITAE***

### **FORMAÇÃO ACADÊMICA:**

- 1. Graduação em Química Industrial – Universidade Estadual de Goiás: 2000 – 2003.**
- 2. Especialização em Gestão Ambiental – SENAI Roberto Mange: 2005 - 2006.**

### **ATUAÇÃO PROFISSIONAL:**

#### **1. Universidade Estadual de Goiás - UEG**

**2009 - Atual** Vínculo: Colaborador, Enquadramento funcional: Professor Substituto , Carga horária: 12.

#### **2. Centro Universitário de Anápolis – UniEVANGELICA**

**2010 - Atual** Vínculo: CLT , Enquadramento funcional: Professor Assistente , Carga horária: 16.

**2007 - 2009** Vínculo: CLT , Enquadramento funcional: Professor Assistente , Carga horária: 10.

#### **3. Senai Roberto Mange - SENAI**

**2010 - Atual** Vínculo: CLT , Enquadramento funcional: Instrutor de Educação Profissional , Carga horária: 40.

**2006 - 2010** Vínculo: Prestador de Serviço , Enquadramento funcional: Instrutor de Educação Profissional , Carga horária: 20.

#### **4. Carta Goiás Indústria e Comercio de Papéis**

**2004 - 2006** Vínculo: Supervisor , Enquadramento funcional: Supervisor de Controle de Processos , Carga horária: 44.

#### **5. Champion Farmoquímico LTDA**

**2004 - 2004** Vínculo: Colaborador , Enquadramento funcional: Analista Químico, Carga horária: 44.

### **FORMAÇÃO COMPLEMENTAR:**

**2009 - 2009** Curso de curta duração em Planejamento e Metodologia de Ensino.

Universidade Estadual de Goiás, UEG, Anápolis, Brasil.

**2008 - 2008** Extensão universitária em Debate Político com Candidatos a Prefeitura.

Centro Universitário de Anápolis, UniEVANGELICA, Anápolis, Brasil.  
**2008 - 2008** Extensão universitária em Quimiometria no Controle de Qualidade de Fármacos.

Pontifícia Universidade Católica de Goiás, PUC GOIÁS, Goiânia, Brasil.  
**2008 - 2008** Extensão universitária em Arte e Reciclagem.

Centro Universitário de Anápolis, UniEVANGELICA, Anápolis, Brasil  
**2008 - 2008** Extensão universitária em Radioesterilização.

Centro Universitário de Anápolis, UniEVANGELICA, Anápolis, Brasil.  
**2008 - 2008** Extensão universitária em Elaboração de Projetos de Pesquisa.

Centro Universitário de Anápolis, UniEVANGELICA, Anápolis, Brasil.  
**2007 - 2007** Curso de curta duração em Docência do Ensino Superior.

Centro Universitário de Anápolis, UniEVANGELICA, Anápolis, Brasil.  
**2005 - 2005** Curso de curta duração em Gestão de Recursos Hídricos.

Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange, FATEC, Brasil.  
**2005 - 2005** Curso de curta duração em Comunicação e Meio Ambiente.

Festival Internacional de Cinema Ambiental, FICA, Brasil.  
**2005 - 2005** Curso de curta duração em Utilização e Tecnologia de Aplicação de Agrotóxico.

Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange, FATEC, Brasil.  
**2005 - 2005** Curso de curta duração em Prevenção de Acidentes para Componentes de Cipa.

Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange, FATEC, Brasil.  
**2005 - 2005** Curso de curta duração em Segurança para Operação de Caldeira.

Senai Roberto Mange, SENAI, Brasil.  
**2005 - 2005** Curso de curta duração em Processo de Tratamento de Efluente.

Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange, FATEC, Brasil.  
**2005 - 2005** Curso de curta duração em Perícia Ambiental como Ferramenta na Avaliação.

Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange, FATEC, Brasil.  
**2002 - 2003** Estágio em Gerencia de Produção.

Carta Goiás Indústria e Comercio de Papéis, CG, Brasil.  
**2001 - 2001** Estágio no Laboratório de Materiais.

Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiânia, Brasil.  
**2001 - 2001** Extensão universitária em Técnicas para redução da poluição.

Universidade Estadual de Goiás, UEG, Anápolis, Brasil.

## **PUBLICAÇÕES:**

### **1. FERREIRA, T. P., ARAUJO, O. A.**

Preparação de Materiais Híbridos de Magnetita/PAni(ADBS) por Polimerização *in Situ* In: 33° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia.

**33° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.**

### **2. FERREIRA, T. P., ARAUJO, O. A.**

Tratamento de Efluente Químico Utilizando Reagente de Fenton em Indústria Farmacológica In: 33° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia.

**33° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.**

### **3. FERREIRA, T. P., ARAUJO, O. A.**

Preparação de materiais híbridos de óxidos de ferro/PAni(ADBS) por polimerização *in situ* In: 32° Reunião Anual da SBQ, 2009, Fortaleza.

**32° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009.**

### **4. FERREIRA, T. P. T. P., ARAUJO, O. A.**

Theoretical study of the composites CNTs/polyaniline In: 11° International Conference on Advanced Materials ICAM 2009, 2009, Rio de Janeiro.

**11° International Conference on Advanced Materials ICAM 2009, 2009.**

### **5. FERREIRA, T. P., OLIVEIRA, E. M.**

Importância do Químico na Produção de Papéis Reciclados In: XLII Congresso Brasileiro de Química, 2002, Rio de Janeiro.

**XLII Congresso Brasileiro de Química, 2002. v.XLII. p.348**

## **CURSOS MINISTRADOS:**

### **1. FERREIRA, T. P.**

**Educação Ambiental**, 2008. (Extensão, Curso de curta duração ministrado) 40 horas.

### **2. FERREIRA, T. P.**

**Capacitação em Educação Ambiental**, 2007. (Outro, Curso de curta duração ministrado) 8 horas.

### **3. FERREIRA, T. P.**

**Curso de Capacitação de professores do ensino Profissionalizante**, 2007. (Aperfeiçoamento, Curso de curta duração ministrado) 10 horas.

4. FERREIRA, T. P.

**Educação Ambiental**, 2007. (Extensão, Curso de curta duração ministrado) 40 horas.

5. FERREIRA, T. P.

**Elaboração de Plano de Curso de Técnico em Química**, 2007. (Aperfeiçoamento, Curso de curta duração ministrado) 10 horas.

6. FERREIRA, T. P.

**Habilidades e Competências**, 2007. (Aperfeiçoamento, Curso de curta duração ministrado) 10 horas.

7. FERREIRA, T. P.

**Licenciamento e Auditoria Ambiental**, 2007. (Outro, Curso de curta duração ministrado) 8 horas.

8. FERREIRA, T. P.

**Meio Ambiente**, 2007. (Outro, Curso de curta duração ministrado) 1 hora.

9. FERREIRA, T. P.

**Meio Ambiente e Desenvolvimento Auto Sustentável**, 2007. (Outro, Curso de curta duração ministrado) 3 horas.

10. FERREIRA, T. P.

**Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável**, 2007. (Outro, Curso de curta duração ministrado) 8 horas.

11. FERREIRA, T. P.

**Química e Meio Ambiente**, 2007. (Extensão, Curso de curta duração ministrado) 4 horas.

12. FERREIRA, T. P.

**Química em Ação**, 2007. (Extensão, Curso de curta duração ministrado) 40 horas.

## **ORIENTAÇÕES:**

### **Monografias de conclusão de curso de aperfeiçoamento/especialização**

1. Amaro de Abreu Dias Junior. **ETAPAS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CERVEJA**. 2009. Monografia (Especialização em Processos Químicos) - Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange.  
*Palavras-chave: produção, processo, cerveja*

2. Reinaldo Afonso de Almeida. **PROCESSOS E MECANISMO PARA TRATAMENTO DE ÁGUA**. 2009. Monografia (Especialização em Processos Químicos) - Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange.

*Palavras-chave: meio ambiente, poluição, efluente*

### **Trabalhos de conclusão de curso de graduação**

**1.** Ana Paula Gonsalves de Oliveira. **A Importância da Educação Ambiental no Ensino de Química.** 2008. Curso (Licenciatura em Química) - Centro Universitário de Anápolis.

*Palavras-chave: educação, sustentabilidade*

**2.** Joel Jose de Jesus. **Avaliação do Processo Fermentativo da Cana de Açúcar Utilizando Cana Normal e Velha para Produção de Álcool.** 2008. Curso (Licenciatura em Química) - Centro Universitário de Anápolis.

*Palavras-chave: energia, produção, químico*

**3.** Ari Pinto Junior. **Avaliação Físico-química do Corrego das Antas: Um Estudo de Caso no Mês Outubro de 2008.** 2008. Curso (Licenciatura em Química) - Centro Universitário de Anápolis.

*Palavras-chave: meio ambiente, químico, poluição*

**4.** Eder de Paula Bento. **Fatores Químicos que Influenciam na Produtividade de Soja em Solo de Cerrado: Contextualização para o Ensino de Química.** 2008. Curso (Licenciatura em Química) - Centro Universitário de Anápolis.

*Palavras-chave: educação, meio ambiente, produção*

**5.** Lívia Suziane Silva. **Glúten uma Proteína Amorfa em Alimentos.** 2008. Curso (Licenciatura em Química) - Centro Universitário de Anápolis.

*Palavras-chave: educação, químico, glúten, proteína*

## RESUMO

### PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS DE MAGNETITA/POLIANILINA POR POLIMERIZAÇÃO *IN SITU*

A polianilina é um polímero condutor que apresenta propriedades elétricas interessantes, pois possui um mecanismo especial de reação chamada de dopagem, que é um processo de transição de um polímero isolante ou semicondutor para um material condutor. A magnetita é um material cerâmico com propriedades magnéticas associadas a sua estrutura cúbica do tipo espinélio, que apresenta fórmula geral  $AB_2O_4$ . Estes materiais têm sido largamente estudados devido às suas características de absorverem a radiação eletromagnética produzidas pelas inovações tecnológicas. Os materiais híbridos de polímeros com cargas inorgânicas podem apresentar novas propriedades devido a diferentes contribuições de cada um dos compostos em sua propriedade resultante. Neste trabalho foram desenvolvidas rotas de síntese para produção de híbridos de Magnetita e polianilina (PAni), sendo que a PAni foi dopada com o ácido dodecilbenzenosulfônico (ADBS) e ácido oleico (AO). Após vários testes foi possível estabelecer uma rota de síntese, realizada sem agitação, definindo-se as melhores proporções de reagentes e métodos de purificação. Foram sintetizados três grupos de materiais: Óxidos de Ferro/PAni(ADBS), Magnetita/PAni(ADBS) e Magnetita/PAni(AO). Estes materiais foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia de IV e Mossbauer, magnetização, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e análise termogravimétrica. Foram realizadas as medidas de refletividade de microondas na faixa de frequência de 8-12 GHz. As amostras de Magnetita/PAni(ADBS) apresentaram valores baixos de atenuação da radiação, contudo as amostras de Magnetita/PAni(AO) apresentaram valores consideráveis de absorção de radiação, chegando a 99,5% em algumas frequências, sendo um Material Absorvedor de Radiação Eletromagnética (MARE) promissor.

**Palavras chaves:** polímeros condutores, polianilina, magnetita.

## ABSTRACT

### PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF HYBRID MATERIALS MAGNETITE/POLYANILINE BY POLYMERIZATION IN SITU

Polyaniline is a conducting polymer that presents interesting electrical properties, because it has a special mechanism called the doping reaction, a transition process from an insulating polymer or semi-conductor to a conductive material. Magnetite is a ceramic material with magnetic properties associated with its cubic structure of spinel type, with  $AB_2O_4$  as the general formula. These materials have been widely studied due to their characteristic of absorbing the electromagnetic radiation produced by technological innovations. The hybrid polymeric materials with inorganic fillers may show new properties due to different contributions of each compounds. We have developed synthetic routes to produce hybrids of magnetite and polyaniline (PAni), doped with sodium dodecylbenzenesulfonate (DBSA) and oleic acid (OA). After several tests it was possible to establish a route of synthesis, carried out without stirring, defining the best ratios of reagents and purification methods. There were synthesized three groups of materials: Iron Oxide/PAni(DBSA), Magnetite/PAni(DBSA) and Magnetite/PAni(OA). These materials were characterized by X-ray diffraction, IR spectroscopy, Mossbauer spectroscopy, magnetization, transmission electron microscopy (TEM) and thermogravimetric analysis. The reflectivity at microwave frequency range of 8-12 for the GHz also measured of Magnetite/PAni(DBSA), which presented had low levels of radiation attenuation. However, samples of magnetite/PAni(OA) showed considerable radiation absorption, reaching 99,5% at some frequencies, there results showed a promising and was an absorber material of Electromagnetic Radiation (MARE).

**KEYWORDS:** conducting polymers, polyaniline, magnetite.



# ÍNDICE

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xvii
LISTA DE TABELAS.....	xviii
LISTA DE FIGURAS.....	xxi
RESUMO .....	vii
ABSTRACT .....	ix
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Óxidos de ferro.....	4
2.2. Propriedades magnéticas.....	7
2.3. Polianilina.....	1
2.4. Materiais absorvedores de radiação eletromagnética .....	14
2.5. Nanopartículas magnéticas com polímeros.....	15
3. OBJETIVO .....	17
3.1. Objetivo geral .....	17
3.2. Objetivos específicos .....	17
4. PARTE EXPERIMENTAL .....	20
4.1. Preparação dos materiais .....	20
4.2. Síntese de partículas de Óxidos de Ferro .....	23
4.2.1. Descrição geral do método de síntese dos Óxidos de Ferro .....	23
4.3. Síntese da PAni(ADBS) e materiais híbridos de Óxidos de Ferro/PAni(ADBS) .....	24
4.3.1. Descrição geral do método de síntese da PAni(ADBS) .....	25
4.3.2. Descrição geral do método de síntese do material híbrido de Óxidos de Ferro/PAni(ADBS) .....	25

4.4. Síntese da Magnetita .....	26
4.4.1. Descrição geral do método de síntese da Magnetita .....	27
4.5. Síntese de materiais híbridos de Magnetita/PAni(ADBS) .....	28
4.5.1. Descrição geral do método de síntese do material híbrido de Magnetita/PAni(ADBS) .....	28
4.6. Síntese da PAni(AO) e materiais híbridos de Magnetita/PAni(AO) ..	29
4.6.1. Descrição geral do método de síntese da PAni(AO) .....	30
4.6.2. descrição geral do método de síntese do material híbrido de Magnetita/PAni(AO) .....	31
4.7. Caracterização .....	32
4.7.1. Difração de raios X .....	32
4.7.2. Espectroscopia na região do IV .....	33
4.7.3. Determinação da condutividade elétrica pelo método de 4 pontas .....	33
4.7.4. Medida de saturação magnética .....	33
4.7.5. Espectroscopia Mössbauer .....	33
4.7.6. Microscopia eletrônica de transmissão .....	34
4.7.7. Análise termogravimétrica .....	34
4.7.8. Medidas de refletividade na região de microondas .....	34
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	36
5.1. Preparação dos materiais .....	36
5.2. Síntese e caracterização de partículas de Óxidos de Ferro .....	36
5.3. Síntese e caracterização da PAni(ADBS), e materiais híbridos de Óxidos de Ferro/PAni(ADBS) .....	42
5.3.1. Resultados da síntese da PAni(ADBS) .....	42
5.3.2 Resultados das sínteses dos materiais híbridos de Óxidos de Ferro/PAni(ADBS) .....	49
5.4. Síntese e caracterização da Magnetita .....	59

5.5. Síntese e caracterização da PAni(ADBS) e materiais híbridos de Magnetita/PAni(ADBS) .....	72
5.6. Síntese e caracterização da PAni(AO) e materiais híbridos de Magnetita/PAni(AO).....	78
5.6.1. Resultados da síntese da PAni(AO) .....	78
5.6.2. Resultados das sínteses dos materiais híbridos de Magnetita/PAni(AO) .....	84
6. CONCLUSÕES .....	105
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	107

## LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

$\mu$  - Momento magnético  
 $\mu_B$  - Magnéton de Bohr  
A - Área  
ADBS - Ácido dodecilbenzeno sulfônico  
AO - Ácido oléico  
D - Diâmetro  
dB - Decibéis  
Dc - Diâmetro crítico  
DI - Deslocamento isomérico  
dm/dT - Derivada da massa em função do tempo  
Dmax - Diâmetro máximo  
DQ - Deslocamento quadripolar  
DRX - Difração de raios X  
e - Carga do elétron  
emu - *electromagnetic unit*  
FT IR - Infravermelho com Transformada de Foureir  
GHz - Giga Hertz  
GO - Goethita  
h - Constante de Plank  
Hc - Campo Coercivo  
IV - Infra vermelho  
JCPDS - *Joint Commitee on Powder Diffraction Standards*  
M - Magnetização  
m - massa do elétron  
MAG - Magnetita  
MARE - Material Absorvedor de Radiação Eletromagnética  
MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão  
MG - Maguemita  
NL - Nitrogênio Líquido  
nm - nanômetro  
Oe - Oersted  
OF - Óxidos de ferro  
Pani - Polianilina  
PDF - *Powder Diffraction File*  
PSA - Persulfato de Amônio  
rpm - Rotações por minuto  
S - Siemens  
TA - temperatura Ambiente  
 $\beta$  - Alargamento do pico  
 $\sigma$  - Condutividade Elétrica  
 $\sigma_{MET}$  - Desvio Padrão da partícula de magnetita

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Fórmula, fabricante e grau de pureza dos reagentes utilizados .....	22
<b>Tabela 2.</b> Marca e modelo dos equipamentos utilizados .....	22
<b>Tabela 3</b> – Ensaio realizado para obtenção dos Óxidos de Ferro .....	23
<b>Tabela 4</b> – Ensaio Realizado para produção da PANi(ADBS) .....	24
<b>Tabela 5</b> – Ensaio realizado para obtenção de híbridos Óxidos de Ferro/PANi(ADBS) .....	24
<b>Tabela 6.</b> Quantidades de reagentes e sínteses realizadas dos Híbridos de Óxidos de Ferro .....	26
<b>Tabela 7.</b> Ensaio realizado na produção da Magnetita .....	27
<b>Tabela 8.</b> Quantidades de reagentes utilizadas na obtenção da magnetita necessária a produção dos Híbridos de Magnetita/PANi(ADBS) .....	29
<b>Tabela 9.</b> Quantidades de reagentes utilizadas na obtenção da PANi(ADBS) e dos Híbridos Magnetita/PANi(ADBS) .....	29
<b>Tabela 10.</b> Ensaio realizado para obtenção de PANi(AO) .....	29
<b>Tabela 11.</b> Parâmetros usados nos ensaios de obtenção de PANi/AO e Magnetita/PANi(AO).....	30
<b>Tabela 12.</b> Quantidades de reagentes utilizadas na obtenção da magnetita necessária a produção dos Híbridos de Magnetita/PANi(AO) .....	32
<b>Tabela 13.</b> Quantidades de reagentes utilizadas na obtenção da PANi(AO) e dos Híbridos Magnetita/PANi(AO) .....	32
<b>Tabela 14</b> . Condições e resultados das sínteses de Óxidos de Ferro .....	37
<b>Tabela 15.</b> Bandas de absorção na região do infravermelho do Óxidos de Ferro 5 .....	39
<b>Tabela 16.</b> Parâmetros Mössbauer da amostra de Óxidos de Ferro-5. TA = temperatura ambiente; NL = Temperatura á nitrogênio líquido; DI =	

deslocamento isomérico; DQ = desdobramento quadrupolar; H = campo magnético; A (%) = área relativa ..... 42

**Tabela 17.** Bandas de Absorção na região do infravermelho da PAni (ADBS) ..... 46

**Tabela 18.** Valores de condutividade elétrica e rendimento dos materiais Híbridos e PAni(ADBS) ..... 49

**Tabela 19.** Bandas de Absorção na região do infravermelho do Híbrido 1 ..... 51

**Tabela 20.** Parâmetros Mössbauer das amostras de Híbridos 1 a 5 à temperatura ambiente (RT). DI = deslocamento isomérico; DQ = desdobramento quadrupolar; H = campo magnético; A(%) = área relativa ..... 58

**Tabela 21.** Parâmetros Mössbauer das amostras de Híbridos 1 a 5 à temperatura de nitrogênio líquido (LN). DI = deslocamento isomérico; DQ = desdobramento quadrupolar; H = campo magnético; A(%) = área relativa ..... 58

**Tabela 22.** Parâmetros Mössbauer encontrados na literatura similares aos encontrados nos Híbridos analisados à temperatura ambiente. DI = deslocamento isomérico; DQ = desdobramento quadrupolar; H = campo magnético; A(%) = área relativa ..... 59

**Tabela 23.** Parâmetros Mössbauer encontrados na literatura similares aos encontrados nos Híbridos analisados à temperatura de nitrogênio líquido. DI = deslocamento isomérico; DQ = desdobramento quadrupolar; H = campo magnético; A(%) = área relativa ..... 59

**Tabela 24.** Parâmetros Mössbauer da amostra de Magnetita. RT = temperatura ambiente; LN = Temperatura á nitrogênio líquido; DI = deslocamento isomérico; DQ = desdobramento quadrupolar; H = campo magnético; A(%) = área relativa ..... 67

**Tabela 25.** Parâmetros Mössbauer encontrados na literatura similatres aos encontrados na amostra de Magnetita. RT = temperatura ambiente; LN = Temperatura á nitrogênio líquido; DI = deslocamento isomérico; DQ = desdobramento quadrupolar; H = campo magnético; A(%) = área relativa ..... 67

<b>Tabela 26.</b> Número de observações; média do diâmetro, $D_{MET}$ ; valor médio, $\langle D_{MET} \rangle$ ; desvio padrão, $\sigma_{MET}$ ; mediana, obtidos por TEM, e tamanho médio dos grãos, $D_{DRX}$ , obtidos por DRX, dados em nanômetros .....	69
<b>Tabela 27.</b> Valores de condutividade elétrica e rendimento dos materiais Híbridos e PAni(ADBS) .....	72
<b>Tabela 28.</b> Magnetização de saturação, M e campo coercivo, H, extraídos das curvas de magnetização Figura 36 .....	74
<b>Tabela 29.</b> Relação entre atenuação da refletividade em (dB) e a porcentagem de energia absorvida .....	78
<b>Tabela 30.</b> Valores de condutividade elétrica e rendimento dos materiais híbridos .....	86
<b>Tabela 31.</b> Magnetização de saturação, M e campo coercivo, H, extraídos das curvas de magnetização Figura 45 .....	88
<b>Tabela 32.</b> Bandas de Absorção na região do infravermelho do PAni(AO) e Híbrido 13 .....	89
<b>Tabela 33.</b> Parâmetros Mössbauer das amostras de Híbridos 11 a 15 á temperatura ambiente (TA). DI = deslocamento isomérico; DQ = desdobramento quadrupolar; H = campo magnético; A(%) = área relativa .....	95
<b>Tabela 34.</b> Parâmetros Mössbauer das amostras de Híbridos 11 a 15 á temperatura de nitrogênio líquido (NL). DI = deslocamento isomérico; DQ = desdobramento quadrupolar; H = campo magnético; A(%) = área relativa .....	96
<b>Tabela 35.</b> Parâmetros Mössbauer encontrados na literatura similares aos encontrados nos Híbridos analisados à temperatura ambiente. DI = deslocamento isomérico; DQ = desdobramento quadrupolar; H = campo magnético; A(%) = área relativa .....	96

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> (a) sítio tetraédrico (Sítio -A) de uma estrutura de espinélio; (b) sítio octaédrico (Sítio -B) de uma estrutura de espinélio; (c) célula unitária da estrutura de espinélio e (d) ampliação de 2/8 da célula unitária de estrutura espinélio para melhor visualizar a disposição atômica dos sítios A e B (CULLITY, 1972) .....	4
<b>Figura 2.</b> Representação de um material com multi-domínios magnéticos desmagnetizado (a), e na presença de campo magnético externo (b). Representação de uma partícula com um monodomínio (c). M = magnetização; $M_s$ = magnetização de saturação (DUARTE, 2005) .....	9
<b>Figura 3.</b> Variação do campo coercivo, $H_c$ , versus o diâmetro, D, da nanopartícula (CULLITY, 1972) .....	11
<b>Figura 4.</b> Representação das unidades oxidada e reduzida das polianilinas (GIRO, 200) .....	12
<b>Figura 5.</b> A polianilina em três estados de oxidação distintos: a leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina (GIRO, 2000) .....	13
<b>Figura 6.</b> Representação do desemparelhamento de spin induzido pela protonação da PANi, sendo convertido o material de semi-condutor para condutor. O contraíon não é mostrado (ARAÚJO & PAOLI, 2009) .....	14
<b>Figura 7.</b> Esquema de obtenção dos híbridos .....	21
<b>Figura 8.</b> Difratogramas de raios X do Óxidos de Ferro .....	38
<b>Figura 9.</b> Espectros de IV do Óxidos de Ferro 5 .....	39
<b>Figura 10.</b> Espectro Mössbauer do Óxidos de Ferro-5 à temperatura ambiente .....	40
<b>Figura 11.</b> Espectro Mössbauer do Óxido de Ferro-5 à temperatura de nitrogênio líquido .....	40
<b>Figura 12.</b> Difratograma de raios X da PANi(ADBS) .....	45

<b>Figura 13.</b> Espectros de IV da PAni(ADBS) .....	46
<b>Figura 14.</b> Micrografias obtidas por TEM da amostra de PAni(ADBS) .....	47
<b>Figura 15.</b> Curva termogravimétrica da amostra de PAni(ADBS) (a) e respectiva derivada (b) .....	48
<b>Figura 16.</b> Difratogramas de raios X da PAni(ADBS), Híbridos e Óxido de Ferro.....	50
<b>Figura 17.</b> Espectros de IV do Híbrido 1 .....	51
<b>Figura 18.</b> Espectro Mössbauer do Híbrido 1 à temperatura ambiente .....	52
<b>Figura 19.</b> Espectro Mössbauer do Híbrido 1 à temperatura de nitrogênio ....	52
<b>Figura 20.</b> Espectro Mössbauer do Híbrido 2 à temperatura ambiente .....	53
<b>Figura 21.</b> Espectro Mössbauer do Híbrido 2 à temperatura de nitrogênio líquido .....	53
<b>Figura 22.</b> Espectro Mössbauer Híbrido 3 à temperatura ambiente .....	54
<b>Figura 23.</b> Espectro Mössbauer Híbrido 3 à temperatura de nitrogênio líquido .....	54
<b>Figura 24.</b> Espectro Mössbauer do Híbrido 4 à temperatura ambiente .....	55
<b>Figura 25.</b> Espectro Mössbauer do Híbrido 4 à temperatura de nitrogênio líquido .....	55
<b>Figura 26.</b> Espectro Mössbauer do Híbrido 5 à temperatura ambiente .....	56
<b>Figura 27.</b> Espectro Mössbauer do Híbrido 5 à temperatura de nitrogênio líquido .....	56
<b>Figura 28.</b> Difratograma de raios X da Magnetita .....	63
<b>Figura 29.</b> Curva de magnetização da Magnetita (a) aproximação para verificação da reversibilidade (b) .....	64
<b>Figura 30.</b> Espectro Mössbauer da Magnetita à temperatura ambiente.....	65

<b>Figura 31.</b> Espectro Mössbauer da Magnetita à temperatura de nitrogênio líquido .....	65
<b>Figura 32.</b> Micrografias da amostra de Magnetita por MET .....	68
<b>Figura 33.</b> Histograma obtido a partir da análise das micrografias de TEM da amostra de Magnetita .....	69
<b>Figura 34.</b> Curva termogravimétrica da magnetita (a) e respectiva derivada (b) .....	71
<b>Figura 35.</b> Difratogramas de raios X dos Híbridos e Magnetita .....	73
<b>Figura 36.</b> Gráfico de magnetização dos Híbridos e Magnetita .....	73
<b>Figura 37.</b> Micrografias obtidas por TEM do Híbrido 5: (a) Escala 50 nm e (b) Escala 100nm .....	75
<b>Figura 38.</b> Curvas termogravimétricas da PAni(ADBS), Híbrido 6, Híbrido 8 (a) e respectivas derivadas (b) .....	77
<b>Figura 39.</b> Gráfico de atenuação obtido da radiação microondas da PAni(ADBS) .....	79
<b>Figura 40.</b> Gráfico de atenuação obtido da radiação microondas da PAni(ADBS) e Híbridos 6 a 10 .....	79
<b>Figura 41.</b> Difratogramas de raios X da PAni(AO) .....	81
<b>Figura 42.</b> Micrografias obtidas por TEM da amostra de PAni(AO): (a) aproximação de 150.000 vezes e (b) aproximação de 500.000 vezes .....	82
<b>Figura 43.</b> Curva termogravimétrica da PAni(AO) (a) respectiva derivada (b).....	83
<b>Figura 44.</b> Difratogramas de raios-X dos Híbridos .....	87
<b>Figura 45.</b> Gráfico de saturação magnética dos Híbridos e da Magnetita .....	87
<b>Figura 46.</b> Espectros de IV da PAni(AO) e Híbrido 13 .....	88
<b>Figura 47.</b> Espectro Mössbauer do Híbrido 11 à temperatura ambiente .....	90

<b>Figura 48.</b> Espectro Mössbauer do Híbrido 11 à temperatura de nitrogênio líquido .....	90
<b>Figura 49.</b> Espectro Mössbauer do Híbrido 12 à temperatura ambiente .....	91
<b>Figura 50.</b> Espectro Mössbauer do Híbrido 12 à temperatura de nitrogênio líquido .....	91
<b>Figura 51.</b> Espectro Mössbauer do Híbrido 13 à temperatura ambiente .....	92
<b>Figura 52.</b> Espectro Mössbauer do Híbrido 13 à temperatura de nitrogênio líquido .....	92
<b>Figura 53.</b> Espectro Mössbauer do Híbrido 14 à temperatura ambiente .....	93
<b>Figura 54.</b> Espectros Mössbauer do Híbrido 14 à temperatura de nitrogênio líquido .....	93
<b>Figura 55.</b> Espectro Mössbauer do Híbrido 15 à temperatura ambiente .....	94
<b>Figura 56.</b> Espectro Mössbauer do Híbrido 15 à temperatura de nitrogênio líquido .....	94
<b>Figura 57.</b> Micrografias obtidas por TEM das amostras: (a) Híbrido 11, (b) Híbrido 13 e Híbrido 15 .....	98
<b>Figura 58.</b> Curvas termogravimétricas da PAni(AO) e Híbrido 13 (a) respectivas derivadas (b) .....	99
<b>Figura 59.</b> Gráfico de atenuação obtido da radiação microondas da PAni(AO) .....	100
<b>Figura 60.</b> Gráfico de atenuação obtido da radiação microondas da PAni(AO) e dos Híbridos 11 a 15 .....	101
<b>Figura 61.</b> Gráfico de atenuação obtido da radiação microondas da PAni(AO) dos Híbridos 11 e 15 .....	102
<b>Figura 62.</b> Gráfico de atenuação obtido da radiação microondas dos Híbridos 12 a 14 .....	103

**Figura 63.** Gráfico de atenuação obtido da radiação microondas dos Híbridos  
11 a 13 ..... 104

---

## **1- INTRODUÇÃO**

## 1– INTRODUÇÃO

As ferritas são materiais cerâmicos com propriedades magnéticas, sendo as estruturas do tipo espinélio inverso as mais estudadas tecnologicamente, devido as suas propriedades relevante como: altos valores de resistividade e permeabilidade magnética inicial, baixos valores de perdas por histerese e boa absorção de radiação eletromagnética. Elas são normalmente empregadas em núcleos de transformadores e indutores de equipamentos eletrônicos que utilizam dispositivos de alta frequência (BI *et al.* 2008; SILVA *et al.* 2006).

Os polímeros convencionais apresentam, em sua maioria, alta resistividade elétrica, sendo uma característica necessária para diversas aplicações nos setores elétrico e eletrônico. Os materiais com estas propriedades apresentam o inconveniente de acumular energia estática, proveniente do fluxo de elétrons quando duas superfícies são colocadas em contato, sendo que, quando estes corpos são separados, um ficará carregado positivamente e o outro negativamente. Ao contrário dos materiais metálicos que dissipam esta energia, os materiais isolantes acumulam estas cargas na forma de energia estática. Na década de 70 iniciou-se o estudo de uma nova categoria de polímeros, os polímeros intrinsecamente condutores, que apresentam propriedades elétricas com potencial aplicação tecnológica (ARAÚJO & De PAOLI, 2009; LU *et al.* 2006).

Atualmente os Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE) têm sido largamente estudados devido a sua característica de absorver a radiação eletromagnética incidente, convertendo-a em energia térmica e com isto eliminando ou atenuando os níveis de radiações eletromagnéticas produzidas (DIAS *et al.* 2005). Os materiais híbridos de polímeros condutores com nanopartículas magnéticas têm chamado a atenção dos pesquisadores por apresentar propriedades magnéticas e elétricas. Estes materiais apresentam boa estabilidade ambiental, alta condutividade elétrica, baixo peso e custos reduzidos (LI *et al.* 2007; LONG *et al.* 2005).

Neste trabalho foram preparados e caracterizados novos materiais híbridos de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) com polianilina, dando ênfase à sua aplicação como

MARE.

---

## **2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

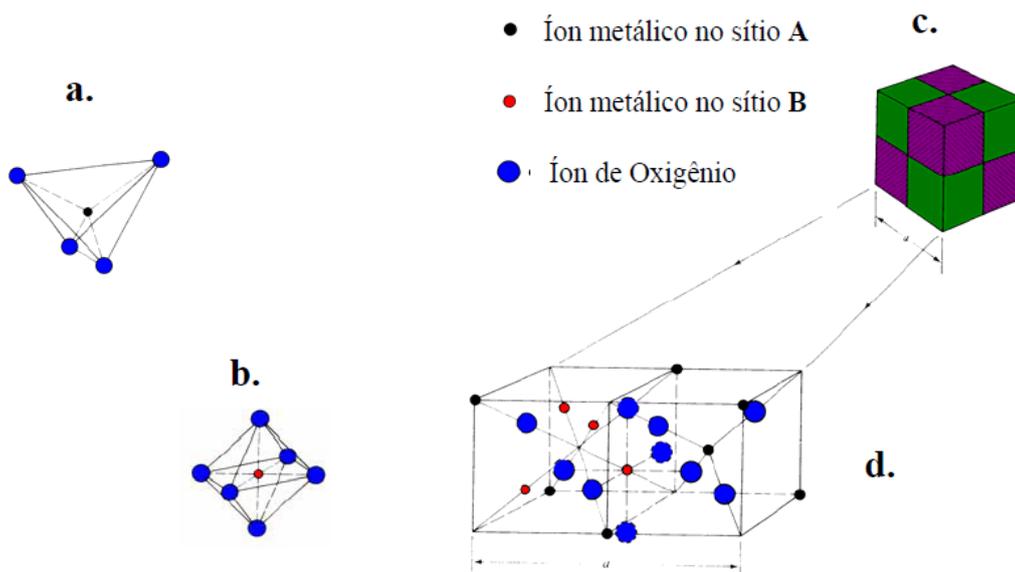
## 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. ÓXIDOS DE FERRO

Os procedimentos descritos na literatura para a síntese de ferritas de ferro podem originar outros óxidos de ferro se os parâmetros de síntese não forem adequadamente controlados. Os principais óxidos que podem ser obtidos são: magnetita, maguemita, goethita e hematita.

#### Magnetita

A magnetita, assim como as demais ferritas, apresentam propriedades magnéticas interessantes. Estas propriedades são relativas à sua estrutura cúbica do tipo espinélio, que apresentam fórmula geral  $AB_2O_4$ , representada na Figura 1.



**Figura 1.** (a) sítio tetraédrico (Sítio -A) de uma estrutura de espinélio; (b) sítio octaédrico (Sítio -B) de uma estrutura de espinélio; (c) célula unitária da estrutura de espinélio e (d) ampliação de 2/8 da célula unitária de estrutura espinélio para melhor visualizar a disposição atômica dos sítios A e B (CULLITY, 1972).

A estrutura do espinélio é um arranjo do tipo cúbico de face centrada de

íons  $O^{2-}$ , sendo que os cátions A e B ocupam buracos tetraédricos com coordenação IV e octaédricos com coordenação VI, respectivamente. A fração de átomos B nos sítios tetraédricos é determinada pelo fator de ocupação  $\lambda$ . Os espinélios são algumas vezes representados pela estrutura  $A[B_2]O_4$  para o espinélio normal com  $\lambda=0$ , e estrutura de  $B[AB]O_4$  para o espinélio inverso com  $\lambda=0,5$ , sendo que o colchete identifica os cátions que ocupam os sítios octaédricos (SHIRIVER & ATKINS, 2003).

As ferritas são estruturas do tipo espinélio inverso com fórmula  $AFe_2O_4$  ( $Fe[AFe]O_4$ , sendo  $A^{2+}$  um metal bivalente como o  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , entre outros metais e combinações entre eles (DIAS *et al.* 2005). A magnetita ( $Fe_3O_4$ ) é uma ferrita dopada com  $Fe^{2+}$  que apresenta síntese com melhores resultados a partir de solução de íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  coprecipitados por um hidróxido de metal alcalino (DRESCO *et al.* 1999; HONG *et al.* 2008). Estes óxidos são muito utilizados como materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) na faixa de microondas (DIAS *et al.* 2005). As características de absorção de radiação dependem da composição química destes óxidos cerâmicos e dos parâmetros de tratamento térmico e sinterização. Como consequência, nenhuma ferrita atua em intervalos de frequência muito amplos. Uma forma de contornar este problema é sintetizar novos tipos de ferrita e modificar sua microestrutura (DIAS *et al.* 2005).

### **Maguemita**

A maguemita ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) é um mineral metaestável, oriundo da oxidação da magnetita, processo este que pode ser natural ou induzido. A maguemita apresenta propriedades físicas e estruturais similares às da magnetita. A maguemita apresenta estrutura do tipo espinélio inverso, com deficiência de ferro, quando comparado com a magnetita. A estrutura da maguemita possui vacâncias no retículo cristalino, com ausência de cátions bivalentes nas sub-redes localizados nos sítios octaédricos (B). Tanto a magnetita, quanto a maguemita são ferrimagnéticos, entretanto a maguemita apresenta uma magnetização de saturação levemente menor que a magnetita. A diferença na resposta magnética é devida aos defeitos pontuais de sua estrutura (HYEON *et al.*, 2001; KANG *et al.*, 1996).

Este mineral é composto de ferro apenas na forma de íons  $Fe^{3+}$ , em seu

retículo cristalino. Metade destes íons está posicionada nos sítios tetraédricos e a outra metade nos sítios octaédricos, sendo que as vacâncias estão presentes neste último sítio. Vários trabalhos encontrados na literatura relatam as dificuldades em se distinguir a fase composta por magnetita e maguemita, por difração de raios X, devido à semelhança estrutural destes compostos. Uma técnica muito usada para diferenciar estas duas fases é a espectroscopia de Mossbauer, visto que os espectros obtidos apresentam parâmetros hiperfinos bem distintos (HYEON *et al*, 2001; KANG *et al*, 1996).

### **Goethita**

A goethita ( $\alpha$ -FeOOH) é um dos óxidos de ferro mais importantes no solo terrestre, é o principal componente da limonita, que é nome usual para óxidos de ferro hidratados. Normalmente é encontrado em amplas condições climáticas e hidrológicas, sendo um óxido termodinamicamente estável (BLAKEY & JAMES, 2003).

Este mineral é um antiferromagnético em temperatura ambiente, a saturação magnética é atingida por campos magnéticos que vão além da possibilidade do instrumento. Um estudo das propriedades magnéticas destes materiais permite a identificação deste óxido de ferro, pois a goethita implica em ausência de vestígios magnéticos, enquanto que a magnetita e maguemita apresentam forte sinal magnético (GUIMARÃES *et al*. 2009; OLIVEIRA *et al*, 2008).

### **Hematita**

A goethita ( $\alpha$ -FeOOH) e hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) são dois dos minerais mais estáveis, sendo o primeiro o mais abundante e o segundo o mais antigo na natureza. É sabido que a  $\alpha$ -FeOOH pode se transformar em  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> através de uma reação de desidratação. A transformação é especialmente importante, pois influencia as subseqüentes etapas de reação na produção de materiais de gravação magnética. A hematita apresenta estrutura do tipo hexagonal, com seis formulas mínimas por cela unitária, este material é antiferromagnético (JIANG *et al*. 2000).

## 2.2. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

As propriedades magnéticas são proporcionadas pelos elétrons, que têm um momento magnético ( $\mu$ ), devido ao movimento em torno do próprio eixo. O momento magnético é dado pelo giro eletrônico em uma órbita circular com momento cinético de valor unitário, fornecido pela função do magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ), expresso na eq. 1. O valor obtido na função é praticamente igual ao momento magnético de spin de um elétron isolado (CULLITY, 1972; KITTEL, 2006).

$$1\mu_B = \frac{e\hbar}{4\pi.mc} = 9,27 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1} \quad \text{Eq. (1)}$$

sendo que  $e$  é a carga do elétron,  $h$  é a constante de Planck,  $m$  é a massa do elétron e  $c$  é a velocidade da luz.

O momento magnético total é igual a soma das contribuições de todos os momentos magnéticos de todos os  $N$  átomos do composto (Eq. 2), sendo que magnetização ( $M$ ) é dada pelo momento magnético por volume, conforme Eq. 3. A unidade é apresentada em “unidade eletromagnética /  $\text{cm}^3$ ” ( $\text{emu}/\text{cm}^3$ ), ou dado pelo momento magnético por massa, ( $\text{emu}/\text{g}$ ), (CULLITY, 1972; KITTEL, 2006).

$$\mu = \sum_i^N \mu_i \quad \text{Eq.(2)}$$

$$M = \frac{\mu}{V} \quad \text{Eq.(3)}$$

### Diamagnetismo

O diamagnetismo está associado aos momentos magnéticos dos elétrons nos átomos ou moléculas que constituem a substância em questão. Por isso, está presente em todas as substâncias, embora na maioria delas, apresenta uma intensidade tão pequena que sua presença é mascarada por

outros comportamentos. Com isto, os materiais diamagnéticos apresentam uma forma muito fraca de magnetismo, e que persiste apenas na presença de um campo externo. Ao se aplicar um campo magnético externo a uma substância, cada elétron que se move nos átomos ou moléculas fica sujeito a uma força adicional que provoca uma perturbação no seu movimento. Esta força promove uma mudança no módulo da sua velocidade e, portanto, uma mudança no módulo do seu momento magnético orbital, proporcionando um momento magnético extremamente pequeno e em direção oposta ao do campo aplicado. Essa propriedade magnética não apresenta qualquer importância prática (KITTEL, 2006; CALLISTER, 2002).

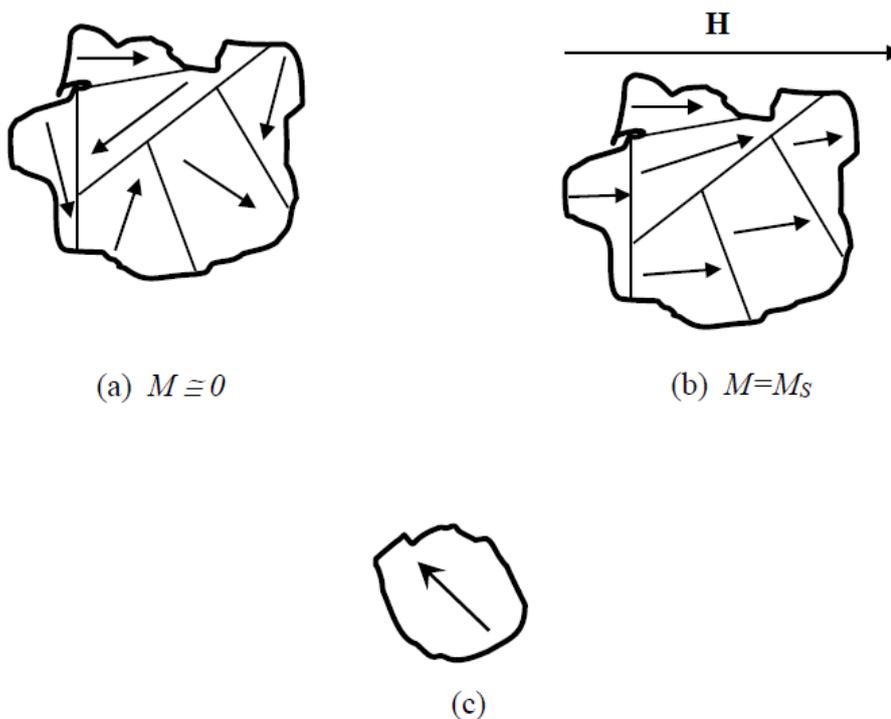
### **Paramagnetismo**

O paramagnetismo é uma propriedade de materiais que apresentam momentos magnéticos com fraca interação uns com os outros. Na ausência de um campo magnético externo os domínios ficam dispostos aleatoriamente. Com a aproximação de um campo magnético, os momentos magnéticos tendem a se alinhar, apresentando uma magnetização pequena, mas no mesmo sentido àquela aplicada pelo campo externo. Este alinhamento dos momentos magnéticos com o campo externo aumenta a intensidade do campo resultante. A agitação térmica dos átomos se opõe a esta tendência, fazendo com que os domínios permaneçam dispostos ao acaso, com isto a magnetização é nula. Com o aumento da temperatura, a tendência é aumentar a desordem dos momentos, reduzindo a magnetização. Os materiais cujas propriedades são diamagnéticos e paramagnéticos são considerados como materiais não-magnéticos (KITTEL, 2006; CALLISTER, 2002).

### **Ferromagnetismo**

O ferromagnetismo é uma propriedade evidenciada em substâncias que apresentam dipolo magnético que se alinham paralelamente uns nos outros, ao se aproximar de um campo magnético extremamente fraco. Após o alinhamento o material permanece magnético, mesmo após remoção do campo magnético. Quando em estado desmagnetizado, o material apresenta pequenas regiões chamadas de domínio, que estão desalinhados, devido ao alinhamento randômico. Esta orientação ao acaso faz com que o momento

magnético seja nulo, expresso na Figura 2.a. A Figura 2.b representa uma amostra colocada num campo magnético externo, os domínios tendem a se alinhar, alcançando um valor máximo de magnetização. Quando o campo magnético externo é removido, a amostra retém a magnetização, permanecendo os domínios alinhados na mesma direção. Esta propriedade é apresentada nos metais de transição, ferro, cobalto e níquel; e em alguns metais terras-raras como o gadolínio (KITTEL, 2006; CALLISTER, 2002).



**Figura 2.** Representação de um material com multi-domínios magnéticos desmagnetizado (a), e na presença de campo magnético externo (b). Representação de uma partícula com um monodomínio (c) (DUARTE, 2005).  $M$  = magnetização;  $M_s$  = magnetização de saturação.

### Antiferromagnetismo

Este fenômeno é observado quando ocorre um pareamento do momento magnético de materiais com ligações iônicas. O alinhamento dos momentos de dois íons adjacentes em direções opostas promove o cancelamento total dos momentos *spin*. Com isto, o sólido não apresenta qualquer momento magnético resultante. O óxido de manganês (MnO) apresenta esta propriedade (CALLISTER, 2002).

## Ferrimagnetismo

O ferrimagnetismo, assim como o ferromagnetismo, apresenta uma magnetização alta e permanente, com características macroscópicas semelhantes, diferindo apenas da origem da magnetização. O fenômeno de ferrimagnetismo é observado nas ferritas, que apresentam estrutura do tipo espinélio inverso. A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) pode ser escrita como:  $\text{Fe}^{2+}\text{O}^{2-} - (\text{Fe}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_3$ , sendo que 50% dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  que estão presentes no sítio octaédrico cancelam o momento magnético spin dos outros 50% dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  que estão presentes no sítio tetraédrico, em um fenômeno similar ao antiferrimagnetismo. Com isto, a magnetização de saturação total do sistema pode ser calculada somando-se apenas as contribuições dos momentos provenientes dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  (CALLISTER, 2002).

## Superparamagnetismo

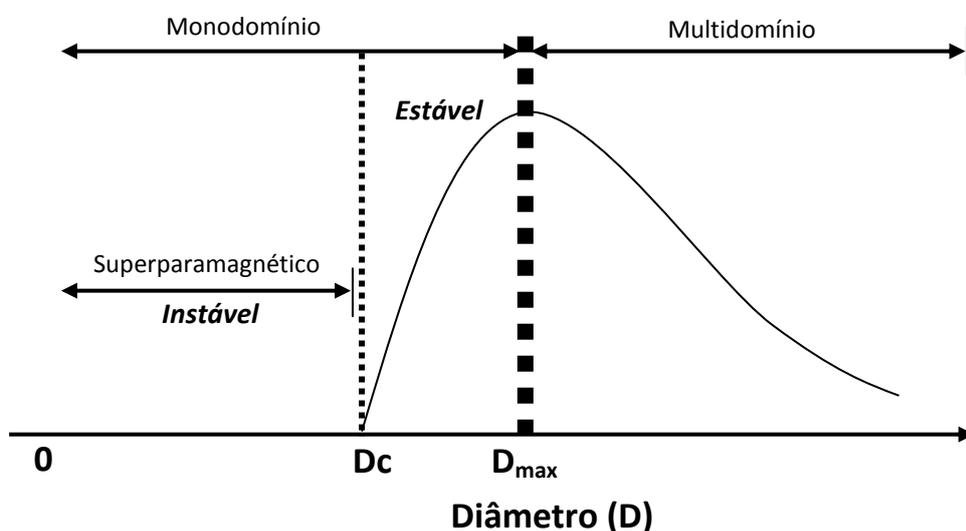
A propriedade de superparamagnetismo está diretamente ligada ao tamanho das partículas magnéticas. Somente partículas com diâmetro menor que 30 nm são superparamagnéticas. Quanto mais próxima da forma esférica e maior uniformidade entre as formas, maior será a eficiência das nanopartículas, com isto, maior aplicabilidade, seja como ferrofluido, como separador de células ou removedor de poluentes.

Materiais macroscópicos ferromagnéticos apresentam regiões com magnetismo uniforme, chamadas de domínios. Nas regiões entre os domínios os elétrons estão desalinhados entre si, contudo esta fração é muito pequena ao se comparar com a região interna do domínio que apresenta momento magnético mais significativo. A magnetização total é nula na ausência de um campo externo, devido os domínios apontarem para direções diferentes.

Quando o tamanho da partícula é reduzido para dimensões inferiores ao Diâmetro crítico ( $D_c$ ) ocorre a diminuição da energia dipolar entre a região de troca(externa) e a região interna, fazendo com que as partículas deixem de ser multidomínios para monodomínios magnéticos.

Existe um diâmetro máximo ( $D_{max}$ ) para a transição entre monodomínio e multidomínio magnético. A Figura 2.c mostra uma representação da nanopartícula magnética com um monodomínio. É observado monodomínio quando cada átomo da partícula faz parte de um arranjo magneticamente

ordenado, com momentos magnéticos alinhados em uma única direção espacial. Com isto, o momento magnético total é a soma de todos os momentos individuais, para apresentar esta propriedade o diâmetro deve ser menor que o ( $D_c$ ) diâmetro crítico,  $D < D_c$ . Partículas multidomínios na presença de um campo externo tendem a alinhar os domínios, caso o material seja ferromagnético por exemplo, a medida que o campo externo é reduzido o material continua magnetizado, chamado de magnetização remanescente ou campo coercivo ( $H_c$ ), enquanto que os materiais com um domínio apenas não apresentam este campo. A Figura 3 mostra um gráfico do aumento do campo magnético coercivo ( $H_c$ ), que é a magnetização remanescente acumulada pelo material, em função do aumento do diâmetro da partícula. O diâmetro crítico foi estimado em 30nm, ou seja, partículas com diâmetros menores que 30nm são consideradas como superparamagnéticas, por apresentar apenas um domínio magnético (BEAN & LIVINGSTON, 1959).

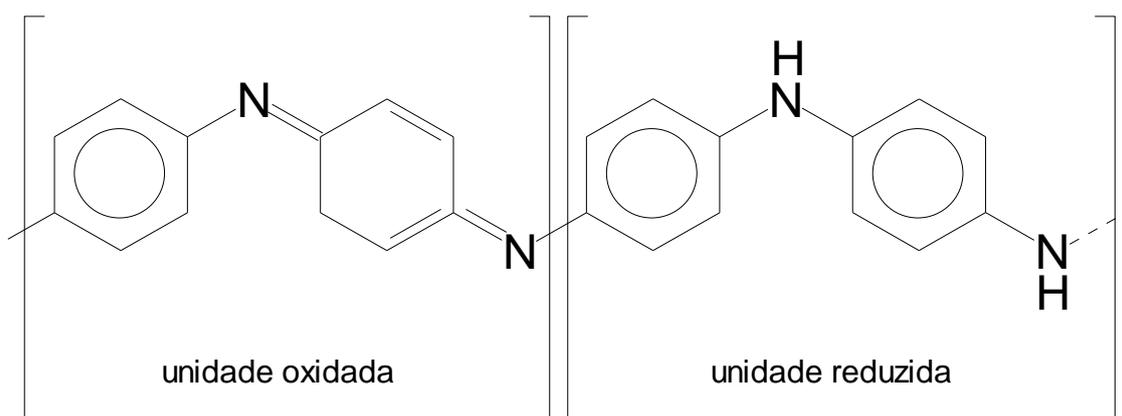


**Figura 3.** Variação do campo coercivo,  $H_c$ , versus o diâmetro,  $D$ , da nanopartícula (CULLITY, 1972).

### 2.3. POLIANILINA

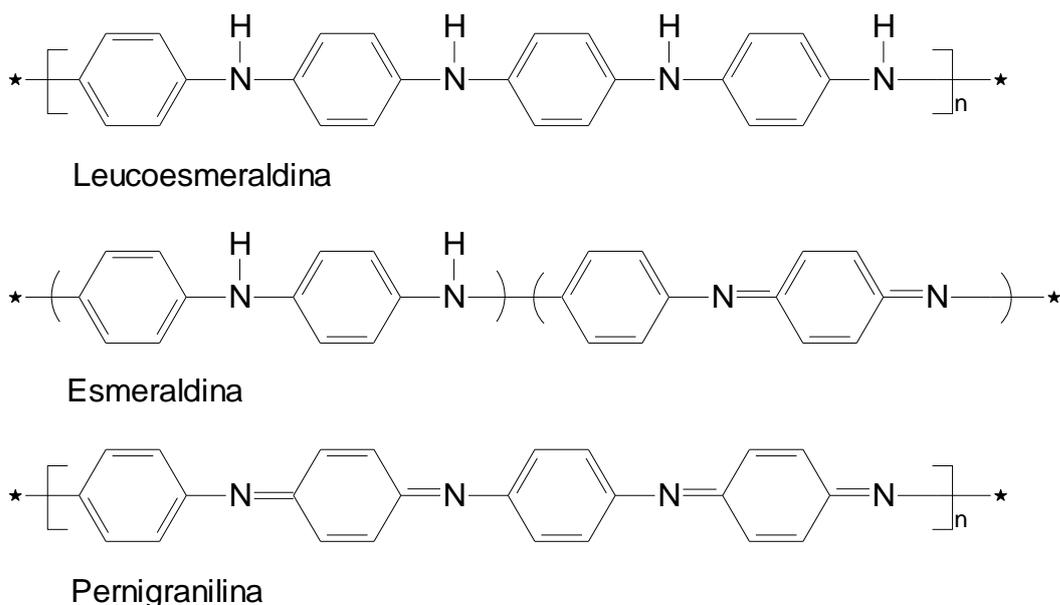
A polianilina é um polímero condutor que apresenta propriedades elétricas interessantes, possibilitando sua utilização em aplicações tecnológicas como: blindagem da radiação eletromagnética para carcaça de televisores, computadores, telefones celulares e salas de instrumentação (FAEZ *et al.*

2000), baterias recarregáveis, material para absorção de microondas (LI *et al.* 2007), produção de músculos artificiais (DRESCO *et al.* 1999), janelas inteligentes, sensores químicos e bio-sensores (STEJSKAL *et al.* 2006), dispositivos eletrocromicos (BAO & JIANG, 2005; KAZANTSEVA *et al.* 2006). Sua aplicação como material absorvedor de radiação eletromagnética (MARE) na região de microondas tem sido objeto de investigação. A polianilina faz parte da família de compostos pseudo lineares, nos quais os átomos de nitrogênio estão ligados a anéis de caráter quinóide ou benzenóide, nas formas oxidada e reduzida, respectivamente (Figura 4).



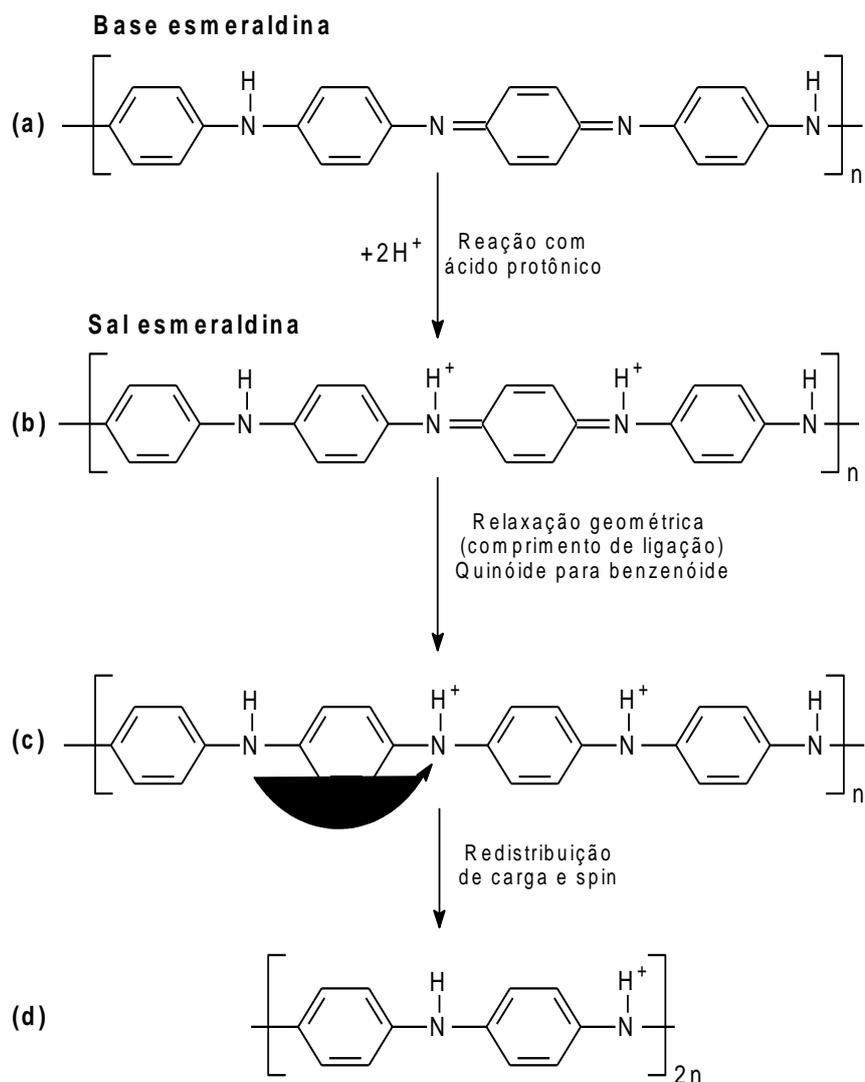
**Figura 4.** Representação das unidades oxidada e reduzida das polianilinas (GIRO, 2000).

A polianilina existe em três estados de oxidação distintos: a leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina; conforme ilustrado na Figura 5. A forma completamente reduzida, conhecida como leucoesmeraldina, é observada quando todos os átomos de N são pertencentes ao grupo amina, no qual só existem anéis do tipo benzenóide na cadeia. Quando todos os átomos de N são pertencentes ao grupo imina, a unidade está na forma oxidada, obtendo-se a pernigranilina com quantias iguais de anéis benzenóide e quinóide. Para polímeros com 50% da forma oxidada e 50% da forma reduzida observa-se uma proporção de 1:3 de anéis quinóides para anéis benzenóides, sendo chamado de esmeraldina (DING *et al.* 2008).



**Figura 5.** A polianilina em três estados de oxidação distintos: a leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina (GIRO, 2000).

Na ciência de polímeros condutores a dopagem é um processo que envolve a transição de um polímero isolante ou semi-condutor para um material condutor. Conforme demonstrado na Figura 6, a protonação ocorre utilizando um ácido de Brösted-Lowry reagindo com a base esmeraldina, através do desemparelhamento de spin, que permanece na unidade de repetição, sem alteração no número de elétrons. Com isto observa-se um estado metálico, com uma carga positiva por unidade de repetição, obtendo-se a forma conhecida como sal esmeraldina. Contudo, ainda não é bem entendido o mecanismo que envolve esta transição (ARAÚJO & De PAOLI, 2009; ERDEM *et al.* 2004).



**Figura 6.** Representação do desemparelhamento de spin induzido pela protonação da PAni, sendo convertido o material de semi-condutor para condutor. O contração não é mostrado (ARAÚJO & De PAOLI, 2009).

#### 2.4. MATERIAIS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

Atualmente as ferritas e a polianilina têm sido muito estudadas para aplicação como MARE. A blindagem da radiação eletromagnética por reflexão ou absorção é de grande interesse para fins militares (tecnologia aeronáutica) e civis (PINHO *et al.* 1999), pois muitos dispositivos eletrônicos emitem sinais

indesejáveis e por isto são envoltos em caixas condutoras protegendo os componentes eletrônicos de interferências e ao mesmo tempo evitando o escape de ruído eletromagnético (DIAS *et al.* 2005). A radiação eletromagnética é um dos subprodutos indesejáveis da proliferação de dispositivos eletrônicos, principalmente devido ao rápido desenvolvimento de sistemas de comunicação operando na faixa de 1-5 GHz, tais como: telefone celular, internet sem fio, sistemas Bluetooth, além de fornos microondas e sistemas de radar (STEJSKAL *et al.* 2006). Esta radiação interfere em aparelhos elétricos e eletrônicos e pode gerar efeitos desastrosos em sistemas controlados por computadores. A blindagem da radiação é essencial para garantir a confiabilidade operacional de equipamentos eletrônicos uma vez que pode diminuir ou eliminar ruídos eletromagnéticos (ARAÚJO & De PAOLI, 2009; KAZANTSEVA *et al.* 2006).

## **2.5. NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM POLÍMEROS**

Observa-se uma tendência tecnológica para a preparação de materiais nanoestruturados, ou nanocompósitos. São materiais que possuem em sua composição pelo menos um componente com dimensões nanométricas, ou seja, entre 1 e 100nm. Nesta escala de tamanho os materiais apresentam propriedades diferenciadas. Observa-se que o desenvolvimento de nanocompósitos despertou grande interesse dos pesquisadores a partir de 1990, sendo que desde a primeira publicação em 1986 até esta década foram publicados cerca de 4 mil trabalhos a respeito deste assunto (ALMEIDA, 2008).

Outra tendência observada nas pesquisas científicas é a preparação de materiais com duas matrizes distintas, inorgânica e orgânica. Estes materiais isolados apresentam propriedades específicas, mas na forma de compósito apresentam uma propriedade resultante diferenciada (FAEZ *et al.* 2000; LI *et al.* 2007). A obtenção de híbridos de ferritas e polímeros condutores tem sido foco de atenção para obtenção de novos materiais, nos quais cada constituinte dará a sua contribuição para a obtenção das propriedades desejadas (DIAS *et al.* 2005).

A polianilina é um composto muito visado para a produção de compósitos devido às suas propriedades elétricas e físico-químicas, pois

apresenta boa estabilidade ambiental, que é uma característica dos materiais poliméricos, e de síntese relativamente fácil. Outra característica importante da polianilina é a proteção contra oxidação; materiais inorgânicos recobertos com este polímero apresentam baixo índice de oxidação, devido à proteção contra corrosão química e eletroquímica que a polianilina fornece ao material inorgânico (JIANG *et al.* 2009). Os processos de oxidação são um grande problema na produção de compósitos a base de partículas magnéticas. Partículas como a magnetita, são facilmente oxidadas a maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), inicialmente elas são convertidas em magnetita não-estequiométrica ( $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ) até  $x=0,33$ , formando rapidamente a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , e depois para hematita (SANTANA & RAMOS, 2007). O recobrimento da nanopartícula de magnetita por polianilina reduziria o processo de oxidação da partícula inorgânica.

Compósito de polianilina com magnetita têm uma vasta possibilidade de aplicação, como em dispositivos eletrocromáticos, sistemas óticos não lineares, blindagem contra interferências eletromagnéticas, absorção de microondas (BAO & JIANG, 2005), diodos de emissão de luz e células solares (LONG *et al.* 2005).

---

.

### **3- OBJETIVO**

### 3– OBJETIVO

#### **3.1. OBJETIVO GERAL**

O objetivo deste trabalho foi desenvolver metodologias de síntese de materiais híbridos de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) com polianilina, dopada com ácidos dodecilbenzeno sulfônico (ADBS) e ácido oléico (AO), e sua caracterização com ênfase na utilização em blindagem da radiação eletromagnética.

#### **3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

3.2.1. Desenvolver metodologia de síntese de partículas de magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

3.2.2. Sintetizar a polianilina (PAni) dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico (ADBS) e com ácido oleico (AO).

3.2.3. Obtenção de materiais híbridos de Magnetita/PAni(ADBS) através de polimerização *in situ* da anilina em suspensão de Magnetita.

3.2.4. Obtenção de materiais híbridos de Magnetita/PAni(AO) através de polimerização *in situ* da anilina em suspensão de Magnetita.

3.2.5. Determinar a condutividade elétrica dos materiais produzidos pelo método de 4 pontas.

3.2.6. Caracterização das amostras por difração de raios X.

3.2.7. Determinar a refletividade das amostras de PAni e Magnetita/PAni na região de microondas.

3.2.8. Caracterização das amostras por espectroscopia na região do infravermelho.

3.2.9. Determinar o tamanho e morfologia da nanopartícula por microscopia eletrônica de transmissão.

3.2.10. Caracterizar as amostras por índice de saturação magnética.

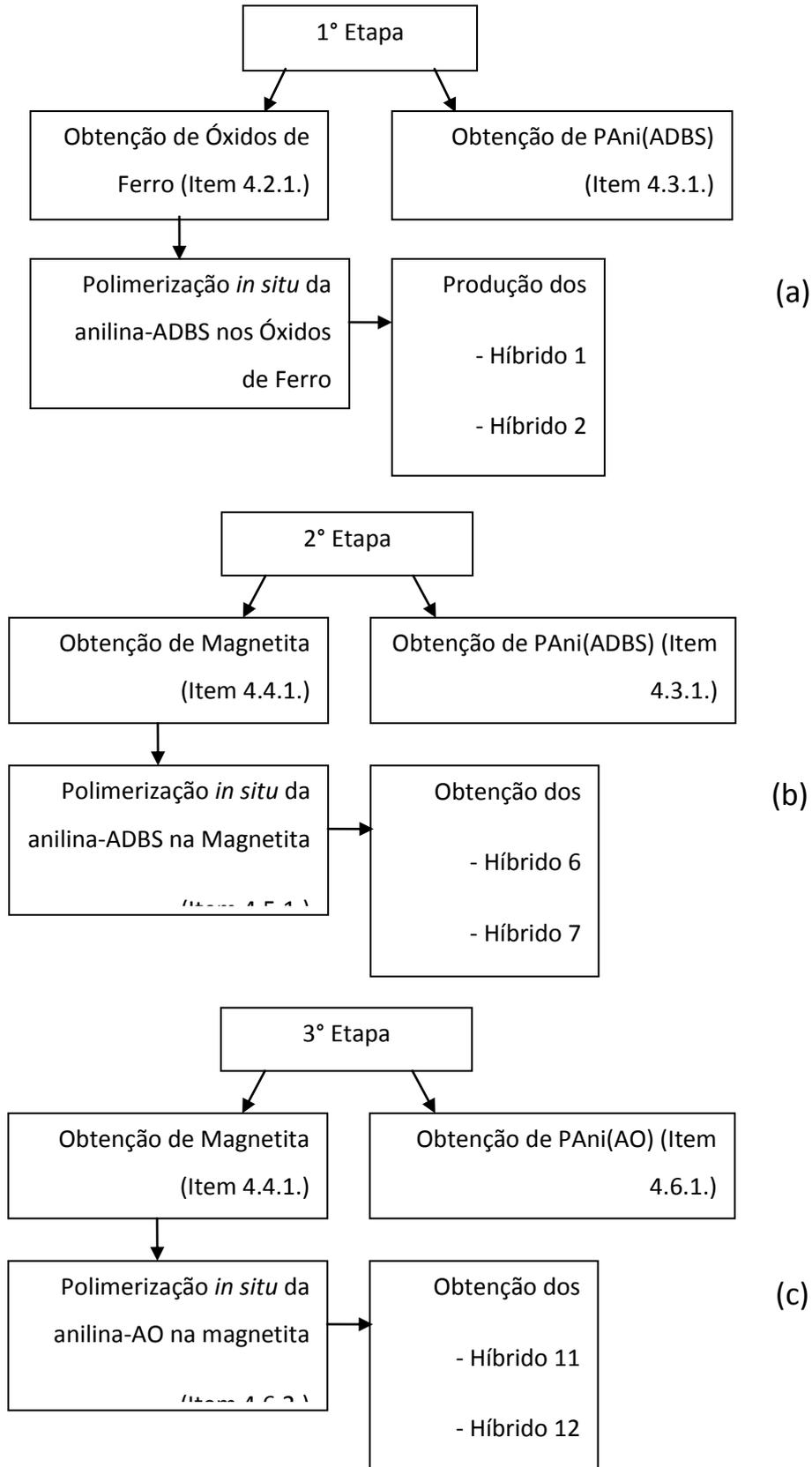
---

## **4 – PARTE EXPERIMENTAL**

## 4 – PARTE EXPERIMENTAL

### **4.1. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS**

A metodologia foi desenvolvida em três etapas: a primeira destinada à preparação do Óxido de Ferro, PANi(ADBS) e produção dos híbridos de Óxidos de Ferro/PAni(ADBS), Figura 7 (a). A segunda etapa foi direcionada para a preparação de Magnetita, PANi(ADBS) e híbridos de Magnetita/PAni(ADBS), Figura 7 (b). Na terceira etapa foi produzida a Magnetita, a PANi(AO) e híbridos de Magnetita/PAni(AO), Figura 7 (c). Os reagentes utilizados estão listados na Tabela 1, enquanto os equipamentos estão na Tabela 2.



**Figura 7.** Esquema de obtenção dos híbridos.

**Tabela 1.** Fórmula, fabricante e grau de pureza dos reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula Química	Fabricante e grau de pureza
Sulfato ferroso heptahidratado	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Vetec 99 %
Sulfato férrico	$[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$	Vetec 99 %
Hidróxido de amônio	$\text{NH}_4\text{OH}$	Neon 28-30 %
Ácido dodecilbenzeno sulfônico	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{S}$	Chemco 89%
Ácido oléico	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	Synth
Ácido clorídrico	HCl	Synth
Anilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Synth
Persulfato de amônio	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Vetec
Etanol comercial	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Nobre 96 °GL

**Tabela 2.** Marca e modelo dos equipamentos utilizados.

Equipamento	Marca	Modelo
Ultra-som	Maxiclean	1450
Estufa a vácuo	Marconi	MA 030
Placa de aquecimento e agitação	Quimis	-
Manta Aquecedora	Quimis	Q – 321 A 22
Difratômetro de raios X	Shimadzu	XRD-6000
Espectrofotômetro IV	Bomen	MB-Series
Magnetômetro	ADE Magnetcs	EV 7
Microscópio eletrônico de transmissão	JEOL	JEOL 1011
Análise Térmica	Shimadzu	DTG-60H
Eletrômetro	Keithley	617
Analizador de Redes Vetoriais	Agilent	8519 C

## 4.2. SÍNTESE DE PARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE FERRO

Para determinação das melhores condições de síntese, foram realizados cinco ensaios, sendo alterados alguns parâmetros de síntese conforme descrito na Tabela 3. O Óxido de Ferro 5 foi o escolhido para a produção dos híbridos, devido a concentração maior de íons ferro e a correção do volume da base, realizou-se 4 sínteses e os produtos obtidos foram homogeneizados, obtendo-se uma amostra similar para a produção de todos os híbridos, sendo chamados de Óxido de Ferro.

**Tabela 3** – Ensaios realizados para obtenção dos Óxidos de Ferro.

Amostra	Concentração de Ferro	Concentração e Volume (NH <sub>4</sub> OH)	Temperatura do sistema
Óxido de Ferro 1	0,10 mol.L <sup>-1</sup>	0,10 mol.L <sup>-1</sup> ; 250,0 mL	25 °C
Óxido de Ferro 2	0,10 mol.L <sup>-1</sup>	0,10 mol.L <sup>-1</sup> ; 250,0 mL	4-6 °C
Óxido de Ferro 3	0,15 mol.L <sup>-1</sup>	0,15 mol.L <sup>-1</sup> ; 250,0 mL	4-6 °C
Óxido de Ferro 4	0,15 mol.L <sup>-1</sup>	0,15 mol.L <sup>-1</sup> ; 150,0 mL	4-6 °C
Óxido de Ferro 5	0,15 mol.L <sup>-1</sup>	0,15 mol.L <sup>-1</sup> ; 266,7 mL	4-6 °C

### 4.2.1. Descrição geral do método de síntese dos Óxidos de Ferro

O método consistiu em preparar uma solução de concentração 0,15mol.L<sup>-1</sup> de íons ferro, com proporção de 1:2 em mols de Fe<sup>2+</sup>:Fe<sup>3+</sup>, na forma de sulfato ferroso (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) e sulfato férrico (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.16H<sub>2</sub>O), respectivamente. Preparou-se outra solução de hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) com concentração de 1,5 mol.L<sup>-1</sup>. A síntese das partículas foi promovida pelo método de co-precipitação em meio aquoso básico, através de reação de condensação (DRESCO *et al.* 1999). Preparou-se 1 L das soluções de íons ferro, posteriormente transferiu-se para um balão de fundo redondo de 3 bocas com capacidade de 2 L, sendo submetido a agitação mecânica. O sistema foi estabilizado em 200 rpm, e resfriado com o auxílio de banho de gelo com sal grosso, à temperatura de 4-6°C. 266,7 mL da solução de hidróxido de amônio foram adicionados gota a gota por aproximadamente 30 min. A agitação permaneceu por 1 h após a adição da solução de hidróxido de amônio. Ao

finalizar esta etapa o material foi decantado, retirou-se o sobrenadante e adicionou-se um volume de água destilada igual ao volume da síntese. Este procedimento foi realizado em duplicata. O material foi seco a 100 °C em estufa a vácuo. Após 8 h de secagem na estufa o material foi pulverizado com graal e pistilo de porcelana.

### 4.3. SÍNTESE DA PANI(ADBS) E MATERIAIS HÍBRIDOS DE ÓXIDO DE FERRO/PANI(ADBS)

Para desenvolvimento da melhor rota de síntese para obtenção da PANi(ADBS), foram realizados quatro testes preliminares, alterando alguns parâmetros para otimização do processo, elencados na Tabela 4. O ensaio para a obtenção da PANi(ADBS) 4 foi o escolhida para a produção deste material, devido a utilização da agitação mecânica.

**Tabela 4** – Ensaio realizados para produção da PANi(ADBS).

Amostra	Tipo de Solvente	Agitação	Volume	Concentração anilina
PAni(ADBS) 1	Água	Magnética	300 mL	0,1 mol.L <sup>-1</sup>
PAni(ADBS) 2	Água	Magnética	600 mL	0,05 mol.L <sup>-1</sup>
PAni(ADBS) 3	Solução Aquosa 40 % de Etanol	Magnética	300 mL	0,1 mol.L <sup>-1</sup>
PAni(ADBS) 4	Água	Mecânica	600 mL	0,05 mol.L <sup>-1</sup>

Foram realizados dois testes preliminares para determinação do método de obtenção dos materiais híbridos, com os parâmetros estão indicados na Tabela 5.

**Tabela 5** – Ensaio realizados para obtenção de híbridos Óxido de Ferro/PAni(ADBS).

Amostra	Tipo Solvente	Agitação	Volume	Concentração anilina
Óxido de Ferro/ PAni(ADBS) 1	Água	Magnética	400 mL	0,05 mol.L <sup>-1</sup>
Óxido de Ferro/ PAni(ADBS) 2	Água	Mecânica	400 mL	0,05 mol.L <sup>-1</sup>

O método para a síntese do Óxido de Ferro/ PANi(ADBS) 2 foi o procedimento escolhido para a produção dos híbridos.

#### 4.3.1. Descrição geral do método de síntese da PANi(ADBS)

A polianilina foi obtida através da polimerização química da anilina em meio ácido, utilizando o ADBS como ácido dopante, o qual atua também como surfactante, na razão de 1:1,5 de anilina:ADBS, obtendo o complexo *anilinum-DBS* caracterizado pela formação de uma dispersão branca (ARAÚJO & De PAOLI, 2009). As quantidades de reagentes utilizados na síntese estão relatadas na Tabela 5. Preparou-se 1,1 L de solução de anilina, posteriormente transferiu-se para um balão de fundo redondo de 3 bocas com capacidade para 2 L, sendo submetido a agitação mecânica. A agitação foi mantida em 200 rpm e o sistema foi resfriado com o auxílio de banho de gelo com sal grosso, até temperatura entre 4-6 °C. O material permaneceu sob agitação mecânica constante. O agente oxidante, persulfato de amônio (PSA), na proporção de 1:1,25 de anilina:PSA, foi dissolvido em 50 mL de água e adicionado lentamente por aproximadamente 30 min, com a finalidade de minimizar o aumento da temperatura do meio reacional. O sistema permaneceu sob agitação durante 4 h. Ao finalizar o tempo de reação, foi adicionado etanol comercial suficiente para obter um sistema com 40 % deste composto, posteriormente o material foi filtrado a pressão reduzida, lavado com 200 mL de solução aquosa a 40 % de etanol comercial (v/v), e seco em estufa a vácuo a 100 °C.

#### 4.3.2. Descrição geral do método de síntese do material híbrido de Óxido de Ferro/PANi(ADBS)

Os materiais híbridos de Óxido de Ferro/PANi(ADBS) foram preparados de acordo com as proporções mostradas na Tabela 6. A proporção ADBS:anilina foi de 1:1,5 e a concentração inicial de anilina foi de 0,05 mol.L<sup>-1</sup>.

O óxido de ferro (5g) foi adicionado a um balão de fundo redondo de 3 bocas e capacidade de 2 L, contendo o respectivo volume de água. A suspensão foi mantida sob agitação mecânica, 200 rpm, e resfriada a 4-6 °C

com o auxílio de banho de gelo com sal grosso. Em seguida adicionou-se o ADBS na razão de 1:1,5 de anilina:ADBS, e 10 minutos depois, a anilina. Como agente oxidante utilizou o PSA na proporção 1:1,25 (anilina:PSA). O PSA foi dissolvido em 50 mL de água destilada, sendo a solução adicionada gota a gota durante 30 min, ao sistema reacional, para minimizar o efeito do aquecimento (STJSKAL *et al.* 2005). A agitação foi mantida por 4 horas. Após a agitação adicionou-se à suspensão formada, um volume de etanol comercial suficiente para formar uma solução 40 % de etanol em água. A suspensão foi filtrada sob pressão reduzida, lavada com 200 mL de solução de etanol 40 % em água e seca em estufa a vácuo a 100 °C.

**Tabela 6.** Quantidades de reagentes e sínteses realizadas dos Híbridos de Óxido de Ferro/PAni(ADBS).

Sínteses	OF : PAni (m:m)	Volume água	Quantidade Anilina	Quantidade ADBS	Quantidade PSA
Pani(ADBS)	0:1	1.100 mL	5,0 mL	30,11 g	15,62 g
Híbrido 1	1:2	1.100 mL	5,0 mL	30,11 g	15,62 g
Híbrido 2	1:1,5	850 mL	3,9 mL	23,34 g	12,12 g
Híbrido 3	1:1	550 mL	2,5 mL	15,08 g	7,81 g
Híbrido 4	1,5:1	365 mL	1,7 mL	10,00 g	5,18 g
Híbrido 5	2:1	275 mL	1,2 mL	7,54 g	3,90 g

#### 4.4. SÍNTESE DA MAGNETITA

Para o desenvolvimento da rota de síntese da magnetita foram realizados 11 testes preliminares, variando a proporção de íons ferro, temperatura de síntese, métodos de secagem e de agitação. Os Testes 1 e 2 foram realizados com agitação mecânica a 200 rpm, nos testes seguintes não houve agitação, apenas homogeneização do meio. Os parâmetros utilizados para cada teste estão elencados na Tabela 7. O método escolhido para a obtenção da magnetita foi o realizado no ensaio para obtenção da Magnetita 11. Neste ensaio o produto não foi seco e permaneceu em suspensão.

**Tabela 7.** Ensaios realizados para produção da Magnetita.

<b>Síntese</b>	<b>Proporção Fe<sup>2+</sup>:Fe<sup>3+</sup></b>	<b>Agitação</b>	<b>Temp. de Síntese</b>	<b>Modo de Secagem</b>
<b>Magnetita 1</b>	1:1	1 hora	4-6 °C	Est. V. 100 °C
<b>Magnetita 2</b>	1:2	1 hora	4-6 °C	Est. V. 100 °C
<b>Magnetita 3</b>	1:2	sem	25 °C	Est. V. 100 °C
<b>Magnetita 4</b>	1:2	sem	25 °C	Est. V. 100 °C
<b>Magnetita 5</b>	1:2	sem	25 °C	Est. V. 100 °C
<b>Magnetita 6</b>	1:1	sem	25 °C	Est. V. 100 °C
<b>Magnetita 7</b>	1:2	sem	25 °C	Est. V. 40 °C
<b>Magnetita 8</b>	1:2	sem	25 °C	Dessecador
<b>Magnetita 9</b>	1:2	sem	50 °C	Dessecador
<b>Magnetita 10</b>	1:2	sem	4-6 °C	Dessecador
<b>Magnetita 11</b>	1:2	sem	25 °C	sem

Obs: Est. V.= Estufa à vácuo

#### 4.4.1. Descrição geral do método de síntese da magnetita

O método consistiu em preparar uma solução de concentração 0,15mol.L<sup>-1</sup> de íons ferro, com proporção de 1:2 em mols de Fe<sup>2+</sup>:Fe<sup>3+</sup>, na forma de sulfato ferroso (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) e sulfato férrico (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.16H<sub>2</sub>O), respectivamente. Preparou-se uma solução de NH<sub>4</sub>OH com concentração de 1,5 mol.L<sup>-1</sup>. A síntese das partículas foi promovida pelo método de coprecipitação em meio aquoso básico, através de reação de condensação (DRESCO *et al.* 1999). Preparou-se 500 mL de solução de íons ferro em um béquer com capacidade volumétrica de 1 L, utilizando água destilada previamente degaseificada em banho ultrassônico. Foi adicionado em uma única etapa 133,3 mL da solução de NH<sub>4</sub>OH e homogeneizou-se o sistema com o auxílio de um bastão de vidro. Após a decantação do material inorgânico, retirou-se o sobrenadante e adicionou-se água previamente degaseificada para lavagem do material, em duplicata. Posteriormente a suspensão foi neutralizada com ácido clorídrico 10 %, obtendo-se o material em suspensão.

#### **4.5. SÍNTESE DE MATERIAIS HÍBRIDOS DE MAGNETITA/PANI(ADBS)**

##### **4.5.1. Descrição geral do método de síntese do material híbrido de Magnetita/PAni(ADBS)**

O método consistiu em preparar materiais híbridos de magnetita e polianilina dopada com ADBS. A magnetita foi sintetizada por via química, segundo método descrito no item (4.4.1), com quantidades de reagentes relatadas na Tabela 8. O material inorgânico em suspensão foi transferido para um balão de fundo redondo de 3 bocas com capacidade de 2 L. As quantidades de reagentes utilizados na síntese estão relatadas na Tabela 9. Foi adicionado no balão, junto com o material inorgânico, água com volume equivalente a síntese a ser realizada. O sistema foi submetido à agitação mecânica com velocidade de 300 rpm e resfriado com o auxílio de banho de gelo com sal grosso, à temperatura de 4-6 °C. Em seguida foi realizada a polimerização *in situ* da anilina-ADBS, na proporção de 1:1,5 (anilina:ADBS). Inicialmente adicionou-se o ADBS à suspensão de magnetita, sob agitação. Após 10 min, adicionou-se a anilina em quantidade suficiente para obter uma solução 0,05 mol.L<sup>-1</sup>, em relação à água. Foi utilizado como agente oxidante o persulfato de amônio na proporção molar de 1:1,25 de anilina:PSA. O persulfato foi dissolvido em 50 mL de água destilada e adicionado lentamente ao sistema durante 30 min, com a finalidade de minimizar o aumento da temperatura do meio reacional. O sistema permaneceu sob agitação mecânica durante 4 h. Ao finalizar esta etapa, foi adicionado etanol comercial à suspensão em quantidade suficiente para se obter 40 % de etanol em relação à água. A suspensão foi filtrada a pressão reduzida, lavada com 200 mL de solução aquosa 40 % de etanol comercial e seco em estufa a vácuo com temperatura de 100 °C. Estes híbridos de Magnetita/PAni(ADBS) foram obtidos nas proporções (1:2, 1:1,5, 1:1, 1,5:1 e 2:1) de massa de Magnetita:massa de PAni(ADBS), com quantidades de reagentes utilizadas relatadas na Tabela 9.

**Tabela 8.** Quantidades de reagentes utilizadas na obtenção da magnetita necessária a produção dos Híbridos de Magnetita/PAni(ADBS).

Sínteses	Volume Solução	Quantidade Sul. Ferroso	Quantidade Sul. Férrico	Quantidade $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$ 1,5 mol.L <sup>-1</sup>
MAG 6-A	423 mL	5,98 g	9,86 g	113 mL
MAG 7-A	423 mL	5,98 g	9,86 g	113 mL
MAG 8-A	634 mL	8,81 g	14,78 g	169 mL
MAG 9-A	845 mL	11,74 g	19,70 g	225 mL
MAG 10-A	845 mL	11,74 g	19,70 g	225 mL

**Tabela 9.** Quantidades de reagentes utilizadas na obtenção da PAni(ADBS) e dos Híbridos Magnetita/PAni(ADBS).

Sínteses	Mag : PAni (m:m)	Volume Solução	Quant. Anilina	Quant. ADBS	Quantidade de PSA
PAni(ADBS)	0:1	850 mL	3,9 mL	23,34 g	12,12 g
Híbrido 6	1:2	850 mL	3,9 mL	23,34 g	12,12 g
Híbrido 7	1:1,5	638 mL	2,9 mL	15,61 g	9,10 g
Híbrido 8	1:1	638 mL	2,9 mL	15,61 g	9,10 g
Híbrido 9	1,5:1	570 mL	2,6 mL	13,64 g	7,95 g
Híbrido 10	2:1	425 mL	1,9 mL	10,18 g	5,93 g

#### 4.6. SÍNTESE DA PANI(AO) E MATERIAIS HÍBRIDOS DE MAGNETITA/PANI(AO)

Foram realizados dois ensaios para determinação da proporção de ácido oléico na dopagem da PAni. Os valores estão informados na Tabela 10. Foi utilizado a quantidade referente ao método para obtenção da PAni(AO) 2.

**Tabela 10.** Ensaios realizadas para obtenção de PAni(AO).

Síntese	Anilina: A. Oléico	Temp. de Síntese	Tipo de Solvente	Tempo Síntese	Concen. Anilina
PAni(AO) 1	1:1,5	4-6 °C	água	4 h	0,05 mol.L <sup>-1</sup>
PAni(AO) 2	1:1	4-6 °C	água	4 h	0,05 mol.L <sup>-1</sup>

Para produção dos híbridos foram realizados oito testes preliminares para determinação de melhor rota de síntese dos híbridos, alterando as variáveis segundo Tabela 11. O ensaio para a obtenção do Mag./PAni(AO) 6 foi escolhido para a obtenção dos híbridos.

**Tabela 11.** Parâmetros usados nos ensaios de obtenção de PAni/AO e Magnetita/PAni(AO).

<b>Síntese</b>	<b>Razão An.: AO</b>	<b>Temp. de Síntese</b>	<b>Tipo de Solvente</b>	<b>Tempo Síntese</b>	<b>Anilina Con. mol.L<sup>-1</sup></b>
<b>Mag./PAni(AO) 1</b>	1:1	4-6 °C	água	4 h	0,05
<b>Mag./PAni(AO) 2</b>	1:1	4-6 °C	água	4 h	0,10
<b>Mag./PAni(AO) 3</b>	1:1	4-6 °C	água	10 h	0,05
<b>Mag./PAni(AO) 4</b>	1:1	4-6 °C	Água	10 h	0,10
<b>Mag./PAni(AO) 5</b>	1:1	25 °C	Etanólica 10 %	4 h	0,05
<b>Mag./PAni(AO) 6</b>	1:1	25 °C	Etanólica 20 %	4 h	0,05
<b>Mag./PAni(AO) 7</b>	1:1	25 °C	Etanólica 10 %	4 h	0,10
<b>Mag./PAni(AO) 8</b>	1:1	25 °C	Etanólica 20 %	4 h	0,10

#### 4.6.1. Descrição geral do método de síntese da PAni(AO)

A PAni foi obtida através da polimerização química da anilina, utilizando o ácido oléico (AO) como dopante. Preparou-se 1.206 mL de solução 0,05 mol.L<sup>-1</sup> de anilina, que foram transferidos para um balão de fundo redondo de 3 bocas com capacidade volumétrica de 2 L, sendo submetido a agitação mecânica com velocidade de 200 rpm. O sistema permaneceu em temperatura de 24 °C, utilizando um banho com água para evitar alterações da temperatura durante a reação. Foi adicionado o AO na proporção molar de 1:1 de anilina:AO. O agente oxidante, PSA, na proporção de 1:1,25 de anilina:PSA, foi dissolvido em 50 mL de água e adicionado lentamente, por aproximadamente 30 min, com a finalidade de minimizar o aumento da temperatura do meio reacional. O sistema permaneceu sob agitação durante 4 h. Ao finalizar esta etapa o material foi filtrado a pressão reduzida, lavado primeiramente com 500 mL de etanol comercial e posteriormente com outra fração de 400 mL de solução aquosa 50 % de etanol comercial, e seco em estufa a vácuo a 60 °C.

#### 4.6.2. Descrição geral do método de síntese do material híbrido de Magnetita/PAni(AO)

O método consistiu em preparar materiais híbridos de magnetita e polianilina dopada com AO. A magnetita foi sintetizada por via química, segundo método descrito no item (4.4.1), com quantidades de reagentes relatadas na Tabela 12. Em seguida o material inorgânico em suspensão foi transferido para um balão de fundo redondo de 3 bocas com capacidade volumétrica de 2 L. Foi adicionado no balão, junto com o material inorgânico, água em volume equivalente a síntese a ser realizada. Adicionou-se etanol comercial equivalente para obtenção de solução 10 %. O sistema foi submetido à agitação mecânica com velocidade de 200 rpm. A reação foi realizada a temperatura ambiente, utilizando um banho com água para minimizar variações da temperatura durante a reação. Foi realizada a polimerização *in situ* da anilina. Inicialmente acidificou-se o meio com AO na proporção molar de 1:1 de anilina:AO. Após 10 min foi adicionado o monômero anilina, obtendo-se uma solução de síntese com concentração de 0,05 mol.L<sup>-1</sup>. Foi utilizado como agente oxidante o PSA na proporção molar de 1:1,25 de anilina:PSA. O persulfato foi dissolvido em 50 mL de água destilada e adicionado lentamente ao sistema durante 30 min, com a finalidade de minimizar o aumento da temperatura do meio reacional. O sistema permaneceu durante 4h sob agitação mecânica. Ao finalizar o tempo de reação o material foi filtrado a pressão reduzida, lavado primeiramente com 100mL de álcool comercial e posteriormente com outra fração de 400mL de solução aquosa 50% de álcool comercial, e seco em estufa a vácuo a 60°C. Os híbridos de Magnetita/PAni(AO) foram obtidos nas proporções (1:2, 1:1,5, 1:1, 1,5:1 e 2:1) de massa de Magnetita:massa de Pani(AO), com quantidades de reagentes utilizados relatadas na Tabela 13.

**Tabela 12.** Quantidades de reagentes utilizadas na obtenção da magnetita necessária a produção dos Híbridos de Magnetita/PAni(AO).

Sínteses	VOLUME Solução	Quantidade Sul. Ferroso	Quantidade Sul. Férrico	Quantidade NH <sub>4</sub> OH <sub>(aq)</sub> 1,5 mol.L <sup>-1</sup>
MAG 6-A	423 mL	5,98 g	9,86 g	113 mL
MAG 7-A	423 mL	5,98 g	9,86 g	113 mL
MAG 8-A	423 mL	5,98 g	9,86 g	113 mL
MAG 9-A	634 mL	8,81 g	14,78 g	169 mL
MAG 10-A	845 mL	11,74 g	19,70 g	225 mL

Obs: sul.=sulfato; hid.=hidróxido.

**Tabela 13.** Quantidades de reagentes utilizadas na obtenção da PAni(AO) e dos Híbridos Magnetita/PAni(AO).

Sínteses	Mag : PAni (m:m)	VOLUME Solução	Quant. Anilina	Quant. A. Oléico	Quantidade de PSA
PAni(AO)	0:1	1.206 mL	11,0 mL	59,80 g	35,18 g
Híbrido 11	1:2	1.206 mL	11,0 mL	59,80 g	35,18 g
Híbrido 12	1:1,5	905 mL	8,2 mL	44,85 g	26,38 g
Híbrido 13	1:1	603 mL	5,5 mL	29,91 g	17,59 g
Híbrido 14	1,5:1	603 mL	5,5 mL	29,91 g	17,59 g
Híbrido 15	2:1	603 mL	5,5 mL	29,91 g	17,59 g

## 4.7. CARACTERIZAÇÃO

### 4.7.1. Difração de raios X

A estrutura cristalina das partículas sintetizadas foram reveladas por difração de raios X (DRX). Foi utilizado um difratômetro Shimadzu XRD-6000, voltagem de 40 kV e corrente de 30mA, com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ), a  $2,00 \text{ }^\circ.\text{min}^{-1}$ , com  $2\theta$  variando de 5 a  $80^\circ$ . As análises foram realizadas no Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás – UFG. A identificação estrutural das amostras analisadas foi feita comparando os difratogramas obtidos com padrões tabelados disponíveis em bancos de dados como *Joint Committee on Powder Diffraction Standards – Powder Diffraction File (JCPDS -*

PDF), disponível no banco de dados do laboratório. O tamanho médio foi calculado através da equação de Sherrer (CULLITY, 1978), utilizando a largura da meia altura da reflexão mais intensa das medidas do difratograma.

#### **4.7.2. Espectroscopia na região do IV**

A espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FT-IR) foi realizada com objetivo de se determinar os grupos funcionais. A análise foi feita em equipamento Bomem Hartmann & Braun MB-Series, de 4.000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros foram obtidos por transmitância usando pastilhas de KBr. As medidas foram realizadas no Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás – UFG.

#### **4.7.3. Determinação da condutividade elétrica pelo método de 4 pontas**

A condutividade elétrica foi determinada utilizando uma sonda de quatro pontas colineares, conectado a um eletrômetro e um multímetro. Os corpos de prova foram preparados com cerca de 1 g da amostra, prensadas em um pastilhador, aplicando pressão de 16 MPa. As medidas foram realizadas no Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás – UFG.

#### **4.7.4. Medida de saturação magnética**

As medições foram feitas utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM – *Vibrating Sample Magnetometer*), *Quantum Design PPMS Physical Property Measurement System*, da ADE Magnetics modelo EV 7, com campo magnético de até 20 k(Oe), à temperatura ambiente. As medidas foram realizadas no Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás – UFG.

#### **4.7.5. Espectroscopia Mössbauer**

Os Espectros Mössbauer foram obtidos no Laboratório de Ciência de Materiais do Instituto de Física da Universidade de Brasília – UnB. As medidas foram realizadas utilizando um transdutor *WEISS* de fabricação alemã que se

move com aceleração constante. A fonte de radiação utilizada foi  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Ródio (Rh), calibrado com uma folha fina de Fe. Para as medidas à temperatura de nitrogênio líquido (77 K), utilizou-se um criostato Oxford acoplado a um controlador de temperatura.

#### **4.7.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão**

As micrografias foram obtidas no Laboratório de Microscopia Eletrônica, do departamento de Biologia Celular do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília. As medidas foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão, modelo *JEOL JEM 1011*, operado a 80 kV e fotografadas com câmera *Gatan Ultrascan*. As amostras observadas foram dispersas em água e colocadas em ultrassom para melhor dispersão. Uma gota desta suspensão foi depositada sobre uma tela de cobre com 200 mesh, coberta por uma membrana polimérica (Formvar) e posteriormente seca à temperatura ambiente.

#### **4.7.7. Análise Termogravimétrica**

As análises foram realizadas utilizando equipamento Shimadzu DTG-60H. A temperatura variou de ambiente até 1000 °C, com razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> e fluxo de ar a 50 mL.min<sup>-1</sup>. As análises foram realizadas no Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás – UFG.

#### **4.7.8. Medidas de Refletividade na região de microondas**

As medidas de refletividade em guia de ondas foram obtidas utilizando um Analisador de Redes Vetorial Agilent 8510C, adaptado a um *kit* de calibração WR-90 da Agilent. As amostras foram medidas na faixa de microondas com frequências entre 8-12 GHz. A caracterização foi realizada no Laboratório de Caracterização Eletromagnética da Divisão de Materiais do CTA, em São José dos Campos-SP.

---

## **5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES**

## 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

Foram sintetizadas partículas de óxidos de ferro, as quais foram recobertas com polianilina através da polimerização *in situ* do monômero de anilina, utilizando o PSA como agente oxidante. Foi sintetizada a polianilina na forma esmeraldina dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico (ADBS) e ácido oléico (AO).

### 5.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE FERRO

Com o intuito de se determinar a melhor rota de síntese da magnetita, foram realizados 5 testes preliminares, sendo alterada a concentração de íons ferro, a quantidade de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e a temperatura reacional. As amostras obtidas por estes testes foram chamadas de Óxidos de Ferro 1, 2, 3, 4 e 5.

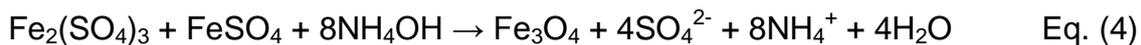
A Tabela 14 mostra os rendimentos e parâmetros de síntese. As sínteses OF 1 e 2 apresentaram rendimentos inferiores às sínteses 3 e 5. Esta diferença é atribuída a concentração das soluções. A solubilidade máxima para os sulfatos férrico e ferroso foi determinada experimentalmente. Nas primeiras sínteses a concentração da solução foi de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , enquanto que nas sínteses posteriores foi utilizada solução mais concentrada, com  $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ . Concomitantemente, aumentou-se a concentração da solução de hidróxido de amônio de 1,0 para  $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$  e seu volume de adição permaneceu 250 mL. Avaliou-se que o rendimento para a produção dos Óxidos de Ferro 3 foi maior que as duas sínteses anteriores, devido a concentração maior do hidróxido de amônio no meio reacional, pois a literatura relata a necessidade de pH acima de 9,5 para a obtenção da magnetita (HOSORO *et al.* 2009).

**Tabela 14** - Condições e resultados das sínteses de Óxidos de Ferro.

Amostra	Conc. de Fe	Temperatura	Conc. e volume		Rendimento
			NH <sub>4</sub> OH <sub>(aq)</sub>		
OF 1	0,10 mol.L <sup>-1</sup>	25°C	1,0 mol.L <sup>-1</sup> ; 250 mL		72,1%
OF 2	0,10 mol.L <sup>-1</sup>	4-6°C	1,0 mol.L <sup>-1</sup> ; 250 mL		86,2%
OF 3	0,15 mol.L <sup>-1</sup>	4-6°C	1,5 mol.L <sup>-1</sup> ; 250 mL		98,3%
OF 4	0,15 mol.L <sup>-1</sup>	4-6°C	1,5 mol.L <sup>-1</sup> ; 150 mL		-
OF 5	0,15 mol.L <sup>-1</sup>	4-6°C	1,5 mol.L <sup>-1</sup> ; 267 mL		98,8%

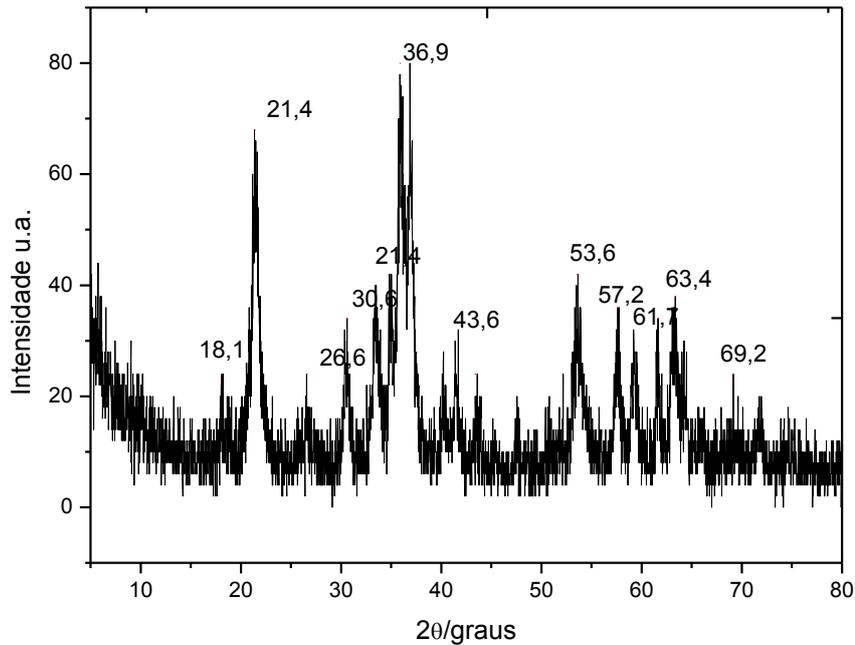
Nessas sínteses verificou-se que o pH após a reação ainda permaneceu básico, 9,5. Com a intenção de minimizar a quantidade de reagentes usados e resíduos gerados, o volume da solução de NH<sub>4</sub>OH foi reduzido para 150 mL na síntese 4. Neste teste obteve-se um fluido avermelhado de pH igual a 6, não sendo possível determinar o rendimento. Conclui-se, portanto, que o pH deveria continuar muito básico.

Nas sínteses para a produção de Óxidos de Ferro 5 foi avaliada a quantidade de hidróxido utilizado, sendo realizado novo cálculo segundo Equação 4. Esta equação representa a produção de magnetita que é o produto alvo da síntese (HOSORO *et al.* 2009; ALMEIDA, 2008).



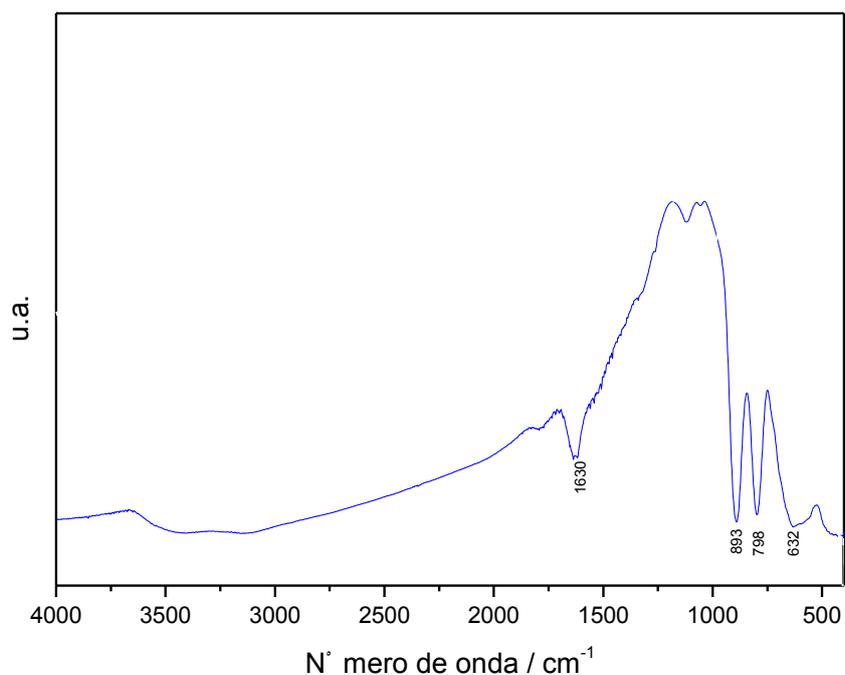
Após realização dos cálculos estequiométricos, foi avaliado que a quantidade adequada é de 267 mL de solução de NH<sub>4</sub>OH 1,5 mol.L<sup>-1</sup>.

A Figura 5 mostra o difratograma de raios X do Óxidos de Ferro 5. Através da comparação dos picos obtidos com os valores tabelados no “Joint Committee on Powder Diffraction Standards – Powder Diffraction File (JCPDS - PDF)” foi possível concluir que a amostra é uma mistura de óxidos de ferro. A goethita (α-FeOOH) evidenciada pelos 5 picos de difração em graus 2θ = 21,4° , 26,6° , 33,4° , 36,9° e 53,6° (JCPDS – PDF # 810462), a presença de hematita (α- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é demonstrada nos 5 picos de difração em graus 2θ = 33,4° , 35,6° , 53,6° , 61,7° e 63,4° (JCPDS – PDF # 871163), a maguemita (γ- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é inferida aos 7 picos de difração em graus 2θ = 30,6° , 35,9° , 43,4° , 47,6° , 57,7° , 63,3° e 69,2° (JCPDS – PDF # 391346) e por magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) indicada pelos 7 picos de difração em graus 2θ = 18,1° , 30,6° , 36,9° , 43,4° , 53,6° , 57,7° , 63,3° (JCPDS – PDF # 880866).



**Figura 8.** Difratomogramas de raios X dos Óxidos de Ferro.

A Figura 9 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho do Óxido de Ferro 5. As atribuições dos picos/bandas são mostrados na Tabela 15. A absorção em  $1630\text{ cm}^{-1}$  evidencia água, a presença de goethita foi confirmada através das absorções em  $893$  e  $798\text{ cm}^{-1}$ , atribuídos à deformação da ligação Fe-OH no plano e fora do plano, respectivamente (GILBERT *et al.* 2008). A absorção em  $632\text{ cm}^{-1}$  é típica de estiramento Fe-O no sítio tetraédrico da magnetita e maguemitita que apresentam estrutura de espinélio (MAITY & AGRAWAL, 2007).



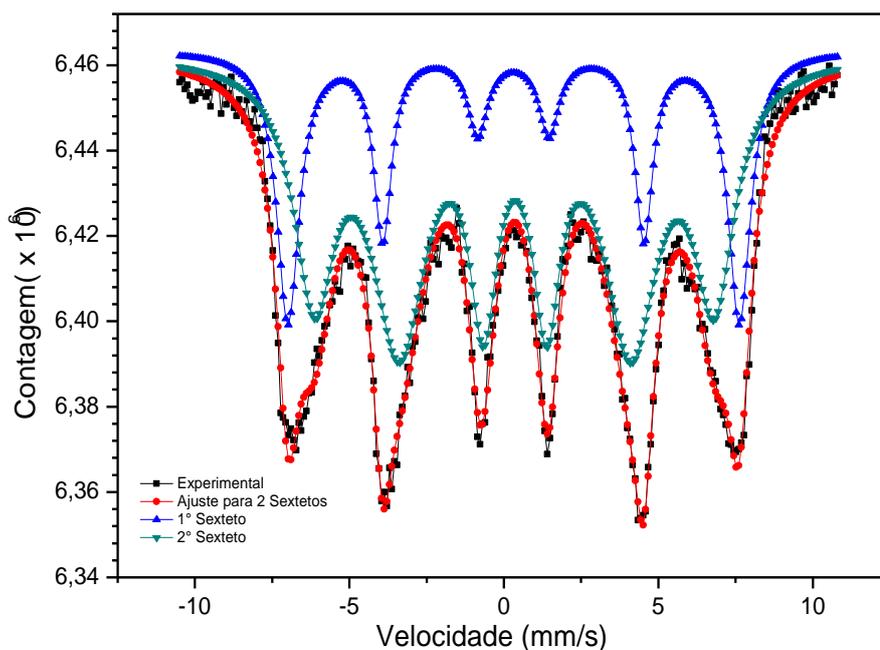
**Figura 9.** Espectros de IV dos Óxidos de Ferro 5.

**Tabela 15.** Bandas de Absorção na região do infravermelho dos Óxidos de Ferro 5.

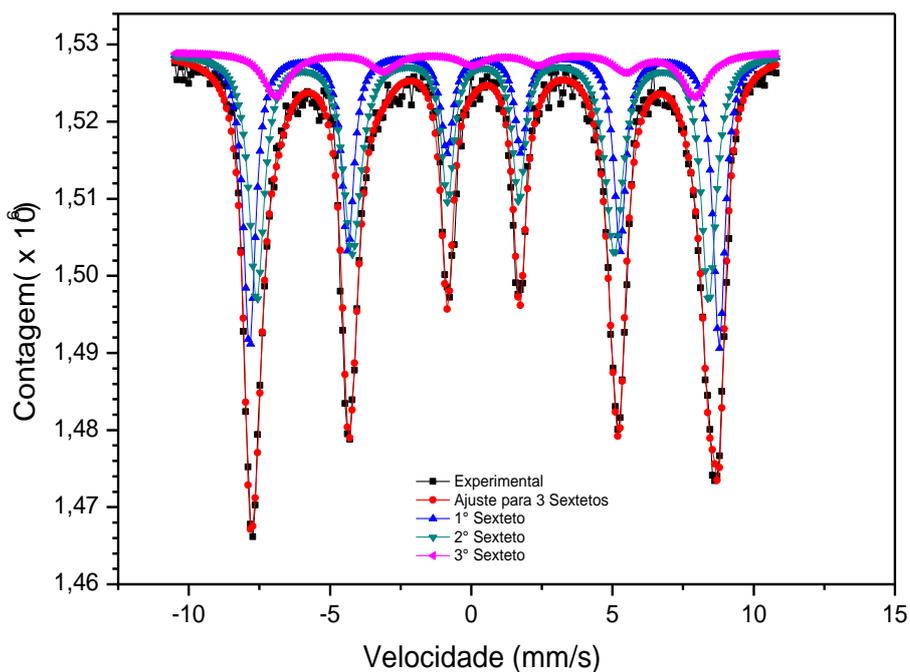
$\nu / \text{cm}^{-1}$	Amostras	Atribuições
1630	OF <sup>a</sup>	Estiramento O-H de água
893	OF <sup>b</sup>	Estiramento Fe-OH no plano da goethita
798	OF <sup>b</sup>	Estiramento Fe-OH no fora do plano da goethita
632	OF <sup>c</sup>	Estiramento Fe-O do sítio tetraédrico da magnetita e maguemita

<sup>a</sup>(CHOI *et al.* 2006). <sup>b</sup>(BAO *et al.* 2005). <sup>c</sup>(MAITY & AGRAWAL, 2007).

A Figura 10 apresenta o espectro de Mössbauer da amostra de Óxido de Ferro-5 obtido na temperatura ambiente (TA) ajustado com dois sextetos. A Figura 11 apresenta o espectro de Mössbauer da mesma amostra obtido na temperatura de nitrogênio líquido (NL) ajustado com três sextetos, utilizando o programa Moss Winn.



**Figura 10.** Espectro Mössbauer dos Óxidos de Ferro-5 à temperatura ambiente.



**Figura 11.** Espectro Mössbauer dos Óxidos de Ferro-5 à temperatura de nitrogênio

A Tabela 16 apresenta os parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer para a amostra Óxidos de Ferro-5. . A análise do

espectro Mössbauer a 300 K apresenta dois sextetos, podendo ser atribuído magnetita para o sexteto 1 (BAHGAT *et al.* 1978) e goethita para o sexteto 2 (GOODMAN & LEWIS, 1981). Já o espectro a 77 K apresenta três sextetos, sendo o sexteto 1 atribuído a maguemita (PORTNOV *et al.*, 1987), o sexteto 2 a hematita (VANDENBERGHE *et al.* 1986) e o sexteto 3 a goethita (GOODMAN & LEWIS, 1981).

Os valores obtidos nos deslocamentos isoméricos, nos desdobramentos quadrupolares e nos campos magnéticos são muito próximos aos valores apresentados na literatura para o sexteto 1 e 2 da análise a temperatura de nitrogênio líquido, indicando a presença de maguemita e hematita (LEITE *et al.* 2009). O sexteto 3 da amostra a temperatura de nitrogênio líquido e os sextetos da amostra à temperatura ambiente não foram encontrados valores idênticos, entretanto foi informado os valores mais próximos encontrados na literatura, correspondendo aos minerais magnetita e goethita. A presença de uma mistura de óxidos de ferro foi ratificada pelos resultados do difratograma de raios X e espectro de IV, conforme sugerido pela espectroscopia de Mössbauer.

**Tabela 16.** Parâmetros Mössbauer da amostra de Óxidos de Ferro-5. TA = temperatura ambiente; NL = Temperatura á nitrogênio líquido; DI = deslocamento isomérico; DQ = desdobramento quadrupolar; H = campo magnético; A (%) = área relativa.

Amostra	Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	H (kOe)	Area %	Mineral
<b>OF-5 (TA)</b>	Sexteto 1	0,31	0,021	454,2	26,9	
	Literatura <sup>a</sup>	0,63 ± 0,04	0,08 ± 0,04	455 ± 2		Magnetita
	Sexteto 2	0,35	-0,045	402,5	73,1	
	Literatura <sup>b</sup>	0,53 ± 0,06	0,00 ± 0,1	364 ± 37		Goethita
<b>OF-5 (NL)</b>	Sexteto 1	0,46	0,013	516,9	39,4	
	Literatura <sup>c</sup>	0,47 ± 0,02	0,08 ± 0,02	514 ± 5		Maguemita
	Sexteto 2	0,41	-0,039	497,6	50,0	
	Literatura <sup>d</sup>	0,39 ± 0,05	-0,2 ± 0,05	497 ± 5		Hematita
	Sexteto 3	0,82	-1,29	461,0	10,6	
	Literatura <sup>c</sup>	0,48 ± 0,05	-0,12 ± 0,05	460 ± 4		Goethita

<sup>a</sup>(BAHGAT *et al.* 1978). <sup>b</sup>(GOODMAN & LEWIS, 1981). <sup>c</sup>(PORTNOV *et al.* 1987). <sup>d</sup>(VANDENBERGHE *et al.* 1986).

O procedimento de obtenção do Óxido de Ferro-5 foi usado como referência na síntese da magnetita. As síntese anteriores apresentaram produtos com coloração avermelhada, indicando que o material não era magnetita, a síntese escolhida foi a que apresentou coloração mais próxima da magnetita.

### 5.3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PANI(ADBS), E MATERIAIS HÍBRIDOS DE ÓXIDO DE FERRO/PANI(ADBS)

#### 5.3.1. Resultados da síntese da PANi(ADBS)

Foram realizados 4 testes preliminares para determinação da melhor rota de síntese da PANi(ADBS). Os materiais sintetizados foram chamados PANi(ADBS) 1, 2, 3 e 4.

Na síntese do PANi(ADBS) 1 foi verificado que após 20 min da adição do persulfato de amônio (PSA) a viscosidade do meio reacional aumentou

consideravelmente, apresentando zonas sem agitação com formação de uma dispersão branca do complexo *anilinum*-DBS (ARAÚJO & De PAOLI, 2009). Foi observado que esta dispersão incrustou na lateral do erlenmeyer, e após 50 min da adição do PSA o sistema estava praticamente sem agitação devido à alta viscosidade. Após 1 h de reação a parte superior do sistema apresentou uma coloração verde escuro enquanto que a parte interna permaneceu branca, indicando uma polimerização heterogênea no sistema. Ao completar 1,33 h o sistema estava totalmente verde escuro. Posteriormente realizou-se filtragem a pressão reduzida com duração de 6 h. O tempo excessivo de filtragem é atribuído à alta viscosidade do material obtido e à propriedade surfactante do ADBS. Em seguida o material foi transferido para outro funil e realizada a lavagem com 200 mL de solução aquosa 40 % (v/v) em etanol comercial, finalizando com a secagem a vácuo a 90 °C.

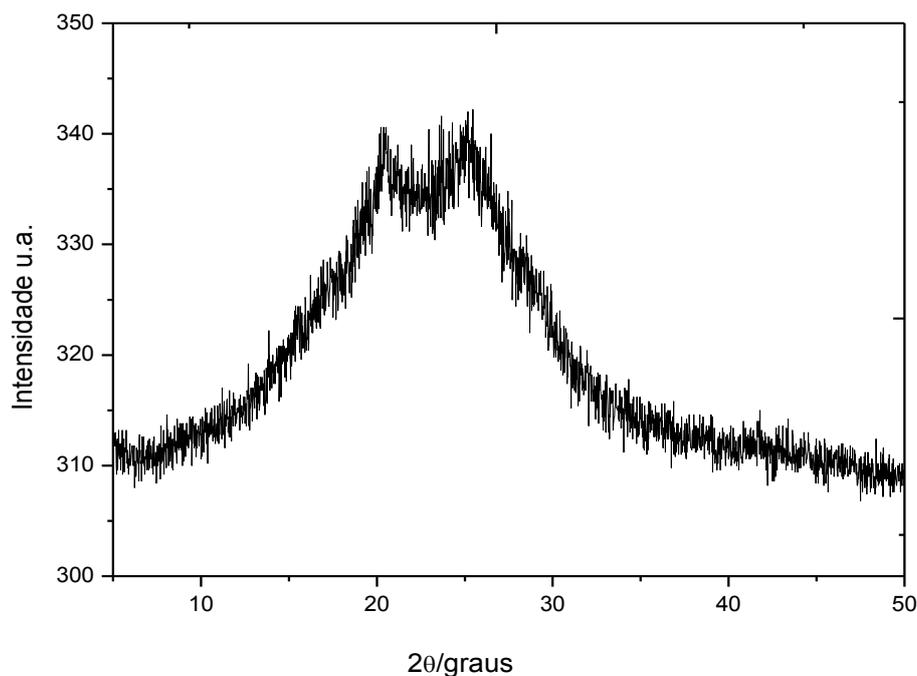
Para o material PAni(ADBS) 2 verificou-se que a síntese processou-se de forma similar a anterior, observando que a suspensão também estava muito viscosa, com isto o volume do sistema foi dobrado para 600 mL. Posteriormente adicionou-se o PSA. Após 40 min da adição do PSA, o sistema começou a esverdear indicando a formação da polianilina na forma esmeraldina. Transcorridos 1,66 h de reação o sistema voltou a aumentar a viscosidade e a agitação magnética foi interrompida, devido ao superaquecimento do agitador. Antes de realizar a filtragem adicionou-se um volume de etanol comercial necessário para que o meio reacional ficasse com concentração de 40 % de etanol. Posteriormente a suspensão foi filtrada e lavada com 200 mL de solução aquosa de etanol comercial a 40 %. Para determinar a concentração de etanol a ser adicionado, foram realizados testes para solubilizar o sal de anilina/ADBS identificando que o volume mínimo de etanol para solubilização da dispersão branca *anilinum*-DBS foi de 40 % em volume.

A síntese para preparação do material PAni/ADBS 3 diferenciou-se das anteriores devido a utilização de etanol comercial no meio reacional para a reação de polimerização. Com a utilização da solução aquosa de etanol comercial 40 % para síntese, observou-se que a viscosidade diminuiu em relação às sínteses anteriores, com solubilização do sal de anilina/ADBS, e redução do tempo de filtragem para 1h.

O rendimento real do polímero formado é difícil de ser determinado, sendo necessárias algumas considerações. A primeira consideração a ser feita é que toda a anilina polimerizou-se, a segunda é que 50 % dos nitrogênios da unidade de repetição estão dopados com ADBS. Segundo estas considerações, cada unidade de repetição apresenta massa molar de  $1.015,4 \text{ g.mol}^{-1}$ . Para a síntese da PAni(ADBS) 1 e PAni(ADBS) 2 não foi possível obter rendimento devido às dificuldades de filtragem, o material PAni(ADBS) 3 apresentou rendimento de 97 %, entretanto observou-se excesso de ADBS devido a dificuldade na lavagem, e o material PAni(ADBS) 4 rendimento de 73,3 %.

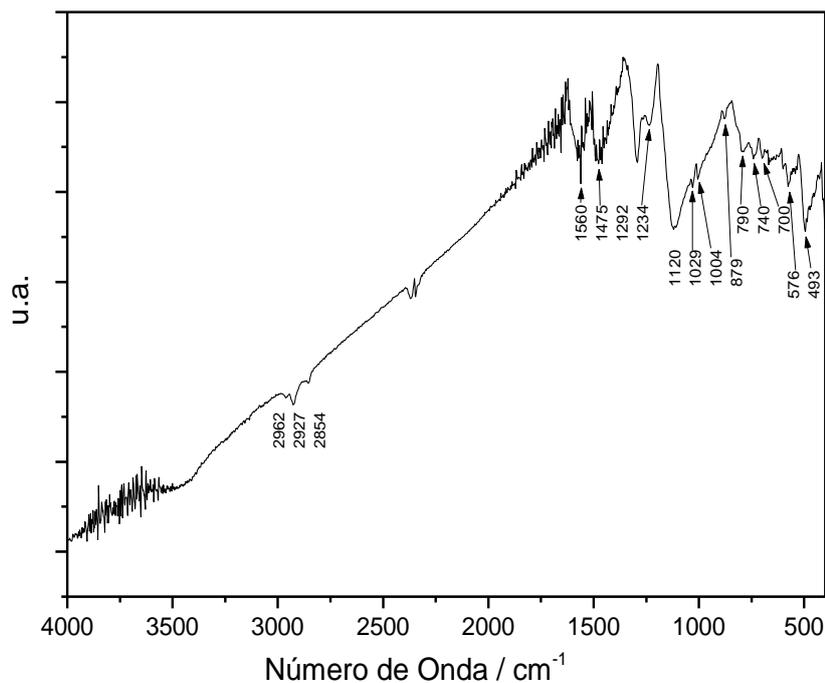
Baseado nos testes preliminares foram determinadas as variáveis para a produção da PAni(ADBS) 4, com concentração de  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  de anilina, e adicionado ao produto da síntese etanol comercial suficiente para se obter um sistema com 40 % em volume. O produto foi lavado com 200 mL de solução de etanol comercial 40 % e seco a vácuo a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . O rendimento para este material foi de 74 %.

A Figura 12 mostra o difratograma de raios X da amostra PAni(ADBS) 4. Observa-se dois picos centrados em  $2\Theta = 20^\circ$  e  $25^\circ$  atribuída às regiões cristalinas. Sobreposto aos picos ocorre um halo que é característico de materiais amorfos (ARAÚJO & De PAOLI, 2009).



**Figura 12.** Difratoograma de raios-X da PANi (ADBS).

O espectro vibracional de infravermelho da PANi (ADBS) é mostrado na Figura 13. Na Tabela 17 estão descritas as principais atribuições das vibrações da PANi (ADBS). A banda intensa na região de  $4000$  a  $3600\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a forma esmeraldina, normalmente esta banda sobrepõem aos picos entre  $3500$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$  atribuídos aos estiramentos de ligações N-H das amins. Os Picos em  $2962$ ,  $2927$  e  $2857\text{ cm}^{-1}$  típicos de ligações C-H de cadeias alifáticas foram atribuídas ao ADBS. Os picos em  $1120$ ,  $1029$ ,  $1004$ ,  $740$  e  $700\text{ cm}^{-1}$  evidenciam a presença de ácidos sulfônicos e seus sais pelo grupo  $\text{SO}_3$ .



**Figura 13.** Espectros de IV da PANi (ADBS).

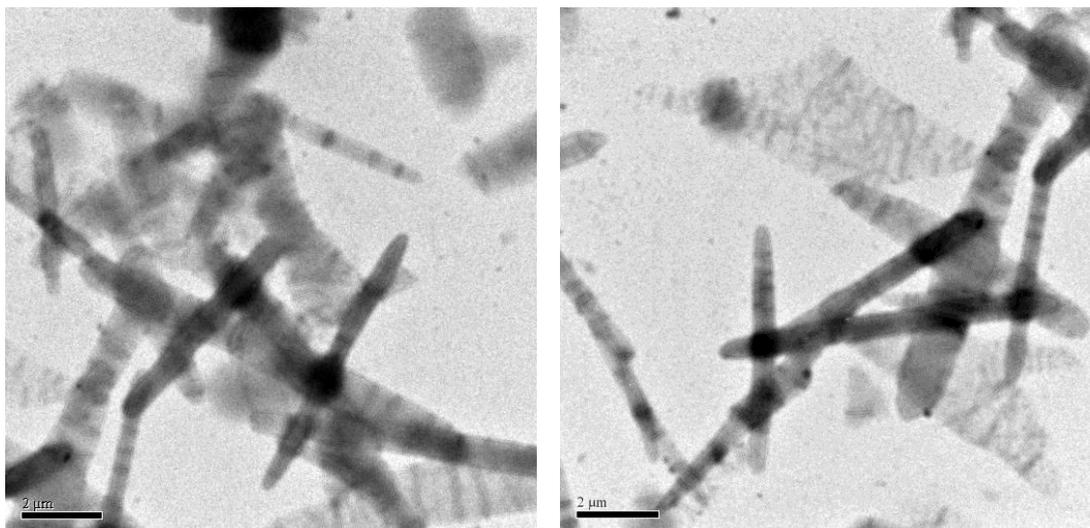
**Tabela 17.** Bandas de Absorção na região do infravermelho da PANi(ADBS).

$\nu / \text{cm}^{-1}$	Atribuições
2962, 2927 e 2854	Estiramento C-H do ADBS
1560	Estiramento N=Q=N e C=C do anel quinóide (Q)
1475	Estiramento N-B-N e C=C do anel benzenóide (B)
1292	Estiramento C-N (amina aromática) e deformação C-C
1234	Estiramento C-N <sup>+</sup> (associado a condutividade)
1120, 1029 e 1004	Estiramento simétrico e assimétrico do SO <sub>3</sub> e estiramento S-Fenil (ADBS)
879 e 790	Deformação C-H fora do plano em anel benzênico <i>p</i> -di-substituído
740 e 700	Deformação do grupo SO <sub>3</sub> em alquilbenzenosulfonado
576 e 493	Deformação fora do plano do anel aromático

(ARAUJO & PAOLI, 2009).

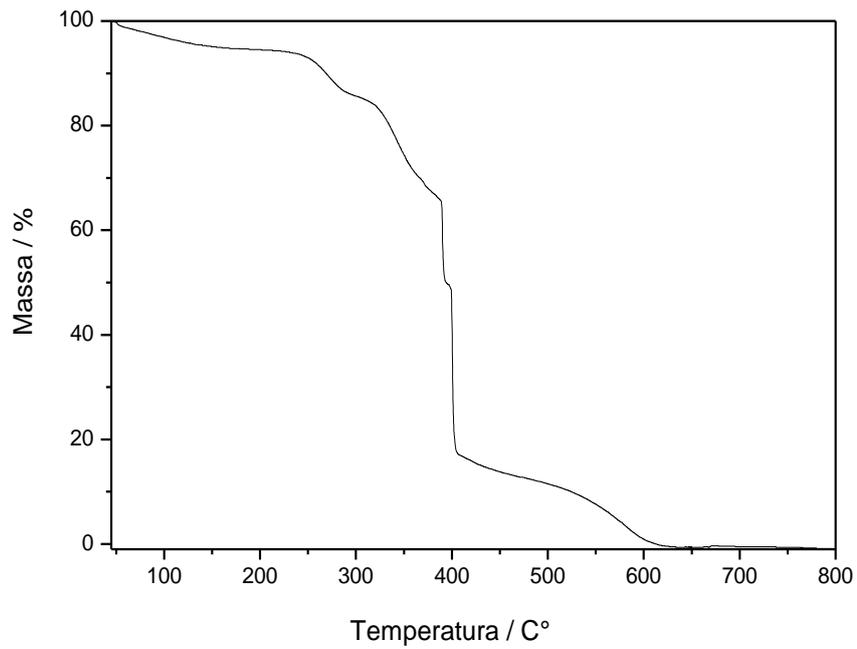
A Figura 14 apresenta micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da PANi(ADBS), com resolução satisfatória para observação da morfologia do material formado, com aproximação de 10.000 vezes.

Observa-se que os aglomerados de PANi(ADBS) ocorre na forma de bastões.

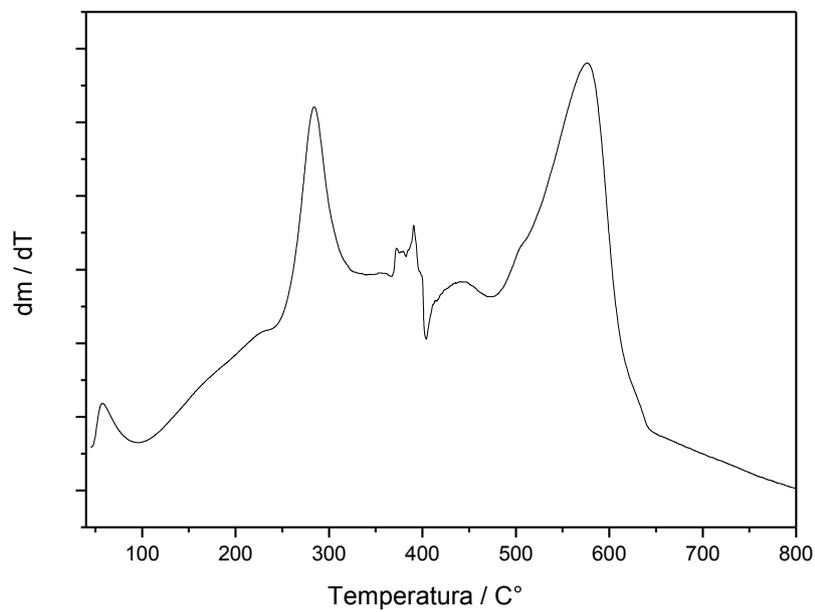


**Figura 14.** Micrografias obtidas por TEM da amostra de PANi(ADBS).

A Figura 15 mostra a curva termogravimétrica da amostra de PANi (ADBS), obtida sob atmosfera de oxigênio, com velocidade de aquecimento de 10 °C/min. A curva apresenta cinco etapas de perda de massa. A primeira etapa ocorreu até 180 °C, sendo atribuído a pequenas moléculas do solvente, com 5,3 % de perda de massa. A segunda etapa ocorreu entre 180 e 335°C com perda de 11,4 % de massa atribuído a volatilização ou degradação do ácido (ADBS) livre na molécula polimérica. A terceira faixa entre 335°C a 385°C com perda de 17,0 % referente ao ácido ligado. Posteriormente observou-se a quarta faixa de decomposição térmica entre 385 e 500°C com perda de aproximadamente 54,2%, indicando a degradação da cadeia polimérica principal, e finalizando com a decomposição das cinzas até 630°C com 12,1%. A perda de massa foi de 100 %, devido à atmosfera de oxigênio, que promoveu uma oxidação completa da amostra.



(a)



(b)

**Figura 15.** Curva termogravimétrica da amostra de PANi(ADBS) (a) e respectiva derivada (b).

### 5.3.2 Resultados das sínteses dos materiais Híbridos de Óxidos de Ferro/PAni(ADBS)

Foram realizados dois testes preliminares para desenvolvimento do método a ser utilizado para a produção dos híbridos, sendo nomeados Óxidos de Ferro/PAni(ADBS) 1 e 2.

O material híbrido de Óxidos de Ferro/PAni(ADBS) 1 foi produzido pela polimerização *in situ* da anilina na suspensão de óxido de ferro. Contudo observado que as partículas inorgânicas ficaram aderidas na barra magnética, fazendo com que as partículas tivessem um recobrimento polimérico inadequado. No material Óxidos de Ferro/PAni(ADBS) 2, evitou-se este problema utilizando um agitador mecânico. Ambas as sínteses apresentaram rendimento de 71 %.

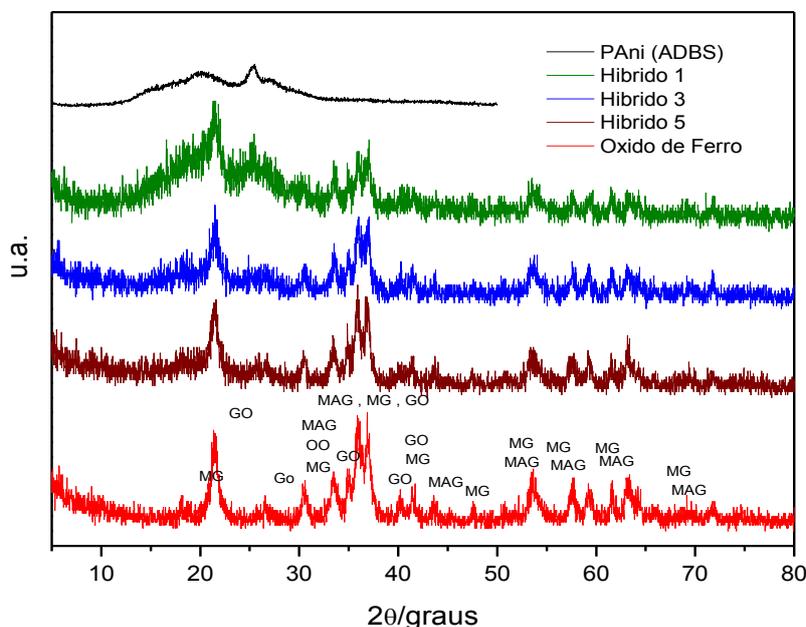
A Tabela 18 mostra os resultados de rendimento e condutividade elétrica. Rendimentos acima de 100 % são devidos ao excesso de ADBS na amostra. Observa-se também que ao ser adicionado o material inorgânico o rendimento da PAni aumenta, isto pode ser atribuído a uma possível ação catalítica dos Óxidos de Ferro. Observa-se que a presença de óxidos de ferro não reduz os valores de condutividade elétrica quando comparados à PAni(ADBS) pura. Os valores obtidos para a condutividade elétrica são condizentes com os valores encontrado na literatura (ARAÚJO & De PAOLI, 2009).

**Tabela 18.** Valores de condutividade elétrica e rendimento dos materiais Híbridos e PAni(ADBS).

Sínteses	OF:PAni	$\sigma / \text{S.cm}^{-1}$	R / %
PAni(ADBS)	0:1	$5,1 \times 10^{-2} \pm 4,1 \times 10^{-3}$	76
Híbrido 1	1:2	$6,2 \times 10^{-1} \pm 8,5 \times 10^{-1}$	93
Híbrido 2	1:1,5	$7,4 \times 10^{-2} \pm 4,7 \times 10^{-3}$	93
Híbrido 4	1,5:1	$7,3 \times 10^{-2} \pm 4,6 \times 10^{-3}$	107
Híbrido 5	2:1	$1,9 \times 10^{-1} \pm 1,1 \times 10^{-1}$	101

A Figura 16 mostra os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas. Foi possível identificar a presença de magnetita, de maguemita,

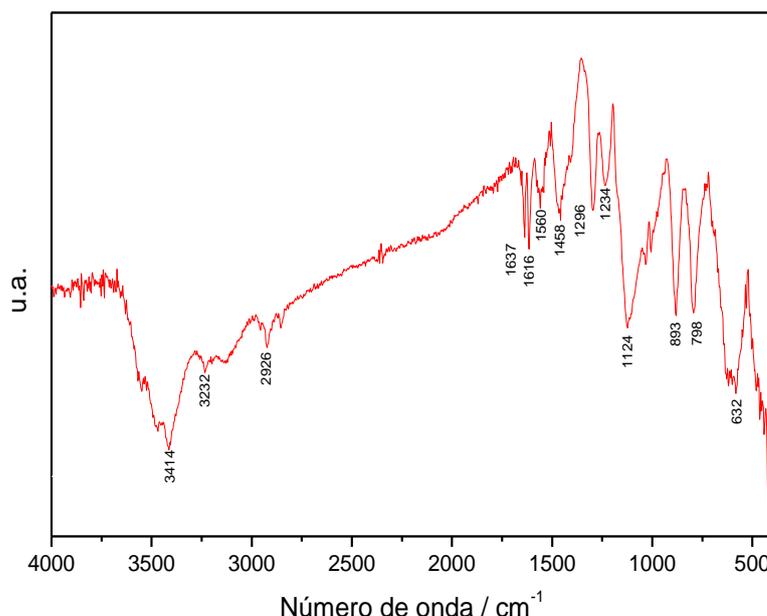
de goethita e de hematita (descrito no Item 5.2.). A PANi(ADBS) é evidenciada no híbrido 1, com proporção de 1:2 de óxido de ferro por polianilina, através do halo amorfo em  $2\theta = 20^\circ$  e no pico em  $2\theta = 25^\circ$ .



**Figura 16.** Difratogramas de raios X da PANi(ADBS), Híbridos e Óxidos de Ferro.

A Figura 17 mostra o espectro de infra-vermelho do Híbrido 1, com atribuições elencadas na Tabela 19. Os picos  $3414$  e  $3232\text{ cm}^{-1}$  são característicos de vibrações de estiramento simétrico e assimétrico do N-H associados a  $\text{NH}_2^+$ . O ADBS é evidenciado no pico em  $2926\text{ cm}^{-1}$  que corresponde ao estiramento C-H de cadeias alifáticas. O Pico em  $1630\text{ cm}^{-1}$  é característico de água (CHOI *et al.* 2006). Os picos em  $1616$ ,  $1560$ , e  $1458\text{ cm}^{-1}$  evidenciam a presença de anéis quinóides e benzenóides da PANi. Na região de  $1300$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$  indica a presenças de deformações tipo C-C e estiramentos C-N da amina aromática e associada a condutividade. Outra evidência de presença de ADBS são os estiramentos simétricos e assimétricos característicos do pico em  $1124\text{ cm}^{-1}$ . Os picos em  $893$  e  $798\text{ cm}^{-1}$  estão associados a estiramento Fe-OH da goethita e sobreposição da deformação C-H fora do plano em anel benzênico p-di-substituído. O primeiro é um estiramento no plano e o segundo estiramento fora do plano da goethita. A magnetita e maguemita são identificadas pela absorção em  $625\text{ cm}^{-1}$ , característico do estiramento Fe-O do sítio tetraédrico e deformação fora do

plano do anel aromático da PANi (ARAUJO & De PAOLI, 2009; BAO *et al.* 2005).



**Figura 17.** Espectros de IV do Híbrido 1.

**Tabela 19.** Bandas de Absorção na região do infravermelho do Híbrido 1.

$\nu / \text{cm}^{-1}$	Atribuições
3414 e 3232	Vibrações de estiramento simétrico e assimétrico de N-H
2926	Estiramento C-H do ADBS
1637	Estiramento O-H de água
1616 e 1560	Estiramento N=Q=N e C=C do anel quinóide (Q)
1458	Estiramento N-B-N e C=C do anel benzenóide (B)
1296	Estiramento C-N (amina aromática) e deformação C-C
1234	Estiramento C-N <sup>o+</sup> (associado a condutividade)
1124	Estiramento simétrico e assimétrico do SO <sub>3</sub> e estiramento S-Fenil (ADBS)
893	Estiramento Fe-OH no plano da goethita e sobreposição da deformação C-H fora do plano em anel benzênico p-di-substituído
798	Estiramento Fe-OH no fora do plano da goethita e sobreposição da deformação C-H fora do plano em anel benzênico p-di-substituído
625	Estiramento Fe-O do sítio tetraédrico da magnetita e maguemita e deformação fora do plano do anel aromático da PANi

<sup>a</sup>(CHOI *et al.* 2006). <sup>b</sup>(BAO *et al.* 2005). <sup>c</sup>(MAITY & AGRAWAL, 2007). <sup>d</sup>(ARAUJO & De PAOLI, 2009).

Nas Figuras 18 a 27 são mostrados os espectros de Mössbauer dos Híbridos 1, 2, 3, 4 e 5 obtidos à temperatura ambiente e à temperatura de nitrogênio líquido.

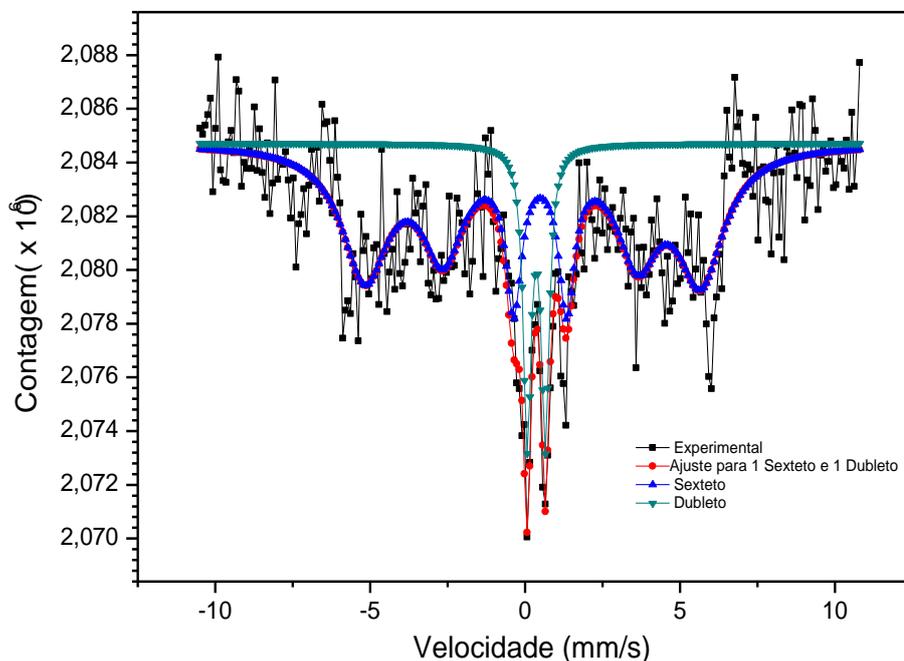


Figura 18. Espectro Mössbauer do Híbrido 1 à temperatura ambiente.

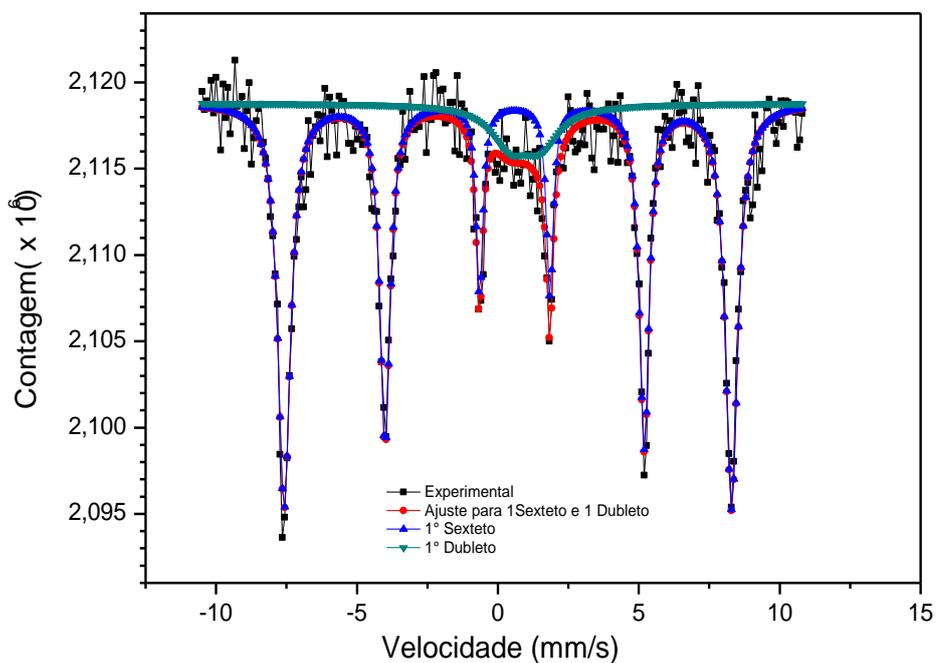


Figura 19. Espectro Mössbauer do Híbrido 1 à temperatura de nitrogênio.

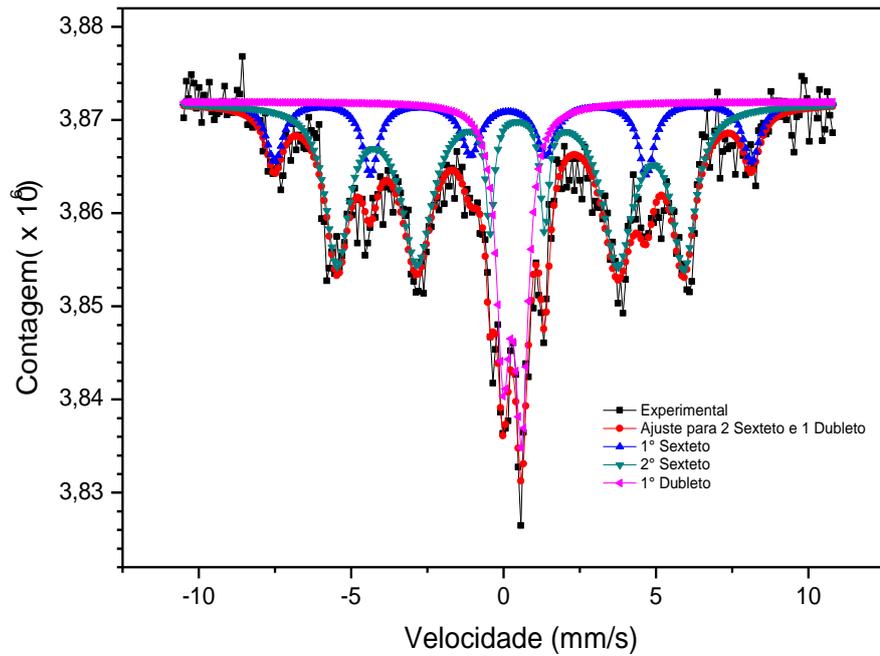


Figura 20. Espectro Mössbauer do Híbrido 2 à temperatura ambiente.

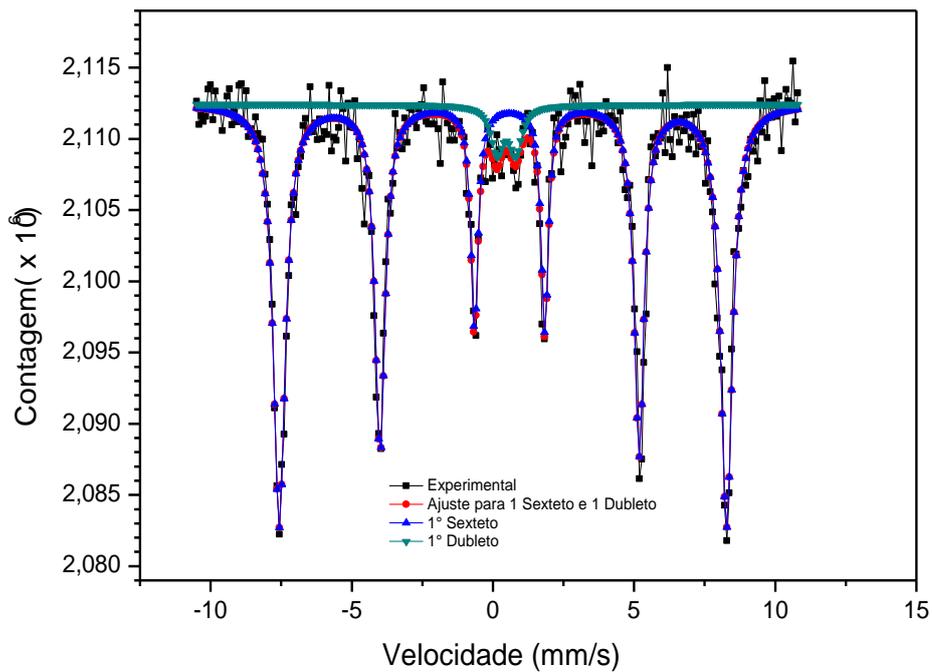
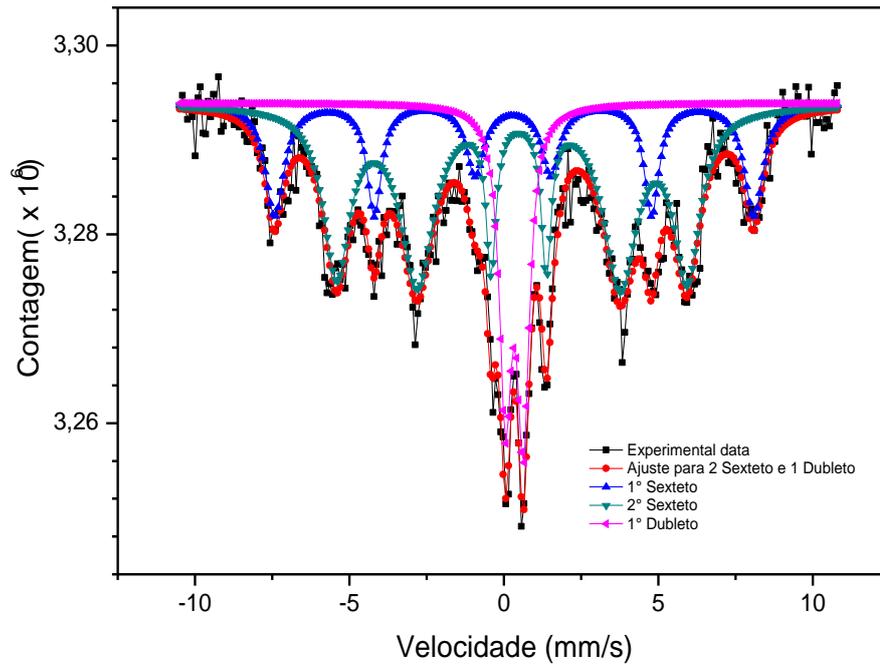
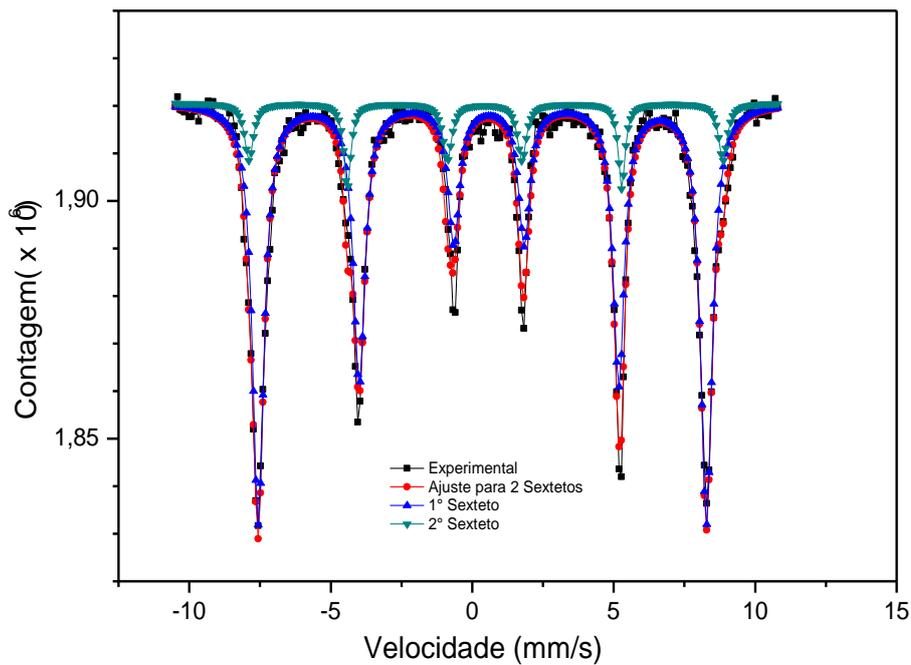


Figura 21. Espectro Mössbauer do Híbrido 2 à temperatura de nitrogênio líquido.



**Figura 22.** Espectro Mössbauer Híbrido 3 à temperatura ambiente.



**Figura 23.** Espectro Mössbauer Híbrido 3 à temperatura de nitrogênio líquido.

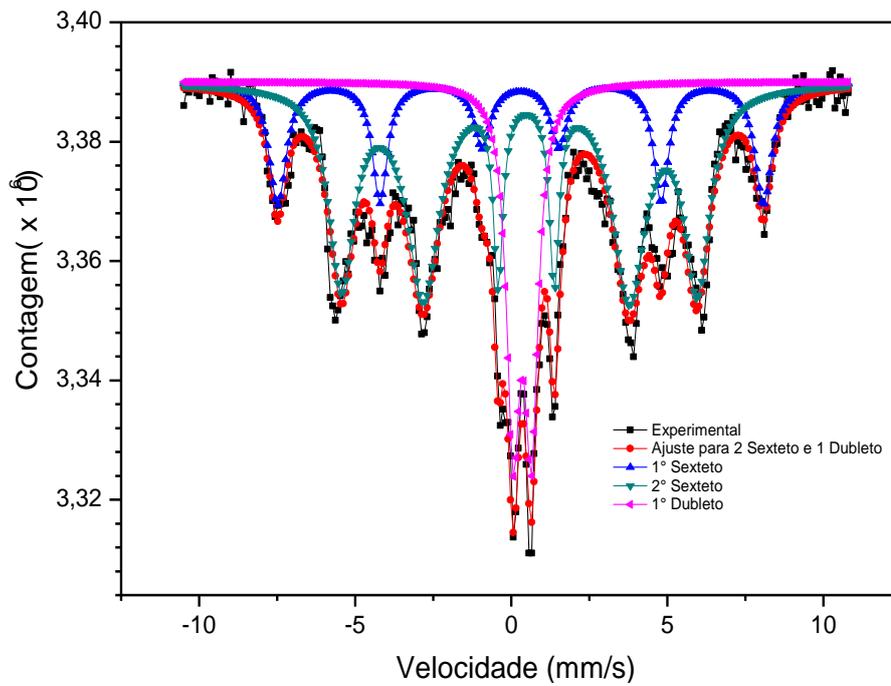


Figura 24. Espectro Mössbauer do Híbrido 4 à temperatura ambiente.

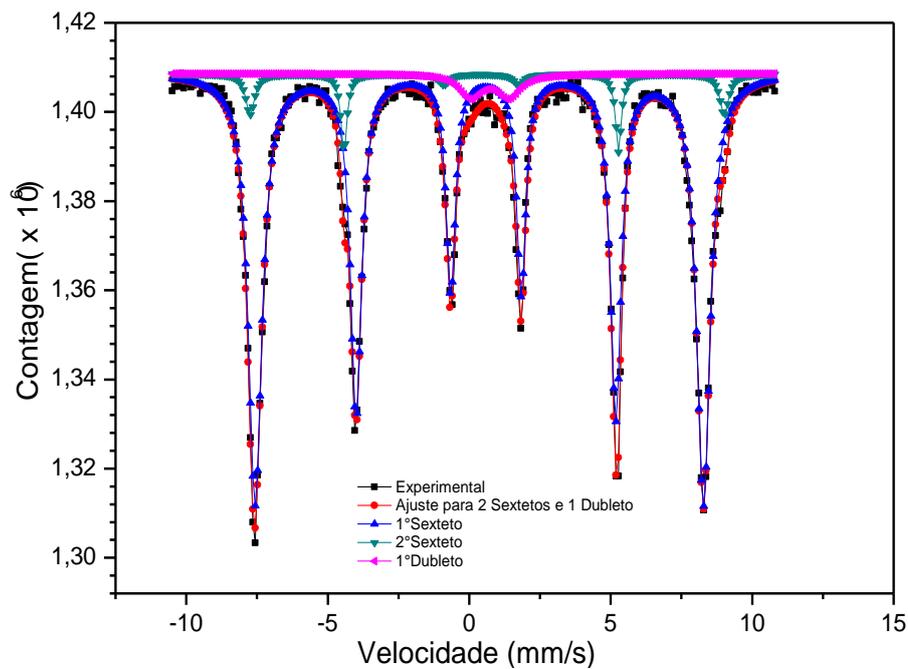
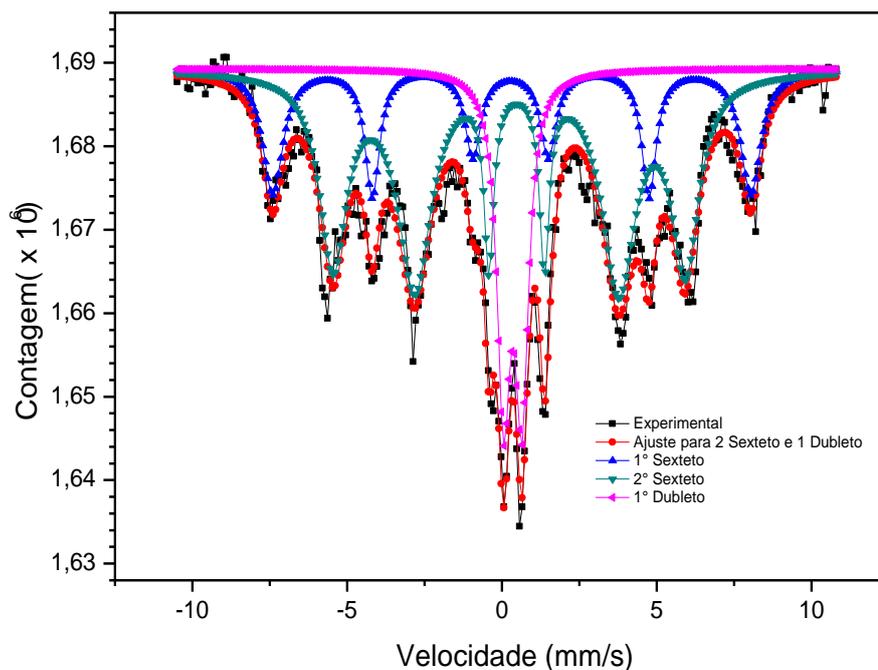
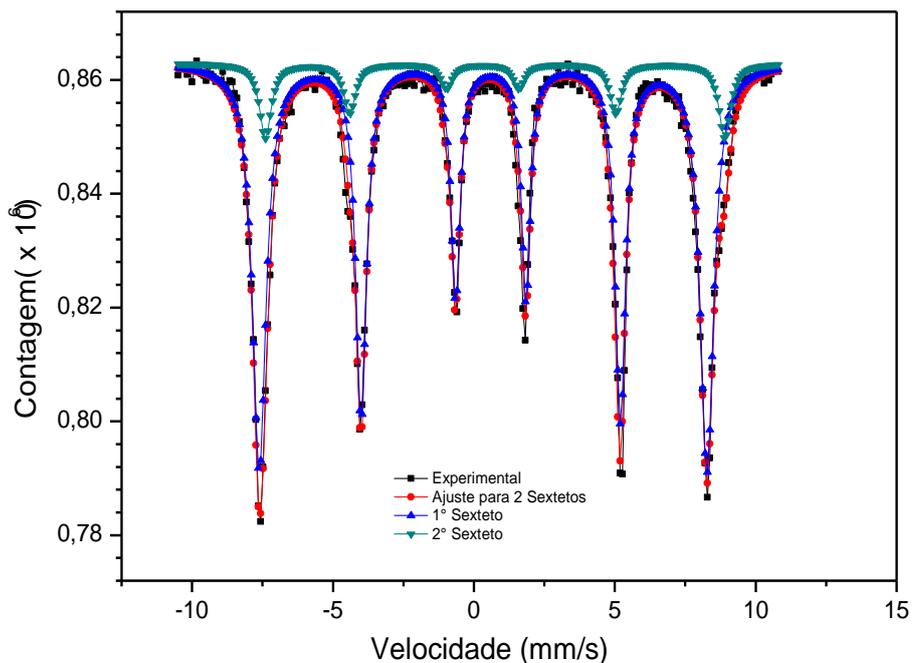


Figura 25. Espectro Mössbauer do Híbrido 4 à temperatura de nitrogênio líquido.



**Figura 26.** Espectro Mössbauer do Híbrido 5 à temperatura ambiente.



**Figura 27.** Espectro Mössbauer do Híbrido 5 à temperatura de nitrogênio líquido.

As Tabelas 20 e 22 mostram os parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer dos Híbridos 1, 2, 3, 4 e 5. As Tabelas 21 e 23

apresentam valores publicados na literatura. O sexteto 2 do Híbrido 3 apresenta valores iguais aos apresentados na literatura indicando a presença de hematita (GESSA *et al.* 1984). Os dubletos evidenciam a presença de magnetita nas amostras, pois os valores são muito próximos aos informados na literatura (GOLDEN *et al.* 1994), valores muito próximos indicam que os átomos de Fe estão em ambientes químicos e magnéticos semelhantes (LEITE *et al.* 2009). Todas as amostras apresentaram dubletos em espectros obtidos na temperatura ambiente. Esta característica evidencia que o material é superparamagnético, ou seja, composto por nanopartículas, que devido ao seu tamanho reduzido, apresenta apenas um domínio magnético (GONSER, 1975). Os Híbridos 2, 3, 4 e 5 apresentam valores próximos aos informados na literatura, mas não foram encontrados valores iguais para confirmação dos componentes da mistura. Os espectros para o Óxidos de Ferro não apresentou dubleto, que é característica de nanopartícula magnética, já os híbridos apresentaram dubletos. Isto indica que durante a produção dos híbridos ocorre uma decomposição dos óxidos, fazendo com que o diâmetro das partículas reduzam, tendo perda de material inorgânico durante a polimerização.

**Tabela 20.** Parâmetros Mössbauer das amostras de Híbridos 1 a 5 à temperatura ambiente (RT). DI = deslocamento isomérico; DQ = desdobramento quadrupolar; H = campo magnético; A(%) = área relativa.

Amostra	Sítio	DI	DQ	H	Área
		(mm/s)	(mm/s)	(kOe)	%
<b>Híbrido 1</b>	Sexteto 1	0,37	-0,48	336,8	84,6
	Dubleto 1	0,36	0,59	-	15,4
<b>Híbrido 2</b>	Sexteto 1	0,23	0,31	486,2	19,3
	Sexteto 2	0,34	-0,44	353,5	58,1
	Dubleto 1	0,29	0,61	-	22,5
<b>Híbrido 3</b>	Sexteto 1	0,31	0,08	482,1	24,6
	Sexteto 2	0,37	-0,44	352,6	57,4
	Dubleto 1	0,34	0,58	-	18,0
<b>Híbrido 4</b>	Sexteto 1	0,30	0,003	483,7	21,5
	Sexteto 2	0,37	-0,44	354,2	59
	Dubleto 1	0,36	0,59	-	19,4
<b>Híbrido 5</b>	Sexteto 1	0,30	0,08	480	24
	Sexteto 2	0,35	-0,48	353,6	58,3
	Dubleto 1	0,35	0,6	-	17,7

**Tabela 21.** Parâmetros Mössbauer encontrados na literatura similares aos encontrados nos Híbridos analisados à temperatura ambiente. DI = deslocamento isomérico; DQ = desdobramento quadrupolar; H = campo magnético; A(%) = área relativa.

Referência	Sítio	DI	DQ	H	Mineral
		(mm/s)	(mm/s)	(kOe)	
GOLDEN <i>et al.</i> 1979	Sexteto	0,34 ± 0,05	-0,26 ± 0,05	455 ± 5	Goethita
PORTNOV <i>et al.</i> 1987	Sexteto	0,44 ± 0,02	0,08 ± 0,02	497 ± 5	Hematita
BAKKER <i>et al.</i> 1990	Sexteto	0,44 ± 0,05	0,01 ± 0,05	479 ± 5	Maguemita
BOUZABATA & OTMANI, 1990	Sexteto	0,30 ± 0,05	0,08 ± 0,05	506 ± 5	Maguemita
BAHGAT <i>et al.</i> 1978	Sexteto	0,63 ± 0,04	0,08 ± 0,04	455 ± 2	Magnetita
SINGH <i>et al.</i> 1979	Sexteto	0,41 ± 0,01	-0,01 ± 0,06	492 ± 0,5	Magnetita
GOLDEN <i>et al.</i> 1994	Dubleto	0,33	- 0,68	-	Magnetita
GOLDEN <i>et al.</i> 1994	Dubleto	0,35	- 0,59	-	Magnetita

**Tabela 22.** Parâmetros Mössbauer das amostras de Híbridos 1 a 5 à temperatura de nitrogênio líquido (LN). DI = deslocamento isomérico; DQ = desdobramento quadrupolar; H = campo magnético; A(%) = área relativa.

Amostra	Sítio	DI	DQ	H	Área
		(mm/s)	(mm/s)	(kOe)	%
<b>Híbrido 1 (LN)</b>	Sexteto 1	0,47	-0,48	493,6	87,4
	Dubleto 1	0,97	1,09 -		12,6
<b>Híbrido 2 (LN)</b>	Sexteto 1	0,47	-0,47	492,5	94,6
	Dubleto 1	0,48	0,66 -		5,4
<b>Híbrido 3 (LN)</b>	Sexteto 1	0,47	-0,24	492,4	85,4
	Sexteto 2	0,46	0,095	520,6	14,2
<b>Híbrido 4 (LN)</b>	Sexteto 1	0,47	-0,047	492,6	88,8
	Sexteto 2	0,53	0,42	520,8	7,3
	Dubleto 1	0,72	1,36 -		3,9
<b>Híbrido 5 (LN)</b>	Sexteto 1	0,46	-0,55	493,8	86,7
	Sexteto 2	0,53	0,44	506,7	13,3

**Tabela 23.** Parâmetros Mössbauer encontrados na literatura similares aos encontrados nos Híbridos analisados à temperatura de nitrogênio líquido. DI = deslocamento isomérico; DQ = desdobramento quadrupolar; H = campo magnético; A(%) = área relativa.

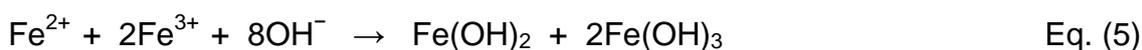
Referência	Sítio	DI	DQ	H	Mineral
		(mm/s)	(mm/s)	(kOe)	
VANDENBERGHE <i>et al.</i> 1986	Sexteto	0,48 ± 0,05	-0,25 ± 0,05	493 ± 5	Goethita
HUGGINS <i>et al.</i> 1983	Sexteto	0,47 ± 0,05	-0,12 ± 0,05	492 ± 5	Goethita
JOUAFFRE <i>et al.</i> 1991	Sexteto	0,34 ± 0,05	-0,45 ± 0,05	493 ± 5	Hematita
SINGH <i>et al.</i> 1978	Sexteto	0,32 ± 0,05	0,42 ± 0,05	506 ± 5	Hematita
GESSA <i>et al.</i> 1984	Sexteto	0,43 ± 0,07	0,15 ± 0,05	520 ± 2	Hematita
PORTNOV <i>et al.</i> 1987	Sexteto	0,47 ± 0,02	0,08 ± 0,02	514 ± 5	Maguemita
BOUZABATA & OTMANI, 1990	Sexteto	0,30 ± 0,05	0,08 ± 0,05	506 ± 5	Maguemita

Os dados do difratograma de raios X e espectro de infravermelho, avaliados anteriormente, evidenciam a presença de goethita, hematita, maguemita e magnetita, na amostra de Óxidos de Ferro. Estes minerais são os

compostos que apresentam parâmetros mais próximos dos dados obtidos pela espectroscopia de Mossbauer, ratificando a informação do difratograma de raios-X e espectro de infravermelho.

#### 5.4. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA MAGNETITA

Na técnica de co-precipitação convencional, os íons metálicos de ferro são precipitados pela adição de uma solução altamente alcalina e a equação 5 e 6 representam esta reação (HOSORO *et al.* 2009).



Como a solução de íons mistos recebe a solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , o pH da suspensão continua variando, de valores altos próximos a 13 e reduzindo a medida que a magnetita vai se formando, até se estabilizar em 9,5. Essa variação do pH influencia na concentração dos complexos metálicos formados durante o curso da reação (HOSORO *et al.* 2009).

Foram realizadas duas baterias de testes preliminares para produção de magnetita. A primeira bateria foi composta por dois testes, realizada com agitação mecânica por 1h. Na segunda foram realizados 8 testes preliminares com agitação apenas para homogeneizar a mistura de íons Fe com a solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , por 2 segundos. As partículas de magnetita sintetizadas foram decantadas devido à impossibilidade de filtragem sob vácuo, ocasionado pelo tamanho reduzido da magnetita, finalizando com a secagem em estufa a vácuo. Os materiais obtidos foram chamados de Magnetita 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11.

Na bateria 1 foram obtidos os produtos Magnetita 1 e 2. Para a produção da magnetita 1 foi utilizado uma concentração de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  com a mesma proporção, esta medida foi utilizada levando-se em consideração as características visuais das sínteses anteriores dos óxidos de ferro. Estas sínteses apresentaram coloração avermelhada, isto poderia ser atribuído ao

excesso de íons  $\text{Fe}^{3+}$ , sendo avaliado que, possivelmente, durante a reação os íons de  $\text{Fe}^{2+}$  poderiam ter sido oxidados à  $\text{Fe}^{3+}$ . Contudo, o produto obtido nesta síntese apresentou um aspecto de lama avermelhada e por isto verificou-se que o produto de interesse não foi obtido. Na síntese da Magnetita 2 foi realizada uma análise de teor de ferro em Espectrofotômetro na região do visível, sendo determinado que a concentração de água no sulfato férrico é de 16,7 %, ajustando a fórmula molecular para  $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] \cdot 4,5 \text{ H}_2\text{O}$ . Após secagem, a Magnetita 2, assim como as sínteses anteriores apresentou coloração avermelhada, com rendimento de 94,6 %.

Na segunda bateria de testes preliminares, a síntese se processou sem agitação, obtendo-se os materiais Magnetita 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11. A Magnetita 3 foi preparada através da adição da base na solução de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , em uma única transferência, em temperatura ambiente. Este proporcionou a formação de um sólido preto suspenso. Em seguida o meio reacional foi homogeneizado, e após 10 minutos o material preto decantou. Após lavagem o material foi seco em estufa a vácuo. Na produção da Magnetita 4 foi utilizado um processo de obtenção similar ao anterior, o material foi filtrado a pressão reduzida e seco em estufa a vácuo a  $100^\circ\text{C}$ . Estas duas sínteses formaram materiais de coloração preta antes da secagem. Após a secagem e pulverização, os materiais apresentaram coloração avermelhada, com rendimento de 93,1 % e 95,6%, respectivamente.

A síntese da Magnetita 5 foi realizada em meio ácido utilizando o ADBS, com o intuito de evitar a oxidação da magnetita a maguemita. A utilização do meio ácido não alterou visualmente o produto formado, com rendimento de 96,3%. A Magnetita 6 foi sintetizada com proporção de 1:1 de  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ , apresentando um rendimento de 66,7%, valor considerado baixo ao ser comparado com as três sínteses anteriores, avaliou-se que o rendimento foi baixo devido à quantidade de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  serem iguais, conforme discutido anteriormente. Estas duas sínteses formaram materiais de coloração preta antes da secagem. Após secagem e pulverização o material apresentou coloração avermelhada.

Os produtos das sínteses Magnetita 7, 8, 9 e 10 foram obtidos de forma similar a síntese da Magnetita 4, diferindo no processo de secagem. As sínteses para obtenção da Magnetita 7 e 8 apresentaram coloração preta antes

da secagem. A Magnetita 7 foi seca em estufa a vácuo a 40 °C, enquanto que a Magnetita 8 foi seca em dessecador. Após a secagem e pulverização, os materiais apresentaram coloração levemente avermelhada, diferente das sínteses anteriores, sendo avaliado que o aquecimento promove a conversão de magnetita em outros óxidos metálicos. Os rendimentos foram 97,1 % e 100,3 %, respectivamente.

As sínteses que produziram as Magnetitas 9 e 10 foram realizadas alterando a temperatura do meio reacional. Na síntese da Magnetita 9, o meio reacional foi aquecido para 50 °C enquanto que para a Magnetita 10 o meio foi resfriado a 4-6 °C. Visivelmente, os produtos formados foram similares. Os materiais foram secos em dessecador, apresentando rendimentos respectivos 100,8 % e 101,9 %.

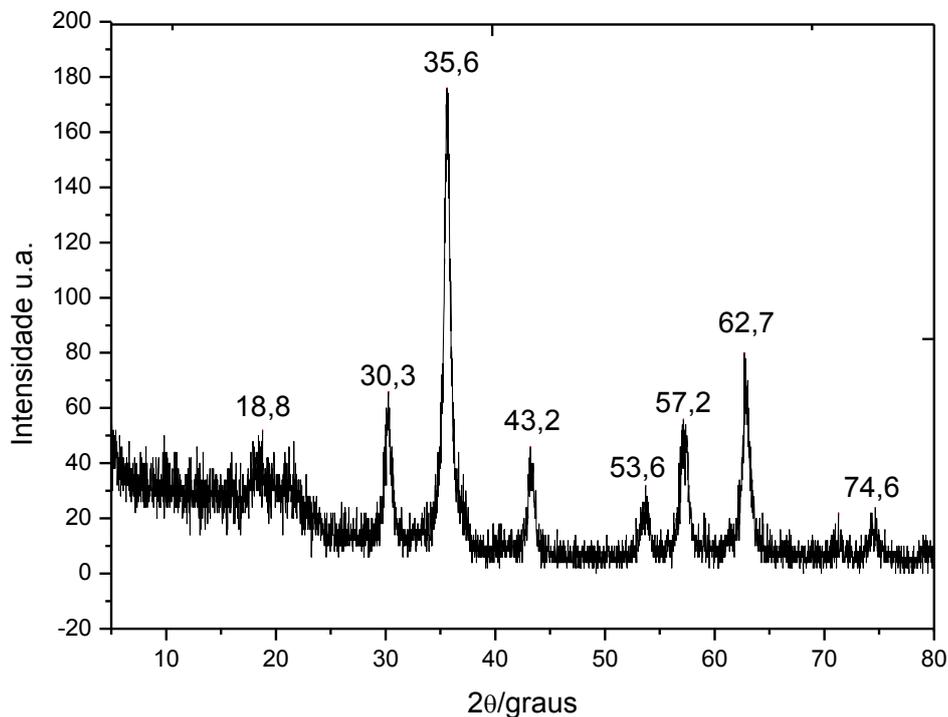
As Sínteses dos produtos Magnetita 8, 9, 10 apresentaram rendimento acima de 100%. Este valor é atribuído a possível presença de água adsorvida, pois estes materiais foram secos a temperatura ambiente.

Observou-se visualmente que as amostras ao serem sintetizadas em solução, com precipitação sem agitação, apresentaram coloração preta, sendo uma característica da magnetita. Identificou-se que após a secagem na estufa a 100 °C o material apresentava coloração bem avermelhada enquanto que o material seco na estufa a 40 °C e dessecador apresentaram coloração levemente marrom. Entre as Magnetitas 8, 9 e 10 alterou-se a temperatura do meio reacional, sendo observado que a Magnetita 8 apresentou coloração mais escura de todas as amostras sintetizadas, com o ponto positivo de ter sido sintetizada a temperatura ambiente e sem agitação, reduzindo os custos caso seja processado em larga escala. A síntese para produção da Magnetita 11 foi similar a produção da Magnetita 8, entretanto o material não foi seco, ele permaneceu em suspensão. Para a produção dos híbridos foi utilizada esta metodologia, o material produzido em suspensão foi imediatamente direcionado para a produção do híbrido.

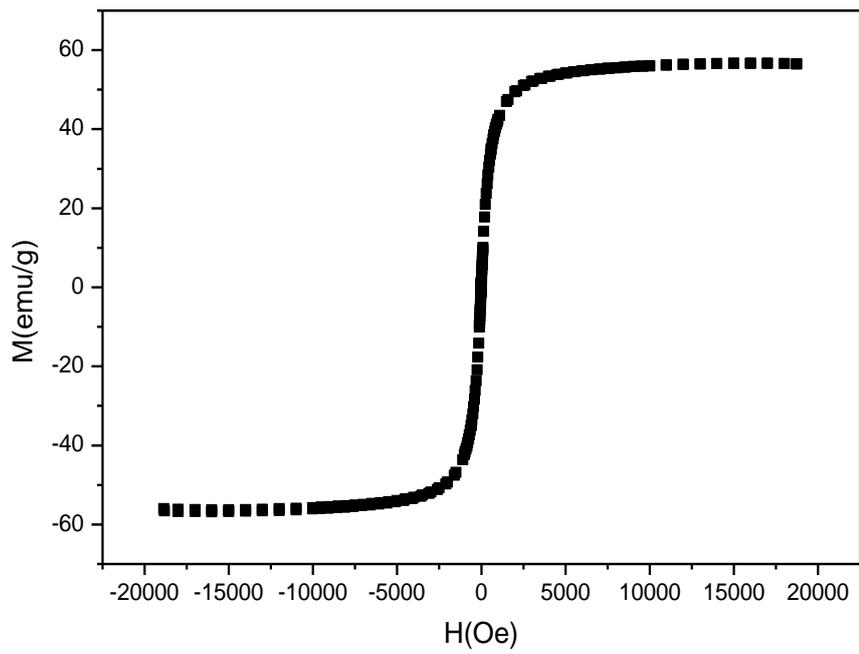
O difratograma de raios-X (Figura 28) evidencia a presença da Magnetita, através da comparação dos picos obtidos com os valores tabelados no “Joint Committee on Powder Diffraction Standards – Powder Diffraction File (JCPDS - PDF)”. O material sintetizado é composto por magnetita evidenciada pelos 8 picos de difração em  $2\theta = 18,8^\circ$  (18,5 %),  $30,3^\circ$  (33,1 %),  $36,6^\circ$  (100

%), 43,2° (21,6 %), 53,6° (17,3 %), 57,2° (36,1 %), 62,7° (41,1 %) e 74,6° (6,4 %) (JCPDS – PDF # 880315). O pico em graus  $2\Theta = 18,8^\circ$  é característico principalmente da magnetita, pois para a maguemita este pico apresenta uma intensidade muito baixa.

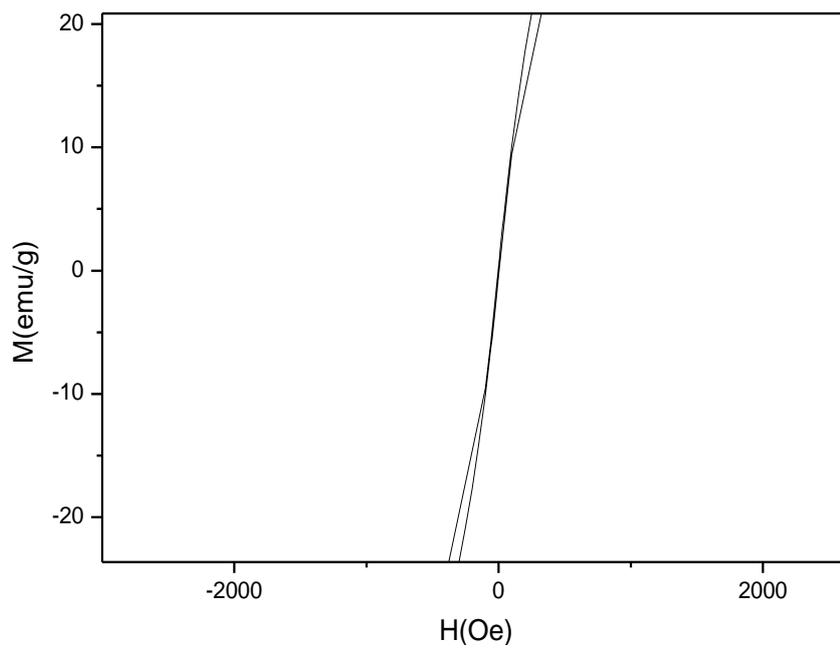
A Figura 29-a mostra o gráfico de magnetização da magnetita. Este gráfico informa as propriedades magnéticas do material. A amostra apresenta curva de magnetização característica de materiais superparamagnéticos pela completa reversibilidade da curva  $\sigma$ , mostrada na Figura 29-b (CULLITY, 1972). A amostra de magnetita apresentou uma saturação magnética de 58 emu/g, dados similares são encontrados na literatura (MAITY *et al.* 2009).



**Figura 28.** Difratograma de raios X da Magnetita 8.



(a)

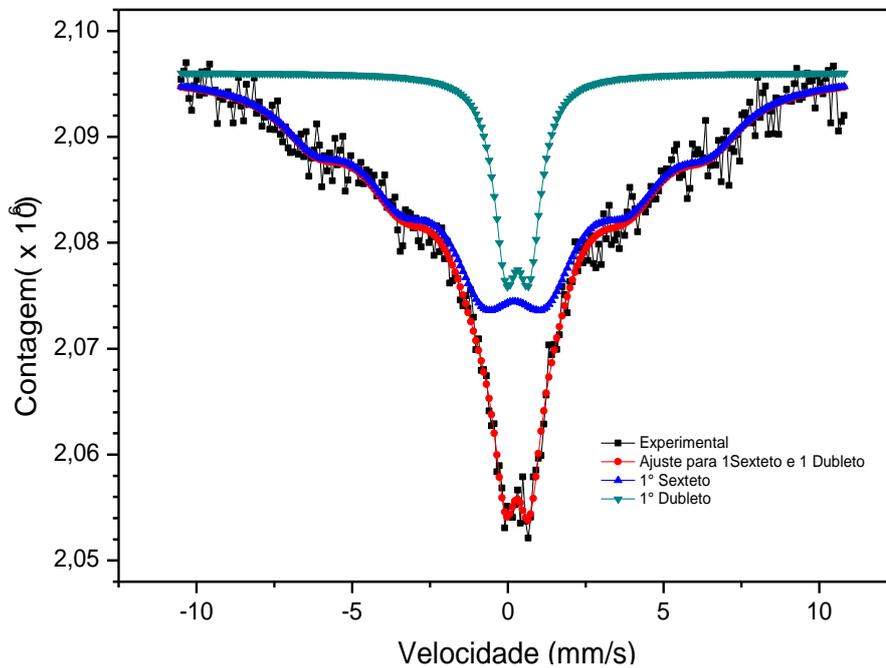


(b)

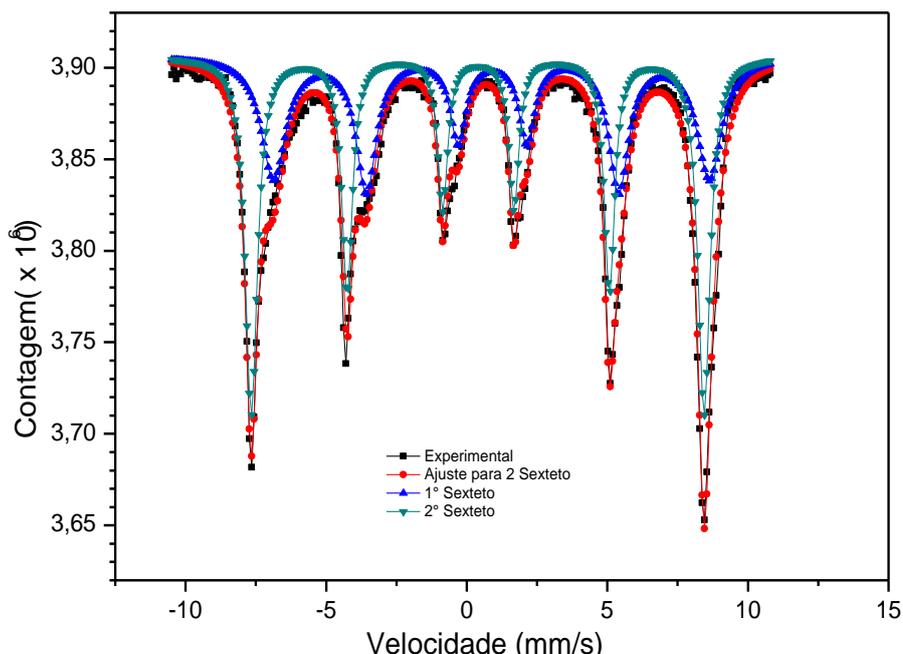
**Figura 29.** Curva de magnetização da Magnetita 8 (a) e ampliação para verificação da reversibilidade (b).

A Figura 30 apresenta o espectro de Mössbauer da amostra de

Magnetita na temperatura ambiente (TA) e na Figura 31 a temperatura de nitrogênio líquido (NL). Utilizando o programa Mosswin, o espectro foi ajustado para um sexteto e um dubleto a temperatura ambiente, e dois sextetos para a temperatura de nitrogênio líquido.



**Figura 30.** Espectro Mössbauer da Magnetita à temperatura ambiente.



**Figura 31.** Espectro Mössbauer da Magnetita à temperatura de nitrogênio líquido.

A Tabela 24 apresenta os parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste do espectro Mössbauer para a amostra de Magnetita. Os valores obtidos nos deslocamentos isoméricos e nos desdobramentos quadrupolares são muito próximos aos valores apresentados na literatura (Tabela 25). Um dos fatores que levam a esta dispersão de dados é a largura de linha. Quando o ajuste é realizado pelo programa, ele traça uma linha central e a dispersão destes dados, em função desta linha, gera uma largura específica. Quanto menor a largura de linha, significa que os dados experimentais são mais exatos ao ajuste realizado. Com isto, quanto maior a largura de linha, maior a variação dos valores obtidos em relação ao ajuste proposto. Este fenômeno é observado em sólidos não-estequiométricos, pois a variação nos ambientes químicos e magnéticos do material é alterada devido a presença de defeitos ou variações estequiométricas, promovendo pequenas alterações nos parâmetros hiperfinos do espectro Mössbauer. Sendo a magnetita um sólido não-estequiométrico, e a rota de síntese utilizada ter sido instantânea, os resultados obtidos variam ligeiramente dos valores publicados na literatura (GONSER, 1975).

Os resultados do difratograma de raios X e espectro de IV ratificam a composição por magnetita, contudo alguns autores relatam que não é possível distinguir o mineral magnetita do mineral maguemita, por difração de raios X

(LEITE *et al.* 2009). Avaliando os parâmetros hiperfinos da literatura, observa-se que os valores mais próximos do encontrado experimentalmente são atribuídos a magnetita, confirmando assim a composição da amostra. A Tabela 25 apresenta valores publicados na literatura que estão mais próximos dos resultados encontrados experimentalmente. Para a amostra analisada em temperatura ambiente o sexteto 1 (SINGH *et al.* 1979) e dubleto 1 (GOLDEN *et al.* 1994) foram associados ao mineral magnetita. Na amostra analisada na temperatura de nitrogênio líquido, os sextetos 1 e 2 foram associados a magnetita, respectivamente aos sítios A (tetraédrico) e B (octaédrico) (GREENWOOD *et al.* 1970). A presença de dubletos a temperatura ambiente é indicio de presença de nanopartícula (GONSER, 1975).

**Tabela 24.** Parâmetros Mössbauer da amostra de Magnetita. RT = temperatura ambiente; LN = Temperatura á nitrogênio líquido; DI = deslocamento isomérico; DQ = desdobramento quadrupolar; H = campo magnético; A(%) = área relativa.

Amostra	Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	H (kOe)	Area %	Mineral
<b>Magnetita (RT)</b>	Sexteto 1	0,17	-0,14	392,3	84,1	Magnetita
	Dubleto 1	0,31	0,76	-	15,9	Magnetita
<b>Magnetita (LN)</b>	Sexteto 1	0,80	-0,044	500,6	54,3	Magnetita (A)
	Sexteto 2	0,40	-0,081	481,9	45,7	Magnetita (B)

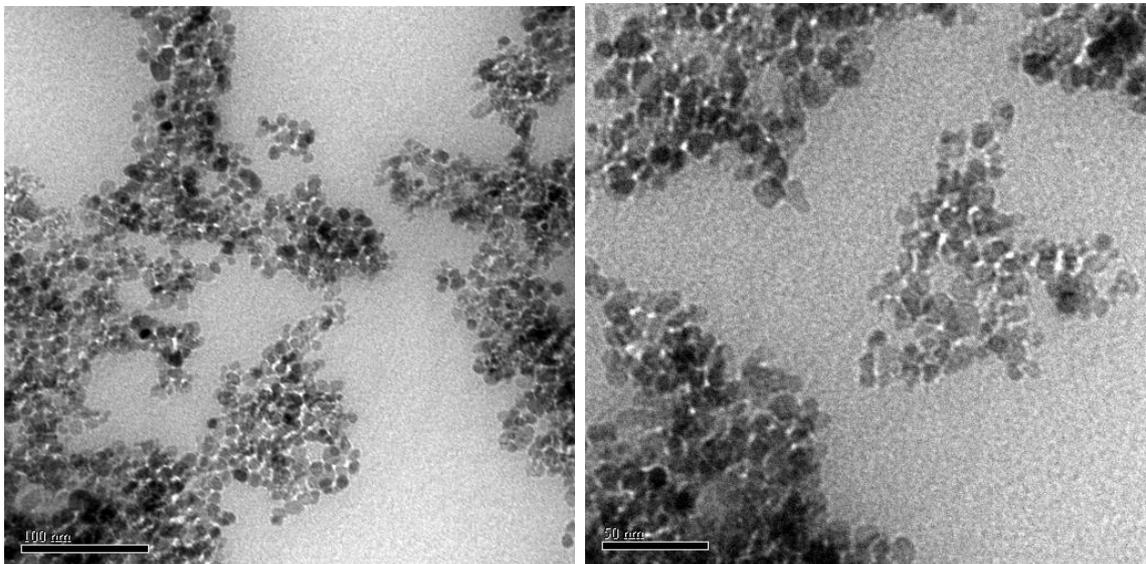
**Tabela 25.** Parâmetros Mössbauer encontrados na literatura para a Magnetita. RT = temperatura ambiente; LN = Temperatura á nitrogênio líquido; DI = deslocamento isomérico; DQ = desdobramento quadrupolar; H = campo magnético; A(%) = área relativa.

Amostra	Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	H (kOe)	Mineral
<b>Magnetita (RT)</b>	Sexteto 1 <sup>a</sup>	0,41 ± 0,01	-0,10 ± 0,06	492 ± 0,5	Magnetita
	Dubleto 1 <sup>b</sup>	0,30	0,68	-	Magnetita
<b>Magnetita (LN)</b>	Sexteto 1 <sup>c</sup>	0,37	-0,05	511	Magnetita (A)
	Sexteto 2 <sup>c</sup>	0,71	0,95	473	Magnetita (B)

<sup>a</sup>(SINGH *et al.* 1979). <sup>b</sup>(GOLDEN *et al.* 1994). <sup>c</sup>(GREENWOOD *et al.* 1970).

A Figura 32 mostra micrografias eletrônicas das partículas de Magnetita,

indicando que o material apresenta dimensão nanométrica, com isto sendo chamada de nanopartícula. As nanopartículas são aproximadamente esféricas e polidispersas.



**Figura 32.** Micrografias eletrônica de transmissão da amostra de Magnetita.

Com as micrografias obtidas em regiões diferentes, foi contado partícula-por-partícula, aproximadamente 100 partículas em cada micrografia. Adotou-se o critério de sempre escolher as imagens onde as partículas se encontravam mais dispersas, desta forma garantiu-se uma amostragem de partículas não aglomeradas. Foi utilizado para contagem o programa *Image J*. Construiu-se um histograma de distribuição de tamanhos, apresentado na Figura 33. Na Tabela 26 está listada a média do diâmetro,  $D_{MET}$ , o valor médio,  $\langle D_{MET} \rangle$ , o desvio padrão,  $\sigma_{MET}$ , a mediana, obtidos por MET, e tamanho médio dos grãos,  $D_{DRX}$ , obtidos por difração de raios X. O diâmetro obtido pela difração de raios X foi estimado pela determinação da largura à meia altura (full-width at half maximum – FWHM) do pico de reflexão mais intenso, usando a relação de Scherrer (CULLITY, 1978), Equação 7.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Eq. (7)}$$

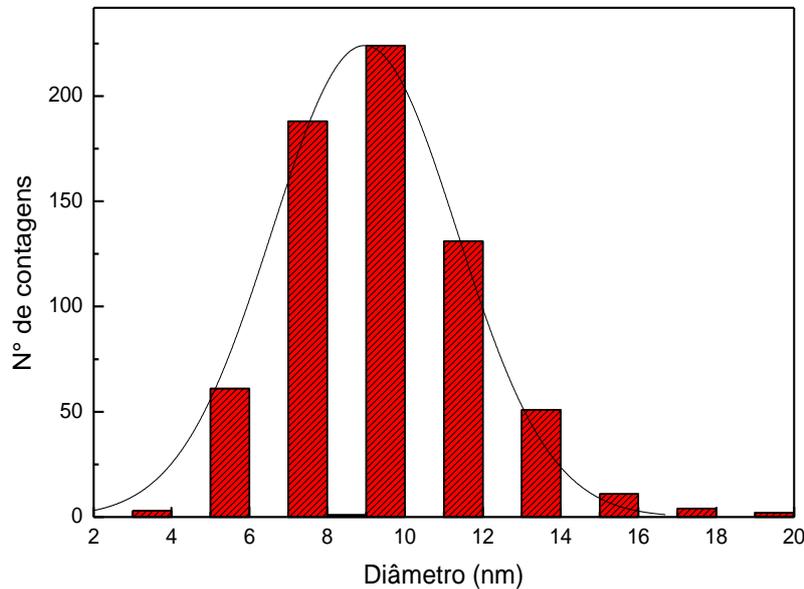
Onde,  $D$  é o tamanho do cristalito;  $\beta$  é o alargamento do pico causado pelo efeito de tamanho finito do grão cristalino. Esta medida pode ser obtida a partir

da largura e a meia altura do pico observado utilizando-se um monocristal padrão, obtido pela Equação 8.

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad \text{Eq.(8)}$$

Onde B é a largura a meia altura do pico mais intenso obtida da amostra e b é a largura intrínseca obtida do cristal padrão. Utilizou-se o Silício como padrão.

Geralmente o diâmetro fornecido pela difração de raios X é maior que aquela obtida por MET (LEITE *et al.* 2009). A técnica difração de raios X estima um diâmetro cristalino médio, contudo não determina regiões amorfas, além disso, esta técnica não distingue as partículas sobrepostas (aglomerados), justificando assim os valores maiores para o diâmetro (DUARTE, 2005).



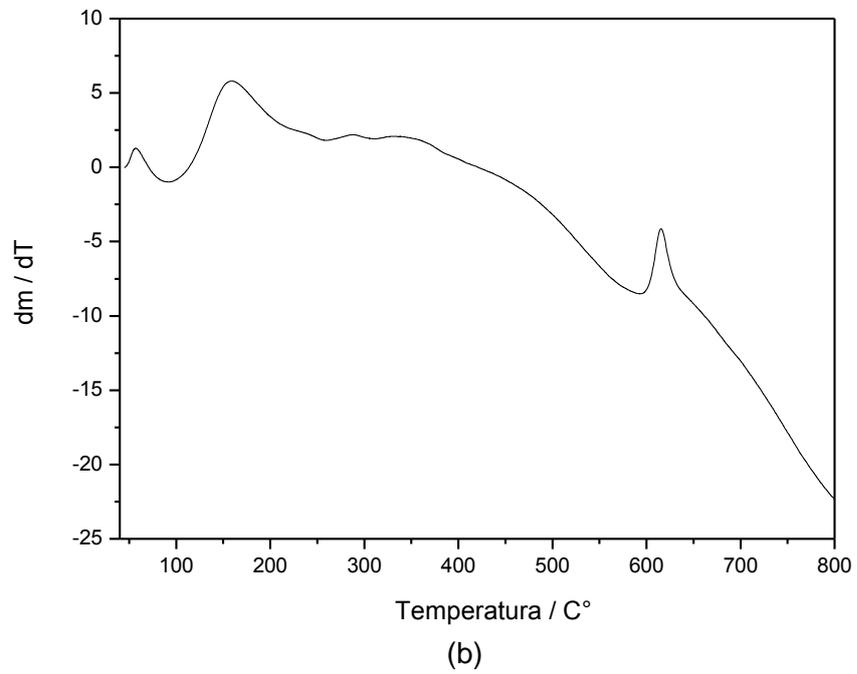
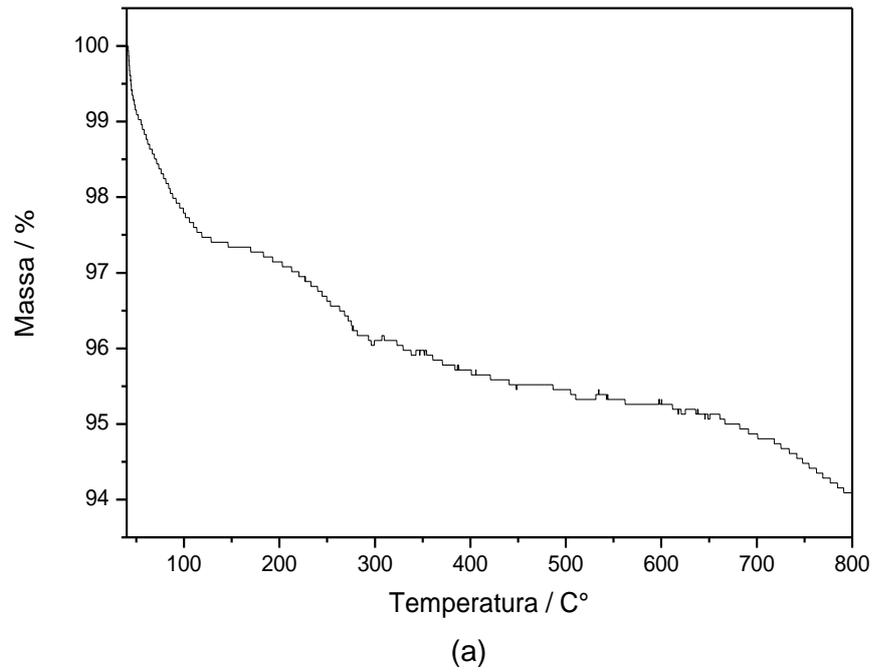
**Figura 33.** Histograma obtido a partir da análise das micrografias eletrônicas de transmissão da amostra de Magnetita.

**Tabela 26.** Número de observações; média do diâmetro,  $D_{MET}$ ; valor médio,  $\langle D_{MET} \rangle$ ; desvio padrão,  $\sigma_{MET}$ ; mediana, obtidos por TEM, e tamanho médio dos grãos,  $D_{DRX}$ , obtidos por XRD, dados em nanômetros.

Amostra	Nº contagem	$D_{MET}$	$\langle D_{MET} \rangle$	$\sigma_{MET}$	Mediana	$D_{DRX}$
Magnetita	675	8,96	8,29	2,38	8,81	9,11

Os valores obtidos são menores que 30nm, com isto, estas partículas são consideradas como nanopartículas superparamagnéticas (BEAN & LIVINGSTON, 1959), confirmando as informações fornecidas na curva de saturação magnética e no espectro de Mössbauer.

A curva termogravimétrica da magnetita é mostrada na Figura 34. Observa-se quatro regiões de perda de massa. A primeira ocorre até a temperatura de 150 °C, atribuída à volatilização de moléculas de água adsorvida na matriz inorgânica, com perda de 2,6 % de massa. As outras regiões foram observadas entre 150 a 800 °C, correspondendo a 3,5 % de perda de massa, podendo ser atribuída à conversão de estruturas do tipo óxido hidróxido metálico, no respectivo óxido, na presença de O<sub>2</sub>.



**Figura 34.** Curva termogravimétrica da magnetita (a) e respectiva derivada (b).

### 5.5. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PANI(ADBS) E MATERIAIS HÍBRIDOS DE MAGNETITA/PANI(ADBS)

A Tabela 27 mostra os resultados de rendimento e condutividade elétrica da PANi(ADBS) e dos Híbridos magnetita/PANi(ADBS). Observa-se que a presença de magnetita reduz os valores de condutividade elétrica quando comparado à PANi(ADBS) pura. O rendimento da síntese de polimerização aumentou com a adição da magnetita, evidenciando a ação catalítica do material inorgânico.

**Tabela 27.** Valores de condutividade elétrica e rendimento dos materiais Híbridos e PANi(ADBS).

Sínteses	Mag:PAni	$\sigma / \text{S.cm}^{-1}$	R / %
<b>PAni(ADBS)</b>	0:1	$6,0 \times 10^3 \pm 1,7 \times 10^3$	65
<b>Híbrido 6</b>	1:2	$1,1 \times 10^1 \pm 3,4 \times 10^1$	78
<b>Híbrido 7</b>	1:1,5	$1,1 \pm 0,52$	82
<b>Híbrido 8</b>	1:1	$1,9 \pm 0,14$	73
<b>Híbrido 9</b>	1,5:1	$1,9 \pm 0,71$	81
<b>Híbrido 10</b>	2:1	1,3	74
<b>Magnetita</b>	1:0	$6,7 \times 10^{-3} \pm 4,5 \times 10^{-3}$	97

A Figura 35 mostra os difratogramas de raios X das amostras. Foi possível identificar a presença de magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pelos 8 picos de difração em graus  $2\theta = 18,8^\circ$  (18,5 %),  $30,3^\circ$  (33,1 %),  $36,6^\circ$  (100 %),  $43,2^\circ$  (21,6 %),  $53,6^\circ$  (17,3 %),  $57,2^\circ$  (36,1 %),  $62,7^\circ$  (41,1 %) e  $74,6^\circ$  (6,4 %) (JCPDS – PDF # 880315), a PANi(ADBS) é evidenciada através do halo amorfo em  $2\theta = 20^\circ$  (ARAUJO & PAOLI, 2009).

A Figura 36 mostra o gráfico de magnetização das amostras. Observou-se que a saturação magnética das amostras diminui com a redução de magnetita nos materiais híbridos, assim como em outros trabalhos publicados (WAN *et al.* 2006), sendo que a PANi(ADBS) é um material que não apresenta saturação magnética. As amostras apresentam curvas com reversibilidade, atingindo momentos de saturação bem definidos a campos magnéticos abaixo de 2 Tesla (1 Tesla = 10 kOe) (Tabela 28). Este comportamento é esperado

para nanopartículas de magnetita e ferritas (DUARTE, 2005).

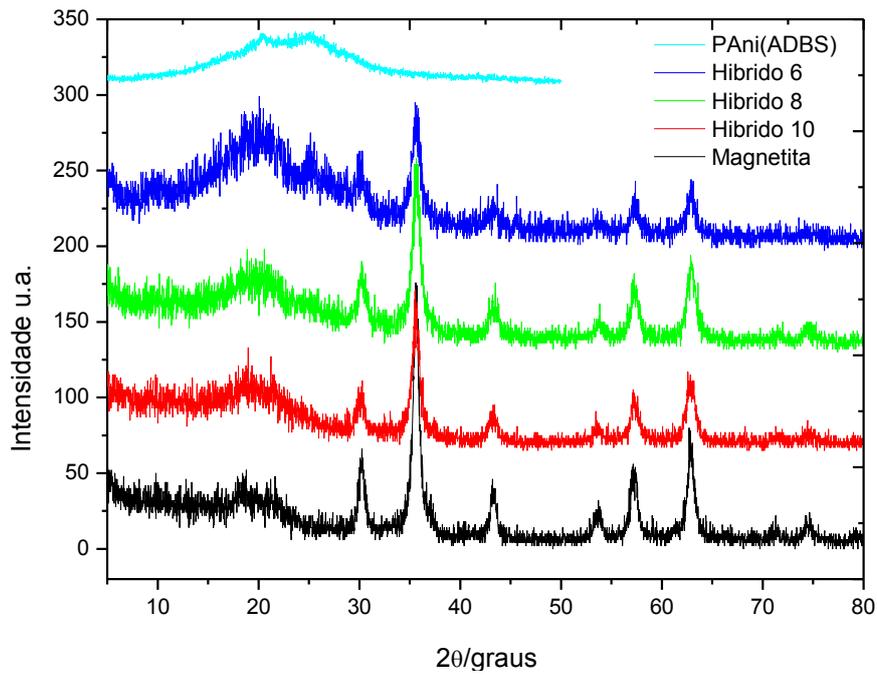


Figura 35. Difratogramas de R-X dos Híbridos e Magnetita.

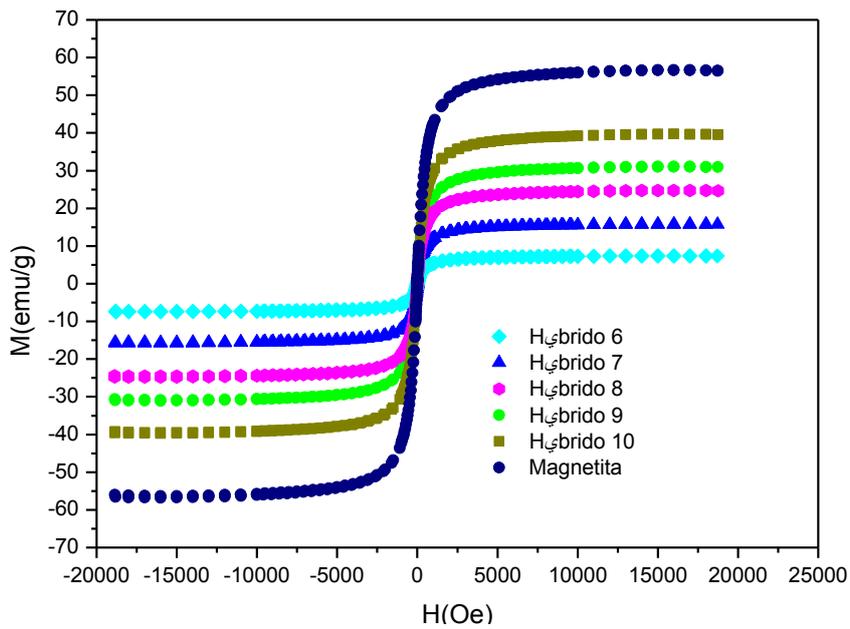
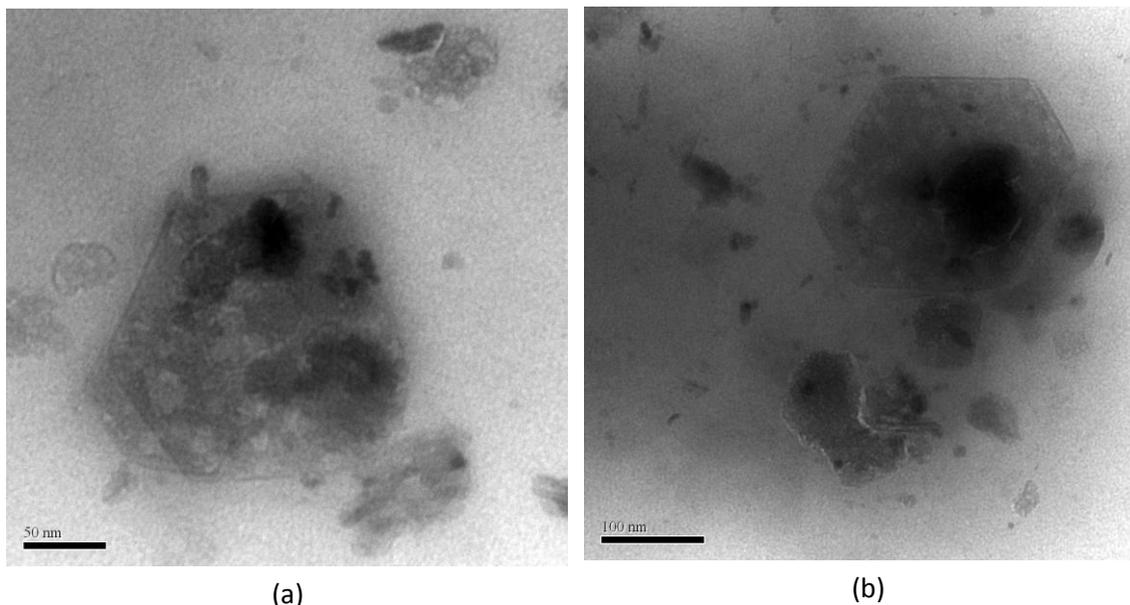


Figura 36. Gráfico de magnetização dos Híbridos e Magnetita.

**Tabela 28.** Magnetização de saturação, M e campo coercivo, H, extraídos das curvas de magnetização Figura 36.

<b>Amostra</b>	<b>M (emu/g)</b>	<b>H(KOe)</b>
<b>Híbrido 6</b>	8,44	0,17
<b>Híbrido 7</b>	15,78	0,18
<b>Híbrido 8</b>	24,77	0,22
<b>Híbrido 9</b>	30,2	0,22
<b>Híbrido 10</b>	39,7	0,34
<b>Magnetita</b>	56,7	3,76

Um método preciso para determinar a morfologia e tamanho da partícula é através da microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Nas duas micrografias apresentadas na Figura 37, pode-se observar as nanopartículas de magnetita, com maior contraste e no interior da partícula de polímero, com menor contraste. Na micrografia (a) observa-se um compósito com diâmetro de aproximadamente 182nm, e outras partículas de PAni(ADBS) com diâmetros entre 50 e 60nm. Na micrografia (b) observa-se um compósito com diâmetro de 205nm e outras partículas poliméricas com valores entre 50 e 90nm. Avaliou-se que estes compósitos produzidos são justamente o produto de interesse, pois obteve-se a magnetita recoberta pela PAni. A magnetita é facilmente oxidada a maghemita, com o recobrimento avalia-se que possivelmente ocorra uma redução da oxidação do material inorgânico. Isto foi averiguado pela produção dos Híbridos, que foram submetidos a secagem em estufa a 100°C, e os difratogramas dos híbridos confirmam que a magnetita não foi oxidada a outros minerais.



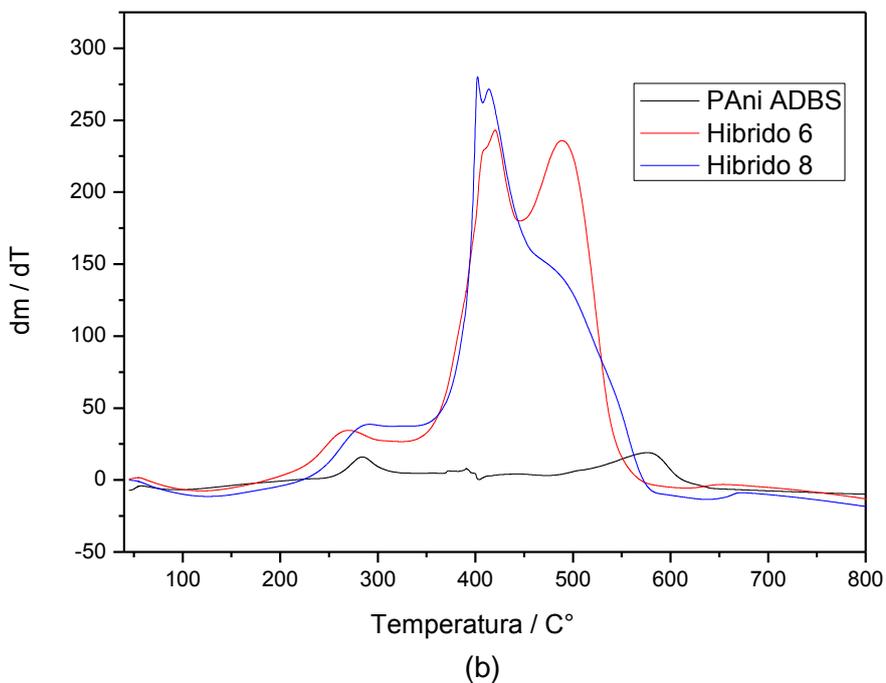
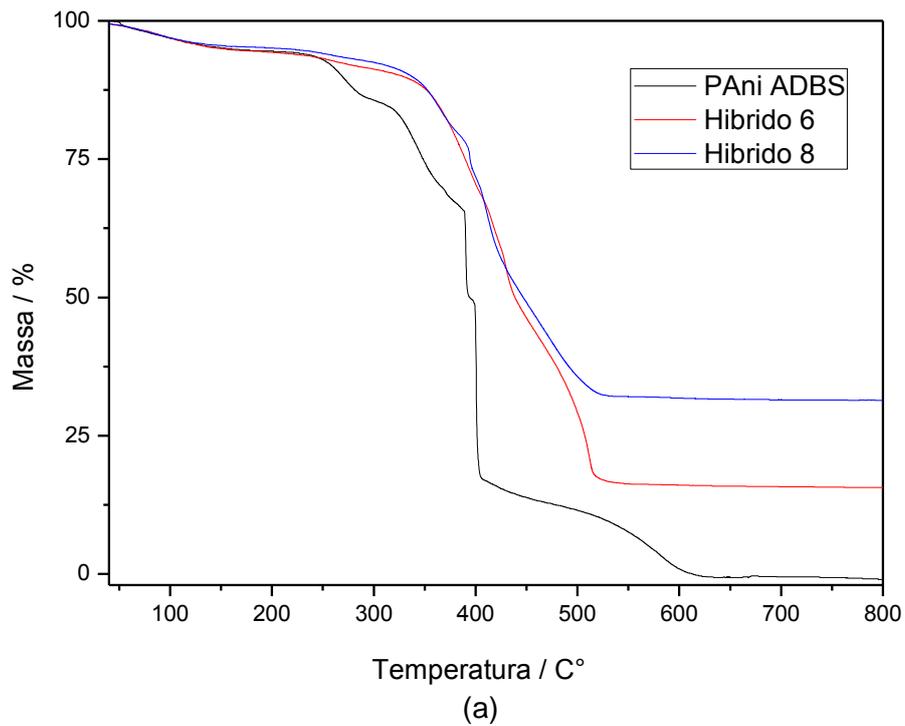
**Figura 37.** Micrografias obtidas por TEM do Híbrido 5: (a) Escala 50 nm e (b) Escala 100 nm.

A Figura 38 mostra a curva termogravimétrica das amostras de PANi(ADBS), Híbrido 6 e Híbrido 8. A curva do Híbrido 6 apresenta quatro etapas de perda de massa. A primeira ocorreu até a temperatura de 180 °C, sendo atribuído à volatilização de moléculas do solvente, com aproximadamente 5,5 %. A segunda ocorreu entre 180 e 385 °C, com perda de 17,6 % de massa, atribuído à volatilização ou degradação do ADBS livre. A terceira etapa ocorreu perda entre 385 e 438 °C com perda de 26,7 %, atribuído a degradação do ADBS ligado a cadeia polimérica. Na faixa de 438 a 550 °C a perda foi de 33,5 %, atribuído à degradação da cadeia polimérica, finalizando com 16,7 % de resíduo. O Híbrido 6 deveria apresentar uma proporção de 1:2 (valor calculado) em massa de magnetita para polianilina, correspondendo a 33 % de resíduos inorgânicos no compósito, pois a atmosfera de oxigênio degradou a matéria orgânica. Entretanto a análise revelou que a quantidade foi inferior ao esperado.

O Híbrido 8 apresentou na primeira etapa perda de 4,6 % de massa, referente à água, que ocorreu a temperatura de até 180 °C. A segunda etapa ocorreu na faixa de 180 a 375 °C com perda de massa de 13,9 %, atribuída a degradação do ADBS livre e na terceira etapa entre 375 a 420 °C, foi atribuída a degradação do ADBS ligado, com 22,0 % de perda de massa. A quarta etapa de perda é observada na faixa de 420 a 530 °C, indicando a degradação da

cadeia polimérica com perda de 27,3 %. Este híbrido apresentou 32 % de massa residual. Considerando que toda a matéria orgânica foi oxidada, este resíduo é composto por material inorgânico. A proporção calculada para este híbrido é 1:1 de massa, de magnetita para polianilina, com isto a composição deveria ser de 50 %, no entanto o valor obtido foi inferior.

Os resultados da termogravimétrica e rendimento sugerem que parte do material inorgânico foi decomposto durante a síntese, visto que a quantidade do material orgânico foi sempre maior que o esperado.



**Figura 38.** Curvas termogravimétricas da PANi(ADBS), Híbrido 6, Híbrido 8 (a) e respectivas derivadas (b)

A PANi(ADBS) e os híbridos foram avaliados como material absorvedor de radiação eletromagnética. O valor de refletividade é dado em decibéis (dB)

segundo a Equação 9 (LEE, 1991 *apud.* GAMA *et al.* 2008).

$$\text{Refletividade}(dB) = 10 \log \frac{W_{Ref}}{W_{Inc}} \quad \text{Eq.(9)}$$

onde  $W_{Ref}$  = energia eletromagnética refletida

$W_{Inc}$  = energia eletromagnética incidida

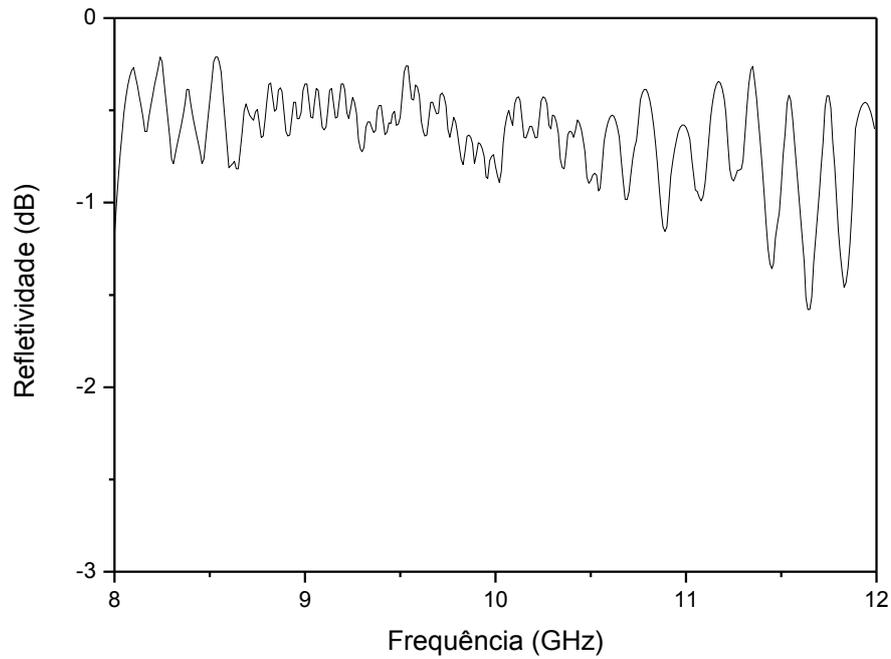
A Tabela 29 mostra a relação entre atenuação da refletividade em (dB) e a porcentagem de energia absorvida (LEE, 1991 *apud.* GAMA *et al.* 2008).

**Tabela 29.** Relação entre atenuação da refletividade em (dB) e a porcentagem de energia absorvida.

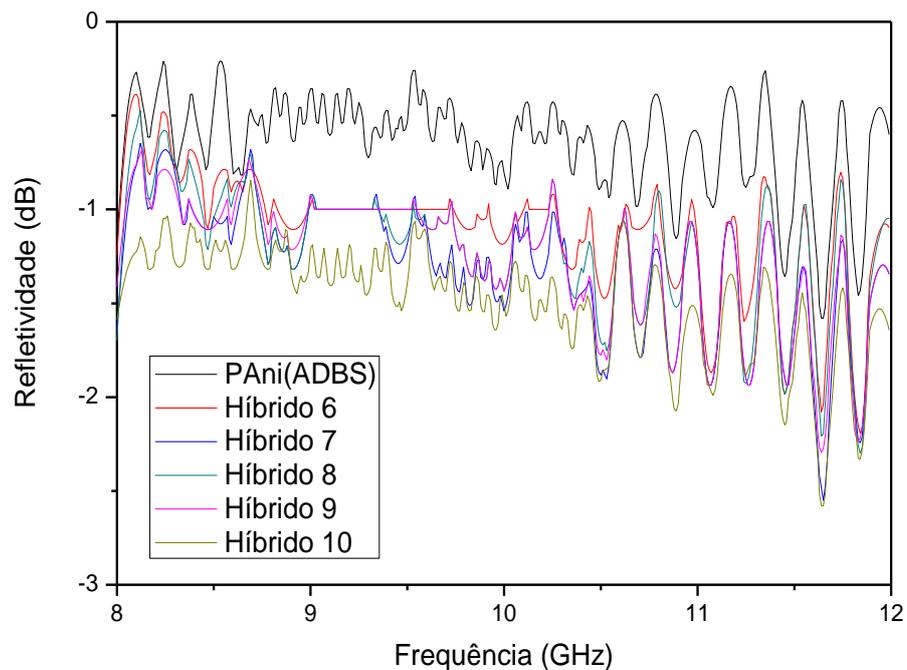
Atenuação da refletividade (dB)	Energia absorvida (%)
1,0	20,5
2,0	36,9
3,0	49,8
5,0	68,3
10	90,0
20	99,0
30	99,9
40	99,99

A Figura 39 mostra a curva de refletividade, expressos em um gráfico de atenuação (dB) versus frequência (GHz), com medidas efetuadas na faixa de 8 a 12 GHz. A Figura 40 mostra os gráficos sobrepostos dos materiais analisados, indicando que ao aumentarmos a concentração de magnetita no híbrido, melhora sua característica de atenuação. Os corpos de prova apresentaram espessuras entre 2 e 3 mm, não sendo observado alterações no perfil do gráfico atribuídas a esta variação. Considerando o perfil de refletividade observa-se que a atenuação da PAni(ADBS) apresentou valores próximos a -1dB, que corresponde a 20 % de absorção da radiação, sendo que os Híbridos 6 a 10 apresentaram valores de atenuação ligeiramente melhores (-2 dB) na faixa de 10,5 a 12 GHz, correspondendo a 37 % de atenuação. Mesmos assim estes valores são baixos ao serem comparados com outros MARE, descritos na literatura (MARTINS, 2002; MIQUELIM *et al.* 2006;

PEREIRA *et al.* 2006; PINHO *et al.* 1999).



**Figura 39.** Gráfico de atenuação obtido da radiação microondas da PAni(ADBS).



**Figura 40.** Gráfico de atenuação obtido da radiação microondas da PAni(ADBS) e Híbridos 6 a 10.

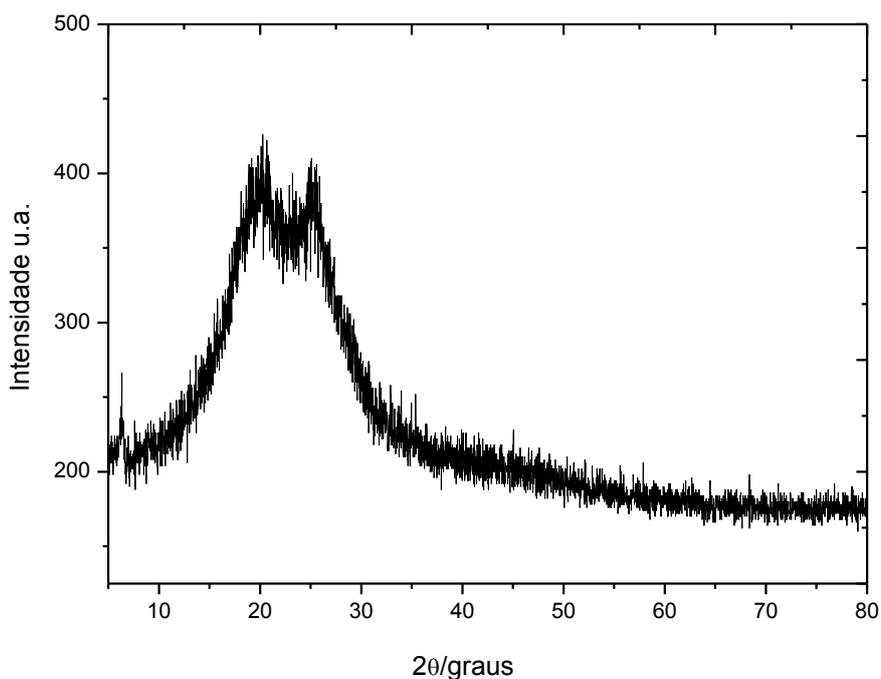
## **5.6. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PANI(AO) E MATERIAIS HÍBRIDOS DE MAGNETITA/PANI(AO)**

### **5.6.1. Resultados da síntese da PANi(AO)**

Foram realizados 2 testes preliminares para determinação da melhor rota de síntese da PANi(AO). Os materiais sintetizados foram chamados PANi(AO) 1 e 2.

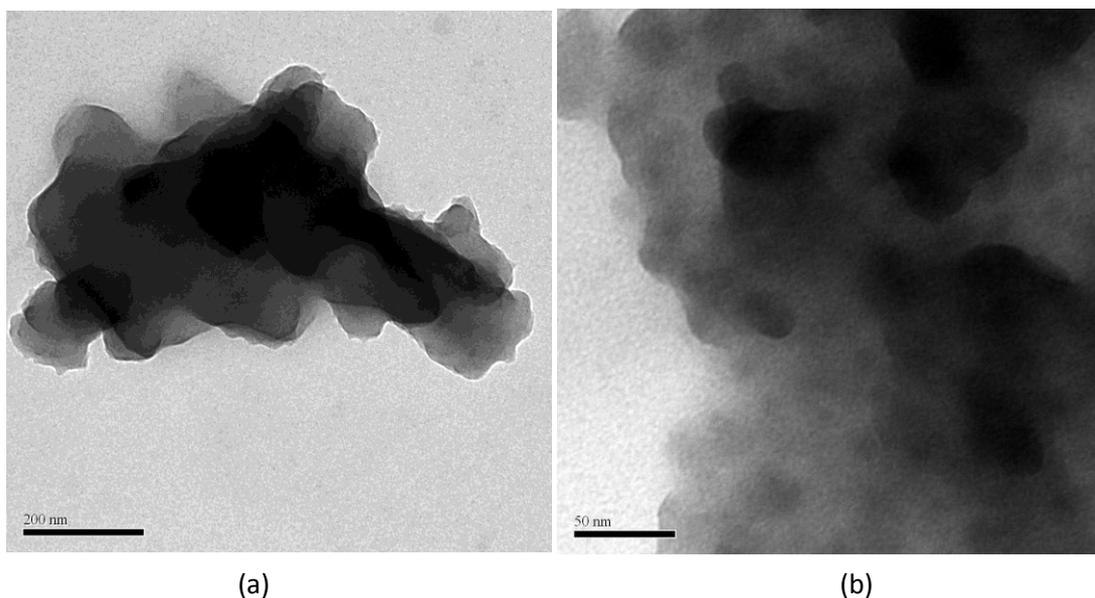
Na obtenção dos materiais PANi(AO) 1 e 2, foi observado que após a adição do AO e anilina, formou-se um sobrenadante de coloração marrom escuro com alta viscosidade, imiscível em água, obtendo-se uma mistura reacional com duas fases, que permaneceu heterogênea durante toda a reação. Após 5 h de reação, a cor característica da PANi esmeraldina ainda não tinha aparecido, concluindo-se que a reação não se processou. A mistura permaneceu em repouso, à temperatura ambiente, e após 8h começou a apresentar coloração característica da polianilina. Foi verificado que seria necessário um tempo maior de reação. Com isto, a mistura continuou em repouso por mais 4 h, e posteriormente foi filtrada, lavada e seca. A síntese de PANi(AO) 2 apresentou um excesso de ácido oléico livre, sendo utilizado para os próximos testes uma proporção mássica de 1:1 (AO:Anilina). As sínteses apresentaram rendimentos de 50 % e 48 %, respectivamente.

O difratograma de raios X da amostra de polianilina dopada com AO (Figura 41) apresenta dois picos centrados em graus  $2\Theta = 20^\circ$  e  $25^\circ$ , sobrepondo os picos apresenta um halo que é característico de materiais amorfos. Na literatura é atribuída uma banda em  $2\Theta = 20^\circ$  e um pico em  $2\Theta = 25^\circ$ , referentes às regiões amorfas e cristalinas da polianilina esmeraldina, respectivamente (ARAÚJO & De PAOLI, 2009).



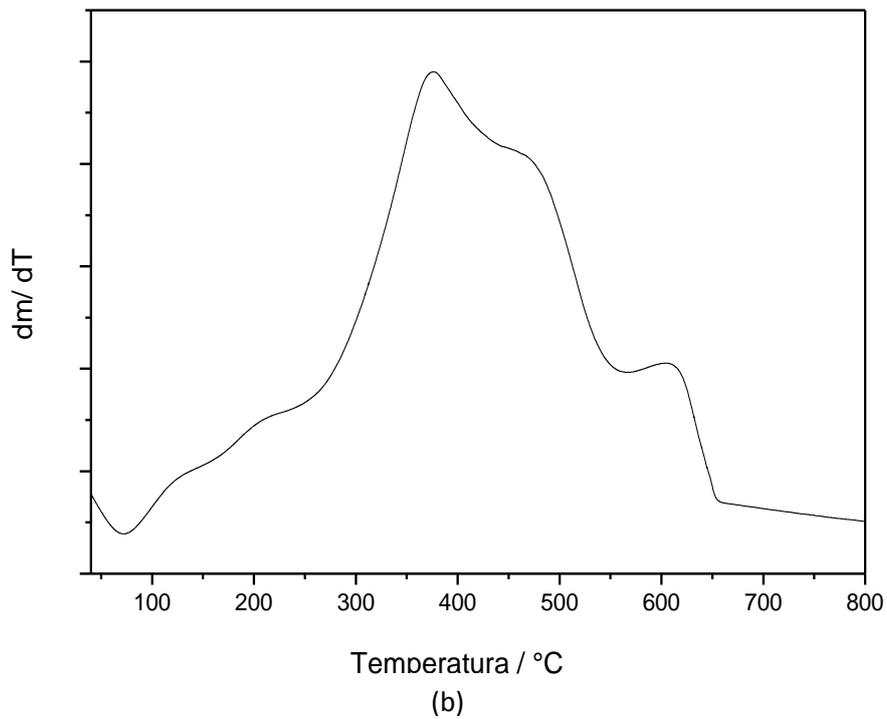
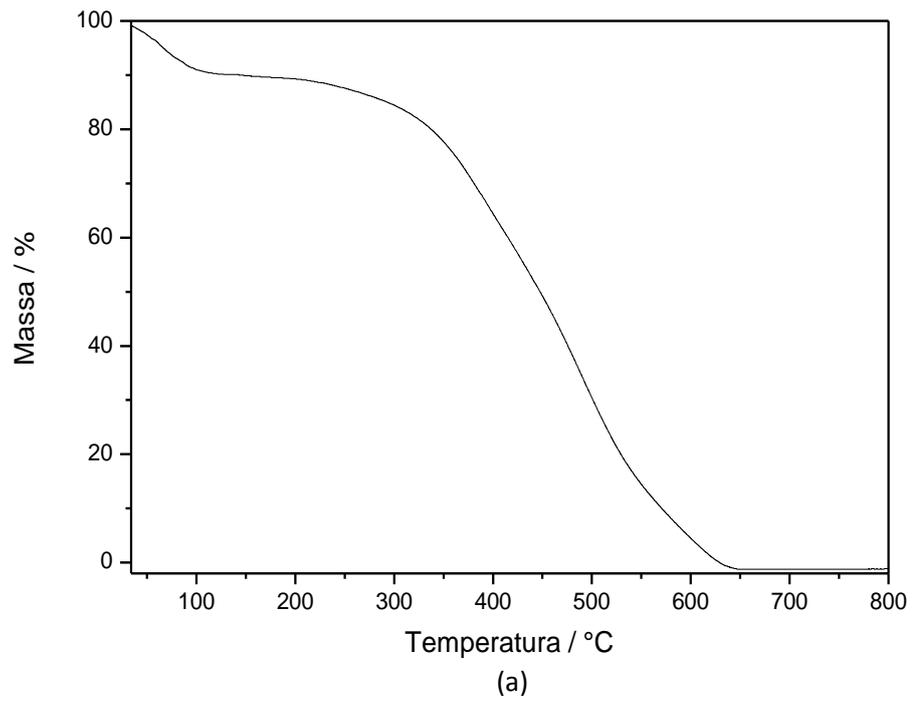
**Figura 41.** Difratoformas de raios X da PANi(AO).

A Figura 42 apresenta micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da PANi(AO), com resolução satisfatória para observação da morfologia. O material é formado por aglomerado de polímero com tamanhos diversificados. Na micrografia (a) observa-se uma partícula com aproximação de 150.000 vezes, que possui dimensão de 500X900 nm, enquanto que na micrografia (b) apresenta uma aproximação de 500.000 vezes.



**Figura 42.** Micrografias obtidas por TEM da amostra de PANi(AO): (a) aproximação de 150.000 vezes e (b) aproximação de 500.000 vezes.

O comportamento térmico da PANi(AO) é demonstrado na Figura 43, através da curva termogravimétrica. O polímero apresentou cinco faixas de decomposição térmica. A primeira faixa apresentou perda de massa de 10,3 %, atribuída à volatilização do solvente até a temperatura de 175 °C. A segunda faixa de decomposição foi observada entre 175 a 260 °C, com perda de massa de 2,5 %, sendo atribuída a degradação ou volatilização do ácido oléico livre. A terceira faixa de degradação entre 260 a 430 °C indicou a perda de ácido oléico ligado a cadeia polimérica, com perda de 31,5 % de massa. A degradação da cadeia polimérica foi observada na quarta faixa entre 430 a 570 °C, com perda de massa de 45,3 %, e finalizando com a decomposição das cinzas até 660°C com 10,4 %. A perda de massa foi 100 % devido a utilização de atmosfera com oxigênio, com isto toda a matéria orgânica foi degradada.



**Figura 43.** Curva termogravimétrica da PANi(AO) (a) respectiva derivada (b).

### 5.6.2. Resultados das sínteses dos materiais híbridos de Magnetita/PAni(AO)

Foram realizados 6 testes preliminares para determinação da melhor rota de síntese da Magnetita/PAni(AO). Os materiais sintetizados foram filtrados e lavados com 200 mL de solução aquosa 50% de etanol comercial, sendo chamados Magnetita/PAni(AO) 1, 2, 3, 4, 5 e 6.

As sínteses para produção de Magnetita/PAni(AO) 1 e 2 foram produzidas a partir da magnetita obtida em suspensão. Foram adicionados ao balão de síntese a suspensão de magnetita, em seguida o ácido oléico e posteriormente a anilina, o sistema permaneceu em agitação mecânica e banho de gelo até temperatura de 8 °C, quando foi adicionado o PSA. Entretanto não foi obtida polianilina no tempo proposto de 4 h, por não apresentar a coloração característica. Após o término do tempo estipulado, o material permaneceu em repouso a temperatura de 25 °C, e após mais 4 h o material alterou a coloração para verde escuro, indicando a formação da polianilina esmeraldina. Durante toda a síntese o sistema apresentou um material sobrenadante com aspecto de graxa que era imiscível no solvente (água), o qual permaneceu retido na hélice e nas paredes do balão durante toda a reação. Os materiais obtidos foram filtrados sob pressão reduzida, lavados com 400 mL de solução aquosa de etanol comercial a 50 % e secas em estufa a vácuo em temperatura de 100 °C. Observou-se que a água condensada no equipamento apresentava gotículas de óleo, mostrando que nesta temperatura e à pressão reduzida, ocorria a volatilização do ácido dopante.

As síntese dos híbridos Magnetita/PAni(AO) 3 e 4, foram realizadas de forma similar às síntese Magnetita/PAni(AO) 1 e 2 diferenciando do tempo de reação que foi de 10 h. As duas sínteses não apresentaram a coloração esverdeada característica da polianilina, sendo que esta característica só foi observada no dia seguinte, concluindo que esta reação de polimerização não se processa a baixas temperaturas, sendo necessária temperatura ambiente para a síntese da polianilina neste sistema. Os produtos foram secos a 60 °C, não sendo verificada a volatilização do ácido. Assim, esta temperatura foi fixada para a secagem destes materiais.

As sínteses para produção de Magnetita/PAni(AO) 5 e 6 foram realizadas a temperatura ambiente, foi utilizado um banho com água para manter a temperatura de reação constante e minimizar o aumento de temperatura proporcionado pela reação de polimerização. Realizou-se testes de solubilidade da mistura heterogênea do AO em solução de anilina, sendo determinado experimentalmente que o AO solubiliza-se em solução aquosa com 10% de etanol comercial. Nestas sínteses, foram utilizadas soluções aquosas de etanol comercial com concentração de 10 % e 20 %, respectivamente. Com esta medida evitou-se a formação do sólido que permanecia inerte na hélice do agitador e nas paredes do balão. As sínteses foram realizadas com agitação mecânica durante 4 h. O material permaneceu em repouso por 12 h, em seguida foi filtrado, lavado e seco em pressão reduzida a 60 °C. Os rendimentos para as sínteses 5 e 6 foram de 72 % e 53%, respectivamente. Observou-se que a síntese com solução menos concentrada de etanol apresentou maior rendimento, isto pode ser atribuído à oxidação do álcool pelo PSA, além do álcool o PSA pode ter reagido com o AO, reduzindo a quantidade de oxidante disponível para a oxidação da anilina. A lavagem foi realizada com 200 mL de solução de etanol 40 %. Esta lavagem não foi suficiente, pois durante o preparo dos corpos de prova, as amostras apresentaram excesso de AO adsorvido, impossibilitando sua prensagem. Desta maneira, foi estabelecido que a lavagem fosse realizada com 200 mL de etanol comercial e 400 mL de solução 50 % de etanol.

Os híbridos obtidos foram avaliados por medidas de condutividade elétrica e rendimento da síntese, apresentados na Tabela 30. Estes valores são similares aos encontrados na literatura (LIU, 2009). Os valores de condutividade para os materiais híbridos apresentaram uma pequena redução de uma ordem de grandeza na condutividade elétrica ao se comparar com a polianilina pura. Os rendimentos dos materiais híbridos são inferiores aos rendimentos obtidos nos testes preliminares. Esta redução do rendimento é atribuída ao aumento da solução de lavagem e uso de etanol comercial sem diluição neste procedimento. Com isto, as moléculas de AO em excesso são extraídas pela solução de lavagem (ARAÚJO & PAOLI, 2009). Os materiais híbridos apresentaram rendimentos maiores que a polianilina pura. Esta diferença pode ser atribuída a uma ação catalítica da magnetita na reação de

polimerização.

**Tabela 30.** Valores de condutividade elétrica e rendimento dos materiais híbridos.

Sínteses	Mag:PA ni	$\sigma / \text{S.cm}^{-1}$	R / %
PA ni(AO)	0:1	$1,5 \times 10^{-1} \pm 2,8 \times 10^{-2}$	36,7
Híbrido 11	1:2	$6,6 \times 10^{-2} \pm 4,9 \times 10^{-3}$	41,2
Híbrido 12	1:1,5	$3,5 \times 10^{-2} \pm 9,2 \times 10^{-3}$	42,6
Híbrido 13	1:1	$4,5 \times 10^{-2} \pm 7,2 \times 10^{-3}$	39,5
Híbrido 14	1,5:1	$2,4 \times 10^{-2} \pm 5,1 \times 10^{-3}$	43,2
Híbrido 15	2:1	$5,6 \times 10^{-2} \pm 6,5 \times 10^{-3}$	38,5

A Figura 44 mostra difratogramas de raios-X, dos Híbridos 11 e 13, e da PA ni(AO). Foi possível identificar a presença de magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pelos 8 picos de difração em graus  $2\theta = 18,8^\circ$  (18,5 %),  $30,3^\circ$  (33,1 %),  $36,6^\circ$  (100 %),  $43,2^\circ$  (21,6 %),  $53,6^\circ$  (17,3 %),  $57,2^\circ$  (36,1 %),  $62,7^\circ$  (41,1 %) e  $74,6^\circ$  (6,4 %) (JCPDS – PDF # 880315).

A Figura 45 mostra o gráfico de magnetização das amostras. Observou-se que a saturação magnética diminui com a redução de magnetita nos materiais híbridos (WAN *et al.* 2006), sendo que a PA ni(AO) é um material que não apresenta saturação magnética. Os híbridos produzidos apresentam curvas reversíveis de saturação magnética, com valores expressos na Tabela 31. Esta propriedade é característica de materiais superparamagnéticos (BEAN & LIVINGSTON, 1959).

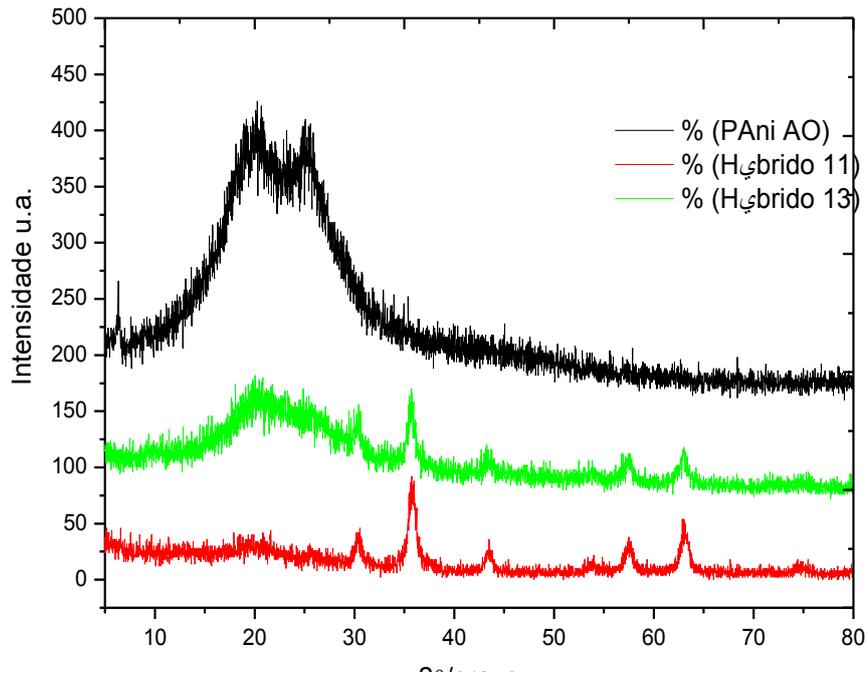


Figura 44. Difratomogramas de raios X dos Híbridos.

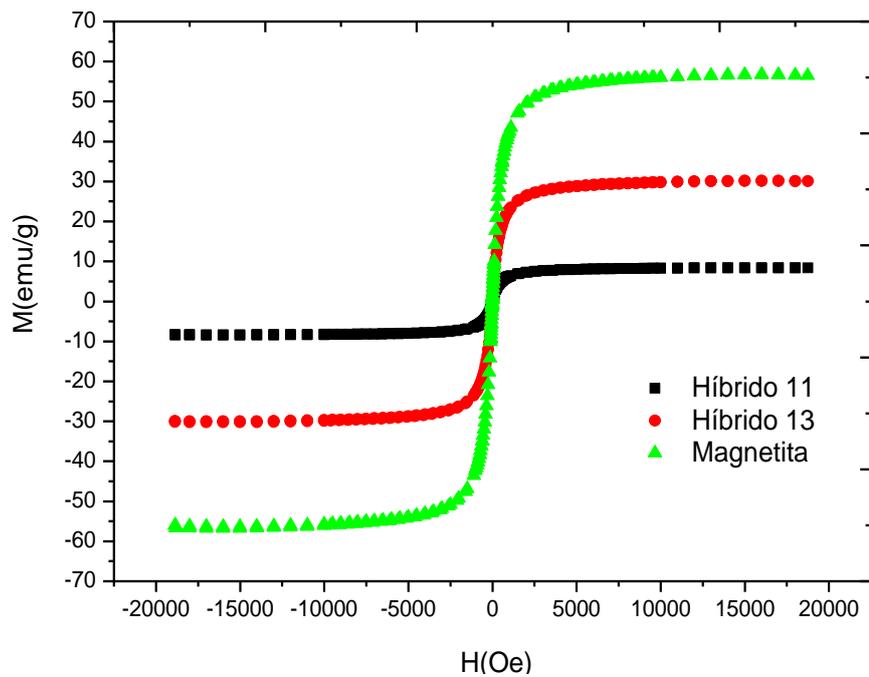
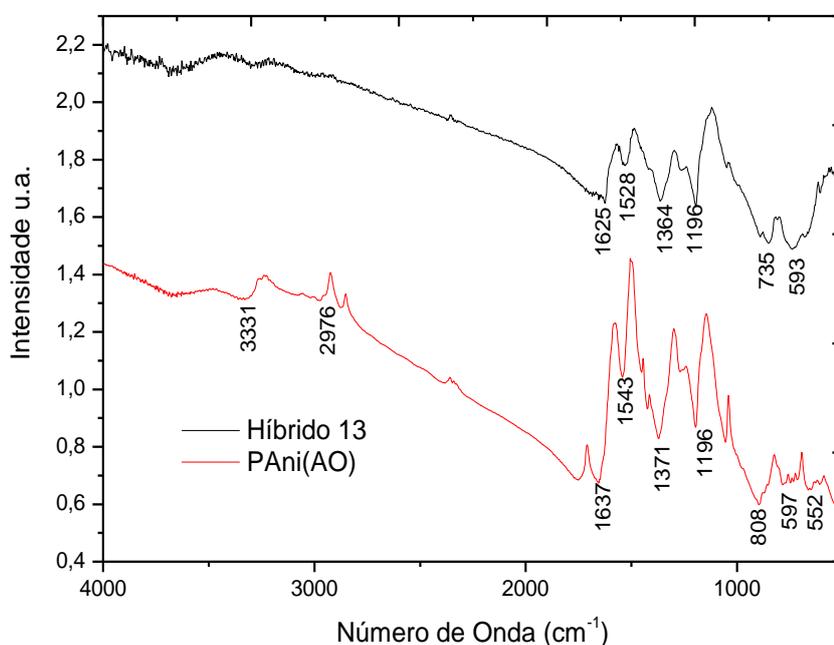


Figura 45. Gráfico de saturação magnética dos Híbridos e da Magnetita.

**Tabela 31.** Magnetização de saturação, M e campo coercivo, H, extraídos das curvas de magnetização Figura 45.

Amostra	M (emu/g)	H(kOe)
Híbrido 11	7,42	0,27
Híbrido 13	31,0	0,37
Magnetita	56,7	3,76

A Figura 46 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho da PAni(AO) e do Híbrido 13. As atribuições das bandas de absorção são mostradas na Tabela 32. A região de 4000 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  apresenta uma banda intensa de absorção atribuída a PAni esmeraldina que sobrepõem as regiões associadas aos estiramentos de N-H em 3500 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  (ARAUJO & PAOLI, 2009). Os picos 2976 e 1196  $\text{cm}^{-1}$  evidenciam estiramentos C-H e C-O atribuídos ao ácido oléico. O pico em 1625  $\text{cm}^{-1}$  é característico de água (MAITY & AGRAWAL, 2007; LIU, 2009). Os picos em 808, 597 e 552  $\text{cm}^{-1}$  são típicos de deformações fora do plano dos anéis benzênicos e aromáticos. A presença de magnetita foi confirmada no Híbrido 13 através das absorções em 735 e 593  $\text{cm}^{-1}$  que é típica de estiramento Fe-O no sítio tetraédrico da estrutura de espinélio inverso da magnetita (MAITY & AGRAWAL, 2007).



**Figura 46.** Espectros de IV da PAni(AO) e Híbrido 13.

**Tabela 32.** Bandas de Absorção na região do infravermelho do PAni(AO) e Híbrido 13.

$\nu / \text{cm}^{-1}$	Amostras	Atribuições
3331	PAni(AO) <sup>a</sup>	Estiramento O-H da água ou do ácido oléico
2976	PAni(AO) <sup>a</sup>	Estiramento C-H do ácido oléico
1637	PAni(AO) <sup>a</sup>	Estiramento O-H de água
1543	PAni(AO) <sup>b</sup>	Estiramento N=Q=N e C=C do anel
1371	PAni(AO) <sup>b</sup>	Estiramento N-B-N e C=C do anel
1196	PAni(AO) <sup>a</sup>	Estiramento C-O e COOH do ácido oléico
808	PAni(AO) <sup>a</sup>	Deformação fora do plano no anel benzênico
597, 552	PAni(AO) <sup>a</sup>	Deformação fora do plano no anel aromático
1625	Híbrido 13 <sup>a</sup>	Estiramento O-H da água
1528	Híbrido 13 <sup>b</sup>	Estiramento N=Q=N e C=C do anel
1364	Híbrido 13 <sup>b</sup>	Estiramento N-B-N e C=C do anel
1196	Híbrido 13 <sup>a</sup>	Estiramento COOH do ácido oléico
735, 533	Híbrido 13 <sup>a</sup>	Estiramento Fe-O do sítio tetraédrico da magnetita

<sup>a</sup>(MAITY & AGRAWAL, 2007). <sup>b</sup>(ARAUJO & PAOLI, 2009).

Os espectros Mössbauer dos Híbridos 11 a 15 à temperatura ambiente e nitrogênio líquido são apresentados nas Figuras 47 a 56. Os valores hiperfinos obtidos pelo ajuste matemático dos espectros são apresentados na forma de dubletos e sextetos. Os valores obtidos no espectro a temperatura ambiente estão expressos na Tabela 33, e na Tabela 34 são informados os valores obtidos a temperatura de nitrogênio líquido.

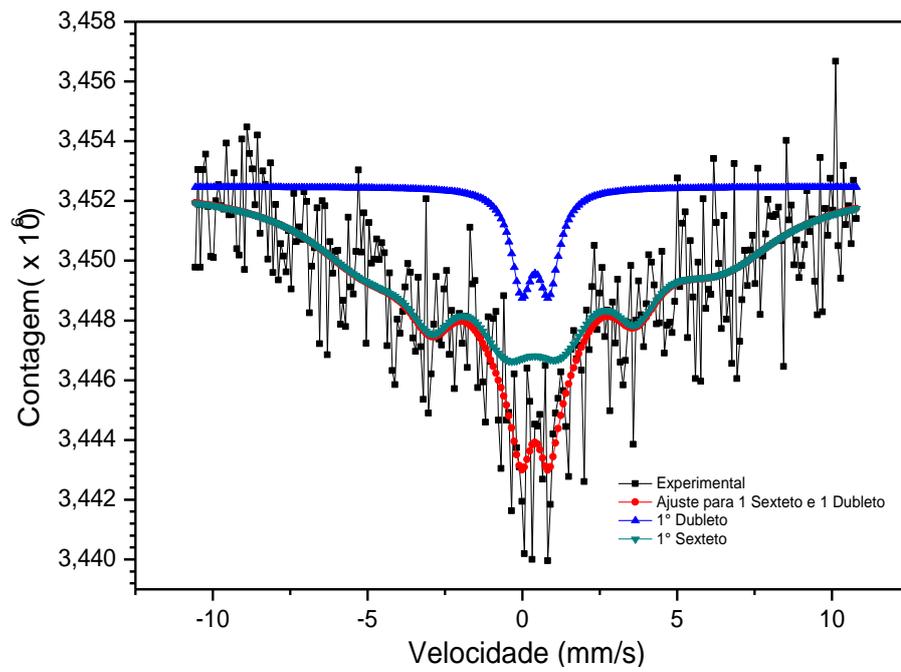


Figura 47. Espectro Mössbauer do Híbrido 11 à

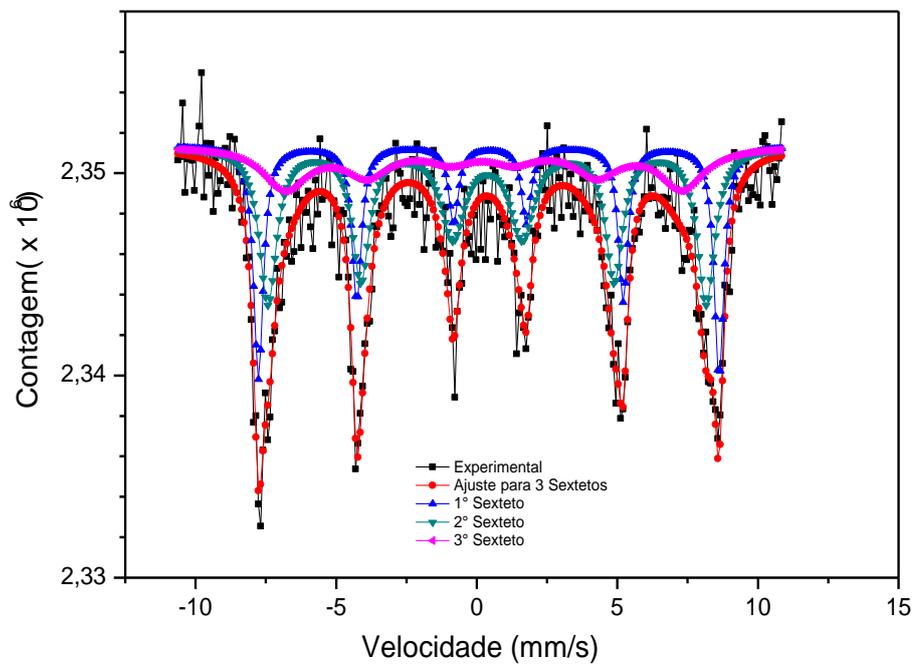
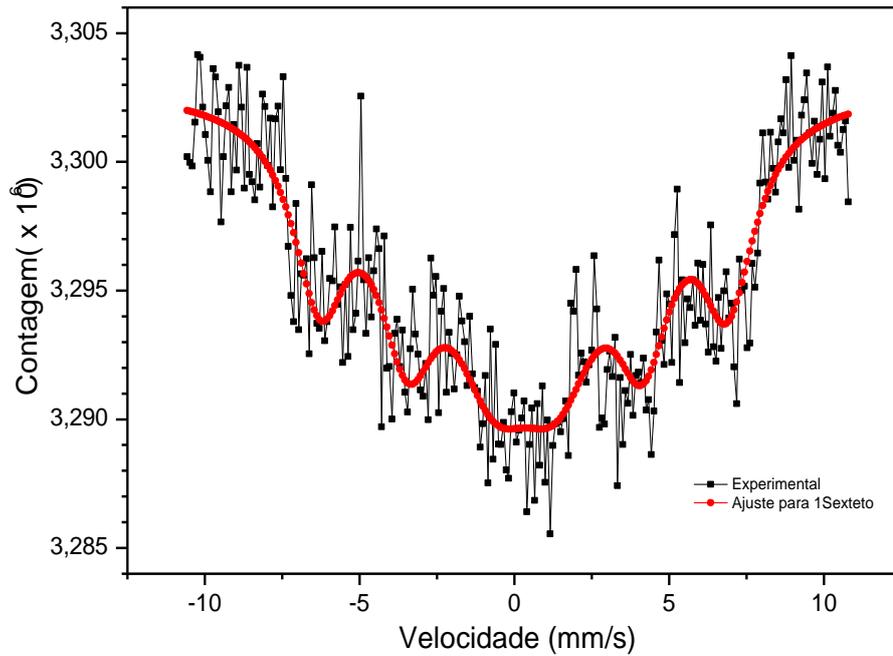
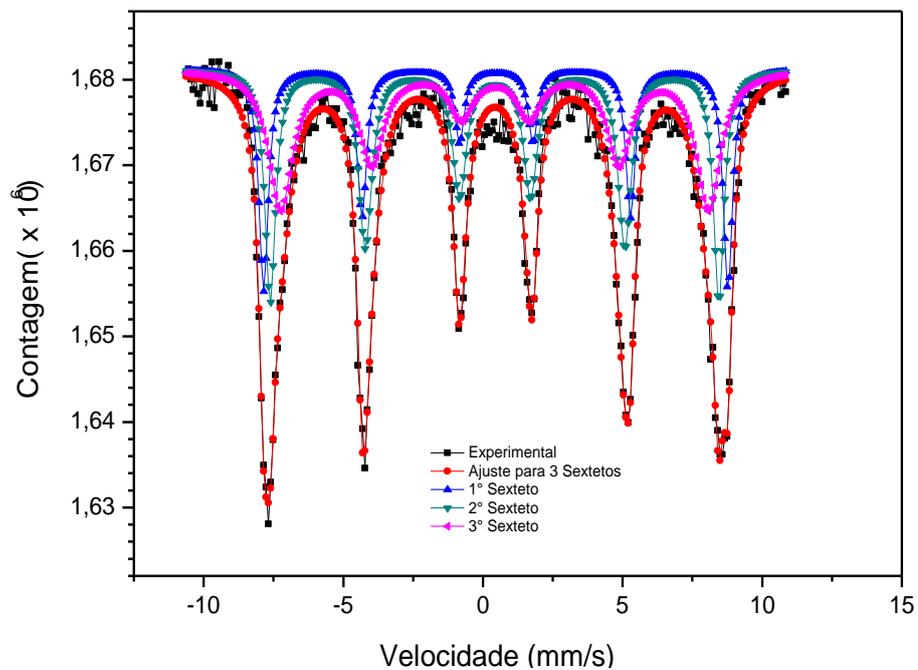


Figura 48. Espectro Mössbauer do Híbrido 11 à temperatura de nitrogênio líquido.



**Figura 49.** Espectro Mössbauer do Híbrido 12 à temperatura ambiente.



**Figura 50.** Espectro Mössbauer do Híbrido 12 à temperatura de nitrogênio líquido.

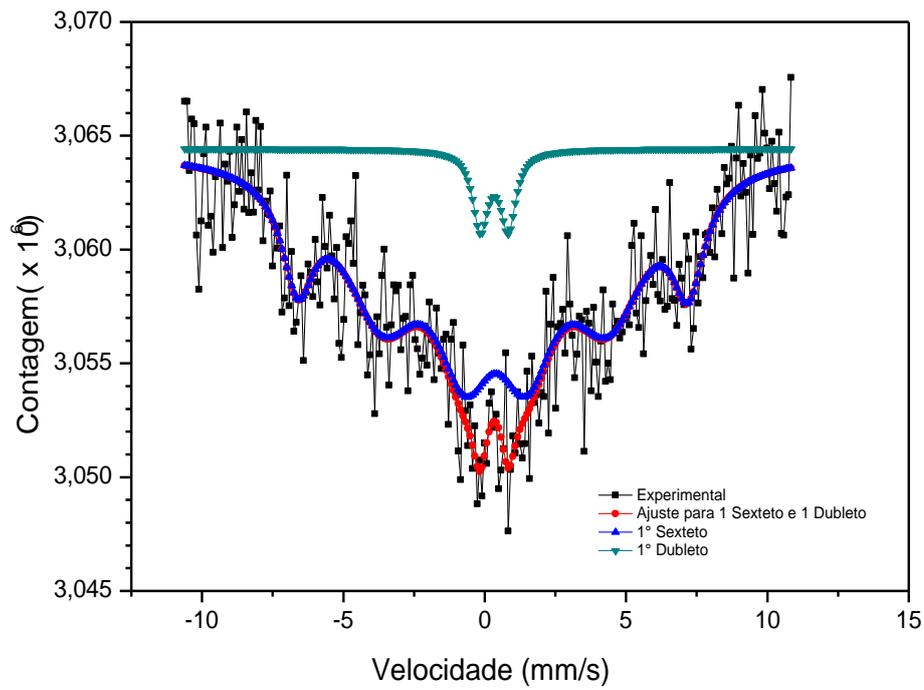


Figura 51. Espectro Mössbauer do Híbrido 13 à temperatura ambiente.

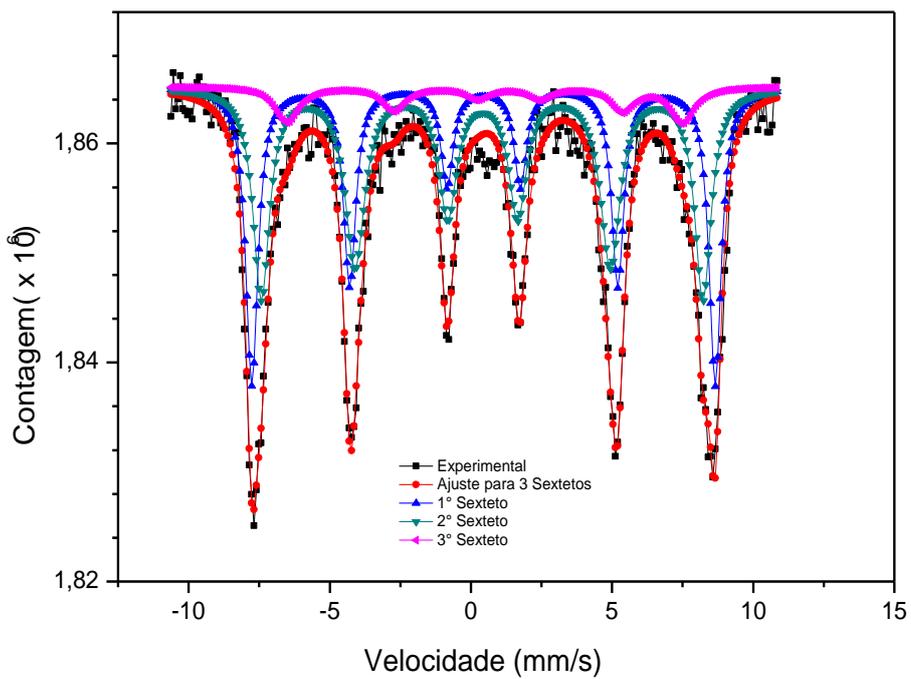


Figura 52. Espectro Mössbauer do Híbrido 13 à temperatura de nitrogênio líquido.

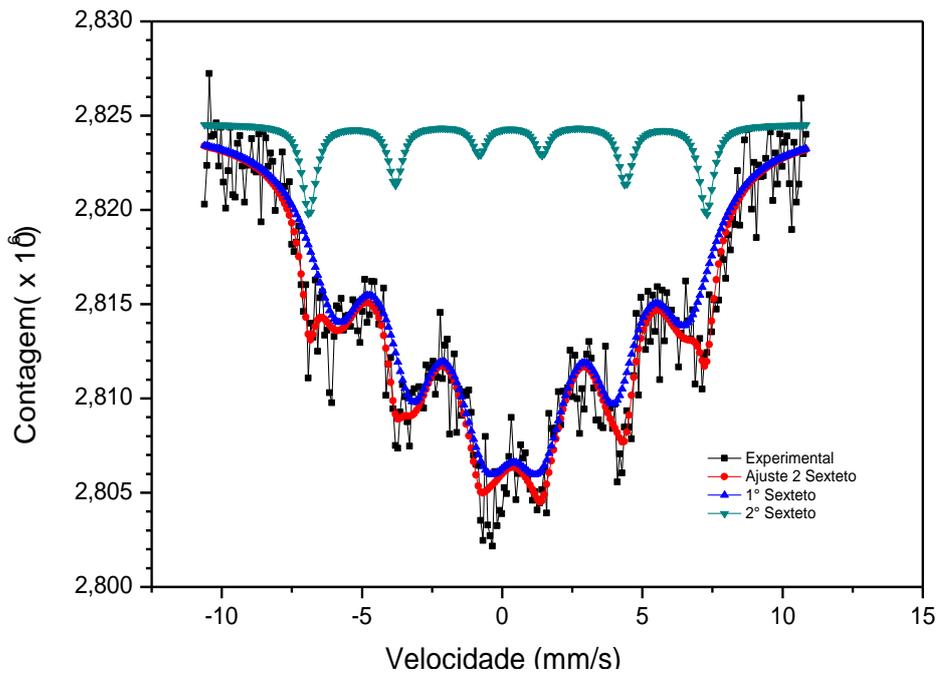


Figura 53. Espectro Mössbauer do Híbrido 14 à temperatura ambiente.

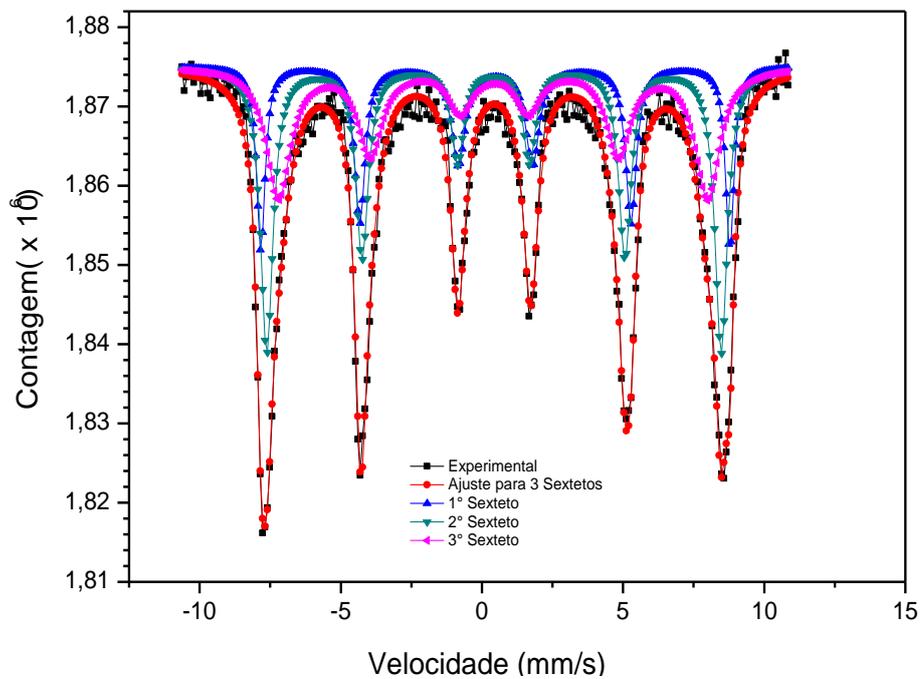
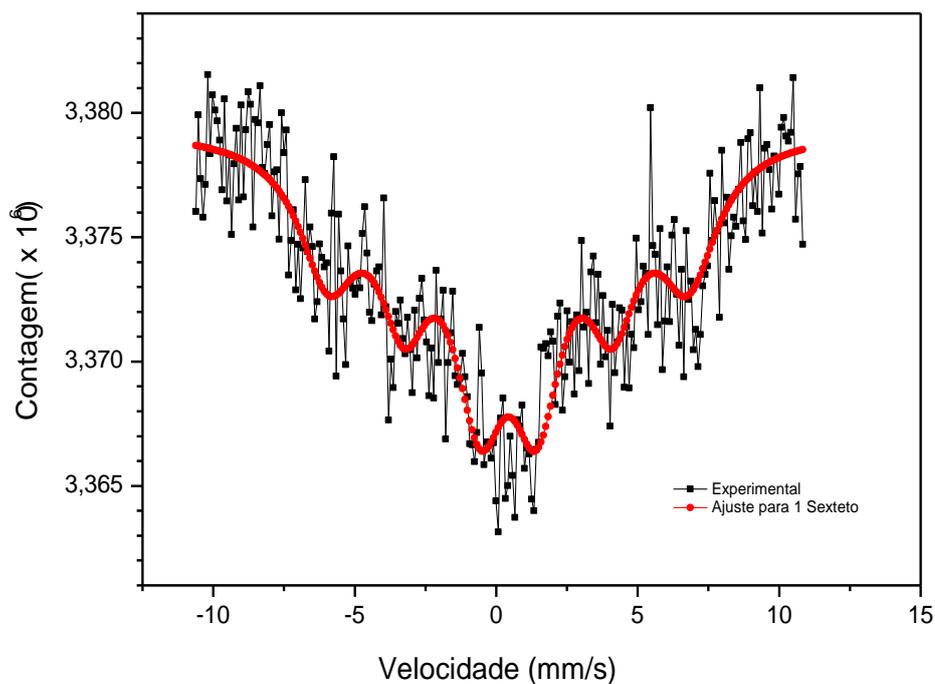
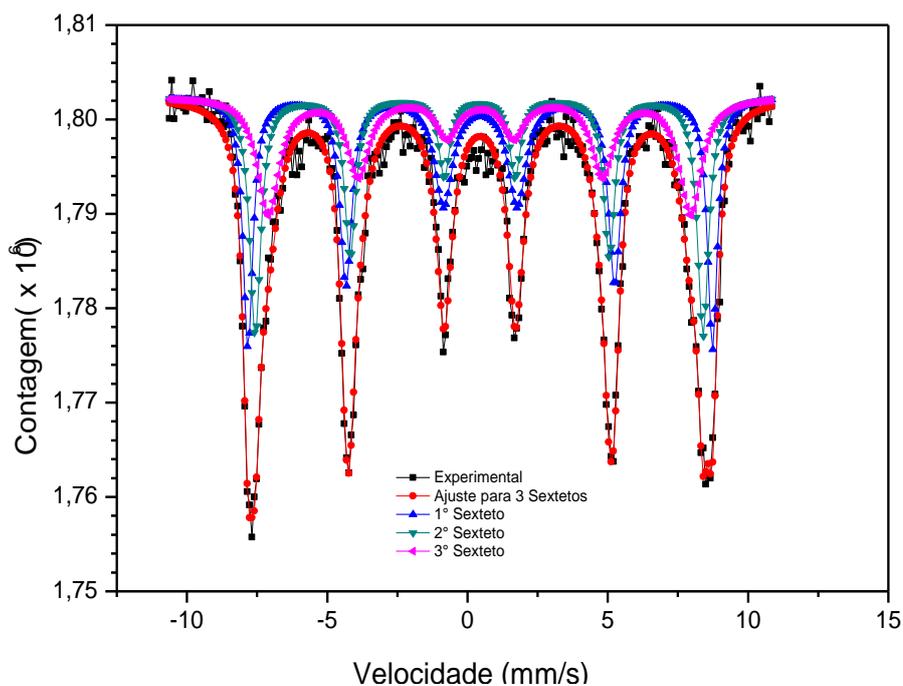


Figura 54. Espectros Mössbauer do Híbrido 14 à temperatura de nitrogênio líquido.



**Figura 55.** Espectro Mössbauer do Híbrido 15 à temperatura ambiente.



**Figura 56.** Espectro Mössbauer do Híbrido 15 à temperatura de nitrogênio líquido.

Os valores obtidos experimentalmente são muito próximos aos encontrados na literatura (Tabela 35). O sexteto 2 do Híbrido 13 apresentou

valores iguais aos da literatura, confirmando a presença de magnetita (MELCHIOR *et al.* 1982). Os dubletos dos Híbridos 11 e 13 também evidenciam a presença de magnetita nas amostras, pois os valores são muito próximos aos informados na literatura (GOLDEN *et al.* 1994), valores muito próximos indicam que os átomos de Fe estão em ambientes químicos e magnéticos semelhantes (LEITE *et al.* 2009). Esta informação é ratificada com os dados do difratograma de raios-X e espectro de IV.

**Tabela 33.** Parâmetros Mössbauer das amostras de Híbridos 11 a 15 á temperatura ambiente (TA). DI = deslocamento isomérico; DQ = desdobramento quadrupolar; H = campo magnético; A(%) = área relativa.

Amostra	Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	H (kOe)	Area %
Híbrido 11	Sexteto	0,538	0,704	352,7	90,5
Híbrido 11	Dubleto	0,411	0,875	-	9,5
Híbrido 12	Sexteto	0,33	-0,098	408,8	100
Híbrido 13	Sexteto	0,336	-0,166	429,3	95,2
	Dubleto	0,334	0,988	-	4,8
Híbrido 14	Sexteto 1	0,365	-0,122	388,7	92,6
	Sexteto 2	0,248	-0,097	440,4	7,4
Híbrido 15	Sexteto	0,431	-	395,3	100

**Tabela 34.** Parâmetros Mössbauer das amostras de Híbridos 11 a 15 á temperatura de nitrogênio líquido (NL). DI = deslocamento isomérico; DQ = desdobramento quadrupolar; H = campo magnético; A(%) = área relativa.

Amostra	Sítio	DI	DQ	H	Area
		(mm/s)	(mm/s)	(kOe)	%
Híbrido 11	Sexteto 1	0,45	-0,042	509,0	29,7
	Sexteto 2	0,37	-0,036	408,1	46,5
	Sexteto 3	0,19	0,086	438,8	23,8
Híbrido 12	Sexteto 1	0,47	-0,017	516,6	23,8
	Sexteto 2	0,42	-0,036	499,2	37,9
	Sexteto 3	0,43	-0,025	475,9	38,3
Híbrido 13	Sexteto 1	0,45	-0,0072	510,1	40,3
	Sexteto 2	0,41	-0,04	486,1	50,6
	Sexteto 3	0,9	-0,82	435,5	9,0
Híbrido 14	Sexteto 1	0,477	-0,0071	516,2	25,3
	Sexteto 2	0,42	0,017	500,2	39,6
	Sexteto 3	0,42	-0,044	472,3	35,1
Híbrido 15	Sexteto 1	0,45	-0,0051	514,5	39,2
	Sexteto 2	0,42	-0,021	496,0	31,3
	Sexteto 3	0,44	-0,033	467,8	29,5

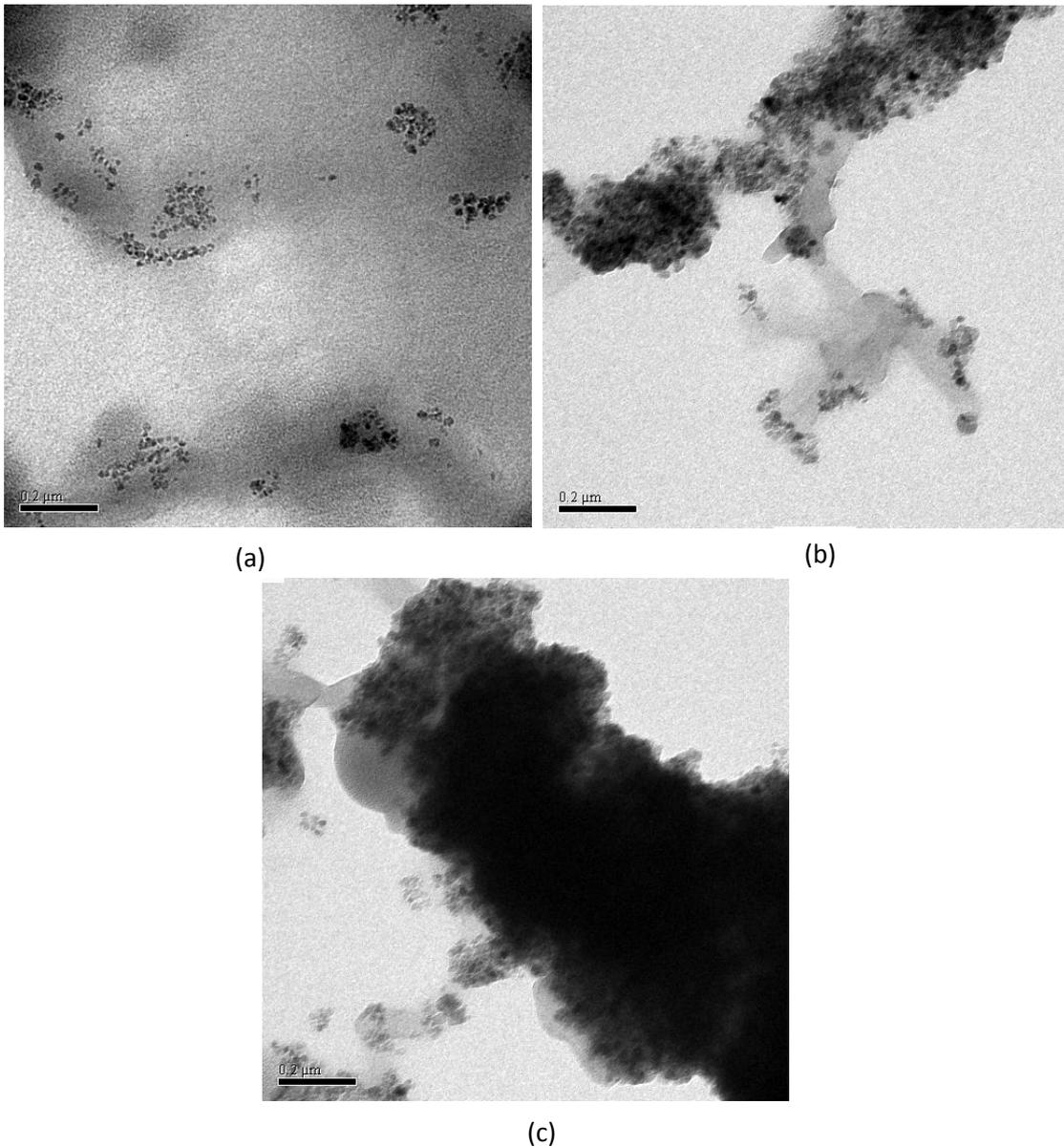
**Tabela 35.** Parâmetros Mössbauer encontrados na literatura para a Magnetita. DI = deslocamento isomérico; DQ = desdobramento quadrupolar; H = campo magnético; A(%) = área relativa.

Referência	Sítio	DI	DQ	H
		(mm/s)	(mm/s)	(kOe)
MELCHIOR <i>et al.</i> 1982	Sexteto <sup>a</sup>	0,30 ± 0,1	0,10 ± 0,1	444 ± 4
MICHALK <i>et al.</i> 1988	Sexteto <sup>a</sup>	0,30 ± 0,05	0,40 ± 0,05	487 ± 5
BAHGAT <i>et al.</i> 1978	Sexteto <sup>a</sup>	0,63 ± 0,04	0,08 ± 0,04	455 ± 2
GOLDEN <i>et al.</i> 1994	Dubleto <sup>a</sup>	0,33	- 0,68	-
GOLDEN <i>et al.</i> 1994	Dubleto <sup>a</sup>	0,35	- 0,59	-
MELCHIOR <i>et al.</i> 1982	Sexteto <sup>b</sup>	0,38 ± 0,02	-0,01 ± 0,02	507 ± 2
WATT <i>et al.</i> 1973	Sexteto <sup>b</sup>	0,4 ± 0,02	0 ± 0,05	484 ± 3
WATT <i>et al.</i> 1973	Sexteto <sup>b</sup>	0,41 ± 0,02	0,3 ± 0,02	484 ± 19

<sup>a</sup>(Temperatura ambiente – TA). <sup>b</sup>(Temperatura de nitrogênio líquido – LN)

A Figura 57 apresenta micrografias que mostram a morfologia e o tamanho das partículas, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Nas três micrografias, observa-se as nanopartículas de magnetita, com maior contraste, no interior da partícula do compósito, e com menor contraste o material polimérico. O produto da polimerização *in situ* da anilina, em suspensão de nanopartículas de magnetita, poderia produzir híbridos com duas morfologias distintas. A primeira seria um material inorgânico sem nenhuma interação com o polímero formado, apenas uma mistura de duas matrizes. Outra possibilidade seria o recobrimento da nanopartícula pelo polímero, esta é a partícula de interesse. O recobrimento poderia evitar a oxidação da magnetita. As micrografias revelam que as partículas resultantes são compostas por duas matrizes. Há evidências de que as nanopartículas magnéticas estão embebidas na matriz de polianilina, sugerindo ser recobrimento.

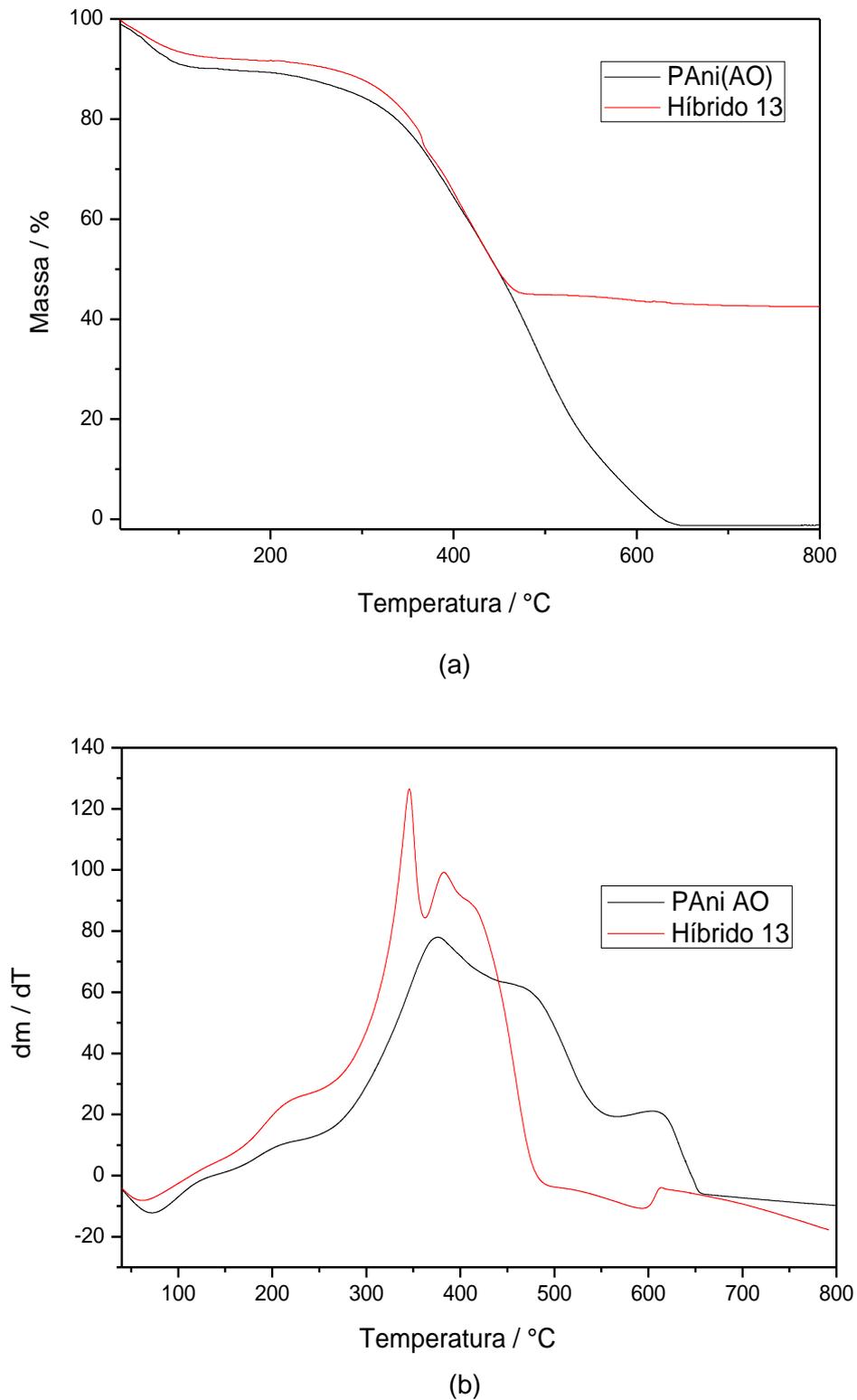
A Figura 57-a mostra a micrografia do Híbrido 11, o polímero é observado como sendo a parte mais clara e a nanopartícula magnética a parte mais escura. A Figura 57-b apresenta a micrografia do Híbrido 13, nesta micrografia fica bem nítido a presença do polímero e da nanopartícula. A Figura 57-c apresenta a micrografia do Híbrido 15.



**Figura 57.** Micrografias obtidas por TEM das amostras: (a) Híbrido 11, (b) Híbrido 13 e Híbrido 15.

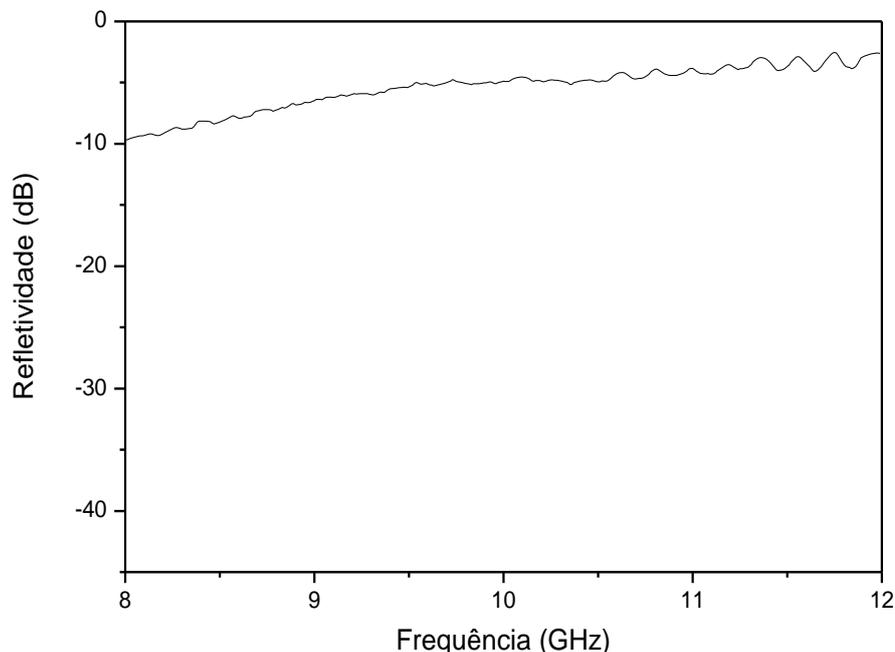
A Figura 58 apresenta as curvas termogravimétricas da PANi(AO) e do Híbrido 13. O Híbrido 13 apresentou uma perda de massa inicial de 8,0 % até a temperatura de 180 °C, a segunda etapa de decomposição térmica foi observada entre 180 e 375 °C, indicando a volatilização do ácido oléico livre, com perda de 17,5 %. A terceira etapa foi atribuída à decomposição ou volatilização do ácido oléico ligado, na faixa de 375 a 415 °C, com perda de 12,4 %. A cadeia polimérica foi degradada na faixa de 415 a 520 °C, com perda de massa de 15,7 %, o material não decomposto (inorgânico) apresentou massa de 46,4 %. Este híbrido apresenta composição de 1:1, de magnetita e

polianilina, para esta proporção o percentual de magnetita seria 50 %, o valor de massa revelado na análise é muito próximo.



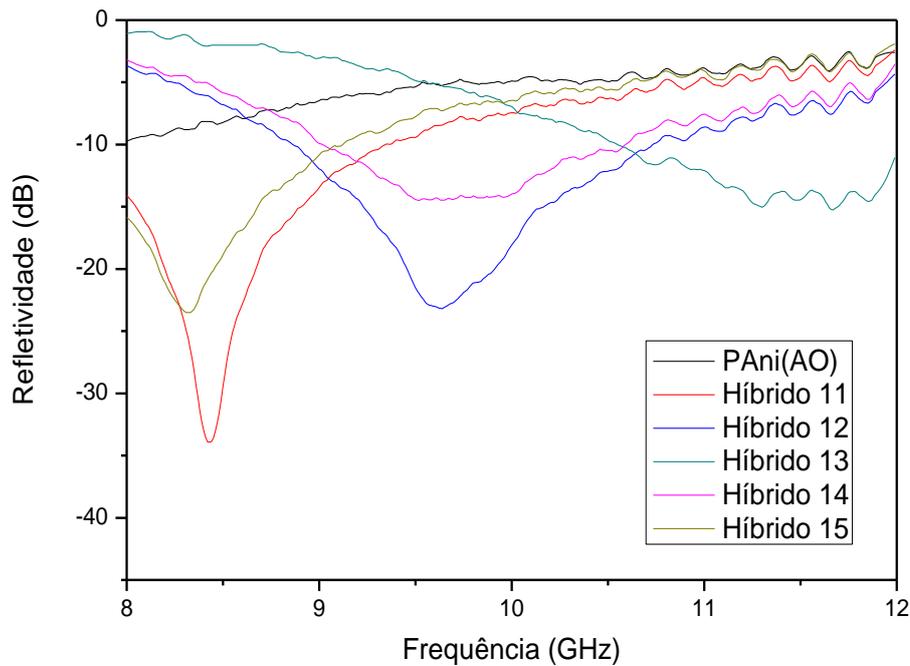
**Figura 58.** Curvas termogravimétricas da PANi(AO) e Híbrido 13 (a) respectivas derivadas (b).

Foi avaliado o perfil de atenuação da radiação eletromagnética da PAni(AO) e Híbridos 11 a 15. Os materiais foram analisados na faixa de frequência na região de microondas (8 a 12 GHz) em relação à refletividade (dB). A Figura 59 apresenta o gráfico de atenuação da PAni(AO), foi verificado que o máximo de atenuação para este corpo de prova se localiza em valores inferiores a 8 GHz. No entanto, no limite inferior de frequência no gráfico, este material apresenta uma refletividade de -10 dB, que corresponde a 90 % da atenuação da radiação eletromagnética, e refletividade em torno de -4 dB para as outras frequências, que corresponde a uma atenuação de 60 %. Estes são valores bem melhores que os obtidos no material dopado com ADBS.



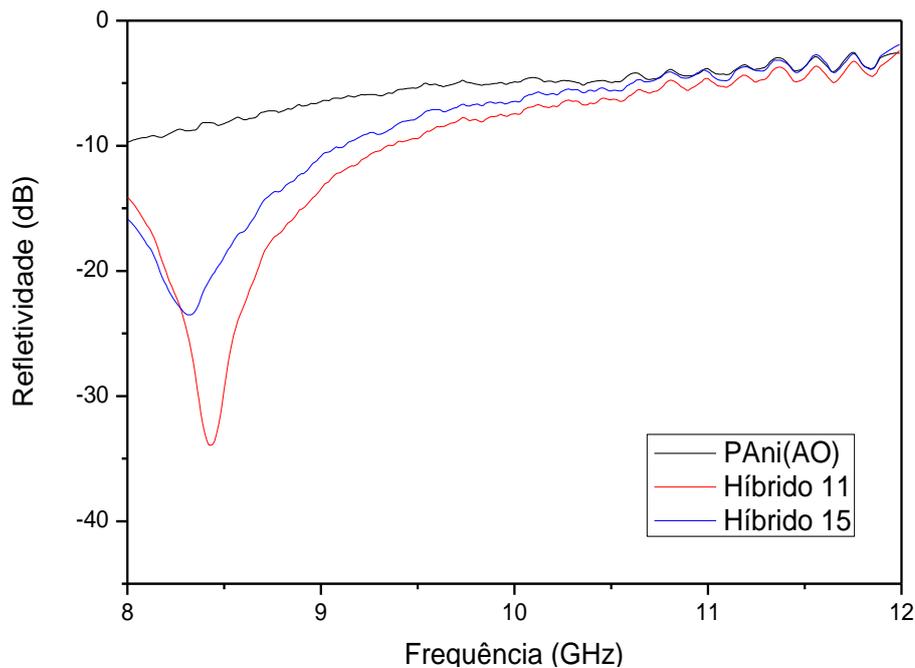
**Figura 59.** Gráfico de atenuação obtido da radiação microondas da PAni(AO).

A Figura 60 apresenta um gráfico com as curvas de refletividade da PAni(AO) e Híbridos 11 a 15. Observou-se que as amostras apresentam perfis e valores de atenuação da radiação eletromagnética apreciáveis, com atenuações ultrapassando 99,9 % da radiação em determinadas frequências.



**Figura 60.** Gráfico de atenuação obtido da radiação microondas da PAni(AO) e dos Híbridos 11 a 15.

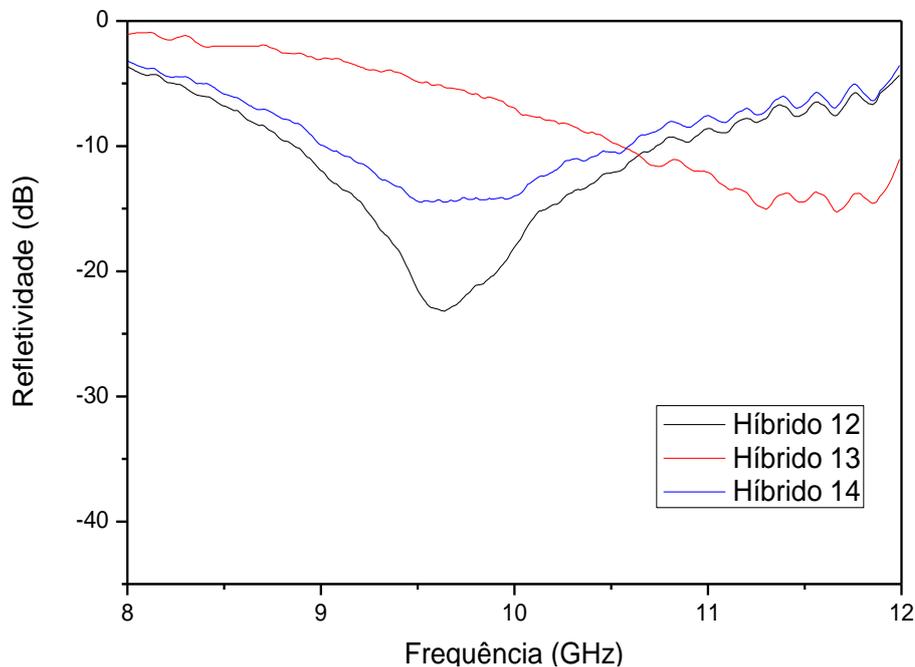
O gráfico apresentado na Figura 61 mostra os valores obtidos dos materiais PAni(AO), Híbrido 11 e Híbrido 12. Estes corpos de prova possuíam espessura de  $3,0 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$ . Observou-se que o Híbrido 11 apresenta atenuação mais relevante que a PAni(AO) e o Híbrido 15, com valores de 99 % de atenuação na faixa de 8 a 9 GHz, chegando a 99,7 % em 8,5 GHz. Verificou-se que a presença da magnetita no material aumentou consideravelmente a propriedade de absorção da radiação, contudo a adição em proporções elevadas de magnetita reduz a capacidade de atenuação da radiação.



**Figura 61.** Gráfico de atenuação obtido da radiação microondas da PAni(AO) dos Híbridos 11 e 15.

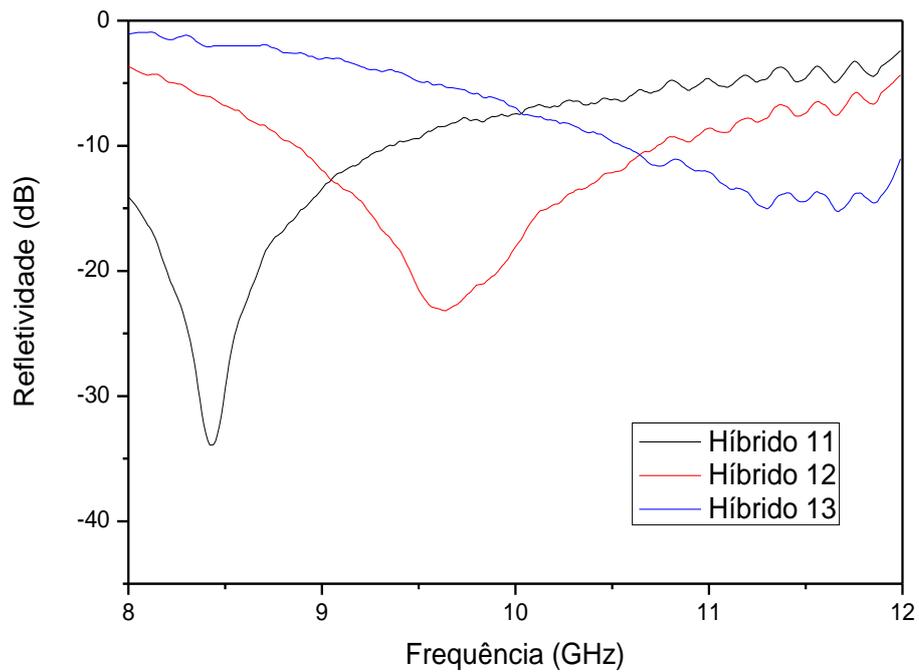
As curvas de refletividade dos Híbridos 12, 13 e 14, foram obtidas com corpos de prova de  $2,2 \text{ mm} \pm 0,02 \text{ mm}$ , expressos na Figura 62. Avaliou-se que as regiões de maior absorção foram deslocadas, ao se comparar com a Figura 61. A alteração do perfil de absorção é proporcionada pela alteração da espessura do corpo de prova. Este deslocamento foi identificado por outros pesquisadores (MIQUELIM *et al.* 2006; PINHO *et al.* 1999). Estas diferenças em função da espessura dos corpos de prova podem ser explicadas ao se avaliar o máximo de absorção em função do comprimento de onda ao longo da região espectral. Na literatura este mecanismo é chamado de casamento de impedância, proporcionado pelas características físicas da polianilina, quando a espessura da amostra coincide com o comprimento de onda incidente, anulando a reflexão do material, melhorando os valores de atenuação (MARTINS, 2002). Nesta Figura, avaliou-se também que a proporção de magnetita adicionada na produção do híbrido também desloca a banda de refletividade ao se comparar as curvas dos Híbridos 13 e 14, verificando um deslocamento para a direita da banda de atenuação, para esta espessura analisada. Os Híbridos 12 e 13 apresentaram refletividade na mesma faixa de

freqüência, contudo o aumento da concentração de magnetita no Híbrido 13 reduziu a atenuação da radiação, ratificando a discussão realizada na Figura 61.



**Figura 62.** Gráfico de atenuação obtido da radiação microondas dos Híbridos 12 a 14.

O gráfico apresentado na Figura 63 mostra as curvas de atenuação dos Híbridos 11, 12 e 13. Estes são os materiais processados que apresentam maiores bandas de absorção, com regiões distintas de atenuação. Isoladamente estes materiais absorvem apenas regiões restritas da faixa de microondas. A produção de MARE multicamada, contendo estes três híbridos, com suas espessuras específicas, poderia produzir um material absorvedor do tipo banda larga (MIQUELIM *et al.* 2006), que englobaria toda a faixa de microondas. Avaliou-se que o material resultante apresentaria duas regiões com atenuações maiores, com 99,7 % a 8,5 GHz e 99,5 % de atenuação em 9,5 GHz, e outras duas regiões com atenuações menores, com 92 % de atenuação a 10,5 GHz e 95 % de atenuação em 9 GHz. Entretanto, mesmo estes pontos com menores índices de atenuação apresentam valores relevantes de absorção da radiação, sendo que em média este material teria em torno de 97 % de atenuação em toda região do espectro de microondas.



**Figura 63.** Gráfico de atenuação obtido da radiação microondas dos Híbridos 11 a 13.

Os compostos Híbridos de Magnetita e PAni(AO) estudados neste trabalho mostram-se promissores para produção de materiais absorvedores de radiação eletromagnética com banda larga e espessuras reduzidas.

---

## **6- CONCLUSÕES**

A PANi e seus híbridos foram sintetizados por via química, através da síntese do material inorgânico e posterior polimerização da anilina.

As amostras de Óxido de Ferro/PANi(ADBS) não apresentaram alterações significativas de condutividade elétrica, demonstrando que a produção do híbrido não promove a perda da propriedade elétrica da PANi. O rendimento da reação de polimerização aumentou ao se adicionar o material inorgânico, devido a sua atuação como catalisador na reação. A magnetização foi proporcional a adição do Óxido de Ferro nos híbridos.

Observou-se que os híbridos de Magnetita/PANi(ADBS) apresentaram redução da condutividade elétrica a medida que reduziu-se a fração de PANi no híbrido, sendo que estes valores de condutividade elétrica são inferiores ao da PANi(ADBS) pura. O rendimento da síntese de polimerização aumentou com a adição da magnetita, evidenciando a ação catalítica do material inorgânico. A magnetização aumentou proporcionalmente ao aumento da concentração do material inorgânico. A curva de magnetização é completamente reversível, indicando a composição por material superparamagnético. A micrografia obtida revela que a magnetita é uma partícula nanométrica, com tamanho médio de 8,96nm, confirmando a sua propriedade superparamagnética. A análise termogravimétrica e rendimento sugerem que parte do material inorgânico foi decomposto durante a síntese. Estes Híbridos apresentaram valores baixos de absorção da radiação eletromagnética, entre 20 e 36%, não possibilitando a aplicação como MARE.

Na produção de Magnetita/PANi(AO) observou-se que os valores de condutividade apresentaram uma redução de uma ordem de grandeza na condutividade elétrica ao se comparar com a polianilina pura. O rendimento apresentou valores baixos em comparação com os outros híbridos produzidos anteriormente. Os híbridos apresentaram rendimentos superiores ao da PANi pura, sendo atribuídos a uma possível ação catalítica da magnetita. A magnetização é diretamente proporcional à concentração de magnetita no híbrido. A micrografia revela que as nanopartículas estão embebidas na matriz

polimérica, sugerindo recobrimento do material inorgânico. Ao avaliar os resultados da análise termogravimétrica e rendimento observa-se que possivelmente parte do material inorgânico foi decomposto durante a síntese. A análise de refletividade mostrou que este material é promissor para produção de materiais absorvedores de radiação, com valores de atenuação de até 99,7%.

---

## **7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## 7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, G. C.O. F.; Síntese e caracterização de nanocomposito de maghemita/poli(acrilonitrila-divinilbenzeno) e de fluidos magnéticos de maghemita/poli(acrilato de sódio). Goiânia, Dissertação de Mestrado, IQ/UFG, 2008.

ARAÚJO, O. A.; PAOLI, M.; Pilot plant scale preparation of dodecylbenzene sulfonic acid doped polyaniline in ethanol/water solution: Control of doping, reduction of purification time and of residues, *Synthetic Metals*, 2009.

BAHGAT, A. A.; FAYEK, M. K.; SALAH, S.H.; EISSA, N.A. Effect of the Divalent Iron on the Mossbauer Parameters of  $\text{Co}_x(2+)\text{Fe}_{(1-x)}(2+)\text{Fe}_2(3+)\text{O}_4$  Ferrites, *Atomkernenergie* 31, 276-9, 1978.

BAKKER, P. M. A.; GRAVE, E.; VANDENBERGHE, R. E.; BOWEN, L. H.; Mossbauer Study of Small-Particle Maghemite, *Hyperfine Interact.* 54(1-4),493-8, 1990.

BAO, L.; JIANG, J. S.; Evolution of Microstructure and Phase of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in system of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -polyaniline During High-energy Ball Milling, *Physical B* 367,182-187, 2005.

BI, S.; WEI, X.; LI, N.; LEI, Z.; In-situ formation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles within the thermosensitive hairy hybrid particles, *Materials Letters* 62, 2963-2966, 2008.

BLAKEY, B. C.; JAMES, D. F. The Viscous Behaviour and Structure of Aqueous Suspensions of Goethite. *Colloids and Surfaces A*, 19-30, 2003.

BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J.D. Superparamagnetism. *J. Appl. Phys.* v. 30, 120-129, 1959.

BOUZABATA, B.; OTMANI, O. Quantitative Analysis of Phases of Iron Ore and Its Reduced Products, *Hyperfine Interact* 57(1-4),2153-8, 1990.

CALLISTER, D. W. *Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução*. 5° Ed. LTC: Rio de Janeiro, 2002.

CHOI, J.; LEE, J. I.; HONG, J. H.; KIM, I. S.; PARK, I. K.; HUR, N. H.; Immobilization of biomolecules on biotinylated magnetic ferrite nanoparticles, *Chemical Physics Letters* 428, 125-129, 2006.

CULLITY, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley: Massachusetts, 1978.

CULLITY, B. D. *Introduction to Magnetic Materials*. 1° Ed. Addison-Wesley: London, 1972.

DIAS, J. C.; MARTIN, I. M.; NOHARA, E. L.; REZENDE. M. C.; Refletividade de Fótons Microondas por Tintas Poliuretâmicas Aditadas com Ferritas de NiZn e MnZn, *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, vol.18, no.I, 2005.

DING, X.; HAN, D.; WANG, Z.; XU, X.; NIU, L.; ZANG, Q.; Micelle-assisted synthesis of polyaniline/magnetite nanorods by in situ self assembly process, *Journal of Colloid and Interface Science* 320, 341-345, 2008.

DRESCO, P. A.; ZAITSEV, V. S.; GAMBINO, R. J.; CHU, B.; Preparation and Properties of Magnetite and Polymer Magnetite Nanoparticles, *Langmuir*, 15, 1945-1951, 1999.

DUARTE, E. L. Síntese e Caracterização de Nanopartículas Baseadas em Óxido de Ferro. São Paulo, Tese de Doutorado, IF/USP, 2005.

ERDEM, E.; KARAKISLA, M.; SAÇAK, M.; The chemical synthesis of conductive polyaniline doped with dicarboxylic acids, *European Journal* 40, 785-791, 2004.

FAEZ, M.; REZENDE, M. C.; MARTIN, I. M.; PAOLI, M. A.; Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiações Eletromagnéticas, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 10, nº 3, 130-137, 2000.

GILBERT, F.; REFAIT, P.; LÉVÊQUE, F.; REMAZEILLES, C.; CONFORTO, E.; Synthesis of goethite from  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  precipitates: Influence of  $\text{Fe}(\text{II})$  concentration and stirring speed, *Journals of Physics and Chemistry of Solids* 69, 2124- 2130, 2008.

GESSA, C.; MELIS, P.; SOLINAS, V.; MICERA, G.; BURRIESCI, N.; PETRERA, M.; PFLANZENERAEHR, Z. Iron Distribution in the Clay Fraction of Cambisols as Determined by Mossbauer Spectroscopy, X-ray Diffractometry and Selective Dissolution, *Bodenk* 147, 218-31, 1984.

GIRO, R.; Estudo da Estrutura Eletrônica de Copolímeros de Polianilina, São Paulo, Dissertação de mestrado, IQ/Unicamp, 2000.

GAMA, A. M.; MOURA, A.; REZENDE, M. C. Desenvolvimento de materiais absorvedores de radiação eletromagnética à base de ferro carbonila e silicone. Disponível em: < [http://www.sige.ita.br/IX\\_SIGE/Artigos/GE\\_40.pdf](http://www.sige.ita.br/IX_SIGE/Artigos/GE_40.pdf) > . Acesso em: 12/01/2011.

GREENWOOD, N. N.; HOWE, A. T. Mössbauer studies of Apollo 11 lunar samples, *Geochim, Cosmochim. Acta, Suppl.* 3, 2163-9, 1970.

GOLDEN, D.C.; BOWEN, L.H.; WEED, S. B.; BIGHAM, J.M. Mössbauer Studies of Synthetic and Soil-occurring Aluminum-substituted Goethites, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43, 802-8, 1979.

GOLDEN, D. C.; MING, D. W.; BOWEN, L. H.; MORRIS, R.V.; LAUER, H.V. Acidified Oxalate and Dithionite Solubility and Color of Synthetic, Partially Oxidized Al-Magnetites and Their Thermal Oxidation Products, *Clays and Clay Miner.* 42(1),53-62, 1994.

GOODMAN, B. A.; GLEWIS, D. Mössbauer Spectra of Aluminous Goethites ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), *J. Soil Sci.* 32, 351-63, 1981.

GONSER, U. Em Mössbauer Spectroscopy. FUGITA, F. E.; GONSER, U.; GRANT, R. W.; GUTLICH, P.; HAFNER, S. S.; JOHNSON, C. E., eds.; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 1975.

GUIMARÃES, I. R.; GIROTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C.; LIMA, D. Q.; FABRIS, J. D. Synthesis and Thermal Treatment of Cu – Doped Goethite: Oxidation of Quinoline Through Heterogeneous Fenton Process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 581-586, 2009.

- HONG, R. Y.; LI, J. H.; LI, H. Z.; DING, J.; ZHENG, Y.; WEI, D. G.; Synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles without inert gas protection used as precursors of magnetic ferrofluids, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320, 1605-1614, 2008.
- HOSORO, T.; TAKAHASHI, H.; FUGITA, A.; JOSEYPHUS, R. J.; TOHJI, K.; JEYADEVAN, B.; Synthesis of magnetite nanoparticles for AC magnetic heating, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321, 3019-3023, 2009.
- HUGGINS, F.E.; HUFFMAN, G.P.; LIN, M.C. Observations on Low-temperature Oxidation of Minerals in Bituminous Coals, *Int. J. Coal Geol.* 3, 157-82, 1983.
- HYEON, T.; LEE, S. S.; PARK, J.; CHUNG, Y.; NA, H. B. Synthesis of highly crystalline end Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection Process. *J. AM. Chem. Soc.* 123, 12798-12801, 2001.
- JIANG, J.; AI, L.; LI, L.; Synthesis and magnetic performance of polyaniline/Mn-Zn ferrite nanocomposites with intrinsic conductivity, Springer Science-Business Media, 2009.
- JIANG, J. Z.; STAHL, K.; NIELSEN, K.; COSTA, G. M. Anisotropic x-ray Line Broadening in Goethite-derived Haematite. *J. Phys. Condens. Matter* 12, 4893-4898, 2000.
- JOUAFFRE, D.; BRUCKERT, S.; WILLIAMS, A. F.; HERBILLON, A.J.; KUBLER, B. Rubefaction Post-Wurmienne en Climat Montagnard Humide Jurassien. Role du Pedoclimat et Actualite du Processus, *Geoderma* 50(3), 239-57, 1991.
- KANG, Y. S.; RISBUD, S.; RABOLT, J. F.; STROEVE, P.; Synthesis and characterization of nanometer-size  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$  particles, *Chem. Mater* 8, 2209-2211, 1996.
- KAZANTSEVA, N. E.; BESPATYKH, Y. I.; SAPURINA, I.; STEJSKAL, J.; VILCAKOVA, J.; SAHA, P.; Magnetic Materials Based on Manganese-zinc Ferrite with Surface-organized Polyaniline Coating, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 301, 155-165, 2006.
- KITTEL, C. *Introdução à Física do Estado Sólido.* 8° Ed. LTC: Rio de Janeiro, 2006.
- LEITE, E. S.; OLIVEIRA, A. C.; GARG, V. K.; SARTORATTO, P. P. C.; VIALI, W. R.; MORAIS, P. C. Mössbauer characterization surface-coated magnetic nanoparticles for applications in transformers, Springer Science, 2009.
- LI, L.; JIANG, J.; XU, F.; Synthesis and ferrimagnetic properties of novel Sm-substituted LiNi ferrite-polyaniline nanocomposite, *Materials Letters* 61, 1091-1097, 2007.
- LIU, P.; Synthesis and characterization of organo soluble conducting polyaniline doped with oleic acid, *Synthetic Metals* 159, 148-152, 2009.
- LONG, Y.; CHEN, Z.; DUVAIL, J. L.; ZHANG, Z.; WAN, M.; Electrical and Magnetic Properties of Polyaniline/  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanostructures; *Physica B* 370, 121-130, 2005.
- LU, X.; MAO, H.; CHAO, D.; ZHANG, W.; WEI, Y.; Ultrasonic synthesis of polyaniline nanotubes containing  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles, *Journal of Solid State Chemistry* 179, 2609-2615, 2006.

MAITY, D.; CHOO, S. G.; YI, J.; DING, J. XUE, J. M.; Synthesis of magnetite nanoparticles via a solvent-free thermal, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321, 1256-1259, 2009.

MAITY, D.; AGRAWAL, D. C.; Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 308, 46-45, 2007.

MARTINS, C. R. Blendas de Polianilina e poliestireno obtidas por processamento reativo: preparação e caracterização. Campinas, Tese de Doutorado, UNICAMP, 2002.

MELCHIOR, D. C.; WILDEMAN, T. R.; WILLIAMSON, D. L. Mössbauer Investigation of the Transformations of the Iron Minerals in Oil Shale during Retorting, *Fuel* 61, 516-22, 1982.

MICHALK, C.; JUST, G.; KRAUSE, M. K.; KRAMER, W. Untersuchungen na Syenitoiden und Gabbroiden Gesteinen mittels Mössbauer-Spektroskopie und Neutronenaktivierungsanalyse, *Isotopenpraxis* 24(11/12),427-33, 1988.

MIQUELIM, T. F.; GAMA, A. M.; GOMES, E. Estudo da influência dos parâmetros concentração de ferro carbonila e espessura em medidas de refletividade de MARE. Disponível em: < [http://www.sige.ita.br/IX\\_SIGE/Artigos/GE\\_02.pdf](http://www.sige.ita.br/IX_SIGE/Artigos/GE_02.pdf) > . Acesso em: 12/01/2011.

OLIVEIRA, L. C.; RAMALHO, T. C.; SOUZA E. F.; GONSALVES, M.; OLIVEIRA D. Q.; PEREIRA, M. C.; FABRIS, J. D.; Catalytic properties of goethite prepared in the presence of Nb on oxidation reactions in water: computation and experimental studies, *Applied catalysis B: Environmental* 83, 169-176, 2008.

PEREIRA, J. J.; SILVA, V. A.; NOHARA, E. L.; REZENDE, M. C. Medidas do Coeficiente de Reflexão (S11), na Banda X, de Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética à Base de Ferrita de MnZn. Disponível em: < [http://www.sige.ita.br/VIII\\_SIGE/GE/GE022.pdf](http://www.sige.ita.br/VIII_SIGE/GE/GE022.pdf) > . Acesso em: 12/01/2011.

PINHO, M. S.; LIMA, R. C.; SOARES, B. G.; NUNES, R. C. R. Avaliação do Desempenho de Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética por Guia de Ondas, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 1999.

PORTNOV, A. M.; KOROVIUSHKIN, V. V.; YAKUBOVSKAYA, N. Y. Stable Maghemite in Weathered Crust of Yakutia. *Dokl. Akad. Nauk* 295, 196-9, 1987.

SANTANA, G. P.; RAMOS, A. M. Uma Estratégia Adaptada para Síntese de Magnetita. *Química Nova*, vol.31, N° 2, 430-432, 2008.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; *Química Inorgânica*, 3° Ed, Bookman, Porto Alegre, 2003.

SILVA, V. J.; DINIZ, A. P. A.; SANTOS, P. T. A.; VIEIRA, D. A.; COSTA, A. C. F. M.; CORNEJO, D. R.; GAMA, L.; Avaliação das características morfológicas e magnéticas de pós de ferrita Ni-Zn dopadas com cromo, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.1, 09-17, 2006.

SINGH, A. K.; GAUR, G. C. S.; CHANDRA, K. Mössbauer Studies of the Iron Ore Band Associated with the Meta-acidic Intrusive of Chamoli, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 12, 1195-200, 1979.

SINGH, A. K.; JAIN, B. K.; CHANDRA, J. Mössbauer Studies of Naturally Occuring Red Ochre and Yellow Ochre, J. Phys. D: Appl. Phys. 11, 55-62, 1978.

STEJSKAL, J.; TRCHOVÁ, M.; BRODINOVÁ, J.; KALENDA, P.; FEDORAVA, S. V.; PROKES, J.; ZEMEK, j.; Coating of Zinc Ferrite Particles with a Conducting Polymer, Polyaniline, Journal of Colloid and Interface Science 298, 87-93, 2006.

VANDENBERGHE, R. E.; GRAVE, E. D.; GEYTER, G.D.; LANDYAT, C. Characterization of goethite and hematite in a Tunisian soil profile by Mössbauer spectroscopy, Clays and Clay Miner 34, 275-80, 1986.

WAN, S.; HUANG, J.; YAN, H.; LIU, K.; Size-controlled preparation of magnetite nanoparticles in the presence of graft copolymers, Journal of Materials Chemistry 16, 298-303, 2006.

WATT, J. P.; LEIPER, W.; ADE-HALL, J. M.; GOBLE, D. F. Measurement of Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> Ratios in Basaltic Class I Titanomagnetites Using the Mossbauer Effect, J. Geophys Res. 78, 3301-9, 1973.

---