



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

FERNANDO HENRIQUE DE OLIVEIRA ALVES

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HÍBRIDOS DE ÓXIDO DE
FERRO MAGNÉTICO COM PANI DOPADA COM ÁCIDO CÍTRICO E
SUA AVALIAÇÃO EM ADSORÇÃO/ FOTODEGRADAÇÃO**

FERNANDO HENRIQUE DE OLIVEIRA ALVES

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
HÍBRIDO DE ÓXIDO DE FERRO
MAGNÉTICO COM PANI DOPADA COM
ÁCIDO CÍTRICO E SUA AVALIAÇÃO EM
ADSORÇÃO/FOTODEGRADAÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu*
em Ciências Moleculares como parte dos
requisitos para obtenção do Título de
Mestre em Ciências Moleculares.

Área de concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. Olacir Alves Araújo

Anápolis – GO
2018

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UEG com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

AF363p Alves, Fernando Henrique de Oliveira
Preparação e caracterização de híbridos de óxido de ferro magnético com PANi dopada com ácido cítrico e sua avaliação em adsorção/fotodegradação / Fernando Henrique de Oliveira Alves; orientador Olacir Alves Araújo. -- , 2018.
125 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação Mestrado Acadêmico em Ciências Moleculares) -- Câmpus-Anápolis CET, Universidade Estadual de Goiás, 2018.

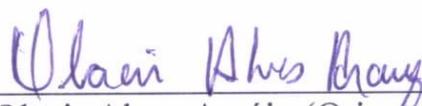
1. PANi dopada com ácido cítrico. 2. Azul de metileno. 3. Materiais híbridos . 4. Remoção de corantes. 5. Óxido de ferro magnético. I. Araújo, Olacir Alves, orient. II. Título.

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HÍBRIDOS DE ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO COM PANI DOPADA COM ÁCIDO CÍTRICO E SUA AVALIAÇÃO EM ADSORÇÃO/FOTODEGRADAÇÃO

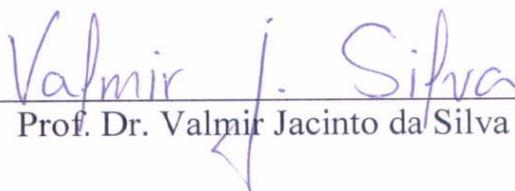
FERNANDO HENRIQUE DE OLIVEIRA ALVES

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares do Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Aprovada em 11/04/2018 por:



Prof. Dr. Olacir Alves Araújo (Orientador/UEG)



Prof. Dr. Valmir Jacinto da Silva (UEG)



Prof. Dr. Denilson Rabelo (UFG)

Dedico este trabalho a minha esposa Ciandra, as minhas filhas Geovana e Gabriela pelo amor, paciência e pela compreensão, a minha mãe pelo apoio nessa jornada e ao meu pai Otávio (in memoriam) que sempre me incentivou aos estudos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, pela saúde, pelo fortalecimento espiritual, permitindo que eu chegasse a esta conquista.

Ao meu sogro e sogra, Francisco de Assis e Maria Augusta pelo incentivo e o apoio que foi dado durante todo esse tempo.

Ao Professor Dr. Olacir pelas orientações durante a execução do trabalho e também pelos ensinamentos que levarei por toda minha vida, sendo uma fonte de inspiração. Serei eternamente grato.

Ao meu amigo Cleiber que durante os trabalhos esteve ao meu lado ensinando a parte técnica dos equipamentos.

Aos meus amigos Guilherme, Flávio e Jean por proporcionar momentos inesquecíveis com muita alegria e descontração.

Aos amigos de bancada Cleciane, Drauton, Raissa, Lorryne e Weber pelo compartilhamento de momentos de ansiedade, apreensão, expectativas e pela amizade.

Ao casal de amigos Gabriel Dutra e Wesleyny Silvério, que sempre prontificaram em ajudar nas análises de DRX, espectroscopia de Mössbauer e em todas outras dificuldades. Muito obrigado!

Ao grupo de pesquisa QMMOL; Erica, Thiago, Eudes, Nathasha, Geovane, Matias, Daniella, Nathalia, Cristina, Amanda Nunes, Amanda Barbosa, Wesleyne Miranda, pela amizade e companheirismo todo esse tempo.

Ao técnico de laboratório José Fernando, conhecido como “Seu Fernando” e a “Tia Cida”, que não mediram esforços para ajudar quando foi preciso, e também pelas conversas e amizade.

Aos professores Dra. Luciana Machado, Dr. Valter pelo incentivo em buscar cada vez mais a pesquisa na realização de um trabalho com perfeição.

Aos professores, Dr. Vijayendra Garg e Dr. Aderbal de Oliveira – UnB pelas análises de espectroscopia de Mössbauer.

A Dr. Tatiane Oliveira – UFG, pelas análises de Microscopias Eletrônicas de Transmissão.

Ao professor Dr. Adolfo Franco Júnior – UFG, pelas análises de Magnetometria de Amostra Vibrante.

A SEDUCE por ter concedido a licença para aprimoramento que foi tão importante para o crescimento profissional.

A CAPES pela concessão de bolsa de pós-graduação.

A UEG por garantir a oportunidade de me qualificar.

Determinação, coragem e autoconfiança são fatores decisivos para o sucesso. Se estamos possuídos por uma inabalável determinação, conseguiremos superá-los. Independentemente das circunstâncias, devemos ser sempre humildes, recatados e despidos de orgulho.

(Dalai Lama)

RESUMO

Recentemente, os materiais com propriedades orgânicas-inorgânicas combinados tem sido uma alternativa de materiais adsorventes de dióxido de carbono e corantes. A polianilina (PAni) com suas propriedades elétricas e o óxido de ferro com suas propriedades magnéticas podem formar materiais híbridos com capacidade de adsorção de corantes orgânicos presentes em águas residuais. Este trabalho tem como objetivo a preparação da polianilina dopada com ácido cítrico, PAni(AC), preparação de seus híbridos com OM e avaliação na adsorção e fotodegradação do corante azul de metileno. A síntese do óxido de ferro magnético foi feita através do método de coprecipitação com sais de ferro em meio aquoso e alcalino. A preparação da PAni(AC) foi realizada por meio da polimerização química do sal citrato de *anilinium* utilizando-se o persulfato de amônio (PSA) como agente oxidante. Os híbridos OM/PAni(AC) foram obtidos a partir da polimerização química *in situ* da anilina e ácido cítrico com a presença de óxidos de ferro magnético, nas proporções em massa de anilina: óxido de ferro de 1:1 (H-1), 1:2 (H-2) e 2:1 (H-3). As amostras foram caracterizadas por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, difração de raios X, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva e microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de Mössbauer, magnetometria de amostra vibrante e medidas de condutividade elétrica pelo método de quatro pontas. Os resultados das caracterizações mostraram a formação de óxido de ferro magnético na fase de maguemita e magnetita, PAni(AC) e híbridos de OM/PAni(AC). As amostras da PAni(AC) e dos híbridos apresentaram condutividade elétrica na ordem de 10^{-2} S cm^{-1} . Nos testes de adsorção e fotodegradação utilizou-se o espectrofotômetro UV-Vis para o acompanhamento da concentração do azul de metileno após o tempo de contato. Na adsorção, os híbridos H-1, H-2 e H-3 promoveram, respectivamente, a diminuição da concentração do corante azul de metileno em 64 %, 38 % e 77 % em 9 horas de contato. No teste de fotodegradação com os híbridos H-1, H-2 e H-3 obteve-se, respectivamente, 87 %, 84 % e 86 % de redução da concentração do corante durante o mesmo tempo da adsorção. Após 24 horas de contato dos híbridos H-1, H-2 e H-3 em solução do corante, sob radiação ultravioleta, observou-se a redução da concentração do corante em 99%, 99% e 97%. As amostras dos híbridos OM/PAni(AC) demonstraram que são materiais com propriedades adsorventes do corante azul de metileno e que o processo de adsorção prevalece em relação a fotodegradação.

Palavras-chaves: PAni dopada com ácido cítrico, azul de metileno, materiais híbridos, remoção de corantes, óxido de ferro magnético.

ABSTRACT

Recently, the materials with combined of organic-inorganic properties have been an alternative as adsorbent materials in carbon dioxide and dyes absorption. Polyaniline (PAni) with its electrical properties and iron oxide with its magnetic properties can form hybrid materials with the ability to adsorb organic dyes present in waste water. The objective of this work is to prepare polyaniline doped with citric acid PAni(AC), to prepare its hybrids with OM and to evaluate the adsorption and photodegradation of the methylene blue dye. The synthesis of magnetic iron oxide was made by the co-precipitation method with iron salts in aqueous and alkaline medium. The preparation of PAni(AC) was carried out by chemical polymerization of *anilinium* citrate salt using ammonium persulfate (PSA) as an oxidizing agent. The OM/PAni(AC) hybrids were obtained from the *in situ* chemical polymerization of aniline and citric acid in the presence of iron oxides, in the proportions by weight of aniline: iron oxide of 1:1 (H-1), 1:2 (H-2) and 2:1 (H-3). The samples were characterized by vibration absorption spectroscopy in the infrared region, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy with dispersive energy spectroscopy and transmission electron microscopy, Mössbauer spectroscopy, vibrating sample magnetometry and electrical conductivity measurements by the four-point method. The characterization results showed the formation of magnetic iron oxide in maghemite and magnetite phase, PAni(AC) and OM/PAni(AC) hybrids. The PAni(AC) and hybrids samples showed electrical conductivity in the order of $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$. In the adsorption and photodegradation test the UV-Vis spectrophotometer was used to monitoring the methylene blue concentration after the contact time. In the adsorption, the H-1, H-2 and H-3 hybrids showed a decrease of the concentration of the methylene blue dye in 64 %, 38 % and 77 %, respectively, in 9 h of contact. In the photodegradation test, the hybrids H-1, H-2 and H-3 obtained, respectively, 87 %, 84 % and 86 % reduction of the concentration of the dye during the same time of the adsorption. After 24 h contact of the H-1, H-2 and H-3 hybrids in dye solution under ultraviolet radiation, the reduction of the dye concentration was observed in 99 %, 99 % and 97 %. Samples of the OM/PAni(AC) hybrids demonstrated that they are materials with adsorbent properties of the methylene blue dye and that the adsorption process prevails over the photodegradation.

Keywords: PAni doped with citric acid, methylene blue, hybrid materials, dye removal, magnetic iron oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da célula unitária da magnetita (Fe_3O_4). Os íons Fe^{3+} são representados por esferas verdes, os íons Fe^{2+} são representadas por esferas roxas e os íons O^{2-} são representados por esferas vermelhas.....	25
Figura 2 – Representação da célula unitária da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Os íons de Fe^{3+} são representados por esferas verdes e os íons de O^{2-} são representadas por vermelhas.....	26
Figura 3 – Representação da estrutura cristalina da Goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$). Os íons Fe^{3+} são representados por esferas verdes, os íons de O^{2-} são representados por esferas vermelhas e os átomos de hidrogênio pelas esferas amarelas.....	27
Figura 4 – Representação esquemática das bandas de condução.....	33
Figura 5 – Esquema da polimerização oxidativa da anilina em meio ácido e os três estados de oxidação da polianilina.....	35
Figura 6 – Representação da estrutura química do ácido cítrico.....	37
Figura 7 – Representação da estrutura química do corante azul de metileno.....	40
Figura 8 – Representação do mecanismo da fotocatalise usando TiO_2 como agente oxidante.....	42
Figura 9 – Fotografia da câmara escura utilizada no teste de adsorção do corante azul de metileno.....	52
Figura 10 – Fotografia da câmara com lâmpada ultravioleta utilizada no teste de fotodegradação do corante azul de metileno.....	53
Figura 11 – Fotografia de amostra de óxido de ferro magnético preparados na síntese por coprecipitação.....	55
Figura 12 – Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do óxido de ferro magnético.....	57
Figura 13 – Difratoogramas de raios X da amostra de óxido de ferro magnético obtidos pelo método de coprecipitação.....	59
Figura 14 – Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de óxido de ferro magnético.....	61
Figura 15 – Espectro de EDS do óxido de ferro magnético.....	62
Figura 16 – Micrografias eletrônicas de transmissão da amostra de óxido de ferro.....	63
Figura 17 – Curva termogravimétrica da amostra de óxido de ferro magnético e respectiva derivada (DTG).....	64
Figura 18 – Espectro Mössbauer a temperatura ambiente da amostra de óxido de ferro.....	65

Figura 19 – Espectro Mössbauer a temperatura de nitrogênio líquido da amostra de óxido de ferro.....	66
Figura 20 – Curva de magnetização à temperatura ambiente para a amostra de óxido de ferro	68
Figura 21 – Espectros vibracional de absorção na região do infravermelho (a) PAni(AC), (b) Ácido Cítrico e (c) BE	71
Figura 22 – Difratoograma de raio X da amostra de PAni(AC).....	72
Figura 23 – Micrografias eletrônicas de varredura da amostra PAni(AC)	73
Figura 24 – Espectro de EDS da amostra de PAni(AC)	73
Figura 25 – Micrografias eletrônicas de transmissão da amostra de PAni(AC)	74
Figura 26 – Curva termogravimétrica da amostra de PAni(AC) e respectiva derivada (DTG).....	75
Figura 27 – Fotografia das amostras dos híbridos (a) H-1, (b) H-2 e (c) H-3.....	77
Figura 28 – Espectros vibracional de absorção na região do infravermelho dos híbridos (a) H-1, (b) H-2 , (c) H-3, (d) PAni(AC) e (e) OM.....	78
Figura 29 – Difratoograma de raios X (a) OM, (b) H-1, (c) H-2 (d) H-3 e (e) PAni(AC)	79
Figura 30 – Micrografias eletrônicas de varredura do híbrido H-1	81
Figura 31 - Espectro de EDS da amostra do híbrido H-1.....	81
Figura 32 – Micrografias eletrônicas de varredura do híbrido H-2	82
Figura 33 – Espectro de EDS da amostra do híbrido H-2	82
Figura 34 – Micrografias eletrônicas de varredura do híbrido H-3	83
Figura 35 – Espectro de EDS da amostra do híbrido H-3	83
Figura 36 – Micrografias eletrônicas de transmissão dos híbridos (a) e (b) H-1, (c) e (d) H-2 e (e) e (f) H-3.....	85
Figura 37 – Curvas termogravimétricas das amostras dos híbridos H-1, H-2 e H-3.....	86
Figura 38 – Derivada das curvas termogravimétricas das amostras dos híbridos H-1 , H-2 e H-3.....	86
Figura 39 – Espectro Mössbauer a temperatura ambiente da amostra do híbrido H-1	89
Figura 40 – Espectro Mössbauer a temperatura ambiente da amostra do híbrido H-2.....	89
Figura 41 – Espectro Mössbauer a temperatura ambiente da amostra do híbrido H-3	90
Figura 42 – Espectro Mössbauer a temperatura de nitrogênio líquido da amostra do híbrido H-1.....	91
Figura 43 – Espectro Mössbauer a temperatura de nitrogênio líquido da amostra do híbrido H-2.....	92

Figura 44 – Espectro Mössbauer a temperatura de nitrogênio líquido da amostra do híbrido H-3.....	92
Figura 45 – Curvas de magnetização à temperatura ambiente para os híbridos H-1, H-2 e H-3.....	94
Figura 46 – Espectro da intensidade de emissão da radiação da lâmpada Phillips 15 W	95
Figura 47 – Curva de calibração da solução de azul de metileno.....	96
Figura 48 – Espectro de absorção na região do UV-Vis da solução estoque do azul de metileno.....	97
Figura 49 – Espectros de absorção na região do UV-Vis da solução azul de metileno, com ausência da luz ultravioleta, utilizando o material híbrido H-1 como adsorvente.....	98
Figura 50 – Espectros de absorção na região do UV-Vis da solução azul de metileno, com ausência da Luz ultravioleta, utilizando os materiais H-2 como adsorvente.....	99
Figura 51 – Espectros de absorção na região do UV-Vis da solução azul de metileno, com ausência da luz ultravioleta, utilizando o material híbrido H-3 como adsorvente.....	100
Figura 52 – Espectros de absorção na região do UV-Vis da solução azul de metileno, com ausência da luz ultravioleta, utilizando a PANi(AC) como adsorvente	101
Figura 53 – Espectros de absorção na região do UV-Vis da solução azul de metileno, com ausência da luz ultravioleta, utilizando o óxido de ferro magnético como adsorvente	102
Figura 54 – Espectros de absorção na região do UV-Vis da solução azul de metileno, com ausência da luz ultravioleta, contendo PANi(AC), H-1, H-2 e H-3	103
Figura 55 – Espectro de absorção na região do UV-Vis da solução de azul de metileno, após exposição à luz ultravioleta nos intervalos de tempo.....	105
Figura 56 – Espectros de absorção na região do UV-Vis da solução azul de metileno, exposto a luz ultravioleta, utilizando o híbrido H-1.....	106
Figura 57 – Espectros de absorção na região do UV-Vis da solução azul de metileno, exposto a luz ultravioleta, utilizando o híbrido H-2.....	107
Figura 58 – Espectros de absorção na região do UV-Vis da solução azul de metileno, exposto a luz ultravioleta, utilizando o híbrido H-3.....	108
Figura 59 – Espectros de absorção na região do UV-Vis da solução azul de metileno, exposto a luz ultravioleta, utilizando a PANi(AC).....	109
Figura 60 – Espectros de absorção molecular na região do UV-Vis da solução azul de metileno exposto a luz ultravioleta utilizando o OM.....	110
Figura 61 – Espectros de absorção na região do UV-Vis da solução azul de metileno após 24 horas de exposição à radiação ultravioleta, contendo PANi(AC), H-1, H-2 e H-3.....	112

Figura 62 – Fotografia dos tubos de ensaio contendo soluções (a) azul de metileno, (b) OM, (c) PAni(AC), (d) H-1, (e) H-2 e (f) H-3, após 24 horas de irradiação UV 113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes utilizados na parte experimental e fabricante	44
Tabela 2 – Marca, modelo e instituição dos equipamentos utilizados para síntese e caracterizações das amostras	45
Tabela 3 – Quantidade de reagentes utilizados na síntese dos híbridos de OM/PAni(AC)	48
Tabela 4 – Atribuições das bandas de absorção na região do infravermelho da amostra de óxido de ferro magnética.....	57
Tabela 5 – Dados de difração de raios X referentes as amostras de óxido de ferro magnético, utilizando a equação de Bragg e Scherrer	60
Tabela 6 – Percentual atômico e em massa dos elementos presentes na amostra de óxido de ferro na área que está delimitada na Figura 12b, através do método de EDS.....	62
Tabela 7 – Parâmetros obtidos dos ajustes do espectro Mössbauer registrado à temperatura ambiente das amostras de óxido de ferro magnético. Os valores de deslocamento isomérico (DI), desdobramento quadrupolar (DQ), campo magnético hiperfina (B_{hf}) e área relativa (%)	65
Tabela 8 – Parâmetros obtidos dos ajustes do espectro Mössbauer registrado à temperatura de nitrogênio líquido das amostras de óxido de ferro magnético. Os valores de deslocamento isomérico (DI), desdobramento quadrupolar (DQ), campo magnético hiperfina (B_{hf}) e área relativa (%).....	67
Tabela 9 – Atribuições das bandas de absorção na região do infravermelho da amostra de PAni(AC)	71
Tabela 10 – Percentual atômico e em massa dos elementos presentes na amostra de PAni(AC) na área que está delimitada na Figura 22b, através do método de EDS	74
Tabela 11 – Bandas de absorção na região do infravermelho das amostras dos híbridos H-1, H-2 e H-3	78
Tabela 12 – Dados de difração de raios – X referentes as amostras dos híbridos H-1,H-2 e H-3, obtidos usando a equação de Bragg e Scherrer.	80
Tabela 13 – Percentual atômico e em massa dos elementos presentes na amostra do híbrido H-1 na área que está delimitada na Figura 18b, através do método de EDS.....	81
Tabela 14 – Percentual atômico e em massa dos elementos presentes na amostra do híbrido H-2 na área que está delimitada na Figura 20b, através do método de EDS.....	82

Tabela 15 – Percentual atômico e em massa dos elementos presentes na amostra do híbrido H-3 na área que está delimitada na Figura 22b, através do método de EDS	83
Tabela 16 – Valores de condutividade elétrica da amostra de PAni(AC) e dos híbridos H-1, H-2 e H-3	88
Tabela 17 – Parâmetros obtidos dos ajustes do espectro Mössbauer registrado à temperatura ambiente das amostras dos híbridos H-1, H-2 e H-3. Os valores de deslocamento isomérico (DI), desdobramento quadrupolar (DQ), campo magnético hiperfina (B_{hf}) e área relativa (%)	90
Tabela 18 – Parâmetros obtidos dos ajustes do espectro Mössbauer registrado à temperatura de nitrogênio líquido das amostras dos híbridos H-1, H-2 e H-3. Os valores de deslocamento isomérico (DI), desdobramento quadrupolar (DQ), campo magnético hiperfina (B_{hf}) e área relativa (%)	93
Tabela 19 – Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de contato com H-1	98
Tabela 20 – Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de contato com H-2	99
Tabela 21 – Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de contato com H-3 ..	100
Tabela 22 – Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de contato com a PAni(AC)	101
Tabela 23 – Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de contato com o óxido de ferro magnético	102
Tabela 24 – Concentração de azul de metileno em contato com PAni(AC), H-1, H-2, H-3 após 24 horas com ausência de luz ultravioleta.....	104
Tabela 25 – Concentração de azul de metileno em contato com híbrido H-1, após a exposição à radiação ultravioleta nos intervalos de tempo de 0 a 9 h.....	106
Tabela 26 – Concentração de azul de metileno em contato com híbrido H-2, após a exposição à radiação ultravioleta nos intervalos de tempo de 0 a 9 h.....	107
Tabela 27 – Concentração de azul de metileno em contato com híbrido H-3, após a exposição à radiação ultravioleta nos intervalos de tempo de 0 a 9 h.....	108
Tabela 28 – Concentração de azul de metileno em contato com PAni(AC), após a exposição à radiação ultravioleta nos intervalos de tempo de 0 a 9 h	109
Tabela 29 – Concentração de azul de metileno em contato com OM após a exposição à radiação ultravioleta nos intervalos de tempo de 0 a 9 h	110
Tabela 30 – Concentração de azul de metileno em contato com os materiais híbridos H-1, H-2, H-3 e PAni(AC) após a exposição à radiação ultravioleta durante 24 horas.....	112

LISTA DE ABREVEATURAS

AC	Ácido cítrico
AM	Azul de metileno
B	Campo magnético
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
D _c	Diâmetro crítico
DRX	Difração de Raios X
BE	Base esmeraldina
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
h	Lacuna na banda de valência
LEB	Leucoesmeraldina
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OM	Óxido de ferro magnético
PAni	Polianilina
PC	Polímeros condutores
PICs	Polímeros intrinsecamente condutores
pKa	Logaritmo negativo da constante de acidez
PNB	Pernigranilina
PPy	Polipirrol
PSA	Persulfato de amônio
PTh	Poliotiofeno
T _C	Temperatura de Curie
TGA	Análise termogravimétrica
T _N	Temperatura de Néel
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
2.1	ÓXIDOS DE FERRO	23
2.2	PRINCIPAIS TIPOS DE COMPORTAMENTOS MAGNÉTICOS.....	28
2.3	POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES	31
2.4	POLIANILINA	34
2.5	ÁCIDO CÍTRICO	36
2.6	NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM POLÍMEROS	38
2.3	ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES	39
3	OBJETIVOS	43
3.1	OBJETIVO GERAL	43
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
4.1	REAGENTES E MATERIAIS.....	44
4.2	SÍNTESE DA PANi(AC).....	46
4.3	OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO	47
4.4	PREPARAÇÃO DOS HÍBRIDOS ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO COM A PANi(AC)	48
4.5	CARACTERIZAÇÃO DA PANi(AC), ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO E DOS HÍRIDOS DE ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO COM A PANi(AC)	49
4.5.1	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	49
4.5.2	Difração de raios X.....	49
4.5.3	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva	49
4.5.4	Microscopia eletrônica de transmissão	50
4.5.5	Análise termogravimétrica	50
4.5.6	Determinação da condutividade elétrica.....	50
4.5.7	Espectroscopia de Mössbauer	51

4.5.8	Magnetometria de amostra vibrante	51
4.6	AVALIAÇÃO DE ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO	51
4.6.1	Teste de adsorção.....	52
4.6.2	Teste de fotodegradação.....	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
5.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE FERRO MAGNÉTICO	54
5.1.1	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	56
5.1.2	Difração de raio X.....	58
5.1.3	Microscopia eletrônica de varredura	60
5.1.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão	62
5.1.5	Análise termogravimétrica	63
5.1.6	Espectroscopia Mössbauer	65
5.1.7	Magnetometria de amostra vibrante	67
5.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PANi(AC)	69
5.2.1	Síntese da PANi(AC).....	69
5.2.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	69
5.2.3	Difração de raio X da PANi(AC).....	72
5.2.4	Microscopia eletrônica de varredura	73
5.2.5	Microscopia eletrônica de transmissão	74
5.2.6	Análise termogravimétrica	75
5.3	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS HÍBRIDOS DE ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO COM A PANi(AC)	76
5.3.1	Síntese dos híbridos	76
5.3.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	77
5.3.3	Difração de raios X.....	79
5.3.4	Microscopia eletrônica de varredura	80
5.3.5	Microscopia eletrônica de transmissão	84
5.3.6	Análise termogravimétrica	85
5.3.7	Determinação da condutividade	87
5.3.8	Espectroscopia Mössbauer	88

5.3.9	Magnetometria de amostra vibrante	94
5.4	TESTE DE ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO.....	95
5.4.1	Teste de adsorção.....	96
5.4.2	Teste de fotodegradação.....	104
6	CONCLUSÃO	114
	REFERÊNCIAS.....	115

1 INTRODUÇÃO

A partir da descoberta, em 1977, de que polímeros podem conduzir eletricidade, surgiu uma nova classe de polímeros, chamados de polímeros intrinsecamente condutores (PICs). Essa nova classe de polímeros apresenta propriedades elétricas semelhantes aos metais. A polianilina (PAni) é um polímero condutor e tem sido estudada cada vez mais nos últimos anos devida às suas propriedades elétricas (ARAÚJO; DE PAOLI, 2009; DHAND et al., 2011; SHUMAKOVICH et al., 2012).

As propriedades físicas e químicas da PAni podem ser alteradas por meio da dopagem ácida, desta forma possibilita o melhoramento da solubilidade em solventes orgânicos e também a sua condutividade elétrica. Os ácidos orgânicos têm sido amplamente utilizados como dopantes para melhorar essas propriedades (HINO et al., 2006; JAYMAND, 2013).

Entre os óxidos metálicos existentes, os OM na forma de magnetita (Fe_3O_4) e a maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) tem mostrado ser um componente importante para aplicações tecnológicas, por apresentarem além de propriedades elétricas e magnéticas, também propriedades catalíticas (REDDY; LEE; GOPALAN, 2008). Na escala nanométrica estes óxidos de ferro podem ser incorporados experimentalmente em polímeros condutores produzindo materiais híbridos que exibem propriedades elétricas e magnéticas (ZHANG et al., 2010).

Os materiais híbridos podem ser definidos como um novo material obtido a partir de combinações de dois componentes, sendo um orgânico e o outro inorgânicos, tendo em vista a obtenção de novas propriedades, através de interações sinérgicas e complementares de seus constituintes. Estas novas propriedades obtidas estão ausentes em seus componentes individuais, tornando estes materiais híbridos promissores em diversas áreas de aplicação (ABBOUD

et al., 2015), tais como: na adsorção de dióxido de carbono (TAMILARASAN; RAMAPRABHU, 2012), e do corante azul de metileno (JAMWAL et al., 2017).

Muitos corantes são utilizados em processos industriais, principalmente em indústrias têxteis, gerando resíduos e causando danos ao meio ambiente. Uma alternativa de minimizar esses danos é a utilização de materiais adsorventes dos corantes que possam ser eficientes e de baixo custo, além de serem retirados facilmente do meio. Recentemente o uso de materiais híbridos tem sido utilizado na remoção de corantes em meio aquoso, sendo uma alternativa de materiais com propriedades adsorventes (JAMWAL et al., 2017; PANG et al., 2017).

Este trabalho visa à obtenção e caracterização de materiais híbridos de óxido de ferro magnéticos com polianilina dopada com ácido cítrico, com intuito de avaliar a ação desses híbridos na adsorção e fotodegradação do corante azul de metileno em meio aquoso.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ÓXIDOS DE FERRO

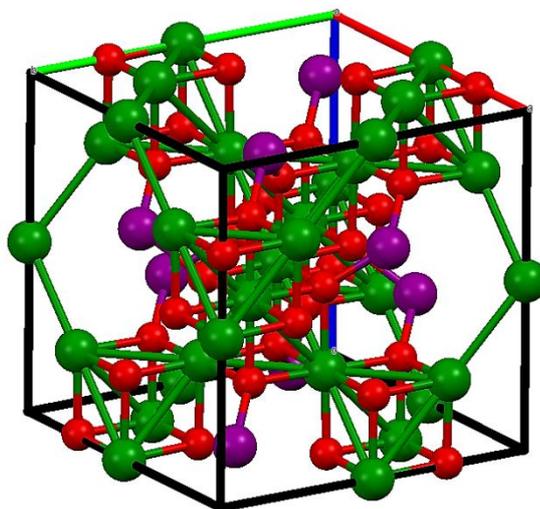
Os óxidos de ferro são compostos que estão presentes em quase todas as rochas e solos da crosta terrestre. Devido a sua baixa toxicidade, boa estabilidade química e seu baixo custo de produção, os óxidos de ferro têm sido utilizados como pigmentos inorgânicos, matéria prima para a indústria de ferro e aço e como materiais importantes na produção de ímãs permanentes. Nos diversos campos de aplicação dos óxidos de ferro, o que tem atraído grande interesse são os processos que envolvem adsorção e catálise, por apresentar propriedade redox e texturais. Os minérios de ferro mais comum presentes na natureza são: a hematita (α -Fe₂O₃), goethita (α -FeOOH), maguemita (γ -Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄) (CUDENNEC; LECERF, 2005; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

As ferritas são combinações de óxidos metálicos que apresentam uma estrutura do tipo espinélio. Para que estes materiais sejam chamados de ferritas são necessários a presença de íons Fe³⁺ combinados com íons de metais de transição bivalentes. As ferritas superparamagnéticas podem ser representadas pela fórmula MFe₂O₄ (sendo M = Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺), dependendo dos cátions presentes nos sítios tetraédrico e octaédrico, as estruturas podem ser do tipo espinélio normal, invertido ou misto (MATHEW; JUANG, 2007; KEFENI; MAMBA; MSAGATI, 2017). Em uma estrutura de espinélio, estão presentes em uma célula unitária 32 íons de O²⁻ e 24 íons metálicos, dos quais 8 íons metálicos ocupam o sítio tetraédrico e 16 íons metálicos ocupam o sítio octaédrico (GUPTA et al., 2017). Conforme a estrutura a ferrita pode ser presentada pela fórmula (M_{1-x}²⁺)(Fe_x³⁺)[M_x²⁺(Fe_{2-x}³⁺)]O₄, na qual os parênteses e os colchetes estão representados os sítios tetraédrico e octaédrico, respectivamente. O x representa o grau de inversão, no caso do x =

0 a estrutura e do tipo espinélio normal, se o $x = 1$ e do tipo espinélio invertido e quando $0 < x < 1$ a estrutura e do tipo espinélio misto (KEFENI; MAMBA; MSAGATI, 2017).

A Figura 1 representa a célula unitária da magnetita. A magnetita é um óxido de ferro semiconductor e possui uma estrutura do tipo espinélio invertido, com célula unitária cúbica de face centrada, sua fórmula pode ser descrita como AB_2O_4 , na qual o sítio tetraédrico está representado por A e são ocupados por íons Fe^{3+} e o sítio octaédrico está representado por B e são ocupados por íons Fe^{3+} e Fe^{2+} (KLOTZ et al., 2008; JARAMILLO-TABARES; ISAZA; DE TORRESI, 2012). A ferrita de ferro tem atraído grande importância na área tecnológica, devido as suas propriedades magnéticas, catalíticas e biológicas (REDDY; LEE; GOPALAN, 2008). As partículas deste óxido magnético em escala nanométrica tem exibido uma alta capacidade de adsorção de metais pesados em águas residuais, por apresentar uma superfície anfotérica, fácil dispersão e uma alta relação superfície-volume, além disso, todo o material pode ser removido por meio de um campo magnético externo, evitando assim resíduos secundários (GIRALDO; ERTO; MORENO-PIRAJÁN, 2013).

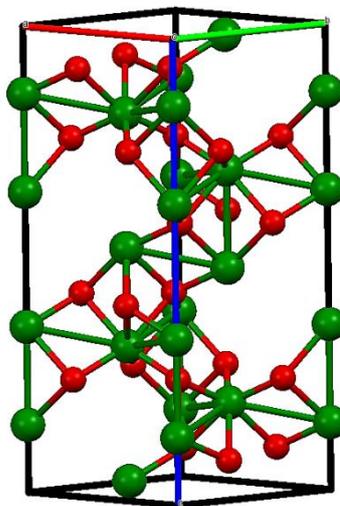
Figura 1 – Representação da célula unitária da magnetita (Fe_3O_4). Os íons Fe^{3+} são representados por esferas verdes, os íons Fe^{2+} são representadas por esferas roxas e os íons O^{2-} são representados por esferas vermelhas.



Fonte: Adaptado de (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

A hematita é um óxido de ferro que na sua forma mineral está presente em rochas sedimentares, metamórficas e ígneas, além dos solos, sendo o óxido de ferro mais estável em condições ambientais (PONOMAR et al., 2017). Em sua forma artificial tem sido largamente utilizada como fotocatalisador, catalizador, pigmento inorgânico, em sensores de gás e abrasivos (WU et al., 2015; KREHULA et al., 2017). Este óxido de ferro apresenta a fórmula $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, e sua estrutura cristalina é baseada no empacotamento de íons O^{2-} com dois terços dos sítios octaédricos ocupados com cátions Fe^{3+} (KREHULA et al., 2017) e os outros um terço dos sítios são arranjados regularmente, originando anéis hexagonais, cuja célula unitária está representada na Figura 2 (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

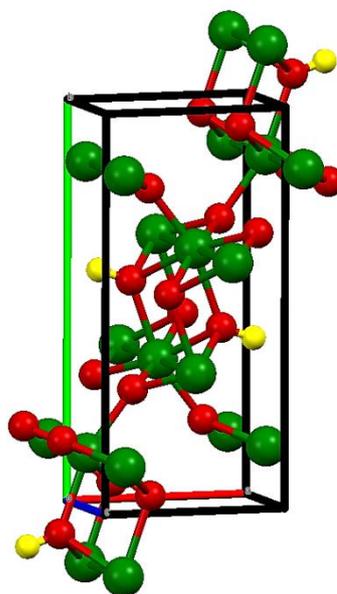
Figura 2 – Representação da célula unitária da hematita (α -Fe₂O₃). Os íons de Fe³⁺ são representados por esferas verdes e os íons de O²⁻ são representadas por vermelhas.



Fonte: Adaptado de (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

A estrutura cristalina da goethita (α -FeOOH) está representada na Figura 3. A goethita em sua forma mineral pode ser encontrado em solos e rochas que contém ferro na sua composição, geralmente em regiões úmidas e semi-áridas. Este óxido possui características antiferromagnéticas e exibe uma estrutura ortorrômbica, na qual os íons Fe³⁺ que está no centro do octaedro coordena com os íons O²⁻ e íons OH⁻. Apesar da goethita ser um óxido termodinamicamente estável, em temperatura ambiente, quando aquecida em temperatura superior a 200 °C sofre desidroxilação, formando a hematita (KOSMULSKI et al., 2004; LIU; CHEN; FROST, 2013; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; WANG et al., 2015).

Figura 3 – Representação da estrutura cristalina da Goethita (α -FeOOH). Os íons Fe^{3+} são representados por esferas verdes, os íons de O^{2-} são representados por esferas vermelhas e os átomos de hidrogênio pelas esferas amarelas.



Fonte: Adaptado de (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

A maguemita (γ - Fe_2O_3) é um óxido de ferro que apresenta características ferromagnéticas em temperatura ambiente e em temperatura de Curie (T_c) 655°C . Podem ser obtidas por meio da oxidação da magnetita por processo natural ou induzido. Esta oxidação pode iniciar em temperaturas menores que 50°C sendo acelerada a uma temperatura entre $200 - 250^\circ\text{C}$, se o aquecimento ultrapassar 300°C pode ocorrer a formação de hematita. A estrutura da maguemita é do tipo espinélio invertido com a presença unicamente de cátions trivalentes nos sítios tetraédricos e octaédricos, neste último sítio, apresenta vacâncias provenientes de cátions bivalentes. Apesar de possuir estrutura cristalina e propriedades magnéticas semelhantes à da magnetita, a maguemita difere em suas propriedades ópticas, elétricas e também em sua estabilidade química (SERNA; MORALES, 2004; SHOKROLLAHI, 2017).

2.2 PRINCIPAIS TIPOS DE COMPORTAMENTOS MAGNÉTICOS

Os materiais magnéticos quando expostos a um campo elétrico externo, podem ser classificados quanto a sua resposta a este campo, dependendo da sua estrutura atômica, excitação eletromagnética, pressão e temperatura. As descrições das orientações dos momentos magnéticos de um material podem ajudar a identificar as diferentes formas de magnetismo. Podem ser descritos cinco tipos básicos de comportamentos magnéticos: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo (MATHEW; JUANG, 2007; SOLER; PATERNO, 2016).

O diamagnetismo é um tipo de repulsão fraca observado em todos os materiais, quando aplicado um campo magnético. Os materiais com características diamagnéticas apresentam susceptibilidade negativa, devido ao resultado da relação entre o momento magnético por unidade de volume (M) e a intensidade do campo magnético (B) externo aplicado (KITTEL, 2000; CARNEIRO; TOUSO; BAFFA, 2003). Este fenômeno está relacionado com a tendência das cargas externas em blindarem parcialmente o interior do corpo contra a ação de um campo magnético externo (KITTEL, 2000). Geralmente o efeito do diamagnetismo nos materiais é disfarçado pela ação do efeito paramagnético e ferromagnético (CARNEIRO; TOUSO; BAFFA, 2003).

O paramagnetismo é resultado da tendência de alinhamento dos momentos magnéticos moleculares com o campo magnético externo aplicado, provocando um aumento na intensidade do campo aplicado. Os materiais com essas características apresentam uma susceptibilidade positiva (CARNEIRO; TOUSO; BAFFA, 2003). Esta tendência ao alinhamento se depara com a oposição a agitação térmica, desta forma a susceptibilidade paramagnética deve

depende da temperatura (T), aumentando a temperatura a susceptibilidade diminui (RIBEIRO, 2000).

Existe outra maneira de observar o paramagnetismo, conhecida como paramagnetismo de Pauli, que é percebido principalmente em metais. Os elétrons de condução possuem momentos magnéticos que podem ser ordenados com o campo magnético aplicado, no qual a banda de condução é separada em duas com aplicação do campo, sendo uma com spin $1/2$ e a outra com $-1/2$, o resultado do momento magnético entre as duas bandas tem a direção do campo, caracterizando o paramagnetismo. Uma peculiaridade deste paramagnetismo é que a magnitude é aproximadamente independente da temperatura e em outros casos, assume valores muito pequenos. Materiais com metais de elementos não magnéticos, isolantes e íons de elementos dos actinídeos entre outros, são exemplos de materiais paramagnéticos (KITTEL, 2000; RIBEIRO, 2000).

Ferromagnetismo está presente em alguns elementos, tais como: ferro, níquel e cobalto puros ou ligados com outros elementos formando as ligas metálicas. Estes materiais apresentam uma alta magnetização espontânea abaixo da temperatura de Curie (T_c) e está relacionado com forte interação dos momentos de dipolo magnético provocando o alinhamento paralelo dos *spins* (RIBEIRO, 2000). Estes materiais ferromagnéticos com momentos de dipolos magnéticos alinhados, podem apresentar magnetização espontânea sem aplicação de campo magnético. Os ímãs rígidos são materiais que apresentam magnetização permanente na ausência de um campo magnético (MATHEW; JUANG, 2007).

Ferrimagnetismo apresenta magnetização e momento de dipolo magnético permanente sem a presença de um campo magnético externo a temperatura ambiente, ocorrendo de forma semelhante no ferromagnetismo. Sua magnetização desaparece quando exposto a uma temperatura crítica ou temperatura de Curie, tornando-se paramagnéticos (CULLITY; GRAHAM,

2009). Os materiais ferrimagnéticos mais importantes são os óxidos duplos de ferro ou com outros metais, conhecidos como ferritas. As ferritas podem apresentar forma cúbica ou hexagonal. Na sua forma cúbica destaca a magnetita e na forma hexagonal destacam a hexaferrita de bário ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) e hexaferrita de estrôncio ($\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) (SOLER; PATERNO, 2016).

Antiferromagnetismo da mesma forma que o ferromagnetismo tem a sua origem da interação entre os spins e do alinhamento dos momentos magnéticos, porém o alinhamento ocorre em sentido oposto, desta forma os momentos magnéticos da vizinhança se anulam mutuamente (RIBEIRO, 2000). Além disso, a susceptibilidade de um antiferromagnético pode variar com a temperatura. Essa temperatura pode atingir um valor crítico também chamada de temperatura de Néel (T_N), no qual o material acima da T_N pode apresentar características paramagnéticas e se estiver abaixo da T_N pode exibir características antiferromagnética (CULLITY; GRAHAM, 2009).

O comportamento superparamagnético apresenta dependência das estruturas dos domínios magnéticos quando o tamanho do material atinge proporções nanométricas. Todo material que exibe características ferromagnéticas ou ferrimagnéticas e estão abaixo da temperatura de Curie apresenta regiões chamadas de domínios magnéticos, na qual estas pequenas regiões mostram o alinhamento mútuo dos momentos de dipolo magnéticos na mesma direção. Estes domínios são separados através das paredes de domínio, nos quais a direção de magnetização varia gradualmente (SOLER; PATERNO, 2016).

Quando um material magnético está em proporções nanométricas os tamanhos e as interfaces dos domínios são reduzidos, desta forma toda estrutura interna é modificada. No momento em que as partículas diminuem seu tamanho em valores críticos, não ocorrerá divisão em domínios menores, permanecendo um único domínio (SOLER; PATERNO, 2016).

O comportamento magnético de um sistema de monodomínio pode ser caracterizado pelo alinhamento mútuo dos momentos magnéticos atômico em uma única direção, desta forma cria um grande momento magnético. No superparamagnetismo os momentos magnéticos das partículas se comportam de forma semelhante ao sistema paramagnético, no entanto, o momento magnético total e a magnitude são muito maiores que nos átomos individuais (SOLER; PATERNO, 2016).

2.3 POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES

Os polímeros intrinsecamente condutores (PICs) são polímeros orgânicos que apresentam propriedades elétricas semelhante aos metais. Foram descobertos em 1977 por Shirakawa e seu colaboradores, depois de terem dopado o poliacetileno que exibiu características elétricas próximas à dos metais, sendo definida uma nova classe de polímeros (SVIRSKIS et al., 2010).

Nas últimas décadas, os PICs têm sido amplamente estudados por vários grupos de pesquisas, devido à combinação de suas propriedades químicas e mecânicas com propriedades elétricas de metais e semicondutores, podendo ser aplicados em diversas áreas, tais como: biossensores, dispositivos eletroquímicos, blindagem eletromagnética, eletroeletrônicos, supercondensadores, eletrodos e membranas (ARAÚJO; DE PAOLI, 2009; BHADRA et al., 2009; KHAIRY; GOUDA, 2015; BROOKE et al., 2017).

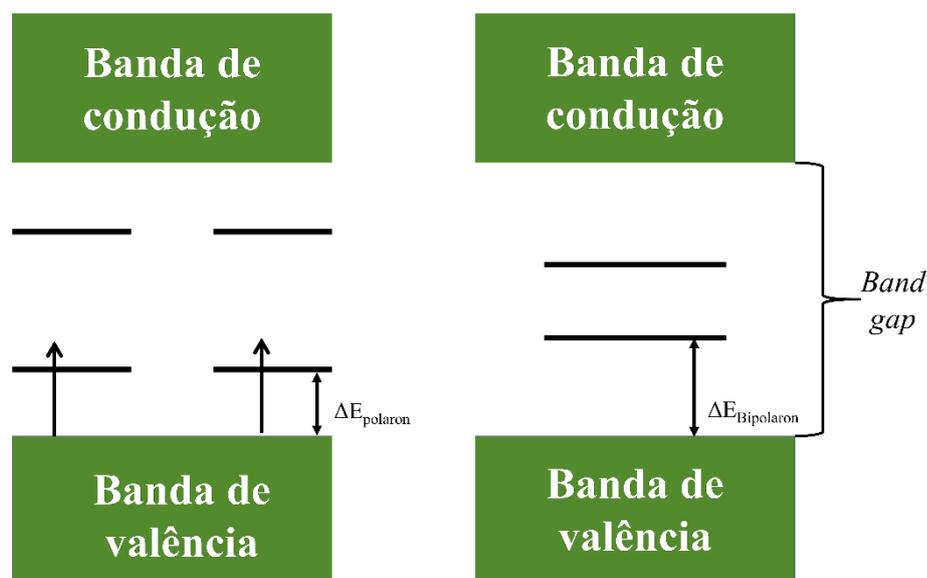
Os polímeros condutores (PC) possuem em sua cadeia principal ligações duplas e simples alternadas. Estes polímeros apresentam características de semicondutores, devido a presença de um sistema de elétrons π conjugado em sua estrutura (BHADRA et al., 2009). A existência destes tipos de ligações conjugadas, promovem a deslocalização dos elétrons π ao longo da cadeia polimérica, possibilitando que os elétrons π migrem de um átomo para outro,

desta forma facilita o movimento de cargas pela cadeia da macromolécula (HEEGER, 2001).

Os polímeros conjugados poli(*para*-fenileno) e *trans*-poli(acetileno), quando dopados com aceitadores de elétrons (AsF_5 , HSO_3F , SO_3 , ou SbCl_5) podem ser chamados de sais catiônicos, nos quais são removidos elétrons de sua cadeia, através da oxidação química. Também pode ser chamado de sal aniônico, o polímero conjugado *trans*-poli(acetileno), quando dopado com doadores de elétrons (K, Na ou Li) no qual são adicionados elétrons em sua cadeia através da polimerização eletroquímica (DE PAOLI; MENESCAL, 1986; YAN LMAZ; SARAC, 2014).

Nos semicondutores, existe um pequeno intervalo de energia, chamada de *gap*, entre o orbital de valência de mais alta energia (HOMO) e o orbital de condução de mais baixa energia (LUMO), desta forma os elétrons podem ser excitados termicamente ou eletricamente e conduzidos entre esses intervalos de energia (YAN LMAZ; SARAC, 2014). No estado fundamental os polímeros condutores estão com as ligações do tipo-p parcialmente localizadas. Após a oxidação durante o processo de dopagem, são criados estados energéticos auto localizados na região do *gap*. Estes estados energéticos auto localizados são chamadas de polarons e bipolarons, e estão representadas de acordo com o esquema da Figura 4. Os polarons são estados eletrônicos localizados após a remoção de um elétron do polímero conjugado neutro. O bipolaron é formado através da remoção de um segundo elétron do polaron. Desta forma, para melhorar a condutividade elétrica, tanto os polímeros condutores e semicondutores inorgânicos devem ser dopados (FAEZ et al., 2000; YAN LMAZ; SARAC, 2014).

Figura 4 – Representação esquemática das bandas de condução.



Fonte: Adaptado de (FAEZ et al., 2000).

Desde a descoberta do poliacetileno como polímero condutor, outros polímeros também chamaram a atenção por apresentarem facilidade no processamento, propriedades elétricas únicas e propriedades química e eletroquímicas controláveis. Além disso, estes polímeros condutores possuem processos de dopagem reversível permitindo que sua condutividade elétrica seja ajustada com diferentes ordens de magnitude, variando de 10^{-10} para 10^5 S cm^{-1} , ou seja, de isolante para semicondutor e condutor (BHADRA et al., 2009; HO et al., 2013).

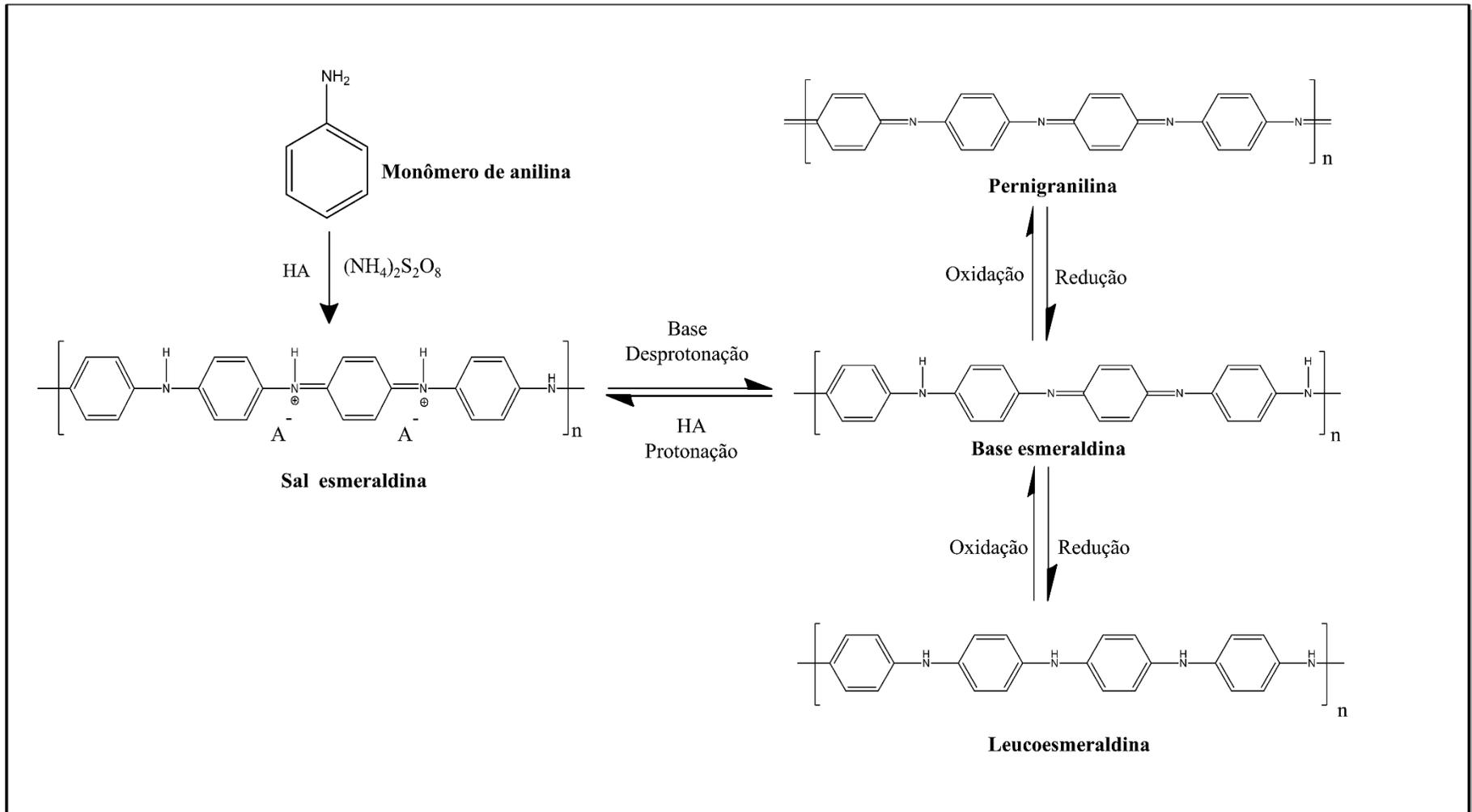
Alguns dos polímeros condutores mais utilizados, incluem o poliotiofeno (PTh), o polipirrol (PPy) e a polianilina (PAni). Entre os polímeros intrinsecamente condutores disponíveis, a PAni tem se destacado por apresentar tecnologia de síntese simples, excelentes propriedades elétricas e química, boa estabilidade no ambiente e baixo custo do monômero, comparados com outros polímeros condutores (CIRIC-MARJANOVIC, 2013; HO et al., 2013; FARIAS-MANCILLA et al., 2016).

2.4 POLIANILINA

A polianilina pode ser sintetizada através da oxidação química, eletroquímica, fotoeletroquímica, enzimática entre outros métodos especiais. A oxidação química é a mais utilizada em grande escala. Na oxidação química, a PANi é sintetizada em meio ácido com a presença de um agente oxidante, por exemplo, o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) e o persulfato de amônio $[(NH_4)_2S_2O_7]$, a utilização deste último oxidante pode apresentar bons resultados quanto ao rendimento e na condutividade elétrica (FAEZ et al., 2000; ARAÚJO; DE PAOLI, 2009; BHADRA et al., 2009; GOMES; OLIVEIRA, 2012). A PANi tem sido frequentemente usada para o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos, supercondensadores, dispositivos eletrocromáticos e fotocatalisadores (CHOTSUWAN et al., 2017).

A Figura 5 mostra o esquema do processo de polimerização oxidativa da anilina em meio ácido e na presença de um oxidante forte, além disso, mostra os três estados de oxidação da polianilina: base leucoesmeraldina (BLE, forma totalmente reduzida), base esmeraldina (BE, forma parcialmente oxidada) e base pernigranilina (BPN, forma completamente oxidada). Entre as três formas da PANi citadas anteriormente, o sal esmeraldina é a única forma que apresenta condutividade elétrica. Entretanto a base esmeraldina pode ser convertida em sal esmeraldina por meio da protonação com ácido bem como ser regenerado por meio da desprotonação com uma base (GOMES; OLIVEIRA, 2012).

Figura 5 – Esquema da polimerização oxidativa da anilina em meio ácido e os três estados de oxidação da polianilina.



Fonte: Adaptado de (HAN et al., 2017).

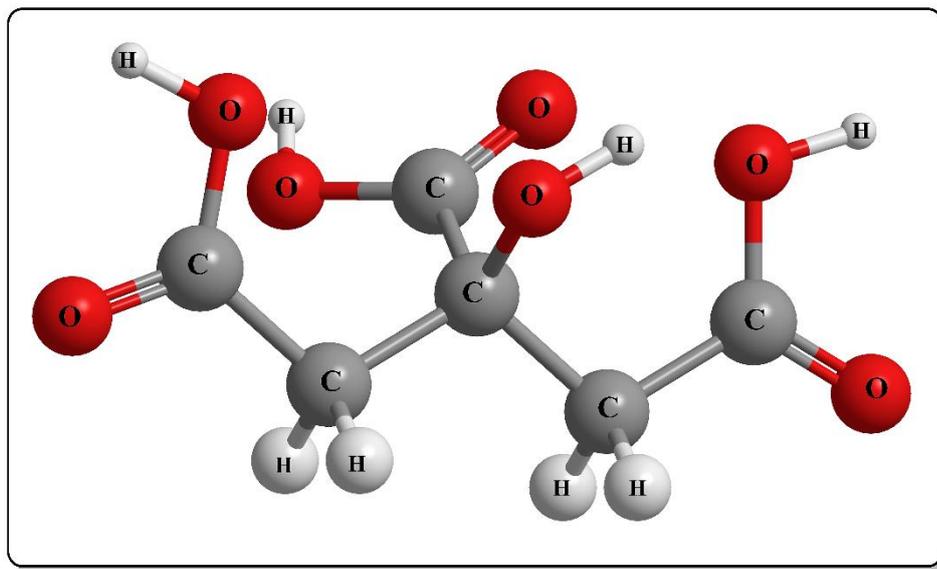
Os polímeros condutores e também a maioria de seus derivados, podem ser transformados em materiais condutores a partir do seu estado isolante, através dos métodos de dopagem. Existem vários tipos de dopagem, tais como: dopagem química por transferência de carga, dopagem eletroquímica, fotodopagem, dopagem por injeção de carga e a dopagem química por ácido-base (JAYMAND, 2013).

Os ácidos orgânicos, tais como ácido acético, tartárico e cítrico tem sido utilizado como dopantes em polímeros eletricamente condutores. A dopagem da polianilina com ácido cítrico tem revelado bons resultados em relação aos outros ácidos carboxílicos, quando se trata do melhoramento da condutividade elétrica (KULKARNI et al., 2004; HINO et al., 2006). Diversas aplicações do ácido cítrico em polímeros condutores e também em nanopartículas tem sido amplamente estudada. Neste trabalho foi utilizado ácido cítrico na dopagem da polianilina.

2.5 ÁCIDO CÍTRICO

O ácido 2-hidroxiopropano-1,2,3-tricarboxílico, cuja estrutura química está representada na Figura 6, é conhecido comercialmente como ácido cítrico (AC), apresenta massa molar $192,12 \text{ g mol}^{-1}$, está presente em pequenas quantidades em plantas e animais como metabólito formado no Ciclo de Krebs. Além disso, está presente nas frutas cítricas como no abacaxi, limão e laranja. O AC puro é sólido, sua coloração varia do incolor a branco, muito solúvel em água e não tóxico (MAX et al., 2010; KIRIMURA; HONDA; HATTORI, 2011; ANGUMEENAL; VENKAPPAYYA, 2013).

Figura 6 – Representação da estrutura química do ácido cítrico.



Fonte: Adaptado de (FERREIRA et al., 2014).

O ácido cítrico é vendido na forma anidra e monohidratado, apresenta pKa igual a 3,13; 4,78 e 6,43 em temperatura ambiente. Os grupos de ácidos carboxílicos e hidroxilas presentes podem atuar como agentes complexantes de cátions di e trivalentes. O AC vem sendo utilizado nos setores da alimentação, farmacêutico e industrial. No setor de alimentos, confeitaria e bebidas é considerado o acidulante mais versátil e muito utilizado por apresentar sabor agradável e também possibilita o melhoramento de sabores já existentes. Além disso, pode ser empregado como conservante (PAZOUKI; PANDA, 1998; KIRIMURA; HONDA; HATTORI, 2011).

As modificações na superfície de nanopartículas de óxido de ferro magnéticas com ácido húmico e ácido cítrico tem demonstrado eficiência na adsorção do corante azul de metileno e também na adsorção de metais pesados como os íons cádmio bivalentes Cd (II), quando comparado com a nanopartícula sem revestimento (ZHANG et al., 2013; SINGH et al., 2014).

2.6 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COM POLÍMEROS

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos possuem propriedades físicas e químicas que são melhoradas a partir da combinação entre os seus diferentes componentes. Nanocompósitos de polímeros semicondutores com nanopartículas combinadas com diferentes propriedades elétricas e magnéticas tem atraído a atenção, devido a sua ampla aplicação, tais como na blindagem eletromagnética, ópticas não lineares entre outros (ARAÚJO et al., 2015).

Na obtenção dos híbridos de polímeros condutores e nanopartículas de óxido de ferro magnético (OM), são estabelecidas duas rotas de síntese. Na primeira rota, o método se baseia na formação *in-situ* de partículas de óxido de ferro magnético na presença do polímero condutor. Na segunda rota, a polimerização dos monômeros ocorre em presença das nanopartículas de óxido de ferro magnético. Esta última rota tem demonstrado melhores controles em relação ao tamanho das partículas, sua morfologia e propriedades magnéticas. As interações entre o polímero condutor e as partículas de OM são de natureza química e eletrostática (YANG et al., 2009; HAN et al., 2017).

A preparação de compósitos poliméricos com partículas inorgânicas não visa apenas a facilidade de preparação, mas também adquirir propriedades mecânicas peculiares dos componentes inorgânicos (LI; JIANG; XU, 2007). A PANi é um dos polímeros condutores que tem atenção considerável para a preparação de compósitos poliméricos contendo partículas, tais como Fe_3O_4 , TiO_2 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , entre outros. Muitos trabalhos têm sido publicados na preparação de compósitos com PANi contendo nanopartículas que apresentam comportamentos sinérgicos ou complementar entre a PANi e as nanopartículas inorgânicas (LI; JIANG; XU, 2007; BALAJI; CHITHRA LEKHA; PATHINETTAM PADIYAN, 2012; DONESCU et al., 2017). Além destes

híbridos possuem aplicações elétricas e magnéticas, dados da literatura disponíveis mostram a sua ação catalítica na remoção de corantes orgânicos (LONG et al., 2005; SALEM; AL-GHONEMIY; ZAKI, 2009).

2.3 ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES

A maioria dos corantes orgânicos é estável mesmo quando exposto a luz, calor e às vezes com agentes oxidantes. A remoção de corantes orgânicos em águas residuais, torna-se um grande desafio no tratamento de água nos efluentes industriais. Diversas técnicas têm sido propostas nos últimos anos na remoção de corantes em águas residuais, como por exemplo, a combinação de processos de fotocatalise e adsorção, através de materiais que podem ser regenerados e em seguida reutilizados (KADIROVA et al., 2013; ZHANG et al., 2013).

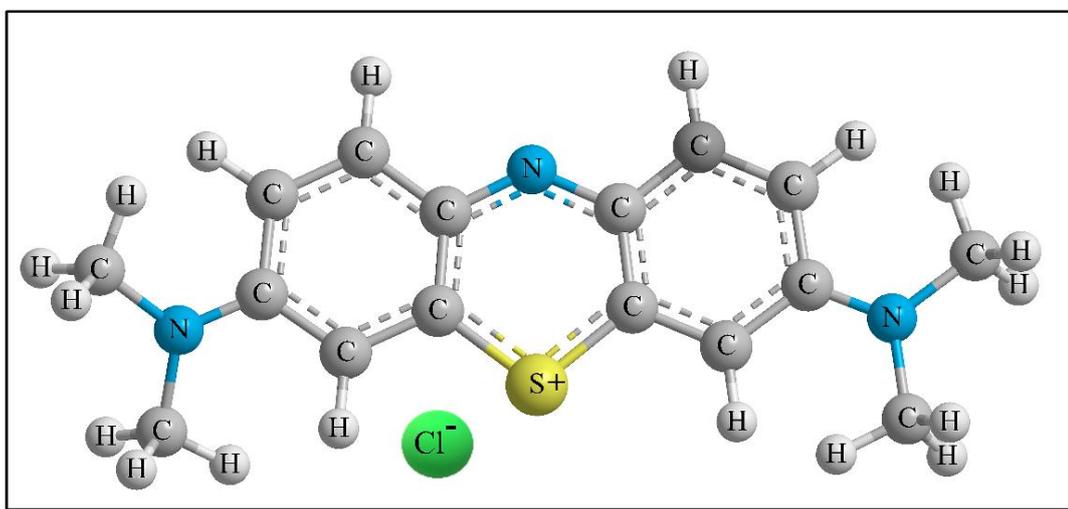
Diversas atividades industriais, como têxteis, couro, papel e plásticos, utilizam corantes orgânicos para colorir seus produtos e consomem grandes quantidades de água. Os resíduos destas atividades podem conter corantes que apresentam toxicidade ao meio ambiente. O descarte destes corantes é preocupante, pelos efeitos gerados, tanto para o meio ambiente quanto para os seres humanos, podendo causar queimaduras nos olhos, problemas respiratórios e se for ingerido pode causar náuseas, vômitos e confusão mental. Além disso, os corantes no meio aquático impedem a penetração da luz retardando a atividade fotossintética e inibe o crescimento da biota e também apresenta tendência em sequestrar íons metálicos que produzem pequena toxicidade nos peixes e em outros organismos (RAFATULLAH et al., 2010; ZHANG et al., 2015).

O azul de metileno (AM) apresenta massa molar de $319,85 \text{ g mol}^{-1}$, ele é utilizado como corante de algodão, lã e seda nas indústrias têxteis. Na Figura 7 está representada a estrutura química do azul de metileno, que é um corante

básico, catiônico, solúvel em água e álcool, desinfetante, antisséptico, empregado em análises de ácido ascórbico e detergentes. Além disso, é utilizado como agente de coloração em certos fluidos corporais e tecidos para facilitar a visualização durante cirurgias e exames diagnósticos (LONGHINOTTI et al., 1996; SHAKOOR; NASAR, 2016; PANG et al., 2017; MOUNI et al., 2018).

Apesar de várias aplicações e por não ser altamente perigoso, o corante AM tem mostrado impactos negativos em seres humanos, animais e meio ambiente. Nos seres humanos e animais, quando em contato com a pele podem causar irritações, e se for ingerido pode causar irritações na boca, garganta esôfago e estômago. O descarte de águas residuais com AM no meio ambiente pode causar sérios danos aos ecossistemas aquáticos (AHMAD; MONDAL, 2012). Portanto, a remoção deste corante em águas residuais tem tornado uma preocupação quando se refere no tratamento de efluentes contendo esse tipo de corante (RAFATULLAH et al., 2010; SHAKOOR; NASAR, 2016).

Figura 7 – Representação da estrutura química do corante azul de metileno.



Fonte: Adaptado de (YAN et al., 2015).

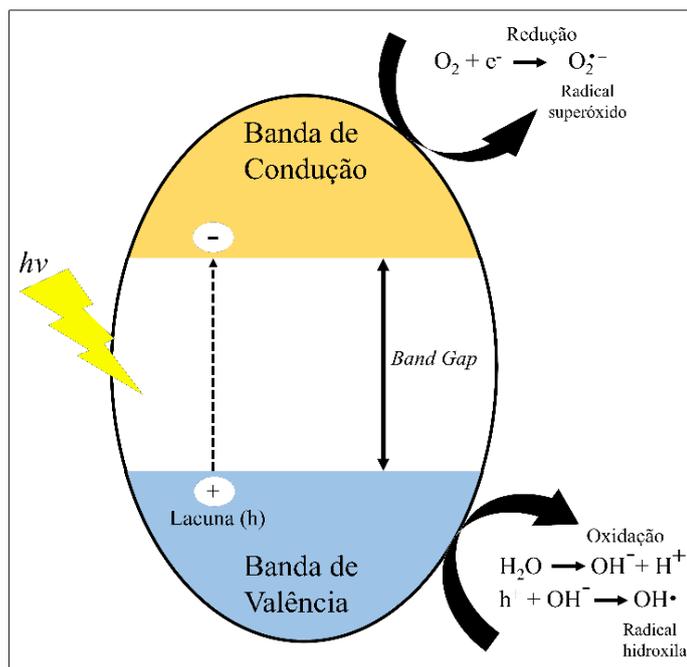
Para a remoção de corantes em águas residuais são utilizados diversos métodos, tais como: coagulação, adsorção, a precipitação, processo de separação por membranas, a osmose reversa e a degradação microbiana. Entre os métodos

de remoção, a adsorção é o processo de tratamento mais eficiente, pois apresenta baixo custo e facilidade no processamento (PANDIMURUGAN; THAMBIDURAI, 2016; PANG et al., 2017).

No decorrer da fotodegradação de um composto orgânico, uma maneira de gerar um radical para atuar na reação de degradação é a utilização de semicondutores fotoativados. No processo de fotocatalise utilizam-se semicondutores que são chamados de fotocatalisadores, tais como o TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnS , entre outros. O dióxido de titânio (TiO_2) entre os semicondutores é o mais utilizado na fotodegradação, devida sua estabilidade química na variação do pH, por possuir uma pequena taxa de recombinação, *band gap* na região do ultravioleta (UV) e quando irradiado por fótons demonstra alto poder de oxidação por apresentar lacuna (h) na banda de valência (PASCOAL et al., 2007; MOURÃO et al., 2009).

A fotocatalise heterogênea com a presença de um semicondutor é uma técnica vantajosa para a degradação de contaminantes presentes no ar, na água e também em superfícies de sólidos. A Figura 8 apresenta o esquema do mecanismo geral da fotocatalise heterogênea, utilizando TiO_2 como agente fotocatalítico. Seu mecanismo envolve basicamente a excitação dos elétrons através da irradiação de fótons na superfície de um semicondutor. Os fótons devem ter energia igual ou superior à do *band gap* do semicondutor, promovendo a excitação de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) que está vazia, gerando uma lacuna na banda de valência. O elétron e a lacuna na BV podem recombinar-se, liberando energia na forma de calor, ou podem reagir com aceitadores e doadores de elétrons que estejam adsorvidos nas superfícies do semicondutor (PAZ, 2006; MOURÃO et al., 2009).

Figura 8 – Representação do mecanismo da fotocatalise usando TiO_2 como agente oxidante.



Fonte: Adaptado de (PELAEZ et al., 2012).

A aplicação da PANi na remoção de corantes de águas residuais tem aumentado, devido a sua combinação com polímeros comuns ou com óxidos metálicos na formação de composto com aumento na área superficial tornando os materiais bons adsorventes (PANDIMURUGAN; THAMBIDURAI, 2016). Muitos trabalhos têm focado na modificação da superfície de nanopartículas magnéticas com o objetivo de melhorar as características de adsorção. As partículas magnéticas podem ser separadas da solução aquosa após a adsorção dos contaminantes, através de processo magnético simples (ZHANG et al., 2013).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi a preparação e a caracterização de materiais híbridos de óxido de ferro magnético com polianilina (PAni) dopada com ácido cítrico (AC) e sua avaliação na adsorção e fotodegradação do corante azul de metileno.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas de óxido de ferro magnéticas por coprecipitação;
- Sintetizar a polianilina dopada com ácido cítrico com concentração de anilina de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e com o valor da razão molar ácido/anilina de 1,5;
- Obtenção de materiais híbridos de OM/PAni(AC) através de polimerização *in situ*;
- Caracterizar as amostras por espectroscopia vibracional de absorção na região no infravermelho, medidas de condutividade elétrica pelo método de quatro pontas, difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura com sonda EDS, espectroscopia Mössbauer e medidas de magnetização;
- Realizar testes de adsorção e fotodegradação do corante azul de metileno usando a PAni(AC) e os híbridos de OM/PAni(AC) como agentes de adsorção e fotocatalise.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E MATERIAIS

Na parte experimental foram utilizados reagentes de grau analítico (P.A.) e sem purificação prévia. A Tabela 1 lista os nomes e as fórmulas químicas dos reagentes utilizados e especifica o fabricante. A Tabela 2 lista os nomes dos equipamentos utilizados nas síntese e caracterizações.

Tabela 1 – Nome, fórmulas químicas e fabricante dos reagentes utilizados na parte experimental

Reagentes	Fórmula química	Fabricante
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$	Vetec/Anidrol
Anilina	C_6H_7N	Neon
Azul de metileno	$C_{16}H_{18}N_3SCl$	Reagen
Cloreto ferroso tetrahidrato	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	Baker
Cloreto férrico hexahidratado	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	Vetec
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Neon
Persulfato de amônio	$(NH_4)_2S_2O_8$	Anidrol

Tabela 2 – Equipamentos utilizados para síntese e caracterizações das amostras

Equipamentos	Marca	Modelo	Instituição
Analisador termogravimétrico	PerkinElmer	Pyris 1 TGA	UEG
Banho ultrassônico	Unique	MaxiClean 1450	UEG
Câmara com lâmpada ultravioleta	Phillips	—	UEG
Difratômetro de Raios X	Rigaku	D/Max-2 ^a /C	UnB
Eletrômetro programável com fonte de tensão	Keithley	6517B	UEG
Espectrofotômetro Mössbauer	Weiss	—	UnB
Espectrofotômetro UV-vis	PerkinElmer	Lambda 25	UEG
Espectrômetro de Infravermelho (FTIR)	PerkinElmer	Spectrum Frontier	UEG
Espectrorradiômetro	Ocean optics	USB2000+RAD	UEG
Estufa a Vácuo	Solab	SL – 104/40	UEG
Magnetômetro de amostra vibrante	ADE Magnetics	EV-9	UFG
Microscópio Eletrônica de Varredura	Hitachi	TM3030PLUS	UEG
Microscópio Eletrônico de Transmissão	Jeol	JEM-2100	UFG
Nanovoltímetro	Agilent	34420A	UEG
Sonda de 4 pontas	Cascade Microtech	CAS 643260	UEG

4.2 SÍNTESE DA PANI(AC)

A síntese química direta da polianilina dopada com ácido cítrico foi obtida através da polimerização química do sal citrato de *anilinium* usando o persulfato de amônio (PSA) como agente oxidante. Primeiramente, em um balão de três bocas de 2 L, ao qual foi conectado um agitador mecânico com haste de vidro e hélice de teflon. A síntese foi realizada de acordo com o seguinte procedimento: inicialmente preparou-se uma solução de ácido cítrico em sistema aquoso adicionando-se a anilina na solução do ácido para a formação do respectivo sal, no balão de 3 bocas. Nesta etapa foi avaliado se o sal formado é solúvel em água. O resfriamento do sistema descrito foi feito em banho de gelo sob agitação constante até atingir temperatura no intervalo de 0 – 5 °C. Foi preparado 100,0 mL de solução aquosa do agente oxidante, persulfato de amônio, cuja quantidade foi 1,25 vezes a quantidade de substância da anilina. À solução de citrato de *anilinium*, contida no balão de 2,0 L, foi adicionada o agente oxidante, gota a gota, para minimizar o efeito do aquecimento. A reação foi conduzida por um período de 4 horas, sob agitação constante, à temperatura de 0 – 5 °C. A suspensão resultante foi filtrada sob pressão reduzida, utilizando bomba de vácuo, papel de filtro, funil de *Büchner* e *kitassato*. A secagem foi realizada em uma estufa a vácuo em temperatura de 80 °C. A síntese da PANi dopada com ácido cítrico foi realizada de acordo com os seguintes parâmetros: a concentração inicial (C) da anilina $C = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; a razão molar ácido/anilina 1,5; a temperatura de síntese T no intervalo de 0 a 5 °C. O parâmetro K, equação (1), que dá a razão molar anilina/oxidante foi mantido constante $K = 1$ (ARAÚJO; DE PAOLI, 2009).

$$K = \frac{2,5 n_{an}}{n_e n_{ox}} \quad (1)$$

Sendo:

- 2,5 é o número de elétrons envolvidos na oxidação de uma molécula de anilina;
- n_{an} é a quantidade de substância da anilina;
- n_e é o número de elétrons envolvidos na redução de uma fórmula unitária do agente oxidante; e,
- n_{ox} é a quantidade de substância do agente oxidante.

4.3 OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO

As nanopartículas de óxido de ferro magnético foram obtidas de acordo com o método da coprecipitação. O método requer a coprecipitação dos íons metálicos Fe^{2+} e Fe^{3+} em meio alcalino. Foram preparadas soluções aquosas com sais ferro na proporção molar de 1:2 de Fe^{2+} e Fe^{3+} , respectivamente, com 0,05 mol L⁻¹ de Fe^{2+} e 0,10 mol L⁻¹ de Fe^{3+} , utilizando $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ e $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, e como precipitante o agente alcalinizante NH_4OH na concentração de 1,5 mol L⁻¹. As soluções dos cloretos férrico e ferroso foram degaseificadas em banho ultrassônico, utilizando 500 mL de água. Posteriormente foram adicionados 266,7 mL da solução de NH_4OH , ocorrendo o surgimento de fase sólida. Após a precipitação, o material foi deixado em repouso à temperatura ambiente e foi decantado com o auxílio de um imã, colocado sob o sistema de síntese. O precipitado formado, de coloração preta, foi separado do sobrenadante e em seguida lavado com água destilada até o sobrenadante atingir pH próximo a 7,0. O precipitado foi seco na estufa a vácuo com temperatura de 50 °C.

4.4 PREPARAÇÃO DOS HÍBRIDOS ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO COM A PANI(AC)

Os materiais híbridos foram obtidos a partir da polimerização química *in situ* da anilina na presença do OM em suspensão aquosa. Em um balão de 3 bocas de fundo chato com capacidade de 2,0 L, foi adicionando 1,5 L de solução aquosa de ácido cítrico (AC) sob agitação mecânica constante. Em seguida adicionou óxido de ferro magnético, sob agitação por 30 minutos a temperatura ambiente. As quantidades de AC e OM foram calculadas tendo como referência a concentração de anilina, no preparo dos híbridos de OM/PAni(AC) as proporções de 1:1, 1:2, e 2:1 (em massa de anilina:OM) estão indicadas na Tabela 3. Para os híbridos H-1, H-2 e H-3 a massa de ácido cítrico utilizado na síntese, foi calculada considerando a razão molar de AC de 1,5 vezes a quantidade de substância de anilina somados com a massa do AC na razão molar de AC:OM de 1:1. Para os híbridos H-4, H-5 e H-6 foi considerado a massa do AC na razão molar ácido/anilina de 1,5 vezes. O sistema permaneceu em banho de gelo com sal grosso, e a temperatura foi mantida no intervalo de 0 – 5 °C. 100 mL da solução de PSA, na proporção molar de 1:1,25 de anilina:PSA, foi adicionado ao meio reacional, gota a gota. Após 4 horas no banho de gelo finalizou-se a agitação, o material foi filtrado à pressão reduzida e lavado com água e seco em estufa a vácuo a temperatura de 50 °C.

Tabela 3 – Quantidade de reagentes utilizados na síntese dos híbridos de OM/PAni(AC).

Amostra	Anilina:OM	Anilina (g)	AC (g)	PSA (g)	OM (g)
H – 1	1:1	13,969	54,819	42,902	13,969
H – 2	1:2	13,969	66,410	42,902	27,938
H – 3	2:1	13,969	49,023	42,902	6,984
H – 4	1:1	13,969	43,228	42,902	13,969
H – 5	1:2	13,969	43,228	42,902	27,938
H – 6	2:1	13,969	43,228	42,902	6,984

4.5 CARACTERIZAÇÃO DA PANI(AC), ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO E DOS HÍRIDOS DE ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO COM A PANI(AC)

4.5.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi realizada em um espectrômetro PerkinElmer do Laboratório de Análise Instrumental do Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas – Henrique Santillo (CCET) da Universidade Estadual de Goiás – UEG. As amostras foram dispersas em brometo de potássio (KBr) e prensadas na forma de pastilhas. Os espectros foram obtidos por transmitância, no intervalo correspondente a região do infravermelho médio ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$).

4.5.2 Difração de raios X

As amostras foram caracterizadas por difração de Raios-X (DRX), utilizando um difratômetro Rigaku modelo D/Max-2^a/C, com fonte de radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) com tensão de 40 kV, corrente de 15 mA, e velocidade de varredura a $2,00^\circ \text{ min}^{-1}$, com 2θ variando de 5 a 80° . A cristalinidade, e tamanho médio dos cristalitos foram determinados no DRX. As análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da UnB.

4.5.3 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva

As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e os espectros de energia dispersiva (EDS) das amostras foram realizados no equipamento de marca Hitachi modelo TM3030plus com sonda de energia dispersiva da marca Bruker.

As amostras foram colocadas cuidadosamente sobre uma fita adesiva de dupla face de carbono e fixada no porta amostra de alumínio. As análises foram realizadas no Laboratório de Análise instrumental do Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas – Henrique Santillo (CCET) da Universidade Estadual de Goiás – UEG.

4.5.4 Microscopia eletrônica de transmissão

Na microscopia eletrônica de Transmissão (MET), as micrografias foram obtidas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução, do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás – UFG. Foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão modelo JEOL JSM-2100 operando a 200 kV. As amostras foram dispersas em etanol usando um banho ultrassônico durante 15 minutos para melhorar a dispersão das partículas no solvente. A dispersão foi depositada sobre uma tela de cobre revestida com filme de carbono, e secas a temperatura ambiente.

4.5.5 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram conduzidas em um equipamento PerkinElmer modelo *Pyris 1* TGA no Laboratório de Análise Instrumental do CCET da Universidade Estadual de Goiás – UEG. As massas iniciais foram de aproximadamente 5,0 mg. As amostras foram aquecidas com variação de temperatura de 25 a 800 °C com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera dinâmica de N₂ com vazão de 20 mL min⁻¹.

4.5.6 Determinação da condutividade elétrica

As condutividades elétricas foram determinadas utilizando uma sonda de quatro pontas colineares, conectada a um eletrômetro programável com fonte de tensão e um nanovoltímetro. As pastilhas foram preparadas com cerca de 1 g de

cada amostra e prensadas em um pastilhador, com uma carga aplicada de oito toneladas (8 ton). Os equipamentos utilizados foram da Universidade Estadual de Goiás - UEG.

4.5.7 Espectroscopia Mössbauer

Os Espectros de Mössbauer foram realizados no Laboratório de Ciências de Materiais do Instituto de Física da Universidade de Brasília – UNB. As medidas foram realizadas através de um espectrômetro de marca *WEISS*. Para a fonte de radiação foi utilizado ^{57}Co em matriz de Ródio (Rh), calibrado com uma folha fina de Ferro. As medidas foram obtidas à temperatura ambiente e de nitrogênio líquido.

4.5.8 Magnetometria de amostra vibrante

As medidas de magnetização foram realizadas no Laboratório de Magnetometria e Magnetotransporte do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás – UFG. Foi utilizado um magnetômetro de amostra vibrante *ADE Magnetics* modelo EV-9. Para avaliar o comportamento magnético das amostras, foram obtidas curvas de histerese com campo magnético de -20 a +20 kOe a temperatura ambiente.

4.6 AVALIAÇÃO DE ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

Para o teste de adsorção e fotodegradação do corante azul de metileno foi construída uma curva padrão entre os valores de absorvância do pico em 664 nm e as concentrações de 0,06 mg L⁻¹ a 15 mg L⁻¹ do azul de metileno para monitorar a redução da concentração do corante.

4.6.1 Teste de adsorção

Para o teste de adsorção foi preparada uma solução aquosa do corante azul de metileno (10 mg L^{-1}), em seguida retirou-se 5 alíquotas de 10 mL da solução estoque e colocou-se em 5 béqueres numerados de 1 a 5, logo após adicionou-se 50 mg da amostra H-1 no béquer 1, H-2 no béquer 2, H-3 no béquer 3, PAni(AC) no béquer 4 e OM no béquer 5. As amostras permaneceram em contato com a solução do corante dentro de uma câmara escura, Figura 9. Em cada hora, coletou-se o sobrenadante e foi feita a sua leitura no espectrofotômetro UV-Vis de varredura Lambda 25, no intervalo de leitura de 400 – 800 nm. Esse processo foi realizado durante 9 horas e após 24 horas para avaliar a redução da concentração do corante.

Figura 9 – Fotografia da câmara escura utilizada no teste de adsorção do corante azul de metileno.

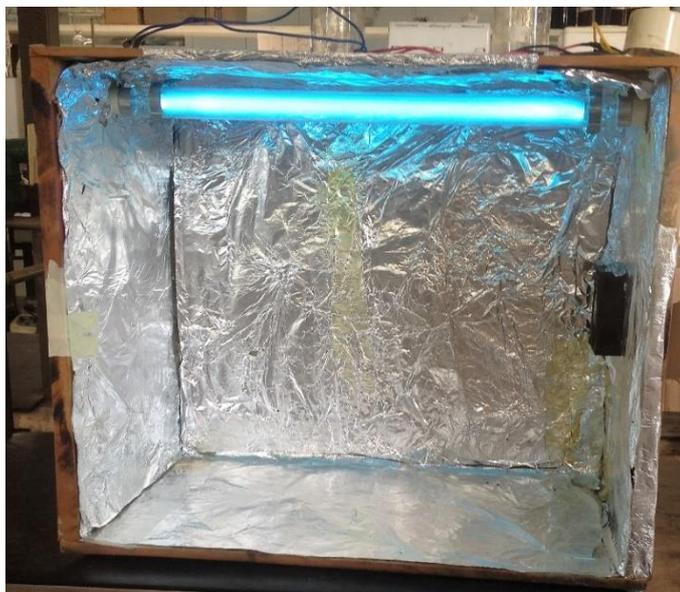


Fonte: O autor.

4.6.2 Teste de fotodegradação

Para o teste de fotodegradação foi preparada uma solução aquosa do corante azul de metileno (10 mg L^{-1}), em seguida retirou-se 6 alíquotas de 10 mL da solução estoque e colocou-se em 6 béqueres numerados de 1 a 6, logo após adicionou-se 50 mg da amostra H-1 no béquer 1, H-2 no béquer 2, H-3 no béquer 3, PANi(AC) no béquer 4, OM no béquer 5 e solução de AM no béquer 6. As amostras permaneceram em contato com a solução do corante dentro de uma câmara com uma lâmpada ultravioleta de marca Phillips TUV/SW (15W), Figura 10. Em cada hora coletou-se o sobrenadante e foi feita a sua leitura no espectrofotômetro UV-Vis de varredura Lambda 25, no intervalo de leitura de 400 – 800 nm. Esse processo foi realizado durante 9 horas e após 24 horas para avaliar a redução da concentração do corante. A técnica foi utilizada para monitorar a adsorção e fotodegradação do corante azul de metileno.

Figura 10 – Fotografia da câmara com lâmpada ultravioleta utilizada no teste de fotodegradação do corante azul de metileno.

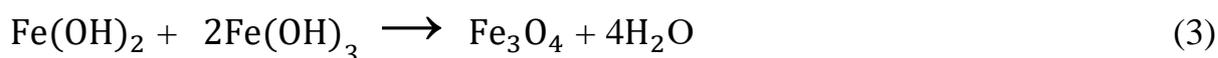
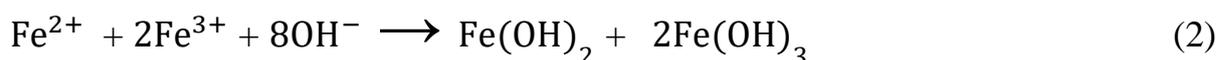


Fonte: O autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

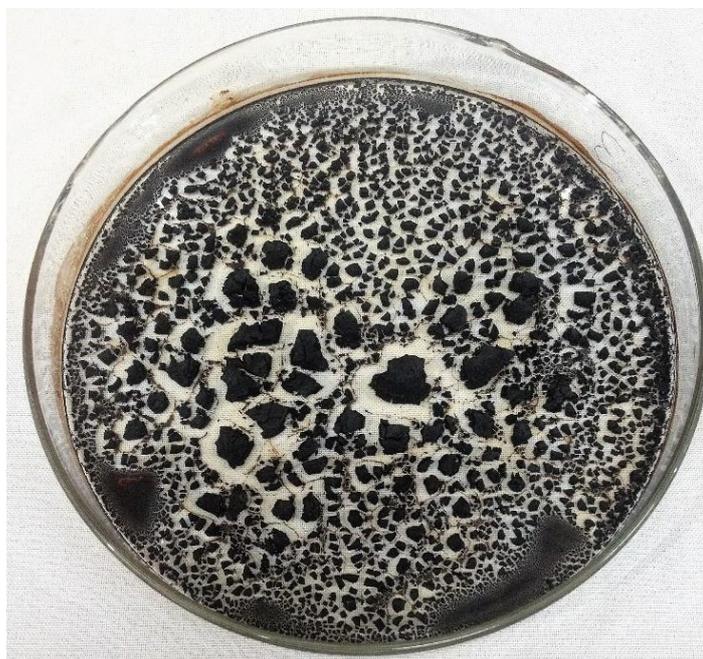
5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE FERRO MAGNÉTICO

As partículas de OM foram sintetizadas pelo método de coprecipitação em meio alcalino. Os sais de Fe^{2+} e Fe^{3+} na proporção molar de 1:2 foram solubilizados em água, sonicados e em seguida foram adicionados 266,7 mL de hidróxido de amônio de concentração $1,5 \text{ mol L}^{-1}$. A cristalização das partículas do óxido e a precipitação ocorreram entre os valores de pH 9 e 12 em temperatura ambiente. Após a precipitação as partículas foram lavadas com água destilada e secas na estufa a vácuo durante 24 horas. A Figura 11 mostra a fotografia da amostra de óxido de ferro obtida neste trabalho. As equações que descrevem a reação de coprecipitação na formação do óxido estão representadas pelas equações 2 e 3 (HOSONO et al., 2009).



Foram realizadas cinco sínteses do óxido utilizando a técnica de coprecipitação em meio alcalino nas quais foram obtidos aproximadamente 56,50 g de óxido de ferro magnético, com rendimento de aproximadamente 97 % em cada síntese. Todo o material obtido na síntese foi seco, misturado e pulverizado deixando o material homogêneo.

Figura 11 – Fotografia de amostra de óxido de ferro magnético preparados na síntese por coprecipitação.



Fonte: O autor.

Na reação de coprecipitação com sais de ferro na razão molar de 1:2 podem ocorrer a formação de magnetita (Fe_3O_4) e maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). A magnetita é facilmente convertida em maguemita pelo oxigênio presente no ar atmosférico, esta reação de oxidação não é a única forma de ocorrer à conversão dos óxidos. No meio ácido e com ausência de oxigênio, os íons Fe^{2+} são retirados da estrutura e forma o complexo hexa-hidratado. No meio alcalino ocorre a reação de oxidação-redução dos íons ferroso presentes na superfície das partículas magnéticas. A diferença entre a estrutura da maguemita e magnetita, é que durante a oxidação da magnetita os íons ferrosos que se encontram no sítio octaédrico são deslocados da estrutura de rede cristalina, provocando uma vacância no sítio octaédrico, característico da maguemita (LAURENT et al., 2008).

Os óxidos de ferro magnéticos podem apresentar colorações diferentes, que estão relacionados com o tamanho das partículas, estruturas e constituições

químicas. Esta diferença na coloração pode ser uma das primeiras características que auxilia na identificação e na determinação da pureza dos óxidos. A magnetita é um óxido de ferro magnético que apresenta coloração preta e a maguemita uma coloração marrom-avermelhada (ANDRADE et al., 2012; MOHAMMED et al., 2016).

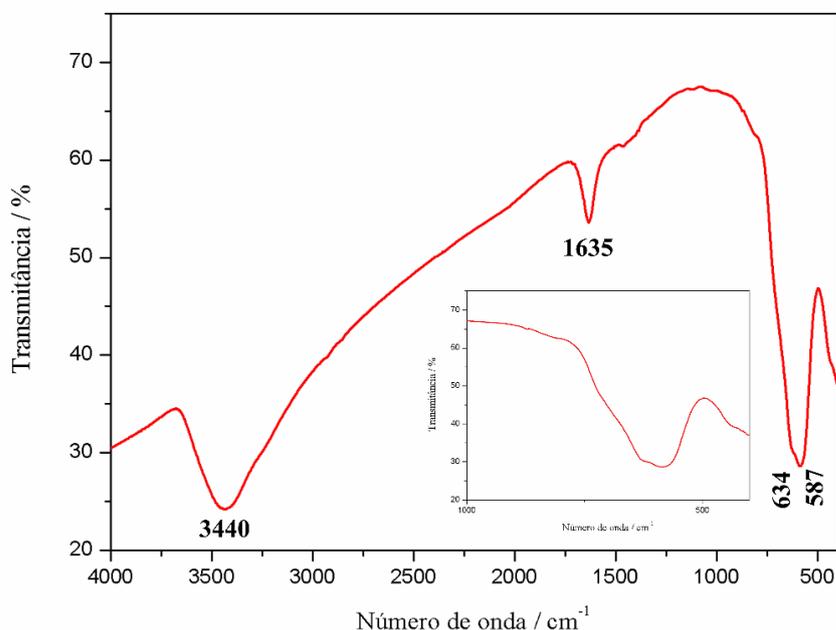
Os óxidos de ferro obtidos neste trabalho apresentaram coloração preta com propriedades magnéticas com características da magnetita, apesar de que a presença da fase maguemita não pode ser desprezada, devido a oxidação da magnetita quando exposto ao ar à temperatura ambiente (SALAZAR et al., 2011).

5.1.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Esta técnica de espectroscopia se baseia na absorção de energia na região do infravermelho médio, variando o número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . As interações das amostras com a radiação na região do infravermelho fornecem informações importantes quanto a sua estrutura, permitindo assim a identificação dos grupos funcionais (PAVIA et al., 2015).

A Figura 12 mostra o espectro vibracional de absorção na região do infravermelho das amostras de óxido de ferro. As principais bandas de absorção e suas respectivas atribuições vibracionais estão representadas na Tabela 4.

Figura 12 – Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do óxido de ferro magnético



Fonte: O autor.

A banda mais intensa em 3.440 cm^{-1} é atribuída ao modo de vibração do estiramento do grupamento O–H provenientes da presença de água e das superfícies hidroxiladas. A banda em 1.635 cm^{-1} é típica de deformação angular de grupos O–H presentes na superfície dos óxidos pela adsorção de moléculas de água. As bandas de absorção em 634 e 587 cm^{-1} são atribuídas ao modo de vibração do estiramento do grupamento Fe–O, dos átomos de ferro que estão presentes nos sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente (KHALIL, 2015).

Tabela 4 – Atribuições das bandas de absorção na região do infravermelho da amostra de óxido de ferro magnética.

Número de onda / cm^{-1}	Atribuições
3.340	Estiramento de –OH
1.635	Deformação de H ₂ O
634	Estiramento de Fe–O (sítios tetraédricos)
587	Estiramento de Fe–O (sítio octaédrico)

5.1.2 Difração de Raios X

A difração de Raios X é uma técnica que envolve a interação da radiação eletromagnética com os átomos dos sólidos. A medida que as distâncias entre os átomos em um cristal são comparáveis com o comprimento de onda da radiação, os cristais podem difratar os Raios X em certas direções em relação ao ângulo incidente (θ). Os ângulos θ , o comprimento de onda dos raios e os espaçamentos da rede (d_{hkl}) estão relacionados pela equação de Bragg, Equação (4) (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen } \theta \quad (4)$$

O padrão de difração de Raios X de uma fase em pó é um gráfico da intensidade de propagação com o ângulo θ de Bragg. Baseado nesses padrões o espaçamento interplanar, distância entre dois planos paralelos adjacentes podem ser calculados através da equação de Bragg, considerando a difração de primeira ordem, isto é, $n = 1$, Equação 5.

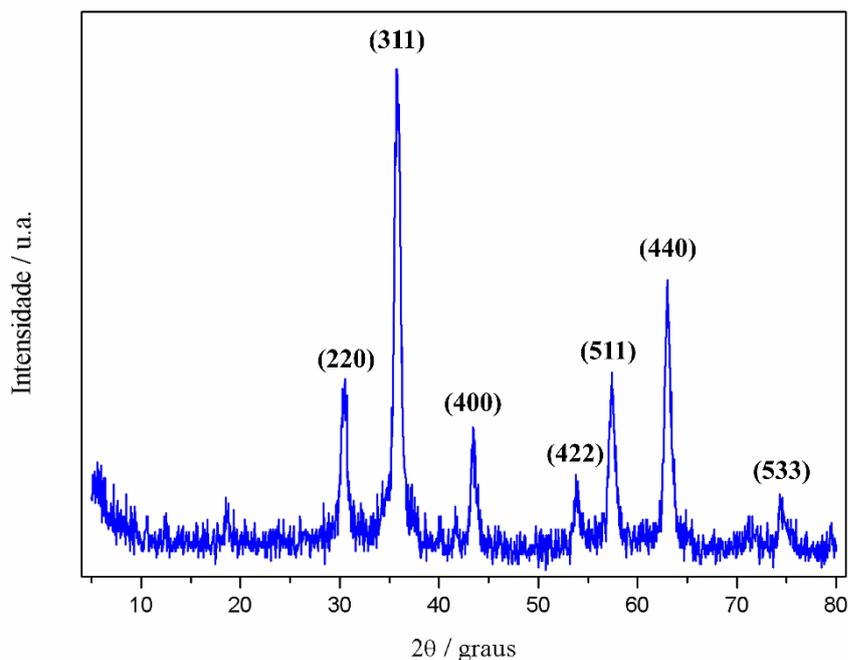
$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (5)$$

Cada composto apresenta características peculiares de seus valores de d e intensidades que podem ser usadas para a identificação dos materiais. Os espaçamentos interplanares e suas intensidades relativas para cada óxido de ferro estão listados na literatura (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

O difratograma de Raios X, representado na Figura 13 mostra os picos de difração em $2\theta = 30,5^\circ$, $35,6^\circ$, $43,5^\circ$, $53,6^\circ$, $57,3^\circ$, $62,9^\circ$ e $74,4^\circ$, os quais correspondem as reflexões dos planos cristalinos, (220), (311), (400), (422), (511), (440) e (533), respectivamente, indicando uma estrutura cúbica que

podem ser sugeridos como fases, sendo de magnetita ou maguemita. Não foram observados picos de outras fases de óxidos, por exemplo, da hematita (KIM et al., 2012).

Figura 13 – Difratomogramas de Raios X da amostra de óxido de ferro magnético obtidos pelo método de coprecipitação.



Fonte: O autor.

O tamanho médio dos cristalitos (D_{DRX}) dos óxidos de ferro magnético foram calculados a partir da largura a meia altura do pico de maior intensidade (FWHM), esses dados foram utilizados na Equação de Scherrer, Equação (6).

$$D_{DRX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (6)$$

Na equação de Scherrer, k é a constante de proporcionalidade que apresenta valor igual a 0,9, este valor está relacionado com a forma esférica da partícula; λ é o comprimento de onda da radiação CuK α (1,54818Å); β é o resultado da diferença entre a largura à meia altura do pico mais intenso (B) e a largura intrínseca do cristal padrão feito de silício (b), no qual pode ser

representado por $\sqrt{B^2 - b^2}$; θ é o ângulo de difração de Bragg do pico mais intenso. Nesta análise foi utilizado a reflexão do plano cristalino em (311).

A Tabela 5 apresenta a posição angular (2θ), o parâmetro de rede, e o diâmetro médio dos cristalitos da amostra de óxido de ferro magnético sintetizada.

Tabela 5 – Dados de difração de raios X referentes as amostras de óxido de ferro magnético, utilizando a equação de Bragg e Scherrer.

Amostra	2θ /graus	Parâmetro de rede /Å	β	FWHM	Diâmetro do cristalito / nm
OM	35,80794	8,317	0,01247	0,72935	11,69

As partículas de OM apresentaram picos de difração característico de estrutura do tipo espinélio. O diâmetro médio estimado das partículas foi de 11,69 nm. O parâmetro de rede do óxido de ferro magnético preparado ($a = 8,317$) foi menor do que o parâmetro da magnetita $a = 8,396$ Å e da maguemita $a = 8,346$ Å relatados pela literatura. Os resultados obtidos sugerem que a amostra apresenta as fases magnetita e maguemita e são confirmadas na espectroscopia Mössbauer (CARVALHO et al., 2013; MEJIA-SANTILLAN et al., 2018).

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

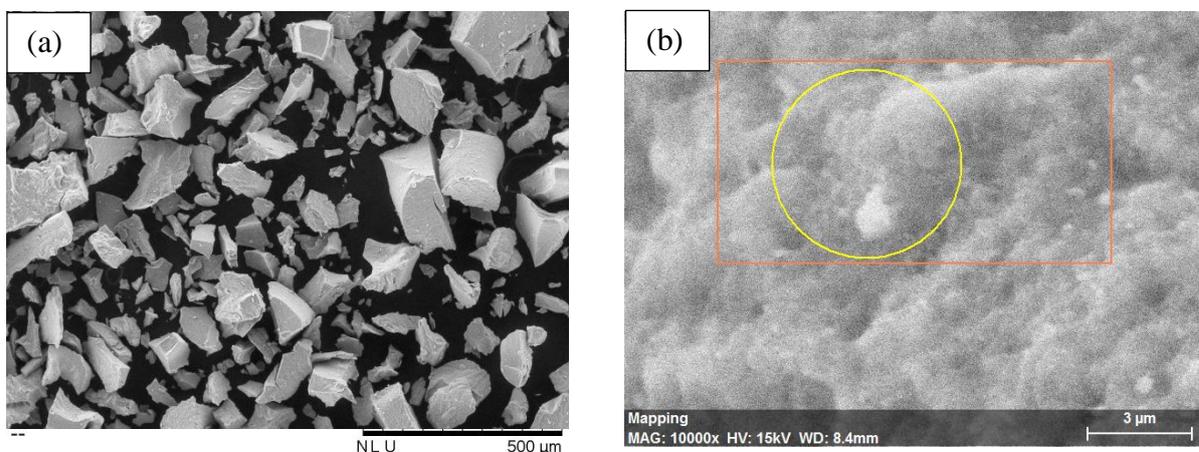
A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que permite obter informações quanto a morfologia e identificar elementos químicos presentes na amostra sólida, quando associado a espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

Essa técnica se baseia na utilização de feixe de elétrons que incide na superfície da amostra, promovendo a sua interação com o material, resultando na emissão de feixe de elétrons secundários, retroespalhados e absorvidos; além disso, ocorre a emissão de Raios X e catodoluminescência. As imagens no

MEV são geradas através da captação dos feixes de elétrons secundários e retroespalhados por detectores e transformada em sinal de vídeo. O sistema de energia dispersiva (EDS) pode ser acoplado ao MEV, a fim de determinar a composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, com base na emissão de Raios X característico (DUARTE et al., 2003).

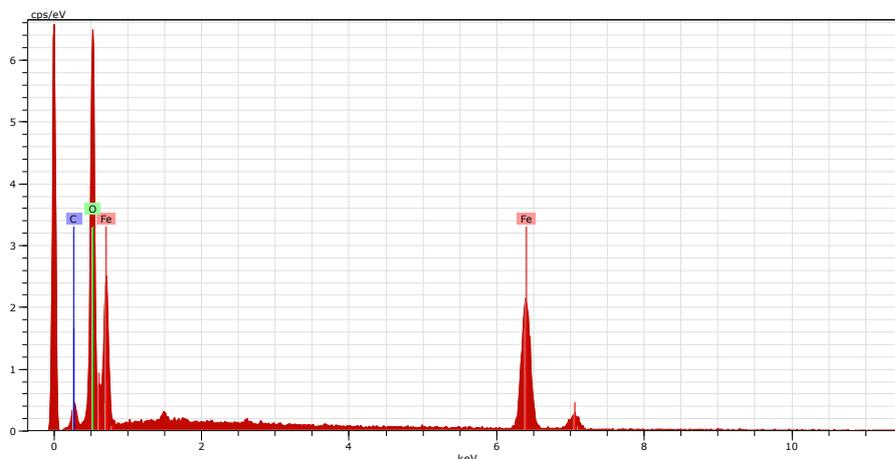
A Figura 14 mostra as imagens do óxido de ferro magnético obtidas através da microscopia eletrônica de varredura. As micrografias 14a e 14b mostraram que as partículas de óxido de ferro apresentaram tamanhos não uniformes e a superfície rugosa. Maiores evidências sobre as formas, tamanho e as distribuições foram obtidas a partir das micrografias eletrônicas de transmissão.

Figura 14 – Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de óxido de ferro magnético.



Fonte: O autor.

O espectro de EDS da amostra de óxido de ferro está representado na Figura 15. A porcentagem atômica (At. %) e a porcentagem em massa (Ma. %), que foram analisadas na área do círculo que é mostrada na Figura 14b, estão apresentadas na Tabela 6.

Figura 15 – Espectro de EDS do óxido de ferro magnético.**Tabela 6** – Percentual atômico e em massa dos elementos presentes na amostra de óxido de ferro na área do círculo na Figura 14b, obtidos pelo método de EDS.

Elementos	At. %	Ma. %
Ferro	23	52
Oxigênio	63	41
Carbono	14	7

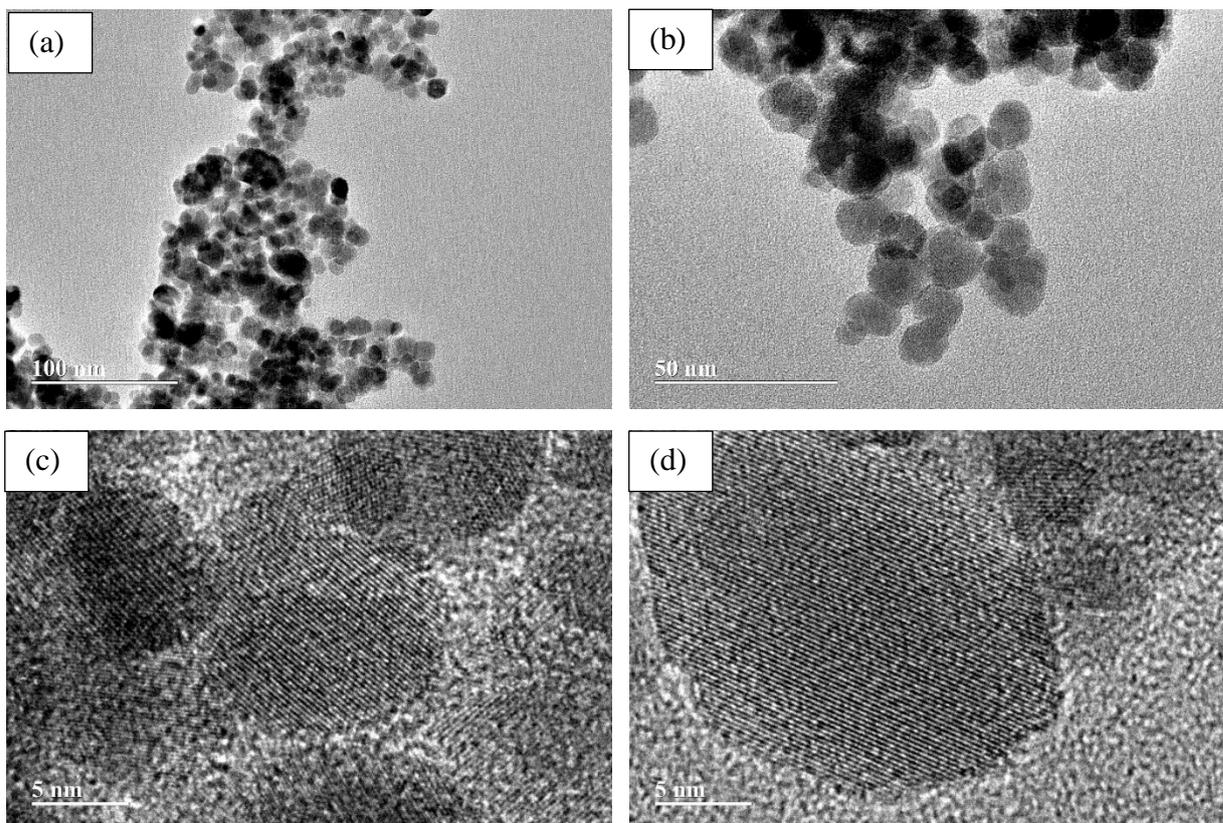
O espectro de EDS indicou a presença dos elementos Ferro (Fe) e Oxigênio (O) na estrutura da amostra. O elemento carbono (C) também foi detectado, possivelmente pela presença de resíduos do filme de carbono que foi utilizado como adesivo. As porcentagens de cada elemento foram obtidas pelo método EDS, indicando a presença de 52 % de Fe, 41 % de O e 7 % de C.

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é um dos métodos mais versáteis na investigação de materiais na escala atômica (MEYER, 2014).

As micrografias eletrônicas de transmissão das partículas de óxidos de ferro são mostradas na Figura 16.

Figura 16 – Micrografias eletrônicas de transmissão da amostra de óxido de ferro.



Fonte: O autor.

As micrografias 16a e 16b mostraram que as partículas de óxido de ferro apresentaram formas esféricas e também elípticas com diversos tamanhos em escala nanométrica, que é consistente com os resultados obtidos no DRX. O diâmetro médio das partículas não foi possível calcular pelo *software imagej* por apresentar aglomeração das partículas. Nas micrografias 16c e 16d podem ser observados os planos cristalinos das nanopartículas, que são representados pela sequência de linhas paralelas nas regiões esféricas e elípticas.

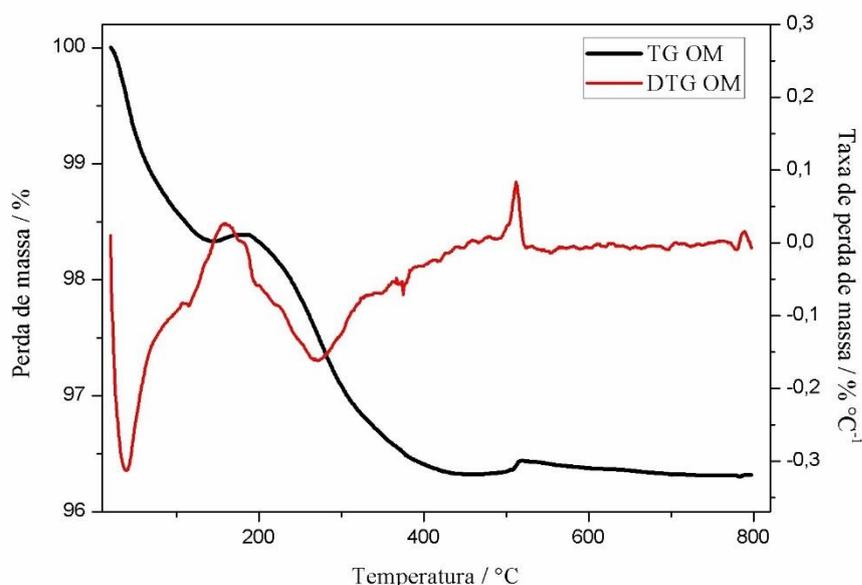
5.1.5 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica em que a variação de massa de um material é medida em função da temperatura ou do tempo,

enquanto a amostra é submetida a um programa de temperatura controlada (PRIME et al., 2008).

A Figura 17 apresenta a curva termogravimétrica da amostra de óxido de ferro magnético e sua respectiva derivada.

Figura 17 – Curva termogravimétrica da amostra de óxido de ferro magnético e respectiva derivada (DTG).



Fonte: O autor.

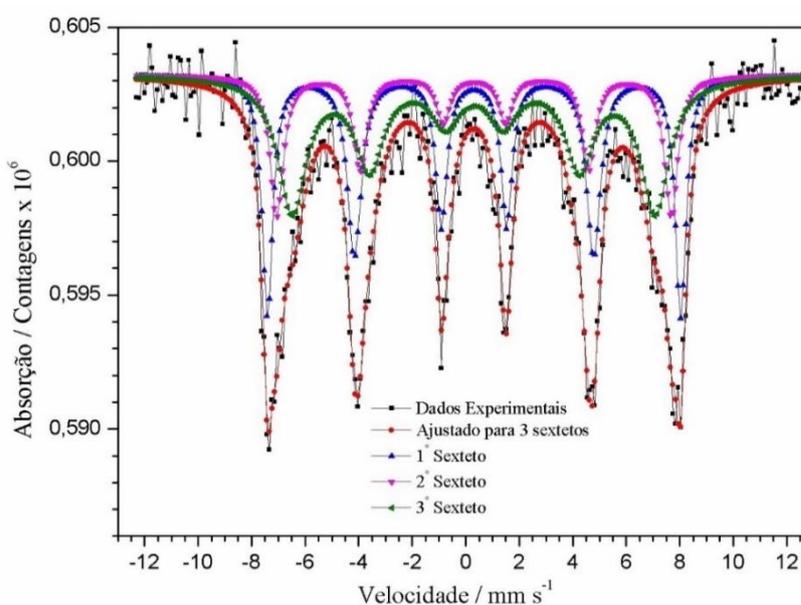
A curva da TGA da amostra de óxido de ferro magnético em atmosfera de nitrogênio apresentou 2 etapas de perda de massa. A primeira etapa ocorreu de 20 a 159 °C, correspondendo a perda de massa de 1,6 %, provenientes da perda de água adsorvidas na superfície do óxido de ferro. A segunda etapa ocorreu de 159 a 800°C devido a remoção de moléculas de água presentes na rede cristalina e na transição de fase de ferrita de ferro para outra forma de óxido de ferro, correspondendo a 2,0 % de perda de massa (RAHMAN; MOHAPATRA; AHMAD, 2012; MAHDAVI et al., 2013).

5.1.6 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica que pode ser utilizada para caracterizar óxido de ferro ou materiais que apresentam estes óxidos em sua constituição, pois os parâmetros hiperfinos são diferentes para os vários tipos de óxidos de ferro, podendo assim determinar as quantidades relativas deste óxido presentes em uma amostra (FONTANIVE et al., 2014; JOOS et al., 2016).

A Figura 18 mostra os espectros Mössbauer em temperatura ambiente da amostra de óxido de ferro magnético. A Tabela 7 apresenta os valores dos parâmetros obtidos dos ajustes destes espectros.

Figura 18 – Espectro Mössbauer a temperatura ambiente da amostra de óxido de ferro.



Fonte: O autor.

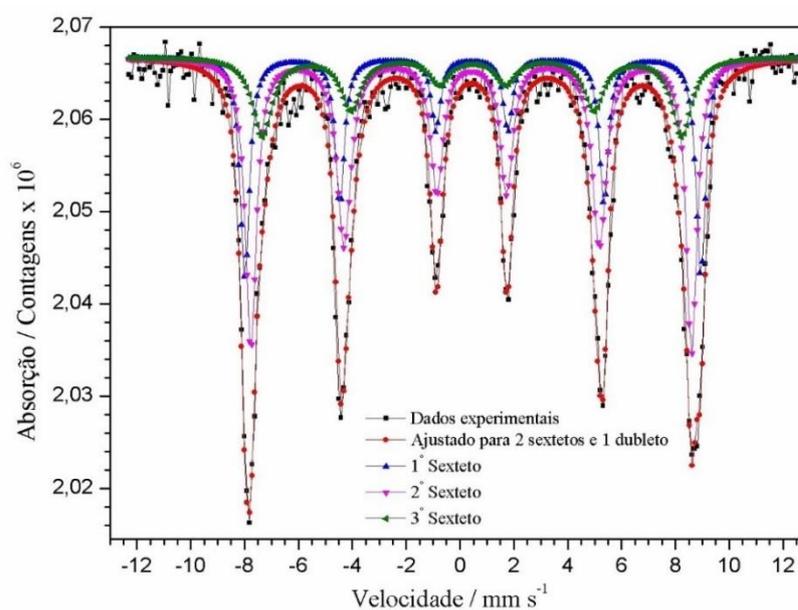
Tabela 7 – Parâmetros obtidos dos ajustes do espectro Mössbauer registrado à temperatura ambiente das amostras de óxido de ferro magnético. Valores de deslocamento isomérico (DI), desdobramento quadrupolar (DQ), campo magnético hiperfino (B_{hf}) e área relativa (%).

Amostra	Sítios de Fe	DI(mm/s)	DQ (mm/s)	B_{hf} (KOe)	Área (%)
OM	Sexteto 1	$0,31 \pm 0,02$	$-0,03 \pm 0,05$	$421,7 \pm 0,57$	42,0
	Sexteto 2	$0,31 \pm 0,01$	0,00	$480,0 \pm 0,17$	37,5
	Sexteto 3	$0,32 \pm 0,02$	$-0,02 \pm 0,04$	$458,4 \pm 0,40$	20,5

Os espectros Mössbauer em temperatura ambiente foram ajustados com três sextetos. Os valores dos parâmetros obtidos são diferentes do *bulk* da magnetita com $DI = 0,26 \text{ mm s}^{-1}$ e $B_{\text{hf}} = 496,4 \text{ KOe}$ (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; MEJIA-SANTILLAN et al., 2018) e da maguemita com $DI = 0,23 \text{ mm s}^{-1}$ e $B_{\text{hf}} = 500,0 \text{ KOe}$ (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Contudo os valores dos parâmetros dos três sextetos estão de acordo com a literatura para a mistura das fases magnetita e maguemita com $DI = 0,31 \pm 0,009 \text{ mm s}^{-1}$ e $B_{\text{hf}} = 480,0 \text{ KOe}$ (OSHTRAKH et al., 2016).

A Figura 19 mostra os espectros Mössbauer em temperatura de nitrogênio líquido da amostra de óxido de ferro magnético. A Tabela 8 apresenta os valores dos parâmetros obtidos dos ajustes destes espectros.

Figura 19 – Espectro Mössbauer a temperatura de nitrogênio líquido da amostra de óxido de ferro.



Fonte: O autor.

Tabela 8 – Parâmetros obtidos dos ajustes do espectro Mössbauer registrado à temperatura de nitrogênio líquido das amostras de óxido de ferro magnético. Valores de deslocamento isomérico (DI), desdobramento quadrupolar (DQ), campo magnético hiperfino (B_{hf}) e área relativa (%).

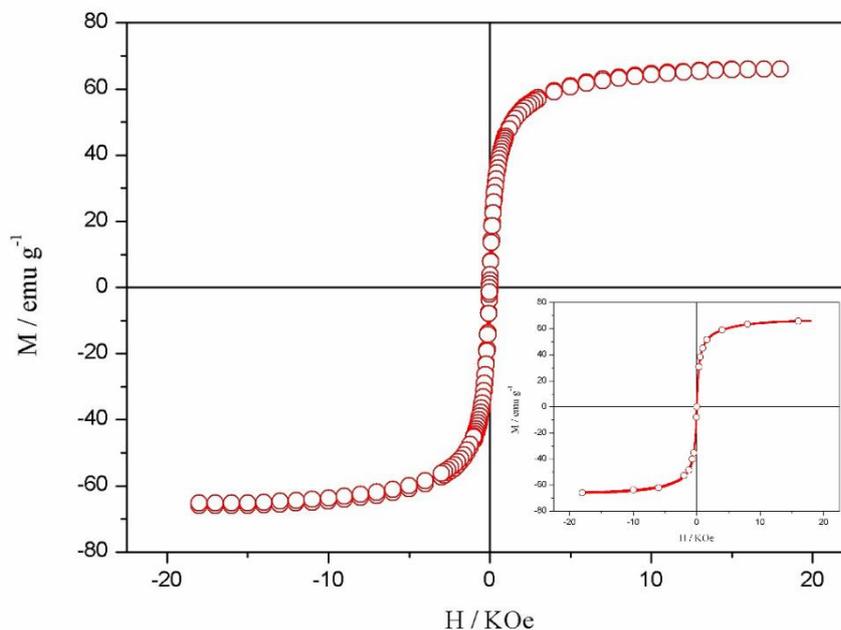
Amostra	Sítios de Fe	DI(mm/s)	DQ (mm/s)	B_{hf} (KOe)	Área (%)
OM	Sexteto 1	$0,46 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$	$526,6 \pm 0,09$	28,0
	Sexteto 2	$0,43 \pm 0,01$	$-0,02 \pm 0,01$	$509,0 \pm 0,09$	51,0
	Sexteto 3	$0,46 \pm 0,03$	$-0,02 \pm 0,06$	$484,2 \pm 0,66$	21,0

Os espectros em temperatura de nitrogênio líquido foram ajustados com três sextetos. Os valores dos campos magnéticos hiperfinos 526,6 e 509,0 KOe dos sextetos são atribuídos a fase magnetita e o outro sexteto com $B_{hf} = 484,2$ é atribuído a fase maguemita estando de acordo com a literatura citada (KALSKA-SZOSTKO; SATUŁA; OLSZEWSKI, 2015; OSHTRAKH et al., 2016). A análise das áreas relativas indica que as amostras de óxido de ferro magnético são formadas por uma fase de magnetita, em maior quantidade, associada à fase maguemita.

5.1.7 Magnetometria de amostra vibrante

O comportamento magnético foi obtido através da técnica de magnetometria de amostra vibrante, variando o campo magnético de -18 a +18 KOe. A Figura 20 mostra a curva de magnetização do óxido de ferro em função do campo magnético aplicado, medido à temperatura ambiente.

Figura 20 – Curva de magnetização à temperatura ambiente para a amostra de óxido de ferro



Fonte: O autor

A curva apresentou magnetização de saturação (M_s) de 66,0 emu g⁻¹ em temperatura ambiente. O valor obtido na magnetização foi menor que o *bulk* da magnetita relatados pela literatura (92–100 emu g⁻¹), apresentando uma redução na magnetização de aproximadamente 28% (REBODOS; VIKESLAND, 2010; WEI et al., 2012; RÜMENAPP; WAGNER; GLEICH, 2015). Além disso, de acordo com a literatura, o valor de magnetização de saturação obtido é semelhante para as nanopartículas de magnetita com aproximadamente 10 nm que apresentam tamanhos semelhantes e com funcionalização na superfície, os valores de M_s relatados foram de 60,1–67,9 emu g⁻¹ (JAIN et al., 2005; REBODOS; VIKESLAND, 2010).

A curva de magnetização da amostra de óxido de ferro em temperatura ambiente não apresentou ciclo de histerese exibindo um comportamento superparamagnético, sendo evidenciado pela presença de valores do ciclo de magnetização remanescente (M_R) e coercividade (H_c) próximos de zero (ANDRADE et al., 2012; DUTRA et al., 2017).

5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PANI(AC)

5.2.1 Síntese da PANi(AC)

A síntese da polianilina dopada com ácido cítrico foi preparada de acordo com os seguintes parâmetros: concentração inicial da anilina de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ razão molar ácido cítrico/anilina de 1,5 e com variação de temperatura de síntese de 0 a 5 °C. A escolha destes parâmetros se deve aos melhores resultados obtidos em relação ao rendimento e ao valor de condutividade elétrica de $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, quando comparado com outros valores. Estes resultados foram obtidos pelo grupo de pesquisa de Química de Materiais e Modelagem molecular (QMMOL) através do planejamento fatorial 2^3 .

Para o cálculo do rendimento nominal foi considerado que toda anilina presente na síntese foi polimerizada e que a metade dos nitrogênios (sítios iminas) da unidade de repetição foram dopados com ácido cítrico. O rendimento obtido na síntese da PANi(AC) foi de 75,6 %.

5.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A Figura 21 mostra o espectro vibracional de absorção na região do infravermelho da PANi(AC), Ácido Cítrico e da Base Esmeraldina (BE) e as bandas de absorção da PANi(AC) encontram-se na Tabela 9.

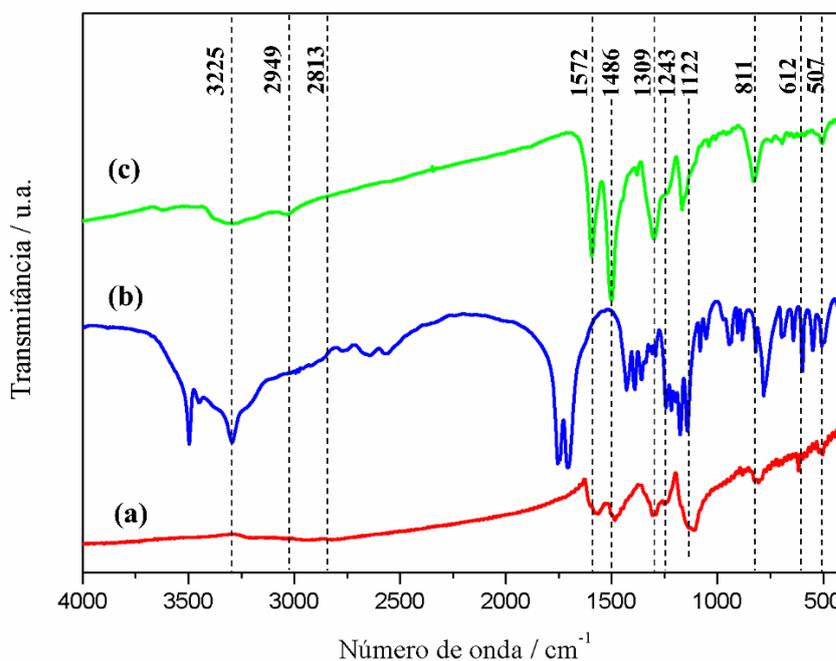
Na Figura 21b mostra a absorção na região do infravermelho do ácido cítrico, no qual a banda entre 3500 a 3000 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento O-H dos grupos carboxílicos e da hidroxila. O pico de absorção em 1755 cm^{-1} pode ser atribuído as duas carbonilas (C=O) ligadas na extremidade da cadeia do AC e o pico em 1705 cm^{-1} pode ser atribuído a carbonila (C=O) ligada ao carbono central da cadeia. Os picos em 1177 e 1143 cm^{-1} podem ser característicos do estiramento da ligação C–O dos grupos carboxílicos. Os picos

em 507 e 612 cm^{-1} são atribuídos às deformações vibracionais do tipo tesoura do grupo COOH e do tipo balanço do grupo C-OH (FERREIRA et al., 2014).

Na Figura 21c mostra as absorções da base esmeraldina 9 (BE), no qual os picos de absorção em 1595 e 1503 cm^{-1} são atribuídos aos estiremos C=N e C=C dos anéis quinóide e benzenóide, respectivamente. Os picos em 1309 e 1243 cm^{-1} são característicos de estiramento da ligação C-N do anel benzenóide. A absorção em 1167 cm^{-1} pode ser atribuída a deformação angular da ligação C-N do anel quinóide. A absorção em 811 cm^{-1} é atribuído a deformação fora do plano da ligação C-H no anel aromático (JAMADADE; DHAWALE; LOKHANDE, 2010).

A dopagem da polianilina com ácido cítrico pode ser caracterizada através dos picos presentes no espectro que são típicos da base esmeraldina e do ácido cítrico. A ausência de absorção entre 1755 e 1705 cm^{-1} corresponde à ionização dos grupos do ácido carboxílico, esta absorção é característico do grupamento C=O do ácido não ionizado. A presença do ácido cítrico como dopante da polianilina pode ser atribuída pelo aparecimento do pico em 1122 cm^{-1} possivelmente do estiramento da ligação de C-O associado ao grupo COOH e C-OH. As duas absorções em 507 e 612 cm^{-1} presentes no espectro da PANi(AC) indica que a polianilina foi dopada com ácido cítrico, pois estas são atribuídas as vibrações do grupo COOH (tesoura) e do grupo C-OH (balanço) (FERREIRA et al., 2014; WANG; ZHANG; ZHAO, 2014).

Figura 21 – Espectros vibracional de absorção na região do infravermelho (a) PANi(AC), (b) Ácido Cítrico e (c) BE.



Fonte: O autor.

Tabela 9 – Atribuições das bandas de absorção na região do infravermelho da amostra de PANi(AC).

Número de onda /cm ⁻¹	Atribuições
1572	N=Q=N Estiramento do anel quinóide
1486	N=B=N Estiramento do anel benzenóide
1309	C – N Estiramento do anel
1243	C – N ⁺ Estiramento na PANi dopado com ácido protônico
811	C – H Deformação fora do plano do anel aromático
612	COH Deformação fora do plano (balanço)
507	COOH Deformação no plano (tesoura)

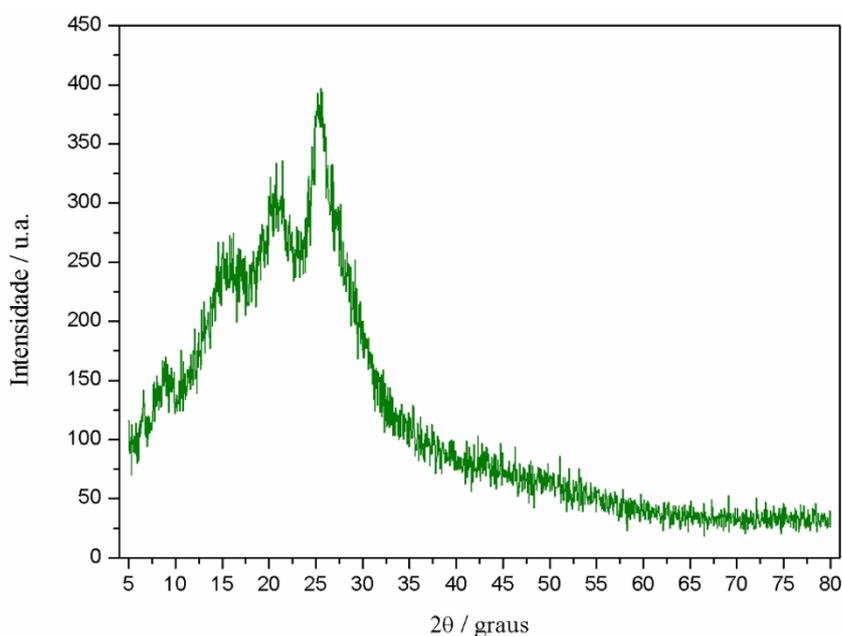
(FERREIRA et al., 2014; WANG; ZHANG; ZHAO, 2014)

5.2.3 Difração de raio X da PAni(AC)

Nos polímeros podem ocorrer regiões cristalinas e amorfas, formando um sistema bifásico. A região cristalina é a fase em que as cadeias dos polímeros permanecem paralelas e ordenadas na matriz polimérica, enquanto na região amorfa as cadeias poliméricas permanecem desordenadas e não alinhadas. Com o estudo da difração de raios X podem ser encontrados diferentes tipos de fase cristalina, dependendo da natureza do polímero (BHADRA; KHASTGIR, 2008).

O difratograma de raios X da amostra de polianilina dopada com ácido cítrico, está mostrada na pela Figura 22. O difratograma apresenta picos na região do halo amorfo nos ângulos de difração em $2\theta = 6,6^\circ$, $8,9^\circ$, $15,8^\circ$, $20,6^\circ$ e $25,6^\circ$. Estes picos podem estar associados a fase cristalina do material (ABDIRYIM; XIAO-GANG; JAMAL, 2005; KHAIRY; GOUDA, 2015).

Figura 22 – Difratograma de raio X da amostra de PAni(AC).

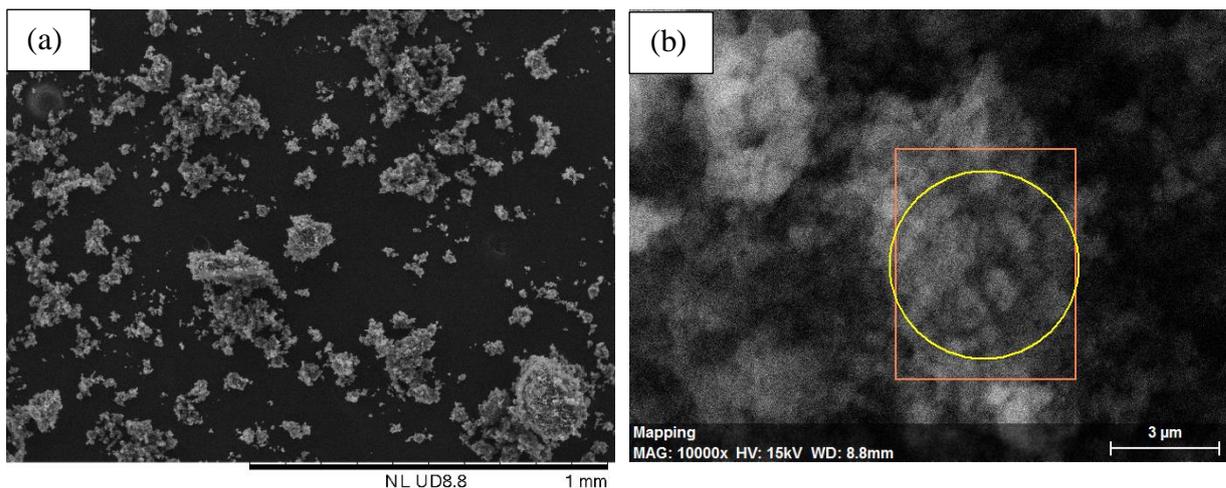


Fonte: O autor.

5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias eletrônicas de varredura das amostras da PAni(AC) pela técnica de MEV são mostradas na Figura 23. Observa-se que as partículas de PAni(AC) apresentam superfície rugosa e sem forma definida.

Figura 23 – Micrografias eletrônicas de varredura da amostra PAni(AC).



Fonte: O autor.

Os espectros de EDS da amostra de PAni(AC) é mostrada na Figuras 24. A porcentagem atômica (At. %) e a porcentagem em massa (Ma. %), que foi obtida na área do círculo que é mostrada na Figura 23b estão apresentadas na Tabela 10.

Figura 24 – Espectro de EDS da amostra de PAni(AC).

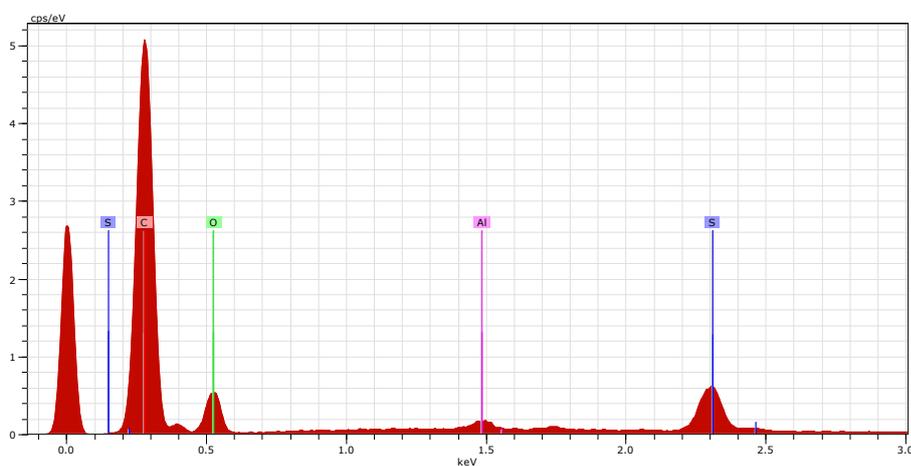


Tabela 10 – Percentual atômico e em massa dos elementos presentes na amostra de PAni(AC) na área do círculo na Figura 23b, obtidos pelo método de EDS

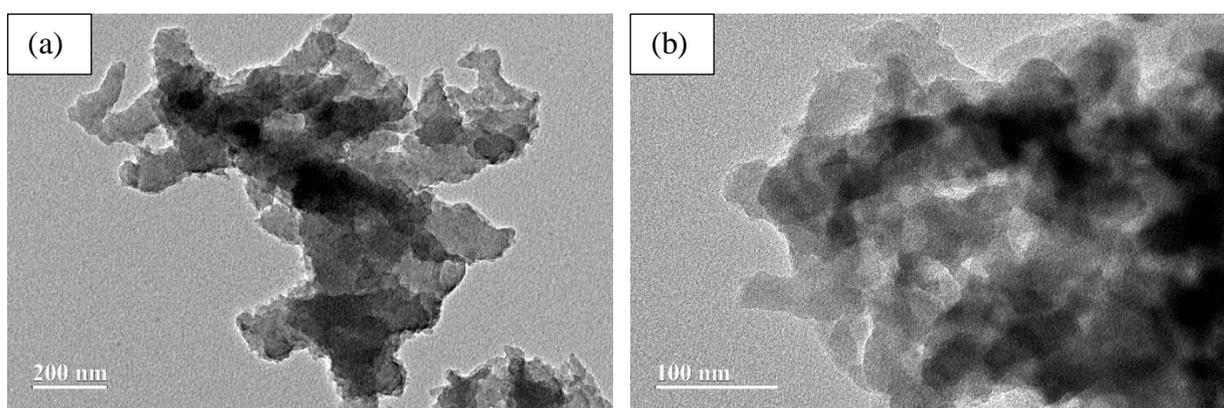
Elementos	At. %	Ma. %
Carbono	83	78
Oxigênio	15	19

As porcentagens de cada elemento foram obtidas pelo método de EDS, indicando a presença de 78 % de carbono e 19 % de oxigênio. Outros elementos também foram detectados como o enxofre e alumínio, estas impurezas podem ser provenientes de reagentes utilizados na síntese.

5.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão

A Figura 25 mostra as micrografias da PAni(AC) obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão. As micrografias 25a e 25b mostram que a PAni(AC) é formada por aglomerados de partículas, sem forma definida.

Figura 25 – Micrografias eletrônicas de transmissão da amostra de PAni(AC).

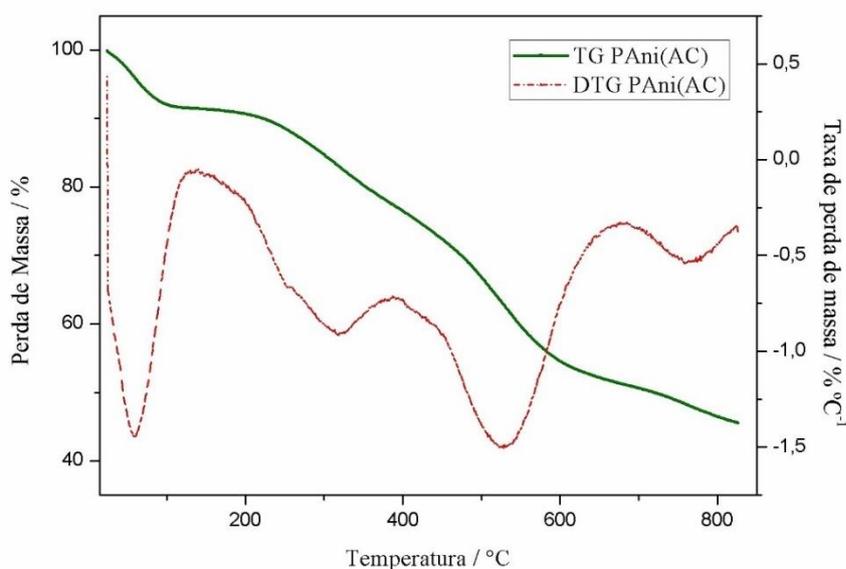


Fonte: O autor

5.2.6 Análise termogravimétrica

A Figura 26 apresenta a curva termogravimétrica da amostra de PAni(AC) e sua respectiva derivada sob atmosfera de nitrogênio de 20 mL min⁻¹ com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ na faixa de temperatura de 25 – 800 °C.

Figura 26 – Curva termogravimétrica da amostra de PAni(AC) e respectiva derivada (DTG).



Fonte: O autor.

A curva da TGA da amostra de PAni(AC), em atmosfera de nitrogênio apresentou 4 etapas de perda de massa. A primeira etapa ocorreu de 25 a 139 °C, correspondendo a uma perda de massa de 9%, devido a evaporação de água no material, na forma de umidade. A segunda etapa de perda de massa ocorreu de 139 a 388 °C provenientes da volatilização e decomposição do ácido cítrico não ligado que se decompõe a uma temperatura de 175 °C e o início da decomposição de oligômeros de baixo peso molecular, correspondendo a 14 % da perda de massa (UMEMURA; UEDA; KAWAI, 2012). A terceira etapa aconteceu de 388 a 683 °C, com uma redução da massa de 26 %, relativo à decomposição do ácido cítrico ligado a cadeia da PAni e degradação da cadeia polimérica na forma de oligômeros. Na última etapa acima de 683 °C é atribuída

a degradação da cadeia polimérica com massa residual de 43% à 800 °C (MENDES et al., 2011; ARAÚJO et al., 2015).

5.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS HÍBRIDOS DE ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO COM A PANI(AC)

5.3.1 Síntese dos híbridos

Na preparação dos híbridos de OM/PAni(AC) foi utilizada a mesma rota de síntese da PAni(AC), porém com a presença de óxido de ferro magnético em meio aquoso.

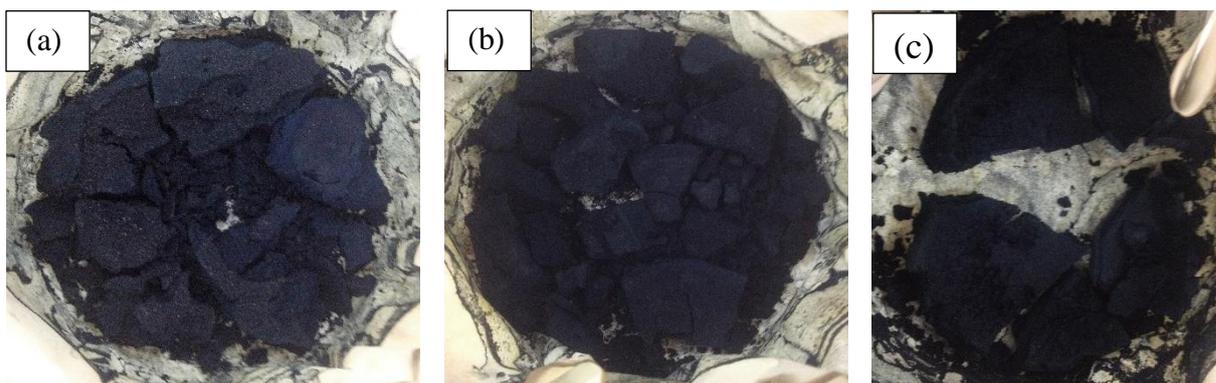
Para investigar a influência do óxido de ferro magnético no procedimento de adsorção e fotodegradação, foram utilizados nas amostras diferentes quantidades de óxido de ferro magnético. Para minimizar a separação de fases nos híbridos, foi adicionado uma quantidade de ácido cítrico na proporção em relação a quantidade de substância de 1:1 AC:OM a fim de garantir maior compatibilidade entre o OM e a polianilina dopada com ácido cítrico (LI et al., 2013).

Para o cálculo do rendimento nominal da síntese dos híbridos foi considerado que toda anilina presente na síntese foi polimerizada e que metade dos nitrogênios (sítios iminas) de uma unidade de repetição foram dopados com ácido cítrico. A massa molar considerada da unidade de repetição foi de 553,24 g mol⁻¹. O rendimento das amostras H-1, H-2 e H-3 foram de 77 %, 76 % e 75 % respectivamente. E das amostras H-4, H-5 e H-6 foram de 47 %, 31 %, 71 % respectivamente. Devido ao baixo rendimento das amostras dos híbridos H-4, H-5 e H-6 foram escolhidas para caracterização as amostras H-1, H-2 e H-3. A presença do óxido não influenciou na polimerização da PAni(AC) pois,

o rendimento nominal dos híbridos H-1, H-2 e H-3 foi semelhante a polianilina dopada com ácido cítrico sem a presença da partícula do óxido de ferro.

Após a síntese, as amostras foram secas e pulverizadas para proporcionar maior homogeneidade. A Figura 27 mostra a fotografia das amostras dos híbridos H-1, H-2 e H-3.

Figura 27 – Fotografia das amostras dos híbridos (a) H-1, (b) H-2 e (c) H-3.



Fonte: O autor.

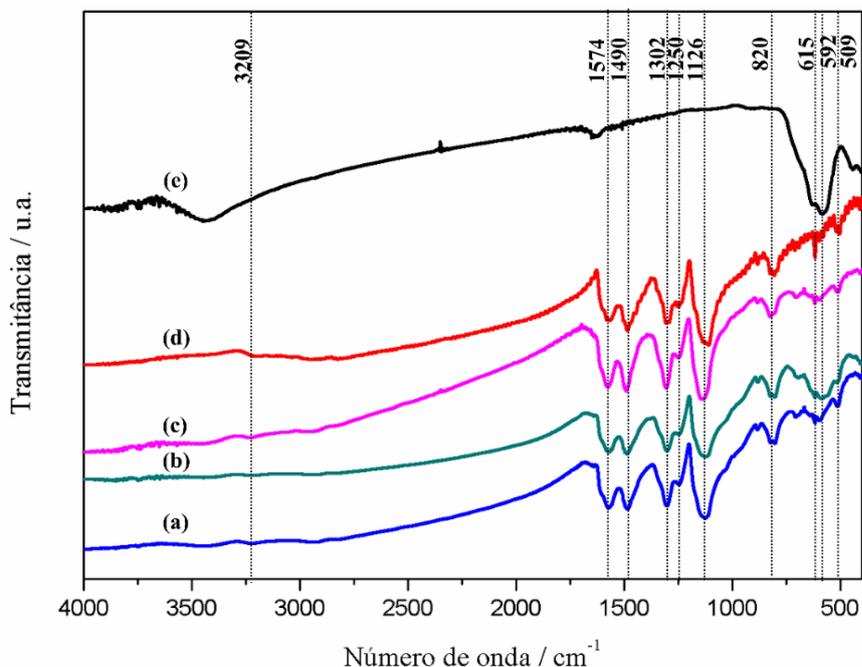
5.3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A Figura 28 mostra o espectro vibracional de absorção na região do infravermelho dos híbridos, da PANi(AC) e do OM, e as atribuições de absorção foram descritas na Tabela 11. Um pico de baixa intensidade em 3.209 cm^{-1} pode estar associado ao estiramento N-H de aminas da Pani(AC). Os picos em 1574 e 1490 cm^{-1} correspondem ao estiramento do $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ do anel quinoide e $\text{N}-\text{B}-\text{N}$ do anel benzenóide, respectivamente.

O pico em 820 cm^{-1} é atribuído à vibração de deformação fora do plano do benzeno para-substituído. As absorções em 624 , 586 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento simétrico entre $\text{Fe}^{+3}-\text{O}-\text{Fe}^{+3}$ e $\text{Fe}^{+2}-\text{O}-\text{Fe}^{+2}$ presentes nos sítios tetraédrico e octaédrico. É importante notar a presença dos picos 615 e 509 cm^{-1} que podem ser indicativos da deformação do grupo C-OH e COOH provenientes

da presença do ácido cítrico. Foi possível observar que as três amostras mostraram picos na mesma faixa de absorção.

Figura 28 – Espectros vibracional de absorção na região do infravermelho dos híbridos (a) H-1, (b) H-2, (c) H-3, (d) PAni(AC) e (e) OM.



Fonte: O autor.

Tabela 11 – Bandas de absorção na região do infravermelho das amostras dos híbridos H-1, H-2 e H-3.

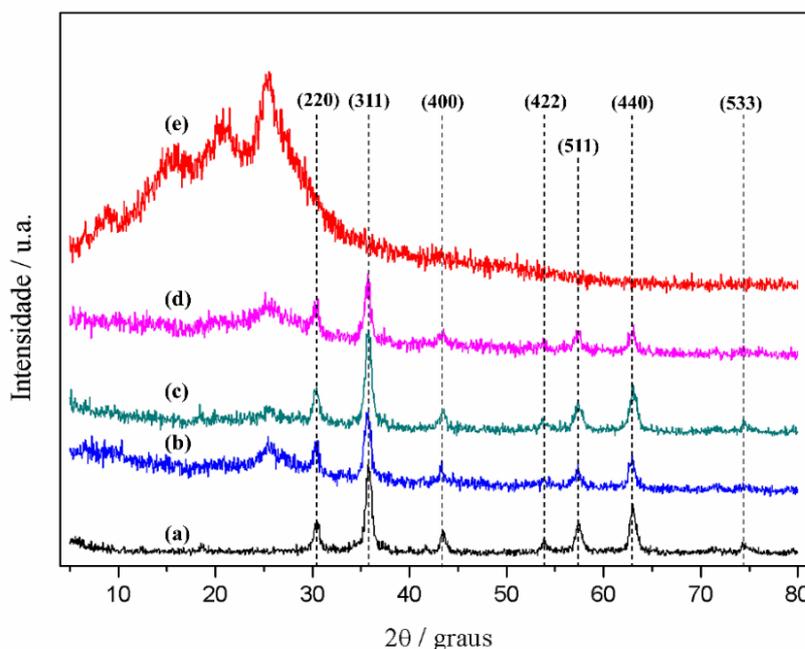
Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
1574	Estiramento N=Q=N e C=C do anel
1490	Estiramento N-B-N e C=C do anel
1302	C-N Estiramento do anel benzenóide
1250	C-N ⁺ Estiramento na PAni dopado com ácido protónico
1126	Estiramentos do grupo C-O (COOH) e C-O (COH)
820	C-H Deformação fora do plano do anel aromático
624	Estiramento Fe-O no sítio tetraédrico do óxido
592	Estiramento Fe-O no sítio octaédrico do óxido
615	COH Deformação fora do plano (balanço)
509	COOH Deformação no plano (tesoura)

(SHI et al., 2012; WANG; ZHANG; ZHAO, 2014; MEDEIROS et al., 2015)

5.3.3 Difração de raios X

A Figura 29 mostra os difratogramas de raio X dos híbridos H-1, H-2, H-3, da PAni(AC) e óxido de ferro magnético.

Figura 29 – Difratograma de raios X (a) OM, (b) H-1, (c) H-2 (d) H-3 e (e) PAni(AC).



Fonte: O autor.

Pode se notar no difratograma que os picos característicos do OM em $2\theta = 30,5^\circ$, $35,6^\circ$, $43,5^\circ$, $53,6^\circ$, $57,3^\circ$, $62,9^\circ$ e $74,4^\circ$ também estão presentes nos difratogramas dos híbridos, evidenciando a sua presença. Estes picos de difração são atribuídos a estrutura do tipo espinélio; além disso, foi observado nos híbridos o pico de baixa intensidade relativa em $2\theta = 25,59^\circ$ da PAni(AC), atribuída à presença da fase polimérica (XU et al., 2015).

O tamanho estimado do cristalito presentes nos híbridos foram calculados através da fórmula de Debye-Scherrer (6), e estão indicadas na Tabela 12.

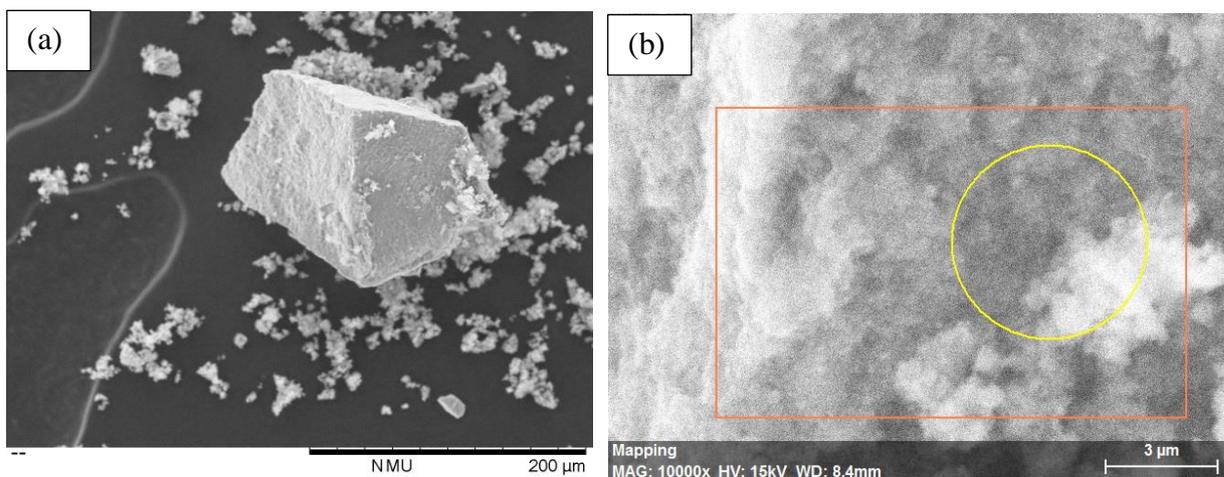
Tabela 12 – Dados de difração de raios – X referentes as amostras dos híbridos H–1,H–2 e H–3, obtidos usando a equação de Bragg e Scherrer.

Amostra	2 θ /graus	Parâmetro de rede /Å	β	FWHM	Diâmetro do cristalito /nm
H–1	35,67	8,348	0,01400	0,81537	10,41
H–2	35,77	8,326	0,01405	0,81823	10,38
H–3	35,68	8,347	0,01385	0,80695	10,52

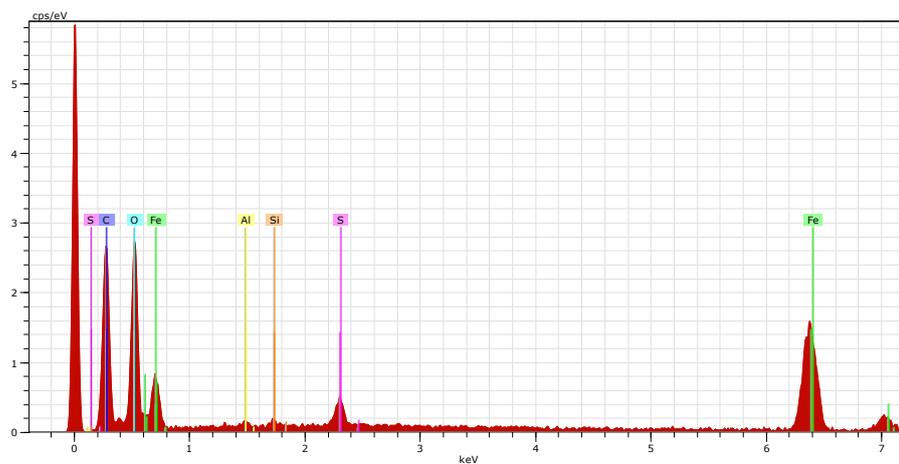
Através da equação de Bragg, foram calculados os parâmetros de rede das amostras dos híbridos e indicaram que os parâmetros de H–1 e H–3 estão próximos do parâmetro da maguemita $a = 8,346$, considerando a incerteza de $0,002\text{Å}$, e o parâmetro do híbrido H–2 é inferior ao parâmetro da maguemita (CARVALHO et al., 2013; MEJIA-SANTILLAN et al., 2018). Contudo, pode-se concluir que as amostras são materiais híbridos formado por duas fases, PAni(AC) e nanopartículas de óxidos de ferro magnético, sugerindo que a maior fase seja maguemita associada à fase de magnetita, devido a oxidação da magnetita pelo persulfato de amônio utilizado na síntese da PAni(AC).

5.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

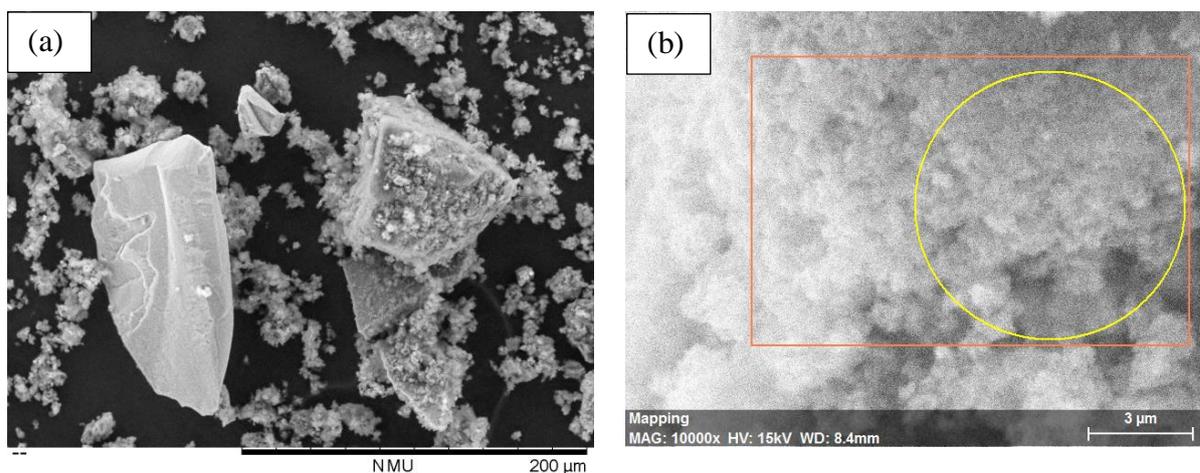
As micrografias eletrônicas de varredura das amostras dos híbridos H–1, H–2 e H–3 são mostradas nas Figura 30, 32 e 34. Os espectros de EDS das amostras dos híbridos são mostrados nas Figuras 31, 33, e 35. A porcentagem atômica (At. %) e a porcentagem em massa (Ma. %), que foram obtidas na área que é mostrada nas Figuras 30b, 32b e 34b, estão apresentadas na Tabela 13, 14 e 15.

Figura 30 – Micrografias eletrônicas de varredura do híbrido H-1.

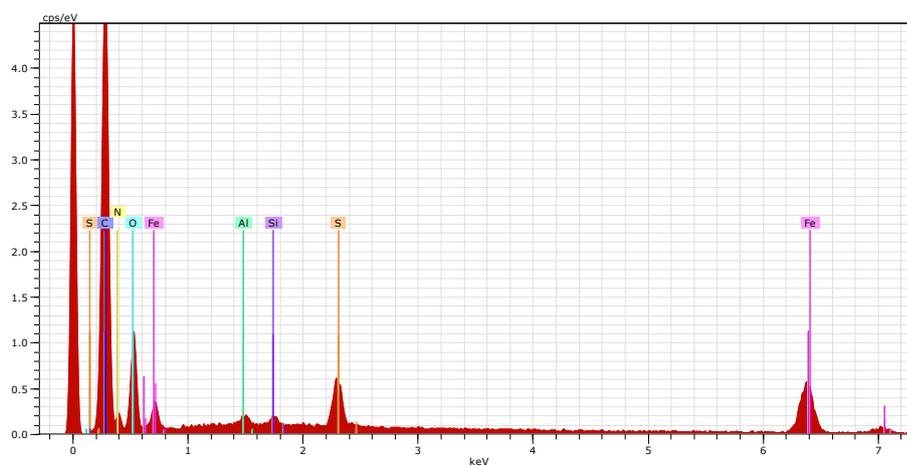
Fonte: O autor.

Figura 31 - Espectro de EDS da amostra do híbrido H-1.**Tabela 13** – Percentual atômico e em massa dos elementos presentes na amostra do híbrido H-1 na área do círculo na Figura 30b, obtidos pelo método de EDS.

Elementos	At. %	Ma. %
Carbono	55	36
Ferro	11	33
Oxigênio	33	29

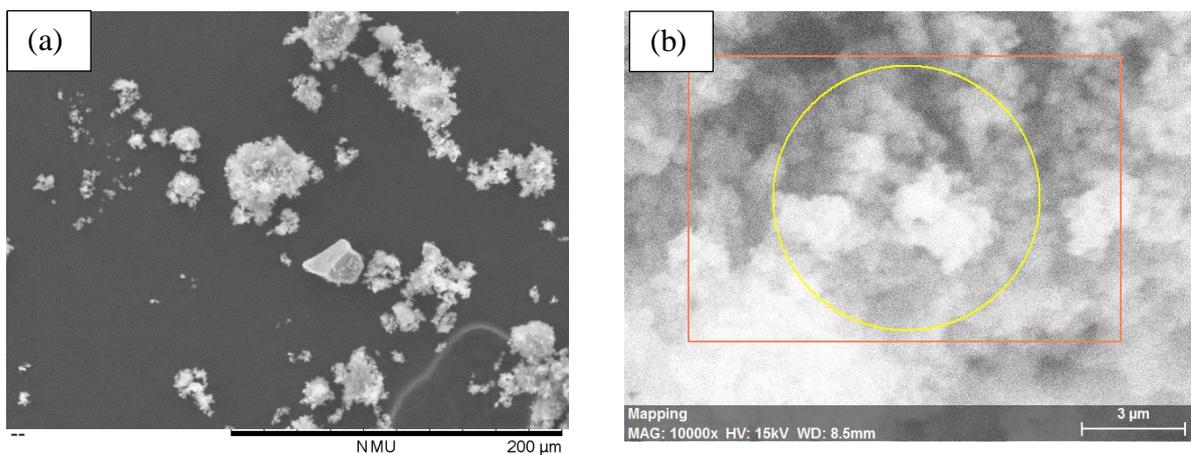
Figura 32 – Micrografias eletrônicas de varredura do híbrido H-2.

Fonte: O autor.

Figura 33 – Espectro de EDS da amostra do híbrido H-2.**Tabela 14** – Percentual atômico e em massa dos elementos presentes na amostra do híbrido H-2 na área do círculo na Figura 32b, obtidos pelo método de EDS.

Elementos	At. %	Ma. %
Carbono	67	55
Oxigênio	18	20
Ferro	3	12
Nitrogênio	11	10

Figura 34 – Micrografias eletrônicas de varredura do híbrido H-3.



Fonte: O autor.

Figura 35 – Espectro de EDS da amostra do híbrido H-3.

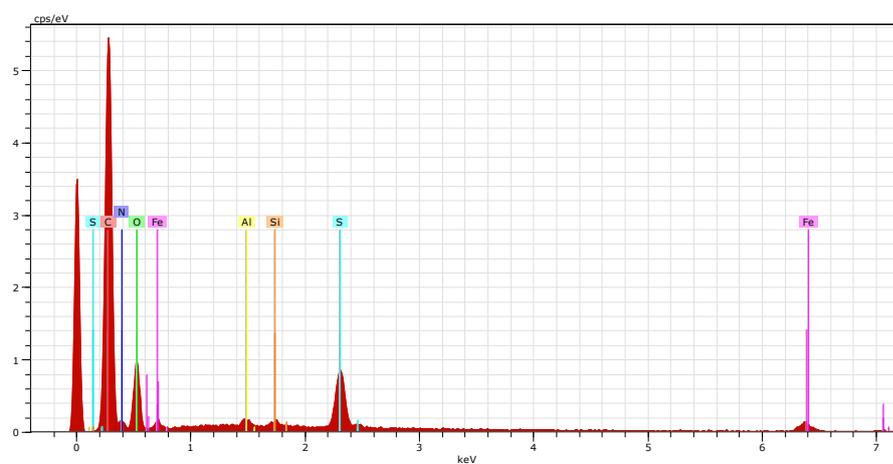


Tabela 15 – Percentual atômico e em massa dos elementos presentes na amostra do híbrido H-3 na área do círculo na Figura 34b, obtidos pelo método de EDS.

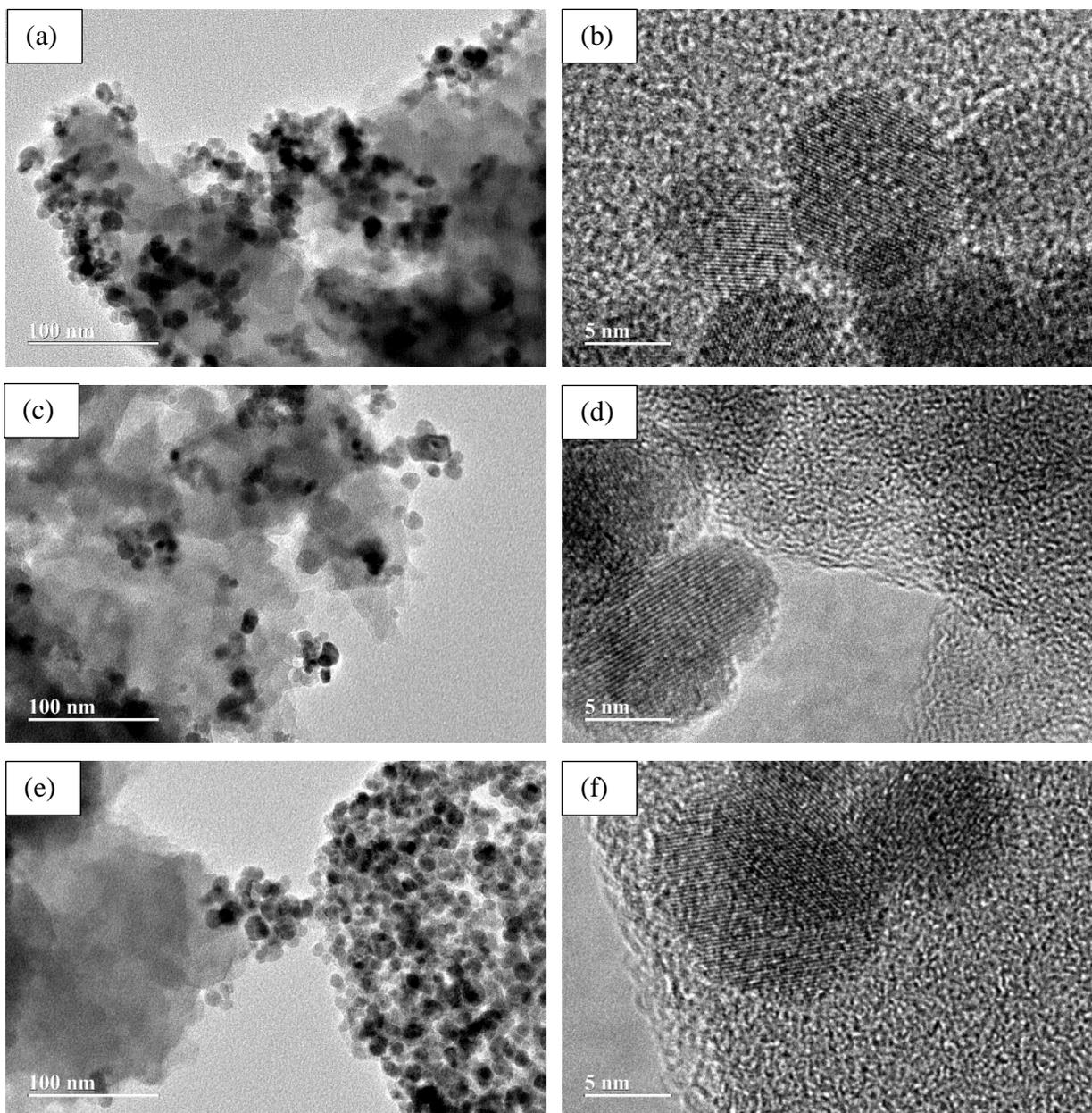
Elementos	At. %	Ma. %
Carbono	70	62
Oxigênio	18	22
Nitrogênio	9	10
Ferro	3	0,7

As micrografias eletrônicas de varredura dos híbridos H-1, H-2 e H-3, mostraram partículas de tamanhos diferentes sem forma definida. O espectro de EDS do híbrido H-1 indicou a presença de 36 % de C, 29 % de O e 33 % Fe. No híbrido H-2 indicou a presença de 55 % de C, 20 % de O, 12 % de Fe e 10 % de N. O espectro de EDS do H-3 indicou a presença de 62 % de C, 22 % de O e 10 % de N e 0,7 % de Fe. Os resultados do EDS indicaram que quanto maior a porcentagem de C, maior a presença da fase orgânica na região da amostra analisada e menor a quantidade de OM. Observa-se que o N foi detectado nas amostras H-2 e H-3, e está relacionada à presença de PANi na região analisada. Outros elementos também foram detectados como o enxofre, silício e alumínio provenientes dos reagentes utilizados na síntese.

5.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão

As micrografias dos híbridos H-1, H-2 e H-3 obtidas pelo método de microscopia eletrônica de transmissão são exibidas na Figura 36. As micrografias indicaram a presença de óxido de ferro magnético distribuída na fase polimérica. A morfologia das partículas de óxidos de ferro puro pode ser observada nos híbridos, indicando que suas propriedades morfológicas foram preservadas (SOUZA et al., 2010). Além do mais, foram observadas nas Figuras 36b, 36d e 36f, os planos cristalinos do OM presentes na matriz polimérica. A Figura 36d exhibe partículas de OM parcialmente descoberta, indicando a formação de fase. Observa-se que as partículas do óxido de ferro estejam embebidas na massa polimérica.

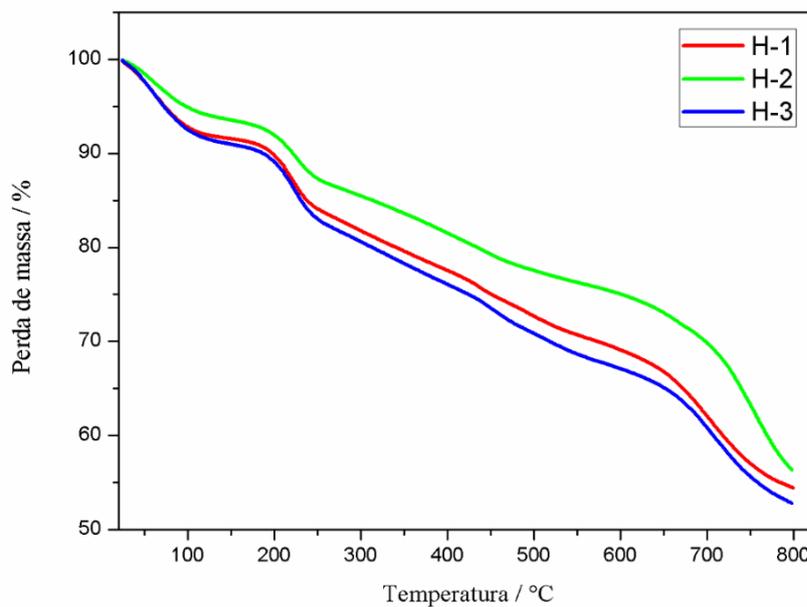
Figura 36 – Micrografias eletrônicas de transmissão dos híbridos (a) e (b) H-1, (c) e (d) H-2 e (e) e (f) H-3.



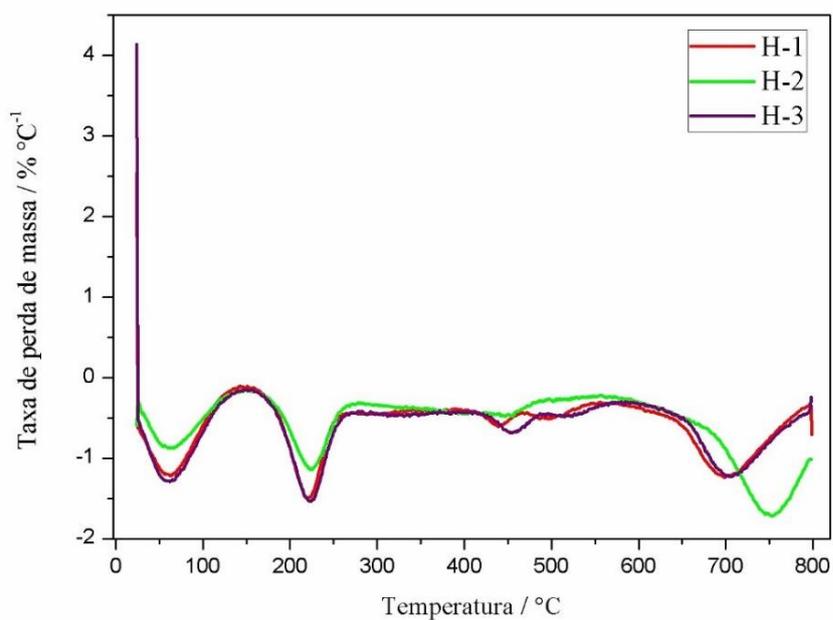
Fonte: O autor.

5.3.6 Análise termogravimétrica

As Figuras 37 e 38 mostram respectivamente as curvas termogravimétricas e a derivada das curvas termogravimétrica dos híbridos de OM/PAni(AC) sob atmosfera de nitrogênio com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ na faixa de temperatura de $25 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 37 – Curvas termogravimétricas das amostras dos híbridos H-1, H-2 e H-3.

Fonte: O autor.

Figura 38 – Derivada das curvas termogravimétricas das amostras dos híbridos H-1, H-2 e H-3.

Fonte: O autor.

As curvas de TGA e DTG das amostras dos híbridos de óxido de ferro e PANi(AC), mostraram perda de massa em quatro etapas. A primeira etapa ocorreu na faixa de temperatura de 25 a 150 °C e foi atribuída à evaporação da água residual presente na amostra, correspondendo perda de massa de 8% para H-1, 6% para H-2 e 9% para H-3. A segunda etapa com perda de massa de 9% para H-1, 7% para H-2 e 9% para H-3 ocorreu de 150 a 279 °C, possivelmente devido à volatilização do ácido cítrico não ligado e de cadeia de oligômeros de baixa massa molecular. Na terceira etapa a perda de massa ocorreu de 279 a 555 °C, provenientes da decomposição do ácido cítrico ligado e da cadeia da PANi, correspondendo a 12% para H-1, 10% para H-2 e 13% para H-3. Na quarta e última etapa acima de 555°C, ocorreu a degradação das cadeias da PANi com massa residual de 54% para H-1, 56% para H-2 e 52% para H-3. O híbrido H-2 apresentou uma maior estabilidade térmica em relação a PANi(AC) e os híbridos H-1 e H-3. Esta estabilidade térmica se deve pela presença de menor quantidade da fase orgânica na forma de polímero (LI; JIANG; XU, 2007; BASAVIAH; PAVAN KUMAR; PRASADA RAO, 2012; FARIAS-MANCILLA et al., 2016).

5.3.7 Determinação da condutividade

A técnica de determinar a condutividade elétrica pelo método de quatro pontas é bastante utilizada em materiais com formato de folhas, filmes e em materiais que apresentam superfícies condutoras. O sistema é constituído por um sensor com quatro eletrodos pontiagudos, colineares e igualmente espaçados. A corrente é inserida por meio de dois eletrodos e a tensão é medida através dos outros dois. Geralmente, os eletrodos internos são utilizados para medir a diferença de potencial, e os externos são utilizados para injetar a corrente, outras combinações com os eletrodos podem ser realizadas (ARAÚJO et al., 2003).

Os valores de condutividade elétrica da amostra de PAni(AC) e dos híbridos H-1, H-2 e H-3, obtidas pelo método de quatro pontas, estão apresentadas na Tabela 16.

Tabela 16 – Valores de condutividade elétrica da amostra de PAni(AC) e dos híbridos H-1, H-2 e H-3.

Amostra	$\sigma / \text{S cm}^{-1}$
PAni(AC)	$(7,05 \pm 1,38) \times 10^{-2}$
H-1	$(8,70 \pm 0,74) \times 10^{-2}$
H-2	$(1,45 \pm 0,21) \times 10^{-2}$
H-3	$(6,80 \pm 0,23) \times 10^{-2}$

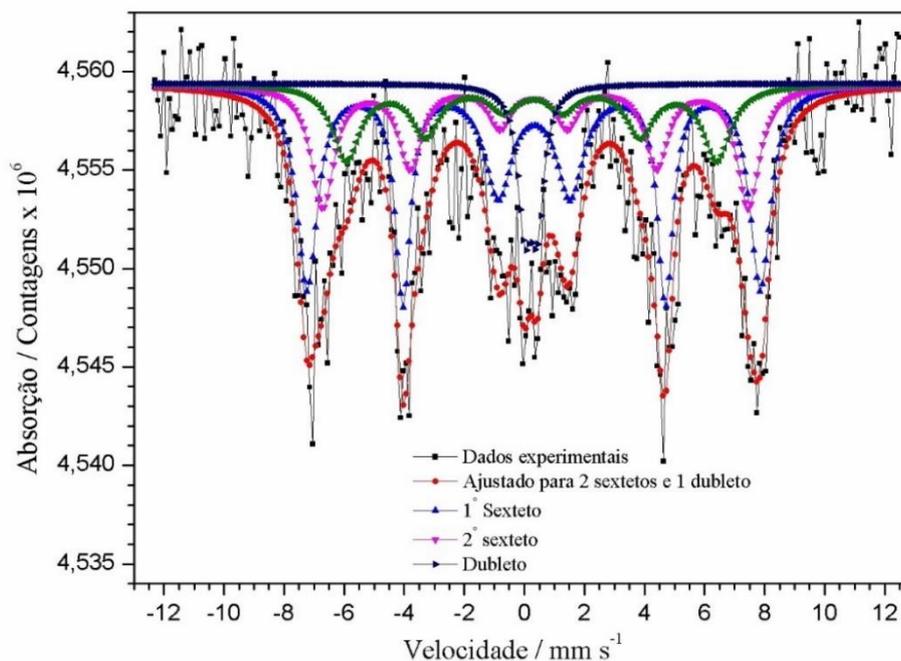
A média e o desvio padrão do valor da condutividade elétrica da PAni (AC), revelaram estar em concordâncias com a literatura (YATSYSHYN et al., 2016). O valor da condutividade elétrica do H-2 foi menor em relação aos valores dos híbridos H-1 e H-3, sugerindo que o teor de OM do H-2 seja maior que nos outros híbridos. No entanto, os valores da condutividade elétrica para os híbridos, foram da ordem de $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, indicando que estão na faixa de semicondução, semelhante a PAni(AC) pura. Contudo, mesmo com a presença de nanopartículas de óxido de ferro magnética com propriedades isolantes, os híbridos indicaram caminhos de condução elétrica semelhante a polianilina dopada, isso se deve, provavelmente, a presença da fase polimérica (XUE et al., 2006; YATSYSHYN et al., 2016).

5.3.8 Espectroscopia Mössbauer

A presença de ferro nas amostras dos híbridos nos permitiu utilizar a método de espectroscopia de Mössbauer, pois foi possível analisar interações hiperfinas, características magnéticas, variações na estrutura e o efeito do revestimento nas nanopartículas de óxidos de ferro (OSHTRAKH et al., 2016).

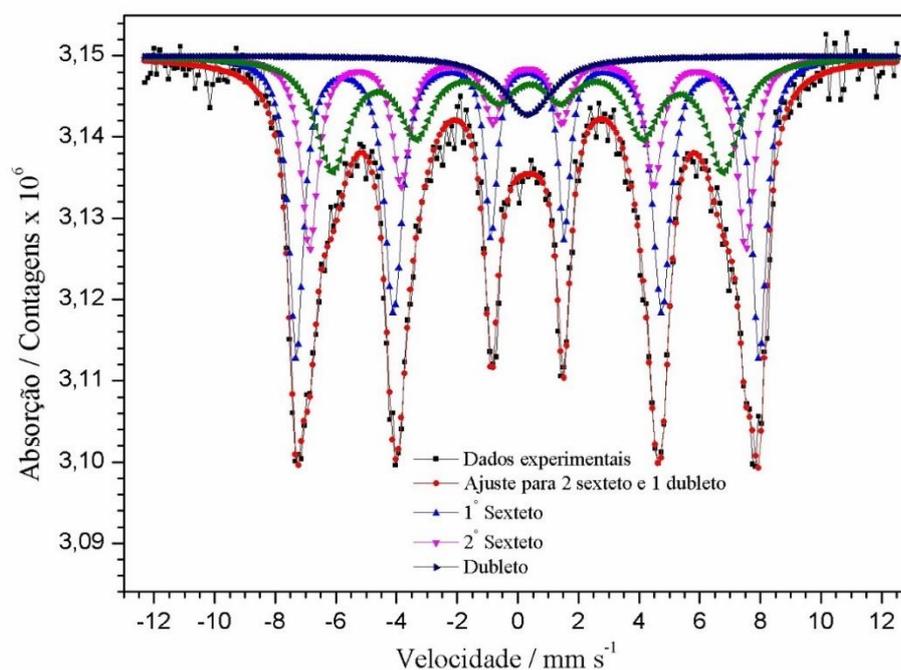
As Figuras 39, 40 e 41 exibem os espectros Mössbauer das amostras dos híbridos H-1, H-2 e H-3 na temperatura ambiente. A Tabela 17 apresenta os parâmetros obtidos dos ajustes destes espectros.

Figura 39 – Espectro Mössbauer a temperatura ambiente da amostra do híbrido H-1.

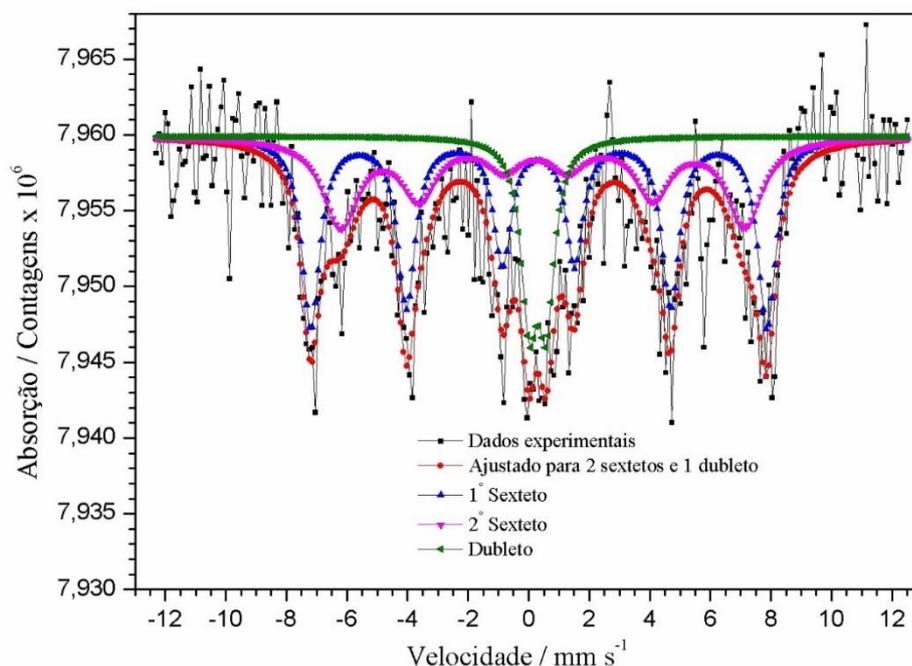


Fonte: O autor

Figura 40 – Espectro Mössbauer a temperatura ambiente da amostra do híbrido H-2.



Fonte: O autor

Figura 41 – Espectro Mössbauer a temperatura ambiente da amostra do híbrido H-3.

Fonte: O autor

Tabela 17 – Parâmetros obtidos dos ajustes do espectro Mössbauer registrado à temperatura ambiente das amostras dos híbridos H-1, H-2 e H-3. Valores de deslocamento isomérico (DI), desdobramento quadrupolar (DQ), campo magnético hiperfino (B_{hf}) e área relativa (%).

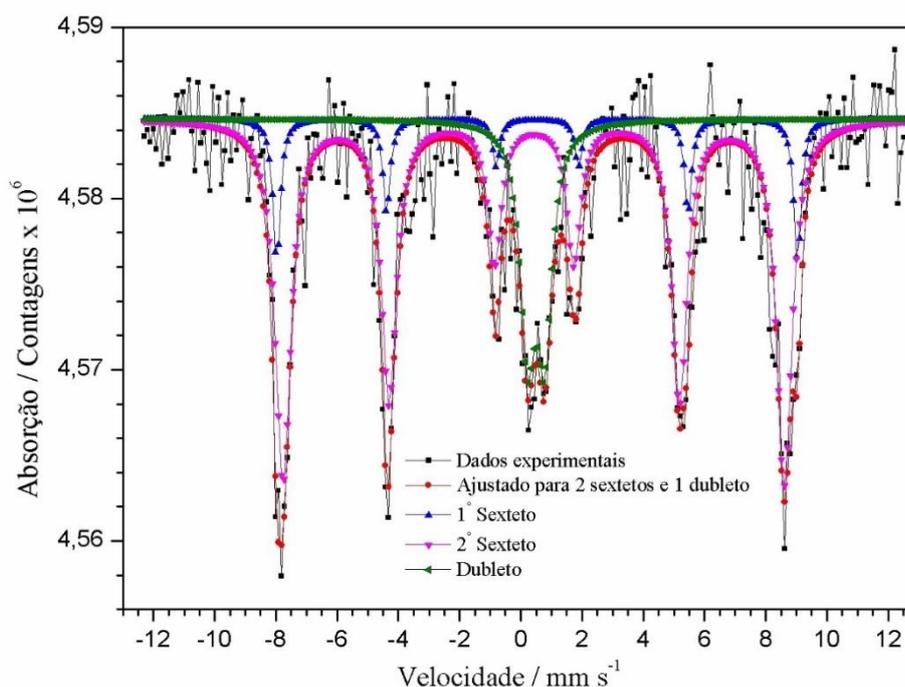
Amostra	Sítios de Fe	DI(mm/s)	DQ (mm/s)	B_{hf} (KOe)	Área (%)
H-1	Sexteto 1	$0,32 \pm 0,02$	$-0,02 \pm 0,05$	$469,1 \pm 0,42$	47,8
	Sexteto 2	$0,34 \pm 0,05$	$0,07 \pm 0,11$	$440,5 \pm 0,94$	25,4
	Dubleto	$0,21 \pm 0,05$	$0,43 \pm 0,09$		7,8
H-2	Sexteto 1	$0,33 \pm 0,01$	0,00	$474,7 \pm 0,09$	42,2
	Sexteto 2	$0,32 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,02$	$447,2 \pm 0,17$	24,4
	Dubleto	$0,32 \pm 0,08$	$-0,00 \pm 12,53$		5,5
H-3	Sexteto 1	$0,33 \pm 0,02$	$0,02 \pm 0,05$	$468,3 \pm 0,23$	49,8
	Sexteto 2	$0,35 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,18$	$414,6 \pm 1,13$	34,8
	Dubleto	$0,30 \pm 0,04$	$0,57 \pm 0,07$		15,4

Os espectros das amostras dos híbridos H-1, H-2 e H-3 foram obtidos em temperatura ambiente e ajustados com dois sextetos e um dubleto. A presença de um dubleto sem ordem magnética $B_{hf} = 0$, indica que as amostras apresentaram

comportamento superparamagnético (SUTRADHAR et al., 2015). Os sextetos com valores do $DI = 0,34 \text{ mm/s}$, $0,32 \text{ mm/s}$ e $0,35 \text{ mm/s}$ e $B_{hf} = 440,5 \text{ KOe}$, $447,2 \text{ KOe}$ e $414,6 \text{ KOe}$ das amostras H-1, H-2 e H-3 respectivamente, são atribuídas a fase maguemita (BABAY; MHIRI; TOUMI, 2015). Os outros sextetos com valores do campo hiperfino de $469,1 \text{ KOe}$, $474,2 \text{ KOe}$ e $468,3 \text{ KOe}$, são atribuídos a fase magnetita (GAVILÁN et al., 2017).

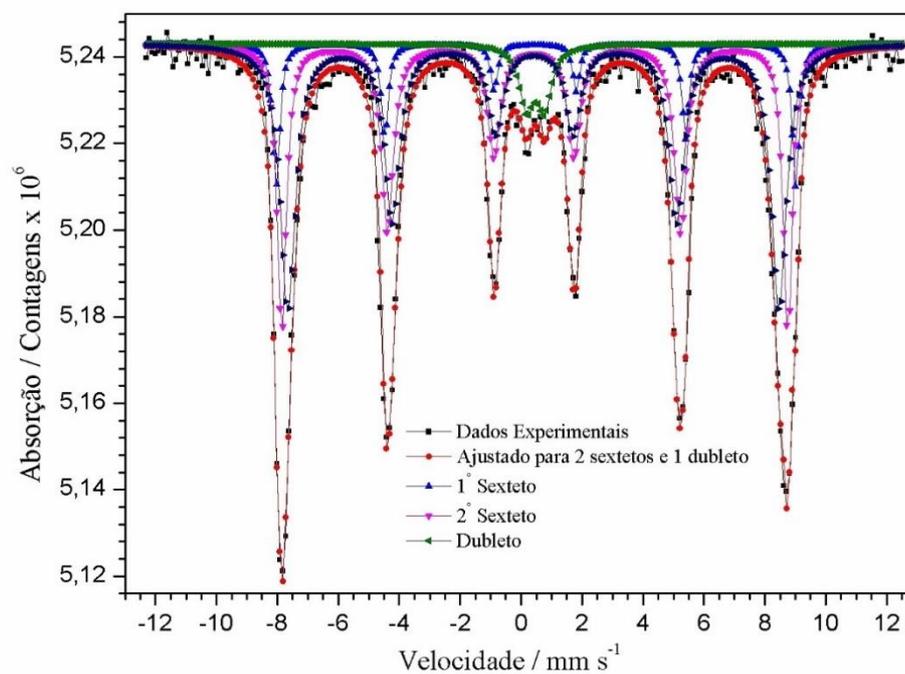
As Figuras 42, 43 e 44 exibem os espectros Mössbauer das amostras dos híbridos H-1, H-2 e H-3 na temperatura de nitrogênio líquido. A Tabela 18 apresenta os parâmetros obtidos dos ajustes destes espectros.

Figura 42 – Espectro Mössbauer a temperatura de nitrogênio líquido da amostra do híbrido H-1.



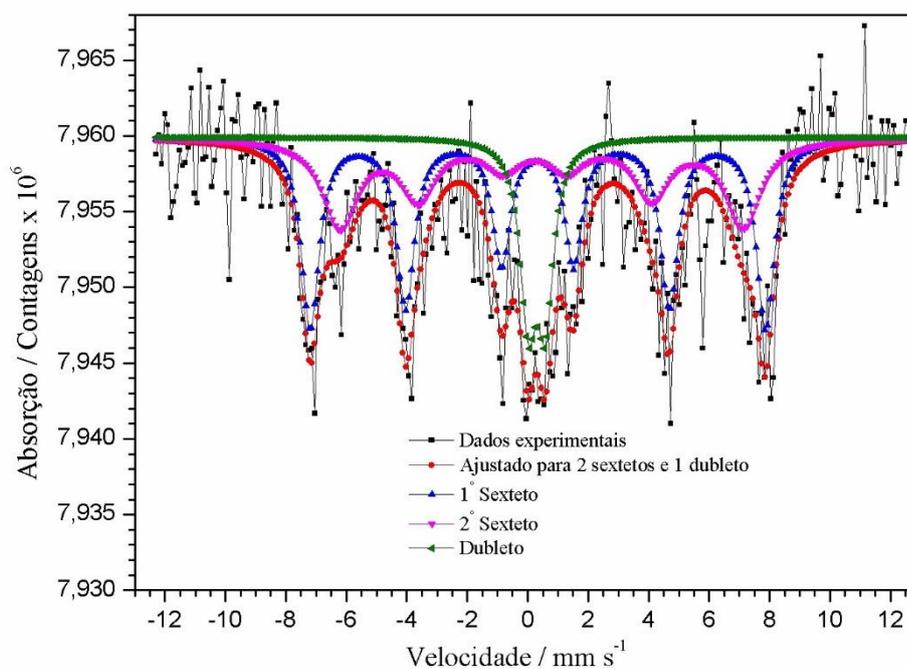
Fonte: O autor.

Figura 43 – Espectro Mössbauer a temperatura de nitrogênio líquido da amostra do híbrido H-2.



Fonte: O autor.

Figura 44 – Espectro Mössbauer a temperatura de nitrogênio líquido da amostra do híbrido H-3.



Fonte: O autor.

Tabela 18 – Parâmetros obtidos dos ajustes do espectro Mössbauer registrado à temperatura de nitrogênio líquido das amostras dos híbridos H-1, H-2 e H-3. Valores de deslocamento isomérico (DI), desdobramento quadrupolar (DQ), campo magnético hiperfino (B_{hf}) e área relativa (%).

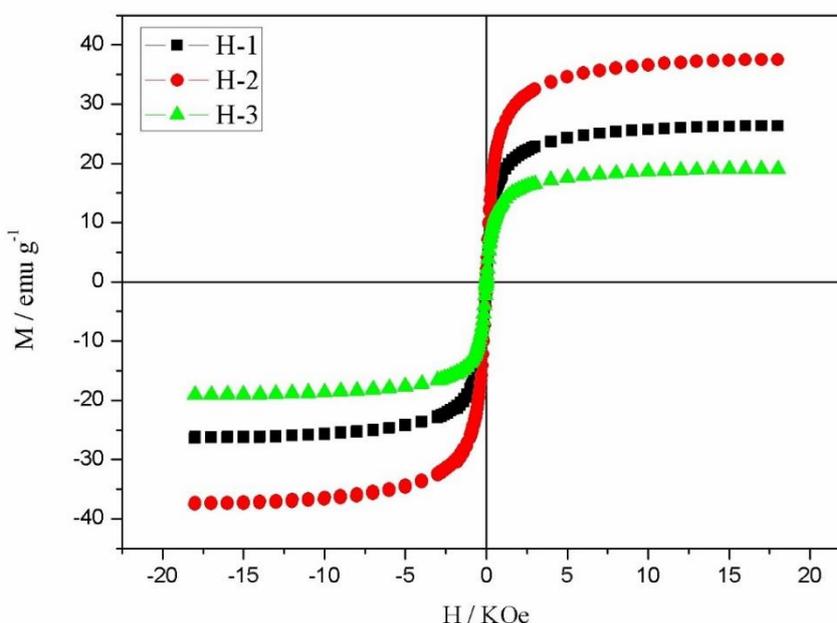
Amostra	Sítios de Fe	DI / (mm/s)	DQ / (mm/s)	B_{hf} / KOe	Área / %
H-1	Sexteto 1	$0,54 \pm 0,02$	$-0,01 \pm 0,04$	$528,9 \pm 0,17$	12,0
	Sexteto 2	$0,43 \pm 0,01$	$-0,02 \pm 0,02$	$509,1 \pm 0,15$	69,3
	Dubleto	$0,50 \pm 0,03$	$0,56 \pm 0,04$		18,4
H-2	Sexteto 1	$0,48 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$	$530,1 \pm 0,08$	11,5
	Sexteto 2	$0,44 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,01$	$516,4 \pm 0,06$	36,8
	Dubleto	$0,48 \pm 0,03$	$0,59 \pm 0,04$		4,9
H-3	Sexteto 1	$0,43 \pm 0,02$	$-0,00 \pm 0,05$	$508,3 \pm 0,18$	69,7
	Sexteto 2	0,00	0,00	0,00	0,00
	Dubleto	$0,48 \pm 0,03$	$0,64 \pm 0,05$		30,3

Os espectros das amostras dos híbridos H-1, H-2 e H-3 foram obtidos em temperatura de nitrogênio líquido e ajustados com dois sextetos e um dubleto. A presença de um dubleto deve-se ao caráter superparamagnético com campo magnético hiperfino igual a 0 e a redução do diâmetro do cristalito que foi confirmada no DRX. Os sextetos com os valores do $B_{hf} = 528,9$ KOe, da amostra H-1 com área relativa 12,0% e o $B_{hf} = 530,1, 516,4$ KOe da amostra H-2 com área relativa de 11,5 e 36,8%, são atribuídas a fase maguemita (BABAY; MHIRI; TOUMI, 2015; DUTRA et al., 2017). Os sextetos com os valores de $B_{hf} = 509,1$ KOe da amostra H-1 com área relativa 69,3% e o $B_{hf} = 508,3$ KOe da amostra H-3 com área relativa 69,7%, são atribuídos a fase magnetita (DUTRA et al., 2017). Os resultados obtidos estão de acordo com os dados do FT-IR e DRX, indicando que as amostras são formadas pelas fases maguemita e magnetita. Além disso, os resultados mostraram que houve reação química entre o OM e o persulfato de amônio, devido ao aumento da proporção de maguemita nas amostras dos híbridos.

5.3.9 Magnetometria de amostra vibrante

O comportamento magnético das amostras dos híbridos foi determinado através da técnica de magnetometria de amostra vibrante, variando o campo magnético de -18 a +18 KOe. As curvas de magnetização à temperatura ambiente dos híbridos H-1, H-2 e H-3 estão apresentadas na Figura 45.

Figura 45 – Curvas de magnetização à temperatura ambiente para os híbridos H-1, H-2 e H-3.



Fonte: O autor.

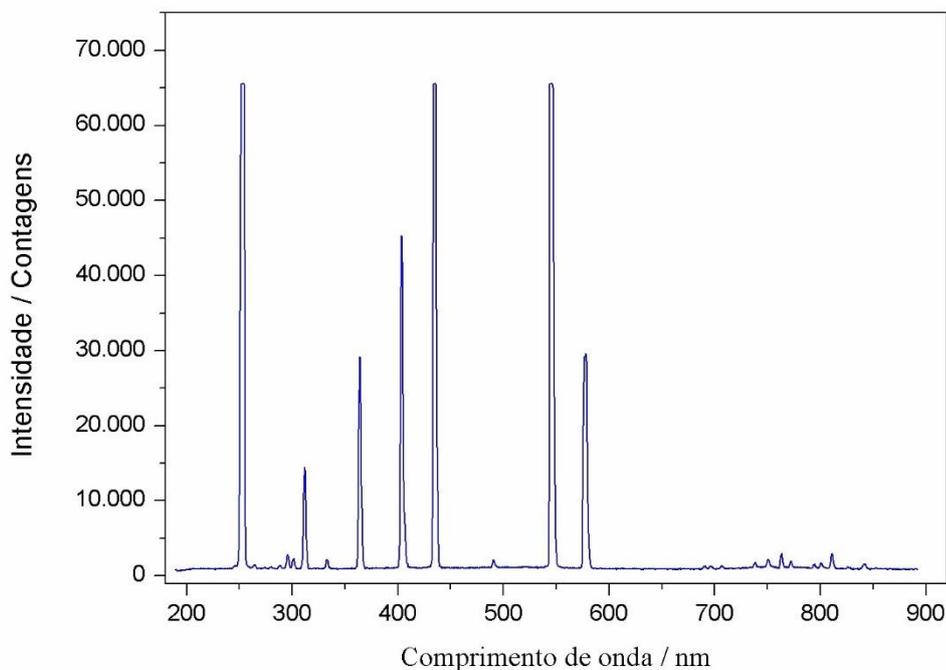
As curvas de magnetização de saturação a temperatura ambiente dos híbridos H-1, H-2 e H-3 apresentaram os valores 26,2, 37,5 e 19,0 emu g⁻¹ respectivamente. Os valores obtidos foram menores que os do óxido de ferro magnético sem a presença da PANi(AC) que foi de 66,0 emu g⁻¹, correspondendo uma redução de 60, 43 e 71 % respectivamente. A diminuição dos valores de magnetização de saturação pode estar relacionada com a quantidade de PANi(AC), fase não magnética presentes nas amostras dos híbridos (BASAVIAH; PAVAN KUMAR; PRASADA RAO, 2012; BOBER et al., 2016).

5.4 TESTE DE ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

Para avaliar a capacidade de remoção do corante azul de metileno em solução aquosa pela PAni(AC) e pelos híbridos, foram realizados teste de adsorção usando a PAni(AC) e os híbridos como adsorventes, com ausência de radiação, e teste de fotodegradação, sendo utilizado como fonte de energia a radiação ultravioleta.

Para o processo de fotodegradação foi utilizado uma lâmpada para emissão da radiação ultravioleta da marca Phillips com potência de 15W. O espectro de emissão foi obtido no espectrorradiômetro Ocean Optics USB2000+RAD, observa-se que o pico de maior intensidade se situa em 253 nm, sendo um indicativo que a lâmpada emite radiação na região do ultravioleta, mostrado na Figura 46.

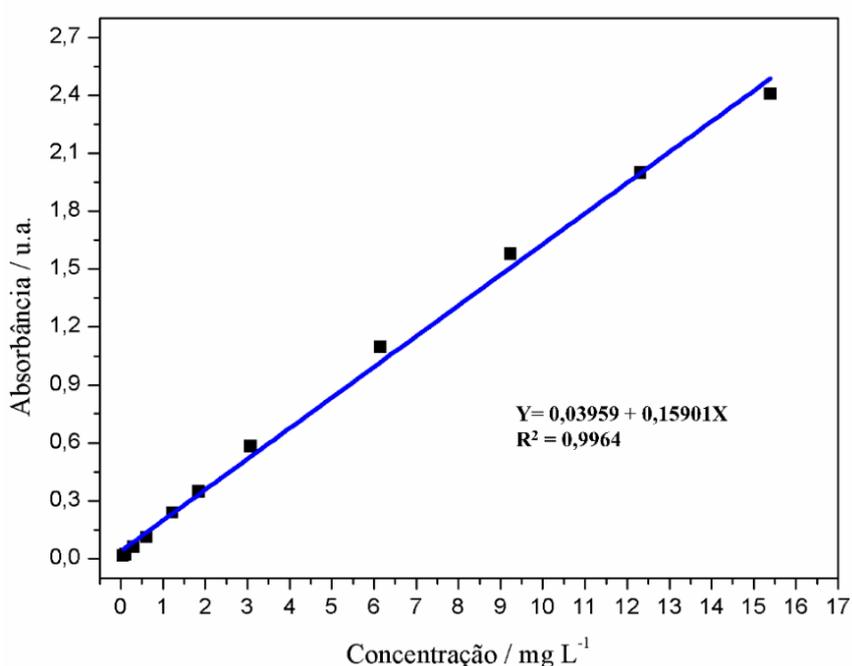
Figura 46 – Espectro da intensidade de emissão da radiação da lâmpada Phillips 15 W.



Fonte: O autor.

Foi construída uma curva-padrão entre os valores de absorvância em relação ao pico 664 nm, característico do azul de metileno e as concentrações de 0,06 mg L⁻¹ a 15 mg L⁻¹. A curva de calibração e a equação da reta estão representadas na Figura 47. Através da análise gráfica foi possível de verificar a sua linearidade e calcular o fator de conversão dos valores de absorvância em relação a concentração do azul de metileno.

Figura 47 – Curva de calibração da solução de azul de metileno.

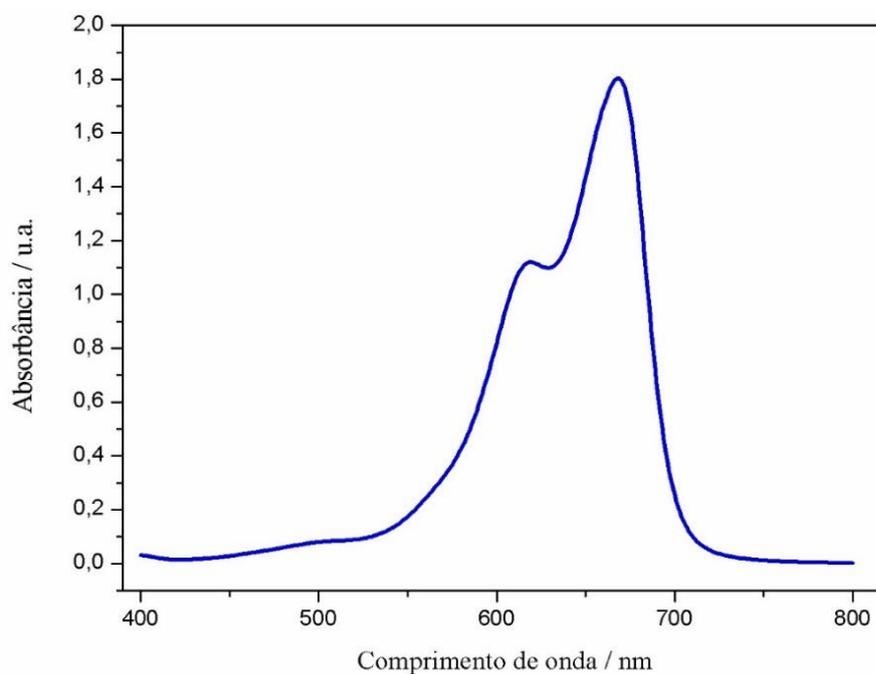


Fonte: O autor.

5.4.1 Teste de adsorção

Para o teste de adsorção o seguinte procedimento foi realizado: foram colocados em béqueres separados, 50 mg do material híbrido e da PANi(AC) em 10 mL da solução de azul de metileno na concentração de 10 mg L⁻¹. O espectro de absorção na região do UV-Vis da solução de azul de metileno foi obtido para ser usado como referência, e esta mostrado na Figura 48, o qual apresenta intensidade de absorção máxima em 664 nm.

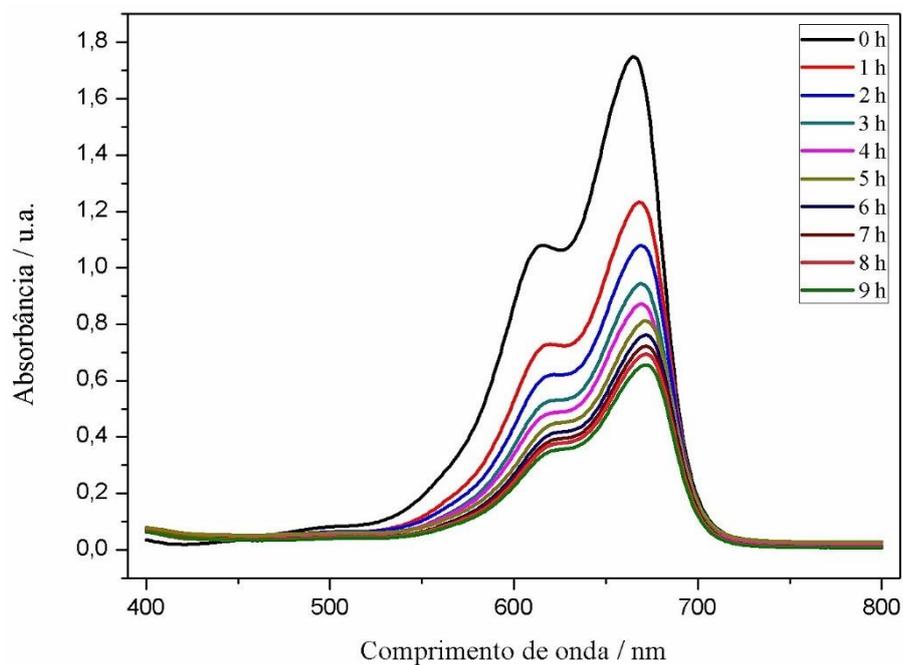
Figura 48 – Espectro de absorção na região do UV–Vis da solução estoque do azul de metileno.



Fonte: O autor.

Nas Figuras 49, 50, 51, 52 e 53 estão representados os gráficos de absorção da solução do azul de metileno de cada amostra do híbrido, PANi(AC) e óxido de ferro magnético, usados como adsorventes, no intervalo de 1 a 9 horas. Nas Tabelas 19, 20, 21, 22 e 23 estão representados os resultados de absorbância e da concentração do corante em cada intervalo de tempo.

Figura 49 – Espectros de absorção na região do UV-Vis da solução azul de metileno, com ausência da luz ultravioleta, utilizando o material híbrido H-1 como adsorvente.

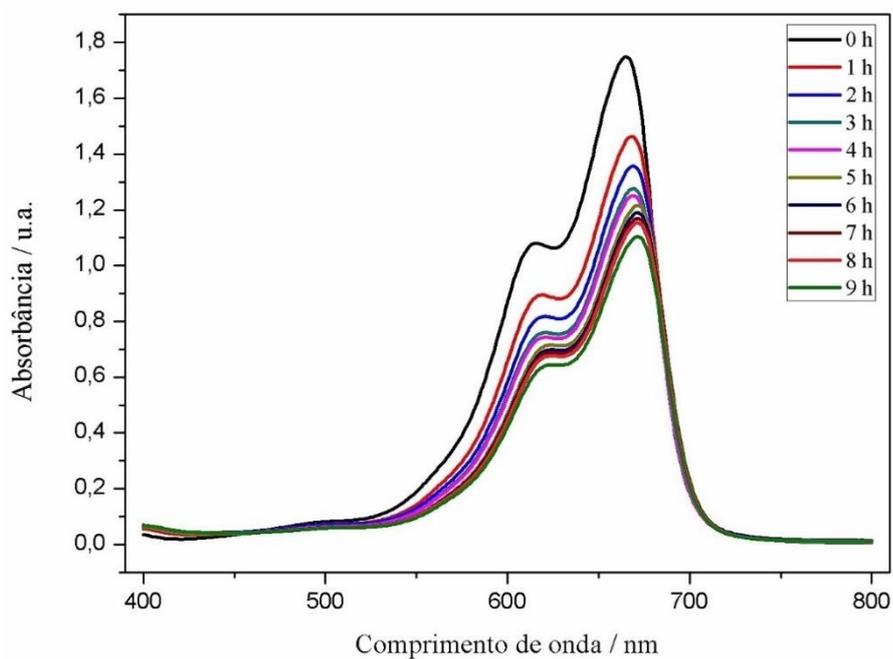


Fonte: O autor.

Tabela 19 – Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de contato com H-1.

Tempo de contato	Absorbância / u.a.	Concentração do azul de metileno / mg L ⁻¹	Porcentagem de remoção do AM / %
0 h	1,750	10,75	0
1 h	1,233	7,50	30
2 h	1,079	6,54	39
3 h	0,943	5,68	47
4 h	0,872	5,23	51
5 h	0,811	4,85	55
6 h	0,762	4,54	58
7 h	0,722	4,29	60
8 h	0,694	4,11	62
9 h	0,656	3,88	64

Figura 50 – Espectros de absorção na região do UV-Vis da solução azul de metileno, com ausência da Luz ultravioleta, utilizando os materiais H-2 como adsorvente.

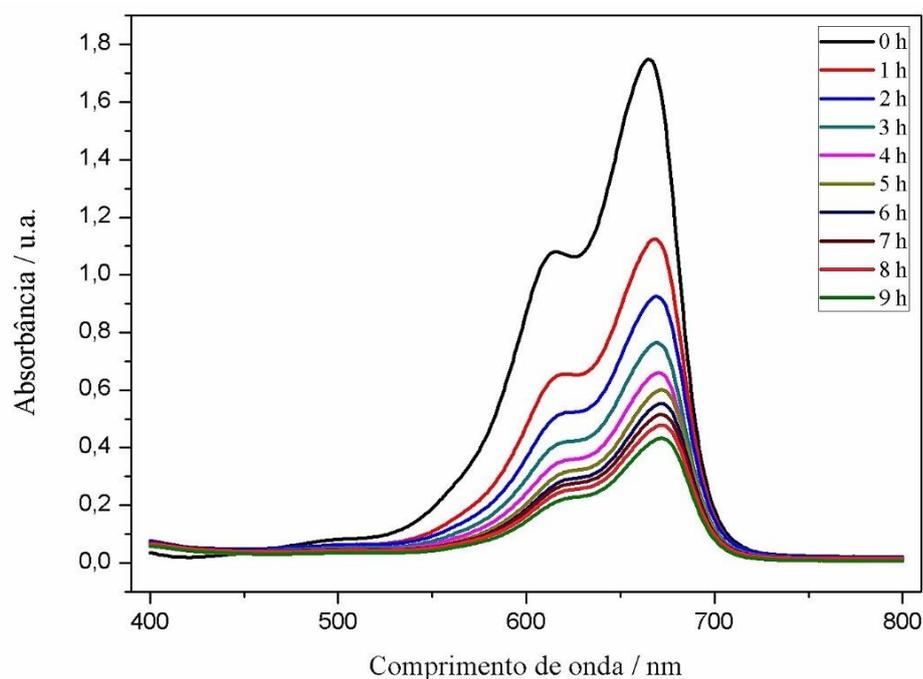


Fonte: O autor.

Tabela 20 – Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de contato com H-2.

Tempo de contato	Absorbância / u.a.	Concentração do azul de metileno / mg L ⁻¹	Porcentagem de remoção do AM / %
0 h	1,750	10,75	0
1 h	1,445	8,84	18
2 h	1,358	8,29	23
3 h	1,277	7,78	28
4 h	1,251	7,62	29
5 h	1,216	7,40	31
6 h	1,190	7,23	33
7 h	1,169	7,10	34
8 h	1,153	7,01	35
9 h	1,104	6,69	38

Figura 51 – Espectros de absorção na região do UV-Vis da solução azul de metileno, com ausência da luz ultravioleta, utilizando o material híbrido H-3 como adsorvente.

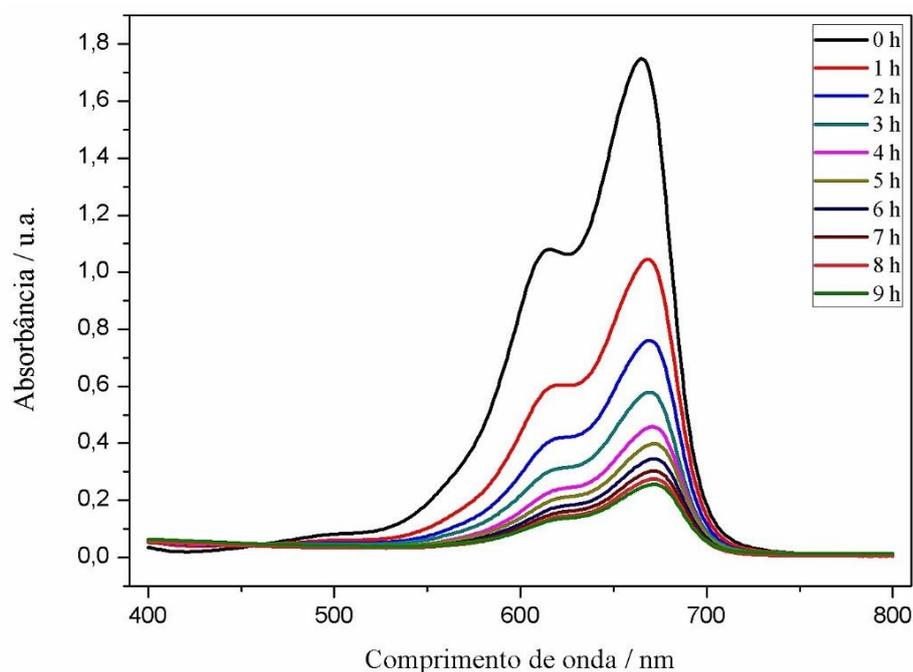


Fonte: O autor.

Tabela 21 – Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de contato com H-3.

Tempo de contato	Absorbância / u.a.	Concentração do azul de metileno / mg L ⁻¹	Porcentagem de remoção do AM / %
0 h	1,750	10,75	0
1 h	1,124	6,82	37
2 h	0,925	5,57	48
3 h	0,764	4,55	58
4 h	0,660	3,90	64
5 h	0,601	3,53	67
6 h	0,553	3,23	70
7 h	0,515	2,99	72
8 h	0,478	2,76	74
9 h	0,433	2,47	77

Figura 52 – Espectros de absorção na região do UV-Vis da solução azul de metileno, com ausência da luz ultravioleta, utilizando a PANi(AC) como adsorvente.

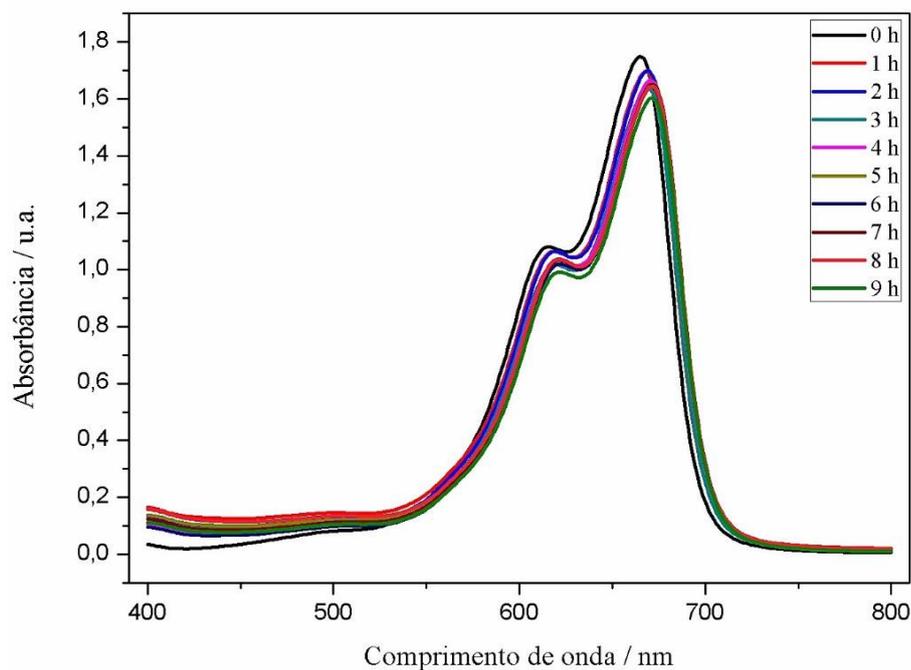


Fonte: O autor.

Tabela 22 – Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de contato com a PANi(AC).

Tempo de contato	Absorbância / u.a.	Concentração do azul de metileno / mg L ⁻¹	Porcentagem de remoção do AM / %
0 h	1,750	10,75	0
1 h	1,045	6,32	41
2 h	0,761	4,54	58
3 h	0,579	3,39	68
4 h	0,458	2,63	76
5 h	0,398	2,26	79
6 h	0,345	1,92	82
7 h	0,303	1,66	85
8 h	0,275	1,48	86
9 h	0,256	1,36	87

Figura 53 – Espectros de absorção na região do UV-Vis da solução azul de metileno, com ausência da luz ultravioleta, utilizando o óxido de ferro magnético como adsorvente.



Fonte: O autor.

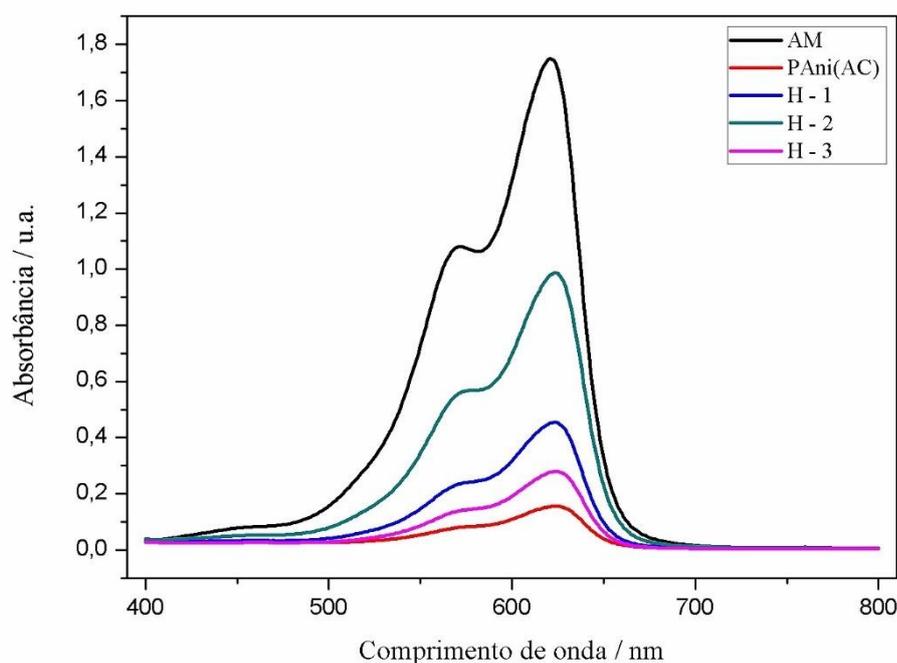
Tabela 23 – Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de contato com o óxido de ferro magnético.

Tempo de contato	Absorbância / u.a.	Concentração do azul de metileno / mg L ⁻¹
0 h	1,750	10,75
1 h	1,697	10,43
2 h	1,700	10,44
3 h	1,641	10,07
4 h	1,665	10,22
5 h	1,654	10,15
6 h	1,647	10,11
7 h	1,652	10,14
8 h	1,645	10,09
9 h	1,602	9,83

De acordo com os resultados obtidos na adsorção, pode-se observar uma redução do corante após 9 horas de contato de 64 % para o H-1, 38 % para o H-2, 77 % para H-3 e 87 % para a PAni(AC). Na adsorção, a amostra de PAni(AC), apresentou maior redução da concentração do corante que as amostras contendo os híbridos. Também foi possível concluir que a adsorção aumenta com o aumento do teor de PAni(AC) presentes nas amostras dos híbridos. Na presença do OM como adsorvente a concentração do azul de metileno permaneceu inalterada. A diferença entre as absorvâncias se deve a presença de partículas suspensas na solução durante a leitura do espectrofotômetro.

A Figura 54 mostra os espectros de absorção da solução de azul de metileno, após 24 horas em contato com os materiais PAni(AC) e os híbridos H-1, H-2 e H-3 com ausência da luz ultravioleta. E os valores da concentração do azul de metileno são mostrados na Tabela 24.

Figura 54 – Espectros de absorção na região do UV-Vis da solução azul de metileno, com ausência da luz ultravioleta, contendo PAni(AC), H-1, H-2 e H-3.



Fonte: O autor.

Tabela 24 – Concentração de azul de metileno em contato com PAni(AC), H-1, H-2, H-3 após 24 horas, na ausência de luz ultravioleta.

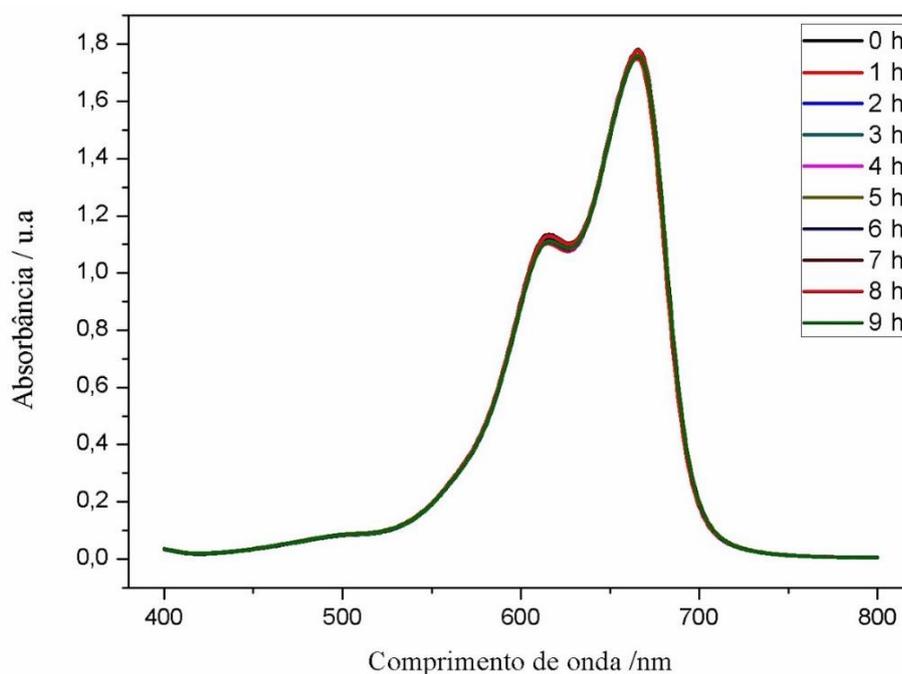
Amostra	Absorbância / u.a.	Concentração do azul de metileno / mg L⁻¹	Porcentagem de remoção do AM / %
PAni(AC)	0,156	0,73	93
H-1	0,454	2,61	75
H-2	0,986	5,95	44
H-3	0,280	1,51	85

Os resultados obtidos mostraram que após 24 horas de contato com ausência de luz ultravioleta, houve a redução da concentração do corante azul de metileno em 93 % na presença da PAni(AC), 75 % para o H-1, 44 % para o H-2, e 85 % para o H-3. Os resultados indicaram que a PAni(AC) apresenta propriedades adsorventes. Os híbridos apresentaram diferentes porcentagens de adsorção devido as diferentes proporções de PAni(AC) nas amostras, corroborando com os resultados da microscopia eletrônica de varredura e da análise termogravimétrica.

5.4.2 Teste de fotodegradação

Os testes de fotodegradação foram preparados do mesmo modo que o teste de adsorção. No entanto, com a presença da radiação ultravioleta. A Figura 55 mostra o espectro de absorção da solução de azul de metileno exposta à radiação ultravioleta, no intervalo de tempo de 0 a 9 horas. Pode se concluir que a solução do corante azul de metileno com ausência de partículas fotocatalíticas não sofre redução da concentração quando exposto a radiação ultravioleta.

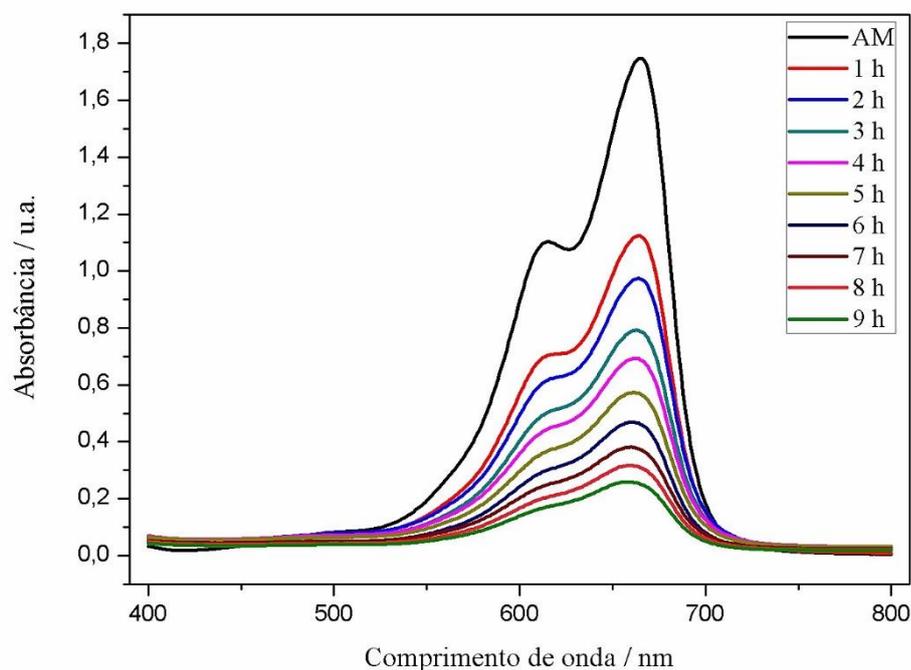
Figura 55 – Espectro de absorção na região do UV-Vis da solução de azul de metileno, após exposição à luz ultravioleta nos intervalos de tempo.



Fonte: O autor.

As Figuras 56, 57, 58, 59 e 60 mostram os espectros de absorção da solução de azul de metileno, exposto a radiação ultravioleta e em contato com os materiais híbridos H-1, H-2, H-3, PAni(AC) e o OM, nos intervalos de tempo 0 a 9 horas. As Tabelas 25, 26, 27, 28 e 29, mostram os resultados das concentrações do azul de metileno, após exposição à luz ultravioleta nos intervalos de 0 a 9 horas.

Figura 56 – Espectros de absorção na região do UV-Vis da solução azul de metileno, exposto a luz ultravioleta, utilizando o híbrido H-1.

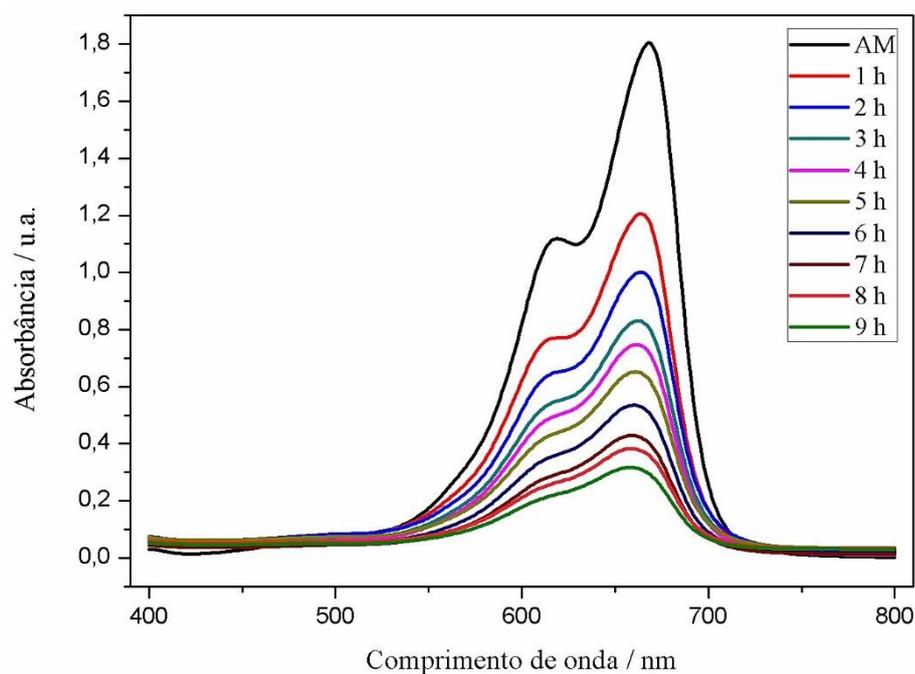


Fonte: O autor.

Tabela 25 – Concentração de azul de metileno em contato com híbrido H-1, após a exposição à radiação ultravioleta nos intervalos de tempo de 0 a 9 h.

Tempo de contato	Absorbância / u.a.	Concentração do azul de metileno / mg L ⁻¹	Porcentagem de remoção do AM / %
0 h	1,748	10,74	0
1 h	1,124	6,82	37
2 h	0,974	5,88	45
3 h	0,792	4,73	56
4 h	0,693	4,11	62
5 h	0,573	3,35	69
6 h	0,469	2,70	75
7 h	0,381	2,15	80
8 h	0,317	1,74	84
9 h	0,259	1,38	87

Figura 57 – Espectros de absorção na região do UV-Vis da solução azul de metileno, exposto a luz ultravioleta, utilizando o híbrido H-2.

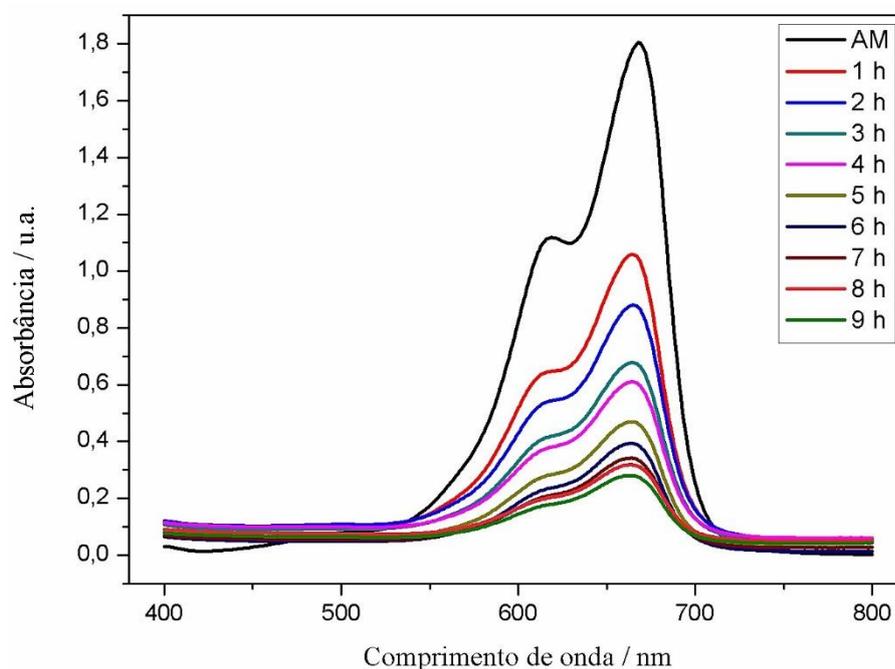


Fonte: O autor.

Tabela 26 – Concentração de azul de metileno em contato com híbrido H-2, após a exposição à radiação ultravioleta nos intervalos de tempo de 0 a 9 h.

Tempo de contato	Absorbância / u.a.	Concentração do azul de metileno / mg L ⁻¹	Porcentagem de remoção do AM / %
0 h	1,748	10,74	0
1 h	1,206	7,33	32
2 h	1,002	6,05	44
3 h	0,831	4,97	54
4 h	0,747	4,45	59
5 h	0,652	3,85	64
6 h	0,535	3,12	71
7 h	0,429	2,45	77
8 h	0,383	2,16	80
9 h	0,317	1,75	84

Figura 58 – Espectros de absorção na região do UV-Vis da solução azul de metileno, exposto a luz ultravioleta, utilizando o híbrido H-3.

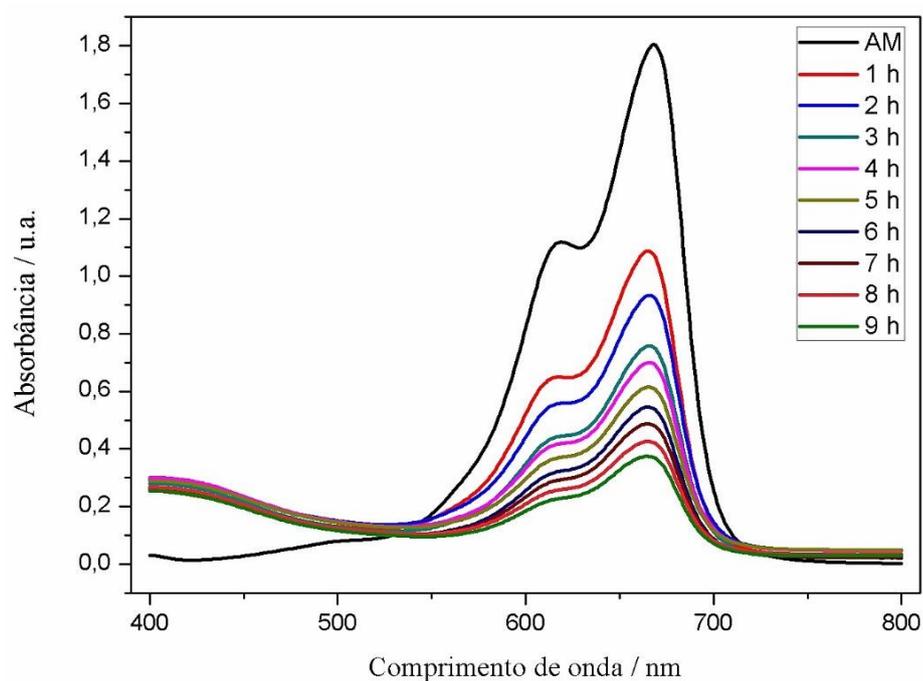


Fonte: O autor.

Tabela 27 – Concentração de azul de metileno em contato com híbrido H-3, após a exposição à radiação ultravioleta nos intervalos de tempo de 0 a 9 h.

Tempo de contato	Absorbância / u.a.	Concentração do azul de metileno / mg L ⁻¹	Porcentagem de remoção do AM / %
0 h	1,748	10,74	0
1 h	1,171	7,11	40
2 h	0,880	5,29	51
3 h	0,679	4,02	63
4 h	0,610	3,59	67
5 h	0,470	2,70	75
6 h	0,393	2,22	79
7 h	0,341	1,90	82
8 h	0,318	1,75	84
9 h	0,281	1,52	86

Figura 59 – Espectros de absorção na região do UV-Vis da solução azul de metileno, exposto a luz ultravioleta, utilizando a PANi(AC).

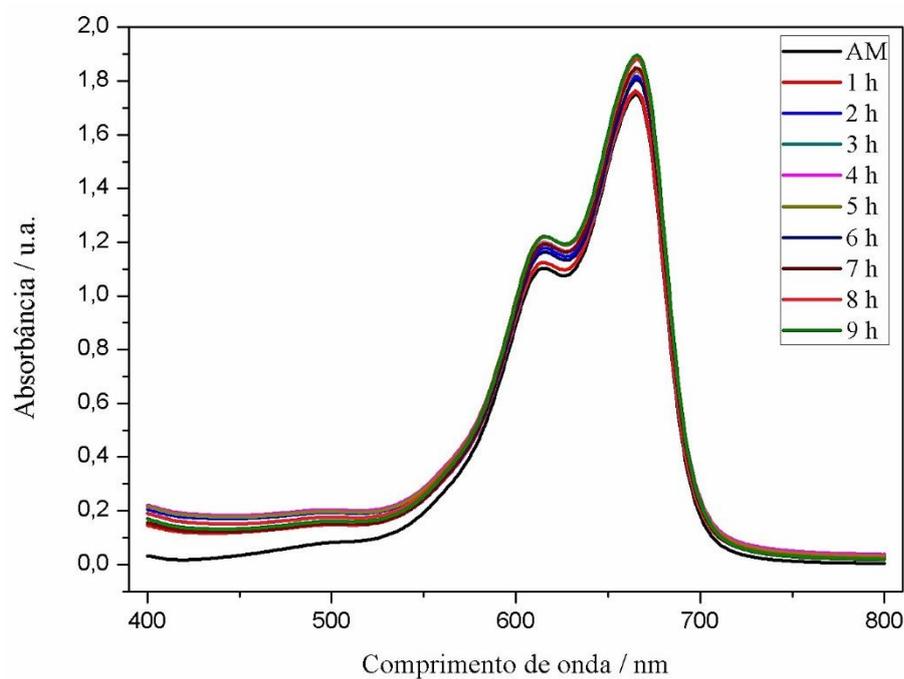


Fonte: O autor.

Tabela 28 – Concentração de azul de metileno em contato com PANi(AC), após a exposição à radiação ultravioleta nos intervalos de tempo de 0 a 9 h.

Tempo de contato	Absorbância / u.a.	Concentração do azul de metileno / mg L ⁻¹	Porcentagem de remoção do AM / %
0 h	1,748	10,74	0
1 h	1,087	6,58	39
2 h	0,934	5,62	48
3 h	0,759	4,52	58
4 h	0,700	4,16	61
5 h	0,616	3,62	66
6 h	0,545	3,18	70
7 h	0,488	2,82	74
8 h	0,427	2,43	77
9 h	0,374	2,10	80

Figura 60 – Espectros de absorção molecular na região do UV-Vis da solução azul de metileno exposta a luz ultravioleta utilizando o OM.



Fonte: O autor.

Tabela 29 – Concentração de azul de metileno em contato com OM após a exposição à radiação ultravioleta nos intervalos de tempo de 0 a 9 h.

Tempo de contato	Absorbância / u.a.	Concentração do azul de metileno / mg L ⁻¹
0 h	1,748	10,74
1 h	1,763	10,84
2 h	1,816	11,17
3 h	1,843	11,34
4 h	1,838	11,31
5 h	1,840	11,33
6 h	1,806	11,11
7 h	1,848	11,37
8 h	1,880	11,58
9 h	1,895	11,67

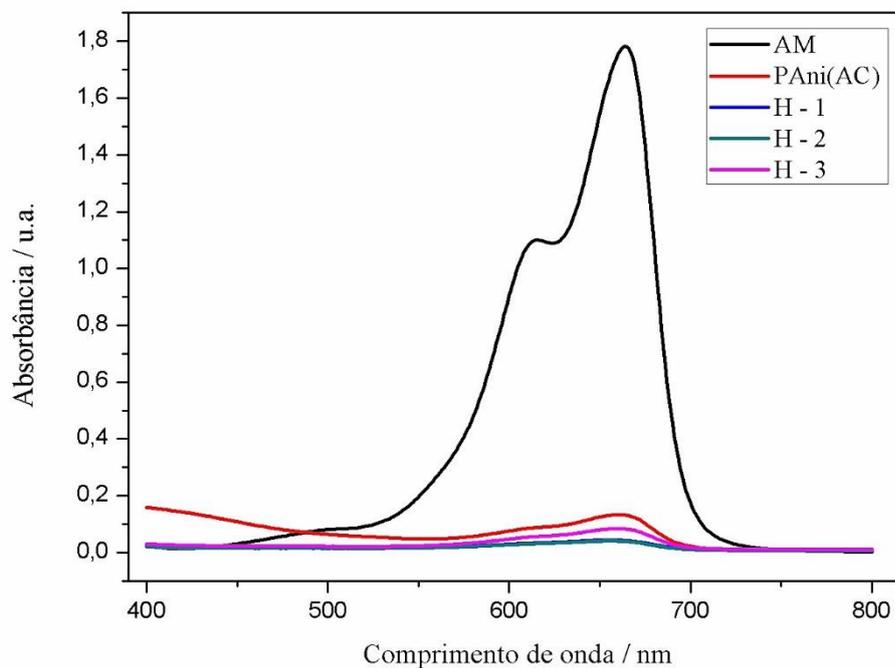
Com os resultados obtidos, pode-se observar uma redução do corante azul de metileno após 9 horas de exposição à radiação ultravioleta de 87% para o H-1, 84% para H-2, 86% para H-3, e 80% para a PAni(AC). Na presença do óxido de ferro magnético não houve remoção do corante. As alterações das concentrações do azul de metileno quando comparado com solução estoque observadas na Tabela 29, se devem a permanência de partículas dispersas na solução durante a leitura no espectrofotômetro UV-Vis.

No teste de fotodegradação, as amostras contendo o material híbrido apresentaram resultados próximos em relação à amostra contendo PAni(AC), observou-se que a adsorção foi mais eficiente sob radiação de luz ultravioleta. Os resultados mostraram que a PAni(AC) e o óxido de ferro magnético apresentaram sinergia entre as fases, melhorando a capacidade de adsorção.

Comparando os resultados obtidos na adsorção e na fotodegradação, observou-se que a redução da concentração do corante azul de metileno ocorreu na primeira hora de contato, sugerindo que o processo de adsorção prevalece em relação à ação fotocatalítica.

A Figura 61 mostra os espectros de absorção da solução de azul de metileno, após 24 horas de exposição à radiação ultravioleta em contato com os materiais PAni(AC) e os híbridos H-1, H-2 e H-3. A Tabela 30 mostra o resultado das concentrações do azul de metileno, após exposição à luz ultravioleta após o intervalo de 24 horas em contato com os materiais híbridos H-1, H-2, H-3 e a PAni(AC).

Figura 61 – Espectros de absorção na região do UV–Vis da solução azul de metileno após 24 horas de exposição à radiação ultravioleta, contendo PAni(AC), H-1, H-2 e H-3.



Fonte: O autor.

Tabela 30 – Concentração de azul de metileno em contato com os materiais híbridos H-1, H-2, H-3 e PAni(AC) após a exposição à radiação ultravioleta durante 24 horas.

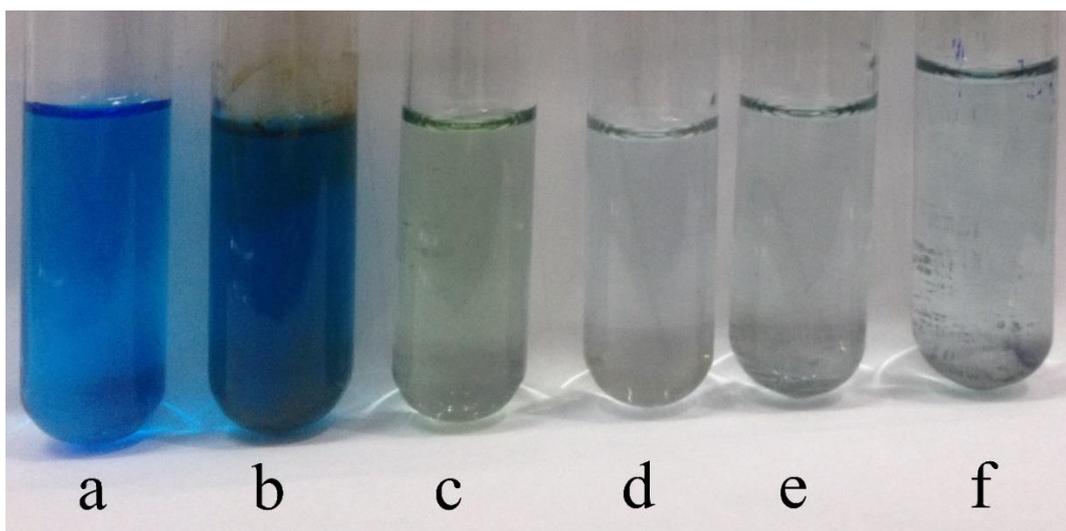
Amostra	Absorbância / u.a.	Concentração do azul de metileno / mg L ⁻¹	Porcentagem de remoção / %
PAni(AC)	0,133	0,59	94
H-1	0,044	0,03	99
H-2	0,040	0,01	99
H-3	0,083	0,27	97

Os resultados obtidos demonstraram que houve a redução do corante azul de metileno em 99% na presença do H-1, 99 % para o H-2, 97 % para o H-3 e 94 % com a presença da PAni(AC). Os resultados indicaram que os híbridos apresentaram eficiência na remoção, superior a PAni(AC) após a exposição à radiação UV.

A Figura 64 mostra a fotografia dos tubos de ensaio com as soluções de azul de metileno, OM, PANi(AC) e os híbridos H-1, H-2 e H-3, após 24 horas de radiação ultravioleta.

Pode-se observar na fotografia mostrada na Figura 62 que a solução estoque do azul de metileno (a) e a solução contendo óxido de ferro (b), não sofreram alteração na coloração após a exposição à radiação ultravioleta. Com a presença da PANi(AC) e com os híbridos H-1, H-2 e H-3 observou-se mudança significativa na coloração das soluções de azul de metileno.

Figura 62 – Fotografia dos tubos de ensaio contendo soluções (a) azul de metileno, (b) OM, (c) PANi(AC), (d) H-1, (e) H-2 e (f) H-3, após 24 horas de irradiação UV.



Fonte: O autor.

6 CONCLUSÃO

Foi possível obter partículas de óxido de ferro magnético pelo método da coprecipitação em meio básico. As técnicas de caracterização indicaram que o OM é constituído de fases de magnetita e maguemita com tamanhos da ordem de 11,69 nm com comportamento superparamagnético.

A PAni(AC) foi obtida pela polimerização química da anilina em meio ácido. O espectro vibracional na região do infravermelho confirmou a presença do ácido cítrico, as micrografas e DRX apresentaram características de sólidos amorfos.

Os híbridos de OM/PAni(AC) foram obtidos através da polimerização *in situ* em meio ácido com presença do óxido de ferro magnético. Os métodos de caracterização indicaram condutividade elétrica na ordem de $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ e que a morfologia das nanopartículas foram preservadas.

No teste de adsorção a PAni(AC) reduziu em 93% a concentração da solução de azul de metileno após 24 horas de contato e na fotodegradação o híbrido H-1 e H-2 reduziu em 99% a concentração da solução do corante após o mesmo tempo de contato da adsorção.

Com estes resultados os testes de adsorção e fotodegradação apontaram que as amostras dos híbridos são mais eficientes na presença da radiação ultravioleta e que a adsorção do corante azul de metileno é predominante em relação à fotodegradação.

REFERÊNCIAS

ABBOUD, M.; YOUSSEF, S.; PODLECKI, J.; HABCHI, R.; GERMANOS, G.; FOUCARAN, A. Superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles, synthesis and surface modification. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 39, p. 641–648, 2015.

ABDIRYIM, T.; XIAO-GANG, Z.; JAMAL, R. Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids. **Materials Chemistry and Physics**, v. 90, p. 367–372, 2005.

AHMAD, R.; MONDAL, P. K. Adsorption and photodegradation of methylene blue by using PAni/TiO₂ nanocomposite. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 33, p. 380–386, 2012.

ANDRADE, Â. L.; VALENTE, M. A.; FERREIRA, J. M. F.; FABRIS, J. D. Preparation of size-controlled nanoparticles of magnetite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 10, p. 1753–1757, 2012.

ANGUMEENAL, A. R.; VENKAPPAYYA, D. An overview of citric acid production. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, n. 2, p. 367–370, 2013.

ARAÚJO, A. C. V.; OLIVEIRA, R. J.; AZEVEDO, W. M.; ALVES, J. S. Localized to long-range conductivity in polyaniline/magnetite nanocomposites followed by dielectric relaxation spectroscopy. **Colloid and Polymer Science**, v. 293, n. 6, p. 1675–1683, 2015.

ARAÚJO, A. O.; BOTTER JÚNIOR, W.; CARVALHO, F. J.; VERDE, L. E. 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.; DE PAOLI, M. A. 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.

BABAY, S.; MHIRI, T.; TOUMI, M. Synthesis, structural and spectroscopic characterizations of maghemite γ -Fe₂O₃ prepared by one-step coprecipitation route. **Journal of Molecular Structure**, v. 1085, p. 286–293, 2015.

BALAJI, M.; CHITHRA LEKHA, P.; PATHINETTAM PADIYAN, D. Core-shell structure in copper ferrite-polyaniline nanocomposite: Confirmation by laser Raman spectra. **Vibrational Spectroscopy**, v. 62, p. 92–97, 2012.

BASAVAIHAH, K.; PAVAN KUMAR, Y.; PRASADA RAO, A. V. A facile one-pot synthesis of polyaniline/magnetite nanocomposites by micelles-assisted method. **Applied Nanoscience**, p. 409–415, 2012.

BHADRA, S.; KHASTGIR, D. Determination of crystal structure of polyaniline and substituted polyanilines through powder X-ray diffraction analysis. **Polymer Testing**, v. 27, n. 7, p. 851–857, 2008.

BHADRA, S.; KHASTGIR, D.; SINGHA, N. K.; LEE, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 8, p. 783–810, 2009.

BOBER, P.; ZASONSKA, B. A.; HUMPOLÍČEK, P.; KUČEKOVÁ, Z.; VARGA, M.; HORÁK, D.; BABAYAN, V.; KAZANTSEVA, N.; PROKEŠ, J.; STEJSKAL, J. Polyaniline-maghemite based dispersion: Electrical, magnetic properties and their cytotoxicity. **Synthetic Metals**, v. 214, p. 23–29, 2016.

BROOKE, R.; COTTIS, P.; TALEMI, P.; FABRETTO, M.; MURPHY, P.; EVANS, D. Recent advances in the synthesis of conducting polymers from the vapour phase. **Progress in Materials Science**, v. 86, p. 127–146, 2017.

CARNEIRO, A. A. O.; TOUSO, A. T.; BAFFA, O. Avaliação da susceptibilidade magnética usando uma balança analítica. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 952–956, 2003.

CARVALHO, M. D.; HENRIQUES, F.; FERREIRA, L. P.; GODINHO, M.; CRUZ, M. M. Iron oxide nanoparticles: The Influence of synthesis method and size on composition and magnetic properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 201, p. 144–152, 2013.

CHOTSUWAN, C.; ASAWAPIROM, U.; SHIMOI, Y.; AKIYAMA, H.; NGAMAROONCHOTE, A.; JIEMSAKUL, T.; JIRAMITMONGKON, K. Investigation of the electrochromic properties of tri-block polyaniline-polythiophene-polyaniline under visible light. **Synthetic Metals**, v. 226, p. 80–88, 2017.

CIRIC-MARJANOVIC, G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. **Synthetic Metals**, v. 177, n. 3, p. 1–47, 2013.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. 2^a ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

CUDENNEC, Y.; LECERF, A. Topotactic transformations of goethite and lepidocrocite into hematite and maghemite. **Solid State Sciences**, v. 7, n. 5, p. 520–529, 2005.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2^a ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.

DE PAOLI, M. A.; MENESCAL, R. K. Polímeros orgânicos condutores de corrente elétrica: Uma revisão. **Química Nova**, v. 9, n. 2, p. 133–140, 1986.

DHAND, C.; DAS, M.; DATTA, M.; MALHOTRA, B. D. Recent advances in polyaniline based biosensors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, n. 6, p. 2811–2821, 2011.

DONESCU, D.; FIERASCU, R. C.; GHIUREA, M.; MANAILA-MAXIMEAN, D.; NICOLAE, C. A.; SOMOGHI, R.; SPATARU, C. I.; STANICA, N.; RADITOIU, V.; VASILE, E. Synthesis and magnetic properties of inverted core-shell polyaniline-ferrite composite. **Applied Surface Science**, v. 414, p. 8–17, 2017.

DUARTE, L. DA C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M. DE; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de microscopia eletrônica de varreura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. **The Journal of biological chemistry**, v. 30, n. 2, p. 3–15, 2003.

DUTRA, G. V. S.; ARAÚJO, O. A.; NETO, W. S.; GARG, V. K.; OLIVEIRA, A. C.; JÚNIOR, A. F. Obtaining superhydrophobic magnetic nanoparticles applicable in the removal of oils on aqueous surface. **Materials Chemistry and Physics journal**, p. 204–216, 2017.

FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S. DE; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; PAOLI, M. DE. Polímeros Condutores. **Química nova na escola**, v. 11, p. 13–18, 2000.

FARIAS-MANCILLA, R.; ELIZALDE-GALINDO, J. T.; VIGUERAS-SANTIAGO, E.; HERNÁNDEZ-ESCOBAR, C. A.; VEGA-RIOS, A.; ZARAGOZA-CONTRERAS, E. A. Synthesis and characterization of polyaniline/magnetite nanocomposite. **Avestia Publishing International Journal of Theoretical and Applied Nanotechnology Journal**, v. 4, p. 1929–1248, 2016.

FERREIRA, R. M.; MOTTA, M.; BATAGIN-NETO, A.; GRAEFF, C. F. DE O.; LISBOA-FILHO, P. N.; LAVARDA, F. C. Theoretical investigation of geometric configurations and vibrational spectra in citric acid complexes. **Materials Research**, v. 17, n. 3, p. 550–556, 2014.

FONTANIVE, V. C. P.; KHALIL, N. M.; COTICA, L. F.; MAINARDES, R. M. Aspectos físicos e biológicos de nanopartículas de ferritas magnéticas. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 35, n. 4, p. 549–558, 2014.

GAVILÁN, H.; POSTH, O.; BOGART, L. K.; STEINHOFF, U.; GUTIÉRREZ, L.; MORALES, M. P. How shape and internal structure affect the magnetic properties of anisometric magnetite nanoparticles. **Acta Materialia**, v. 125, p. 416–424, 2017.

GIRALDO, L.; ERTO, A.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Magnetite nanoparticles for removal of heavy metals from aqueous solutions: Synthesis and characterization. **Adsorption**, v. 19, n. 2–4, p. 465–474, 2013.

GOMES, E. C.; OLIVEIRA, M. A. S. Chemical polymerization of aniline in hydrochloric acid (HCl) and formic acid (HCOOH) media. Differences between the two synthesized polyanilines. **American Journal of Polymer Science**, v. 2, n. 2, p. 5–13, 2012.

GUPTA, N.; JAIN, P.; RANA, R.; SHRIVASTAVA, S. Current development in synthesis and characterization of nickel ferrite nanoparticle. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 2, p. 342–349, 2017.

HAN, J.; WANG, M.; HU, Y.; ZHOU, C.; GUO, R. Conducting polymer-noble metal nanoparticle hybrids: Synthesis mechanism application. **Progress in Polymer Science**, v. 70, p. 52–91, 2017.

HEEGER, A. J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture). **Reviews of Modern Physics**, v. 73, n. 3, p. 681–700, 2001.

HINO, T.; SEIDA, Y.; TAKAHASHI, T.; KURAMOTO, N. Synthesis and characterization of polyanilines doped with several carboxylic acids and with a carboxylic acid equivalent. **Polymer International**, v. 55, n. 2, p. 243–247, 2006.

HO, D.; PEERZADE, S. A. M. A.; BECKER, T.; HODGETTS, S. I.; HARVEY, A. R.; PLANT, G. W.; WOODWARD, R. C.; LUZINOV, I.; ST PIERRE, T. G.; IYER, K. S. Magnetic field directed fabrication of conducting polymer nanowires. **Chemical communications**, v. 49, n. 64, p. 7138–40, 2013.

HOSONO, T.; TAKAHASHI, H.; FUJITA, A.; JOSEYPHUS, R. J.; TOHJI, K.; JEYADEVAN, B. Synthesis of magnetite nanoparticles for AC magnetic heating. **Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 19, p. 3019–3023, 2009.

JAIN, T. K.; MORALES, M. A.; SAHOO, S. K.; LESLIE-PELECKY, D. L.; LABHASETWAR, V. Iron oxide nanoparticles for sustained delivery of anticancer agents. **Molecular Pharmaceutics**, v. 2, n. 3, p. 194–205, 2005.

JAMADADE, V. S.; DHAWALE, D. S.; LOKHANDE, C. D. Studies on electrosynthesized leucoemeraldine, emeraldine and pernigraniline forms of polyaniline films and their supercapacitive behavior. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 9–10, p. 955–960, 2010.

- JAMWAL, H. S.; KUMARI, S.; CHAUHAN, G. S.; REDDY, N. S.; AHN, J. H. Silica-polymer hybrid materials as methylene blue adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 103–113, 2017.
- JARAMILLO-TABARES, B. E.; ISAZA, F. J.; DE TORRESI, S. I. C. Stabilization of polyaniline by the incorporation of magnetite nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, n. 2–3, p. 529–533, 2012.
- JAYMAND, M. Recent progress in chemical modification of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 9, p. 1287–1306, 2013.
- JOOS, A.; RÜMENAPP, C.; WAGNER, F. E.; GLEICH, B. Characterisation of iron oxide nanoparticles by Mössbauer spectroscopy at ambient temperature. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 399, p. 123–129, 2016.
- KADIROVA, Z. C.; KATSUMATA, K. I.; ISOBE, T.; MATSUSHITA, N.; NAKAJIMA, A.; OKADA, K. Adsorption and photodegradation of methylene blue by iron oxide impregnated on granular activated carbons in an oxalate solution. **Applied Surface Science**, v. 284, p. 72–79, 2013.
- KALSKA-SZOSTKO, B.; SATUŁA, D.; OLSZEWSKI, W. Mössbauer spectroscopy studies of the magnetic properties of ferrite nanoparticles. **Current Applied Physics**, v. 15, n. 3, p. 226–231, 2015.
- KEFENI, K. K.; MAMBA, B. B.; MSAGATI, T. A. M. Magnetite and cobalt ferrite nanoparticles used as seeds for acid mine drainage treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 333, p. 308–318, 2017.
- KHAIRY, M.; GOUDA, M. E. Electrical and optical properties of nickel ferrite / polyaniline nanocomposite. **Journal of Advanced Research**, v. 6, n. 4, p. 555–562, 2015.
- KHALIL, M. I. Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron(III) salts as precursors. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, n. 2, p. 279–284, 2015.
- KIM, W.; SUH, C.-Y.; CHO, S.-W.; ROH, K.-M.; KWON, H.; SONG, K.; SHON, I.-J. A new method for the identification and quantification of magnetite–maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique. **Talanta**, v. 94, p. 348–352, 2012.
- KIRIMURA, K.; HONDA, Y.; HATTORI, T. Citric Acid. In: **Comprehensive Biotechnology**. 2^a ed. p. 135-142: Elsevier B.V, 2011.
- KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 5^a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 2000.
- KLOTZ, S.; STEINLE-NEUMANN, G.; STRÄSSLE, T.; PHILIPPE, J.; HANSEN, T.; WENZEL, M. J. Magnetism and the verwey transition in Fe₃O₄ under pressure. **Physical Review B**, v. 77, n. 1, p. 12411, 2008.

KOSMULSKI, M.; DURAND-VIDAL, S.; MACZKA, E.; ROSENHOLM, J. B. Morphology of synthetic goethite particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2004.

KREHULA, S.; RISTIĆ, M.; REISSNER, M.; KUBUKI, S.; MUSIĆ, S. Synthesis and properties of indium-doped hematite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695, p. 1900–1907, 2017.

KULKARNI, M. V.; VISWANATH, A. K.; MARIMUTHU, R.; SETH, T. Synthesis and characterization of polyaniline doped with organic acids. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 42, n. 8, p. 2043–2049, 2004.

LAURENT, S.; FORGE, D.; PORT, M.; ROCH, A.; ROBIC, C.; ELST, L. VANDER; MULLER, R. N. Magnetic iron oxide nanoparticles : synthesis , stabilization , vectorization , physicochemical characterizations , and biological applications. **American Chemical Society Published**, v. 108, p. 2064–2110, 2008.

LI, L.; JIANG, J.; XU, F. Synthesis and ferrimagnetic properties of novel Sm-substituted LiNi ferrite-polyaniline nanocomposite. **Materials Letters**, v. 61, n. 4–5, p. 1091–1096, 2007.

LI, L.; MAK, K. Y.; LEUNG, C. W.; CHAN, K. Y.; CHAN, W. K.; ZHONG, W.; PONG, P. W. T. Effect of synthesis conditions on the properties of citric-acid coated iron oxide nanoparticles. **Microelectronic Engineering**, v. 110, p. 329–334, 2013.

LIU, H.; CHEN, T.; FROST, R. L. Chemosphere An overview of the role of goethite surfaces in the environment. **CHEMOSPHERE**, 2013.

LONG, Y.; CHEN, Z.; DUVAIL, J. L.; ZHANG, Z.; WAN, M. Electrical and magnetic properties of polyaniline/Fe₃O₄ nanostructures. **Physica B: Condensed Matter**, v. 370, n. 1–4, p. 121–130, dez. 2005.

LONGHINOTTI, E.; FURLAN, L.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Adsorção do azul de metileno e croconato amarelo pelo biopolímero quitina. **Química Nova**, v. 19, p. 221–224, 1996.

MAHDAVI, M.; AHMAD, M. BIN; HARON, M. J.; NAMVAR, F.; NADI, B.; AB RAHMAN, M. Z.; AMIN, J. Synthesis, surface modification and characterisation of biocompatible magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Molecules**, v. 18, n. 7, p. 7533–7548, 2013.

MATHEW, D. S.; JUANG, R. S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. **Chemical Engineering Journal**, v. 129, n. 1–3, p. 51–65, 2007.

MAX, B.; SALGADO, J. M.; RODRÍGUEZ, N.; CORTÉS, S.; CONVERTI, A.; DOMÍNGUEZ, J. M. Biotechnological production of citric acid. **Brazilian journal of microbiology**, v. 41, n. 4, p. 862–75, 2010.

MEDEIROS, S. F.; FILIZZOLA, J. O. C.; FONSECA, V. F. M.; OLIVEIRA, P. F. M.; SILVA, T. M.; ELAISSARI, A.; SANTOS, A. M. Synthesis and characterization of stable aqueous dispersion of functionalized double-coated iron oxide nanoparticles. **Materials Letters**, v. 160, p. 522–525, 2015.

MEJIA-SANTILLAN, M. E.; PARIONA, N.; BRAVO-C., J.; HERRERA-TREJO, M.; MONTEJO-ALVARO, F.; ZARATE, A.; PERRY, D. L.; MTZENRIQUEZ, A. I. Physical and arsenic adsorption properties of maghemite and magnetite sub-microparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 451, p. 594–601, 2018.

MENDES, L. C.; FALCO, A. P. S.; PINHO, M. S.; MARQUES, P. O. Sulfonated polyaniline: influence of sulfonation routes on its thermal and structural characteristics. **Materials Research**, v. 14, n. 4, p. 466–471, 2011.

MEYER, J. C. Transmission electron microscopy (TEM) of graphene. In: **Graphene**. p. 101-123: Woodhead Publishing Limited, 2014.

MOHAMMED, L.; GOMAA, H. G.; RAGAB, D.; ZHU, J. Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review. **Particuology**, p. 1–14, 2016.

MOUNI, L.; BELKHIRI, L.; BOLLINGER, J. C.; BOUZAZA, A.; ASSADI, A.; TIRRI, A.; DAHMOUNE, F.; MADANI, K.; REMINI, H. Removal of methylene blue from aqueous solutions by adsorption on kaolin: Kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, v. 153, n. November 2017, p. 38–45, 2018.

MOURÃO, H. A. J. L.; DE MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: Uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181–2190, 2009.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D. .; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: Uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013.

OSHTRAKH, M. I.; USHAKOV, M. V.; ŠEPELÁK, V.; SEMIONKIN, V. A.; MORAIS, P. C. Study of iron oxide nanoparticles using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 152, p. 666–679, 2016.

PANDIMURUGAN, R.; THAMBIDURAI, S. Synthesis of seaweed-ZnO-PANI hybrid composite for adsorption of methylene blue dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 1332–1347, 2016.

- PANG, J.; FU, F.; DING, Z.; LU, J.; LI, N.; TANG, B. Adsorption behaviors of methylene blue from aqueous solution on mesoporous birnessite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 77, p. 168–176, 2017.
- PASCOAL, S. D. A.; DE LIMA, C. A. P.; DE SOUSA, J. T.; DE LIMA, G. G. C.; VIEIRA, F. F. Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1082–1087, 2007.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 4^a ed. Bellingham: Cengage Learning, 2015.
- PAZ, Y. Preferential photodegradation – why and how? **Comptes Rendus Chimie**, v. 9, p. 774–787, 2006.
- PAZOUKI, M.; PANDA, T. Recovery of citric acid - A review. **Bioprocess Engineering**, v. 19, n. 6, p. 435–439, 1998.
- PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNE, J. A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M. H.; DIONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331–349, 2012.
- PONOMAR, V. P.; DUDCHENKO, N. O.; BRIK, A. B.; SEMENENKO, M. P. Reduction roasting of hematite to magnetite using carbohydrates. **International Journal of Mineral Processing**, v. 164, p. 21–25, 2017.
- PRIME, R. B.; BAIR, H. E.; VYAZOVKIN, S.; GALLAGHER, P. K.; RIGA, A. Thermogravimetric Analysis (TGA). **Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications**, p. 241–317, 2008.
- RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 70–80, 2010.
- RAHMAN, O. U.; MOHAPATRA, S. C.; AHMAD, S. Fe₃O₄ inverse spinel super paramagnetic nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, n. 1, p. 196–202, 2012.
- REBODOS, R. L.; VIKESLAND, P. J. Effects of oxidation on the magnetization of nanoparticulate magnetite. **Langmuir**, v. 26, n. 22, p. 16745–16753, 2010.
- REDDY, K. R.; LEE, K. P.; GOPALAN, A. I. Self-assembly approach for the synthesis of electro-magnetic functionalized Fe₃O₄/polyaniline nanocomposites: Effect of dopant on the properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 320, n. 1–3, p. 49–56, 2008.

- RIBEIRO, G. A. P. As propriedades magnéticas da matéria: um primeiro contato. **Revista Brasileira do Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 299–305, 2000.
- RÜMENAPP, C.; WAGNER, F. E.; GLEICH, B. Monitoring of the aging of magnetic nanoparticles using Mössbauer spectroscopy. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 380, p. 241–245, 2015.
- SALAZAR, J. S.; PEREZ, L.; DE ABRIL, O.; TRUONG PHUOC, L.; IHIWAKRIM, D.; VAZQUEZ, M.; GRENECHE, J. M.; BEGIN-COLIN, S.; POURROY, G. Magnetic iron oxide nanoparticles in 10-40 nm range: Composition in terms of magnetite/maghemite ratio and effect on the magnetic properties. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 6, p. 1379–1386, 2011.
- SALEM, M. A.; AL-GHONEMIY, A. F.; ZAKI, A. B. Applied Catalysis B : Environmental Photocatalytic degradation of Allura red and Quinoline yellow with Polyaniline / TiO₂ nanocomposite. v. 91, p. 59–66, 2009.
- SERNA, C. J.; MORALES, M. P. Maghemite (γ -Fe₂O₃): A Versatile Magnetic Colloidal Material. In: **Surface and Colloid Science**. 1. ed. p. 27 - 81: Springer Science+Business Media, LLC, 2004.
- SHAKOOR, S.; NASAR, A. Removal of methylene blue dye from artificially contaminated water using citrus limetta peel waste as a very low cost adsorbent. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 66, p. 154–163, 2016.
- 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.
- SHOKROLLAHI, H. A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 426, p. 74–81, 2017.
- SHUMAKOVICH, G.; KUROVA, V.; VASIL'EVA, I.; PANKRATOV, D.; OTROKHOV, G.; MOROZOVA, O.; YAROLOV, A. Laccase-mediated synthesis of conducting polyaniline. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 77, p. 105–110, 2012.
- SINGH, D.; KUMAR, R.; KUMAR, R.; KUMAR, B.; SHANKAR, V.; KRISHNA, V. Citric acid coated magnetic nanoparticles: Synthesis , characterization and application in removal of Cd (II) ions from aqueous solution. **Journal of Water Process Engineering**, v. 4, p. 233–241, 2014.
- SOLER, M. A. G.; PATERNO, L. G. Magnetic nanomaterials. In: **Nanostructures**. p. 147-186: Elsevier Inc., 2016.

SOUZA, F. G.; MARINS, J. A.; PINTO, J. C.; OLIVEIRA, G. E.; RODRIGUES, C. M.; LIMA, L. M. T. R. Magnetic field sensor based on a maghemite/polyaniline hybrid material. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 5012–5021, 2010.

SUTRADHAR, S.; DAS, S.; ROYCHOWDHURY, A.; DAS, D.; CHAKRABARTI, P. K. Magnetic property, Mössbauer spectroscopy and microwave reflection loss of maghemite nanoparticles ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) encapsulated in carbon nanotubes. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 196, p. 44–52, 2015.

SVIRSKIS, D.; TRAVAS-SEJDIC, J.; RODGERS, A.; GARG, S. Electrochemically controlled drug delivery based on intrinsically conducting polymers. **Journal of Controlled Release**, v. 146, n. 1, p. 6–15, 2010.

TAMILARASAN, P.; RAMAPRABHU, S. Polyaniline-magnetite nanocapsules based nanocomposite for carbon dioxide adsorption. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 10, p. 486–493, 2012.

UMEMURA, K.; UEDA, T.; KAWAI, S. Characterization of wood-based molding bonded with citric acid. **Journal of Wood Science**, v. 58, n. 1, p. 38–45, 2012.

WANG, J.; ZHANG, K.; ZHAO, L. Sono-assisted synthesis of nanostructured polyaniline for adsorption of aqueous Cr(VI): Effect of protonic acids. **Chemical Engineering Journal**, v. 239, p. 123–131, 2014.

WANG, Y.; GAO, Y.; CHEN, L.; ZHANG, H. Goethite as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of methyl orange. **Catalysis Today**, v. 252, p. 107–112, 2015.

WEI, Y.; HAN, B.; HU, X.; LIN, Y.; WANG, X.; DENG, X. Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles and their magnetic properties. **Procedia Engineering**, v. 27, n. 2011, p. 632–637, 2012.

WU, W.; WU, Z.; YU, T.; JIANG, C.; KIM, W.-S. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, n. 2, p. 23501, 2015.

XU, F.; MA, L.; HUO, Q.; GAN, M.; TANG, J. Microwave absorbing properties and structural design of microwave absorbers based on polyaniline and polyaniline/magnetite nanocomposite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 374, p. 311–316, 2015.

XUE, W.; FANG, K.; QIU, H.; LI, J.; MAO, W. Electrical and magnetic properties of the Fe_3O_4 polyaniline nanocomposite pellets containing DBSA-doped polyaniline and HCl-doped polyaniline with Fe_3O_4 nanoparticles. **Synthetic Metals**, v. 156, n. 7–8, p. 506–509, abr. 2006.

YAN LMAZ, M.; SARAC, A. S. A review: effect of conductive polymers on the conductivities of electrospun mats. **Textile Research Journal**, v. 84, p. 1325–1342, 2014.

YAN, B.; CHEN, Z.; CAI, L.; CHEN, Z.; FU, J.; XU, Q. Fabrication of polyaniline hydrogel: Synthesis, characterization and adsorption of methylene blue. **Applied Surface Science**, v. 356, p. 39–47, 2015.

YANG, C.; DU, J.; PENG, Q.; QIAO, R.; CHEN, W.; XU, C.; SHUAI, Z.; GAO, M. Polyaniline/Fe₃O₄ nanoparticle composite: synthesis and reaction mechanism. **The journal of physical chemistry. B**, v. 113, n. 15, p. 5052–8, 2009.

YATSYSHYN, M.; SALDAN, I.; MILANESE, C.; MAKOGON, V.; ZEFFIRO, A.; BELLANI, V.; DI LORENZO, R.; COFRANCESCO, P.; GIRELLA, A.; DONDI, D.; RESHETNYAK, O.; KORNIY, S. Properties of glauconite/polyaniline composite prepared in aqueous solution of citric acid. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 24, n. 3, 2016.

ZHANG, J.; ZHOU, Y.; JIANG, M.; LI, J.; SHENG, J. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption on pyrophyllite. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, p. 267–271, 2015.

ZHANG, X.; ZHANG, P.; WU, Z.; ZHANG, L.; ZENG, G.; ZHOU, C. Adsorption of methylene blue onto humic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 435, p. 85–90, 2013.

ZHANG, Y. J.; LIN, Y. W.; CHANG, C. C.; WU, T. M. Magnetic properties of hydrophilic iron oxide/polyaniline nanocomposites synthesized by in situ chemical oxidative polymerization. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 9–10, p. 1086–1091, 2010.