



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS

UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E
TECNOLÓGICAS

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

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HÍBRIDOS DE
PANI(ADBS)/ÓXIDOS MAGNÉTICOS/TiO₂ E SUA AVALIAÇÃO
EM FOTODEGRADAÇÃO**

CYRO LUCAS SILVA CHAGAS

Anápolis - GO
Fevereiro de 2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS

UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E
TECNOLÓGICAS

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

CYRO LUCAS SILVA CHAGAS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HÍBRIDOS DE
PANI(ADBS)/ÓXIDOS MAGNÉTICOS/TiO₂ E SUA AVALIAÇÃO
EM FOTODEGRADAÇÃO**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação *Stricto
Sensu* em Ciências Moleculares da
Universidade Estadual de Goiás,
como parte dos requisitos para
obtenção do Título de Mestre em
Ciências Moleculares (Físico-
Química)

ORIENTADOR: PROF. DR. OLACIR ALVES ARAÚJO

Anápolis - GO
Fevereiro de 2013

Chagas, Cyro Lucas Silva.

Preparação e Caracterização de Híbridos de Pani(ADBS)/Óxidos Magnéticos/TiO₂ e sua Avaliação em Fotodegradação. – 2013.

119 folhas. il figuras.

Orientador: Prof. Dr. Olacir Alves Araújo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Goiás, 2013.

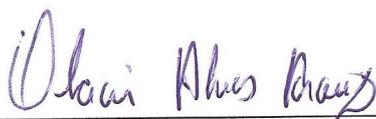
1. Polianilina. 2. Óxidos de ferro magnéticos. 3. Dióxido de titânio. 4. Azul de metileno. 5. Fotodegradação. I. Título.

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HÍBRIDOS DE
PANI(ADBS)/ÓXIDOS MAGNÉTICOS/TiO₂ E NA AVALIAÇÃO EM
FOTODEGRADAÇÃO

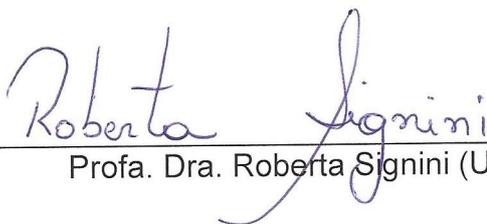
CYRO LUCAS SILVA CHAGAS

Dissertação apresentada ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Aprovada por:



Prof. Dr. Olacir Alves Araújo (UEG)



Profa. Dra. Roberta Signini (UEG)



Prof. Dr. Danns Pereira Barbosa (IFG)

ANÁPOLIS, GO - BRASIL
FEVEREIRO 2013

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho à minha mãe (Noraney)
e à minha irmã (Mayra), que sempre foram
meu suporte e a todos meus amigos pelo
companheirismo...*

*“De qualquer maneira, parte em mim
Diz valer a pena ser assim.
Que no fundo é simples ser feliz,
Difícil é ser tão simples...
Difícil é ser tão simples...
Difícil mesmo é ser!”
(O Teatro Mágico)*

AGRADECIMENTOS

Em nossas vidas passam muitas pessoas, as quais nos ajudam a engrandecer nosso caráter, seja nos ensinando ou fazendo algo por nós, pois, o melhor presente que podemos receber é o ensinamento. Esses agradecimentos são a todos vocês, que de alguma forma ajudaram na formação da minha identidade e do meu caráter.

À minha amada mãe, que através de muita luta e de muita perseverança, nunca deixou que nos faltasse o essencial, o amor e sabedoria, sempre me suportando nos momentos de angústias e desmotivação.

À minha querida irmã, a quem amo muito, por todos os momentos de companhia e de apoio, e saiba que “Enquanto houver você do outro lado, aqui do outro eu consigo me orientar”.

Aos meus queridos amigos de infância, Paulo Henrique, Danilo, Gustavo Henrique, Marcelo Filho, Letícia, Carlos Eduardo, João Marcos, dos quais me orgulho muito, por todos os momentos felizes pelos quais já passamos, pelo companheirismo e compreensão.

À Shantala, por ser uma amiga maravilhosa e por ter sido minha companheira por tantos anos, que com sua simplicidade me ajudou a levar a vida um pouco menos a sério.

Ao professor Dr. Olacir, pela compreensão e pelo conhecimento compartilhado, fazendo com que este trabalho se tornasse realidade.

Aos meus amigos da UEG, Fernanda, Francisco, Helifas, Jois, Taciano, Paula, Weslany, Marcos, Dayane, por todos os momentos de conhecimentos compartilhados.

Aos meus amigos que entraram em minha vida recentemente, Marcela, Nathalia, José Eduardo, Lilian, por todos os momentos juntos no trabalho e também fora dele e Thainá, pela companhia na internet durante as madrugadas.

Aos professores que me auxiliaram durante minha vida acadêmica, Dr. Diego, Dr. Gilberto, Dr. Maísa, fica o respeito e a sabedoria adquirida.

Ao professor Dr. Garg, do Laboratório de Ciências de Materiais do Instituto de Física da UNB, pelas análises de Mössbauer.

À professora Dra. Tatiane, do Laboratório de Microscopia do Instituto de Física de UFG, pelas análises de microscopia.

Aos meus supervisores, Marcell e Wender, por todos os momentos concedidos em que precisei me ausentar do trabalho devido aos compromissos do mestrado.

A todos os meus familiares, especialmente meu pai Geilson, minhas avós Aparecida e Hilda, meu incrível avô Wilson, minhas tias Railda, Oneida e Maria, meus primos Layce e Elder e minha prima Rejane.

Agradeço também a todas as pessoas aqui não mencionadas, mas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

CURRICULUM VITAE

1. FORMAÇÃO ACADÊMICA:

- ❖ **2005 – 2009:** Graduação em Química Industrial – Universidade Estadual de Goiás.

2. ATUAÇÃO PROFISSIONAL:

- ❖ **2010 – Atual:** Analista de Controle de Qualidade Sênior – Laboratório Teuto Brasileiro – Pfizer.

3. FORMAÇÃO COMPLEMENTAR:

- ❖ **2008:** HPLC. (15h). SENAI - Roberto Mange.
- ❖ **2008:** A Toxicologia Forense e o papel do Farmacêutico (4h).
II Congresso nacional de farmacêuticos e estudantes de saúde.
- ❖ **2008:** A Pesquisa Clínica no Desenvolvimento de Fármacos (4h).
II Congresso nacional de farmacêuticos e estudantes de saúde.
- ❖ **2008:** Síntese e Aplicações dos Fármacos Benzodiazepínico (8h).
Universidade Estadual de Goiás, UEG, Brasil.
- ❖ **2008:** Gerenciamento de Resíduos Químicos Institucionais (6h).
Associação Brasileira de Química - Goiás.

4. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS:

- ❖ **2012:** VII Jornada de Pesquisa e Pós-Graduação – Universidade Estadual de Goiás.
- ❖ **2008:** II Congresso nacional de farmacêuticos e estudantes de saúde – Anápolis – GO.
- ❖ **2008:** VI Jornada farmacêutica – Universidade Estadual de Goiás.
- ❖ **2008:** IV SEQUI - Semana de Química – Universidade Estadual de Goiás.
- ❖ **2008:** Semana da Química Integrada – Goiânia – GO.

5. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA:

- ❖ CHAGAS, C. L. S.; ARAUJO, O. A. *Preparação de híbridos de PAni(ADBS)/Fe₃O₄/TiO₂ e sua avaliação em fotodegradação do corante azul de metileno*. In: Anais da VI Jornada de Pesquisa e Pós – Graduação da Universidade Estadual de Goiás, 2012, Anápolis – GO.
- ❖ CHAGAS, C. L. S.; COSTA, M. B. *Estudo da Atividade Citotóxica da Plantago major (Plantagineaceae) frente a Artemia salina e Análises de Prospecção Fitoquímica*. 2009.
- ❖ ARAGÃO, A. Q.; CHAGAS, C. L. S.; SILVA, G. O.; ZACARIAS, F. M.; QUEIROZ, L. S.; COSTA, O. S. *Determinação de Vazão Pelo Método Colorimétrico em Ensaio de Bancada com o escoamento do Tipo Laminar e Turbulento*. 2009.

RESUMO

A polianilina (PAni) é um polímero que possui uma característica especial de condução elétrica, devido à capacidade de ser dopada através de um ácido protônico, essa característica é alvo de pesquisas recentes em fotocatalise. Os óxidos de ferro magnéticos (OM) são materiais cerâmicos abundantes na natureza, e são, atualmente, bastante utilizados em diversas áreas da ciência. A magnetita (Fe_3O_4) e a maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) além das propriedades magnéticas também são materiais semicondutores, sendo objetos de pesquisas recentes no campo da fotocatalise. O dióxido de titânio (TiO_2) é um corante semicondutor inorgânico amplamente utilizado nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica, que também possui propriedades fotocatalíticas já estudadas a mais tempo. Materiais híbridos são junções de compostos orgânicos e inorgânicos com a finalidade de agregar propriedades específicas. Neste trabalho foram feitas sínteses de PAni dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico (ADBS), OM, misturas de OM/ TiO_2 e híbridos de PAni(ADBS)/OM, PAni(ADBS)/ TiO_2 e PAni(ADBS)/OM/ TiO_2 , a fim de verificar a capacidade de cada um destes compostos na fotodegradação do corante azul de metileno. Os materiais obtidos foram caracterizados através das técnicas de difração de raio-x, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia Mössbauer, magnetização, condutividade elétrica e microscopia eletrônica de transmissão. As caracterizações evidenciaram a formação dos compostos sintetizados. Realizou-se um ensaio de fotodegradação do azul de metileno através de irradiação, por meio de lâmpada ultravioleta, de uma solução estoque do corante em presença de uma alíquota dos compostos obtidos, avaliando-se o tempo de exposição (24, 48, 72, 96 e 120h). Após irradiadas, as soluções foram submetidas à análise por meio de espectrofotometria no UV/Visível, onde foram obtidos gráficos de concentração do corante em solução versus o tempo de exposição. Os híbridos de PAni(ADBS)/OM/ TiO_2 apresentaram resultados satisfatórios em vista dos seus compostos de partida. A concentração do corante em solução, após 120h, foi reduzida a zero, considera-se que houve um sinergismo entres os compostos presentes no híbrido, aumentando consideravelmente a capacidade fotocatalítica, sendo um material bastante promissor nessa área.

Palavras chave: polianilina, óxidos de ferro magnéticos, dióxido de titânio, azul de metileno, fotodegradação.

ABSTRACT

Polyaniline (PAni) is a polymer which has a special characteristic of electrical conduction due to the ability of being doped by a protonic acid, such characteristic is the target of recent research in photocatalysis. The magnetic iron oxides (OM) are ceramic materials abundant in nature, and are currently widely used in various fields of science. The magnetite (Fe_3O_4) and maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) in addition to the magnetic properties are also semiconducting materials, and objects of recent research in the field of photocatalysis. Titanium dioxide (TiO_2) is a semiconductor inorganic dye widely used in the food, cosmetics and pharmaceuticals industries, which also has already studied the photocatalytic properties longer. Hybrid materials are junctions of organic and inorganic compounds for the purpose of adding specific properties. In this work were made syntheses of PAni doped with dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA), OM, OM/ TiO_2 mixtures and hybrids of PAni (DBSA) / OM, PAni (DBSA) / TiO_2 and PAni (DBSA) / OM/ TiO_2 order to verify the ability of each of these compounds in the photodegradation of methylene blue dye. The materials were characterized by the techniques of x-ray diffraction, vibrational spectroscopy in the infrared region, Mössbauer spectroscopy, magnetization, electrical conductivity and transmission electron microscopy. The characterizations showed formation of the synthesized compounds. A test of photodegradation of methylene blue was conducted by irradiation by means of ultraviolet lamp, a stock solution of the dye in the presence of an aliquot of the compounds obtained by evaluating exposure time (24, 48, 72, 96 and 120h). After irradiated solutions were analyzed by spectrophotometry UV / Visible, graphs were obtained where the dye concentration in solution versus time of exposure. The hybrid PAni (DBSA) / OM/ TiO_2 presented satisfactory results in view of its starting compounds. The concentration of dye in solution, after 120h, was reduced to zero, it is considered that there is a synergy as between the compounds present in the hybrid, considerably increasing the photocatalytic ability, as a material very promising in this area.

Keywords: polyaniline, magnetic iron oxides, titanium dioxide, methylene blue photodegradation.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Polímeros condutores.....	3
2.1.1 Polianilina	3
2.1.2 PANi como fotodegradante	5
2.2 Óxidos de ferro.....	6
2.2.1 Óxidos de ferro como fotodegradante.....	8
2.3 Dióxido de titânio.....	9
2.4 Fotodegradação (mecanismo).....	10
3 OBJETIVOS	12
3.1 Objetivo geral	12
3.2 Objetivos específicos.....	12
4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	13
4.1 Equipamentos e reagentes.....	13
4.2 Síntese de OM	14
4.3 Preparação da mistura de OM/TiO ₂	14
4.4 Síntese da PANi(ADBS).....	15
4.5 Preparação dos híbridos PANi(ADBS)/OM	16
4.6 Preparação dos híbridos PANi(ADBS)/TiO ₂	16
4.7 Preparação dos híbridos PANi(ADBS)/OM/TiO ₂	17
4.8 Caracterização das amostras de OM, PANi(ADBS), TiO ₂ e híbridos	18
4.8.1 Difração de raio-x	18
4.8.2 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho.....	18
4.8.3 Espectroscopia Mössbauer.....	19

4.8.4	<i>Microscopia eletrônica de transmissão</i>	19
4.8.5	<i>Medidas de magnetização</i>	19
4.8.6	<i>Medidas de condutividade elétrica pelo método de 4 ponta</i>	20
4.9	Estudo de fotodegradação do corante azul de metileno	20
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
5.1	Caracterização das partículas de OM	21
5.1.1	<i>Difração de raio-x</i>	22
5.1.2	<i>Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho</i>	23
5.1.3	<i>Espectroscopia Mössbauer</i>	24
5.1.4	<i>Medidas de magnetização</i>	26
5.2	Caracterização da PANi(ADBS)	27
5.2.1	<i>Difração de raio-x</i>	28
5.2.2	<i>Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho</i>	28
5.2.3	<i>Microscopia eletrônica de transmissão</i>	30
5.3	Caracterização das misturas de OM/TiO ₂	30
5.3.1	<i>Difração de raio-x</i>	30
5.3.2	<i>Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho</i>	31
5.3.3	<i>Espectroscopia Mössbauer</i>	32
5.3.4	<i>Medidas de magnetização</i>	39
5.3.5	<i>Medidas de condutividade elétrica</i>	40
5.4	Caracterização dos híbridos de PANi(ADBS)/OM	41
5.4.1	<i>Difração de raio-x</i>	41

5.4.2	<i>Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho.....</i>	42
5.4.3	<i>Espectroscopia Mössbauer.....</i>	45
5.4.4	<i>Medidas de magnetização.....</i>	50
5.4.5	<i>Microscopia eletrônica de transmissão.....</i>	52
5.4.6	<i>Medidas de condutividade elétrica.....</i>	52
5.5	Caracterização dos híbridos de PAni(ADBS)/TiO ₂	53
5.5.1	<i>Difração de raio-x.....</i>	53
5.5.2	<i>Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho.....</i>	54
5.5.3	<i>Microscopia eletrônica de transmissão.....</i>	55
5.5.4	<i>Medidas de condutividade elétrica.....</i>	56
5.6	Caracterização dos híbridos de PAni(ADBS)/OM/TiO ₂	57
5.6.1	<i>Difração de raio-x.....</i>	57
5.6.2	<i>Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho.....</i>	58
5.6.3	<i>Espectroscopia Mössbauer.....</i>	60
5.6.4	<i>Medidas de magnetização.....</i>	67
5.6.5	<i>Microscopia eletrônica de transmissão.....</i>	68
5.6.6	<i>Medidas de condutividade elétrica.....</i>	69
5.7	Estudo de fotodegradação do corante azul de metileno em presença dos híbridos de PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ , PAni(ADBS)/OM e PAni(ADBS)/TiO ₂ , das misturas de OM/TiO ₂ e dos compostos de partida PAni(ADBS), OM e TiO ₂	69
5.7.1	<i>Espectrofotometria de absorção no UV-Visível.....</i>	70
6	CONCLUSÕES.....	87
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89

LISTAS DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

α -Fe₂O₃ – Fórmula empírica do composto Hematita
 γ -Fe₂O₃ – Fórmula empírica do composto Maguemita
 α -FeOOH – Fórmula empírica do composto Goetita
 θ – Unidade de medida de ângulo
°C – Unidade de medida de temperatura graus Celsius
A – Absorbância
ADBS – Ácido dodecilbenzenosulfônico
AM – Azul de metileno
Bhf – Campo magnético hiperfino
CdS – Fórmula empírica do composto Sulfeto de Cádmio
cm⁻¹ – Unidade de medida de comprimento Centímetros
CO₂ – Fórmula empírica do composto Dióxido de Carbono
DI – Deslocamento isomérico
DQ – Deslocamento quadripolar
DRX – Difractometria de raio-x
emu/g – Unidades eletromagnéticas por grama
eV – Unidade de medida de energia elétron Volt
Fe₃O₄ – Fórmula empírica do composto Magnetita
H₂O – Fórmula empírica da Água
Hc – Campo magnético coercivo
JCPDS - *Comité Misto sobre Normas Difração de Pó*
K – Unidade de temperature Kelvin
KOE – Unidade magnética Kiloersted
mg – Unidade de medida de massa miligramas (1x10⁻³ g)
mL – Unidade de medida volumétrica mililitros (10⁻³ L)
Mol.L⁻¹ – Concentração molar
MS – Magnetização de saturação
NH₄OH – Fórmula empírica do composto Hidróxido de Amônio
nm – Unidade de medida de comprimento nanômetros (1x10⁻⁹ m)
OM – Óxidos magnéticos
PAni – Polianilina
pH – Potencial hidrogeniônico
POA – Processos oxidativos avançados
PSA – Persulfato de amônio
rpm – Rotações por minuto
TiO₂ – Fórmula empírica do composto Dióxido de Titânio
u.a. – Unidades arbitrárias
UEG – Universidade Estadual de Goiás
UFG – Universidade Federal de Goiás
UnB – Universidade de Brasília
ZnO – Fórmula empírica do composto Óxido de Zinco

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação das estruturas desdopadas de polianilina (a), polipirrol (b) e poliacetileno (c).....	3
Figura 2. Representação do mecanismo de polimerização química da anilina (WALLACE et al., 2009).....	5
Figura 3. Representação da natureza multidisciplinar da pesquisa com óxidos de ferro (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).....	7
Figura 4. Representação da estrutura do espinélio (Adaptado de: www.e-agps.info).....	8
Figura 5. Representação da cela unitária de TiO ₂ : rutilo (esquerda) e anatase (direita) (ZIOLLI e JARDIM, 1998).....	9
Figura 6. Fotografia da amostra de OM sintetizada pelo método de coprecipitação.....	21
Figura 7. Difratoograma de raio-x da amostra de OM, precipitadas com NH ₄ OH	22
Figura 8. Espectro de infravermelho da amostra de OM precipitada com NH ₄ OH.....	23
Figura 9. Espectro Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de OM	24
Figura 10. Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de OM.....	25
Figura 11. Curva de saturação magnética da amostra de OM.....	27
Figura 12. Difratoograma de raio-x da amostra de PAni(ADBS).....	28
Figura 13. Espectro de infravermelho da amostra de PAni(ADBS).....	29
Figura 14. Micrografias da amostra de PAni(ADBS).....	30
Figura 15. Difratoogramas de raio-x do TiO ₂ , OM, OM/TiO ₂ (1:1).....	31
Figura 16. Espectro de infravermelho da amostra de OM/TiO ₂	32

Figura 17. Espectro Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de OM/TiO ₂ (1:1).....	33
Figura 18. Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de OM/TiO ₂ (1:1).....	34
Figura 19. Espectro Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de OM/TiO ₂ (2:1).....	34
Figura 20. Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de OM/TiO ₂ (2:1).....	35
Figura 21. Espectro Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de OM/TiO ₂ (1:2).....	35
Figura 22. Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de OM/TiO ₂ (1:2).....	36
Figura 23. Curvas de saturação magnética das amostras de OM/TiO ₂ (1:1, 2:1, 1:2)	40
Figura 24. Difratomogramas de raio-x das amostras de OM, PAni(ADBS) e PAni(ADBS)/OM.....	42
Figura 25. Espectro de infravermelho das amostras dos híbridos de PAni(ADBS)/OM (1:1, 1:2, 1:2).....	44
Figura 26. Espectro Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de PAni(ADBS)/OM (1:1)	45
Figura 27. Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de PAni(ADBS)/OM (1:1).....	46
Figura 28. Espectro Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de PAni(ADBS)/OM (2:1)	46
Figura 29. Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de PAni(ADBS)/OM (2:1).....	47

Figura 30. Espectro Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de PAni(ADBS)/OM (1:2)	47
Figura 31. Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de PAni(ADBS)/OM (1:2).....	48
Figura 32. Curvas de saturação magnética das amostras de PAni(ADBS)/OM (1:1, 1:2, 2:1).....	51
Figura 33. Micrografias da amostra de PAni(ADBS)/OM (1:1)	52
Figura 34. Difratogramas de raio-x das amostras de TiO ₂ , PAni(ADBS) e PAni(ADBS)/ TiO ₂	53
Figura 35. Espectro de infravermelho das amostras dos híbridos de PAni(ADBS)/TiO ₂ (1:1, 2:1, 1:2)	55
Figura 36. Micrografias da amostra de PAni(ADBS)/TiO ₂ (1:1) em campo claro (a) e em campo escuro (b)	56
Figura 37. Difratogramas de raio-x das amostras de PAni(ADBS), PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ (1:1:1), OM e TiO ₂	58
Figura 38. Espectro de infravermelho das amostras dos híbridos de PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ (1:1:1, 2:1:1, 1:1:2).....	60
Figura 39. Espectro Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ (1:1:1)	61
Figura 40. Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ (1:1:1).....	62
Figura 41. Espectro Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ (2:1:1)	62
Figura 42. Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ (2:1:1).....	63
Figura 43. Espectro Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ (1:1:2)	63

Figura 44. Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ (1:1:2).....	64
Figura 45. Curvas de saturação magnética das amostras de PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ (1:1:1, 2:1:1, 1:1:2).....	68
Figura 46. Micrografias da amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ (1:1:1).....	68
Figura 47. Espectro de absorção em função do tempo da solução contendo a amostra de OM.....	71
Figura 48. Espectro de absorção em função do tempo da solução contendo a amostra de TiO ₂	71
Figura 49. Espectro de absorção em função do tempo da solução contendo a amostra de PAni(ADBS).....	72
Figura 50. Espectro de absorção em função do tempo da solução contendo a amostra de OM/ TiO ₂ (1:1)	72
Figura 51. Espectro de absorção em função do tempo da solução contendo a amostra de OM/ TiO ₂ (2:1)	73
Figura 52. Espectro de absorção em função do tempo da solução contendo a amostra de OM/ TiO ₂ (1:2)	73
Figura 53. Espectro de absorção em função do tempo da solução contendo a amostra de PAni(ADBS)/OM (1:1).....	74
Figura 54. Espectro de absorção em função do tempo da solução contendo a amostra de PAni(ADBS)/OM (2:1).....	74
Figura 55. Espectro de absorção em função do tempo da solução contendo a amostra de PAni(ADBS)/OM (1:2).....	75
Figura 56. Espectro de absorção em função do tempo da solução contendo a amostra de PAni(ADBS)/TiO ₂ (1:1)	75
Figura 57. Espectro de absorção em função do tempo da solução contendo a amostra de PAni(ADBS)/TiO ₂ (2:1)	76

Figura 58. Espectro de absorção em função do tempo da solução contendo a amostra de PAni(ADBS)/TiO ₂ (1:2)	76
Figura 59. Espectro de absorção em função do tempo da solução contendo a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ (1:1:1).....	77
Figura 60. Espectro de absorção em função do tempo da solução contendo a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ (1:1:1).....	77
Figura 61. Espectro de absorção em função do tempo da solução contendo a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ (1:1:2).....	78
Figura 62. Espectro de absorção em função do tempo da solução branco.....	78
Figura 63. Espectro de absorção em função do tempo da curva de calibração obtida através da solução estoque de azul de metileno.....	79
Figura 64. Gráfico de colunas da concentração em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta	84
Figura 65. Fotografia das dos tubos contendo soluções expostas à radiação em presença dos híbridos de PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ nas proporções 1:1:1 (a), 1:1:2 (b) e 2:1:1 (c) após 120 h e solução estoque de azul de metileno (d).....	84
Figura 66. Espectros de absorção após 120h em câmara escura da solução contendo a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ (1:1:1) e da solução estoque	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Os estados de oxidação mais importantes da polianilina: leucoesmeraldina, esmeraldina (isolante e condutora) e pernigranilina	4
Tabela 2. Marca e modelo dos equipamentos utilizados.....	13
Tabela 3. Fórmula química, fabricante e grau de pureza dos reagentes utilizados	13
Tabela 4. Quantidades dos reagentes utilizados para a preparação das misturas de OM/TiO ₂	15
Tabela 5. Quantidades dos reagentes utilizados para a preparação dos híbridos de PAni(ADBS)/OM.....	16
Tabela 6. Quantidades dos reagentes utilizados para a preparação dos híbridos de PAni(ADBS)/TiO ₂	17
Tabela 7. Quantidades dos reagentes utilizados para a síntese dos híbridos de PAni(ADBS)/OM/TiO ₂	17
Tabela 8. Bandas de absorção da amostra de OM precipitada com NH ₄ OH.....	24
Tabela 9. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de OM.....	25
Tabela 10. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de OM	25
Tabela 11. Dados citados na literatura para espectros Mössbauer às temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido, para comparação com a amostra de OM.....	26
Tabela 12. Bandas de Absorção na região do infravermelho da PAni (ADBS) ..	29
Tabela 13. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de OM/TiO ₂ (1:1)	36

Tabela 14. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de OM/TiO ₂ (1:1).....	36
Tabela 15. Dados citados na literatura para espectros Mössbauer às temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido, para comparação com a amostra de OM/TiO ₂ (1:1)	37
Tabela 16. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de OM/TiO ₂ (2:1)	37
Tabela 17. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de OM/TiO ₂ (2:1).....	37
Tabela 18. Dados citados na literatura para espectros Mössbauer às temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido, para comparação com a amostra de OM/TiO ₂ (2:1)	38
Tabela 19. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de OM/TiO ₂ (1:2)	38
Tabela 20. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de OM/TiO ₂ (1:2).....	38
Tabela 21. Dados citados na literatura para espectros Mössbauer às temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido, para comparação com a amostra de OM/TiO ₂ (1:2)	39
Tabela 22. Valores de condutividade elétrica obtidos para as amostras de OM, TiO ₂ e híbridos	40
Tabela 23. Bandas de absorção na região do infravermelho dos híbridos de PAni (ADBS)/OM (1:1, 1:2 e 2:1).....	43
Tabela 24. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de PAni(ADBS)/OM (1:1).....	48
Tabela 25. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de PAni(ADBS)/OM (1:1)	48

Tabela 26. Dados citados na literatura para espectros Mössbauer às temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido, para comparação com a amostra de PAni(ADBS)/OM (1:1).....	49
Tabela 27. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de PAni(ADBS)/OM (2:1).....	49
Tabela 28. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de PAni(ADBS)/OM (2:1)	49
Tabela 29. Dados citados na literatura para espectros Mössbauer às temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido, para comparação com a amostra de PAni(ADBS)/OM (2:1).....	49
Tabela 30. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de PAni(ADBS)/OM (1:2).....	50
Tabela 31. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de PAni(ADBS)/OM (1:2)	50
Tabela 32. Dados citados na literatura para espectros Mössbauer às temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido, para comparação com a amostra de PAni(ADBS)/OM (1:2).....	50
Tabela 33. Valores de condutividade elétrica obtidos para as amostras de PAni(ADBS), OM e híbridos	52
Tabela 34. Bandas de absorção na região do infravermelho dos híbridos de PAni (ADBS)/TiO ₂ (1:1, 2:1 e 1:2)	54
Tabela 35. Valores de condutividade elétrica obtidos para as amostras de PAni(ADBS), TiO ₂ e híbridos.....	57
Tabela 36. Bandas de absorção na região do infravermelho dos híbridos de PAni (ADBS)/OM/TiO ₂ (1:1:1, 2:1:1 e 1:1:2).....	59
Tabela 37. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ (1:1:1).....	64

Tabela 38. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ (1:1:1).....	64
Tabela 39. Dados citados na literatura para espectros Mössbauer às temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido, para comparação com a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ (1:1:1).....	65
Tabela 40. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ (2:1:1).....	65
Tabela 41. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ (2:1:1).....	65
Tabela 42. Dados citados na literatura para espectros Mössbauer às temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido, para comparação com a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ (2:1:1).....	66
Tabela 43. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ (1:1:2).....	66
Tabela 44. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ (1:1:2).....	66
Tabela 45. Dados citados na literatura para espectros Mössbauer às temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido, para comparação com a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ (1:1:2).....	67
Tabela 46. Valores de condutividade elétrica obtidos para as amostras de PAni(ADBS), OM, TiO ₂ e híbridos	69
Tabela 47. Concentração do corante azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra branco	79
Tabela 48. Concentração do corante azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra OM	80

Tabela 49. Concentração do corante azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra PAni(ADBS)	80
Tabela 50. Concentração do corante azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra TiO ₂	80
Tabela 51. Concentração do corante azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra OM/TiO ₂ (1:1).....	80
Tabela 52. Concentração do corante azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra OM/TiO ₂ (2:1).....	81
Tabela 53. Concentração do corante azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra OM/TiO ₂ (1:2).....	81
Tabela 54. Concentração do corante azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra PAni(ADBS)/OM (1:1) ...	81
Tabela 55. Concentração do corante azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra PAni(ADBS)/OM (2:1) ...	81
Tabela 56. Concentração do corante azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra PAni(ADBS)/OM (1:2) ...	82
Tabela 57. Concentração do corante azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra PAni(ADBS)/TiO ₂ (1:1) ..	82
Tabela 58. Concentração do corante azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra PAni(ADBS)/TiO ₂ (2:1) ..	82
Tabela 59. Concentração do corante azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra PAni(ADBS)/TiO ₂ (1:2) ..	82
Tabela 60. Concentração do corante azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ (1:1:1).....	83

Tabela 61. Concentração do corante azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ (2:1:1).....	83
Tabela 62. Concentração do corante azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ (1:1:2).....	83
Tabela 63. Concentração do corante azul de metileno após 120h em câmara escura na solução contendo a amostra PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ (1:1:1) e na solução estoque	85

1. INTRODUÇÃO

Os óxidos de ferro são muito abundantes na natureza, dentre os quais se podem destacar a goetita, a hematita, a maguemita e a magnetita. Esses óxidos são base de muitos estudos, devido às suas propriedades magnéticas, baixa toxicidade e facilidade de síntese, sendo utilizados em diversas áreas da ciência (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). Em particular a magnetita devido às suas propriedades magnéticas e semicondutoras vem sendo alvo de muitas pesquisas como parte integrante de materiais híbridos (HUANG *et al.*, 2011).

Polímeros condutores representam uma classe muito importante dentro das ciências de polímeros, pois, comumente polímeros são materiais isolantes, e o fato de um polímero permitir fluxo de elétrons, faz com que ele tenha um grande potencial fotocatalítico. A polianilina é um polímero condutor, quando dopado através de protonação, de fácil síntese, boa estabilidade e vem sendo estudada como agente fotodegradante, principalmente quando em conjunto com o dióxido de titânio e óxidos de ferro magnéticos (ARAÚJO e De PAOLI, 2009; WEI *et al.*, 2011).

O dióxido de titânio, alvo de muitos estudos atuais, é um pigmento com características bastante específicas, pois, além de possuir aplicação nas indústrias farmacêuticas, alimentícias e de tintas, possui o caráter semicondutor. Essa capacidade de condução do dióxido de titânio o transforma em um composto capaz de promover fotodegradação.

Outros óxidos metálicos, tais como óxido de zinco, sulfeto de cádmio entre outros, também são utilizados nos estudos de fotodegradação, porém, devido à baixa toxicidade e fácil obtenção dos óxidos de ferro e dióxido de titânio, os fazem usuais para a maioria das aplicações.

A pesquisa de novos materiais híbridos, que agreguem valores e características particulares uns aos outros, vem sendo de grande valia quando se trata do contorno de problemas enfrentados no cotidiano. Nesse âmbito, a fotodegradação é um tema extremamente atual, com aplicações tecnológicas e industriais, no tratamento de efluentes, por exemplo, geralmente visando o contorno de problemas existentes.

Diante desse escopo, o trabalho aqui apresentado visa à obtenção de materiais híbridos de polianilina, óxidos de ferro magnéticos e dióxido de titânio, com o intuito de testar a ação fotocatalítica desses compostos na degradação do corante azul de metileno. A capacidade semicondutora destes compostos, ideal para que ocorra fluxo de elétrons, faz com que esses híbridos sejam materiais promissores no campo de estudos de fotodegradação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Polímeros condutores

O estudo dos polímeros condutores teve início na década de 70 e desde esse período inúmeros estudos científicos foram produzidos. No ano 2000, três pesquisadores, Alan MacDiarmid, Alan Heeger e Hideki Shirakawa, receberam o prêmio Nobel de química pela descoberta de algumas propriedades condutoras do poliacetileno, afirmando a importância da pesquisa nessa área. Estes materiais diferem da característica isolante comum aos polímeros, pois, possuem capacidade de transportar carga elétrica quando submetidos ao processo de dopagem. Dentro desta classe podem-se citar o poliacetileno, a polianilina e o polipirrol (Figura 1) como alguns dos mais estudados, sendo a polianilina objeto integrante deste estudo (NABID *et al.*, 2008).

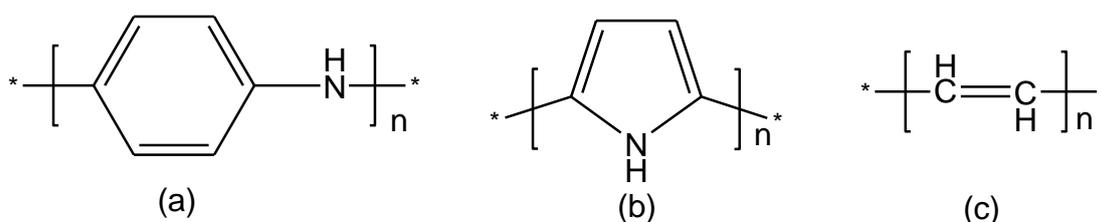


Figura 1. Representação das estruturas desdopadas de polianilina (a), polipirrol (b) e poliacetileno (c).

2.1.1. Polianilina

Apesar de ser um polímero conhecido a mais de um século, a polianilina (PAni) ganhou a atenção de pesquisadores após MacDiarmid e colaboradores descobrirem em 1985, a capacidade de condução elétrica deste material. A PAni é um polímero condutor de fácil preparação e bom rendimento na sua síntese, alta condutividade elétrica e boa estabilidade (NABID *et al.*, 2008). Esse polímero apresenta diferentes estados de oxidação (leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina), que dependem do método em que foram sintetizados, sendo a base esmeraldina a forma a ser dopada a fim da obtenção do sal esmeraldina que possui características eletricamente condutoras (SHERMAN, EULER e FORCÉ, 1994). Fundamentalmente, a PAni, na forma sal esmeraldina, possui como estrutura básica anel benzenóide (reduzido) e anel quinoide (oxidado), como unidade de repetição (Tabela 1).

Tabela 1. Representação dos estados de oxidação mais importantes da polianilina: leucoesmeraldina, esmeraldina (isolante e condutora) e pernigranilina.

Estado de oxidação	Estrutura	Característica*
Leucoesmeraldina		Isolante Completamente reduzida Amarela 310
Sal esmeraldina		Condutora Parcialmente oxidada Verde 320, 420, 800
Base esmeraldina		Isolante Parcialmente oxidada Azul 320, 620
Pernigranilina		Isolante Completamente oxidada Púrpura 320, 530

(SHERMAN, EULER e FORCÉ, 1994)

*Os valores numéricos referem-se à absorvância máxima (UV/VIS) em nm.

A síntese da polianilina (sal esmeraldina) é feita através de polimerização química da anilina, onde se emprega um agente oxidante em solução, juntamente com um ácido protônico dopante. A Figura 2 representa o mecanismo proposto para a síntese, que consiste na oxidação do monômero, seguido por um acoplamento do radical e rearomatização, ocorrendo então, a propagação da cadeia e uma redução do sal pernigranilina a sal esmeraldina (WALLACE *et al.*, 2009).

Estudos recentes vêm sendo produzidos utilizando a PANi nas mais diversas áreas, principalmente na química, bioquímica e medicina. Wang e colaboradores (2007) realizaram estudos a cerca da capacidade antioxidante da PANi dopada com ácido clorídrico com aplicações no campo da biomedicina, obtendo um redução significativa dos radicais livres. Yang e colaboradores (2009) utilizaram filmes de PANi em uma sistema de detecção de sequências específicas de DNA. Magri, Miranda e Cascone (2005) imobilizaram a enzima peroxidase da soja em PANi. Lee e colaboradores (2006) promoveram transporte de cargas elétricas na PANi, simulando características metálicas.

Um campo mais recente é o de híbridos de PANi, em sua maioria com óxidos metálicos, Wang e colaboradores (2011) realizaram estudos a cerca da capacidade fotocatalítica do TiO₂ em filmes de PANi obtendo resultado de 22%

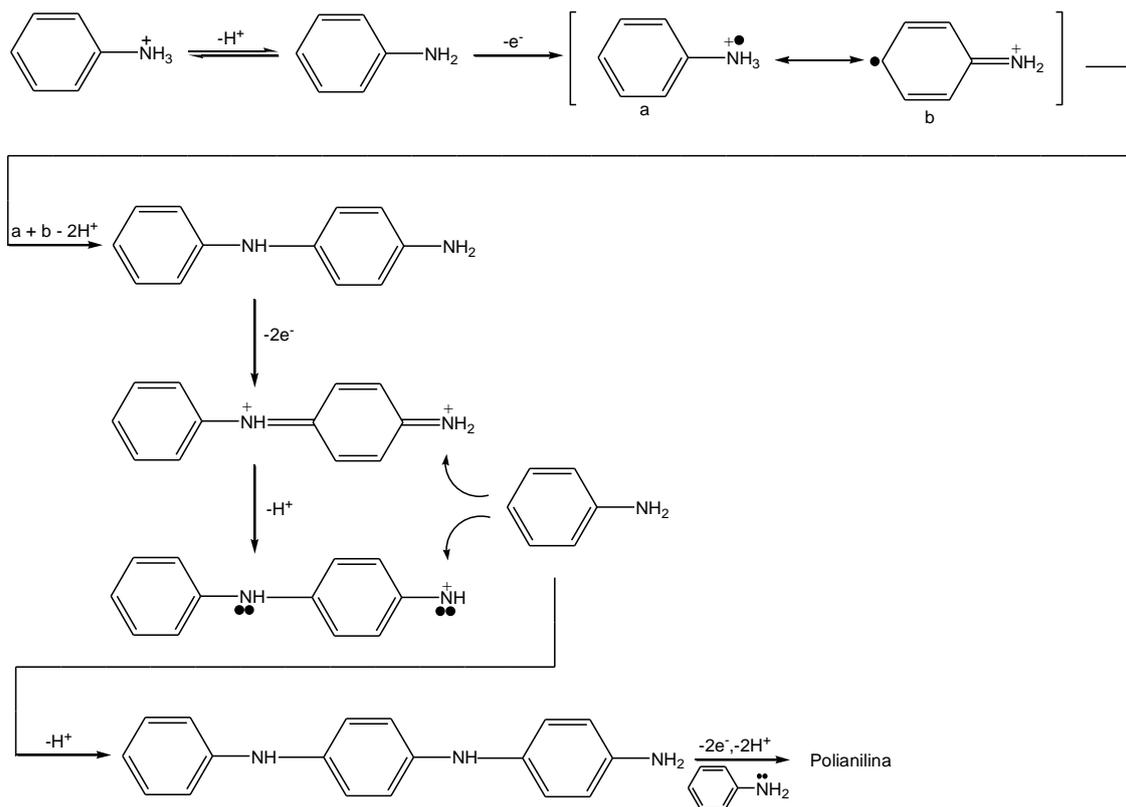


Figura 2. Representação do mecanismo de polimerização química da anilina (GOSPODINOVA e TERLEMEZYAN, 1998).

de aumento na fotocatalise do diclorofenol em relação ao TiO_2 puro, Shi e colaboradores (2012) estudaram o aumento na performance de células combustíveis com a utilização de híbridos de PANi/ Fe_3O_4 que promoveu uma melhor transferência de oxigênio na célula. Em suma, a intenção da obtenção de um híbrido é a melhoria de propriedades específicas dos compostos envolvidos.

2.1.2 PANi como fotodegradante

A PANi, que é um polímero condutor, recentemente tem se mostrado uma grande promessa como um composto fotocatalítico, isso se deve ao grande coeficiente de absorção da luz visível e da facilidade em transportar cargas. Em 1994, Araújo e colaboradores publicaram um trabalho pioneiro envolvendo a utilização da PANi como fotodegradante de efluentes industriais, obtendo grande êxito na degradação de cloroligninas e clorofenóis, porém, poucos estudos foram publicados até o presente momento sobre compostos híbridos de PANi em conjunto a óxidos metálicos catalíticos, que investiguem a magnificação da propriedades fotocatalíticas (SHI *et al.*, 2010).

Um exemplo que pode ser citado é o do TiO_2 , que possui um *band gap* de 3,2 eV, isso restringe a sua ação fotocatalítica somente à região do ultravioleta, mas quando se sintetiza um híbrido PAni/ TiO_2 se tem um ganho da capacidade fotocatalítica pois, a PAni possui um *band gap* de 2,8 eV necessitando assim de uma menor energia para que se tenha uma transição eletrônica (PRASTOMO *et al.*, 2011)

2.2. Óxidos de Ferro

Óxidos de ferro são bastante comuns na natureza, geralmente são encontrados nas formações rochosas e nos solos. Esses óxidos são utilizados em diversas áreas da ciência (Figura 3) e são formados por átomos de ferro juntamente com oxigênio e/ou hidroxila, sendo os mais comuns a goetita, hematita, maguemita e magnetita (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

A goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) é proveniente de rochas e é um dos óxidos de ferro mais estáveis termodinamicamente à temperatura ambiente, seu agregado cristalino apresenta uma estrutura ortorrômbica de cor marrom escura ou preta, porém, seu pó tem uma cor amarelada, sendo utilizado como um pigmento de grande importância industrial (NETTO, 2001).

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é o óxido de ferro mais estável e altamente resistente à corrosão, é bastante utilizado em fotoeletrodos, sensores de gás, catalisadores, dispositivos de gravação magnética e aparatos médicos. Assim como a goethita, é produto final da transformação de outros óxidos e apresenta uma estrutura cristalina trigonal romboédrica (SAHOO *et al.*, 2010).

A maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é um óxido de ferro de coloração vermelho-amarronzado de grande importância industrial e possui uma estrutura tipo espinélio idêntica à da magnetita, porém, com deficiência de íons Fe^{2+} . É um semicondutor, que apresenta um *band gap* em torno de 2 eV, porém, esse valor depende do spin do elétron. Seu nome provém da magnetita e da hematita, fazendo uma alusão às características magnéticas e estruturais (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003; DAREZERESHKI, 2010).

A magnetita (Fe_3O_4) é um óxido de ferro ferromagnético que apresenta estrutura tipo espinélio (Figura 4) e possui uma coloração preta característica.

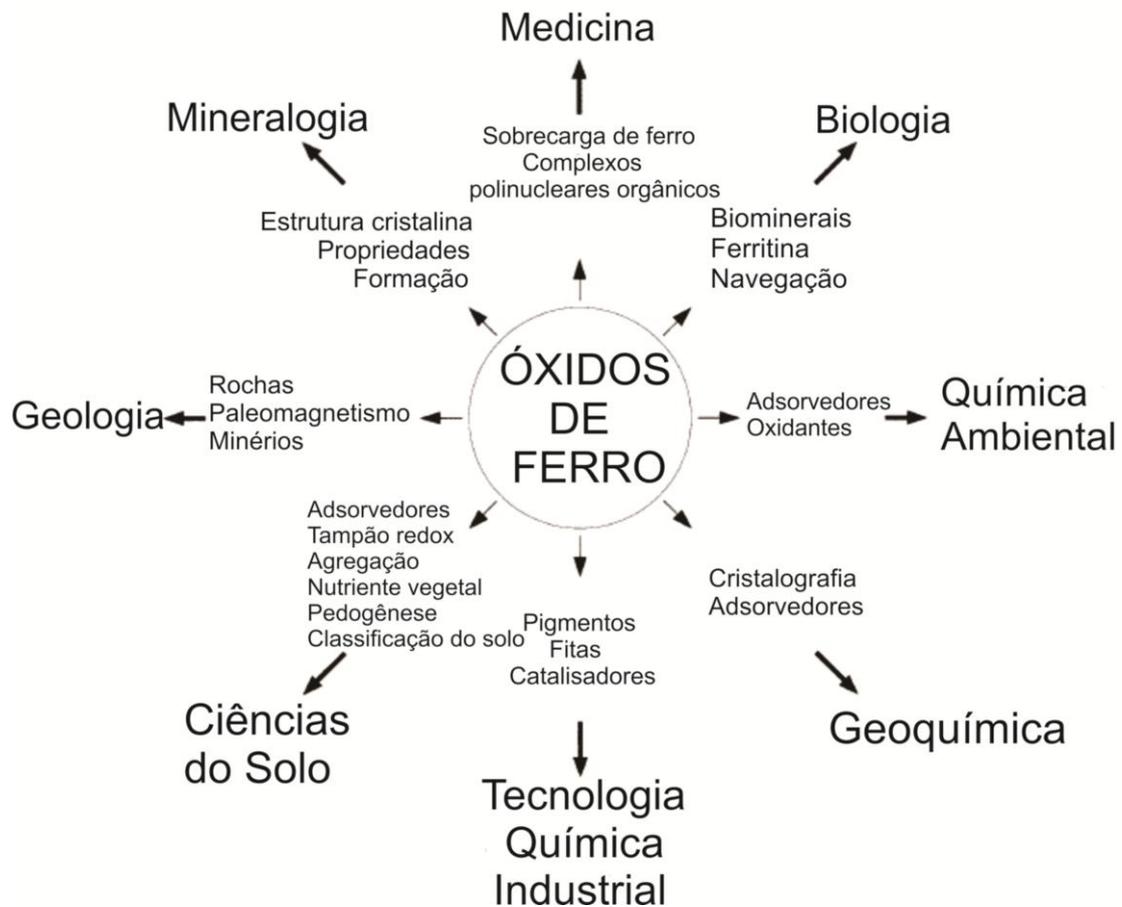


Figura 3. Representação da natureza multidisciplinar da pesquisa com óxidos de ferro (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

Os espinélios possuem estruturas cúbicas e suas células unitárias contêm 32 ânions, 16 cátions octaédricos e 8 cátions tetraédricos. Esse óxido está presente em diversos seres vivos, onde serve como dispositivo de orientação graças às suas propriedades magnéticas. Uma curiosidade é que a magnetita apesar de atrair metais, é incapaz de atrair a si mesma (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

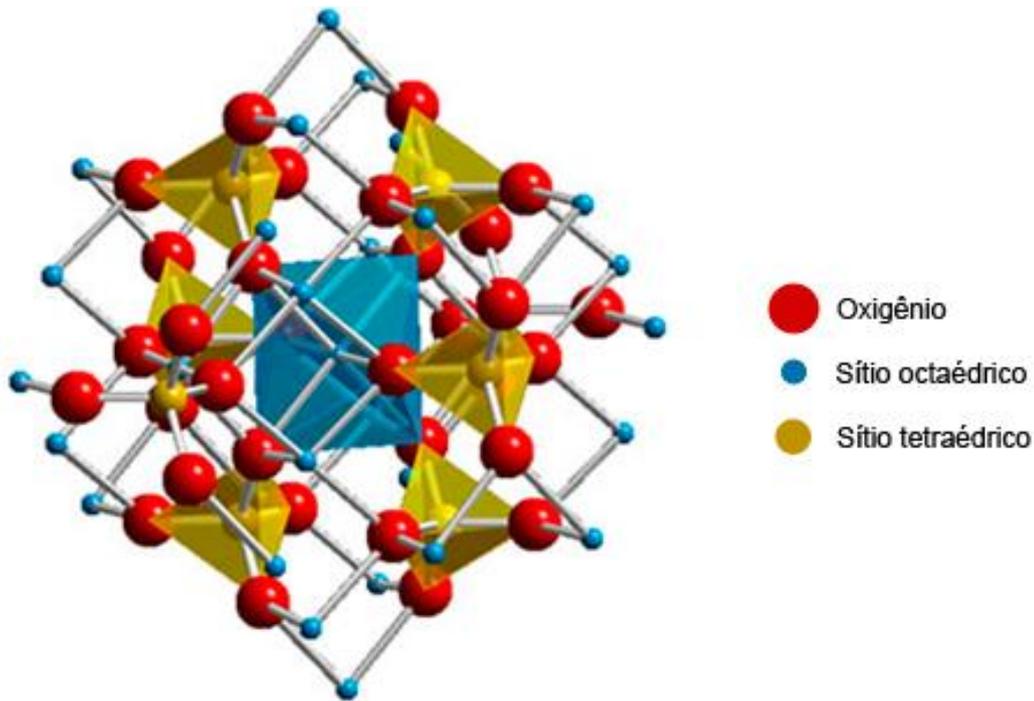


Figura 4. Representação da estrutura do espinélio (Adaptado de: www.e-agps.info).

Em trabalhos recentes utilizando a Fe_3O_4 , Correa e colaboradores (2010) estudaram as propriedades magnéticas de Fe_3O_4 recoberta por microesferas de celulose. Belaabed e colaboradores (2012) estudaram a capacidade de absorção de micro-ondas de filmes de PAni/ Fe_3O_4 . Nassar (2010) em um estudo de tratamento de água relatou uma alta capacidade de adsorção de chumbo na superfície da Fe_3O_4 , obtendo melhores resultados em relação a adsorvedores tradicionais.

2.2.1 Óxidos de ferro como fotodegradante

Estudos a cerca da capacidade fotodegradante dos óxidos de ferro são bastante recentes. Devido às características de semicondução, esses materiais apresentam um promissor campo de estudos, pois, possuem capacidade de absorção de luz visível, diferentemente do TiO_2 , por exemplo, que possui maior capacidade de absorção na região do ultravioleta. Essa absorção de luz visível faz com que os óxidos de ferro sejam materiais com grande interesse no ramo de tratamento de água e efluentes, para fotodegradação de poluentes (AKHAVAN e AZIMIRAD, 2009).

Os óxidos de ferro, apesar de promissores, possuem uma restrição, pois, ocorre uma recombinação de cargas em suas superfícies, declinando sua atividade de semicondução (ROTHENBERGER *et al.*, 1985). Com a finalidade

de transpor essa dificuldade, estudos recentes de Wang, (2007) obtiveram misturas de ouro/óxidos de ferro, facilitando, através do ouro, o transporte de elétrons na superfície do óxido de ferro. Peng e colaboradores, (2010) e Shinde e colaboradores, (2011) descreveram o aumento na capacidade fotocatalítica de uma mistura de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, em relação aos compostos isolados.

2.3. Dióxido de Titânio

Dióxido de titânio (TiO_2) é um composto inorgânico semicondutor de coloração branca, utilizado principalmente como corante nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica, outra propriedade importante e que vem sendo amplamente estudada é a sua atividade fotocatalítica aplicada na remoção de gases, decomposição de compostos orgânicos e poluentes e tratamento de água (MERG *et al.*, 2010).

De acordo com o tratamento prévio utilizado para a síntese do TiO_2 , pode-se obter as estruturas rutilo e anatase (Figura 5) (ZIOILLI e JARDIM, 1998).

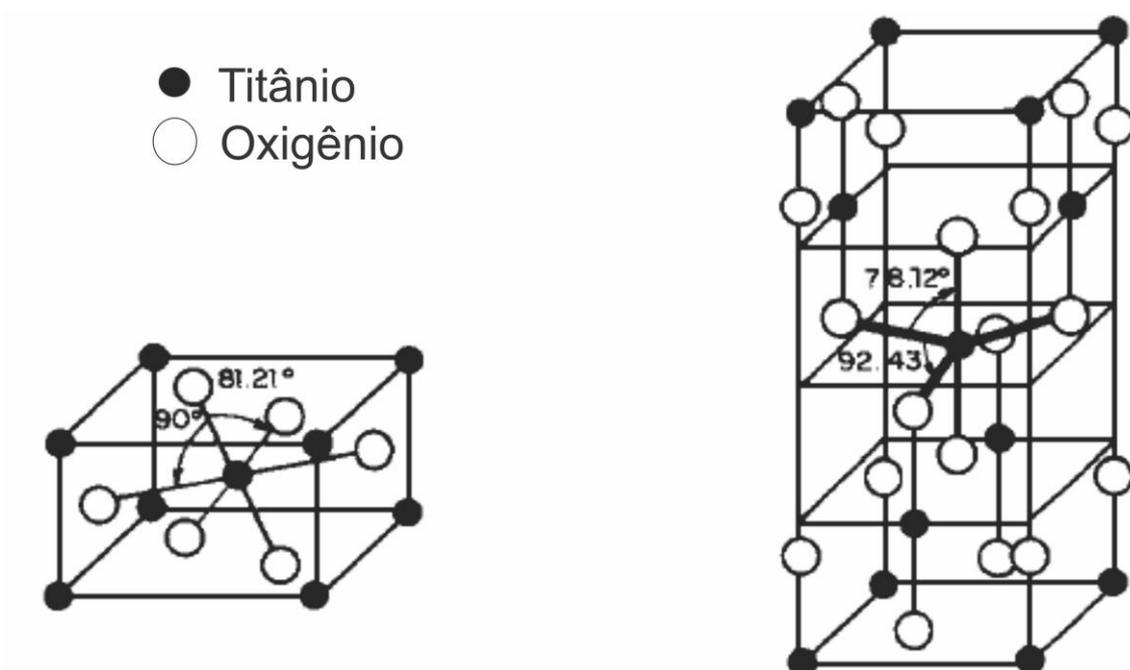


Figura 5. Representação da cela unitária de TiO_2 : rutilo (esquerda) e anatase (direita) (ZIOILLI e JARDIM, 1998).

Os cristais de rutilo apresentam uma estrutura mais compacta que a forma anatase, o que explica as importantes diferenças entre as duas formas, em particular o seu elevado índice de refração, maior estabilidade e alta

densidade. Ambas as formas são fotoativas, porém, a fase anatase apresenta melhor atividade fotodegradante em vista da fase rutilo, isso faz com que essa forma seja a mais utilizada, apesar disso é mais comum o uso de um composto misto das duas fases cristalinas e com isso aumentando a capacidade fotocatalítica devido à maior afinidade com compostos orgânicos (BONACÊA, 2005; ZIOLLI e JARDIM, 1998).

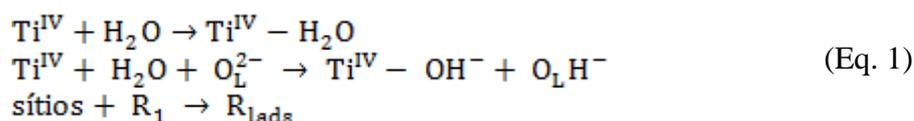
2.4. Fotodegradação

Do ponto de vista socioambiental, a utilização da energia solar como fonte de energia sustentável é um dos meios mais plausíveis para o contorno da exploração de outras energias não renováveis, ainda nesse âmbito pode-se também evidenciar a grande capacidade de se realizar reações químicas através da fotocatalise (SHANG *et al.*, 2009).

Atualmente o interesse por métodos alternativos de eliminação de compostos poluentes do meio ambiente vem trazendo diversos estudos acerca dos processos oxidativos avançados (POA), mais precisamente a respeito dos processos de fotocatalise envolvendo compostos inorgânicos semicondutores como o TiO_2 , ZnO , CdS entre outros.

As equações 1, 2, 3 e 4 demonstram um mecanismo geral proposto para fotocatalise utilizando o TiO_2 como semicondutor catalítico (HOFFMANN *et al.*, 1995):

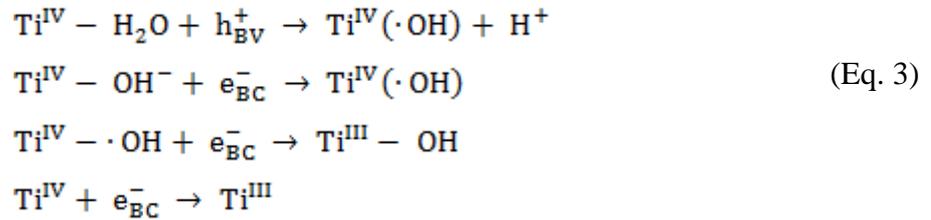
Equações 1: Adsorção na partícula do catalisador (aqui usando o TiO_2 como exemplo)



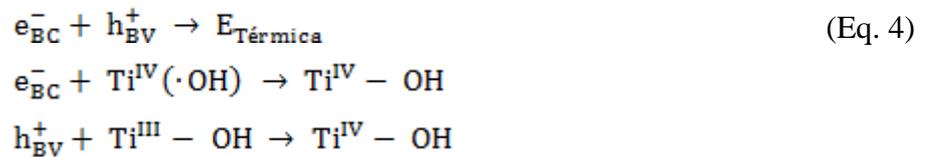
Equação 2: Excitação do semicondutor



Equações 3: Manutenção das cargas



Equações 4: Recombinação das cargas



onde:

R_1 = substrato

$R_{1\text{ads}}$ = substrato adsorvido

h^+ = lacuna fotogerada;

e^- = elétron fotogerado;

BV = banda de valência do semicondutor;

BC = banda de condução do semicondutor;

O^{2-}_{L} = oxigênio do retículo do TiO_2 .

O processo de fotocatalise basicamente consiste em uma transição eletrônica causada por fótons com energia igual ou superior ao *band gap* do semicondutor utilizado. Dessa maneira, os elétrons passam da banda de valência para uma banda de condução onde sítios oxidantes e redutores são gerados, esses sítios são os responsáveis pela catálise dos compostos orgânicos de interesse, formando como produto final CO_2 e H_2O (XAVIER *et al.*, 2005; GÓMEZ e SARRIA, 2009).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi desenvolver a síntese de materiais híbridos de óxidos de ferro magnéticos (OM) e dióxido de titânio (TiO_2) com polianilina (PAni), dopada com ácido dodecilbenzenosulfônico (ADBS), caracterizá-los e testar a capacidade de fotodegradação do corante azul de metileno através destes compostos.

3.2 Objetivos específicos

- ❖ Desenvolver a síntese das partículas de OM.
- ❖ Desenvolver a síntese da PAni(ADBS).
- ❖ Desenvolver a preparação de misturas de OM/ TiO_2 .
- ❖ Desenvolver a síntese de materiais híbridos de PAni(ADBS)/OM.
- ❖ Desenvolver a síntese de materiais híbridos de PAni(ADBS)/ TiO_2 .
- ❖ Desenvolver a síntese de materiais híbridos de PAni(ADBS)/OM/ TiO_2 .
- ❖ Caracterizar as amostras através de difração de raio-x.
- ❖ Caracterizar as amostras através de espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho.
- ❖ Caracterizar as amostras através de espectroscopia Mössbauer.
- ❖ Caracterizar as amostras através de medidas de magnetização.
- ❖ Caracterizar as amostras através de microscopia eletrônica de transmissão.
- ❖ Realizar um estudo a cerca da capacidade das amostras em fotodegradar o corante azul de metileno, através de exposição à radiação ultravioleta.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Equipamentos e reagentes

Os equipamentos e reagentes utilizados na síntese e caracterização das amostras estão listados nas Tabelas 2 e 3, respectivamente.

Tabela 2. Marca e modelo dos equipamentos utilizados.

Equipamento	Marca	Modelo
Difratômetro de Raio-x	Shimadzu	XRD 6000
Espectrômetro Mössbauer	Weiss	-
Espectrofotômetro UV-Visível	Quimis	Q798U2VS
Espectrofotômetro de Infravermelho	PerkinElmer	Spectrum Frontier
Microscópio Eletrônico de Transmissão	JEOL	JSM-2100
Eletrômetro	Keithley	6517B
Multímetro	Fluke	189
Magnetômetro	ADE Magnetics	EV 7
Estufa à vácuo	Marconi	MA 030
pHmetro	Marte	MB-10
Ultrassom	Maxiclean	1450
Lâmpada ultravioleta	Philips	TUV 15W

Tabela 3. Fórmula química, fabricante e grau de pureza dos reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula Química	Fabricante e Pureza
Hidróxido de Amônio	NH ₄ OH	Neon 28%
Sulfato Férrico	Fe ₂ (SO ₄) ₃ .4H ₂ O	Vetec 99%
Sulfato Ferroso	FeSO ₄ .7H ₂ O	Vetec 99%
Anilina	C ₆ H ₅ NH ₂	Synth
Ácido Dodecilbenzenosulfônico	C ₁₈ H ₃₀ O ₃ S	Chemco 89%
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	Nobre 96°GL
Persulfato de Amônio	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Vetec
Dióxido de Titânio	TiO ₂	Cromoline 99%
Azul de Metileno	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S. 3H ₂ O	Vetec

4.2 Síntese de Óxidos de Ferro Magnéticos

As partículas de óxidos de ferro magnéticos (OM) foram sintetizadas seguindo metodologia relatada por Dresco e colaboradores (1999) utilizando o método da coprecipitação. O método propõe a coprecipitação dos íons metálicos Fe^{2+} e Fe^{3+} em meio alcalino.

Preparou-se uma solução de íons ferro com proporção de 1:2 em mols de Fe^{2+} : Fe^{3+} , com $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de Fe^{2+} e $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de Fe^{3+} , utilizando $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ e $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ e como precipitante, o agente alcalinizante NH_4OH com concentração de $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Solubilizaram-se os sulfatos férrico e ferroso em 500,0 mL de água destilada degaseificada em banho ultrassônico. Após a solubilização, adicionou-se bruscamente 170,0 mL da solução de NH_4OH . Ao se adicionar a solução alcalina à solução contendo os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} teve-se início os processos de nucleação e surgimento dos cristais.

Após a precipitação, o material foi decantado em repouso à temperatura ambiente utilizando-se o auxílio de um ímã colocado embaixo do sistema de síntese. O precipitado de coloração preta foi separado do sobrenadante por atração magnética e posteriormente fez-se lavagens com água degaseificada até o sobrenadante atingir pH próximo à 7,0. Filtrou-se o precipitado e secou-se em estufa a vácuo, a 40°C .

4.3 Preparação da mistura de OM/ TiO_2

Preparou-se uma solução de íons ferro com proporção de 1:2 em mols de Fe^{2+} : Fe^{3+} , com $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de Fe^{2+} e $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de Fe^{3+} , utilizando $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ e $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ e como agente precipitante utilizou-se o agente alcalinizante NH_4OH com concentração de $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Solubilizaram-se os sulfatos férrico e ferroso em água destilada degaseificada em banho ultrassônico. Após a solubilização, adicionou-se o TiO_2 , homogeneizando o sistema até que o mesmo ficasse em suspensão, em seguida a solução de NH_4OH foi adicionada ao meio reacional. Ao se adicionar a solução alcalina, teve-se início os processos de nucleação e surgimento dos cristais.

Após a precipitação, o material foi decantado em repouso à temperatura ambiente utilizando o auxílio de um ímã, colocado sob o sistema de síntese. O precipitado de coloração acinzentada foi separado do sobrenadante por atração magnética e, posteriormente, fez-se lavagens seguidas do precipitado com água degaseificada até o sobrenadante atingir pH próximo à 7,0. Filtrou-se o precipitado e secou-se em estufa a vácuo, a 40°C.

As proporções e quantidades dos reagentes estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4. Quantidades dos reagentes utilizados para a preparação das misturas de OM/TiO₂.

OM:TiO₂ (m:m)	Volume Solução	Massa Sulfato Ferroso	Massa Sulfato Férrico	Massa TiO₂	Volume NH₄OH 1,5mol.L⁻¹
1:1	335 mL	3,48 g	5,85 g	5,0 g	85 mL
2:1	670 mL	6,95 g	11,7 g	5,0 g	170 mL
1:2	335 mL	3,48 g	5,85 g	10,0 g	85 mL

4.4 Síntese da PANi(ADBS)

A PANi foi sintetizada via polimerização química da anilina em presença de ácido dodecilbenzeno sulfônico (ADBS), como ácido dopante, sendo a síntese realizada na proporção molar de 1:1,5 anilina:ADBS, respectivamente. Em um balão de 3 bocas de fundo chato com capacidade de 2L, foram adicionados 1L de solução aquosa de anilina 0,05 mol.L⁻¹ e manteve-se agitação mecânica constante (300 rpm). Em seguida adicionou-se o ADBS, submetendo-se o sistema a um banho de gelo com sal grosso, arrefecendo-se o meio reacional à temperatura de 4-6°C. Preparou-se 100mL de solução aquosa de persulfato de amônio (PSA) na proporção de 1:1,25 em mol de anilina:PSA, e adicionou-se ao meio reacional lentamente para minimizar o aumento da temperatura. Após um período de 4h finalizou-se a agitação e adicionou-se etanol ao meio reacional até que a concentração final alcançasse 40% em volume de etanol. Filtrou-se o material a pressão reduzida e lavou-se com solução aquosa de etanol 40% (v/v). Feito isto, secou-se o material em estufa a vácuo, a 100°C.

4.5 Preparação dos híbridos PANi(ADBS)/OM

Os híbridos foram obtidos a partir da polimerização química *in situ* da anilina na presença do OM. Em um balão de 3 bocas de fundo chato com capacidade de 2L, foram adicionados 1L de solução aquosa de anilina 0,05 mol.L⁻¹ e manteve-se agitação mecânica constante (300 rpm). Em seguida adicionou-se o ADBS, na proporção molar de 1:1,5 anilina:ADBS, e OM, mantendo o sistema ainda sob agitação por 30 minutos a temperatura ambiente. Submeteu-se o sistema a um banho de gelo com sal grosso, arrefecendo o meio reacional a temperatura de 4-6°C. Preparou-se solução de PSA na proporção de 1:1,25 em mol de anilina:PSA e adicionou-se ao meio reacional, lentamente, para minimizar o aumento na temperatura. Após 4h, finalizou-se a agitação e adicionou-se etanol ao meio reacional até que sua concentração alcançasse 40% em volume. Filtrou-se o material a pressão reduzida e lavou-se com solução aquosa de etanol 40% (v/v). Feito isto, secou-se o material em estufa a vácuo, a 100°C.

As proporções e quantidades dos reagentes estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5. Quantidades dos reagentes utilizados para a preparação dos híbridos de PANi(ADBS)/OM.

PAni(ADBS):OM (m:m)	Volume Água	Massa Anilina	Massa ADBS	Massa PSA	Massa OM
1:1	1100 mL	5,0 mL	30,11 g	15,62 g	10,0 g
2:1	1100 mL	5,0 mL	30,11 g	15,62 g	5,0 g
1:2	1100 mL	5,0 mL	30,11 g	15,62 g	15,0 g

4.6 Preparação dos híbridos PANi(ADBS)/TiO₂

Os híbridos foram obtidos a partir da polimerização química *in situ* da anilina na presença do TiO₂. Em um balão de 3 bocas de fundo chato com capacidade de 2L, foram adicionados 1L de solução aquosa de anilina 0,05 mol.L⁻¹ e manteve-se agitação mecânica constante (300 rpm). Em seguida adicionou-se o ADBS, na proporção molar de 1:1,5 anilina:ADBS, e o TiO₂, mantendo o sistema ainda sob agitação por 30 minutos a temperatura ambiente. Submeteu-se o sistema a um banho de gelo com sal grosso, arrefecendo o meio reacional a uma temperatura de 4-6°C. Preparou-se solução de PSA na proporção de 1:1,25 em mol de anilina:PSA e adicionou-se

ao meio reacional lentamente para minimizar o aumento na temperatura. Após 4h, finalizou-se a agitação e adicionou-se etanol ao meio reacional até que a concentração alcançasse 40% em volume. Filtrou-se o material a pressão reduzida, lavou-se com etanol 40% (v/v), secando-o em estufa a vácuo a 100°C.

As proporções e quantidades dos reagentes estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6. Quantidades dos reagentes utilizados para a preparação dos híbridos de PANi(ADBS)/TiO₂.

PAni(ADBS):TiO₂ (m:m)	Volume Água	Massa Anilina	Massa ADBS	Massa PSA	Massa TiO₂
1:1	1100 mL	5,0 mL	30,11 g	15,62 g	10,0 g
2:1	1100 mL	5,0 mL	30,11 g	15,62 g	5,0 g
1:2	1100 mL	5,0 mL	30,11 g	15,62 g	15,0 g

4.7 Preparação dos híbridos PANi(ADBS)/OM/TiO₂

Os híbridos foram sintetizados a partir da polimerização química *in situ* da anilina na presença das partículas de OM e TiO₂. Em um balão de 3 bocas de fundo chato com capacidade de 2L, foram adicionados 1L de solução de anilina 0,05 mol.L⁻¹ e manteve-se agitação mecânica constante (300 rpm). Em seguida adicionou-se o ADBS, na proporção molar de 1:1,5 anilina:ADBS, o OM e o TiO₂, mantendo a agitação por 30 minutos a temperatura ambiente. Submeteu-se o sistema a um banho de gelo com sal grosso, arrefecendo o meio reacional a temperatura de 4-6°C. Preparou-se solução de PSA na proporção de 1:1,25 em mol de anilina:PSA, e adicionou-se ao meio reacional lentamente para minimizar o aumento na temperatura. Após 4h, finalizou-se a agitação e adicionou-se etanol ao meio reacional até que a concentração alcançasse 40% em volume de etanol. Filtrou-se o material a pressão reduzida, lavou-se com solução aquosa de etanol 40% (v/v), secando-o em estufa a vácuo a 100°C.

As proporções e quantidades dos reagentes estão descritas na Tabela 7.

Tabela 7. Quantidades dos reagentes utilizados para a síntese dos híbridos de PANi(ADBS)/OM/TiO₂.

PAni(ADBS):OM:TiO₂ (m:m)	Volume Água	Volume Anilina	Massa ADBS	Massa PSA	Massa OM	Massa TiO₂
1:1:1	1100 mL	5,0 mL	30,11 g	15,62 g	10,0 g	10,0 g
2:1:1	1100 mL	5,0 mL	30,11 g	15,62 g	5,0 g	5,0 g
1:1:2	1100 mL	5,0 mL	30,11 g	15,62 g	10,0 g	15,0 g

4.8 Caracterização das amostras de OM, PANi(ADBS), TiO₂ e híbridos.

As amostras obtidas foram caracterizadas pelas técnicas de difratometria de raio-x (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio (4000 – 400 cm⁻¹) (FTIR), espectroscopia Mössbauer, microscopia eletrônica de transmissão, medidas de condutividade elétrica e medidas de magnetização.

4.8.1. Difração de raio-x

Utilizou-se a difração de raio-x (DRX) para a caracterização das estruturas cristalinas dos compostos sintetizados. As análises foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás – UFG. Obteve-se os difratogramas de raio-x utilizando-se as amostras em pó, passadas previamente em uma malha de 200 mesh de abertura. Utilizou-se o equipamento Shimadzu modelo XRD 6000, com fonte de radiação CuK α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), voltagem de 40KV e corrente de 30 mA, calibrado em relação à linha em $2\theta = 28,466^\circ$ do padrão de silício. Realizou-se as medidas em varredura contínua no intervalo de $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, a uma velocidade de varredura de 2°/min.

A identificação estrutural das amostras foi feita comparando os difratogramas obtidos com padrões tabelados disponíveis em bancos de dados “Joint Committee on Powder Diffraction Standards – Powder Diffraction File (JCPDS - PDF).

4.8.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

As análises foram realizadas no Laboratório de Análise Instrumental da UnuCET, Universidade Estadual de Goiás – UEG. Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em um espectrômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum Frontier. Dispersou-se as amostras em KBr, prensando-as na forma de pastilhas. Os espectros foram registrados no intervalo de 4000 - 400 cm⁻¹ correspondendo à região do infravermelho médio. Utilizou-se esta técnica para a identificação das ligações químicas presentes nas amostras de OM, PANi(ADBS), TiO₂ e híbridos.

4.8.3. Espectroscopia Mössbauer

As análises foram realizadas no Laboratório de Ciências de Materiais, do Instituto de Física da Universidade de Brasília – UNB. As medidas foram realizadas através de um transdutor *WEISS* alemão, com aceleração constante. Como fonte de radiação foi utilizado ^{57}Co em matriz de Ródio (Rh), calibrado com finíssima folha de Ferro. Para as medidas obtidas à temperatura de nitrogênio líquido (77 K), foi utilizado um criostato em conjunto com um controlador de temperatura. Utilizou-se esta técnica para a identificação de diferentes fases de óxidos de ferro presentes na amostra de OM.

4.8.4. Microscopia eletrônica de transmissão

As micrografias foram obtidas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução, do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás – UFG. Utilizou-se um microscópio eletrônico de transmissão modelo JEOL JSM-2100. As amostras observadas foram previamente dispersas em álcool isopropílico com o auxílio de um banho ultrassônico, para que ocorresse uma melhor dispersão das partículas no solvente. Uma gota da suspensão foi aplicada sobre uma tela de cobre de 200 mesh e seca à temperatura ambiente. Utilizou-se esta técnica para determinação da morfologia das amostras e também para a constatação do recobrimento dos óxidos pelo polímero.

4.8.5. Medidas de magnetização

As medidas de magnetização foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás – UFG, utilizando-se um magnetômetro de amostra vibrante (VSM – “*Vibrating Sample Magnetometer*”), *Quantum Design PPMS – Physical Property Measurement System, ADE Magnetics* modelo EV 7, com campo magnético de -20 a +20 k(Oe), à temperatura ambiente. Utilizou-se a técnica para monitorar o comportamento das amostras contendo OM.

4.8.6. Medidas de condutividade elétrica pelo método de 4 pontas

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas no Laboratório de Análise Instrumental da UnuCET, Universidade Estadual de Goiás – UEG, utilizando-se uma sonda de 4 pontas colineares conectada a um eletrômetro e um multímetro. As amostras foram prensadas em um pastilhador, aplicando-se uma pressão de aproximadamente 8 T. Utilizou-se a técnica para monitorar a capacidade de condutividade elétrica nas amostras de OM, PAni(ADBS), TiO₂ e híbridos.

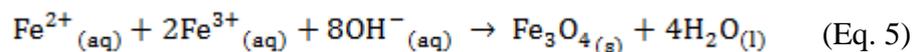
4.9 Estudo de fotodegradação do corante azul de metileno

As análises foram realizadas no Laboratório de Análise Instrumental da UnuCET, Universidade Estadual de Goiás – UEG. Fez-se uma solução aquosa do corante azul de metileno (10mg/L) e tratou-se esta solução com as amostras obtidas no trabalho. Essa solução foi irradiada através de uma lâmpada ultravioleta Phillips TUV/SW (15W) de 24h a 120h, coletando-se o sobrenadante após o período de irradiação e realizando-se em seguida a leitura no espectrofotômetro. Os espectros foram obtidos através de um espectrofotômetro UV-Visível de varredura Quimis, no intervalo de leitura de 400 – 800 nm. Utilizou-se a técnica para monitorar a fotodegradação do corante azul de metileno.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das partículas de OM

As partículas de OM foram preparadas pelo método de coprecipitação por hidrólise alcalina, onde os íons metálicos foram solubilizados em meio aquoso e logo em seguida condensados pela adição do alcalinizante. A reação de coprecipitação do OM ocorre conforme mostrado na Equação 5 (HOSONO *et al.*, 2009).



Após a adição da solução alcalina de NH_4OH , o meio reacional ficou com pH em torno de 9, ocorrendo assim a cristalização imediata das partículas de OM, obtendo-se um produto de coloração preta, característica da fase magnetita presente na amostra (Figura 6). Secou-se a amostra por 24h em estufa à vácuo a 40°C , para que fosse minimizada a oxidação, ao fim da secagem notou-se que a amostra manteve a coloração preta. Obteve-se um rendimento de aproximadamente 92% na síntese.

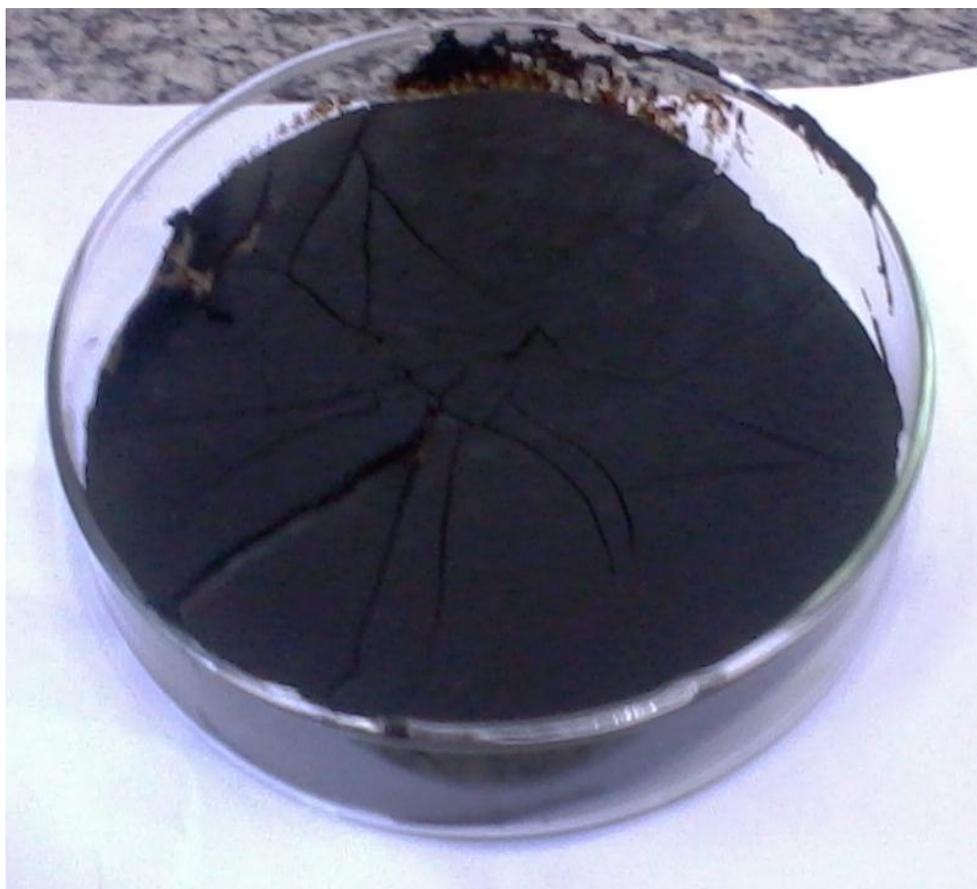


Figura 6. Fotografia da amostra de OM sintetizada pelo método de coprecipitação.

5.1.1 Difração de raio-x

Utilizou-se a técnica de difração de raio-x, com o intuito de determinar as características estruturais do OM sintetizada quanto às fases cristalinas presentes (CULLITY, 1956). O difratograma de raio-x do óxido obtido é mostrado na Figura 7. Supõe-se a formação da magnetita, pois, os picos obtidos na amostra são correspondentes aos apresentados na carta cristalográfica (JCPDS - 880866), apresentando os picos de reflexão relativos aos planos cristalográficos representados pelos índices de Miller: (220), (311), (400), (422), (511) e (440).

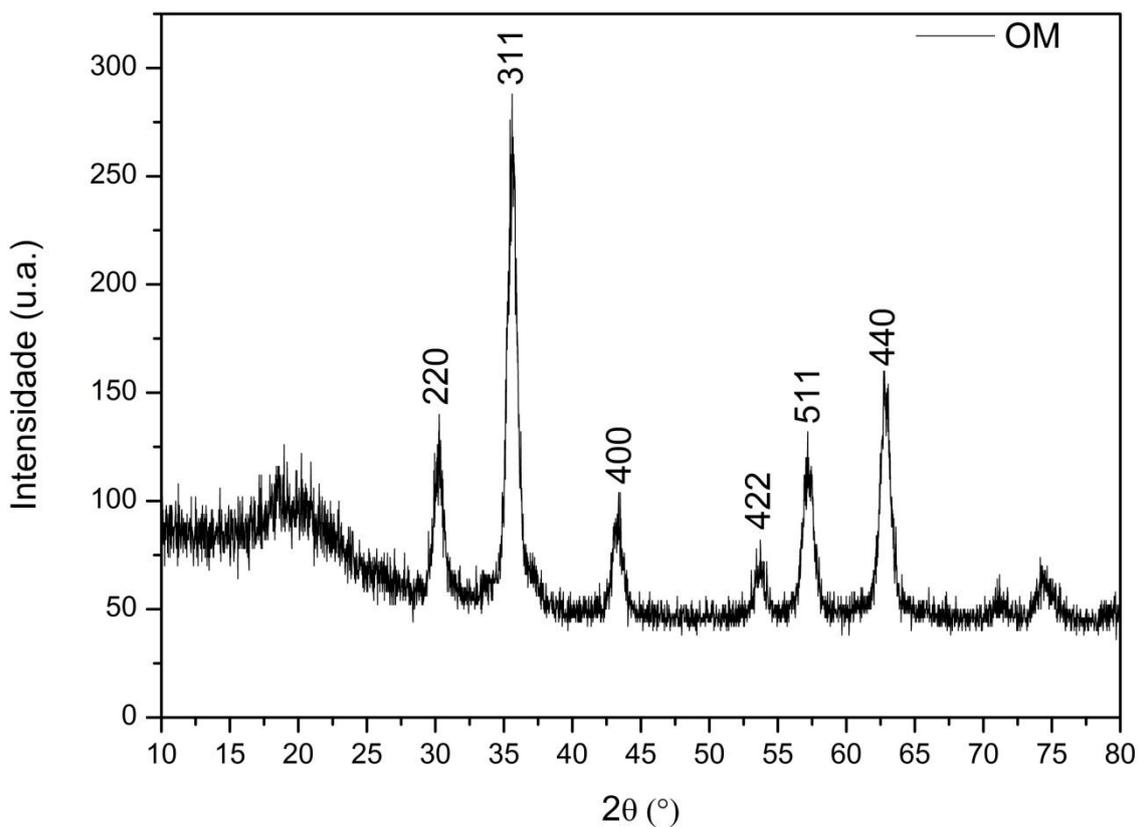


Figura 7. Difratograma de raio-x da amostra de OM, precipitadas com NH_4OH .

Nota-se que apesar dos picos da amostra serem coincidentes aos da carta cristalográfica, não se pode afirmar ao certo se só magnetita foi formada, pois, pode ocorrer uma mistura de óxidos de ferro devido à oxidação do material, como exemplo a maguemita que apresenta picos semelhantes aos da magnetita (YAMAMURA *et al.*, 2004). Para que se possa elucidar este problema deve-se fazer a análise por espectroscopia Mössbauer, a fim de

encontrar as fases de óxidos presentes na amostra e a análise de magnetização, para verificar o comportamento magnético da amostra.

5.1.2 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

Utilizou-se a técnica de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, de forma qualitativa, para a identificação de grupos funcionais e ligações químicas. A Figura 8 mostra o espectro de infravermelho das partículas de OM precipitadas com NH_4OH .

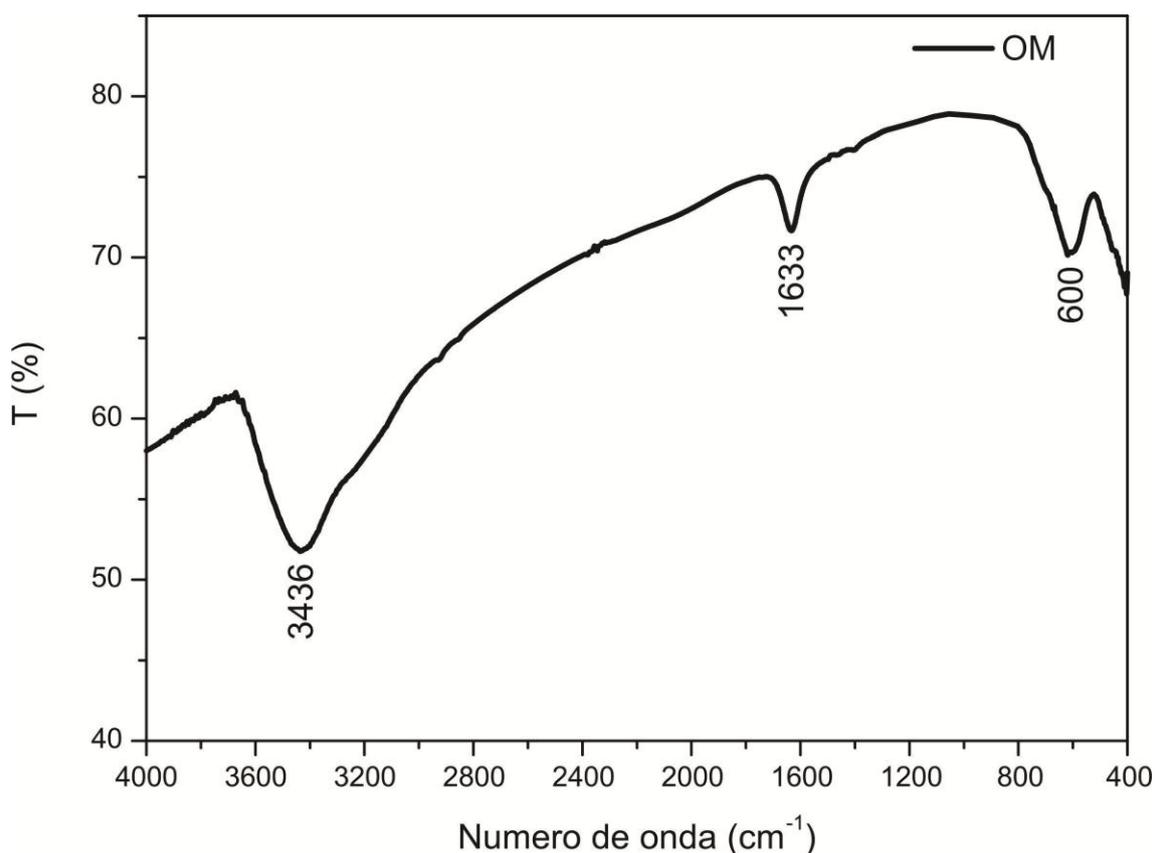


Figura 8. Espectro de infravermelho da amostra de OM precipitada com NH_4OH .

Na Figura 9, a banda intensa em 3436 cm^{-1} e a banda em 1633 cm^{-1} , são atribuídas aos modos de vibração do estiramento do grupamento -OH presentes na superfície do OM e de água adsorvida, respectivamente. A banda de absorção em 600 cm^{-1} é atribuída ao modo de vibração do estiramento do grupamento Fe-O, onde o metal ocupa sítios tetraédricos na magnetita (MAITY e AGRAWAL, 2007).

A Tabela 8 apresenta a correlação entre os grupos funcionais e suas respectivas bandas de absorção obtidas na amostra apresentada na Figura 8.

Tabela 8. Bandas de absorção na região do infravermelho da amostra de OM precipitada com NH_4OH .

Comprimento de onda (cm^{-1})	Atribuições
3436	Estiramento de O-H
1633	Deformação de H-O-H
600	Estiramento de Fe-O (sítios tetraédricos)

(MAITY e AGRAWAL, 2007)

5.1.3 Espectroscopia Mössbauer

Em complemento aos dados obtidos na análise de difração de raio-x, utilizou-se a técnica de espectroscopia Mössbauer para a identificação das fases dos óxidos presentes na amostra de OM, uma vez que, a magnetita é um material bastante suscetível à oxidação, formando novos óxidos. Realizaram-se as medidas à temperatura ambiente (300K) e à temperatura de nitrogênio líquido (77K), e os espectros obtidos para o OM, representados pelas Figuras 9 e 10, foram ajustados através do programa *Mosswinn*.

Os valores hiperfinos de deslocamento isométrico (DI), deslocamento quadrupolar (DQ) e campo magnético hiperfino (B_{hf}), obtidos pelos ajustes matemáticos do programa *Mosswinn*, foram comparados com os dados fornecidos na literatura *Mössbauer Mineral Handbook* e dispostos na Tabelas 9 a 11 (STEVENS *et al.*, 2002).

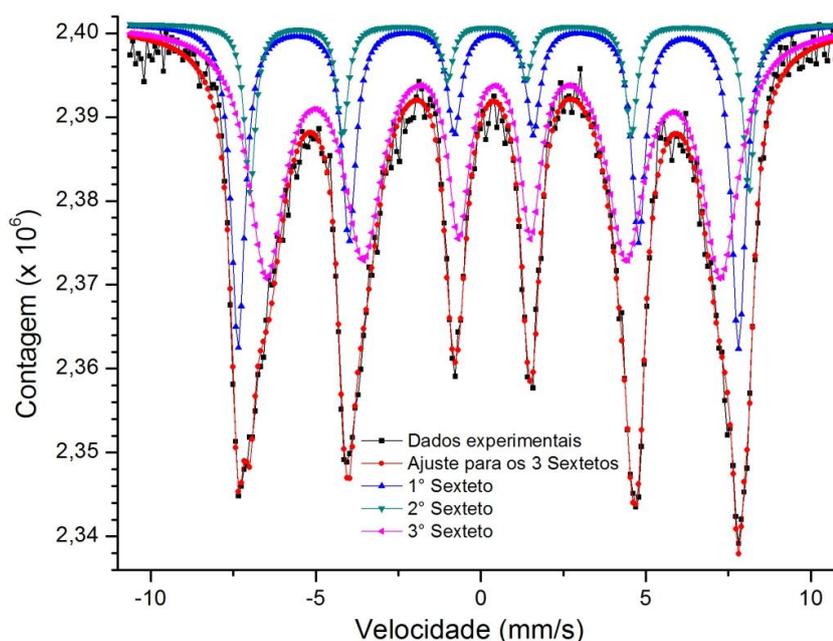


Figura 9. Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da amostra de OM.

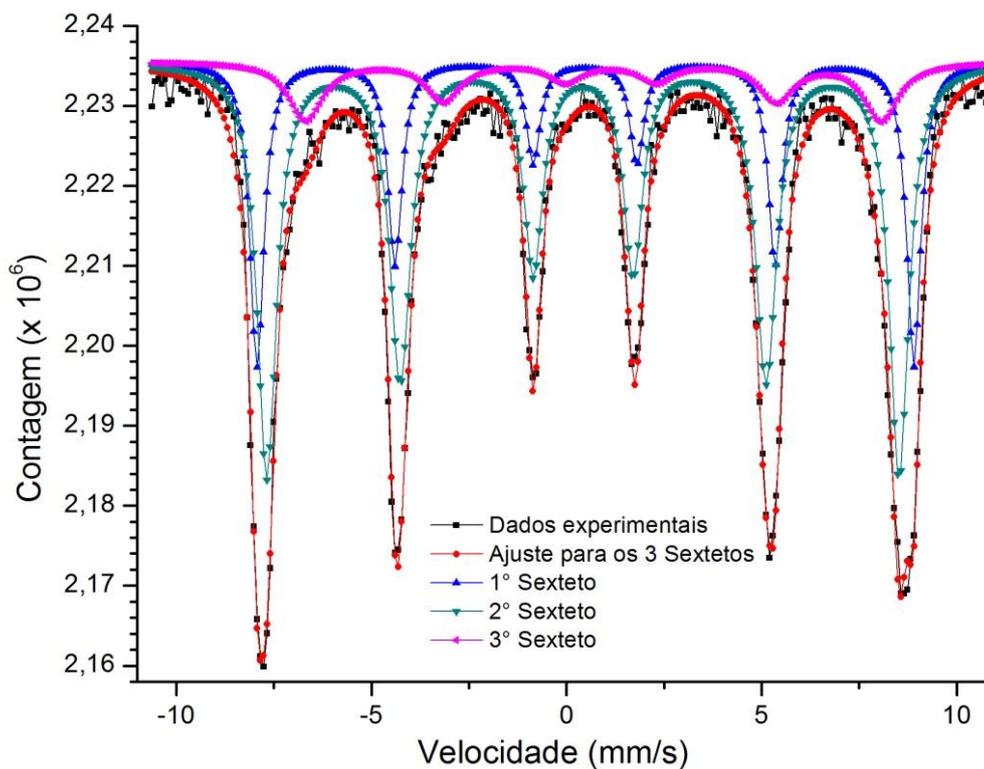


Figura 10. Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido da amostra de OM.

Tabela 9. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de OM.

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (KOe)	Área relativa (%)	Mineral
Sexteto 1	0,31	0,17	472	26,6	Hematita
Sexteto 2	0,37	0,38	470	11,1	Magnetita
Sexteto 3	0,40	0,06	428	62,3	Magnetita

Tabela 10. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de OM.

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (KOe)	Área relativa (%)	Mineral
Sexteto 1	0,48	0,01	524	27,6	Maguemita
Sexteto 2	0,42	0,01	504	59,7	Magnetita
Sexteto 3	0,90	0,42	459	12,8	Goetita

Tabela 11. Dados citados na literatura para espectros Mössbauer às temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido, para comparação com a amostra de OM.

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (KOE)	Mineral	Referência
Sexteto 1 ^a	0,31 ± 0,06	0,1 ± 0,1	470 ± 5	Hematita	Murad, 1982
Sexteto 2 ^a	0,30 ± 0,05	0,04 ± 0,05	487 ± 5	Magnetita	MICHALK <i>et al.</i> , 1988
Sexteto 3 ^a	0,30 ± 0,1	0,10 ± 0,1	444 ± 4	Magnetita	MELCHIOR <i>et al.</i> , 1982
Sexteto 1 ^b	0,50 ± 0,5	-0,04 ± 0,05	520 ± 10	Maguemita	SPRENKEL-SEGEL, 1970
Sexteto 2 ^b	0,38	-	500	Magnetita	GÉNIN <i>et al.</i> , 1986
Sexteto 3 ^b	-	-	462 ± 5	Goetita	ZHANG <i>et al.</i> , 1990

^a(Temperatura ambiente). ^b(Temperatura de nitrogênio líquido).

Como previsto, através da espectroscopia Mössbauer evidenciou-se a presença de outras fases de óxidos na amostra sintetizada, ocorrendo a predominância da fase magnetita, tanto nos dados obtidos à temperatura ambiente, quanto nos dados obtidos à temperatura de nitrogênio líquido.

5.1.4 Medidas de magnetização

Realizou-se a medida de magnetização para que fosse possível verificar o comportamento magnético da amostra de OM à temperatura ambiente, onde a Figura 11 apresenta a curva de saturação magnética.

A amostra de OM apresentou magnetização de saturação (Ms) de 66,7 emu/g, valor significativo próximo ao encontrado por Durdureanu-Angheluta e colabores (2010), porém, devido à presença de outras fases de óxidos, que foram evidenciados na análise de espectroscopia Mössbauer, o valor de saturação magnética foi menos que o da magnetita, que fica próximo a 92 emu/g (ZAITSEV *et al.*, 1999)

Nota-se também que a amostra não sofreu histerese, pois, retornou ao estado inicial após a interrupção da aplicação do campo magnético.

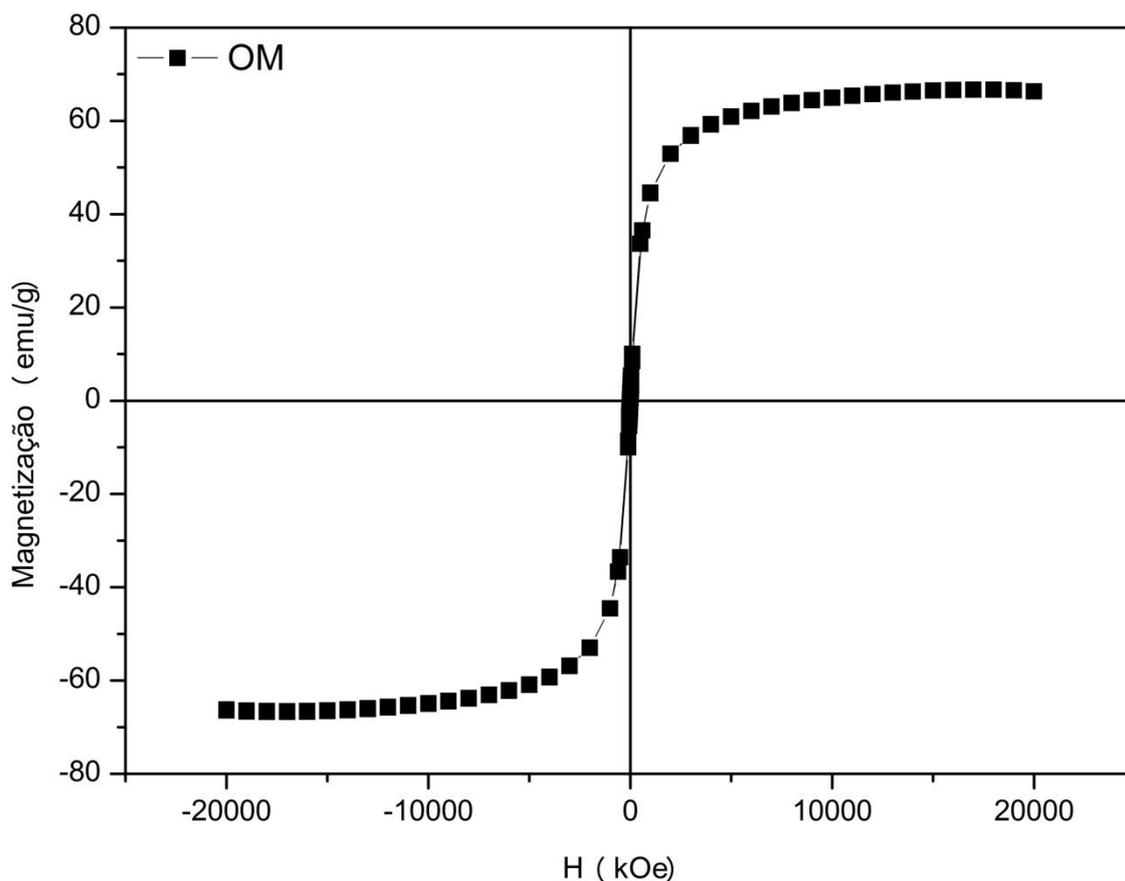


Figura 11. Curva de saturação magnética da amostra de OM.

5.2. Caracterização da PAni(ADBS)

A PAni(ADBS) foi sintetizada via polimerização química, utilizando-se ADBS como ácido dopante e PSA como agente oxidante. A reação procedeu por cerca de 4h, sendo que no início da síntese o meio reacional apresentava uma coloração branca e após 1,5h de reação a coloração do sistema já se apresentava esverdeada, evidenciando assim a formação do sal esmeraldina. Passado o tempo de reação efetuou-se a filtração a pressão reduzida e posterior lavagem com solução aquosa de etanol 40% e em seguida secagem em estufa a 100°C por 24h. O rendimento da reação foi de 82%.

A PAni(ADBS) obtida na reação citada acima foi caracterizada utilizando-se as técnicas de difração de raio-x, espectroscopia de absorção no infravermelho e microscopia eletrônica de transmissão.

5.2.1 Difração de raio-x

A Figura 12 mostra o difratograma de raio-x da PAni(ADBS), onde pode-se observar um halo centrado em $2\Theta = 20^\circ$, que evidencia a região amorfa da amostra e um pico centrado em $2\Theta = 25^\circ$, que demonstra uma certa cristalinidade (ARAÚJO e De PAOLI, 2009).

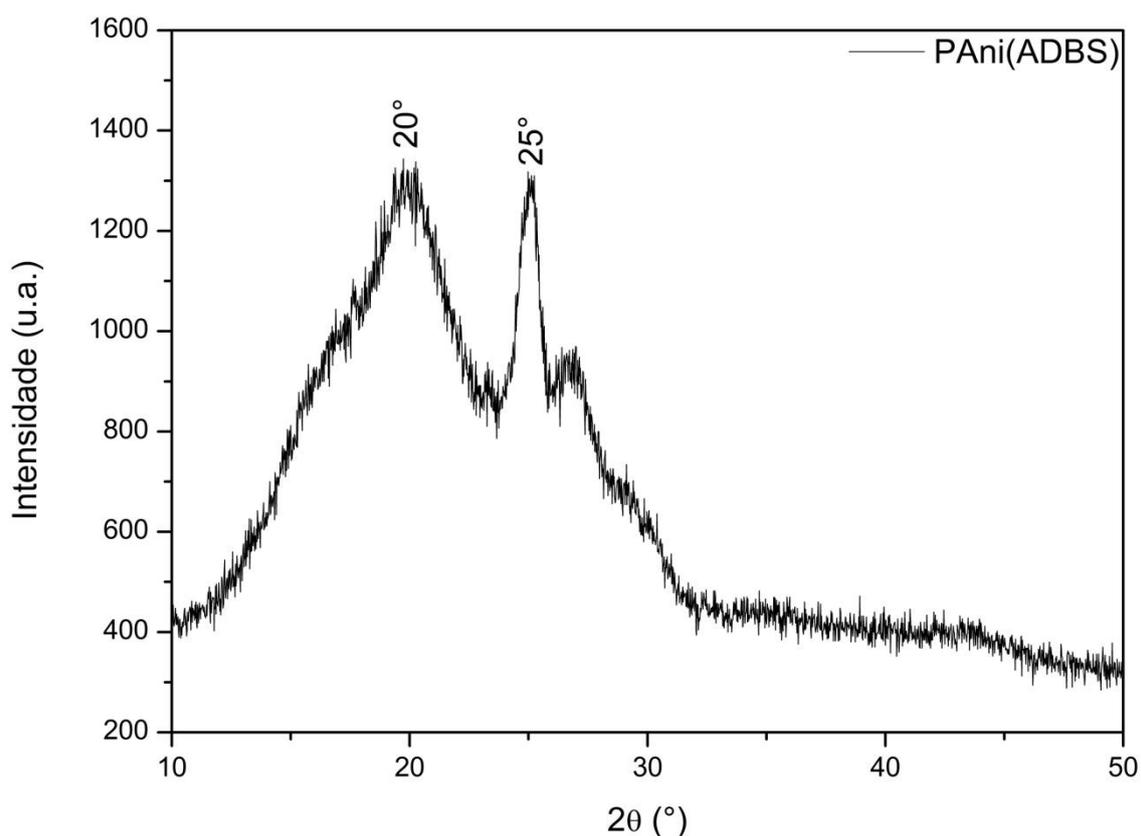


Figura 12. Difratograma de raio-x da amostra de PAni(ADBS).

5.2.2 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

A Figura 13 mostra o espectro de infravermelho para a PAni(ADBS). Na Tabela 12 foram descritas as principais atribuições das vibrações para a PAni(ADBS). A banda ampla em 3437 cm^{-1} está relacionada ao estiramento vibracional N-H das aminas e ao estiramento vibracional -OH de água presente na amostra. As bandas em 2960 , 2926 e 2850 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos C-H alifáticos e aromáticos do ADBS, assim como as bandas em 1117 , 1028 e 1000 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico do SO_3 e estiramento S-Fenil, evidenciando a dopagem da PAni.

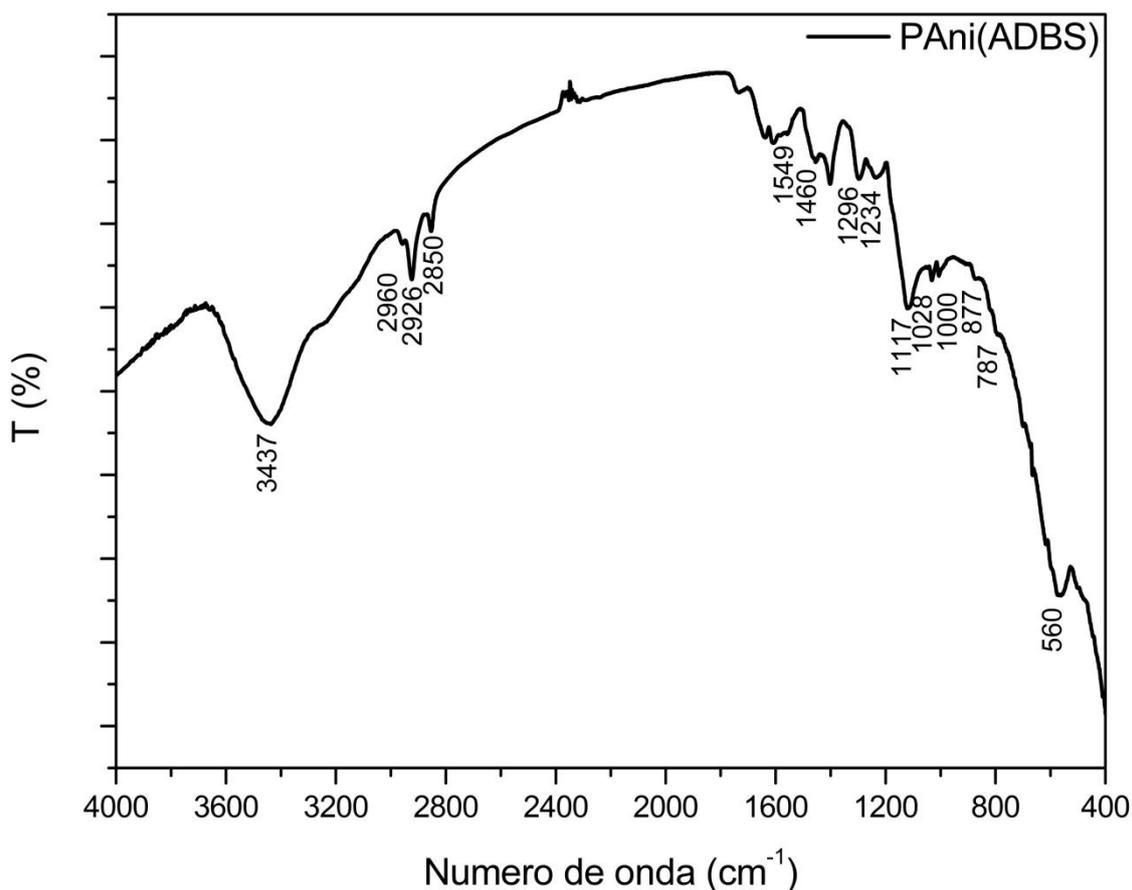


Figura 13. Espectro de infravermelho da amostra de PANi(ADBS).

Tabela 12. Bandas de absorção na região do infravermelho da PANi (ADBS).

Número de ondas (cm ⁻¹)	Atribuições
3437	Estiramento simétrico N-H
2960, 2926 e 2850	Estiramento C-H do ADBS
1549	Estiramento N=Q=N e C=C do anel quinóide (Q)
1460	Estiramento N-B-N e C=C do anel benzenóide (B)
1296	Estiramento C-N (amina aromática)
1234	Estiramento C-N ^{o+} (associado à condutividade elétrica)
1117, 1028 e 1000	Estiramento simétrico e assimétrico do SO ₃ e estiramento S-Fenil (ADBS)
877 e 787	Deformação C-H fora do plano em anel benzênico <i>p</i> -disubstituído
560	Deformação fora do plano do anel aromático

(ARAUJO e De PAOLI, 2009; FREITAS, 2000; SU *et al.*,2007).

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão são mostradas na Figura 14, onde a PAni(ADBS) não apresentou um formato específico, foi possível visualizar somente um aglomerado das partículas do polímero.

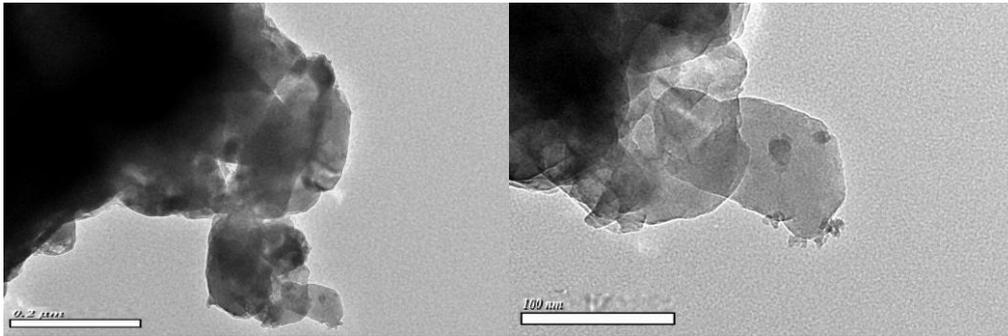


Figura 14. Micrografias da amostra de PAni(ADBS).

5.3. Caracterização das misturas de OM/TiO₂

As misturas foram obtidas por meio da coprecipitação por hidrólise alcalina dos íons Fe²⁺ e Fe³⁺, em suspensão aquosa de TiO₂, utilizando-se o NH₄OH como agente alcalinizante. Foram preparadas amostras em três proporções distintas, 1:1, 2:1 e 1:2 em massa, que foram caracterizadas através das técnicas de difração de raio-x, espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho, espectroscopia Mössbauer e medidas de magnetização e condutividade elétrica.

5.3.1 Difração de raio-x

Comparou-se o difratograma da mistura de OM/TiO₂ (1:1) com os respectivos compostos de partida. Os difratogramas são mostrados na Figura 15. Os picos mais intensos do TiO₂ são característicos da fase rutilo e estão centrados em $2\theta = 27,5^\circ, 36^\circ, 39^\circ, 41^\circ, 44^\circ, 54^\circ, 56,5^\circ, 63^\circ, 64^\circ, 69^\circ$ e 70° . Os picos mais intensos do OM estão centrados em $2\theta = 30^\circ, 35,5^\circ, 43,5^\circ, 53,5^\circ, 57,5^\circ$ e 63° , característicos da magnetita. Os picos mais intensos do híbrido estão centrados em $2\theta = 27,5^\circ, 30^\circ, 35,5^\circ, 36^\circ, 39^\circ, 41^\circ, 43,5^\circ, 44^\circ, 54,5^\circ, 56,5^\circ, 57^\circ, 62,5^\circ, 63^\circ, 64^\circ, 64,5^\circ, 69^\circ, 69,3^\circ, 69,8^\circ, 70^\circ$.

Foi possível evidenciar através de comparação dos picos dos difratogramas que a mistura ocorreu, porém, para que seja possível evidenciar outras fases dos óxidos de ferro, se faz necessário a análise complementar por espectroscopia Mössbauer, pois, as fases magnetita e maguemita apresentam picos semelhantes, devido às suas características estruturais (YAMAMURA *et al.*, 2004).

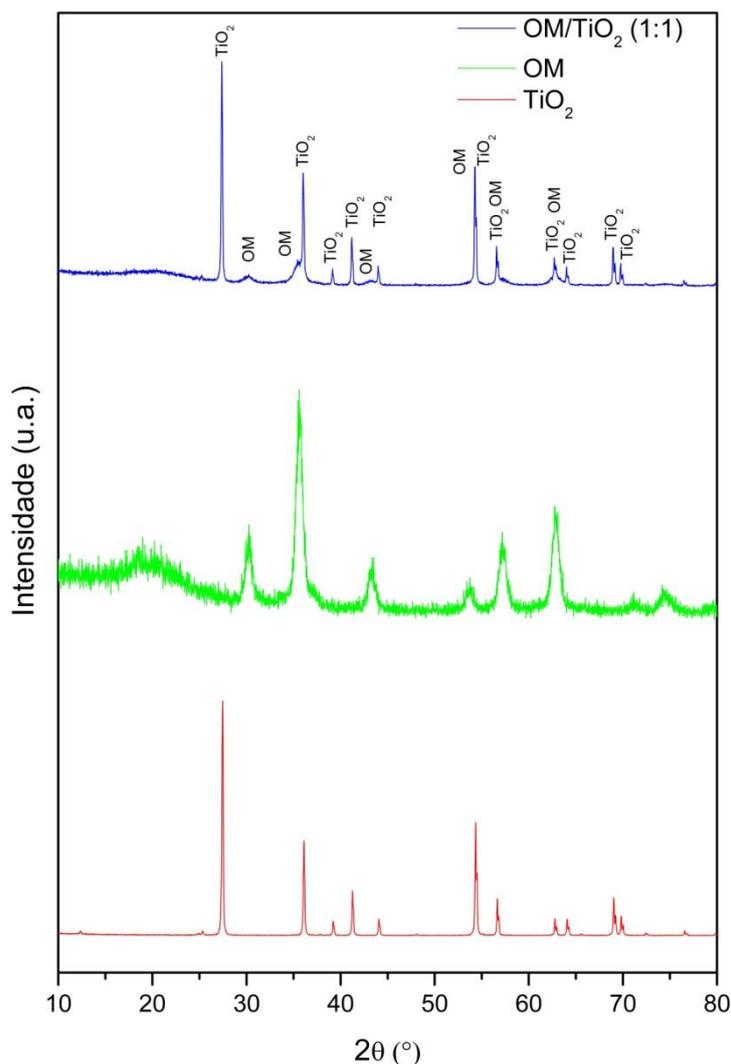


Figura 15. Difratogramas de raio-x do TiO₂, OM, OM/TiO₂ (1:1).

5.3.2 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

A Figura 16 mostra o espectro vibracional de absorção no infravermelho das misturas de OM/TiO₂ nas três proporções definidas no trabalho (1:1, 1:2, 2:1). A banda em 3430 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento vibracional -OH das hidroxilas presentes na superfície dos óxidos, a banda em 1600 cm⁻¹ é

atribuída ao estiramento -OH de água adsorvida. A banda intensa e larga em 600 cm^{-1} é atribuída tanto ao modo de vibração do estiramento do grupamento Fe-O, onde o metal ocupa sítios tetraédricos na magnetita, quanto às ligações O-Ti-O do TiO_2 (SU *et al.*, 2007; MAITY e AGRAWAL, 2007). As mesmas bandas foram visualizadas em todas as três proporções, evidenciando a formação das misturas.

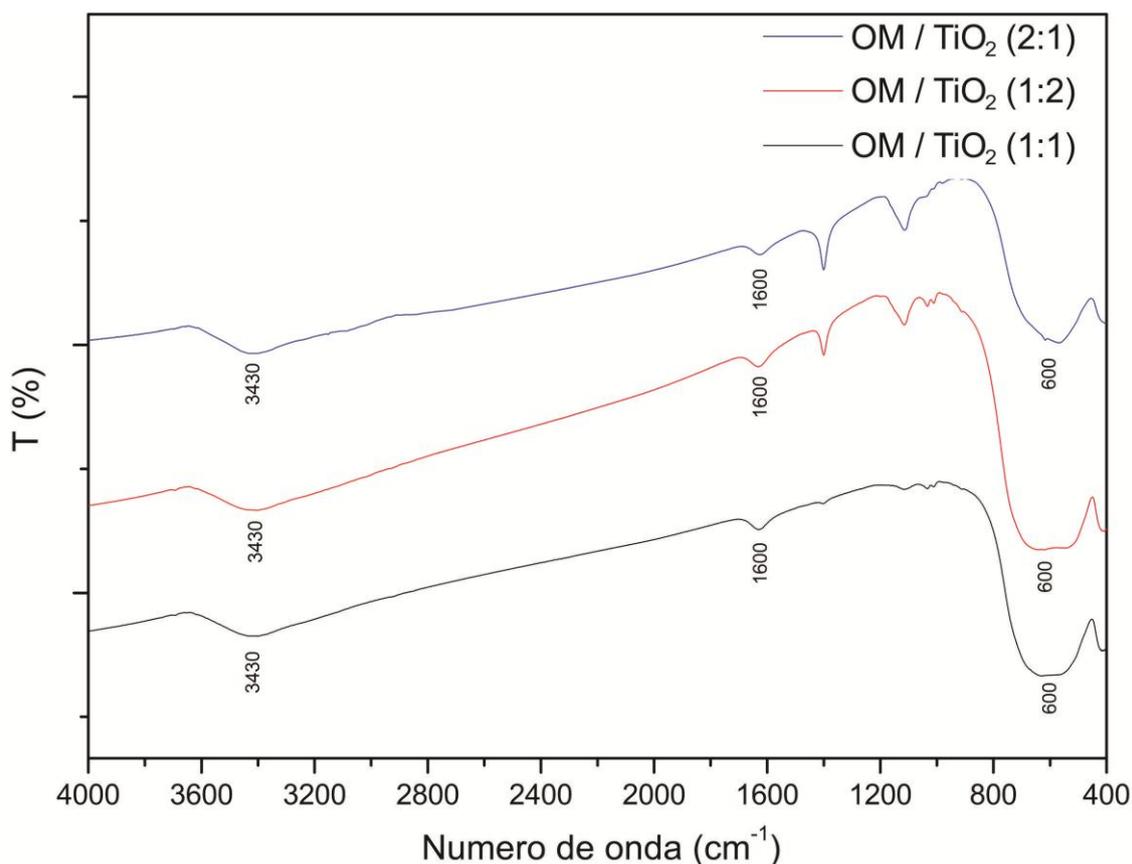


Figura 16. Espectro de infravermelho da amostra de OM/TiO₂.

5.3.3 Espectroscopia Mössbauer

Nas Figuras 17 a 22, são mostrados os espectros Mössbauer das misturas de OM/TiO₂ nas três proporções definidas no trabalho (1:1, 1:2, 2:1). Realizaram-se as medidas à temperatura ambiente (300K) e à temperatura de nitrogênio líquido (77K), e os espectros obtidos foram ajustados através do programa *Mosswinn*.

Os valores hiperfinos de deslocamento isométrico (DI), deslocamento quadrupolar (DQ) e campo magnético hiperfino (B_{hf}), obtidos pelos ajustes

matemáticos do programa *Mosswinn*, foram comparados com os dados fornecidos na literatura *Mössbauer Mineral Handbook* e dispostos nas Tabelas 13 a 21 (STEVENS *et al.*, 2002).

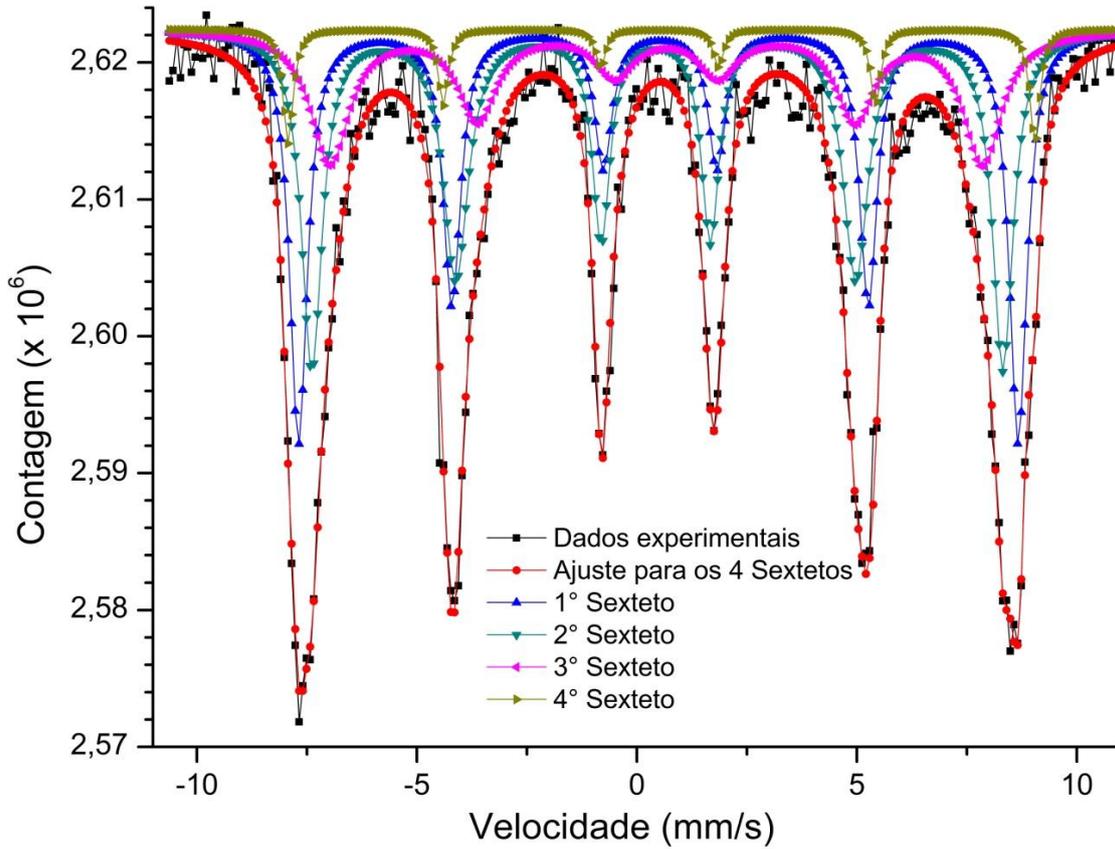


Figura 17. Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da amostra de OM/TiO₂ (1:1).

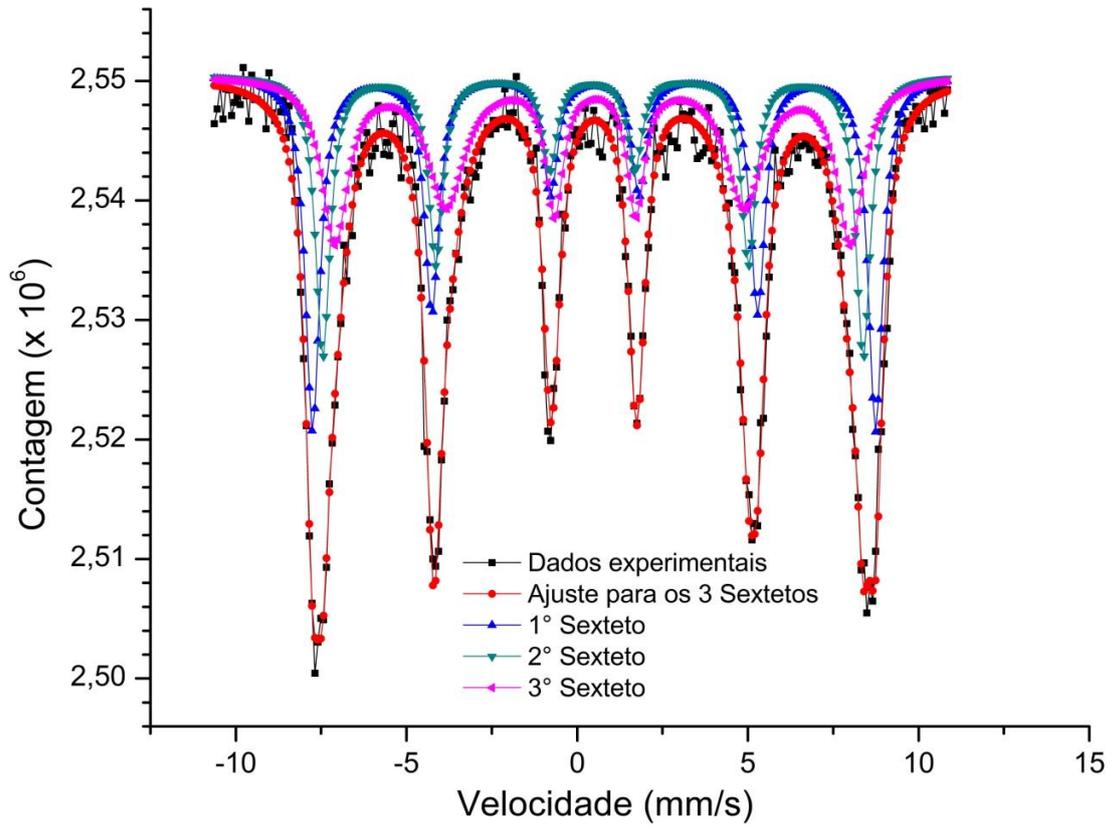


Figura 18. Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido da amostra de OM/TiO₂ (1:1).

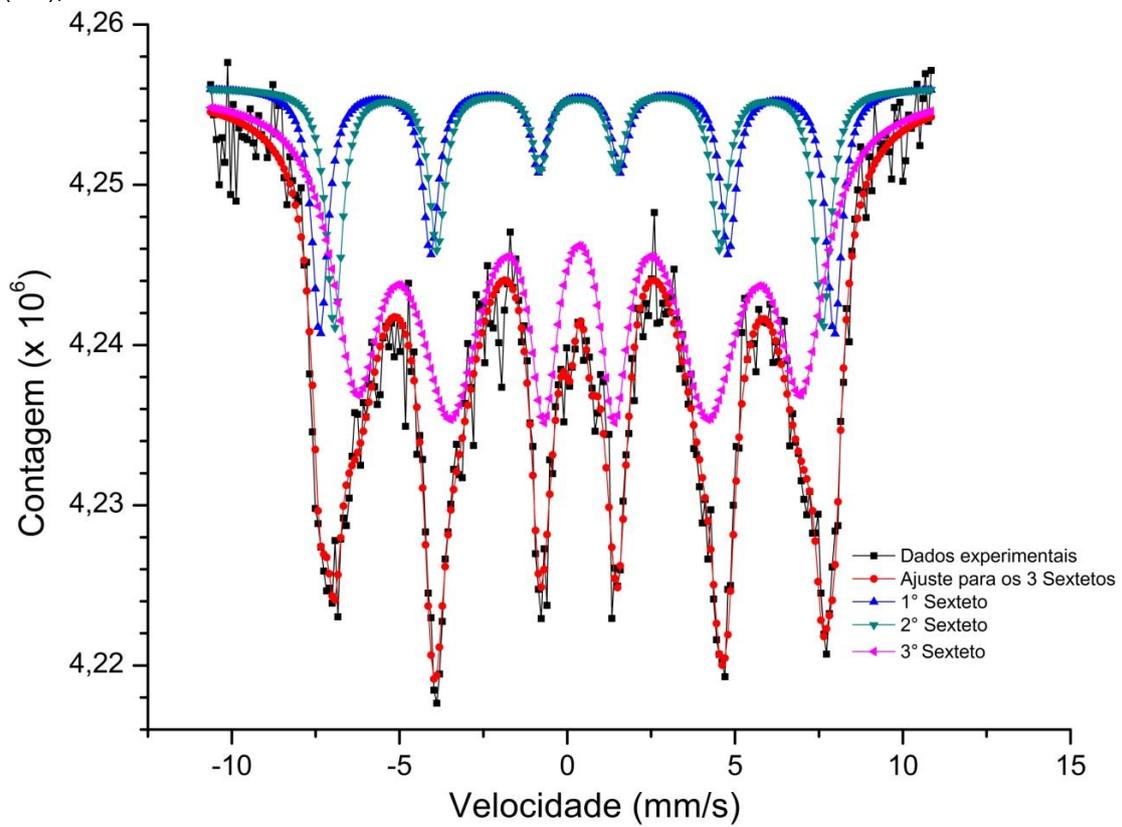


Figura 19. Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da amostra de OM/TiO₂ (2:1).

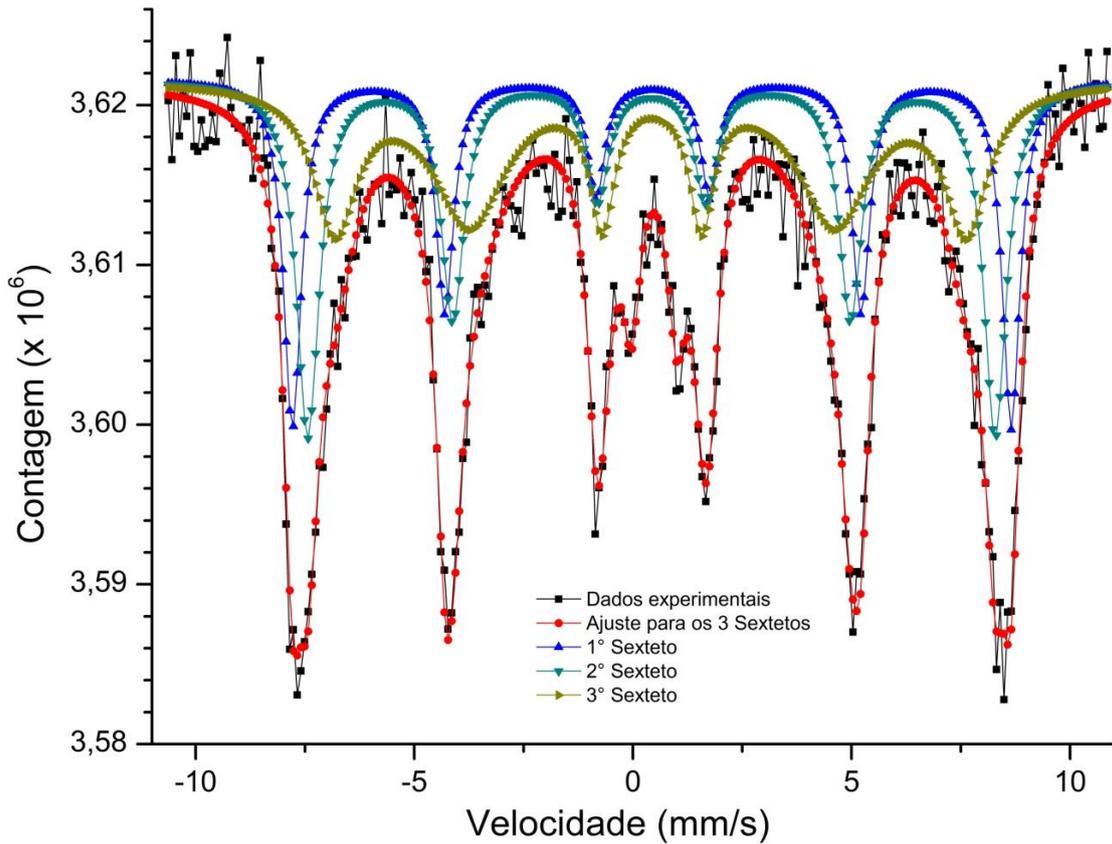


Figura 20. Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido da amostra de OM/TiO₂ (2:1).

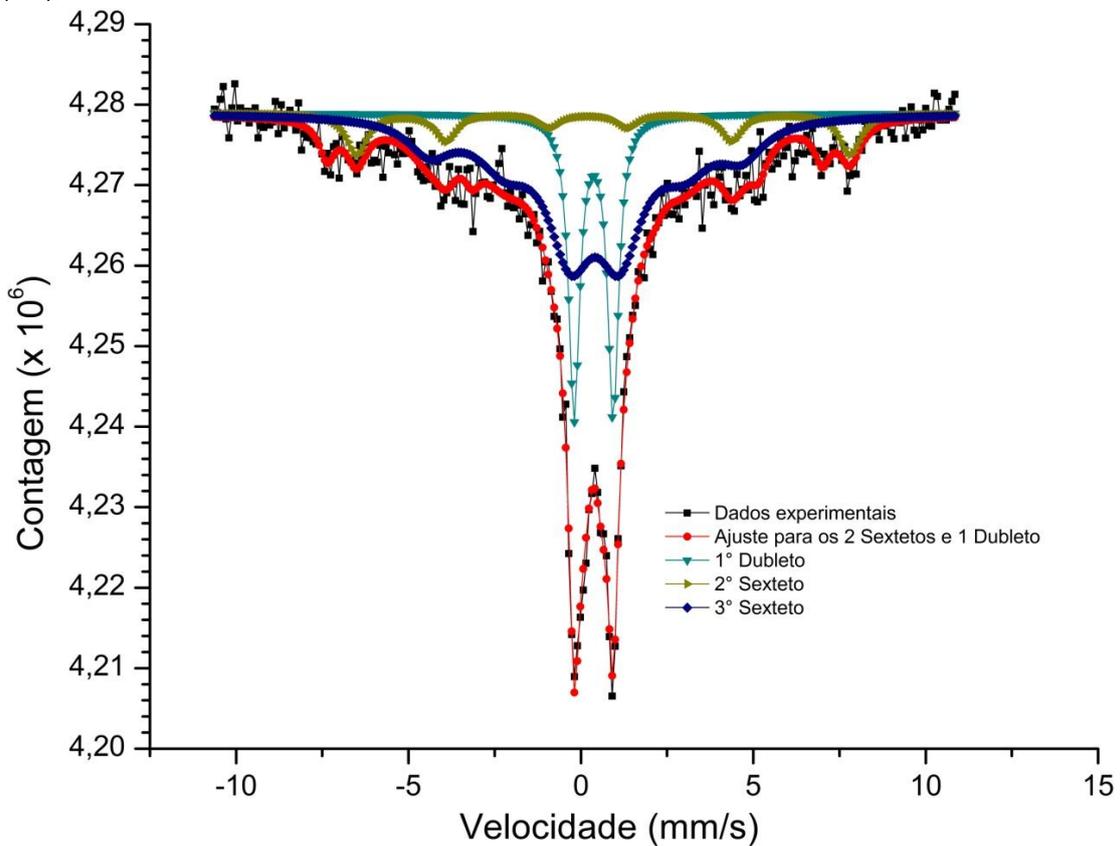


Figura 21. Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da amostra de OM/TiO₂ (1:2).

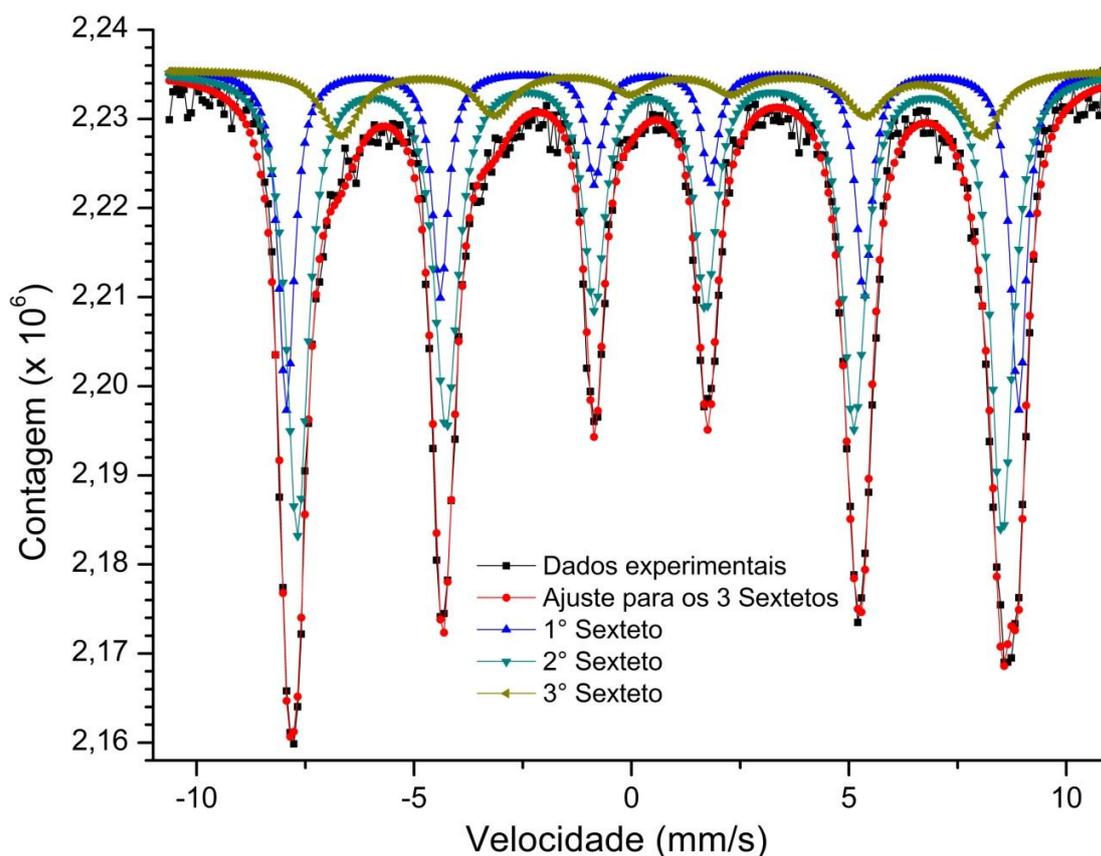


Figura 22. Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido da amostra de OM/TiO₂ (1:2).

Tabela 13. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de OM/TiO₂ (1:1).

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (KOe)	Área relativa (%)	Mineral
Sexteto 1	0,51	0,04	508	33,1	Hematita
Sexteto 2	0,45	0,07	488	38,3	Magnetita
Sexteto 3	0,56	0,23	461	23,4	Magnetita
Sexteto 4	0,54	0,04	523	5,2	Goetita

Tabela 14. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de OM/TiO₂ (1:1).

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (KOe)	Área relativa (%)	Mineral
Sexteto 1	0,51	0,02	513	34,7	Magnetita
Sexteto 2	0,45	0,02	492	27,2	Maguemita
Sexteto 3	0,49	0,15	469	38,1	Maguemita

Tabela 15. Dados citados na literatura para espectros Mössbauer às temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido, para comparação com a amostra de OM/TiO₂ (1:1).

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (Koe)	Mineral	Referência
Sexteto 1 ^a	0,58 ± 0,05	0,17 ± 0,05	515 ± 5	Hematita	JANOT E GIBERT, 1970
Sexteto 2 ^a	0,346 ± 0,39	0,024 ± 0,045	488 ± 3	Magnetita	PEEV, 1995
Sexteto 3 ^a	0,60 ± 0,05	0,0 ± 0,5	465 ± 5	Magnetita	PAPAMARIONPOULOS et al., 1982
Sexteto 4 ^a	0,62 ± 0,08	0,56 ± 0,08	515 ± 10	Goetita	EISSA et al., 1974
Sexteto 1 ^b	0,47 ± 0,02	0,43 ± 0,02	514 ± 2	Magnetita	RODRIGUES et al., 1987
Sexteto 2 ^b	0,41 ± 0,05	-	500 ± 5	Maguemita	FURET BRIDON et al., 1990
Sexteto 3 ^b	0,44 ± 0,05	-0,01 ± 0,05	465 ± 5	Maguemita	de BAKKER et al., 1990

^a(Temperatura ambiente). ^b(Temperatura de nitrogênio líquido).

Tabela 16. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de OM/TiO₂ (2:1).

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (Koe)	Área relativa (%)	Mineral
Sexteto 1	0,33	-0,04	470	17,4	Hematita
Sexteto 2	0,35	-0,02	439	29,2	Magnetita
Sexteto 3	0,37	0,01	389	53,4	Goetita

Tabela 17. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de OM/TiO₂ (2:1).

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (Koe)	Área relativa (%)	Mineral
Sexteto 1	0,50	0,01	522	21,0	Hematita
Sexteto 2	0,42	0	501	66,3	Magnetita
Sexteto 3	0,75	-0,54	461	12,7	Magnetita

Tabela 18. Dados citados na literatura para espectros Mössbauer às temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido, para comparação com a amostra de OM/TiO₂ (2:1).

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (KOE)	Mineral	Referência
Sexteto 1 ^a	0,31 ± 0,06	0,1 ± 0,1	470 ± 5	Hematita	MURAD, 1982
Sexteto 2 ^a	0,3 ± 0,1	0,1 ± 0,1	444 ± 4	Magnetita	MELCHIOR et al., 1982
Sexteto 3 ^a	0,34 ± 0,05	0,31 ± 0,05	388 ± 5	Goetita	SINGH et al., 1978
Sexteto 1 ^b	0,50 ± 0,05	-	520 ± 5	Hematita	AHMED et al., 1991
Sexteto 2 ^b	0,37 ± 0,02	-0,02 ± 0,01	501,00 ± 0,03	Magnetita	MELCHIOR et al., 1982
Sexteto 3 ^b	0,71	-	467	Magnetita	GÉNIN et al., 1986

^a(Temperatura ambiente). ^b(Temperatura de nitrogênio líquido).

Tabela 19. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de OM/TiO₂ (1:2).

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (KOE)	Área relativa (%)	Mineral
Dubleto 1	0,33	0,93	-	12,0	Goetita
Sexteto 1	0,34	0,06	467	17,6	Magnetita
Sexteto 2	0,47	-0,03	418	70,4	Magnetita

Tabela 20. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de OM/TiO₂ (1:2).

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (KOE)	Área relativa (%)	Mineral
Sexteto 1	0,45	0,02	517	18,4	Hematita
Sexteto 2	0,41	-0,01	496	44,8	Magnetita
Sexteto 3	0,75	-0,36	474	36,8	Goetita

Tabela 21. Dados citados na literatura para espectros Mössbauer às temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido, para comparação com a amostra de OM/TiO₂ (1:2).

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (KOE)	Mineral	Referência
Dubleto 1 ^a	0,35 ± 0,05	0,98 ± 0,05	-	Goetita	ZHANG et al., 1990
Sexteto 1 ^a	0,3787 ± 0,1000	-	462 ± 10	Magnetita	DUNCAN et al., 1975
Sexteto 2 ^a	0,53 ± 0,15	0,0 ± 0,2	450 ± 40	Magnetita	HERZENBERG e TOMS, 1966
Sexteto 1 ^b	0,47 ± 0,05	-0,18 ± 0,05	519 ± 4	Hematita	VANDENBERGHE et al., 1990
Sexteto 2 ^b	0,43 ± 0,01	0,00 ± 0,02	495 ± 2	Magnetita	WATT et al., 1973
Sexteto 3 ^b	0,78 ± 0,06	-	515 ± 43	Goetita	DÉZSI e FODOR, 1966

^a(Temperatura ambiente). ^b(Temperatura de nitrogênio líquido).

Os valores obtidos experimentalmente foram bem próximos aos valores citados em literatura, pôde-se identificar a presença de várias fases de óxidos de ferro, caracterizadas pela oxidação das amostras. A predominância das fases de maguemita e magnetita justificam a característica magnética das amostras.

5.3.4 Medidas de magnetização

Realizou-se medidas de magnetização para verificar o comportamento magnético das misturas de OM/TiO₂ à temperatura ambiente. A Figura 23 mostra as curvas de saturação magnética das misturas.

As amostras de OM/TiO₂ apresentaram valores de magnetização de saturação (Ms) de 21,7, 41,1 e 18,7 emu/g, para as proporções de 1:1, 2:1 e 1:2 respectivamente. Observa-se que a magnetização de saturação aumenta em função da quantidade de OM, e que o teor de TiO₂ não prejudica as propriedades magnéticas no intervalo de proporção estudado.

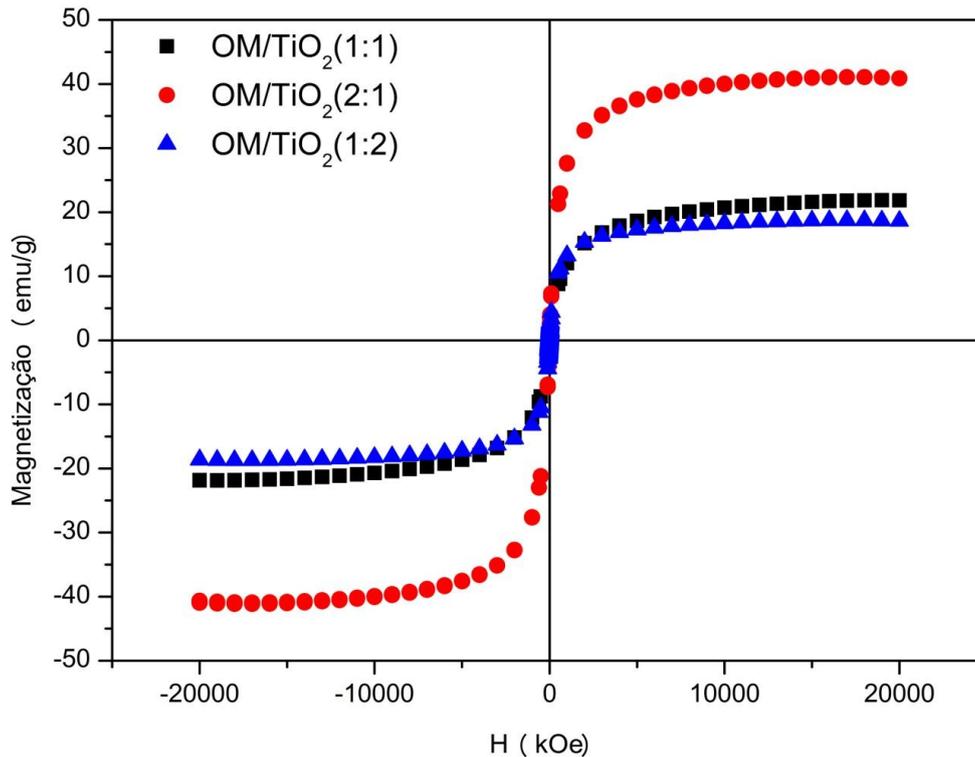


Figura 23. Curvas de saturação magnética das amostras de OM/TiO₂ (1:1, 2:1, 1:2)

5.3.4 Medidas de condutividade elétrica

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas utilizando-se um sensor de quatro pontas, acoplado a um eletrômetro e um multímetro, conforme descrito por Araújo e colaboradores (2003). Aplicou-se uma tensão na amostra, na forma de pastilha, e mediu-se o valor da corrente elétrica e do potencial gerado.

Na Tabela 22 correlacionam-se os dados obtidos para as amostras de OM, TiO₂ e suas respectivas misturas. Nota-se que todas as amostras, tanto puras quanto suas misturas, apresentaram valores com a mesma ordem de grandeza (10^{-5} Scm^{-1}), característica de semicondução (CALLISTER Jr., 2000).

Tabela 22. Valores de condutividade elétrica obtidos para as amostras de OM, TiO₂ e híbridos.

Amostra	Proporção	$\sigma / \text{S.cm}^{-1}$
OM	-	$2,46 \times 10^{-5} \pm 1,76 \times 10^{-6}$
TiO ₂	-	$4,3 \times 10^{-5} \pm 3,04 \times 10^{-5}$
OM : TiO ₂	1:1	$2,39 \times 10^{-5} \pm 4,60 \times 10^{-6}$
OM : TiO ₂	2:1	$2,78 \times 10^{-5} \pm 2,53 \times 10^{-6}$
OM : TiO ₂	1:2	$2,28 \times 10^{-5} \pm 2,69 \times 10^{-6}$

5.4. Caracterização dos híbridos de PAni(ADBS)/OM

Os híbridos foram sintetizados por meio da polimerização química da anilina, utilizando-se o ADBS como ácido dopante e o PSA como agente oxidante, estando o OM em solução, obtendo assim amostras em três proporções distintas, 1:1, 2:1 e 1:2, que foram caracterizadas através das técnicas de difração de raio-x, espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho, espectroscopia Mössbauer, medidas de magnetização e microscopia eletrônica de transmissão.

5.4.1 Difração de raio-x

Os difratogramas são mostrados na Figura 24, pode-se observar que o híbrido obtido apresenta picos nas mesmas posições dos compostos de partida. Os picos mais intensos do OM estão centrados em $2\theta = 30^\circ$, $35,5^\circ$, $43,5^\circ$, $53,5^\circ$, $57,5^\circ$ e 63° . A PAni(ADBS) apresenta um halo em $2\theta = 20^\circ$ e um pico centrado em $2\theta = 25^\circ$. O híbrido PAni(ADBS)/OM apresentou picos centrados em $2\theta = 25^\circ$, 30° , 35° , $43,5^\circ$, $53,5^\circ$, $57,5^\circ$, 63° e um halo em $2\theta = 20^\circ$.

Supõe-se que a síntese ocorreu, pois, comparando-se os difratogramas dos compostos de partida com o do híbrido, podem-se notar posições idênticas dos picos. Os picos referentes ao OM na amostra de híbrido caracterizam a fase magnetita, porém, faz-se necessário realizar a identificação de outras possíveis fases de óxidos de ferro presentes no híbrido através da técnica de espectroscopia Mössbauer.

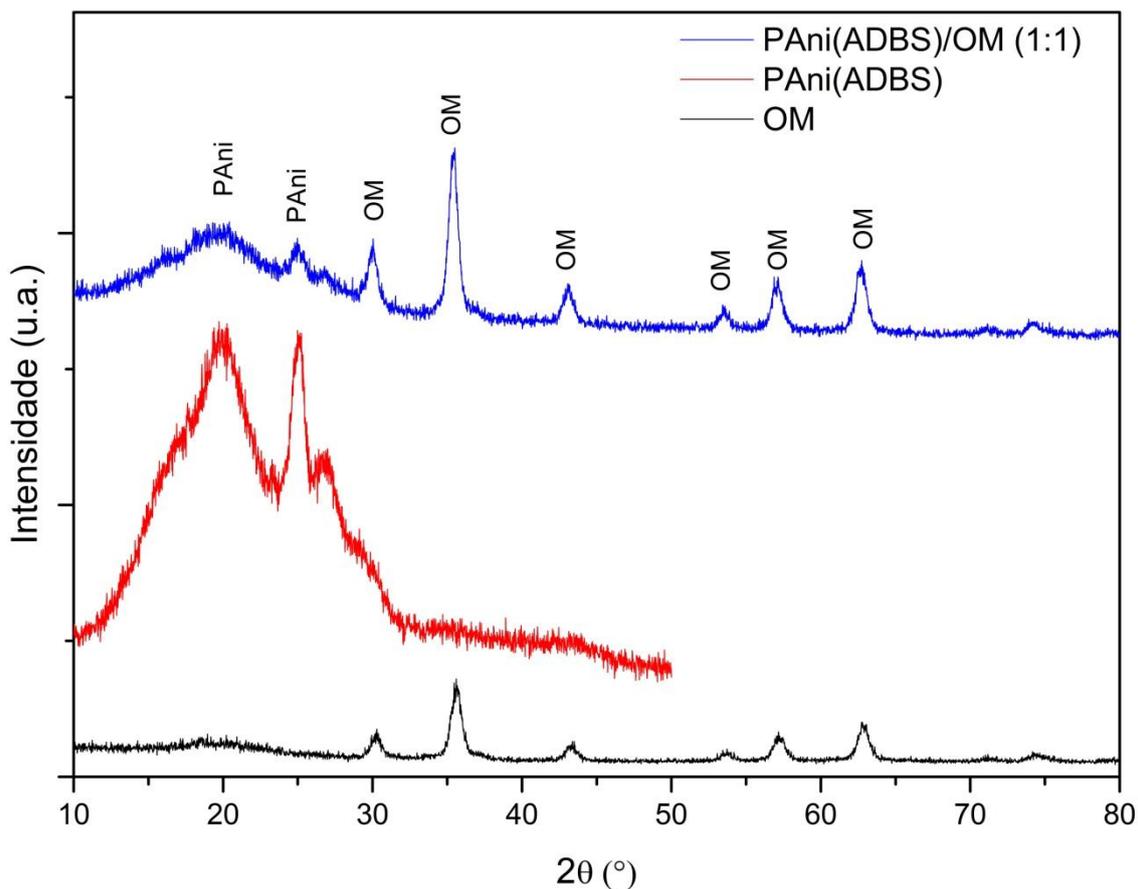


Figura 24. Difratogramas de raio-x das amostras de OM, PANi(ADBS) e PANi(ADBS)/OM.

5.4.2 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

A Figura 25 mostra o espectro vibracional de absorção no infravermelho para os híbridos de PANi(ADBS)/OM nas três proporções definidas no trabalho (1:1, 1:2, 2:1). As bandas amplas em 3438 cm^{-1} presentes nas três amostras estão relacionadas ao estiramento vibracional N-H das aminas. Os picos em 2961 , 2926 e 2857 cm^{-1} são atribuídos aos estiramentos C-H alifáticos e aromáticos. As bandas em 1120 , 1030 e 1002 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico do SO_3 e estiramento S-Fenil, evidenciando a dopagem da PANi. As bandas de absorção em aproximadamente 573 e 497 cm^{-1} são atribuídas ao modo de vibração do estiramento do grupamento Fe-O, onde o metal ocupa sítios tetraédricos (ARAUJO e De PAOLI, 2009; FREITAS, 2000; SU *et al.*, 2007; MAITY e AGRAWAL, 2007). Na Tabela 23 encontram-se detalhadas as bandas de absorção demonstradas nos espectros de infravermelho obtidos para as amostras.

Tabela 23. Bandas de absorção na região do infravermelho dos híbridos de PAni (ADBS)/OM (1:1, 1:2 e 2:1).

Comprimento de onda (cm⁻¹)	Atribuições
3430, 3435 e 3437	Estiramento simétrico de N-H e estiramento de O-H
3230, 3235 e 3240	Estiramento assimétrico de N-H
2960, 2965, 2968, 2925, 2929, 2930, 2835, 2837 e 2840	Estiramento C-H do ADBS
1535, 1539 e 1540	Estiramento N=Q=N e C=C do anel quinóide (Q)
1450, 1452 e 1460	Estiramento N-B-N e C=C do anel benzenóide (B)
1310 e 1320	Estiramento C-N (amina aromática)
1235, 1240 e 1250	Estiramento C-N ^{o+} (associado à condutividade elétrica)
1120, 1124, 1010, 1000 e 1005	Estiramento simétrico e assimétrico do SO ₃ e estiramento S-Fenil (ADBS)
870, 875, 880, 778 e 780	Deformação C-H fora do plano em anel benzênico <i>p</i> -disubstituído
610, 630, 640, 530, 550, 417 e 420	Estiramento de Fe-O em sítios tetraédricos e octaédricos

(ARAUJO e De PAOLI, 2009; FREITAS, 2000; SU *et al.*, 2007; MAITY e AGRAWAL, 2007)

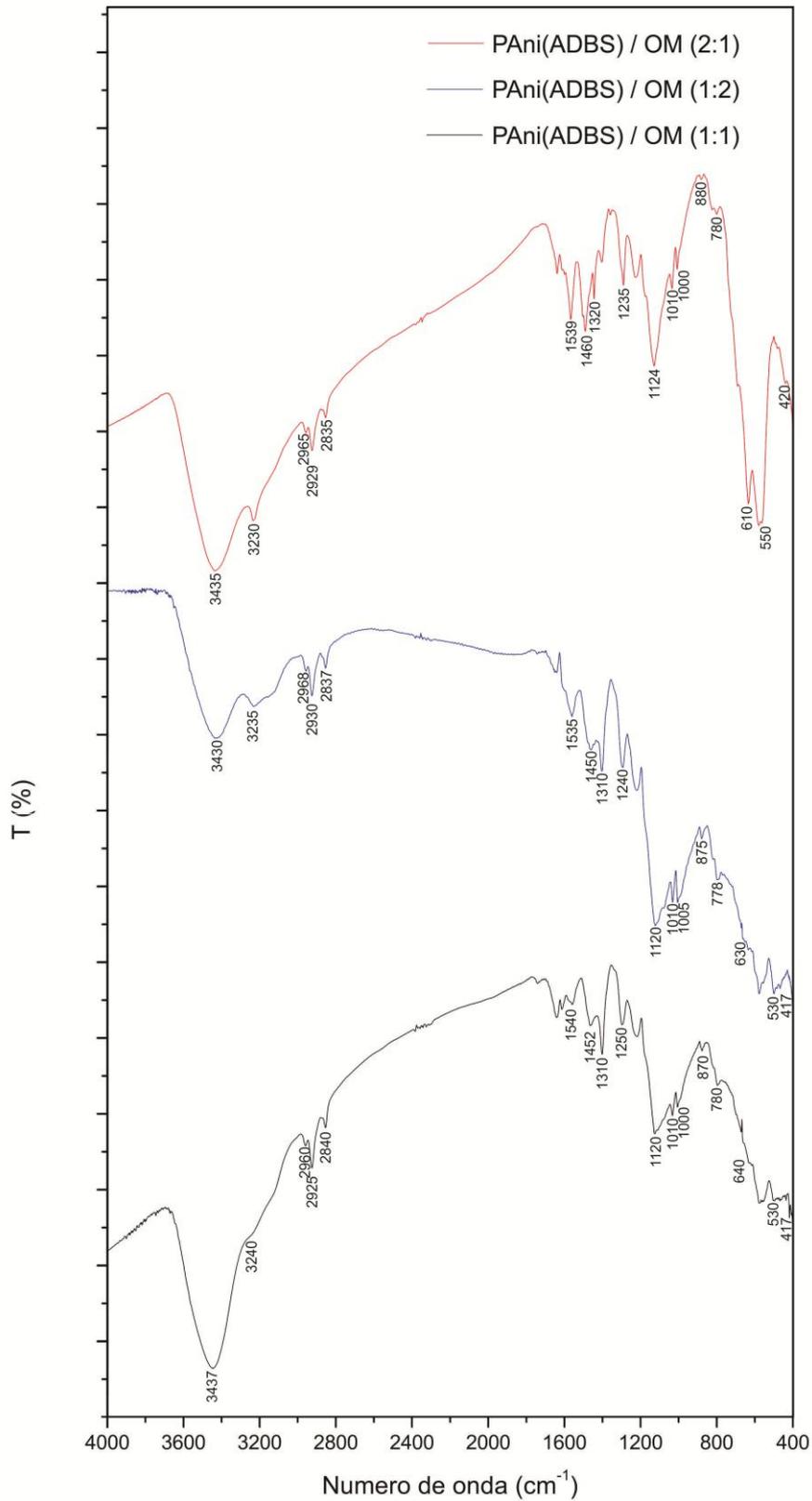


Figura 25. Espectro de infravermelho das amostras dos híbridos de PANi(ADBS)/OM (1:1, 1:2, 1:2).

5.4.3 Espectroscopia Mössbauer

Nas Figuras 26 a 31, são mostrados os espectros Mössbauer para os híbridos de PAni(ADBS)/OM nas três proporções definidas no trabalho (1:1, 1:2, 2:1). Realizaram-se as medidas à temperatura ambiente (300K) e à temperatura de nitrogênio líquido (77K), e os espectros obtidos foram ajustados através do programa *Mosswinn*.

Os valores hiperfinos de deslocamento isométrico (DI), deslocamento quadrupolar (DQ) e campo magnético hiperfino (B_{hf}), obtidos pelos ajustes matemáticos do programa *Mosswinn*, foram comparados com os dados fornecidos na literatura *Mössbauer Mineral Handbook* e dispostos nas Tabelas 24 a 32 (STEVENS *et al.*, 2002).

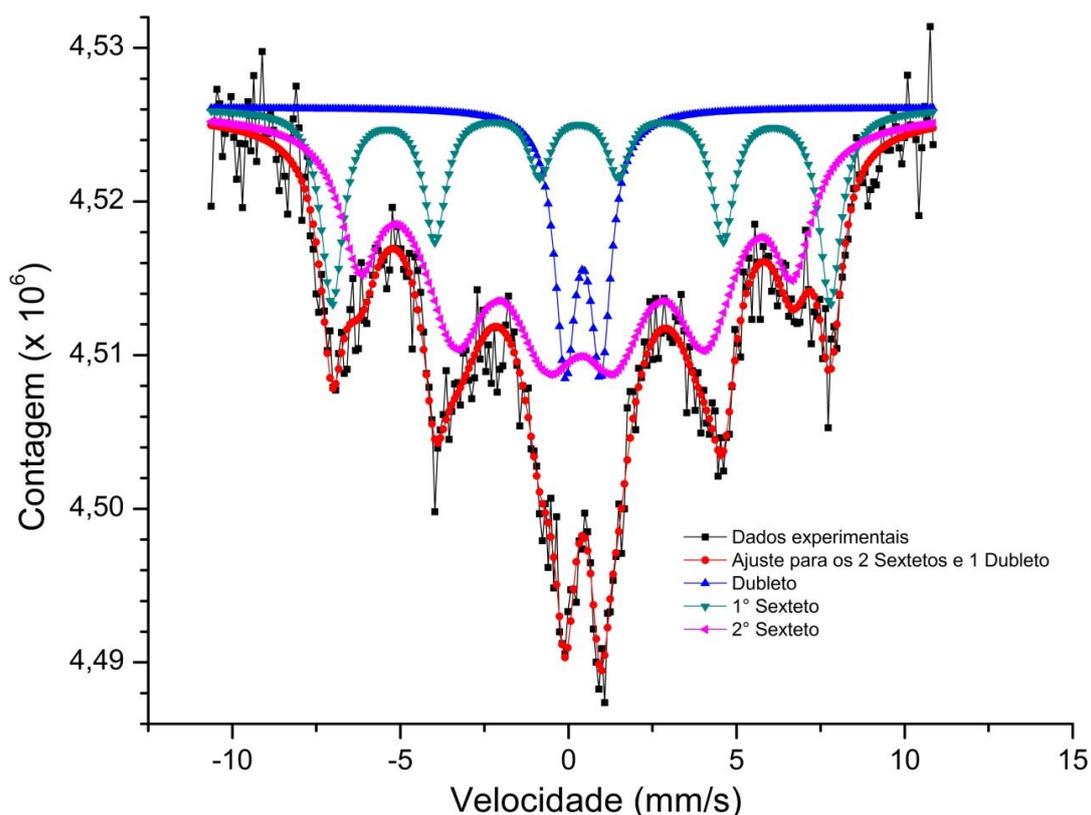


Figura 26. Espectro Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de PAni(ADBS)/OM (1:1).

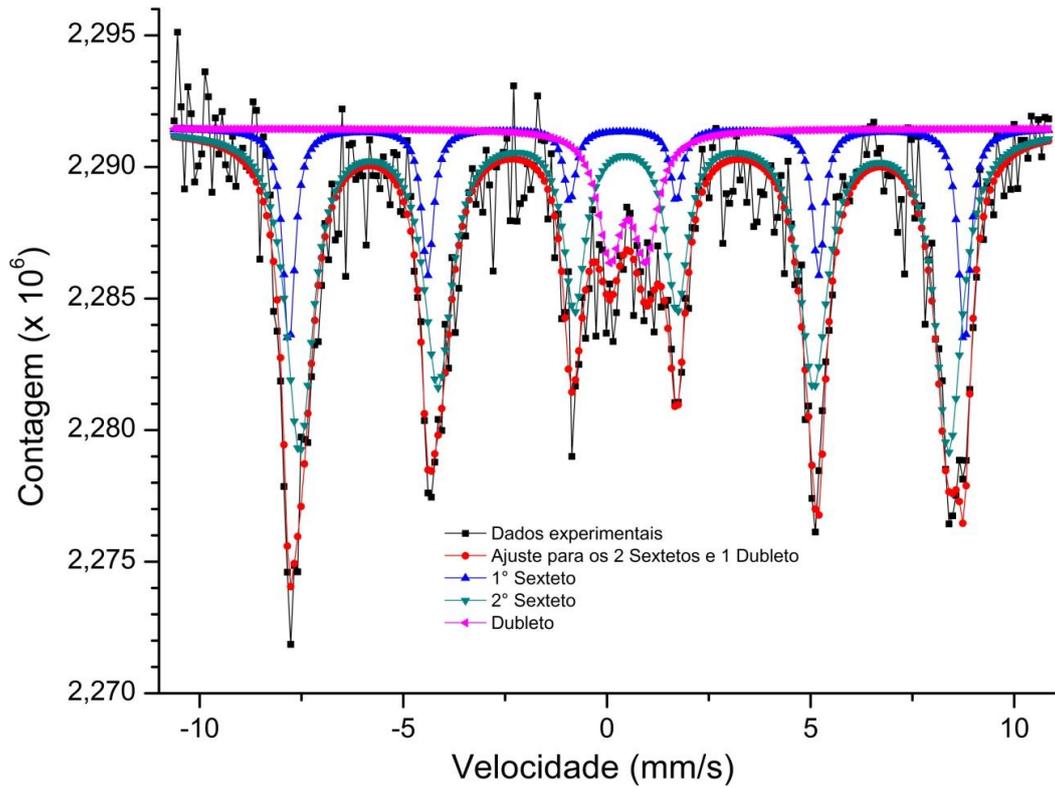


Figura 27. Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de PANi(ADBS)/OM (1:1).

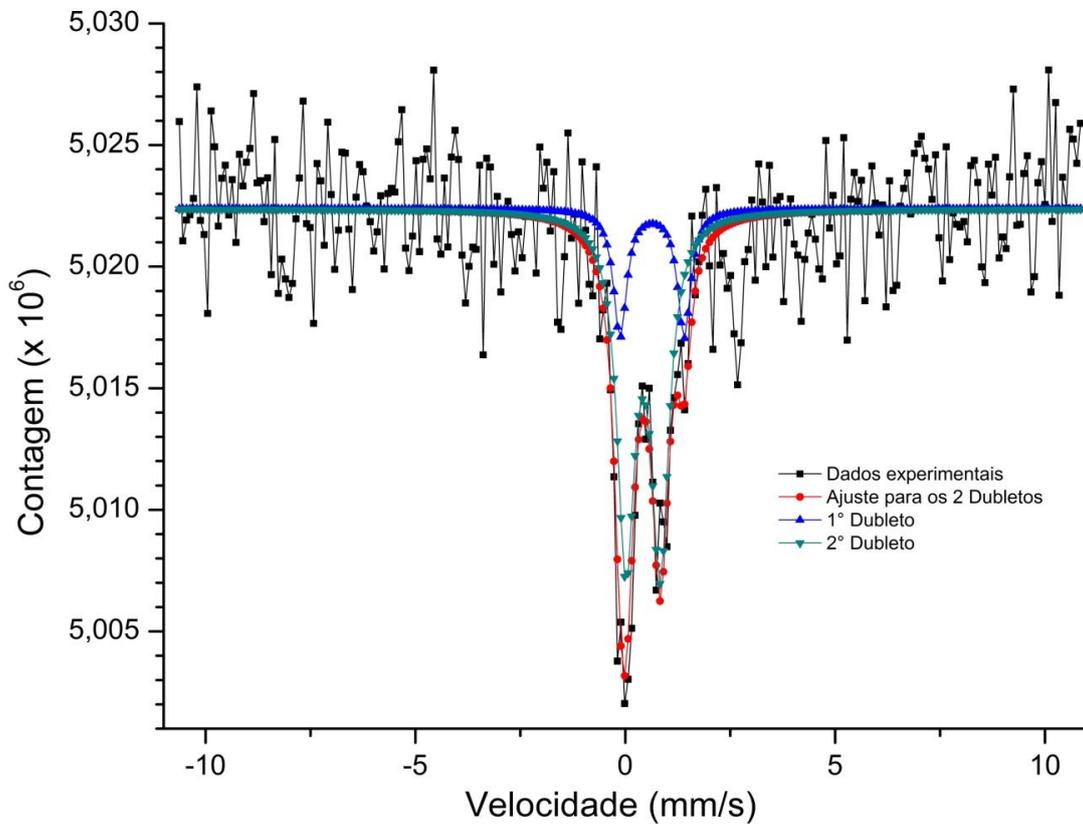


Figura 28. Espectro Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de PANi(ADBS)/OM (2:1).

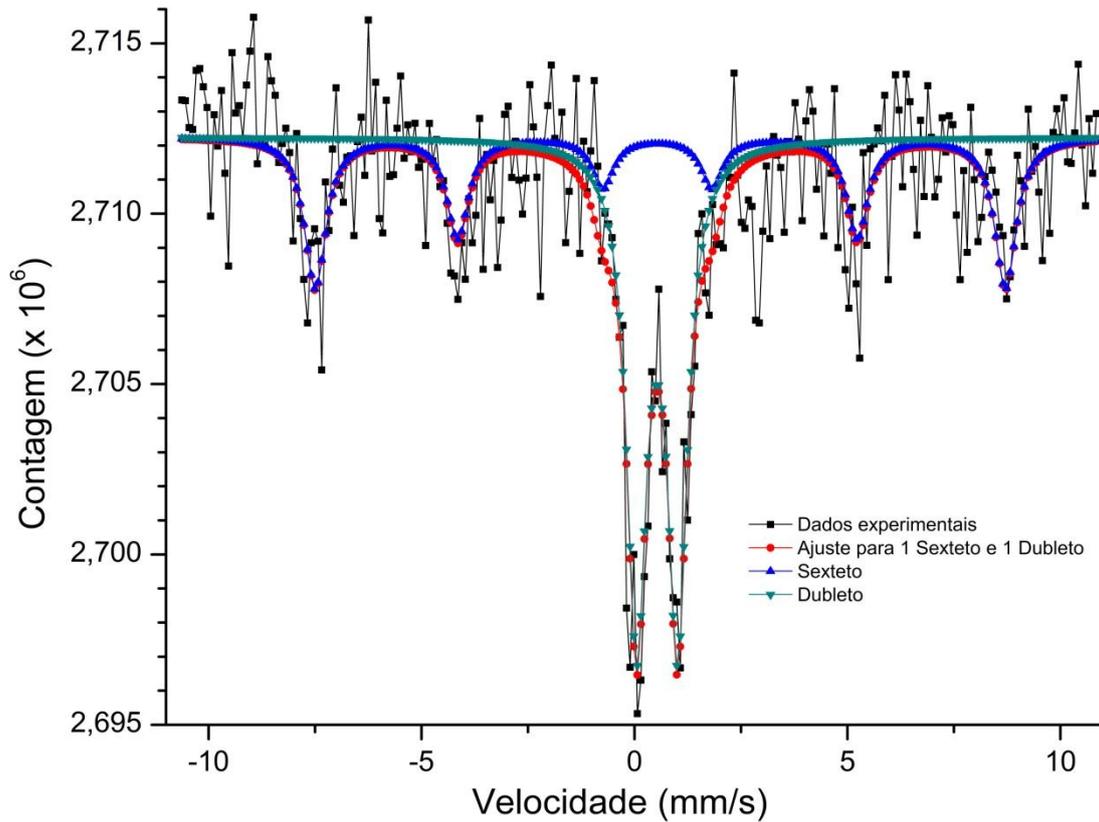


Figura 29. Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de PANi(ADBS)/OM (2:1).

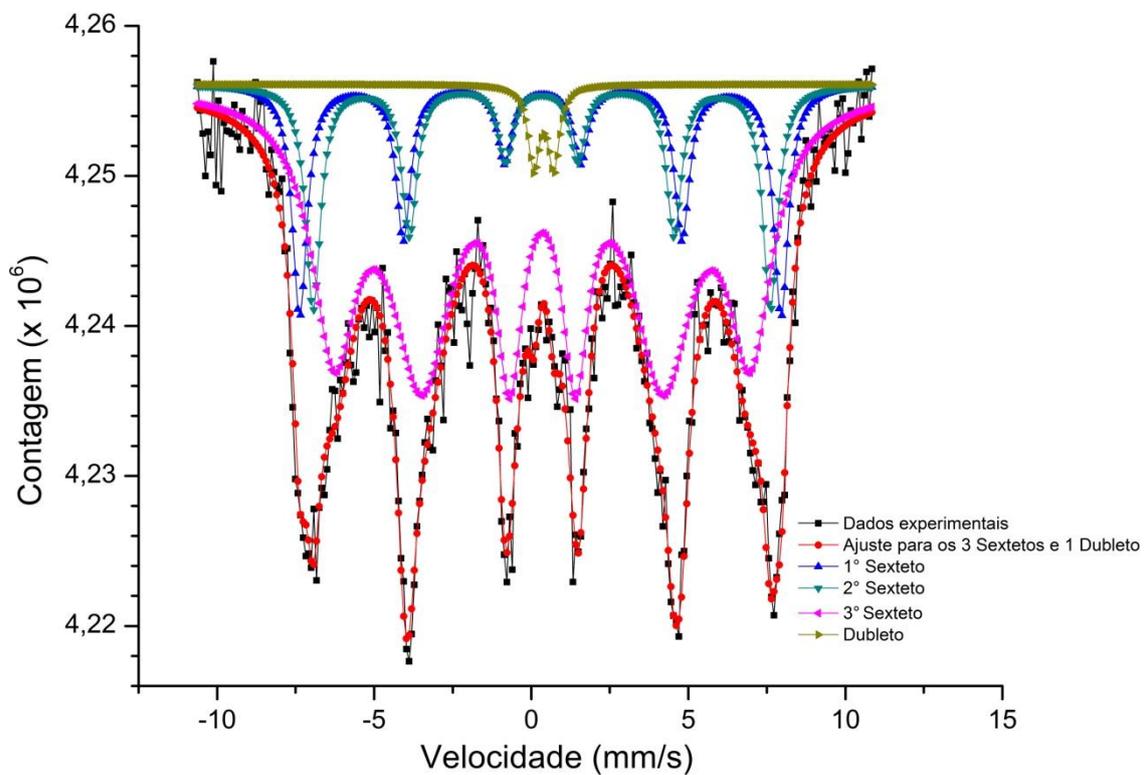


Figura 30. Espectro Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de PANi(ADBS)/OM (1:2).

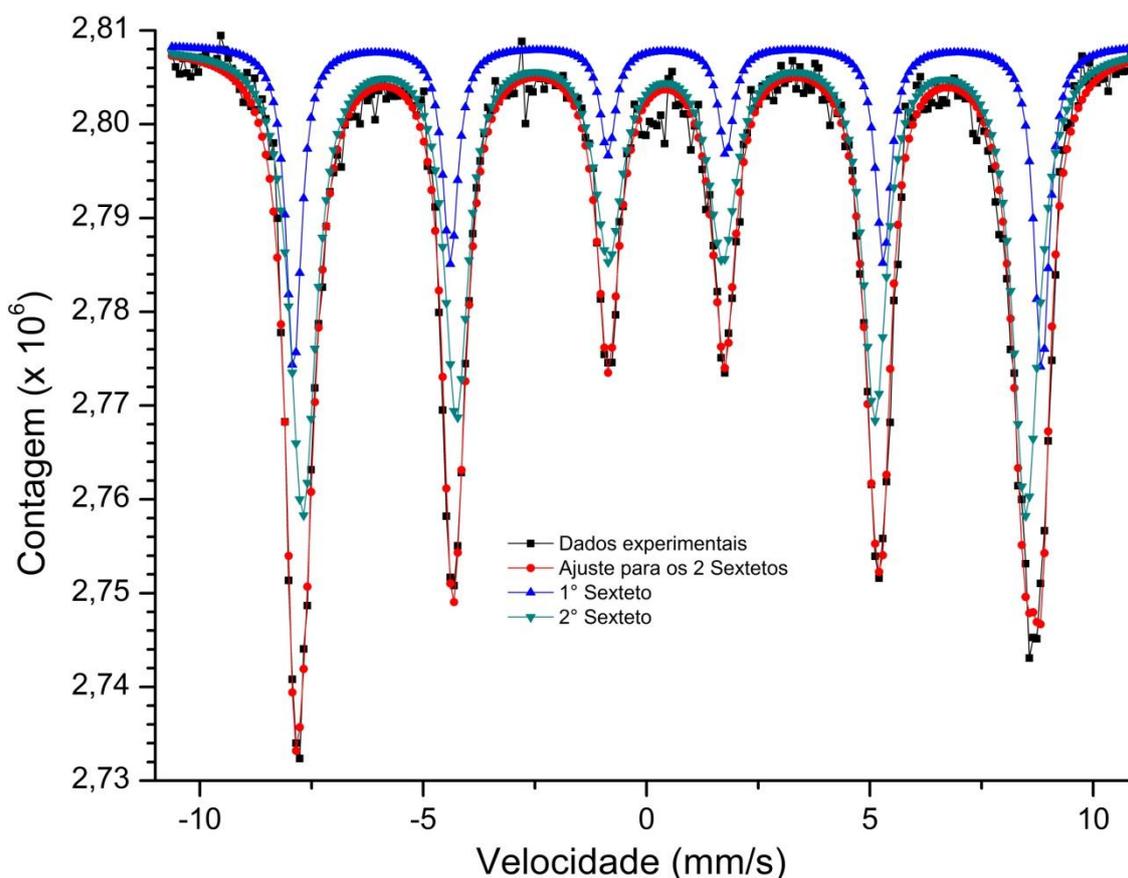


Figura 31. Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de PANi(ADBS)/OM (1:2).

Tabela 24. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de PANi(ADBS)/OM (1:1).

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (KOe)	Área relativa (%)	Mineral
Dubleto 1	0,44	1,05	-	11,7	Goetita
Sexteto 1	0,35	0,06	461	20,1	Magnetita
Sexteto 2	0,30	-0,24	400	68,2	Goetita

Tabela 25. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de PANi(ADBS)/OM (1:1).

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (KOe)	Área relativa (%)	Mineral
Dubleto 1	0,52	0,88	-	10,2	Goetita
Sexteto 1	0,44	-0,08	496	71,0	Magnetita
Sexteto 2	0,44	0,09	516	18,8	Hematita

Tabela 26. Dados citados na literatura para espectros Mössbauer às temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido, para comparação com a amostra de PAni(ADBS)/OM (1:1).

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (KOe)	Mineral	Referência
Dubleto 1 ^a	0,43 ± 0,05	0,55 ± 0,5	-	Goetita	BONNIN et al., 1982
Sexteto 2 ^a	0,28 ± 0,15	0,1 ± 0,2	480 ± 40	Magnetita	HERZENBERG e TOMS, 1966
Sexteto 3 ^a	0,35 ± 0,05	-0,3 ± 0,1	384 ± 5	Goetita	FORSYTH et al., 1968
Dubleto 1 ^b	0,47 ± 0,05	0,66 ± 0,05	-	Goetita	SURENDRANATH e BANSAL, 1982
Sexteto 2 ^b	0,43 ± 0,01	0,00 ± 0,02	495 ± 2	Magnetita	WATT et al., 1973
Sexteto 3 ^b	0,40 ± 0,05	0,15 ± 0,5	520 ± 5	Hematita	HARCHAND et al., 1989

^a(Temperatura ambiente). ^b(Temperatura de nitrogênio líquido).

Tabela 27. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de PAni(ADBS)/OM (2:1).

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (KOe)	Área relativa (%)	Mineral
Dubleto 1	0,64	1,53	-	21,9	Goetita
Dubleto 2	0,42	0,82	-	78,1	Hematita

Tabela 28. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de PAni(ADBS)/OM (2:1).

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (KOe)	Área relativa (%)	Mineral
Sexteto 1	0,57	0,07	504	40,6	Magnetita
Dubleto 1	0,53	0,96	-	59,4	Magnetita

Tabela 29. Dados citados na literatura para espectros Mössbauer às temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido, para comparação com a amostra de PAni(ADBS)/OM (2:1).

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (KOe)	Mineral	Referência
Dubleto 1 ^a	0,64 ± 0,02	0,55 ± 0,02	-	Goetita	RACLAVISKY et al., 1975
Dubleto 2 ^a	0,375 ± 0,050	0,588 ± 0,050	-	Hematita	GREAVES e JONES, 1978
Sexteto 1 ^b	0,59 ± 0,05	0,05 ± 0,05	507 ± 10	Magnetita	GOLDANSKII et al., 1965
Dubleto 1 ^b	0,50 ± 0,039	0,28	-	Magnetita	PEEV, 1995

^a(Temperatura ambiente). ^b(Temperatura de nitrogênio líquido).

Tabela 30. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de PAni(ADBS)/OM (1:2).

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (KOe)	Área relativa (%)	Mineral
Sexteto 1	0,33	-0,07	476	14,4	Hematita
Sexteto 2	0,34	0,00	452	14,0	Magnetita
Sexteto 3	0,35	-0,01	412	67,9	Magnetita
Dubleto 1	0,40	0,64	-	1,9	Goetita

Tabela 31. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de PAni(ADBS)/OM (1:2).

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (KOe)	Área relativa (%)	Mineral
Sexteto 1	0,46	0,02	521	27,2	Hematita
Sexteto 2	0,41	-0,05	503	72,8	Magnetita

Tabela 32. Dados citados na literatura para espectros Mössbauer às temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido, para comparação com a amostra de PAni(ADBS)/OM (1:2).

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (KOe)	Mineral	Referência
Sexteto 1 ^a	0,28 ± 0,05	-0,02 ± 0,05	474 ± 5	Hematita	BROWN et al., 1988
Sexteto 2 ^a	0,39 ± 0,05	0,02 ± 0,05	450 ± 5	Magnetita	IHNATOWICZ et al., 1989
Sexteto 3 ^a	0,53 ± 0,15	0,0 ± 0,2	450 ± 40	Magnetita	HERZENBERG e TOMS, 1966
Dubleto 1 ^a	0,40 ± 0,05	0,69 ± 0,05	-	Goetita	SINGH et al., 1977
Sexteto 1 ^b	0,49 ± 0,08	0,24 ± 0,05	519 ± 3	Hematita	GESSA et al., 1984
Sexteto 2 ^b	0,38	-	500	Magnetita	GÉNIN et al., 1986

^a(Temperatura ambiente). ^b(Temperatura de nitrogênio líquido).

Os valores obtidos experimentalmente foram comparados com valores próximos citados na literatura. As amostras de PAni(ADBS)/OM apresentaram várias fases de óxidos de ferro, predominando as fases magnéticas maguemita e magnetita.

5.4.4 Medidas de magnetização

Realizaram-se as medidas de magnetização para que fosse possível verificar o comportamento magnético dos híbridos de PAni(ADBS)/OM à temperatura ambiente, onde a Figura 32 representa as curvas de saturação

magnética para as misturas.

As amostras de PAni(ADBS)/OM apresentaram valores de magnetização de saturação (M_s) de 14,8, 30,0 e 1,5 emu/g, para as proporções de 1:1, 1:2 e 2:1 respectivamente. A amostra de PAni(ADBS)/OM (1:2) apresentou um campo magnético com valor mais acentuado, confirmando os valores obtidos na espectroscopia Mössbauer, onde a fase magnetita foi predominante. A amostra de PAni(ADBS)/OM (2:1) apresentou um campo magnético baixo, confirmando os valores obtidos na espectroscopia Mössbauer, onde as fases goetita e hematita, que não possuem características magnéticas, foram predominantes. A presença da PAni(ADBS) recobrindo o OM, favorece a diminuição da intensidade do campo magnético das amostras, fato observado também por Ferreira, 2011, onde as amostras com maior proporção de OM apresentaram valores maiores de campo magnético.

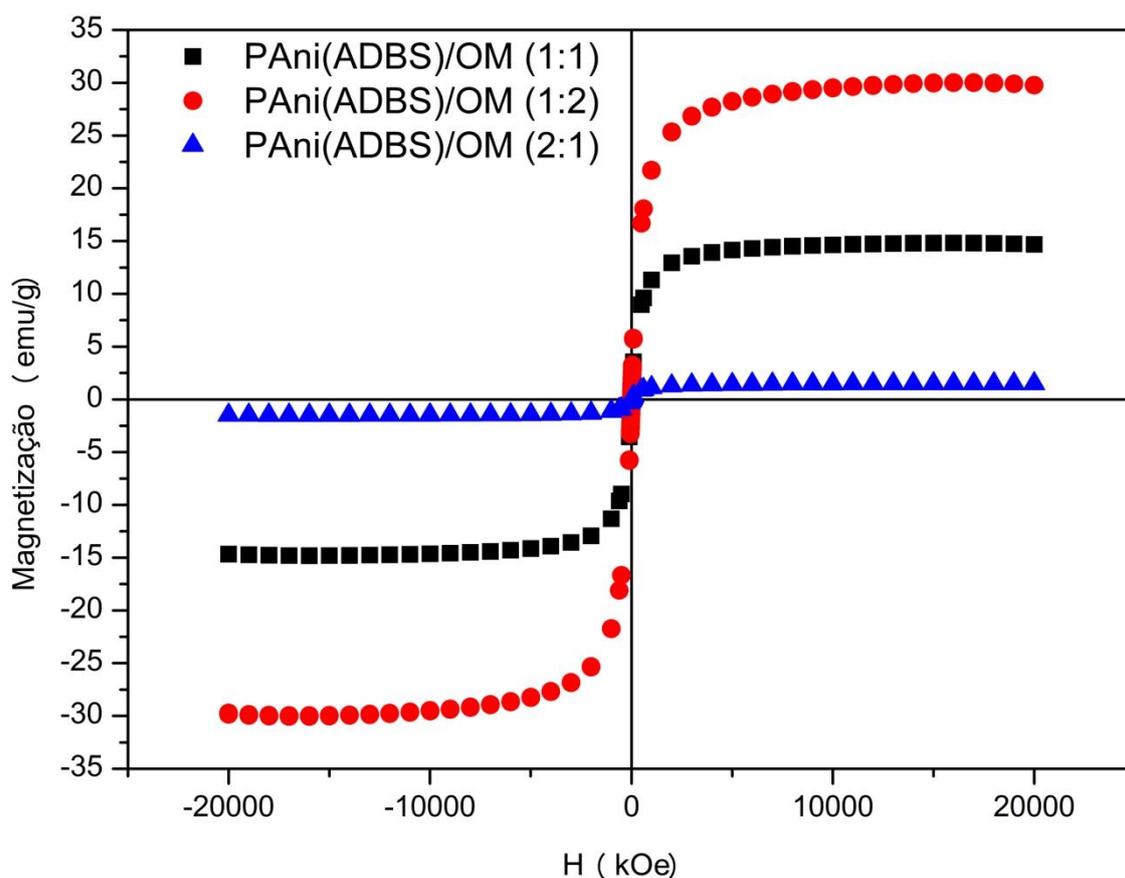


Figura 32. Curvas de saturação magnética das amostras de PAni(ADBS)/OM (1:1, 1:2, 2:1).

5.4.5 Microscopia eletrônica de transmissão

A Figura 33 representa as micrografias obtidas da amostra de PAni(ADBS)/OM (1:1), onde pode-se visualizar o recobrimento das partículas de OM pela PAni(ADBS). Pode-se visualizar também um formato esférico das partículas do OM, que apresentaram um diâmetro de aproximadamente 10 nm, evidenciando a característica nanométrica dessas partículas.

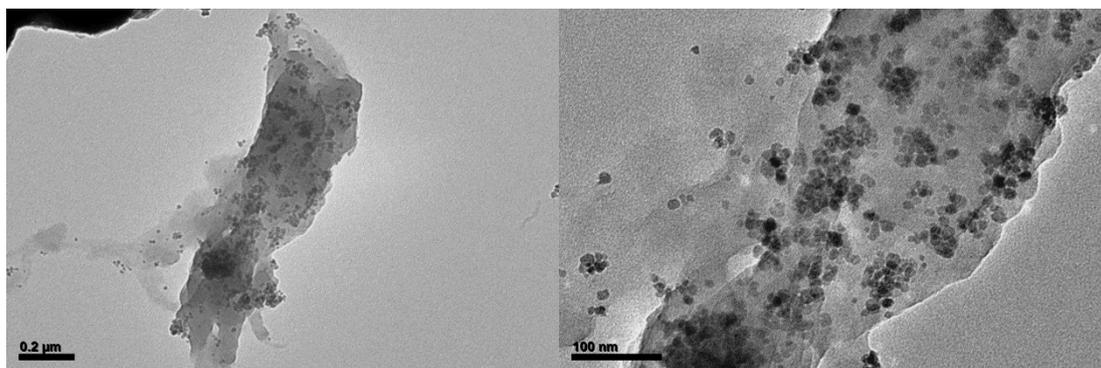


Figura 33. Micrografias da amostra de PAni(ADBS)/OM (1:1).

5.4.6 Medidas de condutividade elétrica

Na Tabela 33, encontram-se os valores de condutividade elétrica para as amostras de PAni(ADBS) e OM, bem como os híbridos formados. A condutividade elétrica da PAni(ADBS) foi na ordem de 10^{-2} Scm^{-1} , enquanto que para o OM foi na ordem de 10^{-5} Scm^{-1} . A partir desses valores, pode-se justificar os dados obtidos para os híbridos destes compostos, que sofreram um decréscimo na capacidade de condução elétrica em relação à PAni(ADBS), porém, um acréscimo em relação ao OM, encontrando-se na ordem de 10^{-3} Scm^{-1} . Ressalta-se também que para estes híbridos, os valores de condutividade elétrica não foram influenciados de forma significativa no intervalo de proporção nominal estudada.

Tabela 33. Valores de condutividade elétrica obtidos para as amostras de PAni(ADBS), OM e híbridos.

Amostra	Proporção	$\sigma / \text{S.cm}^{-1}$
PAni(ADBS)	-	$5,31 \times 10^{-2} \pm 7,17 \times 10^{-3}$
OM	-	$2,46 \times 10^{-5} \pm 1,76 \times 10^{-6}$
PAni(ADBS) : OM	1:1	$1,08 \times 10^{-3} \pm 1,47 \times 10^{-4}$
PAni(ADBS) : OM	2:1	$1,10 \times 10^{-3} \pm 1,40 \times 10^{-4}$
PAni(ADBS) : OM	1:2	$2,08 \times 10^{-3} \pm 8,00 \times 10^{-5}$

5.5. Caracterização dos híbridos de PAni(ADBS)/TiO₂

Os híbridos foram sintetizados por meio da polimerização química da anilina, utilizando-se o ADBS como ácido dopante e o PSA como agente oxidante, estando o TiO₂ em suspensão, obtendo assim amostras em três proporções distintas, 1:1, 2:1 e 1:2 em massa, e foram caracterizados através das técnicas de difração de raio-x, espectroscopia de absorção no infravermelho, microscopia eletrônica de transmissão e condutividade elétrica pelo método de quatro pontas.

5.5.1 Difração de raio-x

Os difratogramas são mostrados na Figura 34, neles pode-se observar que o híbrido sintetizado apresenta picos nas mesmas regiões da PAni(ADBS) e do TiO₂. Os picos mais intensos do TiO₂ estão centrados em $2\theta = 27,5^\circ, 36^\circ, 39^\circ, 41^\circ, 44^\circ, 54^\circ, 56,5^\circ, 63^\circ, 64^\circ, 69^\circ$ e 70° . A PAni(ADBS) apresenta um halo em $2\theta = 20^\circ$ e um pico centrado em $2\theta = 25^\circ$. O híbrido de PAni(ADBS)/TiO₂ (1:1) apresentou picos centrados em $2\theta = 20^\circ, 25^\circ, 27,5^\circ, 36^\circ, 41^\circ, 43^\circ, 44^\circ, 54^\circ, 56,5^\circ, 63^\circ, 64^\circ$ e 69° . Os resultados mostram que o material obtido é constituído das duas fases, PAni(ADBS) e TiO₂, na forma de híbrido.

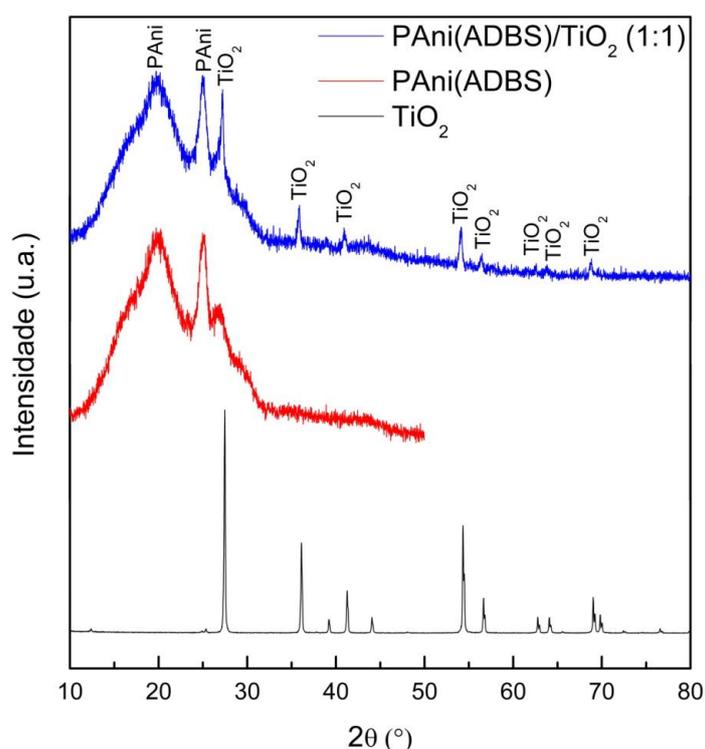


Figura 34. Difratogramas de raio-x das amostras de TiO₂, PAni(ADBS) e PAni(ADBS)/TiO₂.

5.5.2 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

A Figura 35 mostra o espectro de absorção no infravermelho para os híbridos de PANi(ADBS)/TiO₂ nas três proporções definidas no trabalho (1:1, 1:2, 2:1). As bandas largas em 3440, 3445 e 3450 cm⁻¹ e a banda em 3230 cm⁻¹ está relacionada aos estiramentos vibracionais simétricos e assimétricos N-H das aminas. Os picos em 2965, 2970, 2930, 2933, 2850, 2855 e 2858 cm⁻¹ são atribuídos aos estiramentos C-H alifáticos e aromáticos. As bandas em 1128, 1130, 1020, 1010 e 1005 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico do SO₃ e estiramento S-Fenil, evidenciando a dopagem da PANi. As bandas de absorção em 630, 635, 540 e 550 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento do grupamento Ti-O (ARAUJO e PAOLI, 2009; FREITAS, 2000; SU *et al.*,2007). Na Tabela 34 encontram-se detalhadas as bandas de absorção demonstradas nos espectros de infravermelho obtidos para as amostras.

Tabela 34. Bandas de absorção na região do infravermelho dos híbridos de PANi (ADBS)/TiO₂ (1:1, 2:1 e 1:2).

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3440, 3445 e 3450	Estiramento simétrico de N-H e estiramento de O-H
3230	Estiramento assimétrico de N-H
2965, 2970, 2930, 2933, 2850, 2855 e 2858	Estiramento C-H do ADBS
1542 e 1545	Estiramento N=Q=N e C=C do anel quinóide (Q)
1455	Estiramento N-B-N e C=C do anel benzenóide (B)
1314 e 1317	Estiramento C-N (amina aromática)
1257 e 1260	Estiramento C-N ^{o+} (associado à condutividade elétrica)
1128, 1130, 1020, 1010 e 1005	Estiramento simétrico e assimétrico do SO ₃ e estiramento S-Fenil (ADBS)
880 e 785	Deformação C-H fora do plano em anel benzênico <i>p</i> -disubstituído
630, 635, 540 e 550	Estiramento das ligações Ti-O

(ARAUJO e De PAOLI, 2009; FREITAS, 2000; SU *et al.*,2007)

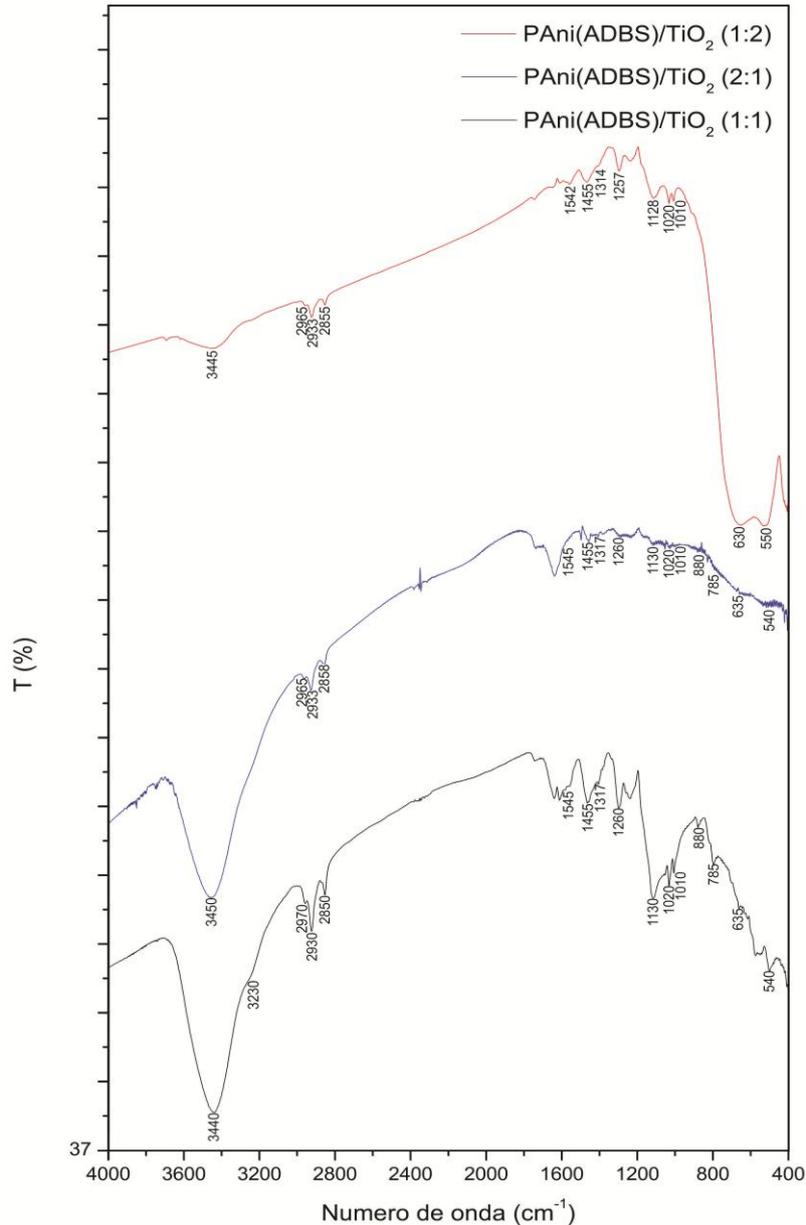


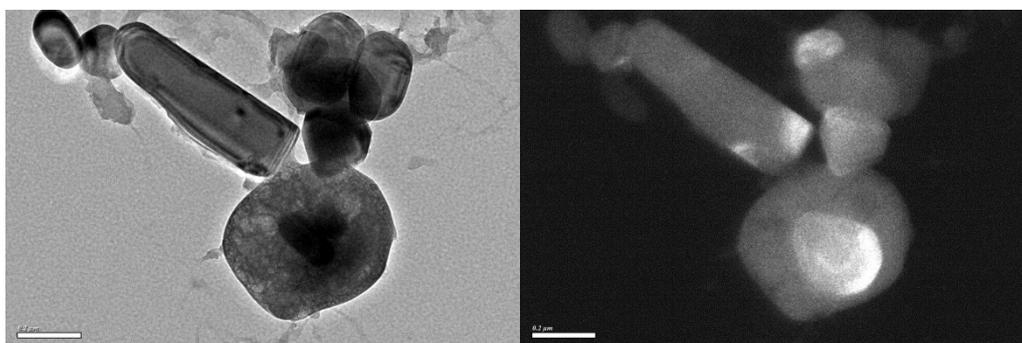
Figura 35. Espectro de infravermelho das amostras dos híbridos de PAni(ADBS)/TiO₂ (1:1, 2:1, 1:2).

Percebe-se que à medida que o teor de PAni(ADBS) diminui, a intensidade das bandas de absorção diminuem tornando mais evidentes as absorções associadas ao TiO₂. Este comportamento indica a presença das duas fases misturadas.

5.5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Figura 36 mostra as micrografias das partículas do híbrido de PAni(ADBS)/TiO₂ (1:1) em (a) campo claro e (b) campo escuro. Percebe-se a presença de partículas de TiO₂ na superfície da PAni(ADBS), bem como

partícula de TiO_2 (região clara da figura (b)) revestida com PANi(ADBS). Nesta imagem a partícula do TiO_2 possui 200 nm de diâmetro, e a mesma partícula revestida com a PANi(ADBS), 600 nm. As imagens mostram a existência de estruturas tipo *core-shell* (casca-carço).



(a)

(b)

Figura 36. Micrografias da amostra de PANi(ADBS)/ TiO_2 (1:1) em campo claro (a) e em campo escuro (b).

5.5.4 Medidas de Condutividade Elétrica

Os valores de condutividade elétrica para a PANi(ADBS), o TiO_2 e seus híbridos, encontram-se na Tabela 35. Os valores obtidos para os compostos de partida, bem como os híbridos formados, encontram-se na faixa da semicondução, com ordens de grandeza variando de 10^{-5} a 10^{-2} Scm^{-1} . A condutividade elétrica dos híbridos apresentam valores intermediários em relação aos dos compostos individuais, na ordem de 10^{-3} a 10^{-2} Scm^{-1} , não sendo evidenciadas alterações significativas de condutividade elétrica em relação à composição, no intervalo estudado. Entretanto, nota-se que a condutividade elétrica dos híbridos são da mesma ordem de grandeza, ou próximo, dos valores obtidos para a PANi(ADBS). Isto sugere que os caminhos de condução elétrica dos híbridos são constituídos essencialmente por partículas de PANi(ADBS) interconectadas. Este comportamento pode ser corroborado pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão que mostram as partículas de TiO_2 revestidas com polianilina (Figura 36).

Tabela 35. Valores de condutividade elétrica obtidos para as amostras de PAni(ADBS), TiO₂ e híbridos.

Amostra	Proporção	$\sigma / \text{S.cm}^{-1}$
PAni(ADBS)	-	$5,31 \times 10^{-2} \pm 7,17 \times 10^{-3}$
TiO ₂	-	$4,30 \times 10^{-5} \pm 3,04 \times 10^{-5}$
PAni(ADBS) : TiO ₂	1:1	$1,72 \times 10^{-3} \pm 5,18 \times 10^{-4}$
PAni(ADBS) : TiO ₂	2:1	$1,72 \times 10^{-2} \pm 1,91 \times 10^{-3}$
PAni(ADBS) : TiO ₂	1:2	$1,41 \times 10^{-2} \pm 3,62 \times 10^{-3}$

5.6. Caracterização dos híbridos de PAni(ADBS)/OM/TiO₂

Os híbridos foram obtidos por meio da polimerização química da anilina, utilizando-se o ADBS como ácido dopante e o PSA como agente oxidante, estando o OM e o TiO₂ em suspensão. As amostras foram obtidas em três proporções distintas, 1:1:1, 2:1:1 e 1:1:2 em massa, e caracterizadas através das técnicas de difração de raio-x, espectroscopia de absorção no infravermelho, espectroscopia Mössbauer, microscopia eletrônica de transmissão e medidas de condutividade elétrica pelo método de quatro pontas.

5.6.1 Difração de raio-x

Os difratogramas são mostrados na Figura 37, pode-se observar que o híbrido obtido apresenta picos nas mesmas posições dos compostos de partida. Os picos mais intensos do TiO₂ estão centrados em $2\theta = 27,5^\circ, 36^\circ, 39^\circ, 41^\circ, 44^\circ, 54^\circ, 56,5^\circ, 63^\circ, 64^\circ, 69^\circ$ e 70° . Os picos mais intensos do OM estão centrados em $2\theta = 30^\circ, 35,5^\circ, 43,5^\circ, 53,5^\circ, 57,5^\circ$ e 63° . A PAni(ADBS) apresenta um halo em $2\theta = 20^\circ$ e um pico centrado em $2\theta = 25^\circ$. O híbrido PAni/OM/TiO₂ (1:1:1) apresentou picos centrados em $2\theta = 20^\circ, 25^\circ, 27,5^\circ, 30^\circ, 35^\circ, 36^\circ, 39^\circ, 41^\circ, 43^\circ, 44^\circ, 53,5^\circ, 54^\circ, 56,5^\circ, 57,5^\circ, 63^\circ, 64^\circ, 69^\circ$ e 70° . Os picos obtidos no híbrido demonstram que há a presença dos três compostos iniciais.

Complementando a análise de difração de raio-x, realizou-se a espectroscopia Mössbauer para a identificação das fases dos óxidos de ferro presentes na amostras.

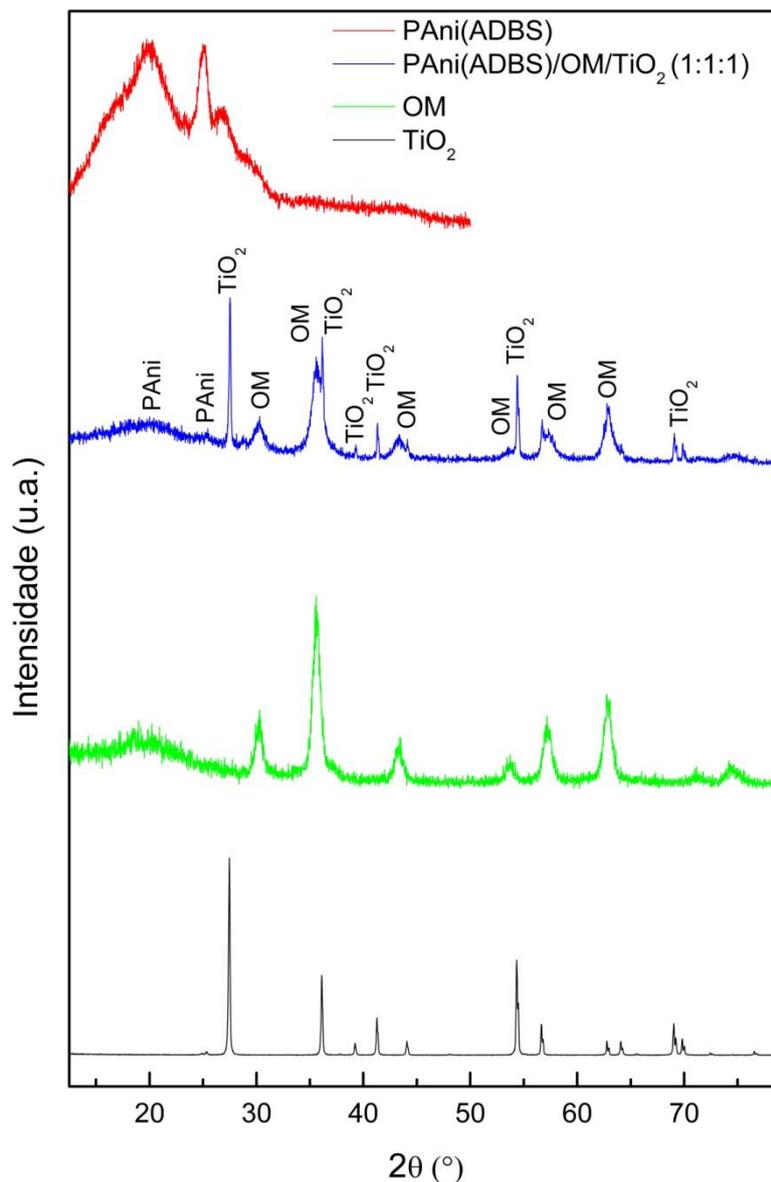


Figura 37. Difratogramas de raio-x das amostras de PANi(ADBS), PANi(ADBS)/OM/TiO₂ (1:1:1), OM e TiO₂.

5.6.2 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

A Figura 38 representa os espectros vibracionais de absorção no infravermelho das amostras de PANi(ADBS)/OM/TiO₂ nas proporções definidas no trabalho, 1:1:1, 2:1:1 e 1:1:2 em massa. As bandas largas em 3430, 3432 e 3433 cm⁻¹ estão relacionadas ao estiramento vibracional N-H das aminas e OH de água. Os picos em 2958, 2925, 2844 e 2847 cm⁻¹ são atribuídos aos estiramentos C-H alifáticos e aromáticos. As bandas em 1110, 1115, 1019, 1020, 1005 e 1000 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico do SO₃ e estiramento S-Fenil, evidenciando a dopagem da PANi. As bandas de

absorção em 630, 632, 524, 526, 530, 421 e 420 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento do grupamento Fe-O, onde o metal ocupa sítios tetraédricos e octaédricos e às ligações O-Ti-O do TiO_2 (SU *et al.*, 2007). Na tabela 36 encontram-se detalhadas as bandas de absorção demonstradas no espectro da figura 38.

Tabela 36. Bandas de absorção na região do infravermelho dos híbridos de PANi (ADBS)/OM/ TiO_2 (1:1:1, 2:1:1 e 1:1:2).

Comprimento de onda (cm^{-1})	Atribuições
3430, 3432 e 3433	Estiramento simétrico N-H e estiramento de O-H
2958, 2925, 2844 e 2847	Estiramento C-H do ADBS
1542, 1543 e 1545	Estiramento N=Q=N e C=C do anel quinóide (Q)
1455 e 1460	Estiramento N-B-N e C=C do anel benzenóide (B)
1300 e 1303	Estiramento C-N (amina aromática)
1228 e 1230	Estiramento C-N ^{o+} (associado à condutividade elétrica)
1110, 1115, 1019, 1020, 1005 e 1000	Estiramento simétrico e assimétrico do SO_3 e estiramento S-Fenil (ADBS)
865, 870, 775, 780 e 785	Deformação C-H fora do plano em anel benzênico <i>p</i> -disubstituído
630, 632, 524, 526, 530, 421 e 420	Estiramento de Fe-O em sítios tetraédricos e octaédricos e estiramento das ligações Ti-O

(MAITY e AGRAWAL, 2007; ARAUJO e De PAOLI, 2009; FREITAS, 2000; SU *et al.*, 2007)

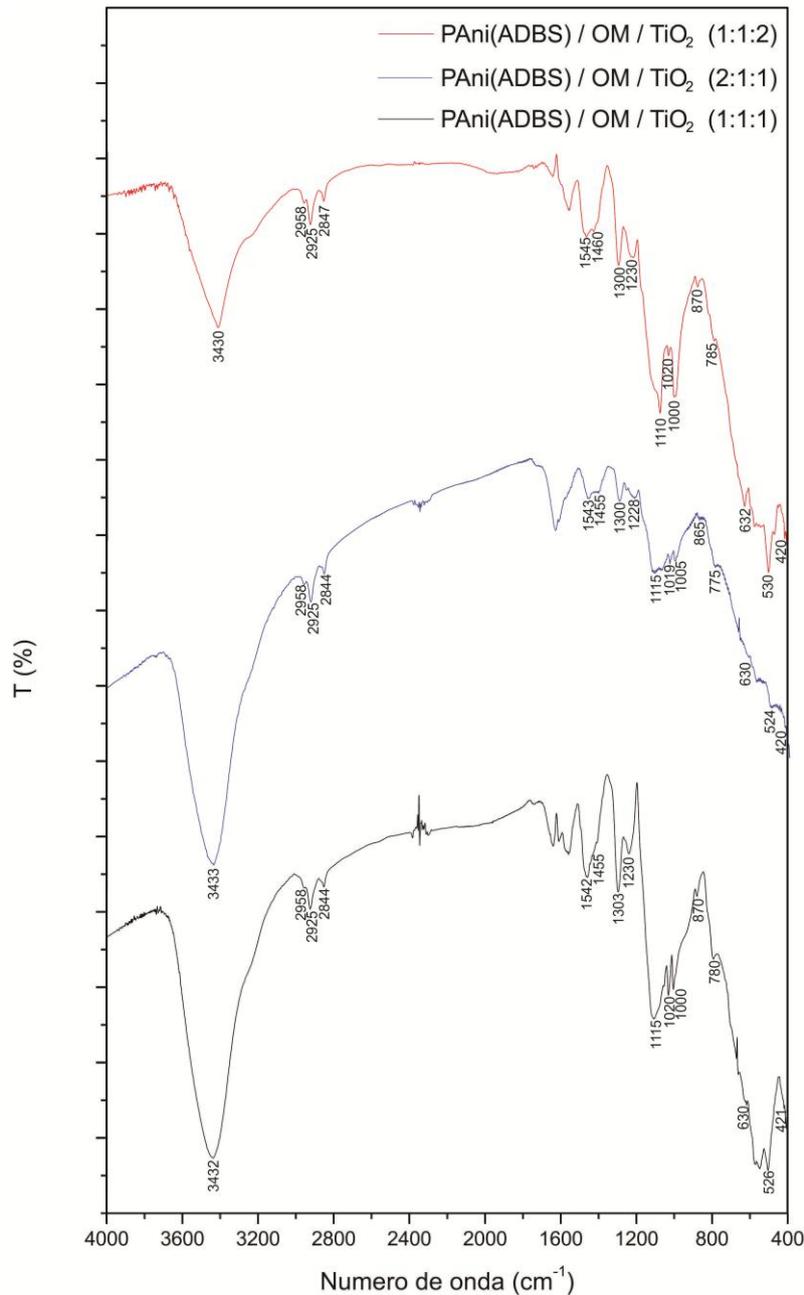


Figura 38. Espectro de infravermelho das amostras dos híbridos de PANi(ADBS)/OM/ TiO_2 (1:1:1, 2:1:1, 1:1:2).

5.6.3 Espectroscopia Mössbauer

Nas Figuras 39 a 44, são mostrados os espectros Mössbauer para os híbridos de PANi(ADBS)/OM/ TiO_2 nas três proporções definidas no trabalho (1:1:1, 2:1:1, 1:1:2). Realizaram-se as medidas à temperatura ambiente (300K) e à temperatura de nitrogênio líquido (77K), e os espectros obtidos foram ajustados através do programa *Mosswinn*.

Os valores hiperfinos de deslocamento isométrico (DI), deslocamento quadrupolar (DQ) e campo magnético hiperfino (B_{hf}), obtidos pelos ajustes

matemáticos do programa *Mosswinn*, foram comparados com os dados fornecidos na literatura *Mössbauer Mineral Handbook* e dispostos nas Tabelas 37 a 45 (STEVENS *et al.*, 2002).

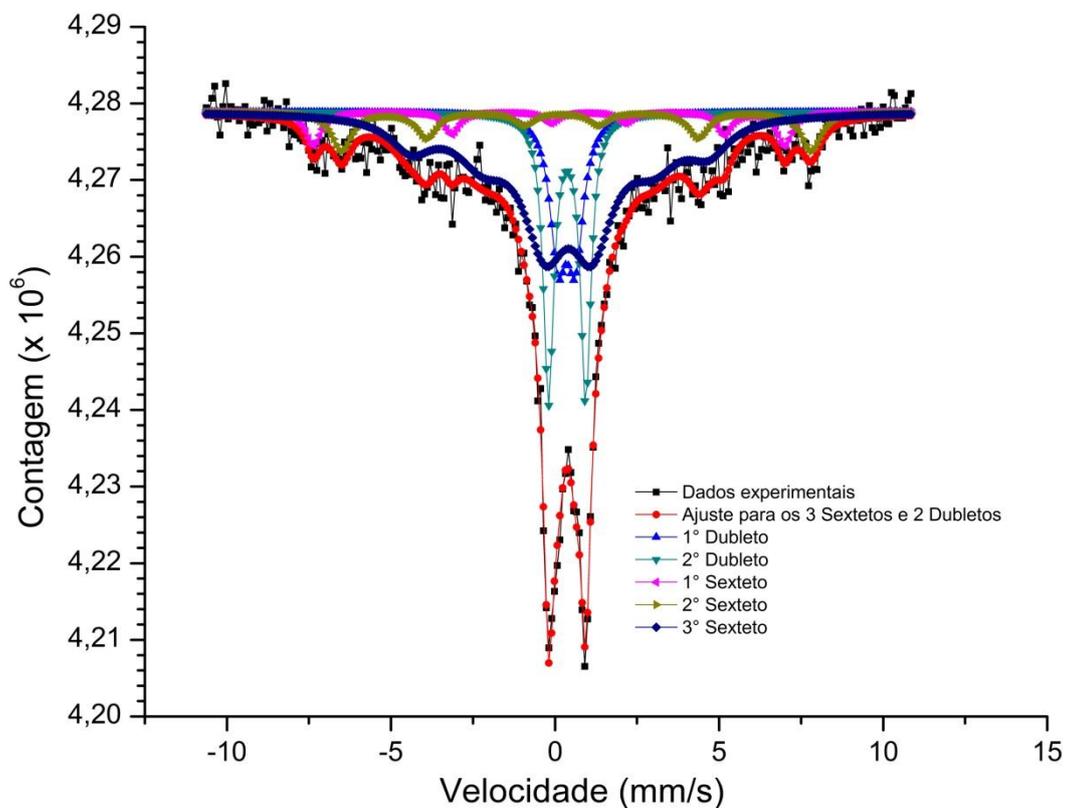


Figura 39. Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO₂ (1:1:1).

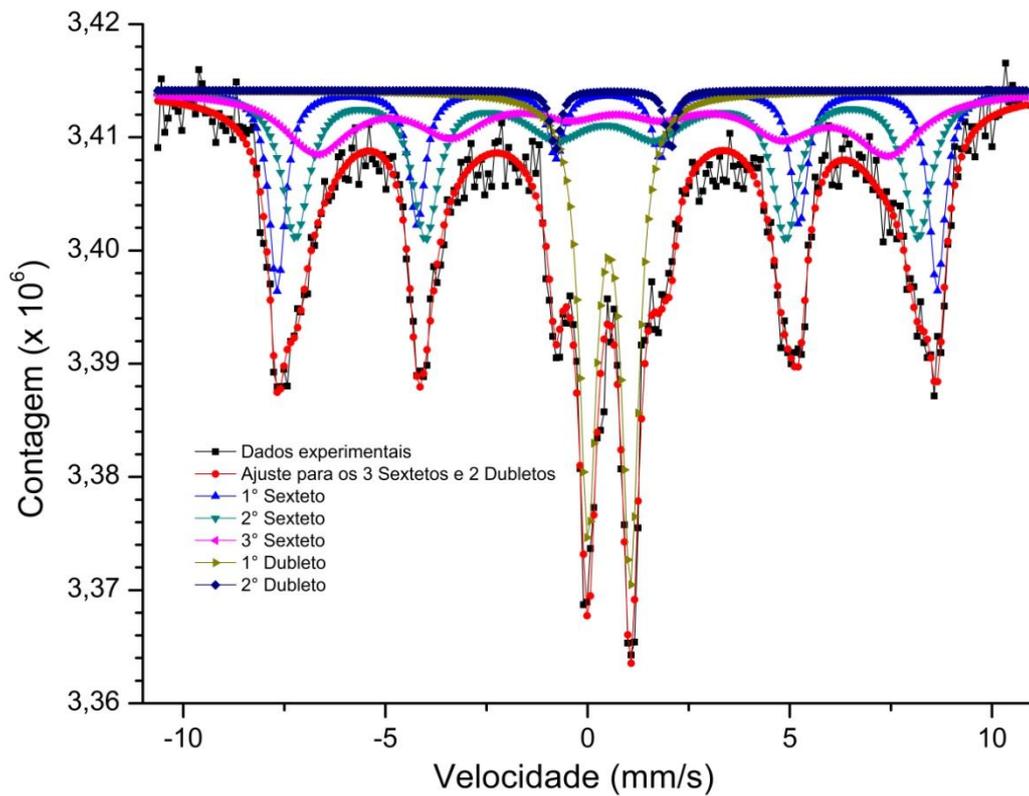


Figura 40. Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido da amostra de PANi(ADBS)/OM/TiO₂ (1:1:1).

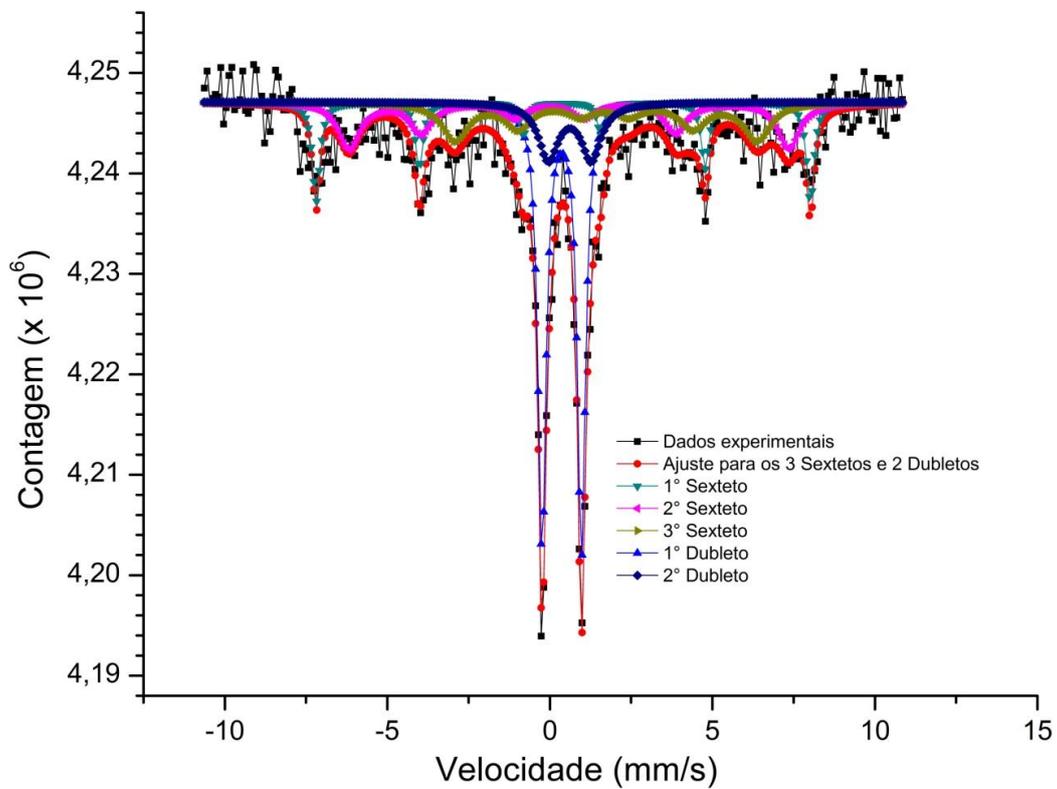


Figura 41. Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da amostra de PANi(ADBS)/OM/TiO₂ (2:1:1).

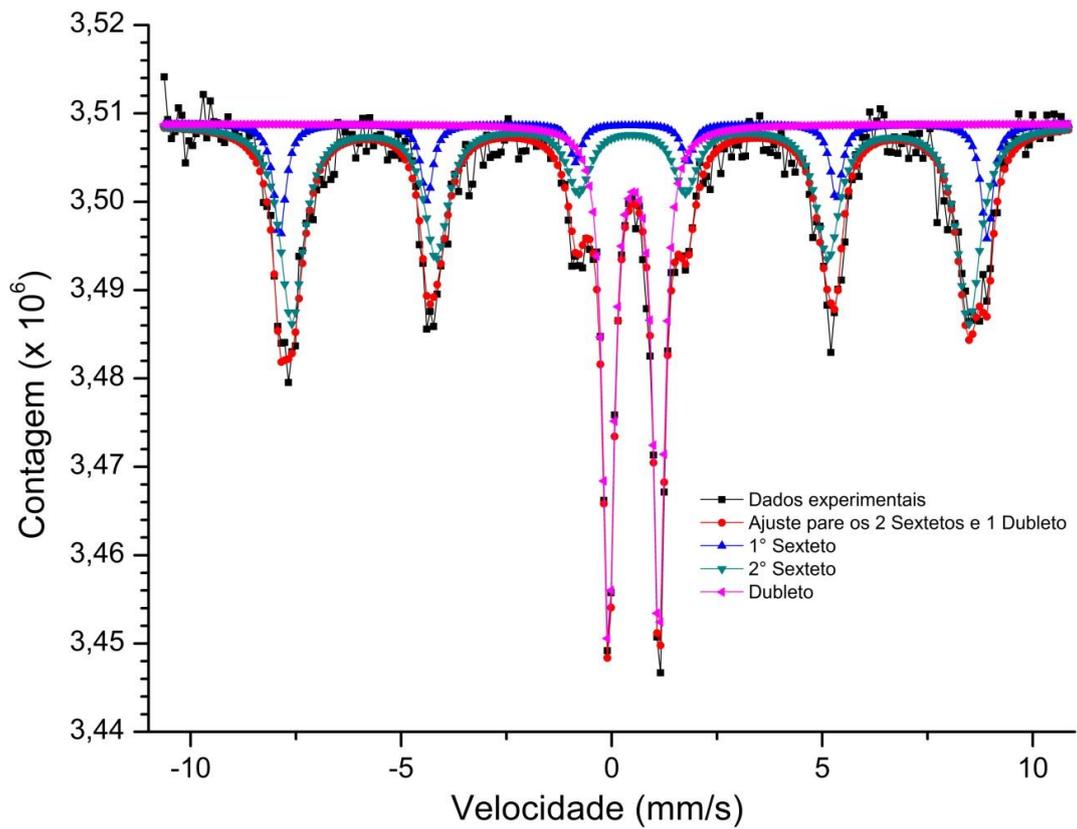


Figura 42. Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido da amostra de PANi(ADBS)/OM/TiO₂ (2:1:1).

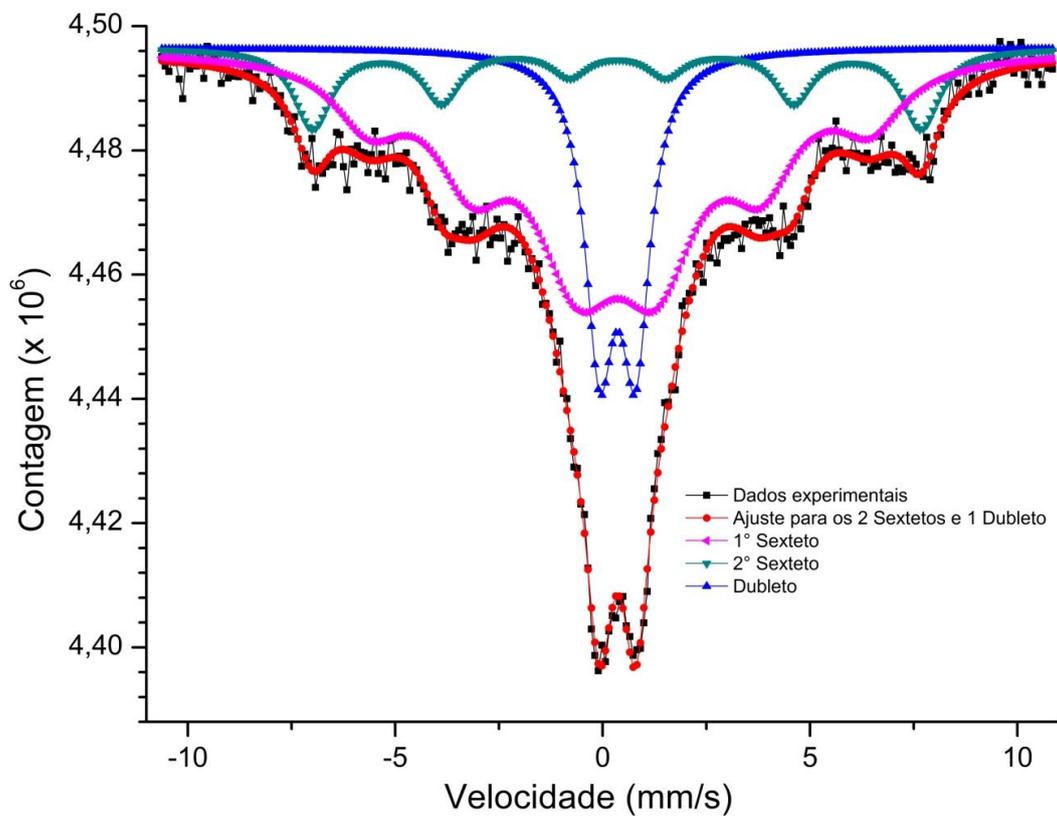


Figura 43. Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da amostra de PANi(ADBS)/OM/TiO₂ (1:1:2).

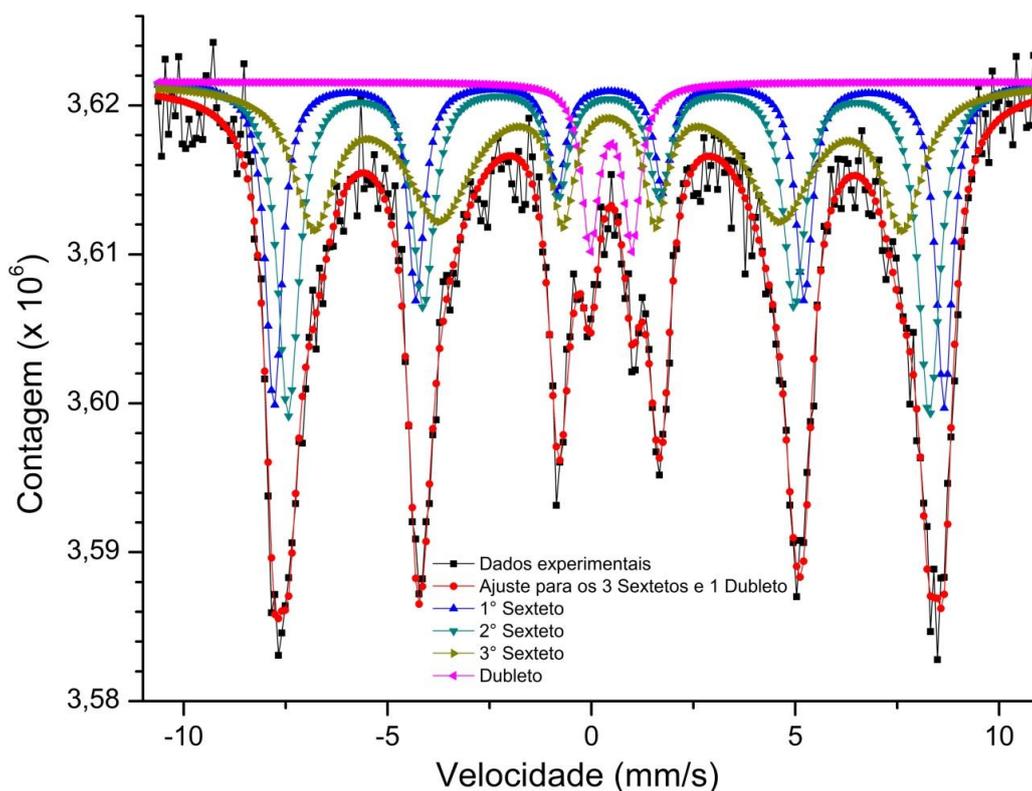


Figura 44. Espectro Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido da amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO₂(1:1:2).

Tabela 37. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO₂(1:1:1).

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (Koe)	Área relativa (%)	Mineral
Dubleto 1	0,36	0,52	-	13,7	Goetita
Dubleto 2	0,37	1,13	-	18,8	Magnetita
Sexteto 1	0,41	-1,19	446	6,4	Magnetita
Sexteto 2	0,44	0,42	445	9,9	Magnetita
Sexteto 3	0,28	-0,52	281	51,3	Maguemita

Tabela 38. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO₂(1:1:1).

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (Koe)	Área relativa (%)	Mineral
Dubleto 1	0,53	1,05	-	23,1	Hematita
Dubleto 2	0,63	2,85	-	1,8	Goetita
Sexteto 1	0,50	-0,02	507	19,8	Maguemita
Sexteto 2	0,46	0,06	479	31,2	Maguemita
Sexteto 3	0,52	-0,32	439	24,1	Goetita

Tabela 39. Dados citados na literatura para espectros Mössbauer às temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido, para comparação com a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO₂ (1:1:1).

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (KOe)	Mineral	Referência
Dubleto 1 ^a	0,37 ± 0,05	0,54 ± 0,05	-	Goetita	WEAVER et al., 1967
Dubleto 2 ^a	0,3659 ± 0,040	0,6012 ± 0,0523	-	Magnetita	PEEV, 1995
Sexteto 1 ^a	0,3 ± 0,1	0,1 ± 0,1	444 ± 4	Magnetita	MELCHIOR et al., 1982
Sexteto 2 ^a	0,3 ± 0,1	0,1 ± 0,1	444 ± 4	Magnetita	MELCHIOR et al., 1982
Sexteto 3 ^a	0,30 ± 0,05	0,00 ± 0,05	274 ± 5	Maguemita	de BAKKER et al., 1990
Dubleto 1 ^b	0,49 ± 0,10	0,51 ± 0,03	-	Hematita	GREAVES e JONES, 1978
Dubleto 2 ^b	0,64 ± 0,02	0,55 ± 0,02	-	Goetita	RACLAVISK Y et al., 1975
Sexteto 1 ^b	0,50 ± 0,05	-0,04 ±	520 ± 10	Maguemita	SPRENKEL-SEGEL, 1970
Sexteto 2 ^b	0,44 ± 0,05	0,01 ± 0,05	479 ± 5	Maguemita	de BAKKER et al., 1990
Sexteto 3 ^b	0,48 ± 0,05	-0,12 ± 0,05	440 ± 7	Goetita	GOODMAN e LEWIS, 1981

^a(Temperatura ambiente). ^b(Temperatura de nitrogênio líquido).

Tabela 40. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO₂ (2:1:1).

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (KOe)	Área relativa (%)	Mineral
Sexteto 1	0,27	0,64	420	19,8	Magnetita
Sexteto 2	1,73	0,01	289	19,4	Goetita
Sexteto 3	0,40	0,03	472	14,8	Magnetita
Dubleto 1	0,37	1,21	-	35,2	Magnetita
Dubleto 2	0,62	1,32	-	10,8	Magnetita

Tabela 41. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO₂ (2:1:1).

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (KOe)	Área relativa (%)	Mineral
Sexteto 1	0,49	0,04	522	15,2	Hematita
Sexteto 2	0,46	-0,04	500	52,5	Maguemita
Dubleto 1	0,52	1,20	-	32,3	Hematita

Tabela 42. Dados citados na literatura para espectros Mössbauer às temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido, para comparação com a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO₂ (2:1:1).

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (KOe)	Mineral	Referência
Sexteto 1 ^a	0,53 ± 0,15	0,0 ± 0,2	450 ± 40	Magnetita	HERZENBERG e TOMS, 1966
Sexteto 2 ^a	0,48 ± 0,08	0,52 ± 0,08	297 ± 10	Goetita	EISSA et al., 1974
Sexteto 3 ^a	0,54 ± 0,05	0,00 ± 0,05	471,3 ± 0,5	Magnetita	DANIELS et al., 1985
Dubleto 1 ^a	0,3659 ± 0,040	0,6012 ± 0,0523	-	Magnetita	PEEV, 1995
Dubleto 2 ^a	0,540 ± 0,039	0	-	Magnetita	PEEV, 1995
Sexteto 1 ^b	0,50 ± 0,05	-	520 ± 5	Hematita	AHMED et al., 1991
Sexteto 2 ^b	0,41 ± 0,05	-	500 ± 5	Maguemita	FURET et al., 1990
Dubleto 1 ^b	0,49 ± 0,10	0,51 ± 0,03	-	Hematita	GREAVES e JONES, 1978

^a(Temperatura ambiente). ^b(Temperatura de nitrogênio líquido).

Tabela 43. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente para a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO₂ (1:1:2).

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (KOe)	Área relativa (%)	Mineral
Sexteto 1	0,37	0,14	375	65,1	Goetita
Sexteto 2	0,35	-0,02	456	14,4	Magnetita
Dubleto 1	0,36	0,87	-	20,4	Magnetita

Tabela 44. Dados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO₂ (1:1:2).

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (KOe)	Área relativa (%)	Mineral
Sexteto 1	0,42	-0,06	449	38,1	Maguemita
Sexteto 2	0,43	0,00	489	31,7	Goetita
Sexteto 3	0,47	-0,02	511	24,2	Magnetita
Dubleto 1	0,48	1,02	-	6,0	Hematita

Tabela 45. Dados citados na literatura para espectros Mössbauer às temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido, para comparação com a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO₂ (1:1:2).

Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Bhf (KOe)	Mineral	Referência
Sexteto 1 ^a	0,37 ± 0,05	0,14 ± 0,02	377 ± 5	Goetita	KHRISTOFOROV et al., 1973
Sexteto 2 ^a	0,53 ± 0,15	0,0 ± 0,2	450 ± 40	Magnetita	HERZENBERG e TOMS, 1966
Dubleto 1 ^a	0,3659 ± 0,004	0,6012 ± 0,0523	-	Magnetita	PEEV, 1995
Sexteto 1 ^b	0,44 ± 0,05	-0,01 ± 0,05	465 ± 5	Maguemita	de BAKKER et al., 1990
Sexteto 2 ^b	0,42 ± 0,05	-0,01 ± 0,05	489 ± 5	Goetita	FONTES et al., 1991
Sexteto 3 ^b	0,47 ± 0,02	0,43 ± 0,02	514 ± 2	Magnetita	RODRIGUES et al., 1987
Dubleto 1 ^b	0,49 ± 0,10	0,51 ± 0,03	-	Hematita	GREAVES e JONES, 1978

^a(Temperatura ambiente). ^b(Temperatura de nitrogênio líquido).

Em todas as amostras foi possível a identificação de várias fases de óxidos de ferro, ocorrendo uma predominância das fases magnéticas maguemita e magnetita. Essas informações corroboram com a análise de difração de raio-x, onde o espectro apresentava picos condizentes com a fase magnetita.

5.6.4 Medidas de magnetização

Realizaram-se as medidas de magnetização para verificar o comportamento magnético dos híbridos de PAni(ADBS)/OM/TiO₂ à temperatura ambiente, onde a Figura 45 representa as curvas de saturação magnética das misturas.

As amostras de PAni(ADBS)/OM/TiO₂ apresentaram valores de magnetização de saturação (Ms) de 8,4, 5,3 e 19,8 emu/g, para as proporções de 1:1:1, 2:1:1 e 1:1:2 respectivamente. O campo magnético das amostras sofre influência grande devido à presença da PAni(ADBS) recobrindo o OM, nota-se também que o TiO₂ parece exercer certa influência na intensidade do campo magnético, gerando um decréscimo no valor do mesmo, esse fato foi observado também nas amostras dos híbridos de PAni(ADBS)/OM, bem como nas misturas de OM/TiO₂.

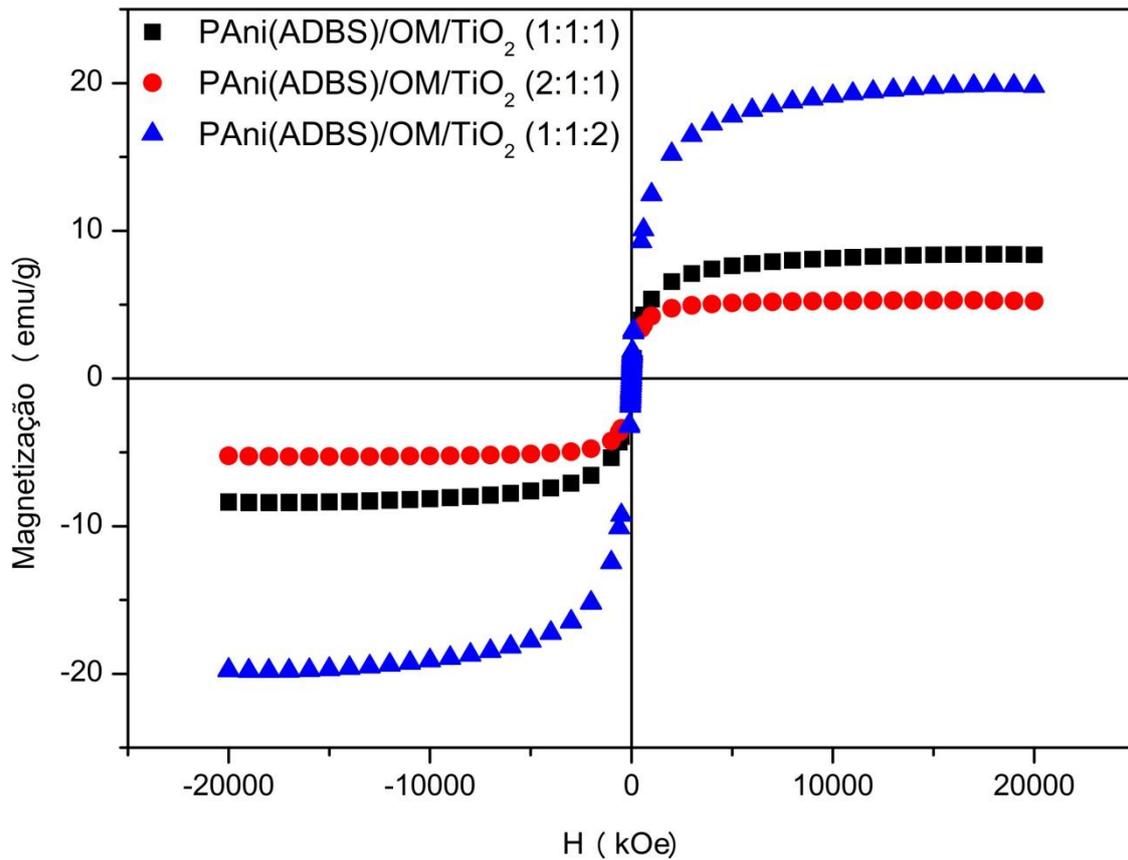


Figura 45. Curvas de saturação magnética das amostras de PAAni(ADBS)/OM/TiO₂ (1:1:1, 2:1:1, 1:1:2).

5.6.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Figura 46 representa as microscopias para a amostra do híbrido de PAAni(ADBS)/OM/TiO₂ (1:1:1). Visualiza-se partículas do OM e TiO₂ na superfície da PAAni(ADBS), bem como recobertas pela PAAni(ADBS), caracterizando a estrutura como *core-shell*.

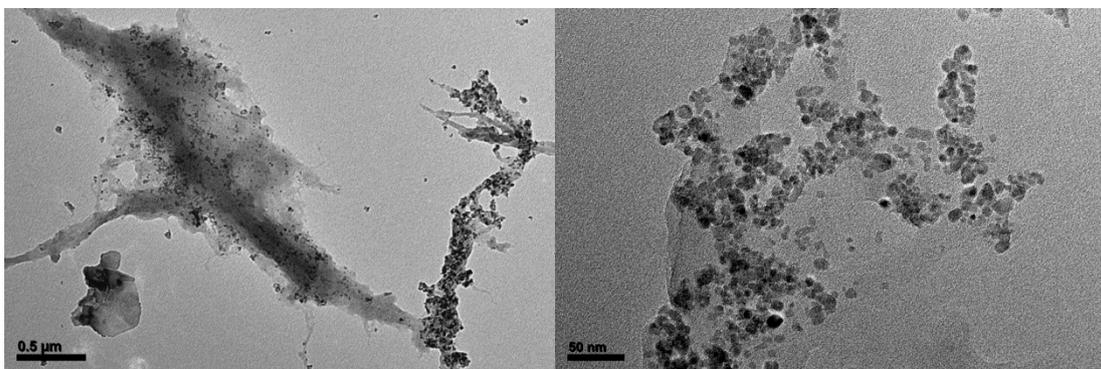


Figura 46. Micrografias da amostra de PAAni(ADBS)/OM/TiO₂ (1:1:1).

5.6.6 Medidas de Condutividade Elétrica

A Tabela 46 mostra os valores das medidas de condutividade elétrica da PAni(ADBS), OM, TiO₂ e os híbridos formados. Os dados obtidos para os híbridos variam na ordem de 10⁻³ a 10⁻² S cm⁻¹, esses valores encontram-se na faixa de semicondução, já observado nas amostras dos híbridos intermediários. As proporções utilizadas não acarretaram em alterações significativas de condutividade elétrica. Entretanto, os valores de condutividade elétrica dos híbridos se aproximam daqueles observados para a polianilina, indicando que os caminhos de condução elétrica são constituídos essencialmente por esta fase, como já mencionado.

Tabela 46. Valores de condutividade elétrica obtidos para as amostras de PAni(ADBS), OM, TiO₂ e híbridos.

Amostra	Proporção	$\sigma / \text{S.cm}^{-1}$
PAni(ADBS)	-	$5,31 \times 10^{-2} \pm 7,17 \times 10^{-3}$
OM	-	$2,46 \times 10^{-5} \pm 1,76 \times 10^{-6}$
TiO ₂	-	$4,3 \times 10^{-5} \pm 3,04 \times 10^{-5}$
PAni(ADBS) : OM : TiO ₂	1:1:1	$2,49 \times 10^{-3} \pm 6,85 \times 10^{-4}$
PAni(ADBS) : OM : TiO ₂	2:1:1	$1,73 \times 10^{-3} \pm 3,80 \times 10^{-4}$
PAni(ADBS) : OM : TiO ₂	1:1:2	$1,32 \times 10^{-2} \pm 1,45 \times 10^{-3}$

5.7. Estudo de fotodegradação do corante azul de metileno em presença dos híbridos de PAni(ADBS)/OM/TiO₂, PAni(ADBS)/OM e PAni(ADBS)/TiO₂, das misturas de OM/TiO₂ e dos compostos de partida PAni(ADBS), OM e TiO₂.

Realizaram-se testes de fotodegradação, onde uma quantidade de 20 mg de cada uma das amostras sintetizadas foram adicionadas a tubos de ensaio contendo 10 mL de uma solução estoque de azul de metileno (C = 10 mg/L). Colocaram-se os tubos de ensaio em uma câmara escura, onde foram expostos, em repouso, à radiação através de uma lâmpada de ultravioleta TUV 15 W Philips. Fixou-se o tempo de exposição dos tubos de ensaio à radiação em 24, 48, 72, 96 e 120 h. Após o período de exposição pré-determinado,

centrifugou-se os tubos de ensaio e analisou-se o sobrenadante no espectrofotômetro de UV/Visível.

Realizou-se também um ensaio com o híbrido de PAni(ADBS)/OM/TiO₂ (1:1:1), expondo-o à radiação ultravioleta sob agitação durante 120h e também um ensaio, sem exposição à radiação em repouso por 120h, para que se pudesse visualizar o grau de adsorção do corante na superfície do material.

5.7.1 Espectrofotometria de absorção no UV-Visível

Realizou-se diluições da solução estoque de azul de metileno, de modo a obter-se concentrações de 10, 8, 6, 4 e 2 mg/L, a fim de se construir uma curva de calibração. A partir dessa curva pôde-se estimar a porcentagem de fotodegradação de acordo com a variação do tempo de exposição à radiação ultravioleta, analisando o máximo de absorção do azul de metileno. Os espectros de absorção para os híbridos, misturas, compostos de partida e para o branco da solução estoque irradiada, apresentaram máximos de absorbância em 664 nm e 612 nm, semelhantes aos dados obtidos por Zhang, 2003.

Nas Figuras 47 a 63, são representados os gráficos de absorção obtidos através das leituras realizadas no espectrofotômetro UV-Visível, para cada uma das amostras obtidas no trabalho e também para o branco da solução estoque irradiado.

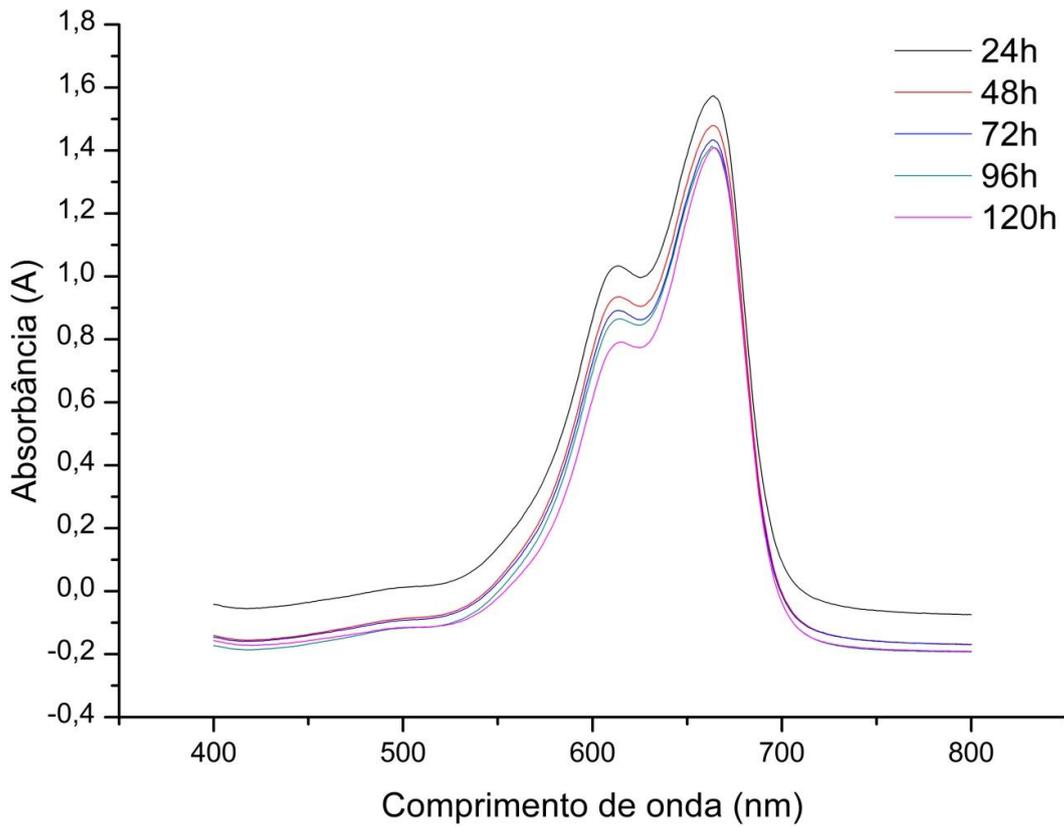


Figura 47. Espectro de absorção em função do tempo da solução de AM contendo a amostra de OM.

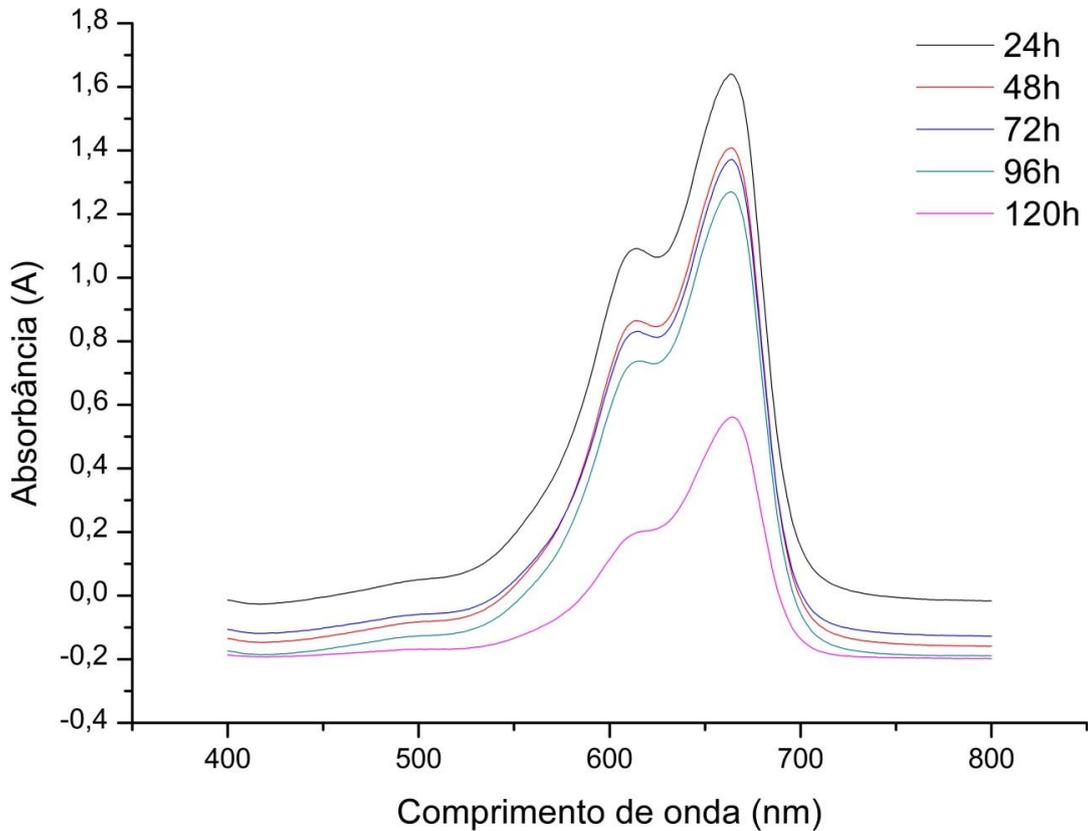


Figura 48. Espectro de absorção em função do tempo da solução de AM contendo a amostra de TiO₂.

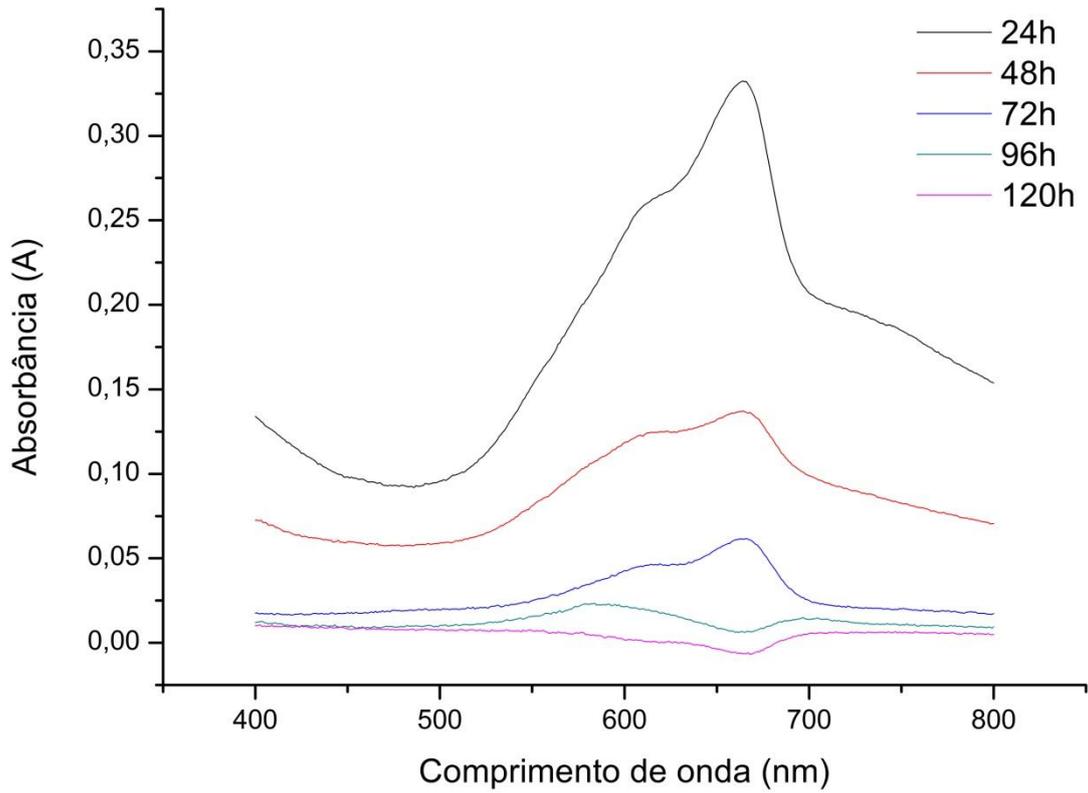


Figura 49. Espectro de absorção em função do tempo da solução de AM contendo a amostra de PAni(ADBS).

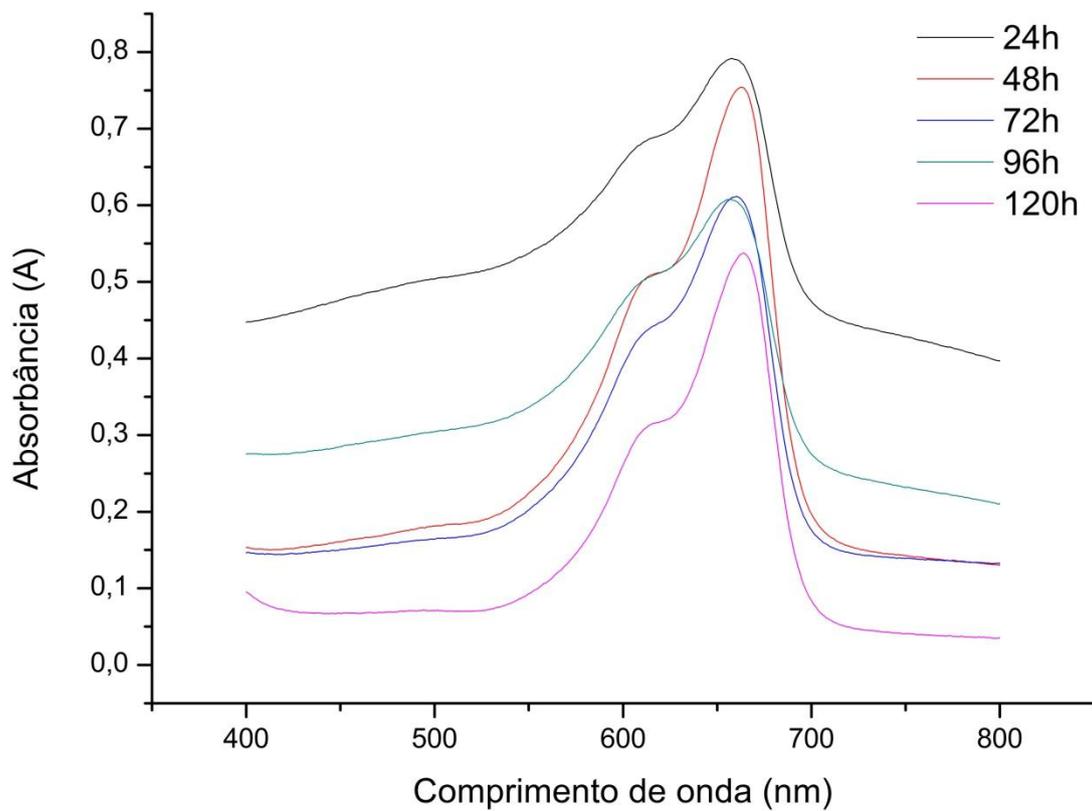


Figura 50. Espectro de absorção em função do tempo da solução de AM contendo a amostra de OM/ TiO₂ (1:1).

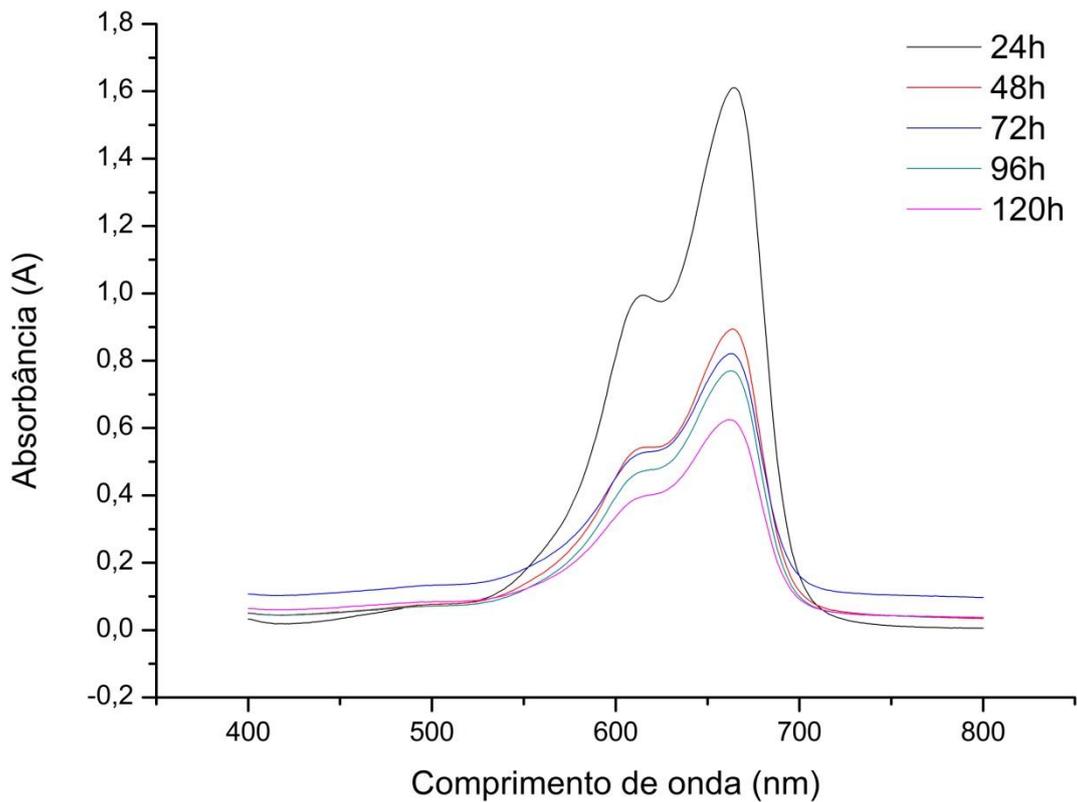


Figura 51. Espectro de absorção em função do tempo da solução de AM contendo a amostra de OM/ TiO₂ (2:1).

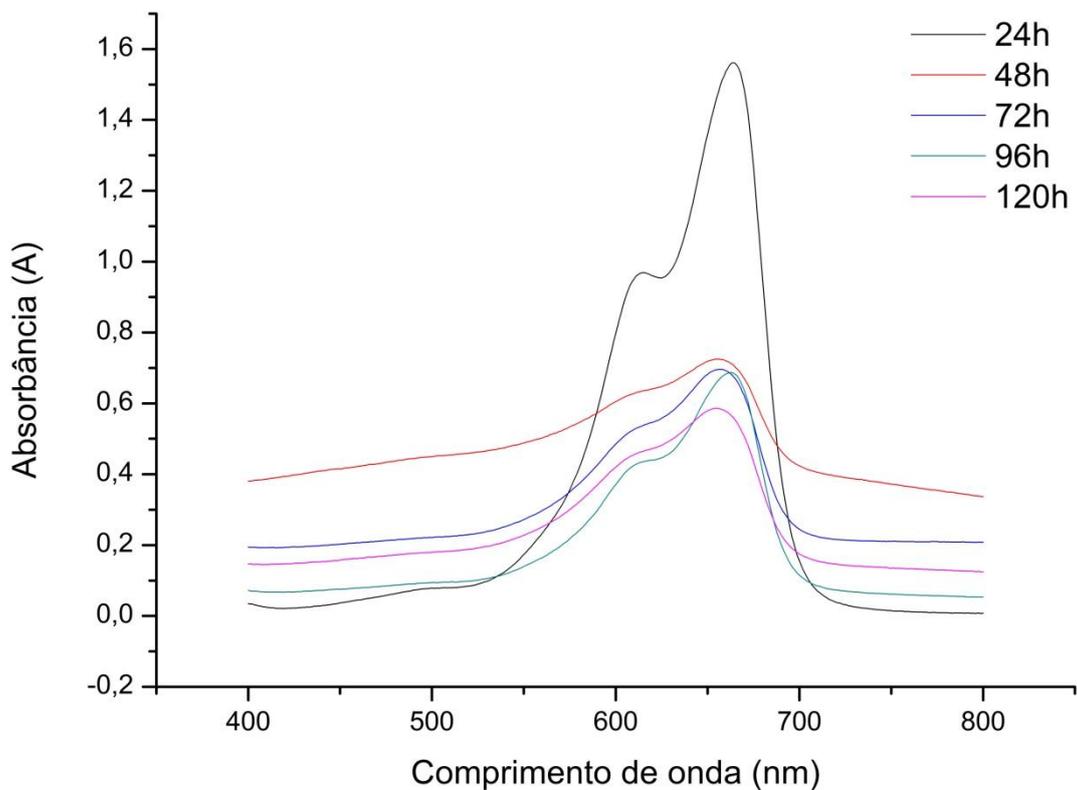


Figura 52. Espectro de absorção em função do tempo da solução de AM contendo a amostra de OM/ TiO₂ (1:2).

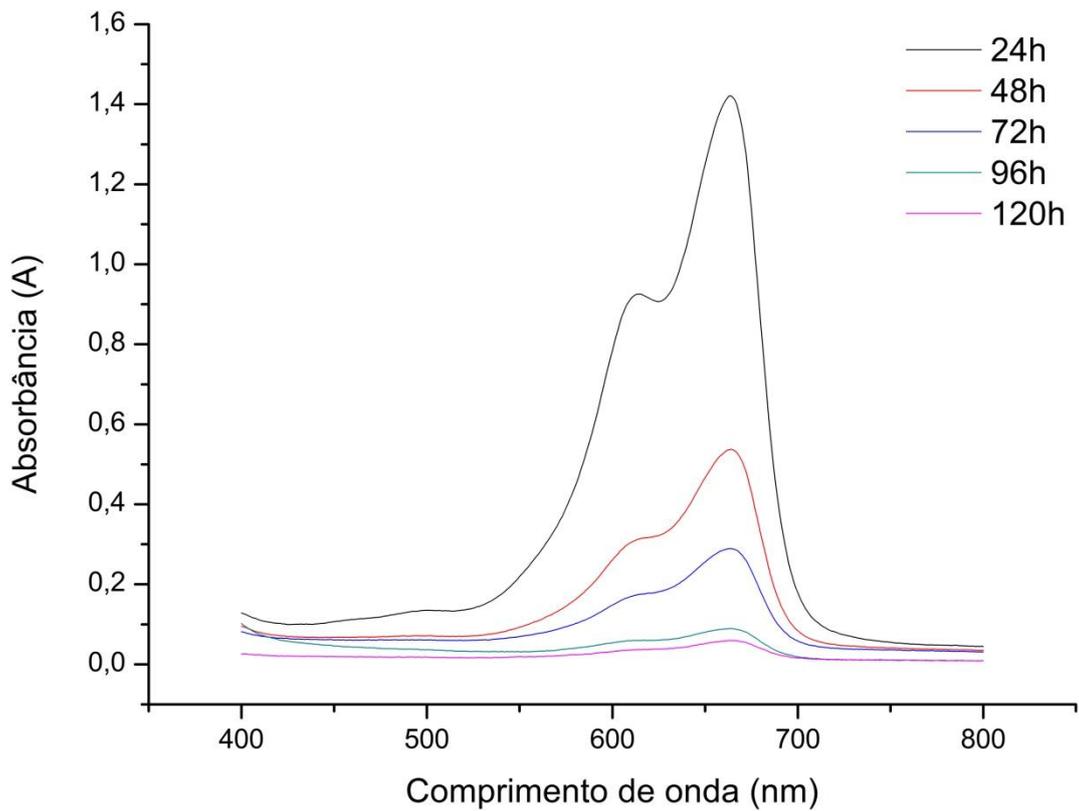


Figura 53. Espectro de absorção em função do tempo da solução de AM contendo a amostra de PAni(ADBS)/OM (1:1).

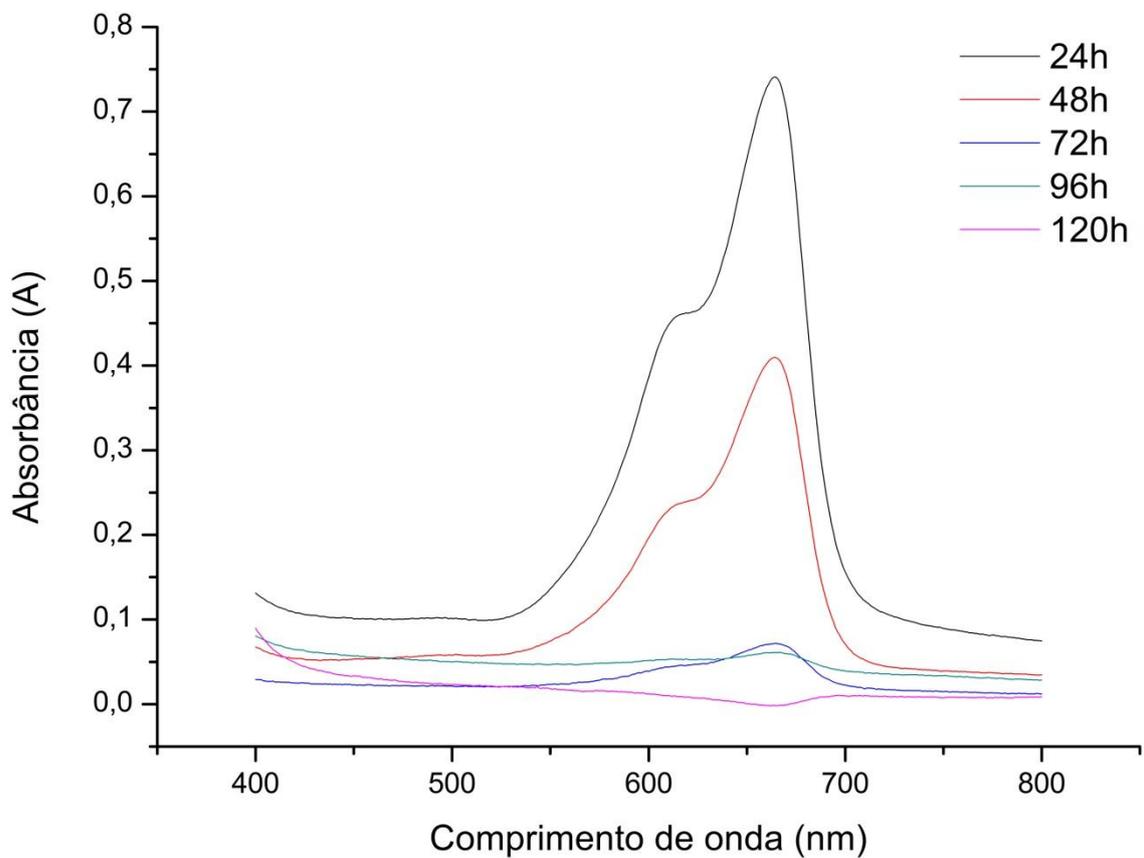


Figura 54. Espectro de absorção em função do tempo da solução de AM contendo a amostra de PAni(ADBS)/OM (2:1).

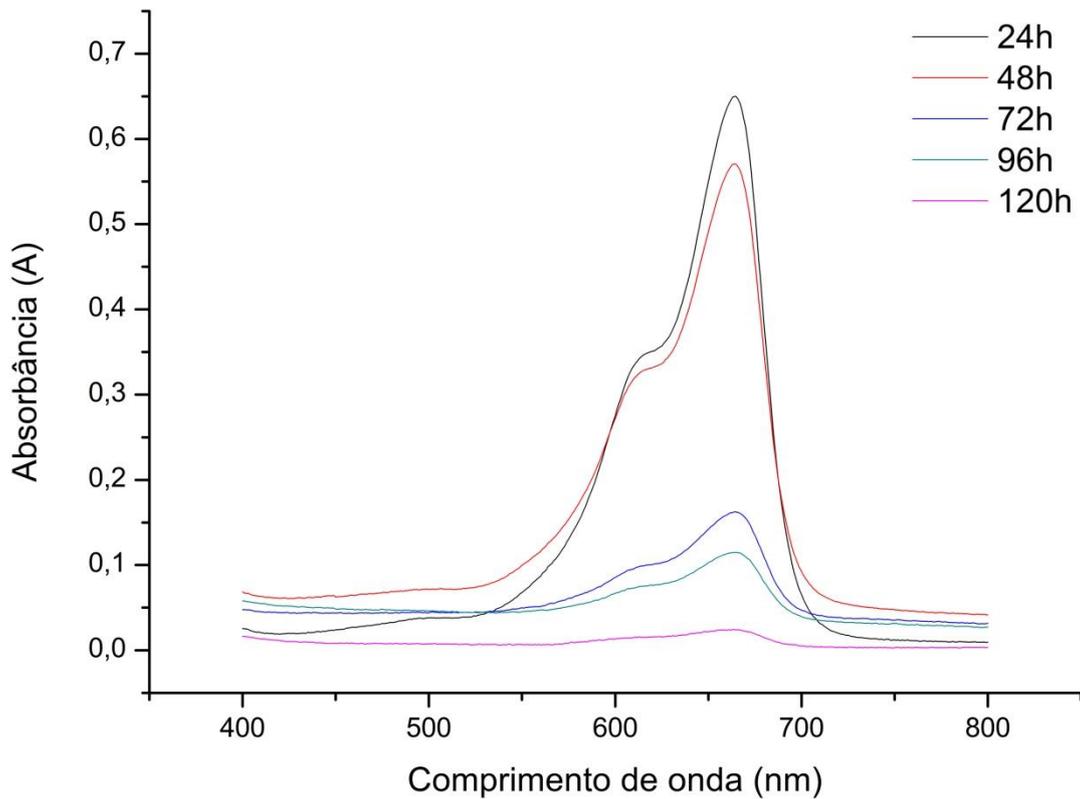


Figura 55. Espectro de absorção em função do tempo da solução de AM contendo a amostra de PAni(ADBS)/OM (1:2).

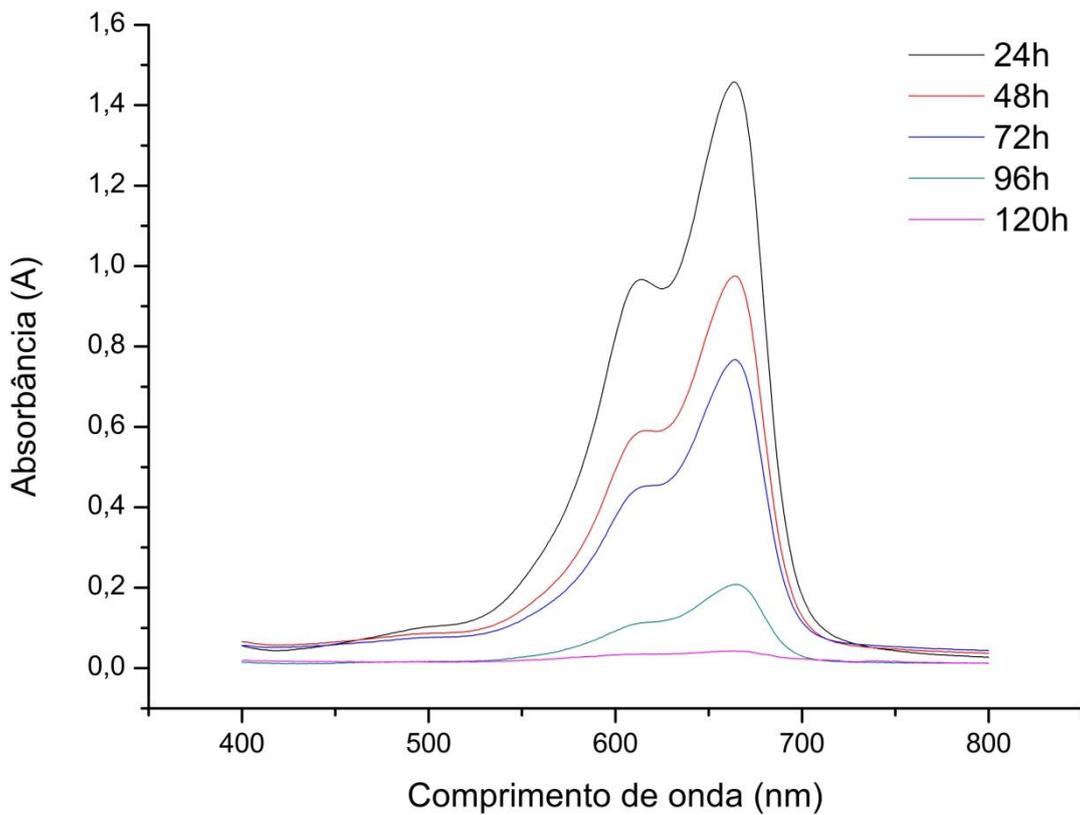


Figura 56. Espectro de absorção em função do tempo da solução de AM contendo a amostra de PAni(ADBS)/TiO₂ (1:1).

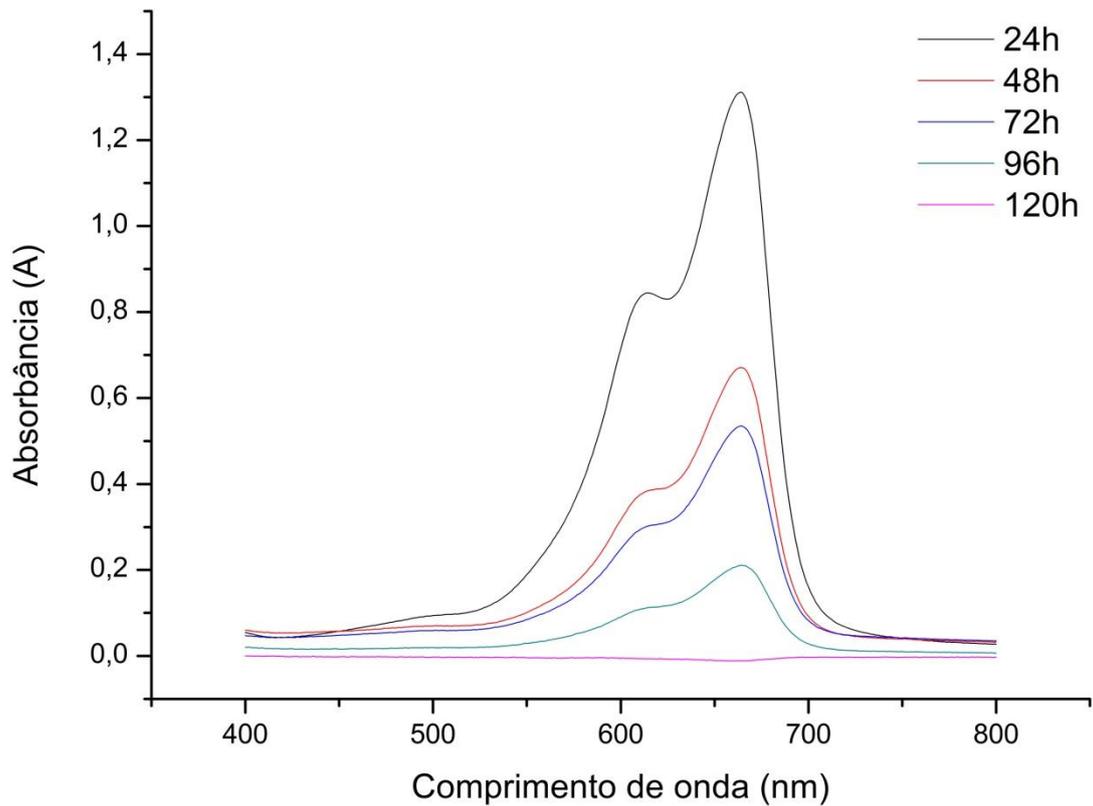


Figura 57. Espectro de absorção em função do tempo da solução de AM contendo a amostra de PAni(ADBS)/TiO₂ (2:1).

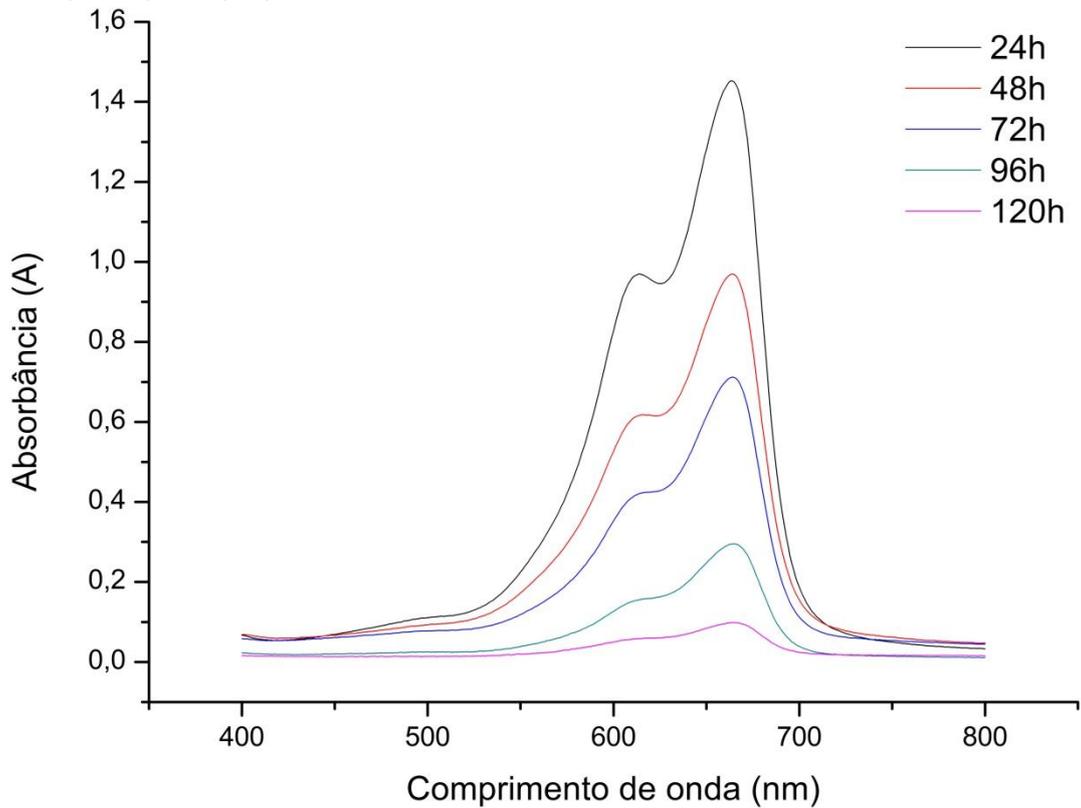


Figura 58. Espectro de absorção em função do tempo da solução de AM contendo a amostra de PAni(ADBS)/TiO₂ (1:2).

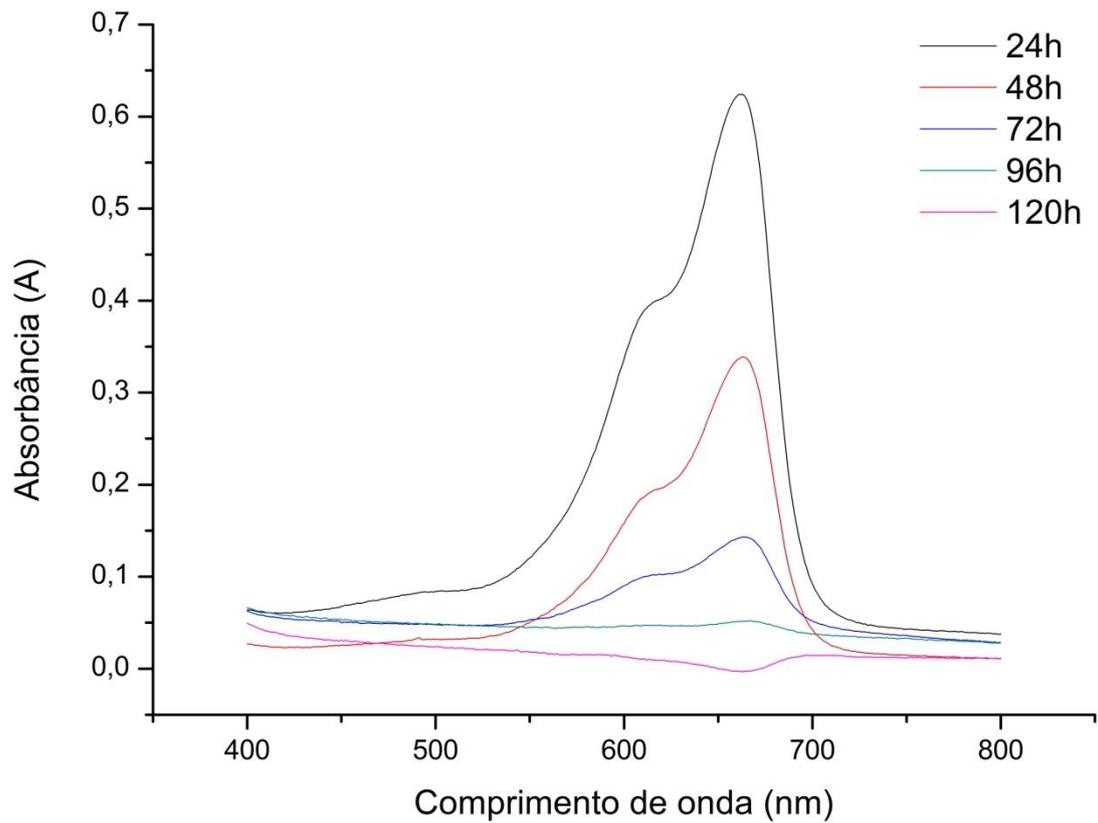


Figura 59. Espectro de absorção em função do tempo da solução de AM contendo a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO₂ (1:1:1).

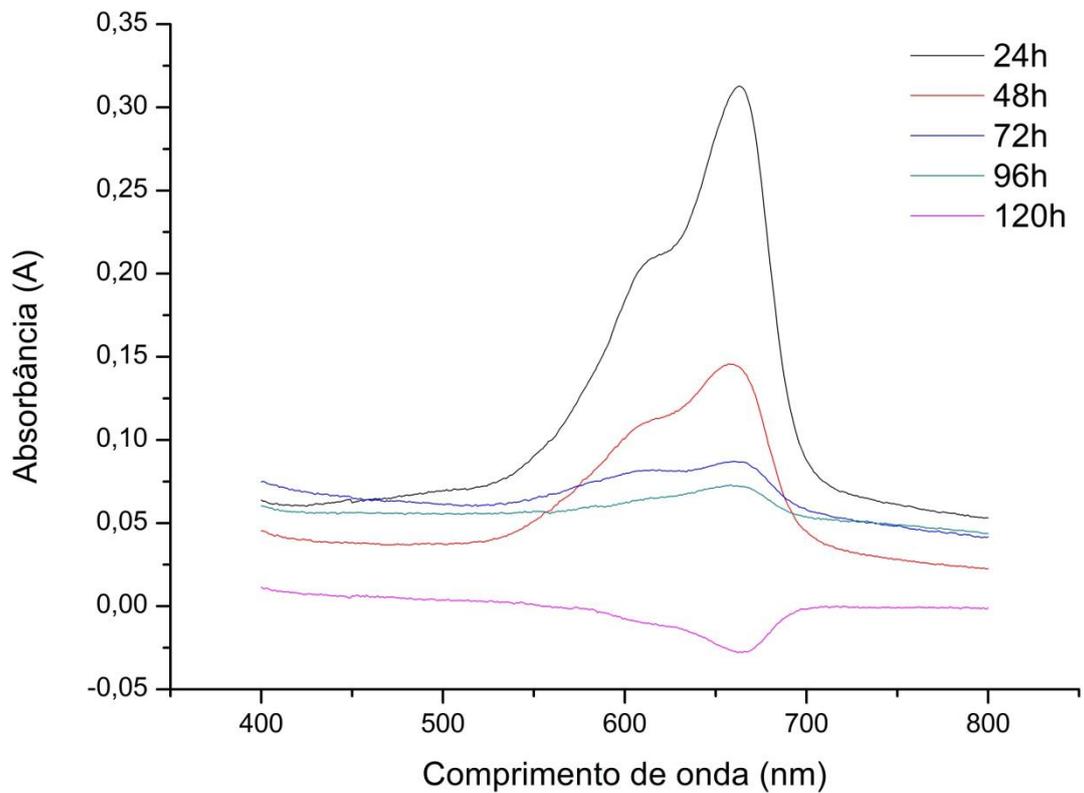


Figura 60. Espectro de absorção em função do tempo da solução de AM contendo a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO₂ (1:1:1).

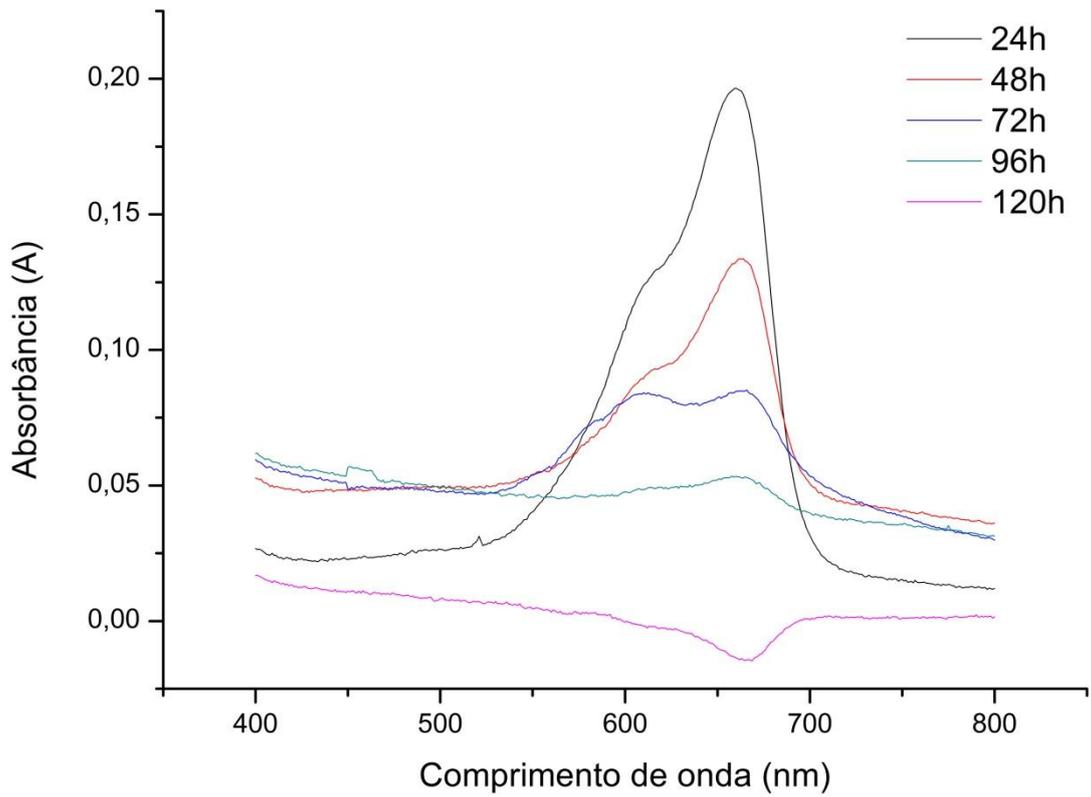


Figura 61. Espectro de absorção em função do tempo da solução de AM contendo a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO₂ (1:1:2).

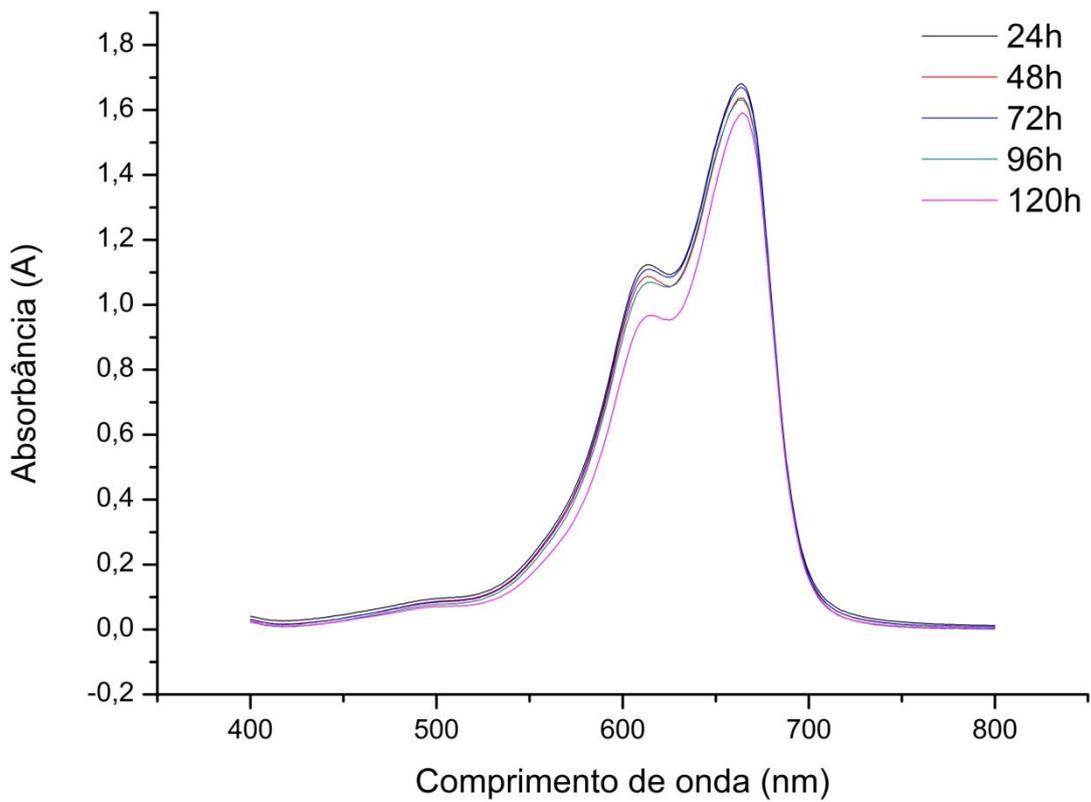


Figura 62. Espectro de absorção em função do tempo da solução branco.

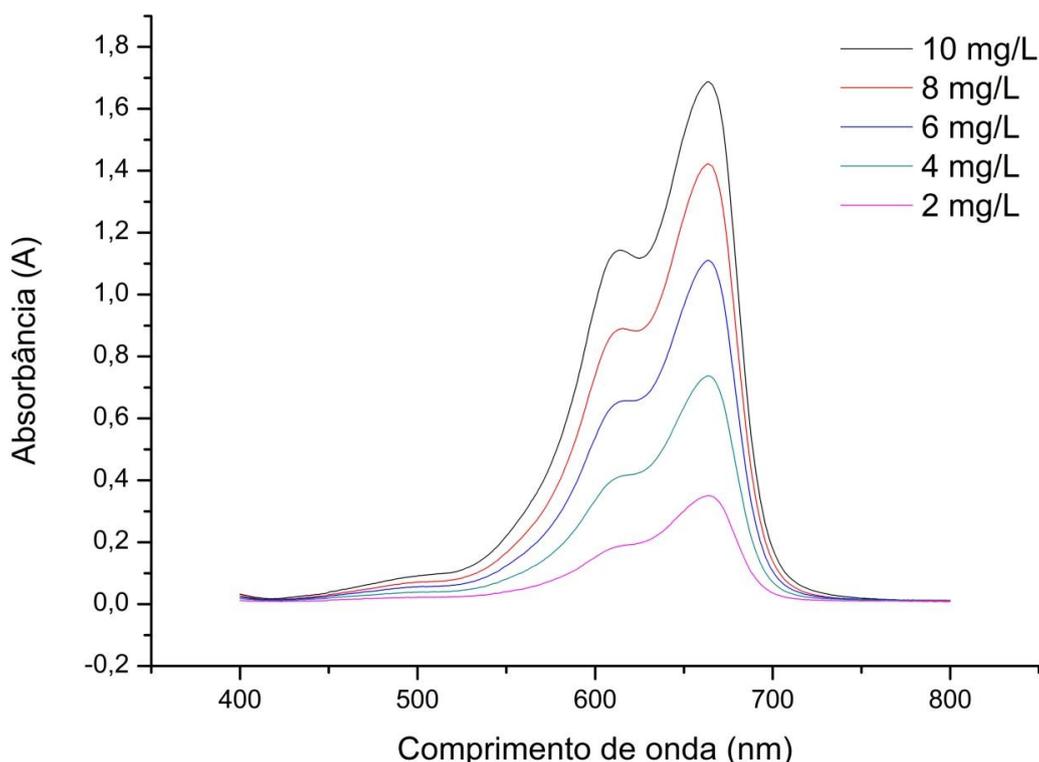


Figura 63. Espectro de absorção em função do tempo da curva de calibração obtida através da solução estoque de azul de metileno.

De acordo com os resultados obtidos, nota-se que houve o decréscimo na concentração do azul de metileno para algumas amostras, principalmente nas amostras de PAni(ADBS) e dos híbridos de PAni(ADBS)/OM/TiO₂, que já nas primeiras 24h de exposição à radiação apresentaram diminuição na concentração do corante nas soluções, e ao fim das 120h de exposição à radiação já não se nota máximos de absorção relativos ao azul de metileno nas soluções, fato também observado por Wang, 2010.

Nas Tabelas 47 a 62, encontram-se as concentrações do corante presente nas soluções irradiadas, em presença das amostras obtidas. Esses valores foram mensurados a partir da equação da reta, obtida com a curva de calibração através dos espectros de absorção.

Tabela 47. Concentração do AM em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra branco.

Tempo de irradiação	Absorbância (664 nm)	Concentração de azul de metileno (mg/mL)
24h	1,6813	9,67
48h	1,6693	9,60
72h	1,6369	9,41
96h	1,6321	9,38
120h	1,5911	9,14

Tabela 48. Concentração do AM em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra OM.

Tempo de irradiação	Absorbância (664 nm)	Concentração de azul de metileno (mg/mL)
24h	1,6736	9,62
48h	1,5791	9,06
72h	1,5336	8,79
96h	1,5083	8,65
120h	1,5083	8,65

Tabela 49. Concentração do AM em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra PAni(ADBS).

Tempo de irradiação	Absorbância (664 nm)	Concentração de azul de metileno (mg/mL)
24h	0,3324	1,68
48h	0,1371	0,53
72h	0,0614	0,08
96h	0,0066	0,00
120h	-0,0065	0,00

Tabela 50. Concentração do AM em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra TiO₂.

Tempo de irradiação	Absorbância (664 nm)	Concentração de azul de metileno (mg/mL)
24h	1,6698	9,60
48h	1,6088	9,24
72h	1,5727	9,03
96h	1,4701	8,42
120h	0,7618	4,22

Tabela 51. Concentração do AM em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra OM/TiO₂ (1:1).

Tempo de irradiação	Absorbância (664 nm)	Concentração de azul de metileno (mg/mL)
24h	0,7833	4,35
48h	0,7532	4,17
72h	0,6037	3,29
96h	0,5953	3,24
120h	0,5379	2,90

Tabela 52. Concentração do AM em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra OM/TiO₂ (2:1).

Tempo de irradiação	Absorbância (664 nm)	Concentração de azul de metileno (mg/mL)
24h	1,6104	9,25
48h	0,8942	5,01
72h	0,8204	4,57
96h	0,769	4,27
120h	0,6225	3,40

Tabela 53. Concentração do AM em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra OM/TiO₂ (1:2).

Tempo de irradiação	Absorbância (664 nm)	Concentração de azul de metileno (mg/mL)
24h	1,5614	8,96
48h	0,7087	3,91
72h	0,6858	3,77
96h	0,6763	3,72
120h	0,5601	3,03

Tabela 54. Concentração do AM em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra PAni(ADBS)/OM (1:1).

Tempo de irradiação	Absorbância (664 nm)	Concentração de azul de metileno (mg/mL)
24h	1,4208	8,13
48h	0,5379	2,90
72h	0,2895	1,43
96h	0,0894	0,24
120h	0,0594	0,07

Tabela 55. Concentração do AM em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra PAni(ADBS)/OM (2:1).

Tempo de irradiação	Absorbância (664 nm)	Concentração de azul de metileno (mg/mL)
24h	0,741	4,10
48h	0,4099	2,14
72h	0,0717	0,14
96h	0,061	0,08
120h	-0,0013	0,00

Tabela 56. Concentração do AM em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra PANi(ADBS)/OM (1:2).

Tempo de irradiação	Absorbância (664 nm)	Concentração de azul de metileno (mg/mL)
24h	0,6499	3,56
48h	0,5706	3,09
72h	0,1626	0,68
96h	0,1147	0,39
120h	0,0243	0,00

Tabela 57. Concentração do AM em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra PANi(ADBS)/TiO₂ (1:1).

Tempo de irradiação	Absorbância (664 nm)	Concentração de azul de metileno (mg/mL)
24h	1,4578	8,35
48h	0,9755	5,49
72h	0,7676	4,26
96h	0,2081	0,95
120h	0,0426	0,00

Tabela 58. Concentração do AM em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra PANi(ADBS)/TiO₂ (2:1).

Tempo de irradiação	Absorbância (664 nm)	Concentração de azul de metileno (mg/mL)
24h	1,312	7,48
48h	0,6713	3,69
72h	0,5349	2,88
96h	0,2106	0,96
120h	-0,0112	0,00

Tabela 59. Concentração do AM em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra PANi(ADBS)/TiO₂ (1:2).

Tempo de irradiação	Absorbância (664 nm)	Concentração de azul de metileno (mg/mL)
24h	1,4523	8,31
48h	0,9694	5,45
72h	0,7121	3,93
96h	0,2954	1,46
120h	0,0983	0,30

Tabela 60. Concentração do AM em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra PANi(ADBS)/OM/TiO₂ (1:1:1).

Tempo de irradiação	Absorbância (664 nm)	Concentração de azul de metileno (mg/mL)
24h	0,6225	3,40
48h	0,3382	1,72
72h	0,1429	0,56
96h	0,0516	0,02
120h	-0,0029	0,00

Tabela 61. Concentração do AM em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra PANi(ADBS)/OM/TiO₂ (2:1:1).

Tempo de irradiação	Absorbância (664 nm)	Concentração de azul de metileno (mg/mL)
24h	0,3124	1,56
48h	0,143	0,56
72h	0,0867	0,23
96h	0,0719	0,14
120h	-0,0275	0,00

Tabela 62. Concentração do AM em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra PANi(ADBS)/OM/TiO₂ (1:1:2).

Tempo de irradiação	Absorbância (664 nm)	Concentração de azul de metileno (mg/mL)
24h	0,1942	0,86
48h	0,1336	0,50
72h	0,0847	0,22
96h	0,0527	0,03
120h	-0,0143	0,00

A Figura 64 representa o gráfico de colunas, onde todas as amostras são dispostas relacionando-se as concentrações com o tempo de exposição à radiação ultravioleta. Nota-se que os compostos híbridos contendo PANi(ADBS) e a própria PANi(ADBS), apresentaram os resultados mais significativos já nas primeiras 24h de irradiação, evoluindo essa condição até o fim das 120h de irradiação, com uma total remoção da coloração azulada da solução. Pode-se afirmar também que a amostra branco sofreu pouca influência da radiação ultravioleta no processo de irradiação, isso sugere que a solução de azul de metileno é levemente fotodegradada na ausência de um catalisador. As amostras de OM e TiO₂ não apresentaram resultados expressivos ao longo das 120h de irradiação, porém, os híbridos OM/TiO₂ (1:1, 2:1 e 1:2) apresentaram melhores resultados, com aproximadamente 70% de diminuição da

concentração do corante azul de metileno em solução, isso demonstra um possível sinergismo entre os compostos.

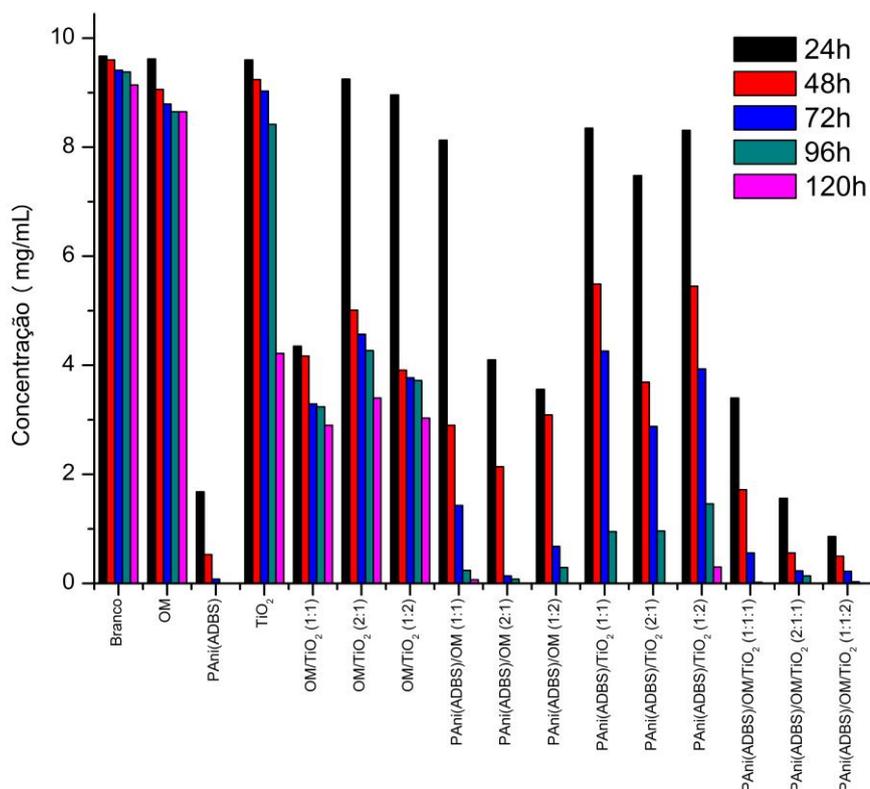


Figura 64. Gráfico de colunas da concentração em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta.

Os dados obtidos são comprovados visualmente através da Figura 65, onde se pode observar a ausência da cor azulada das soluções irradiadas dos híbridos de PAnil(ADBS)/OM/TiO₂ ao final das 120h, nota-se também que a solução branco irradiada permaneceu com um cor azul intensa, justificando os resultados obtidos nos espectros de absorção.

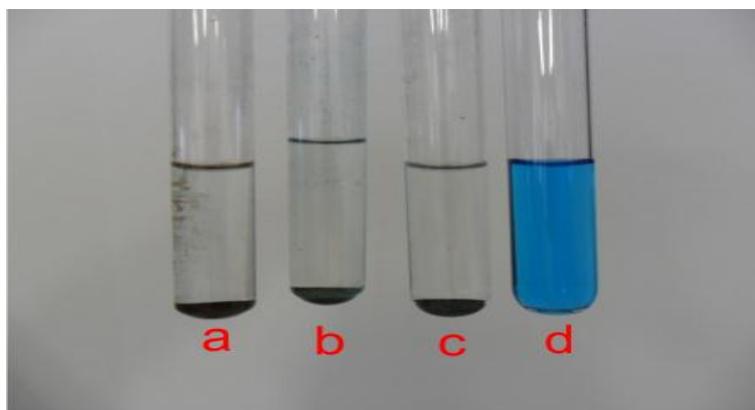


Figura 65. Fotografia das dos tubos contendo soluções de AM expostas à radiação em presença dos híbridos de PAnil(ADBS)/OM/TiO₂ nas proporções 1:1:1 (a), 1:1:2 (b) e 2:1:1 (c) após 120 h e solução estoque de AM (d).

Realizou-se um ensaio utilizando-se o híbrido de PAni(ADBS)/OM/TiO₂ (1:1:1) nas mesmas condições do primeiro ensaio, porém, sem exposição da solução à radiação, por meio de câmara escura, por 120h. Esse teste se fez necessário para que se evidenciasse a adsorção do azul de metileno na superfície do híbrido. A Figura 66 representa o espectro de absorção para o híbrido e para a solução estoque e a Tabela 63 representa o grau de adsorção, com base na concentração de azul de metileno em solução.

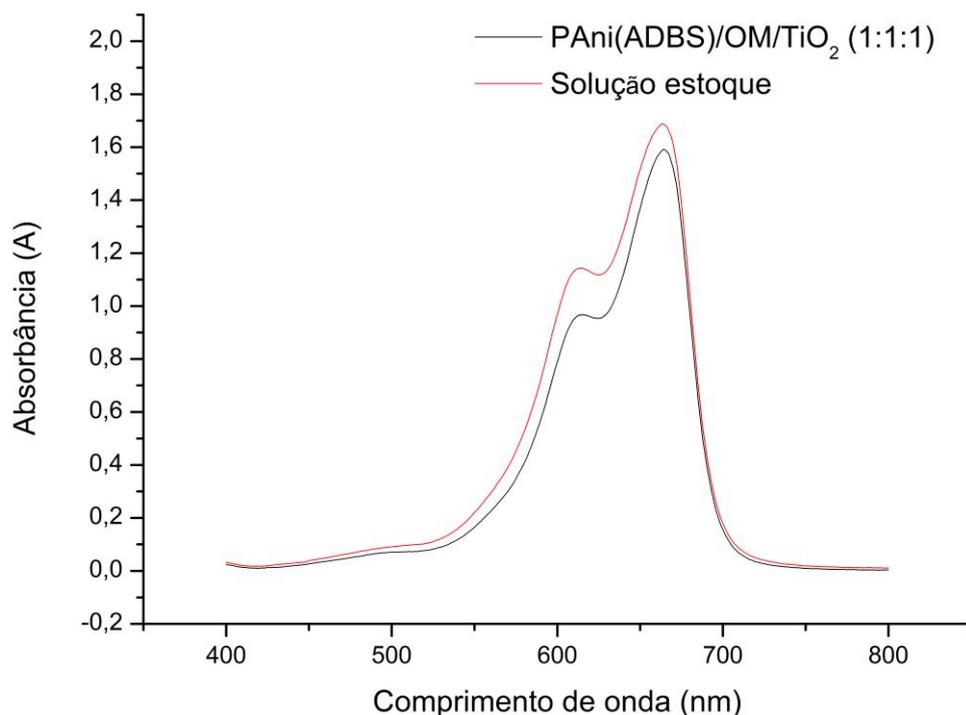


Figura 66. Espectros de absorção após 120h em câmara escura da solução contendo a amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO₂ (1:1:1) e da solução estoque.

Tabela 63. Concentração do corante azul de metileno após 120h em câmara escura na solução contendo a amostra PAni(ADBS)/OM/TiO₂ (1:1:1) e na solução estoque.

Amostra	Tempo sem irradiação	Absorbância (664 nm)	Concentração de azul de metileno (mg/mL)
PAni(ADBS)/OM/TiO ₂ (1:1:1)	120h	1,5904	9,13
Solução estoque	120h	1,6869	9,70

Comparando-se os espectros de absorção da amostra de PAni(ADBS)/OM/TiO₂ (1:1:1) e da solução estoque, nota-se que a concentração de azul de metileno manteve-se elevada nas duas soluções, porém, na solução contendo o híbrido houve um decréscimo de aproximadamente 9% na concentração do corante, enquanto na solução estoque esse decréscimo foi de

3%. Esses dados demonstram que o híbrido provavelmente adsorveu em sua superfície uma parcela do corante.

6. CONCLUSÕES

O foco principal deste trabalho foi o de estudar o processo de síntese de híbridos de óxido de ferro magnético, polianilina dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico e dióxido de titânio em diferentes proporções e realizar ensaios de fotodegradação de solução de corante azul de metileno, por meio de radiação ultravioleta. Através dos procedimentos adotados e resultados obtidos, pode-se concluir que:

- A preparação das amostras de OM, PAni(ADBS), misturas e híbridos se demonstrou adequada, tendo em vista os resultados obtidos pelas técnicas de difração de raio-x e espectroscopia vibracional na região do infravermelho, que confirmaram a presença dos compostos iniciais nas misturas e híbridos.
- As propriedades magnéticas do OM foram mantidas após a preparação das misturas e dos híbridos, indicando que a metodologia adotada não afetou suas características iniciais, como demonstrado nos resultados obtidos na espectroscopia Mössbauer e pela análise de magnetização.
- Foi possível evidenciar através da microscopia eletrônica que os híbridos apresentaram uma estrutura *core-shell*, com os óxidos sendo recobertos pela PAni(ADBS).
- As amostras apresentaram caráter semicondutor, confirmado pela técnica de condutividade elétrica. Essa característica é adequada para o uso das amostras em testes fotocatalíticos, uma vez que transporte de elétrons é necessário para que ocorra fotodegradação.
- A ação fotodegradante se demonstrou bastante eficaz quando a solução contendo o corante azul de metileno foi tratada com a PAni(ADBS) e os híbridos de PAni(ADBS)/OM/TiO₂. Em contrapartida as amostras de OM, TiO₂ e suas misturas não obtiveram ação fotocatalítica efetiva. A presença de PAni(ADBS) foi decisiva para que ocorresse a degradação do corante.

- Em escala de bancada, os híbridos obtidos neste trabalho se demonstraram bastantes promissores na fotodegradação do azul de metileno. Após o período de 120h de tratamento, através de irradiação sob luz ultravioleta, da solução contendo o corante, tanto visualmente quanto pela técnica de espectrofotometria no UV-Visível, comprovou-se a total remoção do azul de metileno e solução.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKHAVAN, O.; AZIMIRAD, R.; Photocatalytic property of Fe₂O₃ nanograin chains coated by TiO₂ nanolayer in visible light irradiation. **Applied Catalysis A: General**, v. 369, p. 77-82, 2009.

ARAÚJO, O. A.; BOTTER Jr. W.; CARVALHO, J. F.; VERDE, E. L.; Construção de uma fonte de corrente e de uma sonda para medida de condutividade pelo método da sonda de quatro pontas. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 754-756, 2003.

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**, v. 159, n. 19-20, p. 1968-1974, 2009.

ARAÚJO, O. A.; MOREIRA, M.; CARVALHO, E.; SILVEIRA, E.; BOTTER Jr. W.; DEZOTTI, M.; Fotodegradação de poluentes utilizando um fotocatalisador orgânico: A polianilina. **XXXIV Congresso Brasileiro de Química**, v. 251, 1994.

BELAABED, B.; WOJKIEWICZ, J. L.; LAMOURI, S.; KAMCHI, N. E.; LASRI, T.; Synthesis and characterization of hybrid conducting composites based on polyaniline/magnetite fillers with improved microwave absorption properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 527, p. 137–144, 2012.

BONACÊA, C.E.; **Estudos dos mecanismos de fotodegradação de corantes sobre dióxido de titânio através de técnicas de espectroscopia Raman intensificadas**. São Paulo. 94p. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, 2005.

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

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reaction, Occurrences and Uses**. 2^a Ed., Editora Wiley – VCH, Weinheim, 2003.

CORREA, J.R.; BORDALLO, E.; CANETTI, D.; LEON, V.; OTERO-DIÁZ, L. C.; NEGRO, C.; GÓMEZ, E.; SÁEZ-PUCHE, R.; Structure and superparamagnetic behaviour of magnetite nanoparticles in cellulose beads. **Materials Research Bulletin**, v. 45, p. 946–953, 2010.

DAREZERESHKI, E. Synthesis of maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles by wet chemical method at room temperature. **Materials Letters**, v. 64, p. 1471-1472, 2010.

DURDUREANU-ANGHELUTA, A.; PRICOP, L.; STOICA, I.; PEPTU, C.A.; DASCALU, A. MARANGOCI, N.; DOROFTEI, F.; CHIRIAC, H.; PINTEALA, M.; SIMIONESCU, B.; Synthesis and characterization of magnetite particles covered with - triethoxysilil-polydimethylsiloxane. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, p. 2956-2968, 2010.

FREITAS, P. S.; **Síntese da polianilina em escala piloto e seu processamento**. Campinas. 156p. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, 2000.

GÓMEZ, L.F.; SARRIA, V.M.; Fotodegradación heterogénea de bisfenol a en agua con dióxido de titanio. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1164-1169, 2009.

GOSPODINOVA, N.; TERLEMEZYAN, L.; Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. **Program Polymer Science**, v. 23, p. 1443–1484, 1998.

HOFFMANN, M. R., MARTIN, S. T., CHOI W. Y., BAHNEMANN, D. W., Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 69-96, 1995.

HUANG, X.; WANG, G.; YANG, M.; GUO, W.; GAO, H.; Synthesis of polyaniline-modified $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ composite microspheres and their photocatalytic application. **Materials Letters**, v. 65, p. 2887–2890, 2011.

HOSONO, T.; TAKAHASHI, H.; FUJITA, A.; JOSEYPHUS, R.J.; TOHJI, K.; JEYADEVAN, B. Synthesis of magnetite nanoparticles for AC magnetic heating. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, p. 3019-3023, 2009.

<<http://e-agps.info/angelus/estruturas/indicegeral.htm>> acessado em 10 – dez – 2011 às 10:00 hs.

LEE, K.; CHO, S.; PARK, S. H.; HEEGER, A. J.; LEE, C. W.; LEE, S. H.; Metallic transport in polyaniline. **Nature**, v. 441, p. 65-68, 2006.

MAGRI, M. L.; MIRANDA, M. V.; CASCONI, O.; Immobilization of soybean seed coat peroxidase on polyaniline: Synthesis optimization and catalytic properties. **Biocatalysis and Biotransformation**, v. 23, n. 5, p. 339-346, 2005.

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**, v. 308, p. 46-55, 2007.

MERG, J.C.; ROSSETT, F.; PENHA, F.G.; PERGHER, S.B.C.; Incorporação de dióxido de titânio em zeólitas para emprego em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1525-1528, 2010

NABID, M.; GOLBABAEE, M.; MOGHADDAM, A.; DINARVAND, R.; SEDGHI, R. Polyaniline/TiO₂ nanocomposite: Enzymatic synthesis and electrochemical properties. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 3, p. 1117, 2008.

NASSAR, N. N.; Rapid removal and recovery of Pb(II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, p. 538–546, 2010.

NETTO, S. M.; **Caracterização cristaloquímica da incorporação de íons cobre(II) em goethita (α -FeOOH) sintética**. Campinas. 117p. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, 2001.

PENG, L.; XIE, T.; LU, Y.; FAN, H.; WANG, D.; Synthesis, photoelectric properties and photocatalytic activity of the Fe₂O₃/TiO₂ heterogeneous photocatalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, p. 8033-8041, 2010.

PRASTOMO, N.; AYAD, M.M.; KAWAMURA, G.; MATSUDA, A. Synthesis and characterization of nanofiber polyaniline nanofiber / TiO₂ nanoparticles hybrids. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 119, p. 342-345, 2011.

Rothenberger, g.; Moser, j.; Graetzel, M.; Serpone, N.; Sharma, D. K.; Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 107, n. 26, p. 8054–8059, 1985.

SAHOO, S.K.; AGARWAL, K.; SINGH, A.K.; POLKE, B.G.; RAHA, K.C.; Characterization of γ - and α -Fe₂O₃ nano powders synthesized by emulsion precipitation-calcination route and rheological behaviour of α -Fe₂O₃. **International Journal of Engineering, Science and Technology**, v. 2, n. 8, p. 118-126, 2010.

SHANG, M.; WANG, W.; SUN, S.; REN, J.; ZHOU, L.; ZHANG, L.; Efficient Visible Light-Induced Photocatalytic Degradation of Contaminant by Spindle-like PANI/BiVO₄. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 20228–20233, 2009.

SHERMAN, B.C.; EULER, W.B.; FORCÉ, R.R. Polyaniline - A conducting polymer. **Journal of Chemical Education**, v. 71, p. A94-A96, 1994.

SHI, J.; XU, H.; ZHAO, H.; LU, L.; Synthesis and properties of Fe₃O₄/polyaniline and its tiny magnetic field functions during oxygen transfer processes. **Journal of Power Sources**, v. 205, p. 129 – 135, 2012.

SHI, R.; LIN, J.; WANG, Y.J.; XU, J.; ZHU, Y.F. Visible-light photocatalytic degradation of BiTaO₄ photocatalyst and mechanism of photocorrosion suppression, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 114, p. 6472–6477, 2010.

SHINDE, S. S.; BHOSALE, C. H.; RAJPURE, K .Y.; Photocatalytic activity of sea water using TiO₂ catalyst under solar light. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 103, n. 2, p. 111-117, 2011.

SOLER, M.A.G; ALCANTARA, G.B. SOARES, F.Q.; VIALI, W.R.; SARTORATTO, P.P.C.; FERNANDEZ, J.R.L.; DA SILVA, S.W.; GARG, V.K.; OLIVEIRA, A.C.; MORAIS, P.C. Study of molecular surface coating on the stability of maghemite nanoparticles. **Surface Science**, v. 601, p. 3921-3925, 2007.

STEVENS, J. G.; KHASANOV, A. M.; MILLER, J. W.; POLLAK, H.; LI, Z. **Mössbauer Mineral Handbook**. Mössbauer Effect Data, Carolina do Norte, 2002.

SU, B.; MIN, S.; SHE, S.; TONG, Y.; BAI, J.; Synthesis and characterization of conductive polyaniline/TiO₂ composite nanofibers. **Frontiers of Chemistry in China**, v. 2, n. 2, p. 123–126, 2007.

WALLACE, G.G.; SPINKS, G.M.; KANE-MAGUIRE, L.A.P.; TEASDALE, P.R. **Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems**, 3rd edition, CRC Press Taylor & Francis Group, New York, 2009.

WANG, L.; PARK, H. Y.; LIM, S. I. I.; SCHADT, M. J.; MOTT, D.; LUO, J.; WANG, X.; ZHONG, C. J.; Core@shell nanomaterials: gold-coated magnetic oxide nanoparticles. **Journal of Material Chemistry**, v. 18, p. 2629-2635, 2007.

WANG, J.; ZHU, L.H.; LI, J.; TANG, H.Q.; Antioxidant activity of polyaniline nanofibers. **Chinese Chemical Letters**, v. 18, p. 1005–1008, 2007.

WANG, Y.; XU, J.; ZONG, W.; ZHU, Y.; Enhancement of photoelectric catalytic activity of TiO₂ film via Polyaniline hybridization. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 6, p. 1433-1438, 2011.

WEI, J.; ZHANG, Q.; LIU, Y.; XIONG, R.; PAN, C.; SHI, J.; Synthesis and photocatalytic activity of polyaniline–TiO₂ composites with bionic nanopapilla structure. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, p. 3157–3165, 2011.

XAVIER, L.F.W.; MOREIRA, I.M.N.S.; HIGARASHI, M.M.; MOREIRA, J.C.; FERREIRA, L.F.V.; OLIVEIRA, A.S.; Fotodegradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em placas de sílica impregnadas com dióxido de titânio. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 409-413, 2005.

YAMAURA, M.; CAMILO, R.L.; SAMPAIO, L.C.; MACÊDO, M.A.; NAKAMURA, M.; TOMA, H.E. Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 279, p. 210-217, 2004.

ZAITSEV, V. S.; FILIMONOV, D. S.; PRENSYAKOV, I, A.; GAMBINO, R. J.; CHU, B.; Physical and Chemical Properties of Magnetite and Magnetite-Polymer Nanoparticles and Their Colloidal Dispersions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 212, p. 49-57, 1999.

ZIOLLI, R.L.; JARDIM, W.F.; Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.