



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL**

TESE DE DOUTORADO

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE Fe_3O_4 ,
NANOCOMPÓSITOS DE Fe_3O_4 COM POLÍMEROS E
MATERIAIS CARBONÁCEOS**

ANA CLÁUDIA VAZ DE ARAÚJO

ORIENTADOR: Prof. Dr. WALTER MENDES DE AZEVEDO

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. SEVERINO ALVES JÚNIOR

Recife – PE - Brasil

ANA CLÁUDIA VAZ DE ARAÚJO

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE Fe_3O_4 ,
NANOCOMPÓSITOS DE Fe_3O_4 COM POLÍMEROS
E MATERIAIS CARBONÁCEOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da UFPE como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de DOUTORA EM QUÍMICA

ORIENTADOR: Prof. Dr. Walter Mendes de Azevedo

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Severino Alves Júnior

Recife

Fevereiro 2011

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc L. Salvador, CRB 4-572

Araújo, Ana Cláudia Vaz de.

Síntese de nanopartículas de Fe_3O_4 ,
nanocompósitos de Fe_3O_4 com polímeros e materiais
carbonáceos / Ana Cláudia Vaz de Araújo. - Recife: O Autor, 2011.
xii, 112 f.: fig. tab.

Orientador: Walter Mendes de Azevedo.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2011.

Inclui bibliografia e anexo.

1.Nanotecnologia. 2.Compostos de ferro. 3.Polímeros condutores.
4.Nanotubos. I. Azevedo, Walter Mendes de (orientador). II. Título.

620.5 (22.ed.)

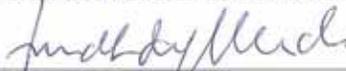
FQ 2011-014

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

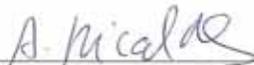
Aprovada:



Prof. Walter Mendes de Azevedo
(Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



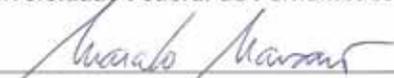
Prof. Fernando Luis de Araújo Machado
Departamento de Física
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Alexandre Ricalde Rodrigues
Departamento de Física
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Ricardo Luiz Longo
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Marcelo Navarro
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

"Síntese de Nanopartículas de Fe_3O_4 , nanocompósitos de Fe_3O_4 com Polímeros e Materiais Carbonáceos"

por

Ana Cláudia Vaz de Araújo

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
16 de fevereiro de 2011

*“O que há dentro do meu coração
eu tenho guardado pra te dar
e todas as horas que o tempo
tem pra me conceder
são tuas até morrer”*

(Trecho da música: Um amor puro – Djavan)

Ao meu filho **Pedro Vaz de Araújo Penante Lapa**,
um amor puro, DEDICO este trabalho.

*Adoramos a perfeição, porque não a podemos ter;
repugná-la-íamos, se a tivéssemos.
O perfeito é desumano, porque o humano é imperfeito.*

(Fernando Pessoa)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que de alguma forma colaboraram para a minha formação e conclusão deste trabalho:

Ao Prof. Walter Mendes de Azevedo pela orientação.

Ao Prof. Severino Alves Júnior pela co-orientação.

Aos professores membros da banca de avaliação, Prof. Alexandre Rodrigues Ricalde, Prof. Fernando Machado, Prof. Marcelo Navarro, Prof. Ricardo Longo e à suplente, Prof^a. Rosa Maria Souto Maior, pelas suas disponibilidades e valiosas sugestões.

Ao Prof. Beníncio pelas discussões com relação a parte de quimiometria deste trabalho.

Ao Prof. Alexandre Ricalde pelos debates com relação a parte de magnetismo deste trabalho e pelas medidas das propriedades magnéticas.

À Prof^a. Ingrid pelas discussões sobre microscopia e quimiometria.

A todos os professores que direta ou indiretamente colaboraram com a minha formação.

À coordenação da Pós-graduação em Química da UFPE.

Aos secretários da pós-graduação de química, Maurílio e Patrícia.

Ao CNPq pela bolsa que me foi confiada.

À RENAMI, à FACEPE, à CAPES e ao INCT-INAMI.

A João Carlos pelas análises de difratometria de raios-X.

A Francisco Rangel pelas micrografias eletrônicas de varredura.

A Eduardo Padron pelas micrografias eletrônicas de transmissão.

A Eliete pelas análises de IV e UV.

Ao Prof. Petrus pela sua imensa presteza, e aos seus estudantes Ricardo e Elaine, pela disponibilidade de uso do equipamento de análise térmica.

Ao Prof. André pela disponibilidade de uso do equipamento de medida elétrica e ao seu estudante Rodrigo pela execução das referidas medidas.

Ao CETENE pelas análises de porosimetria e imagens de microscopias de varredura e transmissão.

À Joana da biblioteca do CCEN-UFPE.

A Eduardo pela sua imensa ajuda, paciência e disponibilidade.

Aos meus bons amigos do DQF: Euzébio, Rodrigo, Severino, Raquel e Gemima.

Aos amigos do LQES: Robson, João, Jorlândio, Diego, Sérgio e Linhares.

A todos os amigos e colegas do DQF: Rogério, Rodolfo (Makarrão), Marcelo (Zoio), Jefferson, Daniel, Kelly, Rodolfo, Ronaldo, Dani Lopes, Prof. Gilberto Fernandes de Sá, Prof^a. Ana Paula Paim, Fabíola (Biloca), Prof^a. Madalena, Roberta, Prof^a. Simone, Prof^a. Ivani, Juliana (Julix), Juliano, Deby, Nanda, Gabriel (Zamorano), Fausthon, Ana Paula (Tripa), Michele (Jolie), Jayra, Mônica (LEMM), Gilson, Beate, Clau, Gustavo (da RENAMI), João Rufino, Sr. Wellington e todos os outros que de alguma forma colaboraram para os bons momentos dentro do DQF.

As minhas amigas que mesmo distante, estão sempre presentes, Suzana e Cristiana.

As minhas amigas Roselini e Ariadne, pelos infundáveis momentos de descontração.

A todos os garçons dos bares que circundam a UFPE.

A Pedro.

À minha família.

Ao meu amado filho Pedrinho.

A Deus.

Sumário

Sumário.....	i
Lista de símbolos e abreviações	iv
Índice de figuras.....	vii
Índice de tabelas	xii
Resumo	1
Abstract.....	3
1. INTRODUÇÃO	5
1.1.Compostos com Ferro	5
1.2.Nanopartículas de Fe₃O₄.....	6
1.3.Propriedades Magnéticas	9
1.3.1.Diamagnetismo	11
1.3.2.Paramagnetismo	12
1.3.3.Ferromagnetismo	12
1.3.4.Dependência da magnetização com a intensidade do campo.....	14
1.3.5.Dependência da magnetização com a temperatura	16
1.3.6.Magnetismo em nanopartículas	19
1.4.Polímeros condutores: Polianilina	20
1.5.Quimiometria	24
1.6.Nanocompósitos de Polianilina-Fe₃O₄	28
1.7.Nanocompósitos de Quitosana-Polianilina-Fe₃O₄.....	30
1.8.Carbonos formados a partir de PANi e nanopartículas de Fe₃O₄..	32
Apresentação	35

Objetivos	37
2. PARTE EXPERIMENTAL	37
2.1.Reagentes	38
2.2.Sínteses	38
2.2.1.Preparo das soluções	38
2.2.2.Síntese das nanopartículas de óxido de ferro	39
2.2.3.Síntese dos nanocompósitos PANi-Fe ₃ O ₄	41
2.2.4.Síntese dos nanocompósitos PANi-Fe ₃ O ₄ -Quitosana	42
2.2.5.Pirólise da PANi com Fe ₃ O ₄	42
2.3.Caracterização	43
2.3.1.Difratometria de raios-X	43
2.3.2.Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia	44
2.3.3.Microscopia Eletrônica de Transmissão	45
2.3.4.Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho	46
2.3.5.Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e visível	46
2.3.6.Análises Termogravimétricas.....	46
2.3.7.Porosimetria.....	46
2.3.8.Condutividade Elétrica	47
2.3.9.Medidas das Propriedades Magnéticas	48
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	1
3.1.Planejamento fatorial	49
3.2.Síntese das nanopartículas de óxido de ferro	56
3.2.1.Caracterização dos nanocompósitos de PANi-Fe ₃ O ₄	61
3.2.1.1.Difração de raios-X.....	61
3.2.1.2.Análises por MEV e EDS	62
3.2.1.3.Análises por MET	64
3.3.Síntese dos nanocompósitos de PANi-Fe₃O₄	66
3.3.1.Caracterização dos nanocompósitos de PANi-Fe ₃ O ₄	67
3.3.1.1.Difração de raios-X.....	67

3.3.1.2. Análises Termogravimétricas	74
3.3.1.3. Análises por Espectroscopia na região do IV	80
3.3.1.4. Análises por MEV e EDS	83
3.3.1.5. Medidas Elétricas.....	88
3.3.1.6. Análise de Comportamento Magnético	89
3.4. Síntese dos nanocompósitos de PANi-Fe₃O₄-Quitosa.....	95
3.4.1. Caracterização dos nanocompósitos de PANi-Fe₃O₄-QT	96
3.4.1.1. Análises por Espectroscopia na região do IV	96
3.4.1.2. Análises por Espectroscopia na região UV-Vis.....	97
3.4.1.3. Análises por MET.....	99
3.4.1.4. Análise de Comportamento Magnético	99
3.5. Síntese de materiais carbonáceos com polianilina e Fe₃O₄.....	101
3.5.1. Caracterização dos materiais carbonáceos com polianilina e Fe₃O₄.....	101
3.5.1.1. Análises por MEV	101
3.5.1.2. Análises por MET.....	103
3.5.1.3. Porosimetria.....	103
4. Conclusões	105
5. Perspectivas	108
6. ANEXOS	98
TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS	109
ARTIGOS PUBLICADOS NO PERÍODO	112

Lista de símbolos e abreviações

\vec{M}	vetor – magnetização do sólido
\vec{B}	vetor – campo magnético induzido
\vec{H}	vetor – campo magnético externo
μ	permeabilidade magnética do material
μ_0	permeabilidade magnética do vácuo
μ_r	permeabilidade magnética relativa
\vec{B}_0	vetor – campo magnético induzido no vácuo
χ	susceptibilidade magnética
\vec{H}_C ou H_C	vetor e módulo - campo coercitivo ou coercivo, respectivamente
\vec{M}_r ou M_r	vetor e módulo - magnetização remanente ou remanescente, respectivamente
\vec{M}_S ou M_S	vetor e módulo - magnetização de saturação, respectivamente
β	largura à meia altura do pico de difração
λ	comprimento de onda
θ	ângulo de difração de Bragg
σ'	condutividade
ϵ''	permissividade dielétrica imaginária
ϵ_0	permissividade dielétrica no vácuo
\bar{x}_1 e \bar{x}_2	médias das variáveis aleatórias
$\hat{V}(\text{efeito})$	variância do efeito
a_1 e a_2	constantes da combinação linear
d_i	diferença entre as duas observações correspondentes ao <i>i-ésimo</i> ensaio
s^2	erro padrão do efeito
s_y^2	variância da combinação linear <i>y</i>
\bar{x} e \bar{y}	médias amostrais de variáveis aleatórias
x_1 e x_2	variáveis aleatórias
A	área da amostra
A_{BET}	área superficial de BET
ac	corrente alternada

A_{Langmuir}	área superficial de Langmuir
AQ	aquecimento
B^2	quadrado da largura à meia altura do pico difratado de maior intensidade da amostra analisada por DRX
b^2	quadrado da largura à meia altura do pico difratado pelo padrão analisado por DRX nas mesmas condições da amostra
BET	Brunauer, Emmett e Teller
C	constante de Curie
C_0	capacitância geométrica
d	espessura das pastilhas
dc	corrente contínua
D_c	diâmetro crítico
D_{DRX}	tamanho médio do cristalito
D_p	diâmetro médio de partícula
DRX	difração de raios-X
EDS	espectroscopia de dispersão de energia
f	frequência
FC	<i>field cooled</i>
IRM	imagem por Ressonância Magnética
IV	infravermelho
JCPDS	<i>joint committee on powder diffraction standards</i>
k	constante que depende da forma da partícula para cálculo do tamanho médio do cristalito por DRX
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	microscopia eletrônica de varredura
N	número de valores
nox	número de oxidação
NTC	nanotubo de carbono
P/P_0	pressão do sistema sobre a pressão atmosférica
PAni	polianilina
QT	quitosana
T	temperatura
T_C	temperatura de Curie

TGA	análise termogravimétrica
T_N	temperatura de Neél
UV	ultravioleta
UV-Vis	espectro na região do ultravioleta e visível
Z' e Z''	parte real e imaginária da impedância, respectivamente
ZFC	<i>zero field cooled</i>

Índice de figuras

Figura 1: Representação da estrutura da magnetita, (a) modelo de poliedros representando os arranjos octaédricos e tetraédricos, (b) modelo bola-bastão, destacando a célula unitária e (c) arranjo do octaedro e do tetraedro no modelo bola-bastão. Figura adaptada de Cornell <i>et al.</i>	5
Figura 2: Representação esquemática de domínios em um material ferromagnético. Adaptada de Callister Jr., W. D. ⁴³	13
Figura 3: Representação da variação gradual dos momentos magnéticos na região de fronteira (paredes) dos domínios. Adaptada de Kittel C.....	13
Figura 4: Representação esquemática de um Ciclo de Histerese para um material ferromagnético. Adaptada de Callister Jr., W. D. ⁴³	14
Figura 5: Representação dos ciclos de histerese para materiais moles e duros (escalas arbitrárias).....	15
Figura 6: Representação da dependência de χ com a temperatura em materiais antiferromagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos.....	16
Figura 7: Variação de $1/\chi$ em função da temperatura para um material antiferromagnético, paramagnético e ferromagnético.....	18
Figura 8: Diferentes orientações dos dipolos magnéticos: (a) materiais paramagnéticos, (b) ferromagnéticos, (c) antiferromagnéticos, e (d) ferrimagnéticos ²⁶	18
Figura 9: Representação de partículas com multi e monodomínio e a relação entre os respectivos diâmetros.....	19
Figura 10: Representação da fórmula geral da polianilina, dímero oxidado (I) e dímero reduzido (II).	23
Figura 11: Representação da interconversão entre as formas neutras da PANi e a forma dopada, bem como a separação dos bipólarons em pólarons.....	24
Figura 12: (a) Proposta do mecanismo de formação do nanocompósito de PANi-Fe ₃ O ₄ e (b) imagem de MEV do mesmo ³⁰	29
Figura 13: Representação da estrutura manomérica da quitina ou quitosana, dependendo do grau de desacetilação.....	31
Figura 14: Fotos dos equipamentos de ultrassom (a) ULTRA 1, (b) ULTRA 2 e (c) ULTRA 3.	41
Figura 15: Gráfico da variância de cada ensaio com relação ao tamanho do cristalito.	54
Figura 16: Interpretação geométrica dos efeitos para o planejamento fatorial 2 ³	54
Figura 17: Momento da formação do Fe(OH) ₂ (azul-esverdeado) e do Fe(OH) ₃ (cor de ferrugem).....	56
Figura 18: (a) foto de precipitado verde obtido logo após a saída dos aparelhos de ultrassom 1 e 2 e (b) foto do precipitado após a centrifugação.	57

Figura 19: (a) Momento do banho-maria, obtenção do precipitado preto e magnético, (b) momento da rotoevaporação para secagem e (c) partículas secas e pulverizadas.....	57
Figura 20: (a) foto do material instantes após a adição do NaOH durante a síntese no ULTRA 3, (b) instantes antes da centrifugação e (c) quando submetido ao campo magnético externo..	58
Figura 21: DRX para o óxido de ferro sintetizado e sobreposições dos dois possíveis padrões de difração, a magnetita Fe_3O_4 e a maghemita $\gamma-Fe_2O_3$.	61
Figura 22: DRX para a amostra de Fe_3O_4 pura (AC76 (NaOH, 593 kHz)) destacando os índices de Miller dos picos de difração de maior intensidade.	62
Figura 23: Imagem de MEV para Fe_3O_4 pura (amostra AC76 (NaOH, 593 kHz)) (a) com magnificação de 30000 vezes e (b) com magnificação de 40000 vezes, em destaque o histograma com a distribuição de tamanho das partículas.	63
Figura 24: (a) MEV da amostra AC76 (NaOH 1,0 mol L ⁻¹ a 593 kHz) com a área selecionada onde foi feito o EDS e (b) espectro de dispersão de energia da área selecionada.	63
Figura 25: (a) Micrografia de transmissão e difração de elétrons para a amostra AC71, (b) ampliação da área e dos planos traçados utilizados na estimativa da distância interplanar na referida área, (c) imagem de MET em alta resolução ainda para mesma amostra mostrando mais planos atômicos, (d) destaque do plano (1 1 1) na representação da estrutura do Fe_3O_4 , gerada pelo software <i>Diamond</i> .	65
Figura 26: Fe_3O_4 com solução ácida de anilina (H_2SO_4 , HCl e HNO_3) em função do tempo de síntese sob UV, (a) logo após a mistura zero hora, (b) com 1 h de síntese, (c) 2 h de síntese, (d) 3 h de síntese e (e) 4 h de síntese.	66
Figura 27: Nanocompósito de PANi- Fe_3O_4 em solução de sulfato de anilina representando a resposta do compósito magnético formado a um campo magnético externo. (a) início da colocação do ímã, (b) após alguns segundos e (c) após a retirada do ímã.	67
Figura 28: DRX para amostras tratadas com nitrato de anilínio sob irradiação UV. (a) Fe_3O_4 pura, (b) PANi- Fe_3O_4 sob 1h, (c) PANi- Fe_3O_4 sob 2h, (d) PANi- Fe_3O_4 sob 3h, (e) PANi- Fe_3O_4 sob 4h e (f) PANi pura. Em destaque (♦) os picos referentes a nova fase cristalina JCPDS n°: 81-0464.	68
Figura 29: DRX para amostras tratadas com cloreto de anilínio sob irradiação UV. (a) Fe_3O_4 pura, (b) PANi- Fe_3O_4 sob 1h, (c) PANi- Fe_3O_4 sob 2h, (d) PANi- Fe_3O_4 sob 3h, (e) PANi- Fe_3O_4 sob 4h e (f) PANi pura. Em destaque (♦) os picos referentes a nova fase cristalina JCPDS n°: 81-0464.	68
Figura 30: DRX para amostras tratadas com sulfato de anilínio sob irradiação UV. (a) Fe_3O_4 pura, (b) PANi- Fe_3O_4 sob 1h, (c) PANi- Fe_3O_4 sob 2h, (d) PANi- Fe_3O_4 sob 3h, (e) PANi- Fe_3O_4 sob 4h e (f) PANi pura. Em destaque (♦) os picos referentes a nova fase cristalina JCPDS n°: 81-0464.	69

Figura 31: Indexação da fase α -FeO(OH), JCPDS n°: 81-0464 (◆), nos DRX dos nanocompósitos PAni-Fe ₃ O ₄ em HNO ₃ sob UV; (a) Fe ₃ O ₄ pura, (b) PAni-Fe ₃ O ₄ sob 1h, (c) PAni-Fe ₃ O ₄ sob 2h, (d) PAni-Fe ₃ O ₄ sob 3h, (e) PAni-Fe ₃ O ₄ sob 4h.	70
Figura 32: Difratoogramas de raios-X para a magnetita e a polianilina puras e para os nanocompósitos PAni-Fe ₃ O ₄ com 24 h de exposição à UV em HNO ₃ , HCl e H ₂ SO ₄ . Em destaque: o pico de difração (3 1 1) (■) da magnetita e os picos atribuídos à goetita, α -FeO(OH) (◆).....	71
Figura 33: DRX para amostras tratadas com nitrato de anilínio sob aquecimento (~ 65°C). (a) Fe ₃ O ₄ pura, (b) PAni-Fe ₃ O ₄ sob 1h, (c) PAni-Fe ₃ O ₄ sob 2h, (d) PAni-Fe ₃ O ₄ sob 3h, (e) PAni-Fe ₃ O ₄ sob 4h e (f) PAni pura.....	72
Figura 34: DRX para amostras tratadas com cloreto de anilínio sob aquecimento (~ 65°C). (a) Fe ₃ O ₄ pura, (b) PAni-Fe ₃ O ₄ sob 1h, (c) PAni-Fe ₃ O ₄ sob 2h, (d) PAni-Fe ₃ O ₄ sob 3h, (e) PAni-Fe ₃ O ₄ sob 4h e (f) PAni pura.....	72
Figura 35: DRX para amostras tratadas com sulfato de anilínio sob aquecimento (~ 65°C). (a) Fe ₃ O ₄ pura, (b) PAni-Fe ₃ O ₄ sob 1h, (c) PAni-Fe ₃ O ₄ sob 2h, (d) PAni-Fe ₃ O ₄ sob 3h, (e) PAni-Fe ₃ O ₄ sob 4h e (f) PAni pura.....	73
Figura 36: Termograma para Fe ₃ O ₄ pura e termogramas sob N ₂ e O ₂ para polianilinas sintetizadas quimicamente. No detalhe expansão de 0 a 600°C para a Fe ₃ O ₄ pura em O ₂	74
Figura 37: DRX do material obtido após TGA indexado como hematita α -Fe ₂ O ₃ , JCPDS n°: 33-0664.	75
Figura 38: Termogramas para os nanocompósitos de PAni-Fe ₃ O ₄ em HNO ₃ , (a) sob UV e (b) sob aquecimento.....	76
Figura 39: Termogramas para os nanocompósitos de PAni-Fe ₃ O ₄ em HCl, (a) sob UV e (b) sob aquecimento.	77
Figura 40: Termogramas para os nanocompósitos de PAni-Fe ₃ O ₄ em H ₂ SO ₄ , (a) sob UV e (b) sob aquecimento.....	77
Figura 41: Termogramas obtidos em atmosfera de O ₂ , para as amostras de polianilina após 24 h sob UV em H ₂ SO ₄ e polianilina sintetizada com (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	80
Figura 42: Espectros de absorção no infravermelho para os nanocompósitos de PAni-Fe ₃ O ₄ sob UV (a) em 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h e (d) 4 h de síntese. (e) para polianilina pura e (f) magnetita pura.	81
Figura 43: Espectros de absorção no Infravermelho para os nanocompósitos de PAni-Fe ₃ O ₄ sob AQ (a) em 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h e (d) 4 h de síntese. (e) para polianilina pura e (f) magnetita pura.	82
Figura 44: Imagens de MEV e histograma de distribuição de diâmetro das partículas, para o nanocompósito PAni-Fe ₃ O ₄ em HNO ₃ sob UV por 2 h.	84

Figura 45: Imagens de MEV e histograma de distribuição de diâmetro das partículas para o nanocompósito PANi-Fe ₃ O ₄ em HCl sob UV por 2 h.	84
Figura 46: Imagens de MEV e histograma de distribuição de diâmetro das partículas para o nanocompósito PANi-Fe ₃ O ₄ em H ₂ SO ₄ sob UV por 2 h.	84
Figura 47: (a) Imagem por MEV destacando as áreas onde foram feitas as análises por EDS para a amostra PANi-Fe ₃ O ₄ em HCl sob UV por 2 h e (b) EDS para a área 1 evidenciando a presença de Fe.	85
Figura 48: EDS das áreas 2, 3 e 4 evidenciando a ausência de Fe.	85
Figura 49: Imagens de MEV para os nanocompósitos PANi-Fe ₃ O ₄ em HNO ₃ após 4 h sob aquecimento.	86
Figura 50: Imagens de MEV para PANi pura sintetizada com persulfato de amônio.	87
Figura 51: Imagens de MEV para material obtido com nanopartículas de Fe ₃ O ₄ em H ₂ SO ₄ após 24 h sob UV.	87
Figura 52: Curvas de condutividade para Fe ₃ O ₄ pura e nanocompósitos PANi-Fe ₃ O ₄ em H ₂ SO ₄ sob UV.	88
Figura 53: Curva de Histerese para a magnetita pura.	90
Figura 54: Curvas <i>ZFC-FC</i> para as amostras de Fe ₃ O ₄ pura e nanocompósitos em HNO ₃ com 1, 2 e 4 h sob UV.	91
Figura 55: Curva de Histerese para os nanocompósitos formados com HNO ₃ /Anilina com 1, 2, 3 e 4 h sob UV.	92
Figura 56: Curvas de histerese para os nanocompósitos sintetizados com (a) cloreto e (b) sulfato de anilínio sob 1, 2, 3 e 4 h de síntese sob UV.	93
Figura 57: Fotografia da solução de quitosana com (a) Fe ₃ O ₄ e anilina antes da exposição à UV e (b) após 20 h sob UV.	95
Figura 58: Espectros de absorção no IV, (a) para quitosana pura, (b) para o filme de PANi-QT e (c) para o filme de PANi-Fe ₃ O ₄ -QT.	96
Figura 59: Espectro na região do UV-Vis para o nanocompósito PANi-Fe ₃ O ₄ -QT dissolvido em ácido fórmico.	98
Figura 60: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para o nanocompósito PANi-Fe ₃ O ₄ -QT (a) com 25 nm e (b) com 5 nm de resolução, respectivamente.	99
Figura 61: Curva de magnetização em função do campo aplicado para o sistema PANi-Fe ₃ O ₄ -QT.	100
Figura 62: Imagens de MEV para a mistura de PANi e nanopartículas de Fe ₃ O ₄ , pirolisada a 600°C por 2 h, sob atmosfera de Ar.	102
Figura 63: Imagens de MEV para a mistura de PANi e nanopartículas de Fe ₃ O ₄ , pirolisada a 700°C por 2 h, sob atmosfera de Ar.	102

Figura 64: Imagens de MEV para a mistura de PANi e nanopartículas de Fe ₃ O ₄ , pirolisada a 800°C por 2 h, sob atmosfera de Ar.	102
Figura 65: Imagens de MEV para a mistura de PANi e nanopartículas de Fe ₃ O ₄ , pirolisada a 900°C por 2 h, sob atmosfera de Ar.	102
Figura 66: Imagens de MET para a mistura de PANi e nanopartículas de Fe ₃ O ₄ , pirolisada a 900°C por 2 h, sob atmosfera de Ar.	103

Índice de tabelas

Tabela 1: Informações cristalográficas de alguns compostos com ferro.....	6
Tabela 2: Representação da distribuição de momentos magnéticos de spin para Fe^{2+} e Fe^{3+} em uma célula unitária de Fe_3O_4 , onde cada seta representa a orientação do momento magnético para um dos cátions ⁴³	19
Tabela 3: Principais estados de oxidação da polianilina e algumas de suas características.....	23
Tabela 4: Reagentes utilizados.....	38
Tabela 5: Sínteses realizadas utilizando NaOH.	40
Tabela 6: Condições de síntese dos nanocompósitos PANi- Fe_3O_4	41
Tabela 7: Tabela representando os fatores de controle e os níveis dos mesmos.....	49
Tabela 8: Matriz de planejamento, constando os ensaios, os níveis dos fatores dos ensaios, as respostas, as médias e os desvios padrão de cada ensaio.	49
Tabela 9: Tabela dos coeficientes de contraste, representando os níveis e as interações de cada fator de controle para cada ensaio.	50
Tabela 10: Tabela dos efeitos calculados da média, dos fatores de controle, das interações entre dois e três fatores, com seus respectivos erros padrão.	51
Tabela 11: Tamanho médio do cristalito estimado através dos DRX para Fe_3O_4 pura e para os nanocompósitos de PANi- Fe_3O_4 com 1, 2, 3 e 4 h de reação sob UV e sob aquecimento (~ 65°C).	73
Tabela 12: Faixas de temperatura para as perdas de massa observadas nos termogramas dos nanocompósitos.....	78
Tabela 13: Percentual aproximado de polianilina nos nanocompósitos de PANi- Fe_3O_4 , calculados a partir dos termogramas.	79
Tabela 14: Bandas de absorção de IV (cm^{-1}) que apresentaram deslocamento significativo para PANi e Fe_3O_4 puras e para PANi- Fe_3O_4 com 4 horas de reação sob UV e sob aquecimento (AQ).	83
Tabela 15: Valores de M_s , M_r e H_c para a magnetita pura e para todos os nanocompósitos sob UV.....	94
Tabela 16: Valores de A_{BET} e $A_{Langmuir}$ para amostras de nanopartículas de Fe_3O_4 , PANi pura, nanocompósito PANi- Fe_3O_4 , e para os produtos das pirólises nas quatro temperaturas estudadas.	104

Resumo

Nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 foram sintetizadas através do método da precipitação a partir de uma solução aquosa de sulfato ferroso, sob ultrassom. Um planejamento fatorial 2^3 em duplicata foi desenvolvido para determinar as melhores condições de síntese e obter o menor tamanho de cristalito. As condições selecionadas foram: frequência do ultrassom de 593 kHz durante 40 min em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio. Foi obtido tamanho médio do cristalito da ordem de 25 nm. A fase cristalina obtida foi identificada por difratometria de raios-X (DRX) como sendo a magnetita. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou partículas polidispersas com dimensões em torno de 57 nm, enquanto a microscopia eletrônica de transmissão (MET) revelou um diâmetro médio das partículas em torno de 29 nm, na mesma ordem de grandeza do tamanho de cristalito determinado com a equação de Scherrer.

Estas nanopartículas magnéticas foram utilizadas para a obtenção de nanocompósitos com polianilina (PAni). O material foi preparado sob exposição à luz ultravioleta (UV) ou sob aquecimento, a partir de dispersões das nanopartículas em solução ácida de anilina. Ao contrário de outras rotas sintéticas reportadas na literatura, esta nova rota não faz uso de um agente oxidante adicional. Análises de DRX mostraram o surgimento de uma segunda fase cristalina em todos os compósitos de PAni- Fe_3O_4 , a qual foi indexada como goetita. Além disso, o tamanho de cristalito diminuiu quase 50% em função do aumento do tempo de síntese. Esta diminuição de tamanho sugere que as nanopartículas são consumidas durante a síntese. A análise termogravimétrica mostrou que a quantidade de polianilina aumenta com o aumento do tempo de síntese. A condutividade elétrica dos nanocompósitos foi de cerca de $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, aproximadamente uma ordem de grandeza mais alta que para a magnetita pura. A condutividade variou com a quantidade de PAni presente no sistema, sugerindo que as propriedades elétricas dos nanocompósitos podem ser ajustadas de acordo com a sua composição. Sob a aplicação de um campo magnético externo os nanocompósitos apresentam histerese a temperatura ambiente, característica de materiais ferromagnéticos. A magnetização de saturação (M_S) observada para a magnetita pura foi cerca de 74 emu/g. Para os nanocompósitos PAni- Fe_3O_4 , M_S variou de aproximadamente 2,0 a 70 emu/g de acordo com as condições de síntese. Isto sugere

que a composição do material também pode ser usada para controlar suas propriedades magnéticas.

Um nanocompósito de PANi-Fe₃O₄-Quitosana foi obtido a partir de uma mistura das nanopartículas de Fe₃O₄ com uma solução de anilina e uma solução ácida de quitosana exposta à UV. O uso da quitosana permitiu a obtenção de filmes contendo PANi e nanopartículas de Fe₃O₄, as quais apresentaram diâmetro médio da ordem de 5 nm. A ausência de histerese nas medidas de magnetização indicou que o material possui características superparamagnéticas.

A pirólise de misturas de PANi sintetizada quimicamente e nanopartículas de Fe₃O₄ foi utilizada para produzir materiais carbonáceos porosos. Morfologias fibrilares foram observadas por MEV e MET. Resultados mostraram que o material é mesoporoso (diâmetro de poro de 2 a 50 nm), com áreas superficiais de BET entre 200 e 400 m²/g.

Abstract

Magnetic Fe₃O₄ nanoparticles were synthesized through the precipitation method from an aqueous ferrous sulfate solution under ultrasound. A 2³ factorial design in duplicate was carried out to determine the best synthesis conditions and to obtain the smallest crystallite sizes. Selected conditions were ultrasound frequency of 593 kHz for 40 min in 1.0 mol L⁻¹ NaOH medium. Average crystallite sizes were of the order of 25 nm. The phase obtained was identified by X-ray diffractometry (XRD) as magnetite. Scanning electron microscopy (SEM) showed polydisperse particles with dimensions around 57 nm, while transmission electron microscopy (TEM) revealed average particle diameters around 29 nm, in the same order of magnitude of the crystallite size determined with Scherrer's equation.

These magnetic nanoparticles were used to obtain nanocomposites with polyaniline (PAni). The material was prepared under exposure to ultraviolet light (UV) or under heating, from dispersions of the nanoparticles in an acidic solution of aniline. Unlike other synthetic routes reported elsewhere, this new route does not utilize any additional oxidizing agent. XRD analysis showed the appearance of a second crystalline phase in all the PAni-Fe₃O₄ composites, which was indexed as goethite. Furthermore, the crystallite size decreases nearly 50% with the increase in the synthesis time. This size decrease suggests that the nanoparticles are consumed during the synthesis. Thermogravimetric analysis showed that the amount of polyaniline increases with synthesis time. The nanocomposite electric conductivity was around 10⁻⁵ S cm⁻¹, nearly one order of magnitude higher than for pure magnetite. Conductivity varied with the amount of PAni in the system, suggesting that the electric properties of the nanocomposites can be tuned according to their composition. Under an external magnetic field the nanocomposites showed hysteresis behavior at room temperature, characteristic of ferromagnetic materials. Saturation magnetization (M_S) for pure magnetite was ~ 74 emu/g. For the PAni-Fe₃O₄ nanocomposites, M_S ranged from ~ 2 to 70 emu/g, depending on the synthesis conditions. This suggests that composition can also be used to control the magnetic properties of the material.

A PAni-Fe₃O₄-Chitosan nanocomposite was obtained from a mixture of Fe₃O₄ nanoparticles, an aniline solution, and a chitosan acidic solution, under UV exposure.

The use of chitosan allowed the casting of films containing PANi and Fe₃O₄ nanoparticles, which featured an average diameter of the order of 5 nm. The absence of hysteresis in the magnetization measurements indicated that the material has superparamagnetic characteristics.

Pyrolysis of mixtures of chemically synthesized PANi and Fe₃O₄ nanoparticles at different temperatures afforded porous carbonaceous materials. Fibrillar morphologies were observed by SEM and TEM. Porosimetry results showed that the material is mesoporous (pore diameter between at 2 and 50 nm), with BET surface areas between 200 and 400 m²/g.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Compostos com Ferro

Pertencente ao bloco $3d$ na tabela periódica, o ferro é o quarto elemento químico em abundância na crosta terrestre. É um sólido acinzentado, de densidade $7,8 \text{ g mL}^{-1}$, que funde a cerca de 1.530°C . É altamente suscetível à corrosão pelo ar úmido, que o transforma em óxido férrico hidratado. Na natureza, apresenta-se principalmente combinado com o oxigênio em forma de óxidos e outros compostos: hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{NH}_2\text{O}$), goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$) e siderita (FeCO_3).

O ferro é divalente (número de oxidação $\text{nox} = +2$) em compostos ferrosos e trivalente ($\text{nox} = +3$) em compostos férricos. Entre os óxidos de ferro, o óxido ferroso FeO apresenta-se na cor preta, enquanto os óxidos férricos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita) possuem uma coloração marrom avermelhada. A pedra-ímã natural, ou magnetita (Fe_3O_4), é formada por uma combinação do FeO e Fe_2O_3 , onde os íons Fe existem nos estados de oxidação $+2$ e $+3$ na razão de $1:2$.

Alguns compostos de ferro são também conhecidos como ferritas, que possuem fórmula geral $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Nestes compostos, metade dos íons de Fe^{3+} se localiza em sítios octaédricos e a outra metade em sítios tetraédricos, e M representa um íon metálico que também ocupa sítios octaédricos (Figura 1). A magnetita é uma ferrita em que $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$.

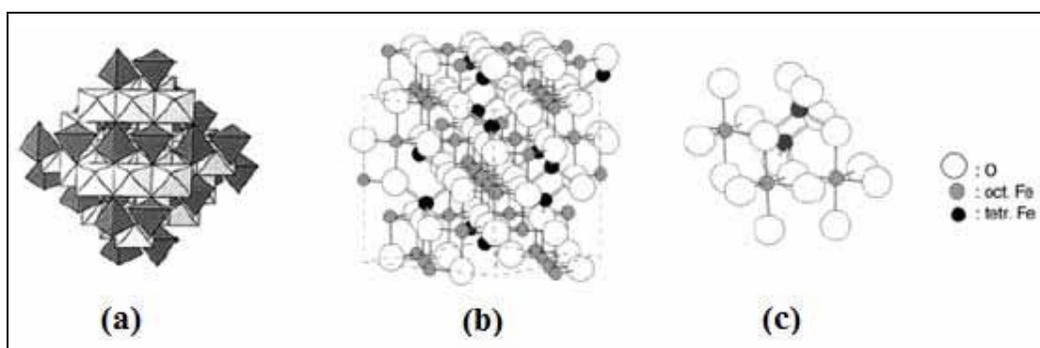


Figura 1: Representação da estrutura da magnetita, (a) modelo de poliedros representando os arranjos octaédricos e tetraédricos, (b) modelo bola-bastão, destacando a célula unitária e (c) arranjo do octaedro e do tetraedro no modelo bola-bastão. Figura adaptada de Cornell *et al.* ¹

¹ Cornell, R. M.; Schwertmann, U.; *The Iron Oxides – Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*; Weinheim; Wiley-VCH; 2nd ed.; 33 (2003) 345.

O ferro também forma hidróxidos, como o hidróxido ferroso Fe(OH)_2 e o hidróxido férrico Fe(OH)_3 . O Fe(OH)_2 tem uma cor verde-azulada e transforma-se facilmente em Fe(OH)_3 , de cor amarelo-amarronzada (cor de ferrugem)¹, na presença de oxigênio. A goetita, a lepidocrocita e a akaganeíta são classificadas como óxidos-hidróxidos de ferro (α , γ , β - FeO(OH) , respectivamente), e apresentam cores amarelo escuro ou amarronzados.

Existem muitos compostos contendo ferro e oxigênio. As estruturas cristalinas dos óxidos de ferro são determinadas pelos arranjos dos átomos de oxigênio ou ânions hidróxidos em torno do átomo Fe. A Tabela 1 lista algumas informações cristalográficas com relação a alguns tipos de óxidos e hidróxidos de ferro existentes.

Tabela 1: Informações cristalográficas de alguns compostos com ferro.

Nome	Composição Química	Sistema Cristalográfico
Goetita	α - FeO(OH)	Ortorrômbico
Lepidocrocita	γ - FeO(OH)	Ortorrômbico
Akaganeíta	β - FeO(OH)	Monoclínico
Schwertmanita	$\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Tetragonal
Ferroxihita	δ' - FeO(OH)	Hexagonal
Óxido-Hidróxido de Ferro	FeO(OH)	Ortorrômbico
Ferrihidrita	$\text{Fe}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Hexagonal
Bernalita	Fe(OH)_3	Ortorrômbico
Hidróxido de Ferro II	Fe(OH)_2	Hexagonal
Hematita	α - Fe_2O_3	Hexagonal
Magnetita	Fe_3O_4	Cúbico
Maghemita	γ - Fe_2O_3	Cúbico
		Tetragonal
Wüstita	FeO	Cúbico

1.2. Nanopartículas de Fe_3O_4

Nanopartículas podem ser definidas como estruturas que contém átomos e possuem dimensões menores que 100 nm, geralmente menos ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Devido ao reduzido volume e a alta razão superfície-volume, as nanopartículas geralmente apresentam propriedades diferentes das do material correspondente em escala

macroscópica (sólido “*bulk*” ou sólido estendido). Sendo assim, observam-se com frequência diferenças na reatividade, ponto de fusão, cor, luminescência, e outras propriedades quando um material é obtido em escala nanométrica. O aparecimento do superparamagnetismo também está intrinsecamente associado à redução de tamanho de partículas magnéticas.

Com relação à preparação das nanopartículas, numerosas rotas de sínteses têm sido desenvolvidas^{2,3}, onde o controle dos tamanhos e composições tem sido o principal objetivo. Nas rotas sonoquímicas, a síntese ocorre sob ultrassom^{4,5}, enquanto no método da combustão o material obtido é resultante da rápida reação entre um oxidante e um combustível^{6,7,8}. Na coprecipitação, precursores apropriados combinam-se e são precipitados na presença de uma base forte^{9,10,11,12}.

Além disso, pode-se ainda citar os métodos do poliol no qual um precursor metálico é usado, misturado com água e dietilenoglicol sob aquecimento^{13,14}, o da microemulsão ou micela reversa onde se têm no mínimo três componentes, dois imiscíveis e um surfactante (anfifílico)^{15,16}, o método utilizando-se irradiação por laser de um material alvo formado pelo metal desejado para gerar o óxido deste metal¹⁷. Também os métodos através de síntese mecanoquímica utilizando-se um moinho de bolas para a quebra e mistura mecânica dos reagentes¹⁸ e por fim os hidrotermais onde o vapor de uma solução aquosa reage com um material sólido a alta temperatura e

² Tavakoli, A.; Sohrabi, M.; Kargari, A.; *Chem. Pap. – Chem. Zvesti*; 61 (2007) 151.

³ Corr, S. A.; Gun'ko, Y. K.; Douvalis, A. P.; Venkatesan, M.; Gunning, R. D.; *J. Mater. Chem.*; 14 (2004) 944.

⁴ Vijayakumar, R.; Kolytyn, Y.; Felner, I.; Gedanken, A.; *Mater. Sci. Eng. A*; 286 (2000) 101.

⁵ Mukh-Qasem, R. A.; Gedanken, A.; *J. Colloid Interface Sci.*; 284 (2005) 489.

⁶ Deshpande, K.; Nersesyan, M.; Maukasyan, A.; Varma, A.; *Ind. Eng. Chem. Res.*; 44 (2005) 6196.

⁷ Jasinski, J.; Pinkerton, K. E.; Kennedy, I. M.; Leppert, V. J.; *Sens. Actuators, B*; 109 (2005) 19.

⁸ Apte, S. K.; Naik, S. D.; Sonawane, R. S.; Kale, B. B.; *J. Am. Ceram. Soc.*; 90 (2007) 412.

⁹ Kim, D. K.; Zhang, Y.; Voit, W.; Rao, K. V.; Muhammed, M.; *J. Magn. Magn. Mater.*; 225 (2001) 30.

¹⁰ Goetze, T.; Gansau, C.; Buske, N.; Roeder, M.; Görnert, P.; Bahr, M.; *J. Magn. Magn. Mater.*; 252 (2002) 399.

¹¹ Legodi, M. A.; Waal, D.; *Dyes Pigmen.*; 74 (2007) 161.

¹² Morais, P. C.; Garg, V. K.; Oliveira, A. C.; Silva, L. P.; Azevedo, R. B.; Silva, A. M. L.; Lima, E. C. D.; *J. Magn. Magn. Mater.*; 225 (2001) 37.

¹³ Feldmann, C.; *Scr. Mater.*; 44 (2001) 2193.

¹⁴ Feldmann, C.; *Solid State Sci.*; 7 (2005) 868.

¹⁵ Carpenter, E. E.; Sangregorio, C.; O'Connor, C. J.; *IEEE Trans. Magn.*; 35 (1999) 3496.

¹⁶ Lin, J.; Zhou, W.; Kumbhar, A.; Wiemann, J.; Fang, J.; Carpenter, E. E.; C.; O'Connor, C. J.; *J. Solid State Chem.*; 159 (2001) 26.

¹⁷ Ullmann, M.; Friedlander, S. K.; Schmidt-Ott, A.; *J. Nanopart. Res.*; 4 (2002) 499.

¹⁸ Jovalekic, C.; Zdujic, M.; Radakovic, A.; Mitric, M.; *Mater. Lett.*; 24 (1995) 365.

pressão^{19,20,21,22,23}.

Diversos materiais de partida são utilizados para produção de nanopartículas de óxido de ferro, entre os quais os cloretos de Fe (II) e (III)^{9,10}, acetato de ferro⁴, pentacarbonilferro⁵, Fe(OH)₂ em etanol/água²⁴ e sulfato ferroso amoniacal²³. Na maioria dos métodos utilizados, as partículas são obtidas espontaneamente, formando aglomerados que dificultam a definição do tamanho e o revestimento individual das mesmas. Isto impede a formação de estruturas caroço-casca, (“*core-shell*”). Quando o objetivo é a formação das estruturas caroço-casca, torna-se necessário estabilizar as partículas. A estabilização geralmente é feita através da presença de substâncias que impedem o crescimento de aglomerados após o processo de nucleação, tais como o revestimento do núcleo magnético com ácido oléico²², ou com metais tais como ouro e prata²⁵, ou com carboximetildextran¹⁰, ou sílica²⁶.

Outro método que estabiliza as partículas de óxido de ferro e confere novas propriedades ao material baseia-se na formação de nanocompósitos constituídos das nanopartículas distribuídas em uma rede polimérica^{27,28,29}. Essas redes poliméricas cobrem um grande número de monodomínios de óxido de ferro formados continuamente e os mantêm separados contra as forças de atração. Entre os polímeros investigados para a estabilização das nanopartículas pode-se citar a polianilina, o polipirrol³⁰ e a quitosana^{31,32,33}.

Dentre os materiais nanoestruturados as nanopartículas de óxido de ferro despertam grande interesse tecnológico devido às suas propriedades magnéticas,

¹⁹ Konishi, Y.; Kawamura, T.; Asai, S.; *Ind. Eng. Chem. Res.*; 35 (1996) 320.

²⁰ Sugimoto, T.; Shimotsuma, Y.; Itoh, H.; *Powder Technol.*; 96 (1998) 85.

²¹ Morales, M. P.; Pecharroman, C.; Gonzáles-Carreño, T.; Serna, C. J.; *J. Solid State Chem.*; 108 (1994) 158.

²² Si, S.; Li, C.; Wang, X.; Yu, D.; Peng, Q.; Li, Y.; *Cryst. Growth Des.*; 5 (2005) 391.

²³ Li, Y.; Liao, H.; Qian, Y.; *Mater. Res. Bull.*; 33 (1998) 841.

²⁴ Dang, F.; Enomoto, N.; Hojo, J.; Enpuku, K.; *Ultrason. Sonochem.*; 16 (2009) 649.

²⁵ Mandal, M.; Kundu, S.; Ghosh, S. K.; Panigrahi, S.; Sau, T. K.; Yusuf, S. M.; Pal, T.; *J. Colloid Interface Sci.*; 286 (2005) 187.

²⁶ Salazar-Alvarez, G.; *Synthesis, Characterization and Applications of Iron Oxide Nanoparticles*; Doctoral Thesis; Stockholm - Sweden; (2004).

²⁷ Zhang, Z.; Wan, M.; *Synth. Met.*; 132 (2003) 205.

²⁸ Deng, J.; He, C.; Peng, Y.; Wang, J.; Long, X.; Li, P.; Chan, A. S. C.; *Synth. Met.*; 139 (2003) 295.

²⁹ Li, L.; Jiang, J.; Xu, F.; *Mater. Lett.*; 61 (2007) 1091.

³⁰ Alam, J.; Riaz, U.; Ahmad, S.; *J. Magn. Magn. Mater.*; 314 (2007) 93.

³¹ Kim, E. H.; Ahn, Y.; Lee, H. S.; *J. Alloys Compd.*; 434–435 (2007) 633.

³² Podzus, P. E.; Daraio, M. E.; Jacobo, S. E.; *Physica B*; 404 (2009) 2710.

³³ Namdeo, M.; Bajpai, S. K.; *Colloids Surf. A*; 320 (2008) 161.

catalíticas, ópticas, e outras. Tais propriedades possibilitam uma série de aplicações nas mais diversas áreas da nanotecnologia, como em processos magnéticos de gravação e armazenamento de informações^{34,35}, fluidos magnéticos^{36,37}, agentes de contraste para Imagem por Ressonância Magnética (IRM)^{38,39}, ou nas áreas de catálise, liberação controlada de drogas, e tratamento de câncer por hipertermia^{40,41}.

1.3. Propriedades Magnéticas

O ferro, alguns aços e a magnetita, são exemplos de materiais que exibem propriedades magnéticas. Todas as substâncias sofrem influência em maior ou menor intensidade, pela presença de um campo magnético aplicado. Este fenômeno, de forma geral, é conhecido como magnetismo. As propriedades magnéticas dos materiais, tais como diamagnetismo, paramagnetismo e ferromagnetismo estão todas relacionadas com os elétrons do material.

Para explicar corretamente estas propriedades é necessária a utilização de princípios mecânico-quânticos que estão além do âmbito desta discussão⁴². Contudo de forma sucinta pode-se dizer que os elétrons contribuem de duas formas para o magnetismo do material: a primeira refere-se ao magnetismo orbital que resulta do seu momento angular em torno do núcleo e a outra devido ao momento magnético intrínseco (spin) do elétron (+1/2 e -1/2)⁴³.

O campo magnético externo, \vec{H} , é definido como um vetor que indica a intensidade e a direção do campo em um determinado ponto (unidades no SI: A m⁻¹,

³⁴ Wang, J-P.; *Proc. IEEE*; 96 (2008) 1847.

³⁵ Guo, B. Q.; Teng, X.; Yang, H.; *Adv. Mater.*; 16 (2004) 1337.

³⁶ Slavov, L.; Abrashev, M. V.; Merodiiska, T.; Gelev, Ch.; Vandenberghe, R. E.; Markova-Deneva, I.; Nedkov, I.; *J. Magn. Magn. Mater.*; 322 (2010) 1904.

³⁷ Jiang, J-S.; Gan, Z-F.; Yang, Y.; Du, B.; Qian, M.; Zhang, P.; *J Nanopart. Res.*; 11 (2009) 1321.

³⁸ Corr, S. A.; Byrne, J.; Tekoriute, R.; Meledandri, C. J.; Brougham, D. F.; Lynch, M.; Kerskens, C.; O'Dwyer, L.; Gun'ko, Y. K.; *J. Am. Chem. Soc.*; 130 (2008) 4214.

³⁹ Corr, S. A.; Gun'ko, Y. K.; Tekoriute, R.; Meledandri, C. J.; Brougham, D. F.; *J. Phys. Chem. Lett. C*; 112 (2008) 13324.

⁴⁰ Kita, E.; Hashimoto, S.; Kayano, T.; Minagawa, M.; Yanagihara, H.; Kishimoto, M.; Yamada, K.; Oda, T.; Ohkohchi, N.; Takagi, T.; Kanamori, T.; Ikehata, Y.; Nagano, I.; *J. Appl. Phys.*; 107 (2010) 09B321.

⁴¹ Balivada, S.; Rachakatla, R. S.; Wang, H.; Samarakoon, T. N.; Dani, R. K.; Pyle, M.; Kroh, F. O.; Walker, B.; Leaym, X.; Koper, O. B.; Tamura, M.; Chikan, V.; Bossmann, S. H.; Troyer, D. L.; *BMC Cancer*; 10 (2010) 119.

⁴² Morrish, A. H.; *The Physical Principles of Magnetism*; New York; Jonh Wiley & Sons, Inc; 6 (1965).

⁴³ Callister Jr, W. D.; *Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Abordagem Integrada*; Rio de Janeiro; LTC; 2ª ed.; (2006) 549 a 567.

ampère por metro). A indução magnética ou campo induzido, \vec{B} , representa a magnitude do campo no interior de uma substância sujeita à ação de um campo \vec{H} . A intensidade do campo magnético e o campo induzido se relacionam conforme a Equação 1⁴³.

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad \text{Equação 1}$$

em que μ corresponde à permeabilidade magnética do material (propriedade específica do meio). \vec{B} em teslas (T) e μ em teslas-metro por ampère (T m A⁻¹). Para um material qualquer no vácuo, sob a ação de um campo magnético, a relação similar é dada pela Equação 2:

$$\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H} \quad \text{Equação 2}$$

em que μ_0 corresponde à permeabilidade magnética do vácuo, ($\mu_0 = 1,257 \times 10^{-6}$ T m A⁻¹). \vec{B}_0 corresponde ao campo induzido no vácuo.

A permeabilidade magnética relativa μ_r de um material é definida pela Equação 3.

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad \text{Equação 3}$$

A permeabilidade magnética relativa (μ_r , adimensional) de um material é a medida do grau segundo o qual o material pode ser magnetizado ou da facilidade segundo o qual o campo \vec{B} pode ser induzido na presença de um campo externo \vec{H} .

Se o material é magnético, a definição de magnetização do sólido, \vec{M} , faz-se necessária, Equação 4.

$$\vec{B} = \mu \vec{H} + \mu \vec{M} \quad \text{Equação 4}$$

em que \vec{M} corresponde à magnetização do material e $\mu \vec{M}$ representa o campo magnético de indução adicional associado ao material (no SI, a magnetização, \vec{M} , é

dada em A m^{-1}). A magnetização é usualmente discutida em termos de susceptibilidade magnética, χ (adimensional), a qual é definida pela Equação 5:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad \text{Equação 5}$$

O sinal e a magnitude da susceptibilidade magnética indicam a classe magnética do material⁴³.

Cada material responde de uma forma diferente a um campo magnético aplicado e estes comportamentos são descritos nas diferentes formas de magnetismo. As formas de magnetismo incluem o diamagnetismo, o paramagnetismo, o ferromagnetismo e suas subclasses, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo. Todos os materiais exibem pelo menos um desses tipos de comportamento que dependem da forma como o elétron e os momentos magnéticos respondem a um campo magnético externo aplicado. Uma breve descrição dos tipos de magnetismo será exposta a seguir.

1.3.1. Diamagnetismo

O termo diamagnetismo é utilizado para designar um comportamento característico de todos os materiais, que se caracterizam por serem ligeiramente repelidos por campos magnéticos fortes. O diamagnetismo é originado pelo fato do momento angular orbital dos elétrons serem afetados, ou responderem, à presença de um campo magnético externo aplicado. Este comportamento ocorre devido aos elétrons tenderem a se agrupar em pares com spins orientados em direções opostas assim, cada par tem spin total nulo, todos os spins estão emparelhados. Como consequência deste spin total nulo, ou momento magnético de spin resultante igual a zero.

Todas as substâncias são diamagnéticas, como é o caso da água, do vidro, do plástico e dos compostos orgânicos.

Em materiais diamagnéticos a susceptibilidade magnética χ tem valor negativo, da ordem de -10^{-6} a -10^{-5} (por exemplo, Bi: $-1,7 \times 10^{-5}$ e Cu: $-9,8 \times 10^{-6}$) e é independente do campo externo aplicado, \vec{H} .

1.3.2. Paramagnetismo

Dos vários tipos de comportamento magnético possíveis, o efeito mais comum é devido à existência de elétrons não emparelhados, o paramagnetismo. Nos materiais paramagnéticos, o momento de spin resultante é diferente de zero.

Os materiais paramagnéticos também são caracterizados por espécies que têm momento magnético permanente. Os movimentos orbitais dos elétrons, com momentos angulares maiores do que zero e os desemparelhamentos de spins, geram momentos magnéticos resultantes diferentes de zero.

A aplicação de um campo magnético externo em um material paramagnético tende a alinhar os dipolos na direção do campo aplicado, pois esta configuração é energeticamente favorecida. A susceptibilidade magnética χ tem valor positivo, pequeno (10^{-5} a 10^{-3}) e é independente de \vec{H} . Materiais paramagnéticos são fracamente atraídos por um campo magnético (exemplo Pt: $2,1 \times 10^{-5}$ e Mn: $6,6 \times 10^{-5}$).

1.3.3. Ferromagnetismo

As substâncias ferromagnéticas são caracterizadas por possuírem uma magnetização (espontânea) que pode persistir mesmo na ausência de um campo magnético. Esse comportamento é bem diferente daquilo que ocorre numa substância paramagnética em que a magnetização só aparece quando se aplica um campo magnético.

No ferromagnetismo, χ tem alto valor positivo (10^{-2} a 10^6), dependente de \vec{H} , e o material é fortemente atraído pelo campo magnético. A origem desta força atrativa está associada à interação cooperativa entre os momentos magnéticos das espécies, originada principalmente dos momentos magnéticos dos spins dos elétrons e com pequena contribuição dos momentos magnéticos orbitais. O ferro, que origina o nome do efeito, é o exemplo clássico desta classe de materiais ($\chi = 3,0 \times 10^3$). Também são exemplos de materiais ferromagnéticos o níquel, o cobalto e o gadolínio.

Os fenômenos de antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo serão tratados a seguir quando for explicada a dependência da magnetização com a temperatura.

Os materiais ferromagnéticos são constituídos por pequenas regiões, denominadas de domínios magnéticos. A Figura 2 mostra a representação esquemática de domínios em um material ferromagnético, em que as setas representam os dipolos magnéticos atômicos no interior de cada domínio. Dentro de cada uma dessas regiões os momentos magnéticos atômicos estão espontaneamente alinhados. A direção do alinhamento dos dipolos varia de um domínio para o outro.

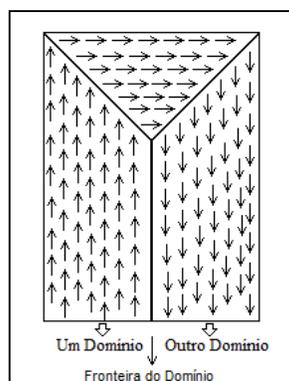


Figura 2: Representação esquemática de domínios em um material ferromagnético. Adaptada de Callister Jr., W. D.⁴³.

A forma e o tamanho dos domínios são determinados pela condição de menor energia. A fronteira entre os domínios magnéticos não é brusca, caso contrário a interação entre as diferentes orientações teria uma energia muito alta. Portanto, na região de fronteira existe a formação de uma camada onde a orientação dos momentos magnéticos varia gradualmente, minimizando a energia de interação necessária para manter tal configuração. Essa fronteira é chamada de fronteira do domínio, que se movimenta quando a amostra está sob a ação de um campo externo, Figura 3.

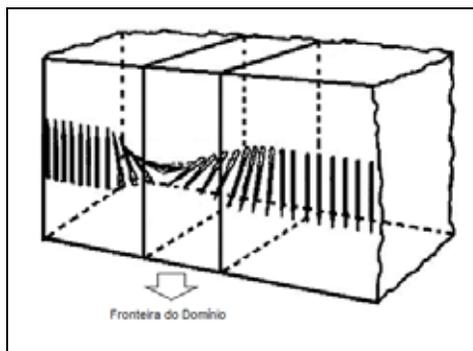


Figura 3: Representação da variação gradual dos momentos magnéticos na região de fronteira (paredes) dos domínios. Adaptada de Kittel C.⁴⁴.

⁴⁴ Kittel, C.; *Introduction to Solid State Physics*; New York; John Wiley & Sons; 7th ed.; (1996) 437.

1.3.4. Dependência da magnetização com a intensidade do campo

Quando um material ferromagnético, inicialmente desmagnetizado, é submetido à ação de um campo magnético externo variável e a magnetização é medida, uma curva conhecida como ciclo de histerese é obtida. O processo do ciclo de histerese é descrito a seguir e ilustrado na Figura 4.

Quando um material ferromagnético é colocado sob a ação de um campo externo, \vec{H} , que aumenta gradualmente, os momentos magnéticos tendem a se orientar em favor do campo, até a magnetização de saturação, \vec{M}_s . À medida que o campo \vec{H} é aplicado, os domínios mudam de forma e de tamanho, mediante o movimento das paredes do domínio. Inicialmente, os momentos dos domínios constituintes estão orientados aleatoriamente, de tal modo que não existe qualquer valor líquido de campo induzido, \vec{B} , ou magnetização, \vec{M} .

À medida que o campo externo é aplicado, os domínios orientados em direções favoráveis em relação a \vec{H} crescem às custas daqueles que estão orientados de maneira desfavorável. Quando o campo for grande o suficiente restará um único domínio magnético, um monodomínio, o qual se encontrará praticamente alinhado com o campo aplicado⁴⁵. Ao retirar o campo aplicado, ocorrem processos de relaxação que tentam levar o sistema ao seu estado inicial. Entretanto, devido a processos irreversíveis no movimento das paredes de domínio, o material permanece com uma magnetização remanescente ou remanente, \vec{M}_r , quando o campo magnético é nulo.

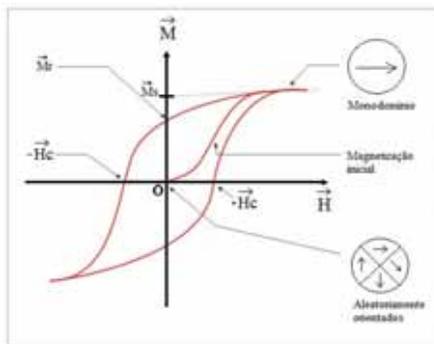


Figura 4: Representação esquemática de um Ciclo de Histerese para um material ferromagnético.

Adaptada de Callister Jr., W. D.⁴³.

⁴⁵ Rezende, S. M.; *A física de materiais e dispositivos eletrônicos*; Recife-PE; ed. Universitária; 9 (1996).

Aplicando o campo magnético em sentido oposto e aumentando-o gradualmente, ocorre a diminuição da magnetização até zero no campo coercivo ou coercitivo \vec{H}_C . Continuando o aumento do campo aplicado o material mais uma vez alcança o valor de \vec{M}_S no sentido inverso. Por fim, \vec{H} é reduzido e invertido novamente, até fechar o ciclo de histerese⁴³.

Um material pode ser classificado como magneticamente duro ou mole de acordo com o valor de \vec{H}_C . Não existe um limite exato que separe estas duas denominações, porém quando $\vec{H}_C > 100$ Oe o material pode ser considerado duro e se $\vec{H}_C < 5$ Oe é classificado como mole⁴⁶. Sendo assim a área e a forma do ciclo de histerese podem dar uma idéia da aplicabilidade do material. A Figura 5 mostra os ciclos de histerese para um material mole (ciclo estreito) e um material duro (ciclo largo). Materiais moles são utilizados em dispositivos que são submetidos a campos magnéticos alternados, em que as perdas de energia têm que ser baixas. Estes materiais são usados, por exemplo, na construção de núcleos de transformadores visto que seu ciclo tem uma área pequena e apresenta elevada magnetização para valores de \vec{H} pequenos.

Os materiais classificados como duros são indicados para a construção de magnetos permanentes, que devem possuir alta resistência à desmagnetização. Estes materiais possuem alta remanescência para que o material conserve a maior densidade de fluxo possível, alta coercibilidade para que o material não seja desmagnetizado facilmente, alto fluxo de densidade de saturação e alta perda de energia por histerese.

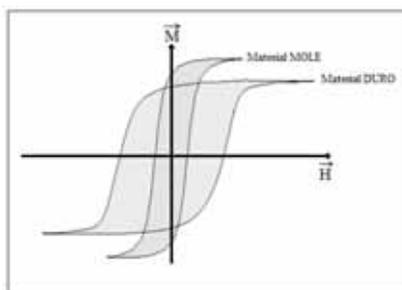


Figura 5: Representação dos ciclos de histerese para materiais moles e duros (escalas arbitrárias)⁴⁷.

⁴⁶ Wohlfarth, E. P.; *Permanent Magnet Materials. Ferromagnetics Materials*; NHPCo; Amsterdam; N. Y. Oxford; 3 (1980).

⁴⁷ <http://www-seme.dee.fct.unl.pt/ProjectoRuiJardim/Relatorio/Projecto.htm>, acesso em 13/07/2010.

1.3.5. Dependência da magnetização com a temperatura

A temperatura influencia as características magnéticas dos materiais. O aumento da temperatura proporciona um maior movimento das espécies, tendendo a tornar aleatórias as direções de quaisquer momentos magnéticos que possam estar alinhados.

Para materiais paramagnéticos, onde a interação entre os momentos magnéticos comporta-se de forma independente, a susceptibilidade magnética obedece a Lei de Curie, dada pela Equação 6.

$$\chi = \frac{C}{T} \quad \text{Equação 6}$$

em que C é a constante de Curie e T é a temperatura. Nestes materiais existe uma interação que tende a alinhar os momentos magnéticos dos átomos com o campo magnético. A dependência de χ com a temperatura é resultado da competição com a agitação térmica. Esta dependência não é linear e diminui com o aumento de T , como mostra a Figura 6.

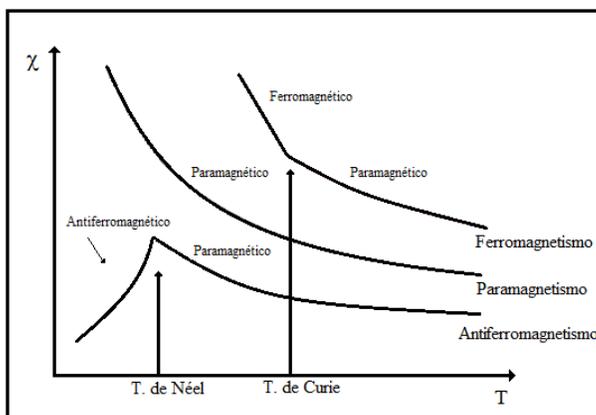


Figura 6: Representação da dependência de χ com a temperatura em materiais antiferromagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos⁴⁸.

Para um material ferromagnético, a susceptibilidade magnética comporta-se de acordo com a Equação 7.

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad \text{Equação 7}$$

⁴⁸ http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/2000189_3/html/teoria-del-enlace-propiedades-magneticas.html, acesso em 13/07/2010.

em que T_C é a temperatura crítica ou de Curie. Nestes materiais os movimentos térmicos atômicos vão contra as forças de pareamento entre os momentos magnéticos dos átomos vizinhos. O desalinhamento destes momentos ocorre independentemente da presença do campo externo, resultando em uma diminuição na magnetização de saturação. A magnetização de saturação será máxima quando as vibrações térmicas forem mínimas, isto é, à temperatura de zero Kelvin.

Aumentando-se a temperatura, \vec{M}_S diminui gradualmente, caindo abruptamente para zero na temperatura de Curie. Em T_C , as forças mútuas de acoplamento de spins são completamente destruídas, de modo que acima desta temperatura os materiais passam a ser paramagnéticos, Figura 6.

Alguns materiais exibem uma dependência diferente da susceptibilidade magnética com a temperatura, de acordo com a Equação 8:

$$\chi = \frac{C}{T + T_N} \quad \text{Equação 8}$$

em que T_N é a temperatura de Néel. Esses materiais são classificados como antiferromagnéticos. Seus spins estão alinhados em camadas alternadas com orientações magnéticas opostas. Estes materiais não apresentam magnetização espontânea macroscópica a baixas temperaturas.

Abaixo de T_N , a magnetização e a susceptibilidade magnética diminuem com a temperatura, tendendo a um valor mínimo (Figura 6). Em outras palavras, os dipolos se alinham de maneira antiparalela. Em temperaturas acima de T_N , os materiais antiferromagnéticos também se tornam paramagnéticos.

No caso das propriedades ferrimagnéticas existem dois alinhamentos de spins opostos, porém desbalanceados. Por isso, este comportamento é algumas vezes conhecido como antiferromagnetismo desbalanceado. As características magnéticas macroscópicas dos ferromagnetos e dos ferrimagnetos são semelhantes; a diferença encontra-se na fonte dos momentos magnéticos líquidos. Para os materiais ferrimagnéticos, as magnetizações de saturação não são tão elevadas quando comparadas às dos materiais ferromagnéticos. A susceptibilidade magnética é alta e

positiva, é uma função do campo aplicado e depende da microestrutura do material, como exemplos podem-se citar ferritas, magnetitas e em geral óxidos metálicos.

O alinhamento espontâneo que produz o ferrimagnetismo é completamente rompido acima da temperatura de Curie. Quando a temperatura do material está abaixo desta temperatura, o ferrimagnetismo surge novamente. Na prática, materiais paramagnéticos, ferromagnéticos e antiferromagnéticos podem ser distinguidos em um gráfico de $1/\chi$ em função da temperatura, como mostrado na Figura 7⁴⁹.

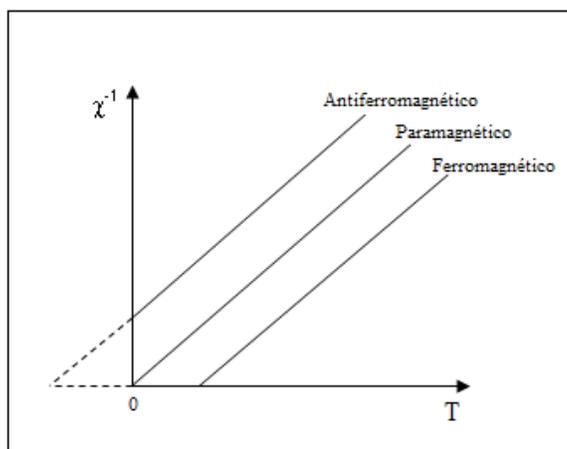


Figura 7: Variação de $1/\chi$ em função da temperatura para um material antiferromagnético, paramagnético e ferromagnético.

A Figura 8 mostra a representação esquemática dos diferentes tipos de arranjos dos dipolos magnéticos dependendo da interação de cada dipolo com o seu vizinho.

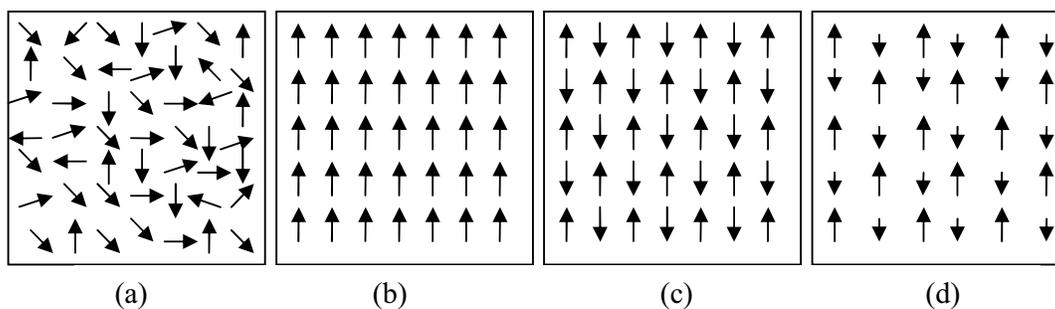


Figura 8: Diferentes orientações dos dipolos magnéticos: (a) materiais paramagnéticos, (b) ferromagnéticos, (c) antiferromagnéticos, e (d) ferrimagnéticos²⁶.

O ferrimagnetismo acontece principalmente em óxidos magnéticos conhecidos como ferritas e em materiais cerâmicos. Nas ferritas (MFe_2O_4), os spins dos íons Fe^{3+}

⁴⁹ White, M. A.; *Properties of Materials*; New York; Oxford University Press; 13 (1999).

dos sítios octaédricos estão alinhados paralelamente entre si, porém antiparalelamente àqueles dos sítios tetraédricos, de forma que não existe magnetização resultante destes íons. Por outro lado se os íons M^{2+} possuírem elétrons desemparelhados eles tendem a alinhar seus spins de forma paralela com os do Fe (III) dos sítios octaédricos vizinhos. Conseqüentemente todos os íons M^{2+} têm seus spins alinhados de forma paralela entre si, o que produz uma interação ferromagnética resultante. Se M^{2+} for Fe^{2+} , tem-se a magnetita, Fe_3O_4 . A Tabela 2, mostra a distribuição de momentos magnéticos de spin para os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em uma célula unitária de Fe_3O_4 .

Tabela 2: Representação da distribuição de momentos magnéticos de spin para Fe^{2+} e Fe^{3+} em uma célula unitária de Fe_3O_4 , onde cada seta representa a orientação do momento magnético para um dos cátions⁴³.

Cátion	Sítio octaédrico da rede cristalina	Sítio tetraédrico da rede cristalina	Momento magnético resultante
Fe^{3+}	↑↑↑↑	↓↓↓↓	Cancelamento completo
	↑↑↑↑	↓↓↓↓	
Fe^{2+}	↑↑↑↑	—	↑↑↑↑
	↑↑↑↑	—	↑↑↑↑

1.3.6. Magnetismo em nanopartículas

Com relação às partículas nanométricas observa-se que os domínios magnéticos são forçados a se concentrarem em um volume reduzido, aumentando assim a interação entre eles. O tamanho no qual um material nanoestruturado passa de multi para monodomínio depende de cada material, sendo conhecido como tamanho crítico. No caso de uma partícula esférica chama-se diâmetro crítico (D_c), Figura 9.

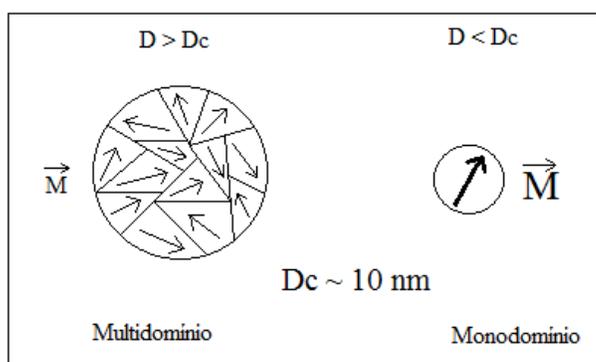


Figura 9: Representação de partículas com multi e monodomínio e a relação entre os respectivos diâmetros.

Em uma partícula nanométrica menor que o tamanho crítico, cada átomo faz

parte de um arranjo magneticamente ordenado, com os momentos magnéticos alinhados em uma única direção. Portanto, a magnetização total (\vec{M}) é a soma de todos os momentos atômicos da partícula.

A existência de uma direção preferencial para o momento magnético de nanopartículas e cristais é chamada de anisotropia magnética. Esta pode também ser entendida como a preferência que as amostras apresentam por se magnetizarem em uma determinada direção, ou eixo de fácil magnetização. De acordo com a estrutura cristalina do material, mais de um eixo de fácil magnetização pode existir. A anisotropia magnética determina a maior ou menor dificuldade em reverter ou mesmo mudar a direção de magnetização no material⁵⁰.

A competição entre a anisotropia magnética e os efeitos térmicos é particularmente importante em nanopartículas ou outros materiais monodomínio. Quando a energia térmica for igual ou maior que a barreira de energia imposta pela anisotropia magnética, os momentos magnéticos sofrem flutuações rápidas em todas as direções. Assim, em média, o momento magnético observado é muito pequeno ou nulo, e a histerese desaparece. Nestas condições, diz-se que o sistema está em um estado chamado de superparamagnético. A diminuição da temperatura leva o sistema ao chamado estado bloqueado, em que não é possível para o momento magnético resultante passar de uma orientação para outra.

1.4. Polímeros condutores: Polianilina

Polímeros são materiais de alta massa molecular, cuja estrutura consiste na repetição de pequenas unidades constituintes (resíduos monoméricos ou unidades monoméricas) conectadas entre si por meio de ligações covalentes, resultando em grandes cadeias moleculares⁵¹. Podem ser naturais ou sintéticos, orgânicos ou inorgânicos, lineares, ramificados, ou reticulados. Existem numerosas outras formas de classificação dos polímeros, como por exemplo, com relação à reação de polimerização utilizada (adição ou condensação), ou mais modernamente com relação ao mecanismo da reação (reação em cadeia ou por etapas), com relação às propriedades térmicas

⁵⁰ Hernández, E. P.; *Propriedades estruturais e magnéticas de pós nanocristalinos de MnO/FeCo obtidos por mecano-síntese*; Dissertação de Mestrado em Ciências de Materiais, Recife-PE; (2003).

⁵¹ Sperling, L.P.; *Introduction to Physical Polymer Science*; Bethlehem, Pennsylvania; John Wiley & Sons; 3rd ed., (2001).

(termofixos ou termoplásticos), entre outras.

As propriedades mecânicas, químicas e térmicas de um polímero determinam sua área de aplicação. Estas propriedades individuais resultam de diversos fatores, como a natureza das unidades monoméricas, o tamanho de cadeia, a cristalinidade, o grau de reticulação, ramificações, etc.

Na década de 70 Shirakawa *et al.*⁵² descobriram que uma forma dopada de poliacetileno apresentava condutividade elétrica semelhante à dos metais⁵³. Desde então vários outros polímeros condutores têm sido sintetizados, como o polipirrol, politiofeno, poli *p*-fenileno e polianilina^{54,55,56}.

Dentre a família dos polímeros condutores, a polianilina (PAni) tem recebido bastante atenção devido à facilidade de síntese, baixo custo, estabilidade química, por ser parcialmente solúvel em alguns solventes orgânicos e por exibir condutividade relativamente alta quando comparada com outros polímeros condutores. Várias aplicações têm sido propostas para a PAni, dentre as quais destacam-se baterias recarregáveis⁵⁷, sensores químicos e bioquímicos^{58,59,60}, microeletrônica e dosímetros para radiação ionizante^{61,62,63,64,65,66,67,68,69,70}, dispositivos fotônicos⁷¹, e outras⁷².

⁵² Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; (1977) 578.

⁵³ Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H. E.; Louis, J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G.; *Phys. Rev. Lett.*; 39 (1977) 1098.

⁵⁴ Kaeriyama, K.; em: H. S. Nalwa (Ed); *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*; John Wiley & Sons; 27 (1997) 271.

⁵⁵ Daltamir, J. M.; de Paoli, M. A.; Oswald, L. A.; *Quim. Nova*; 23 (2000) 204.

⁵⁶ Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K.; Gardini, G. P.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; (1979) 635.

⁵⁷ Kaneko, M.; *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*; John Wiley & Sons; H. S. Nalwa (Ed); 4 (1997) 661.

⁵⁸ Deshpande, M. V.; Malnerkar, D. P.; *Prog. Polym. Sci.*; 18 (1993) 623.

⁵⁹ Leite, V.; Silva, V. L.; Azevedo, W. M.; Melo, E. H. M.; Lima, J. L.; *Biotechnol. Tech.*; 8 (1994) 134.

⁶⁰ Parente, A. H.; Marques, E. T. A.; Melo, J. E. H. M.; Lima, J. L.; Azevedo, W. M.; Diniz, F. B.; *Appl. Biochem. Biotechnol.*; 37 (1992) 267.

⁶¹ Laranjeiras, J. M. G.; Araujo, M. C. U.; Azevedo, W. M.; *Anal. Lett.*; 30 (1997) 2189.

⁶² Mattoso, L. H. C.; Ferreira, M.; Oliveira, O. N.; *Polímeros: Ci. Tecnol.*; 23 (1994) 23.

⁶³ de Azevedo, W. M.; da Costa Lima, A. P.; de Araújo, E. S.; *Rad. Protect. Dosim.*; 84 (1999) 77.

⁶⁴ Laranjeiras, J. M. G.; Azevedo, W. M.; Khoury, H. J.; Vasconcelos, E. A.; Silva Jr., E. F.; *Phys. E*; 17 (2003) 666.

⁶⁵ Azevedo, W. M.; Barros, R. A.; Aguiar, F. M.; *Mater. Charact.*; 50 (2003) 131.

⁶⁶ Azevedo, W. M.; Pedroza, G. G.; Khoury, H. J.; Silva Jr., E. F.; *Appl. Rad. Isotope*; 56 (2002) 563.

⁶⁷ Laranjeiras, J. M. G.; Khoury, H. J.; Azevedo, W. M.; Silva Jr., E. F.; Vasconcelos, E. A.; *Rad. Protect. Dosim.*; 101 (2002) 85.

⁶⁸ Laranjeiras, J. M. G.; Khoury, H. J.; Azevedo, W. M.; Vasconcelos, E. A.; Silva Jr., E. F.; *Appl. Surf. Sci.*; 190 (2002) 390.

Com relação à preparação da polianilina geralmente se observa que os métodos químicos e eletroquímicos são os mais utilizados, que consiste da oxidação do monômero anilina ($C_6H_5NH_2$) em meio ácido. Na síntese química pode se utilizar uma grande variedade de agentes oxidantes ($FeCl_3$, $(NH_4)_2S_2O_8$, etc), e as propriedades do produto são determinadas pelas características do meio reacional^{73,74,75,76,77,78}. Na síntese eletroquímica o monômero é oxidado sobre um eletrodo e o polímero é obtido na forma de filmes^{79,80}. Outras rotas de sínteses têm sido desenvolvidas por diversos grupos, como por exemplo, as sínteses fotoquímicas^{81,82,83,84,85,86}, síntese usando radiação gama ou ultrassom^{87,88,89,90}.

Independente do processo de síntese a estrutura da polianilina na forma de base (não dopada) é representada pela fórmula geral mostrada na Figura 10. Esta estrutura é composta por unidades de repetição (y) e $(1-y)$ das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente. Em (I) os átomos de nitrogênio amina se ligam apenas a anéis benzenóides enquanto em (II) os átomos de nitrogênio imina se ligam a anéis benzenóides e quinóides, respectivamente.

⁶⁹ Laranjeiras, J. M. G.; Khoury, H. J.; Azevedo, W. M.; Vasconcelos, E. A.; Silva Jr., E. F.; *Braz. J. Phys.*; 32 (2002) 421.

⁷⁰ Azevedo, W. M.; Laranjeiras, J. M. G.; Khoury, H. J.; Silva Jr., E. F.; *Rev. Braz. Res. Develop. J.*; 4 (2002). 760.

⁷¹ Wong, K. S.; Han, S. G.; Vardeny, Z. V.; *J. Appl. Phys.*; 70 (1991) 1896.

⁷² Oliveira, G. B.; Lima Filho, J. L.; Cavalcante Chaves, M. E.; Azevedo, W. M.; Carvalho Jr., L. B.; *React. Funct. Polym.*; 68 (2008) 27.

⁷³ Boara, G.; Sparpaglione, M.; *Synth. Met.*; 72 (1995) 135 e Carothers, W. H.; *J. Am. Chem. Soc.*; 51 (1929) 2548.

⁷⁴ Nicholson, J. W.; *The Chemistry of Polymers*; Cambridge; The Royal Society of Chemistry; 2nd ed.; (1997).

⁷⁵ Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Holmes, A. B.; *Nature*; 347 (1990) 539.

⁷⁶ Braun, D.; Heeger, A. J.; *Appl. Phys. Lett.*; 58 (1991) 1982.

⁷⁷ Cao, Y.; Andreatta, A.; Heeger, A. J.; Smith, P.; *Polymer*; 30 (1989) 2305.

⁷⁸ Geng, Y.; Li, J.; Sun, Z.; Jing, X.; Wang, F.; *Synth. Met.*; 96 (1998) 1.

⁷⁹ Mattoso, L. H. C.; *Quim. Nova*; 19 (1996) 388.

⁸⁰ Yasuda, A.; Shimidzu, T.; *Polym. J.*; 25 (1993) 329.

⁸¹ de Barros, R. A.; *Síntese, caracterização e aplicação de polianilina obtida através de uma nova rota fotoquímica*; Dissertação de Mestrado em Química, Recife-PE; (2006).

⁸² Breimer, M. A.; Yevgeny, G.; Sy, S.; Sadik, O. A.; *Nano Lett.*; 1 (2001) 305.

⁸³ Gazotti, W. A.; de Paoli, M-A.; *Synth. Met.*; 80 (1996) 263.

⁸⁴ Uemura, S.; Teshima, K.; Tokuda, S.; Kobayashi, N.; Hirohashi, R.; *Synth. Met.*; 101 (1999) 701.

⁸⁵ de Barros, R. A.; Martins, C. R.; de Azevedo, W. M.; *Synth. Met.*; 155 (2005) 35.

⁸⁶ Kobayashi, N.; Teshima, K.; Hirohashi, R.; *J. Mater. Chem.*; 8 (1998) 497.

⁸⁷ de Barros, R. A.; de Azevedo, W. M.; *Synth. Met.*; 160 (2010) 1387.

⁸⁸ Azevedo, W. M.; Barros, R. A.; Silva Jr., E. F.; *J. Mater. Sci.*; 43 (2008) 1400.

⁸⁹ Barros, R. A.; Azevedo, W. M.; *Synth. Met.*; 158 (2008) 922.

⁹⁰ Azevedo, W. M.; Luna, A. J. H. O.; Silva, E. F. V. B. N.; Silva, R. O.; *Ultrason. Sonochem.*; 13 (2006) 433.

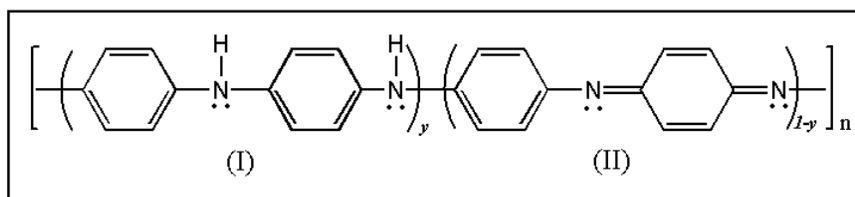


Figura 10: Representação da fórmula geral da polianilina, dímero oxidado (I) e dímero reduzido (II).

Em princípio, y pode variar continuamente entre 0 e 1, mas experimentalmente este controle é difícil de ser conseguido. Quando $y = 0$ a PANi encontra-se no estado completamente oxidado, chamado de pernigranilina. Quando $y = 1$ tem-se o estado completamente reduzido, chamado de leucoesmeraldina. A base esmeraldina é o estado 50% oxidado ($y = 0,5$) e apresenta cor azul, sendo a forma mais importante do polímero neutro. Ainda se fala de estados onde y é aproximadamente igual a 0,25 e 0,75 (protoesmeraldina e nigranilina, respectivamente). Os três principais estados de oxidação da PANi e suas características principais são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Principais estados de oxidação da polianilina e algumas de suas características.

Estado de oxidação	Estrutura	Cor	Propriedades
Leucoesmeraldina		Amarela	Isolante Completamente reduzida
Base Esmeraldina		Azul	Isolante Parcialmente oxidada
Pernigranilina		Púrpura	Isolante Completamente oxidada

O esquema da Figura 11, representa a interconversão entre as formas neutras da PANi e a forma dopada, bem como a separação dos bipólarons em pólarons. O tratamento da base esmeraldina com ácido causa a protonação dos átomos de nitrogênio imina (preferencialmente), formando o chamado sal de esmeraldina. O sal de esmeraldina é a forma condutora da PANi, enquanto as formas neutras são todas

isolantes. Com a dopagem, ocorre uma reação de redox interna, em que o anel quinóide é convertido a um anel benzenóide e formam-se defeitos do tipo bipólaron, os quais subsequentemente separam-se, formando os pólarons. Conceitualmente, um defeito do tipo pólaron é gerado com a remoção de um elétron do sistema conjugado o que dá origem a uma carga localizada na cadeia polimérica. O outro tipo de defeito conhecido como bipólaron é gerado a partir da remoção de um segundo elétron da cadeia polimérica, originando um par de cargas positivas.

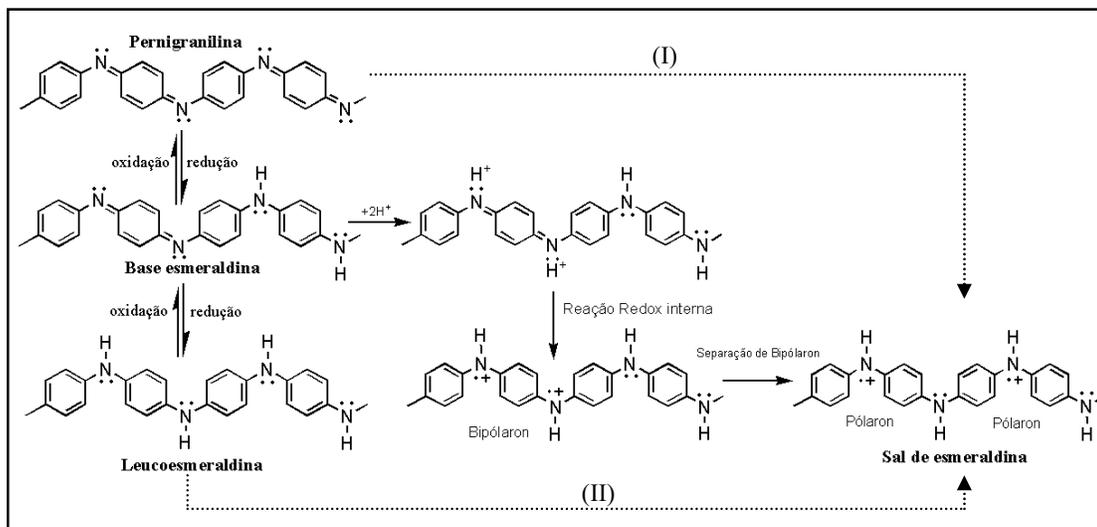


Figura 11: Representação da interconversão entre as formas neutras da PANi e a forma dopada, bem como a separação dos bipólarons em pólarons.

Acredita-se que os defeitos pólaron e bipólaron, são os responsáveis pelos altos valores de condutividade da PANi. A forma sal de esmeraldina também pode ser atingida através da protonação seguida de redução da pernigranilina (Figura 11, (I)) ou da oxidação controlada da leucoesmeraldina (Figura 11, (II)).

1.5. Quimiometria⁹¹

De acordo com a Sociedade Internacional de Quimiometria (International Chemometrics Society), a quimiometria pode ser definida como a ciência relacionada a medidas realizadas em um sistema ou processo químico, obtendo informações sobre o estado do sistema através da aplicação de métodos matemáticos ou estatísticos⁹². A

⁹¹ Neto, B. B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E.; *Planejamento e otimização de experimentos*; São Paulo; UNICAMP; 1^a. ed.; (1995).

⁹² Saldanha, T. C. B.; de Araújo, M. C. U.; Neto, B. B.; *Quím. Nova*; 22 (1999) 847.

quimiometria é bastante utilizada em diferentes sistemas, como no estudo das propriedades de produtos cerâmicos, desempenho de produtos de concreto, determinação de molibdênio em aço, otimização das propriedades nutricionais de misturas de proteínas e atividades de catalisadores à base de Cu-ZnO-Al₂O₃⁹³.

Em um experimento, um dos problemas mais comuns é encontrar a melhor combinação de parâmetros para obter a melhor resposta de uma ou mais variáveis. Em quimiometria, o procedimento utilizado para alcançar as combinações mais favoráveis destas variáveis (como por exemplo: temperatura, concentração, tempo, etc), consiste em fazer variar todas ao mesmo tempo. Estas variáveis podem influenciar-se mutuamente e o valor ideal para uma delas pode depender do valor da outra, ou seja, podem interagir entre si.

Os sistemas químicos estudados pela quimiometria abrangem o tratamento de dados e principalmente o planejamento de experimentos, visando a economia de tempo e material e a conseqüente diminuição do custo. Quando um experimento não é planejado e executado de forma adequada, o resultado muitas vezes corresponde a um grande conjunto de números, do qual é muito difícil extrair quaisquer conclusões.

Um bom planejamento consiste na concepção de experimentos de forma que estes sejam capazes de fornecer exatamente o tipo de informação que se procura. Para planejar um experimento, o primeiro passo é determinar quais fatores e respostas são interessantes para o sistema a ser estudado. O passo seguinte é avaliar quantitativamente sua influência sobre a resposta de interesse, bem como suas possíveis interações. Para fazer isso é empregado o planejamento fatorial.

Neste momento se faz necessária a introdução de alguns conceitos e alguns modelos estatísticos básicos para um melhor entendimento da terminologia utilizada no planejamento e em seu respectivo tratamento de dados:

1. Fatores de controle: correspondem às variáveis de fácil controle experimental, tais como: temperatura, tempo, etc. Estes foram, neste trabalho, representados por números (1, 2 e 3).
2. Níveis dos fatores: são as condições de operação de cada fator de controle

⁹³ Neto, B. B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E.; *Quim. Nova*; 29 (2006) 1401.

estudado nos processos experimentais; são representados por (-) para o nível mínimo e (+) para o nível máximo.

3. Variável resposta: é a variável dependente que sofre alteração quando em decorrência da variação dos fatores de controle.
4. Efeito principal: é a diferença entre a resposta média no nível superior e a resposta média no nível inferior do fator em estudo.
5. Efeito de interação: ocorre quando o efeito de uma variável depende do nível de outra.
6. Matriz de planejamento para três fatores: matriz que contém os fatores de controle, os níveis a serem estudados, em todas as possíveis combinações, e as respectivas respostas observadas dos experimentos.
7. Tabela de coeficientes de contraste: tabela onde são exibidos, além das combinações de níveis dos efeitos principais (1, 2 e 3), os níveis correspondentes às interações entre dois fatores (12, 13 e 23), e entre os três fatores (123).

Para estimar os erros envolvidos no processo, os experimentos devem ser feitos com repetições e de forma aleatória, para evitar a ocorrência de distorção estatística nos resultados.

Para um efeito calculado a partir de N combinações de níveis, com ensaios feitos em duplicata pode-se demonstrar que a estimativa combinada da variância de uma observação é dada por:

$$\hat{V}(\text{efeito}) = s^2 = \frac{\sum d_i^2}{2N} \quad \text{Equação 9}$$

em que d_i é a diferença entre as duas observações correspondentes ao i -ésimo ensaio, e a raiz quadrada de s^2 é chamada de erro padrão do efeito.

Assumindo que \bar{x} e \bar{y} são médias amostrais de variáveis aleatórias, a Equação 10 define uma nova variável aleatória, y , como sendo a combinação linear de x_1 e x_2 , cuja distribuição dependerá das distribuições individuais de x_1 e x_2 .

$$y = a_1x_1 + a_2x_2 \quad \text{Equação 10}$$

em que, a_1 e a_2 são constantes.

A partir de N pares de valores (x_1, x_2) , pode-se calcular um conjunto de N valores de y . O valor médio de y nesse conjunto será:

$$\bar{y} = \left(\frac{1}{N}\right) \sum_{i=1}^N y_i \quad \text{Equação 11}$$

Substituindo o valor de y da Equação 10 na Equação 11, obtém-se que a média da combinação linear é a combinação linear das médias de cada variável:

$$\bar{y} = a_1 \bar{x}_1 + a_2 \bar{x}_2 \quad \text{Equação 12}$$

Se as respostas forem independentemente distribuídas, então as correlações entre os fatores serão todas nulas. A variância da combinação linear y será então dada por:

$$s_y^2 = \sum_i a_i^2 s_i^2 \quad \text{Equação 13}$$

Em um planejamento fatorial 2^3 cada efeito é uma combinação linear de oito valores, com coeficientes $\pm 1/4$. A Equação 13 pode ser aplicada para obter uma estimativa da variância de um efeito, fazendo-se $a_i^2 = 1/16$ para $i = 1, 2, \dots, 8$. Cada um dos oito valores corresponde à média de dois outros, para ensaios feitos em duplicata. Se a variância de uma observação individual estimada corresponder a um valor s^2 , a variância da média de duas observações será $s^2/2$. A estimativa da variância para um planejamento 2^3 em duplicata será dada pela Equação 14.

$$\hat{V}(\text{efeito}) = \left(\frac{8}{16}\right) \left(\frac{s^2}{2}\right) \quad \text{Equação 14}$$

O erro padrão do efeito é a raiz quadrada do valor obtido pela Equação 14. O erro padrão do rendimento médio global será metade do valor obtido pela Equação 14, pois os coeficientes da combinação linear nesse caso são todos iguais a $1/8$, ao invés de $\pm 1/4$.

1.6. Nanocompósitos de Polianilina-Fe₃O₄

Um compósito é um material multifásico que exibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem. Em geral, materiais compósitos são obtidos pela combinação entre uma fase dispersa (que pode estar na forma de partículas ou fibras) e uma fase contínua, ou matriz. Como exemplo, a combinação entre cerâmicas e polímeros é usada para produzir compósitos de alto desempenho, fazendo uso de propriedades inerentes das entidades envolvidas, propriedades estas que estão associadas à estrutura básica destes materiais (como ligações químicas primárias e arranjo atômico). Quando a fase dispersa está em escala nanométrica (pelo menos uma das dimensões da ordem de poucas centenas de nanômetros ou menos), tem-se um nanocompósito.

Um dos interesses em estudar o comportamento e formação de nanocompósitos surgiu com a idéia de melhorar as propriedades mecânicas dos polímeros. Em seguida, surgiu o interesse no estudo de outros aspectos destes nanocompósitos como as propriedades térmicas, elétricas e as versáteis aplicações dos mesmos^{30,94,95}. A combinação das diferentes propriedades dos materiais (magnéticas, catalíticas, eletrônicas, ópticas) com as propriedades dos polímeros condutores, assim como o aperfeiçoamento das propriedades físicas dos polímeros, transformou-se na nova meta desta área. Como conseqüência da otimização destas propriedades verificou-se que estes materiais apresentam um alto potencial para serem aplicados nas áreas de eletrônica molecular, óptica não-linear, carreadores de drogas, dispositivos eletromagnéticos^{30,94} absorvedores de microondas⁹⁵, catálise⁹⁶ e sensores⁹⁷.

Outra área de grande interesse da comunidade científica é o estudo do comportamento magnético dos compósitos a base de polipirrol e de polianilina. Wan *et al.*⁹⁸ sintetizaram pela primeira vez um compósito de PANi contendo nanopartículas de Fe₃O₄ (14 nm) pela mistura de uma solução aquosa de FeSO₄ com base esmeraldina em n-metil-2-pirrolidona. Neste trabalho, foi demonstrado que as propriedades

⁹⁴ Zhao, D-L.; Zhang, H-L.; Zeng, X-W.; Xia, Q-S.; Tang, J-T.; *Biomed. Mater.*; 1 (2006) 198.

⁹⁵ Apesteguy, J. C.; Jacobo, S. E.; *J. Mater. Sci.*; 42 (2007) 7062.

⁹⁶ Kong, L.; Lu, X.; Jin, E.; Jiang, S.; Bian, X.; Zhang, W.; Wang, C.; *J. Solid State Chem.*; 182 (2009) 2081.

⁹⁷ Wang, X.; Shao, M.; Shao, G.; Fu, Y.; Wang, S.; *Synth. Met.*; 159 (2009) 273.

⁹⁸ Wan, M.; Zhou, W.; Li, J.; *Synth. Met.*; 78 (1996) 27.

superparamagnéticas observadas no compósito são devidas às nanopartículas de Fe_3O_4 incorporadas na PANi. O mesmo efeito também foi observado por Apesteguy *et al.*⁹⁹.

Os compósitos de polianilina com óxidos de ferro têm sido amplamente estudados em virtude de suas propriedades magnéticas e da perspectiva de aplicação na área tecnológica¹⁰⁰. Foi verificado que as propriedades destes sistemas dependem diretamente do tamanho das partículas, da interação destas partículas entre si e com a matriz polimérica, e da temperatura. Como consequência vários grupos de pesquisa passaram a sintetizar estes compósitos, modificar as rotas de síntese e estudar suas características magnéticas e condutoras^{101,102,103,104,105,106,107,108,109}.

Outros grupos de pesquisa passaram a estudar os mecanismos de formação destes nanocompósitos. Alam *et al.*³⁰ propuseram um mecanismo para a formação do nanocompósito de PANi- Fe_3O_4 , onde as nanopartículas de ferrita interagem com o polímero condutor via ligação de hidrogênio, resultando na encapsulação das nanopartículas pela polianilina, Figura 12.

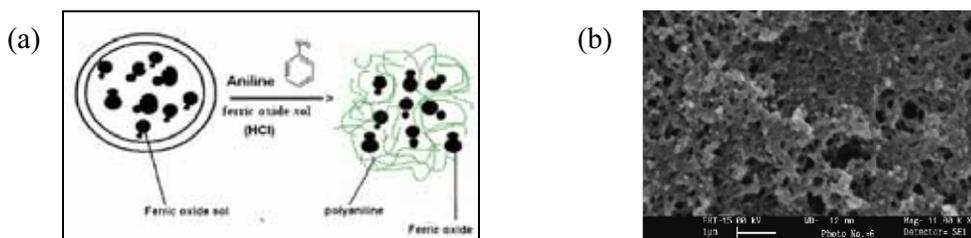


Figura 12: (a) Proposta do mecanismo de formação do nanocompósito de PANi- Fe_3O_4 e (b) imagem de MEV do mesmo³⁰.

⁹⁹ Apesteguy, J. C.; Jacobo, S. E.; *Physica B*; 354 (2004) 224.

¹⁰⁰ Wu, Y.; Xing, S.; Jing, S.; Zhou, T.; Zhao, C.; *e-Polymers*; 103 (2007) 1.

¹⁰¹ Wan, M.; Li, J.; *J. Polym. Sci.: Part A; Polym. Chem.*; 36 (1998) 2799.

¹⁰² Wan, M.; Fan, J.; *J. Polym. Sci.: Part A; Polym. Chem.*; 36 (1998) 2749.

¹⁰³ Tang, B. Z.; Geng, Y.; Lam, J. W. Y.; Li, B.; Jing, X.; Wang, X.; Wang, F.; Pakhomov, A. B.; Zhang, X. X.; *Chem. Mater.*; 11 (1999) 1581.

¹⁰⁴ Pokhodenko, V. D.; Krylov, V. A.; Kurys, Y. I.; Posudievsky, O. Y.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; 1 (1999) 905.

¹⁰⁵ Deng, J.; Ding, X.; Zhang, W.; Peng, Y.; Wang, J.; Long, X.; Li, P.; Chan, A. S. C.; *Polymer*; 43 (2002) 2179.

¹⁰⁶ Yang, Q-L.; Zhai, J.; Feng, L.; Song, Y-L.; Wan, M-X.; Jiang, L.; Xu, W. G.; Li, Q-S.; *Synth. Met.*; 135 (2003) 819.

¹⁰⁷ Xue, W.; Fang, K.; Qiu, H.; Li, J.; Mao, W.; *Synth. Met.*; 156 (2006) 506.

¹⁰⁸ Ai, L-H.; Jiang, J.; *J. Alloys Compd.*; 487 (2009) 735.

¹⁰⁹ Guo, Z.; Shin, K.; Karki, A. B.; Young, D. P.; Kaner, R. B.; Hahn, H. T.; *J. Nanopart. Res.*; 11 (2009) 1441.

Em 2006, Zhao *et al.*⁹⁴ analisaram compósitos de PAni-Fe₃O₄ para uso em hipertermia. Nesta técnica, as nanopartículas são injetadas nas células cancerosas de um paciente e submetidas a um campo magnético oscilante, o que causa o aquecimento local e subsequente destruição das células doentes. Neste trabalho, suspensões salinas (10 mg mL⁻¹) contendo Fe₃O₄ e PAni-Fe₃O₄ foram expostas a um campo magnético externo. Após a aplicação do campo magnético, temperaturas mais altas, foram registradas, demonstrando a aplicabilidade destes materiais em hipertermia¹¹⁰.

Em 2007 Reddy *et al.*¹¹¹ também propuseram um mecanismo para a formação de nanocompósito de polímero condutor conectados a nanopartículas inorgânicas através de silanos. Em 2008¹¹² o mesmo grupo sintetizou nanocompósitos de PAni-Fe₃O₄ via oxidação da anilina com persulfato de amônio na presença de ácidos orgânicos ou inorgânicos. Foi observado que os compósitos apresentam diferentes cristalinidades e valores de condutividades e magnetização de saturação, dependendo dos ácidos dopantes (ácidos canforsulfônico, *p*-toluenosulfônico ou clorídrico).

Outra aplicação utilizando nanocompósitos de polímero condutor e magnetita consiste na preparação de cápsulas ocas destes compósitos sobre microesferas de poliestireno ou sílica, as quais podem ser subsequentemente removidas. Estes materiais podem ser utilizados como suporte para nanopartículas metálicas para aplicações em catálise, onde a magnetita permite a fácil separação através da ação de um campo magnético externo e o polímero condutor age no sentido de estabilizar o catalisador. Com nanopartículas de ouro ou paládio incorporadas ao compósito, observa-se o aumento da atividade catalítica e/ou estabilidade^{96,113,114}.

1.7. Nanocompósitos de Quitosana-Polianilina-Fe₃O₄

A produção de biomateriais à base de quitosana tem recebido interesse crescente em anos recentes. Estratégias para modificações químicas e físicas deste biopolímero têm sido investigadas com o objetivo de obter novas atividades biológicas para fins específicos. Estas estratégias também têm envolvido a combinação da quitosana com

¹¹⁰ Pankhurst, Q. A.; Connolly, J.; Jones, S. K.; Dobson, J.; *J. Phys. D: Appl. Phys.*; 36 (2003) 167.

¹¹¹ Reddy, K. R.; Lee, K. P.; Gopalan, A. I.; Kang, H-D.; *React. Funct. Polym.*; 67 (2007) 943.

¹¹² Reddy, K. R.; Lee, K. P.; Gopalan, A. I.; *Colloids Surf. A*; 320 (2008) 49.

¹¹³ Wang, X.; Tang, S.; Liu, J.; He, Z.; An, L.; Zhang, C.; Hao, J.; Feng, W.; *J. Nanopart Res.*; 11 (2009) 923.

¹¹⁴ Yang, C.; Li, H.; Xiong, D.; Cao, Z.; *React. Funct. Polym.*; 69 (2009) 137.

outros polímeros e materiais inorgânicos na produção de materiais compósitos^{31,32,33,115,116,117}.

A quitosana é obtida pela desacetilação da quitina em meio alcalino. A quitina é um polímero natural constituído de β -(1-4)-2-amino-2-deoxi-D-glicopirranose e β -(1-4)-2-acetamida-2-deoxi-D-glicopirranose, extraído do exoesqueleto e das carapaças de crustáceos e insetos. A Figura 13 mostra as estruturas das unidades monoméricas da quitina e da quitosana¹¹⁸.

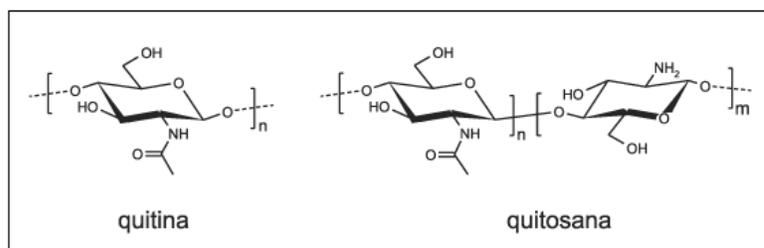


Figura 13: Representação da estrutura manomérica da quitina ou quitosana, dependendo do grau de desacetilação.

Diferente da quitina a quitosana é solúvel em água e em alguns solventes orgânicos. O caráter básico da quitosana é atribuído à presença dos grupos amina. Além deste caráter básico, a quitosana apresenta propriedades de biocompatibilidade, biodegradabilidade, atividade antimicrobiana e grande versatilidade em termos de modificação estrutural. Diversas aplicações têm sido desenvolvidas com materiais contendo quitosana, especialmente nas áreas biomédica e de alimentos^{119,120,121}.

Dentre as várias aplicações da quitosana, pode-se citar a sua utilização como adsorvente para remoção de íons metálicos¹²² e corantes¹²³, membranas de separação¹²⁴,

¹¹⁵ Hein, S.; Wang, K.; Stevens, W. F.; Kjemis J.; *Mater. Sci. Technol.*; 24 (2008) 1053.

¹¹⁶ Pereira Jr., J. B.; de Araújo, A. C. V.; de Azevedo, W. M.; *Preparação e Caracterização de Filmes de Quitosana-Polianilina contendo Nanopartículas Magnéticas*; 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Fortaleza-Ceará; (2009).

¹¹⁷ Honda, H.; Kawabe, A.; Shinkai, M.; Kobayashi, T.; *J. Ferment. Bioeng.*; 86 (1998) 191.

¹¹⁸ Laranjeiras, M. C. M.; Fávere, V. T.; *Quím. Nova*; 32 (2009) 672.

¹¹⁹ Hirano, S.; Seino, H.; Akiyama, Y. Nonaka, I.; *Prog. Biomed. Polym.*; (1990) 283.

¹²⁰ Chandy, T.; Sharma, C. P.; *Biomater.; Artif. Cells, Artif. Organs*; 18 (1990) 1.

¹²¹ Singh, D. K.; Ray, A. R.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 53 (1994) 1115.

¹²² Muzzarelli, R. A. A.; Rocchett, R.; *J. Chromatogr.*; 96 (1974) 115.

¹²³ Chiou, M. S.; Li, H. Y.; *Chemosphere*; 50 (2003) 1095.

¹²⁴ Uragami, T.; Matsuda, T.; Okuno, H.; Miyata, T.; *J. Membr. Sci.*; 88 (1994) 243.

invólucros para frutas e legumes¹²⁵ além de sistemas de liberação controlada de medicamentos¹²⁶. Devido à sua biocompatibilidade, diversos trabalhos têm utilizado a quitosana no recobrimento de nanopartículas superparamagnéticas de Fe₃O₄ para a produção de agentes de contraste para ressonância magnética^{127,128,129}. A preparação destes nanocompósitos geralmente é feita por meio da dispersão das nanopartículas de Fe₃O₄ numa solução de quitosana sob ultrassom ou sob agitação mecânica, ou ainda através da coprecipitação de FeCl₂ e FeCl₃ com NaOH na presença de quitosana sob condições hidrotermais^{130,131,132}.

1.8. Carbonos formados a partir de PANi e nanopartículas de Fe₃O₄

A classe dos materiais à base de carbono inclui o grafite, diamante, carbino, nanotubos de carbono (NTC), fulerenos, e os carbonos amorfos. Tais materiais apresentam propriedades muito diferentes entre si, e podem ser aplicados nas mais diversas áreas da pesquisa. Dentre estes materiais, o grafite e diamante podem ser encontrados na natureza ou sintetizados artificialmente. De forma geral, os demais materiais precisam ser sintetizados, e várias estratégias têm sido desenvolvidas para sua obtenção ou para a otimização de propriedades específicas.

Carvões ativados, também chamados carbonos ativados, são materiais carbonáceos amorfos, que possuem alta porosidade, e são geralmente obtidos a partir da queima controlada (entre 600 e 1000°C) de certos tipos de materiais, tais como madeiras e casca de coco. Devido à sua alta área superficial e estrutura de poros, carvões ativados apresentam diversas aplicações nas indústrias química, alimentícia e farmacêutica, em algumas áreas da medicina, em sistemas de filtração, no tratamento

¹²⁵ Srinivasa, P. C.; Baskaran, R.; Ramesh, M. N.; Prashanth, K. V. H.; Tharanathan, R. N.; *Eur. Food Res. Technol.*; 215 (2002) 504.

¹²⁶ Sashiwa, H.; Aiba, S. I.; *Prog. Polym. Sci.*; 29 (2004) 887.

¹²⁷ Zhu, A.; Yuan, L. H.; Liao, T. Q.; *Int. J. Pharm.*; 350 (2008) 361.

¹²⁸ Tsai, Z. T.; Wang, J. F.; Kuo, H. Y.; Shen, C. R.; Wang, J. J.; Yen, T. C.; *J. Magn. Magn. Mater.*; 322 (2010) 208.

¹²⁹ Lee, H.; Shao, H. P.; Huang, Y. Q.; Kwak, B.; *IEEE Trans. Magn.*; 41 (2005) 4102.

¹³⁰ Liu, X.; Hu, Q.; Fang, Z.; Zhang, X.; Zhang, B.; *Langmuir*; 25 (2009) 3.

¹³¹ Hu, Q.; Chen, F.; Li, B.; Shen, J.; *Mater. Lett.*; 60 (2006) 368.

¹³² Belessi, V.; Zboril, R.; Tucek, J.; Mashlan, M.; Tzitzios, V.; Petridis, D.; *Chem. Mater.*; 20 (2008) 3298.

de efluentes, armazenamento ou separação de gases, e em catálise^{133,134,135,136}.

Dentre os materiais carbonáceos os nanotubos de carbono são bastante promissores para o uso nas imobilizações de substâncias, devido à sua alta resistência mecânica, alta área superficial, excelente condutividade elétrica e boa estabilidade^{137,138,139}. Os NTC's também se destacam nas aplicações como dispositivos nanoeletrônicos, compósitos, sensores químicos, biossensores, dentre outras^{137,140,141}. As propriedades dos nanotubos de carbono dependem diretamente do processo e das condições de síntese.

Para a preparação de NTC's a metodologia adotada geralmente usa a pirólise de precursores orgânicos contendo grupos funcionais com heteroátomos (tais como nitrogênio, oxigênio e enxofre e halogênios). Materiais com novas estruturas e propriedades podem ser formados, como a pirólise de hexabromociclopentadieno ou do ferroceno^{142,143}. O caráter ácido ou básico do carvão ativado depende da presença de grupos funcionais na superfície porosa do material, consequência do processo de síntese ou ativação. Esse caráter por sua vez define propriedades tais como adsorção de gases^{144,145,146,147} ou o aumento da constante dielétrica¹⁴⁸. Neste último caso, Li *et al.* sintetizaram um carvão ativado a partir da pirólise da polianilina dopada com H₂SO₄ a 700, 800 e 900°C e observaram altos valores de constante dielétrica mesmo após 10000 ciclos eletroquímicos, sugerindo que tal material poderia ter aplicações em

¹³³ Chung D. D. L.; *J. Mater. Sci.*; 37 (2002) 1.

¹³⁴ Byrne, J. F.; Marsh, H.; *in Porosity in Carbons*; ed. by Patrick J. W.; Halsted Press; New York; 1 (1995).

¹³⁵ Mantell, C. L.; *Carbon and Graphite Handbook*; Interscience Publishers; New York; 6 (1968).

¹³⁶ Falcao, E. H. L.; Wuld, F.; *J. Chem. Tech. Biotech.*; 82 (2007) 524

¹³⁷ Rajesh; Ahuja, T.; Kumar, D.; *Sens. Actuators, B*; 136 (2009) 275.

¹³⁸ Gong, K.; Yan, Y.; Zhang, M.; Su, L.; Xiong, S.; Mao, L.; *Anal. Sci.*; 21 (2005) 1383.

¹³⁹ Wang, J.; *Electroanalysis*; 17 (2005) 7.

¹⁴⁰ Bustero, J.; Ainara, G.; Isabel, O.; Roberto, M.; Ines, R.; Amaya, A.; *Microchim. Acta*; 152 (2006) 239.

¹⁴¹ Yun, Y. H.; Dong, Z.; Shanov, D.; Heineman, W. R.; Halsall, H. B.; Bhattacharya, A.; Conforti, L.; Narayan, R. K.; Ball, W. S.; Schulz, M. J.; *Nanotoday*; 2 (2007) 30.

¹⁴² Elings, V.; Wuld, F.; *J. Vac. Sci. Technol, A*; 6 (1988) 412.

¹⁴³ Haoqing, H.; Andreas, K. S.; Frank, W.; Andreas, G.; *Chem. Mater.*; 14 (2002) 3990.

¹⁴⁴ Tamon, H.; Okazaki, M.; *Carbon*; 34 (1996) 741.

¹⁴⁵ Przepiórski, J.; Yoshida, S.; Oya, A.; *Carbon*; 37 (1999) 1881.

¹⁴⁶ Zerda, T. W.; Yuan, X.; Moore, S. M.; Leon y Leon, C. A.; *Carbon*; 37 (1999) 1999.

¹⁴⁷ Lahaye, J.; Nansé, G.; Bagreev, A.; Strelko, V.; *Carbon*; 37 (1999) 585.

¹⁴⁸ Li, L.; Liu, Enhui; Jian, L.; Yang, Y.; Shen, H.; Huang, Z.; Xiang, X.; Li, W.; *J. Power Sources*; 195 (2010) 1516.

supercapacitores^{149,150,151,152,153}.

¹⁴⁹ Li, Q. Y.; Wang, H. Q.; Dai, Q. F.; Yang, J. H.; Zhong, Y. L.; *Solid State Ionics*; 179 (2008) 269.

¹⁵⁰ Chen, Y.; Chen, B. Z.; Shi, X. C.; Xu, H.; Shang, W.; Yuan, Y.; Xiao, L. P.; *Electrochim. Acta*; 53 (2008) 2245.

¹⁵¹ Winter, M; Brodd, R. J; *Chem. Rev.*; 104 (2004) 4245.

¹⁵² Arbizzani, C.; Mastragostino, M.; Soavi, F.; *J. Power Sources*, 100 (2001) 164.

¹⁵³ Kierzek, K.; Frackowiak, E.; Lota, G.; Gryglewicz, G.; Machnikowski, J.; *Electrochim. Acta*; 49 (2004) 515.

Apresentação

Materiais nanoestruturados vêm desempenhando funções cada vez mais importantes na sociedade moderna. O desenvolvimento das áreas da química, física, biologia, informática e engenharias tem aumentado nosso conhecimento sobre a natureza e as propriedades fundamentais destes materiais, bem como o controle sobre composição, tamanho, forma e funcionalidade. Cada vez mais aplicações vêm sendo desenvolvidas ou propostas, e pode-se constatar que as palavras de Feynman, que defendeu a hipótese de que não existem obstáculos teóricos à construção de pequenos dispositivos compostos por elementos muito pequenos, no limite atômico, são hoje ainda tão verdadeiras quanto eram décadas atrás¹⁵⁴.

Com relação a aplicação, as nanopartículas magnéticas estão sendo usadas desde o armazenamento de informação na forma de gravação magnética a aplicações na área biomédica, como no tratamento de tumores por hipertermia^{155,156,157,158,159,160,161}. Muitas destas aplicações dependem da possibilidade de se combinar as nanopartículas magnéticas com outros componentes, o que gera materiais compósitos com novas propriedades. Por exemplo, a combinação de nanopartículas que possuem propriedades superparamagnéticas com certos materiais biocompatíveis pode permitir que estes produtos sejam utilizados como agentes de contrastes na área de imagem por ressonância magnética^{162,163,164}. A combinação de nanopartículas com matrizes de alta porosidade pode levar a aplicações em áreas de catálise ou adsorção de substâncias, em que o material ativo poderia ser facilmente recuperado¹³⁶. Outras aplicações podem ser

¹⁵⁴ Toma, H. E.; *O Mundo Nanométrico: a Dimensão do Novo Século*; São Paulo; Ed. Oficina de Textos; 2ª ed.; (2009) 11.

¹⁵⁵ Enslin, J.; Gütllich, P.; Klinger, R.; Meisel, W.; Jachow, H.; Schwab, E.; *Hyperfine Interact.*; 111 (1998) 143.

¹⁵⁶ Teng, X. W.; Black, D.; Watkins, N. J.; Gao, Y.; Yang, H.; *Nano Lett.*; 3 (2003) 261.

¹⁵⁷ Depeyrot, J.; Sousa, E. C.; Aquino, R.; Tourinho, F. A.; Dubois, E.; Bacri, J.-C.; Perzynski, R.; *J. Magn. Magn. Mater.*; 252 (2002) 375.

¹⁵⁸ Zayat, M. Z.; del Monte, F.; Morales, M. D.; Rosa, G.; Guerrero, H.; Serna, C. J.; *Adv. Mater.*; 15 (2003) 1809.

¹⁵⁹ Tanimoto, A.; Wakabayashi, G.; Shinmoto, H.; Nakatsuka, S.; Okuda, S.; Kuribayashi, S.; *J. Gastroenterol.*; 40 (2005) 371.

¹⁶⁰ Xu, Z.-P.; Zeng, Q.-H.; Lu, G.-Q.; Yu, A.-B.; *Chem. Eng. Sci.*; 61 (2006) 1027.

¹⁶¹ Jordan, A.; Scholz, R.; Wust, P.; Fähling, H.; Felix, R.; *J. Magn. Magn. Mater.*; 201 (1999) 413.

¹⁶² Teja, A. S.; Koh, P.-Y.; *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*; 55 (2009) 22.

¹⁶³ Himes, N.; Min, J.-Y.; Lee, R.; Brown, C.; Shea, J.; Huang, X.; Xiao, Y.-F.; Morgan, J. P.; Burstein, D.; Oettgen, P.; *Mag. Reson. Med.*; 52 (2004) 1214.

¹⁶⁴ Huber, D. L.; *Small*; 1 (2005) 482.

propostas à medida que se desenvolve o conhecimento das interações e propriedades resultantes da combinação destes materiais, bem como o controle sobre os parâmetros e procedimentos experimentais que produzirão o material final.

Neste trabalho foi desenvolvida uma nova rota de síntese para a obtenção de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (Fe_3O_4) sob ultrassom. Estas nanopartículas foram empregadas no desenvolvimento de uma nova rota sintética para a preparação de nanocompósitos de polianilina-magnetita ($\text{PAni-Fe}_3\text{O}_4$), bem como na obtenção de nanocompósitos de quitosana-polianilina-magnetita ($\text{PAni-Fe}_3\text{O}_4\text{-QT}$). Estes nanocompósitos foram caracterizados através de difratometria de raios-X, análises Termogravimétricas (TGA), microscopias eletrônicas de varredura e transmissão (MEV e MET), espectroscopia de absorção no infravermelho (IV), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), além de medidas de propriedades elétricas e magnéticas¹⁶⁵. A pirólise destes compósitos gerou materiais carbonáceos, os quais foram caracterizados por MEV, MET e porosimetria. A influência da temperatura de pirólise na morfologia e porosidade do material foi investigada.

¹⁶⁵ de Araújo, A. C. V.; de Oliveira, R. J.; Alves Júnior, S.; Rodrigues, A. R.; Machado, F. L. A.; Cabral, F. A. O.; de Azevedo, W. M.; *Synth. Met.*; 160 (2010) 685.

Objetivos

Gerais:

- Sintetizar nanopartículas de óxido de ferro;
- Sintetizar nanocompósitos contendo Fe_3O_4 e polímeros;
- Obter materiais carbonáceos a partir dos nanocompósitos;

Específicos:

- Desenvolver e aperfeiçoar uma nova rota de síntese de nanopartículas de óxido de ferro utilizando ultrassom;
- Realizar caracterização estrutural e morfológica das nanopartículas obtidas;
- Utilizar nanopartículas de óxido de ferro na obtenção de nanocompósitos com polímeros;
- Realizar a caracterização estrutural e morfológica dos nanocompósitos obtidos;
- Determinar as propriedades elétricas e magnéticas dos nanocompósitos utilizando as técnicas de espectroscopia de relaxação dielétrica e magnetometria;
- Desenvolver um procedimento para a obtenção de materiais carbonáceos obtidos a partir dos nanocompósitos com Fe_3O_4 ;
- Determinar as propriedades morfológicas e estruturais dos materiais carbonáceos;
- Avaliar a influência da temperatura de pirólise na morfologia e porosidade dos materiais carbonáceos.
- Efetuar análise do comportamento magnético dos materiais carbonáceos.

2. PARTE

EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes

Na Tabela 4 estão relacionados todos os reagentes utilizados, seus respectivos fabricantes e purezas.

Tabela 4: Reagentes utilizados.

Nome do Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Sulfato ferroso heptahidratado	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Vetec	99
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Quimex	n.i.*
Hidróxido de sódio	NaOH	Riedel-de Haën	99
Persulfato de amônio	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	CPQ	99,0
Ácido clorídrico	HCl	Cinética	n.i.*
Brometo de cetil trimetil amônio	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	Vetec	99
Ácido nítrico	HNO_3	Dinâmica	n.i.*
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Vetec	n.i.*
Anilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Vetec	99
Ácido acético	CH_3COOH	Vetec	99
Ácido fórmico	HCOOH	Vetec	98 a 100
Quitosana 85% desacetilada	$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N})_n$	Sigma-Aldrich	n.i.*

* n.i.: não informado

2.2. Sínteses

2.2.1. Preparo das soluções

As soluções de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), NaOH ($0,1$; $0,3$; $0,5$; $1,0$ e $5,0 \text{ mol L}^{-1}$), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, HCl ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), HNO_3 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), H_2SO_4 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), CH_3COOH (2%) e HCOOH (2%) foram preparadas em água destilada. A solução de quitosana (2% m/v) foi preparada (imediatamente antes de sua utilização) em ácido acético ou fórmico.

A anilina utilizada foi purificada através de duas destilações, e conservada em geladeira até o momento do uso. As soluções de cloreto, nitrato e sulfato de anilínio foram preparadas em água destilada para obter-se uma concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em anilina e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em ácido (HCl, HNO₃, H₂SO₄, respectivamente).

2.2.2. Síntese das nanopartículas de óxido de ferro

O estudo das melhores condições de síntese das nanopartículas de óxido de ferro foi feito partindo-se de 50 mL da solução de FeSO₄·7H₂O ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) contendo 5 gotas de uma solução de H₂SO₄ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1-2), utilizada para prevenir a oxidação característica do Fe(II) a Fe(III). Sob ultrassom, adicionou-se lentamente um volume predeterminado de uma solução de NaOH de acordo com o estabelecido na Tabela 5. A frequência dos aparelhos de ultrassom, o tempo de reação e as condições de lavagem e secagem das partículas também foram variados, Tabela 5.

Utilizou-se três equipamentos de ultrassom: o GS-30W, (593 kHz, ULTRA 1), desenvolvido pelo laboratório de eletrônica do Departamento de Física da UFPE, o ultrassom de limpeza da Unique Maxiclean-1400 (40 kHz, ULTRA 2) e o ultrassom GEX500 de 500 W (20 kHz, ULTRA 3). Estes aparelhos são mostrados na Figura 14. ULTRA 1 e 2 foram utilizados durante o processo de seleção das condições de síntese. As seguintes condições foram então selecionadas para a síntese com o ULTRA 3: 80 mL de NaOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), 120 mL de FeSO₄·7H₂O ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), pulsos de ultrassom em intervalos de 1 s, por 40 min. As nanopartículas obtidas foram então lavadas com HCl ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), centrifugadas e rotoevaporadas.

Tabela 5: Sínteses realizadas utilizando NaOH.

AMOSTRA	NaOH (mol L ⁻¹)	Volume (mL)	CONDIÇÕES		
			Frequência	Lavagem	Secagem
AC05	1,0	10	40 kHz, 60 min	Etanol	Em estufa
AC10	0,3	20	593 kHz, 60 min	Etanol	Em estufa
AC13	1,0	30	593 kHz, 60 min	Etanol	Em estufa
AC17	5,0	20	40 kHz, 60 min	Etanol	Dessec./vác.
AC18	5,0	20	593 kHz, 60 min	Etanol	Dessec./vác.
AC19	2,0	20	40 kHz, 60 min	Etanol	Dessec./vác.
AC20	2,0	20	593 kHz, 60 min	Etanol	Dessec./vác.
AC21	0,5	20	40 kHz, 60 min	Etanol	Dessec./vác.
AC22	0,5	20	593 kHz, 60 min	Etanol	Dessec./vác.
AC23	0,1	20	40 kHz, 60 min	Etanol	Dessec./vác.
AC24	0,1	20	593 kHz, 60 min	Etanol	Dessec./vác.
AC25	0,1	20	40 kHz, 60 min	HCl (0,01 mol L ⁻¹) e H ₂ O/N ₂	Dessec./vác.
AC26	0,1	20	593 kHz, 60min	HCl (0,01 mol L ⁻¹) e H ₂ O/N ₂	Dessec./vác.
AC28	0,1	20	40 kHz, 60 min	HCl (0,01 mol L ⁻¹) e H ₂ O/N ₂	Dessec./vác.
AC35, 71	1,0	20	40 kHz, 40 min	HCl (0,01 mol L ⁻¹)	Rotoevap.
AC36, 40, 65, 69, 76, 90, 101, 102, 103, 139	1,0	20	593 kHz, 40min	HCl (0,01 mol L ⁻¹)	Rotoevap.
AC37, 74	1,0	20	40 kHz, 80 min	HCl (0,01 mol L ⁻¹)	Rotoevap.
AC43, 75, 77	1,0	20	593 kHz, 80 min	HCl (0,01 mol L ⁻¹)	Rotoevap.
AC47	1,0	20	40 kHz, 40 min	HCl (0,01 mol L ⁻¹)	Rotoevap.
AC72	0,5	20	40 kHz, 40 min	HCl (0,01 mol L ⁻¹)	Rotoevap.
AC73	0,5	20	593 kHz, 40 min	HCl (0,01 mol L ⁻¹)	Rotoevap.
AC78	0,5	20	593 kHz, 80 min	HCl (0,01 mol L ⁻¹)	Rotoevap.
AC80	1,0	30	593KHz, 80min, c/ C ₁₉ H ₄₂ BrN (0,1mol L ⁻¹)	HCl (0,01 mol L ⁻¹)	Rotoevap.
AC91, 92, 93, 94, 95, 98, 99	1,0	20	593 kHz, 80 min	HCl (0,01 mol L ⁻¹)	Rotoevap.
AC96	1,0	20	Sem, 80 min	HCl (0,01 mol L ⁻¹)	Rotoevap.

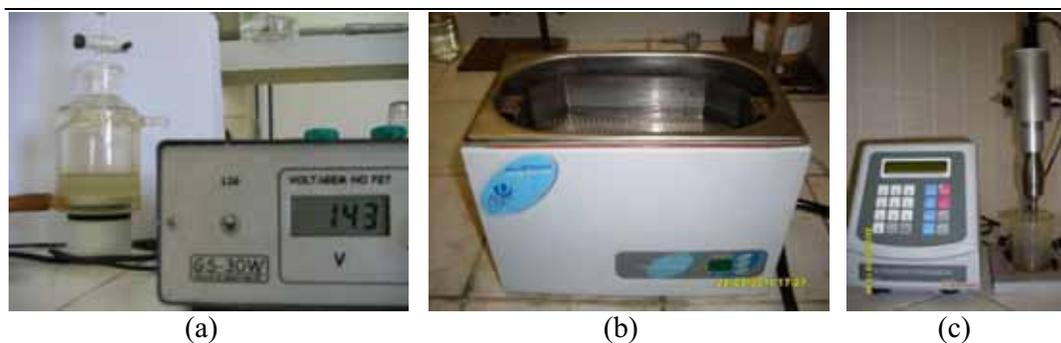


Figura 14: Fotos dos equipamentos de ultrassom (a) ULTRA 1, (b) ULTRA 2 e (c) ULTRA 3.

2.2.3. Síntese dos nanocompósitos PANi-Fe₃O₄

Para a síntese dos nanocompósitos de PANi-Fe₃O₄ adicionou-se cerca de 0,10 g das nanopartículas de óxido de ferro previamente sintetizadas em um tubo de ensaio e 6,0 mL das soluções de nitrato, cloreto ou sulfato de anilínio (0,5 mol L⁻¹ de anilina e 1,0 mol L⁻¹ de HNO₃, HCl ou H₂SO₄, respectivamente), esta mistura foi excitada com uma lâmpada OSRAM-HQL (400 W), ou aquecida em banho-maria ou ainda protegida da luz (envoltos em papel alumínio) na temperatura ambiente, sempre com agitação mecânica. Na Tabela 6 encontram-se as condições das sínteses realizadas para obtenção dos nanocompósitos de PANi-Fe₃O₄. O produto formado foi lavado três vezes com água destilada, em seguida lavado com acetonitrila até total transparência da solução sobrenadante, depois foi seco em estufa (~80°C).

Tabela 6: Condições de síntese dos nanocompósitos PANi-Fe₃O₄.

AMOSTRA	Fe ₃ O ₄ (g)	Anilina / H ₂ SO ₄ (mL)	Anilina / HCl (mL)	Anilina / HNO ₃ (mL)	Tempo (h)	Sob UV	Sob aquec.
AC46	0,1	-	-	5,0	2	X	-
AC47	0,1	-	-	8,0	3	X	-
AC48	0,1	-	-	5,0	4	X	-
AC53	0,05	8,0	8,0	8,0	4	X	-
AC65	0,006	-	-	2,0	1 a 4	X	-
AC66	0,04	-	-	5,0	1 a 4	X	-
AC66P	0,1	-	-	6,0	2	X	-
AC69	0,1	5,0	5,0	5,0	1 a 4	X	X
AC98, 130, 133	0,1	6,0			1 a 4	X	
AC126, 131, 143	0,1			6,0	1 a 4	X	
AC128, 132, 142	0,1		6,0		1 a 4	X	
AC140	0,1		6,0		1 a 4		X
AC143	0,1			6,0	1 a 4		X

2.2.4. Síntese dos nanocompósitos PAni-Fe₃O₄-Quitosana

Os nanocompósitos de polianilina-Fe₃O₄-quitosana (PAni-Fe₃O₄-QT), foram preparados usando-se a metodologia desenvolvida por J. B. Pereira Jr.¹¹⁶, onde 0,48 g de quitosana foi pesada num béquer e dissolvido em 24,0 mL de ácido acético a 2%. Em seguida adicionou-se cerca de 0,04 g de nanopartículas de Fe₃O₄, agitou-se com um bastão de vidro e colocou-se o sistema num banho de ultrassom por 30 min. Após esse tempo adicionou-se 2,8 mL da solução 0,5 mol L⁻¹ de anilina e 1,5 mol L⁻¹ de HCl. Essa nova mistura foi exposta à UV, por vinte horas sob agitação magnética¹¹⁶. Para a obtenção dos filmes de PAni-Fe₃O₄-QT, adicionou-se 50 mL solução de hidróxido de amônio 1,0 mol L⁻¹ ao produto obtido após a irradiação com UV e deixou-o sob agitação durante 18 horas. Em seguida o material foi filtrado, lavado e seco em dessecador. O material seco (~1 g) foi dissolvido em 50 mL de ácido acético (2%) e uma alíquota foi colocada numa placa de Petri para se obter o filme, após a evaporação do solvente, sob vácuo em dessecador.

2.2.5. Pirólise da PAni com Fe₃O₄

Para a obtenção dos materiais carbonáceos inicialmente foi feita a síntese da polianilina segundo o processo estabelecido na literatura^{166,167,168}. Preparou-se 250 mL de uma solução de cloreto de anilínio (0,5 mol L⁻¹ de anilina em 1,0 mol L⁻¹ de ácido clorídrico), colocou-se em um erlenmeyer e a este adicionou-se 100 mL de uma solução de persulfato de amônio (0,3 mol L⁻¹), com o auxílio de um funil de adição. O sistema foi colocado sob agitação e em banho de gelo por 12 h. Após a obtenção da solução esverdeada filtrou-se a vácuo com funil de Buchner, e em seguida lavou-se com água destilada e com acetonitrila até que o sobrenadante se tornasse uma solução incolor, finalmente a amostra foi seca em estufa.

Desta polianilina pesou-se cerca de 0,150 g e a esta misturou-se cerca de 0,015 g das nanopartículas de Fe₃O₄ macerou-se em almofariz, transferiu-se para um béquer, adicionou-se 5 mL de acetona e colocou-se em banho de ultrassom por 30 min. Secou-se em estufa, transferiu-se para barca de alumina e após pesagem colocou-se em forno

¹⁶⁶ Rodrigues, M. A.; Depaoli, M. A.; *Synth. Met.*; 43 (1991) 2957.

¹⁶⁷ Wei, Y.; Jang, G-W.; Chan, C-C.; Hsueh, K. F.; Hariharan, R.; Patel, S. A.; Whitecar, C. K.; *J. Phys. Chem.*; 94 (1990) 7716.

¹⁶⁸ Tan, K. L.; Tan, B. T. G.; Khor, S. H.; Neoh, K. G.; Kang, E. T.; *J. Phys. Chem. Solids*; 52 (1991) 673.

tubular (EDGCON 5P), dentro de um tubo de quartzo sob atmosfera de Ar a 600, 700, 800 ou 900°C por 2 horas. Após a pirólise, pesou-se, identificou-se e caracterizou-se o material.

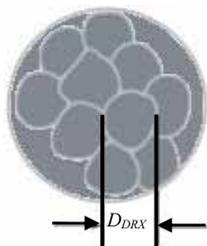
2.3. Caracterização

As amostras foram caracterizadas por meio das seguintes técnicas: difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de dispersão de energia (EDS), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de absorção no infravermelho (IV), espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, análise termogravimétrica (TGA), porosimetria, medidas de condutividade e medidas de magnetização.

2.3.1. Difratometria de raios-X

Análises por difração de raios-X de pó foram utilizadas para a identificação das fases cristalográficas e cálculo do tamanho médio de cristalito (D_{DRX}) presentes nas amostras. Utilizou-se o difratômetro de raios-X da *Siemens* modelo *D5000*, com filtro de níquel e fenda de 1,0 mm, usando a linha $K\alpha$ do Cobre (0,1542 nm) do Departamento de Física (DF) da UFPE. Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2θ de 15 a 80° em passos de 0,02° e tempo de aquisição 1,0 s por passo, e temperatura de 25°C.

Os tamanhos médios dos cristalitos foram obtidos com base nos difratogramas de raios-X utilizando-se a equação de Scherrer, Equação 15, que utiliza a largura à meia altura dos picos de difração experimentais (β).



$$D_{DRX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação 15}$$

em que D_{DRX} corresponde ao tamanho do cristalito, k é uma constante que depende da forma da partícula, sendo igual a 0,9 para partículas esféricas e 1,0 para as demais formas (neste trabalho utilizou-se $k = 1,0$), λ corresponde ao comprimento de onda da

radiação eletromagnética utilizada ($K\alpha$ Cu = 0,1542 nm), θ é o ângulo de difração de Bragg e β a largura à meia altura, que é corrigida pela Equação 16.

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad \text{Equação 16}$$

em que B é a largura à meia altura do pico difratado de maior intensidade para a amostra e b é a largura à meia altura do pico difratado pelo padrão em uma região próxima obtido nas mesmas condições de análise da amostra (ambos em radianos). Para estas análises o padrão utilizado foi o de CeO₂, em que $b = 1,4167 \times 10^{-6}$ rad.

As amostras foram pulverizadas em almofariz de ágata e depositadas sobre o porta amostras. Todas as análises foram efetuadas nas mesmas condições estabelecidas acima.

2.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para elucidar a morfologia das partículas sintetizadas e estimar o tamanho das mesmas, com uso do *Scion Image 1.63*. A espectroscopia de dispersão de energia foi utilizada para a determinação da composição da amostra em regiões com cerca de 1 μ m de diâmetro, através da identificação dos raios-X emitidos pela amostra quando estes interagem com o feixe de elétrons do equipamento.

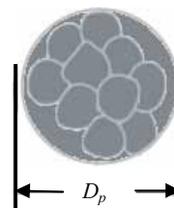
Três microscópios eletrônicos de varredura foram utilizados neste trabalho para a obtenção das imagens por MEV e análises por EDS: um microscópio *Jeol*, modelo *JSM-5900* do Laboratório de Microscopia, do DF-UFPE, um *FEI* modelo *Quanta200F* do CETENE (Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste), e um *Shimadzu* modelo *SS-550* do Departamento de Química Fundamental (DQF) da UFPE.

Para aquisição das imagens da maioria das amostras, os seguintes parâmetros foram utilizados: distância de trabalho de 7-12 mm e tensão de 10-15 kV. As amostras foram preparadas dispersando cerca de 10 mg em acetona sob ultrassom por 15 minutos, e depositando-se uma alíquota desta dispersão com uma pipeta de Pasteur sobre um suporte (*stub*) de cobre ou alumínio. Em seguida a amostra foi seca em

dessecador. Algumas amostras puderam ser pulverizadas diretamente sobre fita dupla-face de carbono. Após deposição nos suportes todas as amostras foram metalizadas.

As metalizações foram executadas utilizando o *Sputter Coater* da *Bal-Tec* modelo *SCD-050*, do Laboratório de Microscopia do DF-UFPE onde estas foram realizadas sob vácuo, em atmosfera inerte de argônio, a 45 mA de corrente, por 70 s. Metalizações utilizando o *Quick Coater* da *Sanyu Electron* modelo *SC-701* do DQF-UFPE, foram realizadas a baixa pressão sob fluxo controlado de ar, a uma corrente de ~5 mA por cerca de 120 s. Em ambas condições, é depositada uma fina camada de ouro (~20 nm) sobre a superfície das amostras.

Para estimar o diâmetro médio das partículas (D_p) foram medidos os diâmetros de cerca de 300 partículas através das imagens obtidas por MEV, utilizando-se o programa *Scion Image 1.63* (disponível gratuitamente na internet¹⁶⁹).



2.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão também foi utilizada para caracterizar a morfologia das partículas sintetizadas assim como estimar o tamanho das mesmas. As imagens foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico *FEI Tecnai20* do CETENE, equipado com câmera *CCD*, operando a uma tensão de 200 kV.

A preparação das amostras foi feita através de uma dispersão diluída das partículas em acetona ou isopropanol sob ultrassom por 5 minutos, uma alíquota foi retirada com uma micropipeta e uma gota foi depositada sobre telas adquiridas da *Electron Microscopy Sciences* de Cu 400 *mesh square* (G400-Cu) coberta com filme de Parlodion ($C_{12}H_{16}N_4O_{18}$, aproximadamente 30 a 75 nm de espessura) ou com filme de carbono (~ 20 a 30 nm de espessura (CF400-Cu)). As telas foram secas em dessecador a temperatura ambiente e analisadas em seguida.

¹⁶⁹ <http://wareseeker.com/free-scion-image-1.63/>, acesso em 29/12/2010.

2.3.4. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

As análises na região do infravermelho (IV) foram realizadas utilizando-se um espectrômetro *Bruker* modelo *IFS-66* com transformada de Fourier da Central Analítica do DQF. Os resultados foram analisados com o programa *Spectroscopic Software OPUS* da *Bruker*. As amostras foram preparadas através da técnica de pastilhas de KBr.

2.3.5. Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e visível

Os espectros na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) foram obtidos em um espectrofotômetro modelo *CHEM2000-UV-Vis* da *Ocean Optics Inc.*, utilizando cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm. O ácido fórmico foi utilizado como referência. As amostras foram dissolvidas em ácido fórmico e analisadas.

2.3.6. Análises Termogravimétricas

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando o equipamento de TGA da *Shimadzu*, modelo *50WS*, do Laboratório de Materiais Vítreos e Nanodispositivos Fotônicos, do DQF.

A maioria das análises foi executada utilizando panelas de platina, sob atmosfera de oxigênio ou nitrogênio, com um fluxo de 50 mL min⁻¹. A faixa de temperatura utilizada foi da temperatura ambiente a 800°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

2.3.7. Porosimetria

As isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas com o porosímetro *ASAP 2420* da *Micromeritics*, do CETENE, usando N₂ como adsorbato e banho térmico com nitrogênio líquido (77 K). A faixa de P/P_0 (em que P corresponde à pressão e P_0 a pressão atmosférica), utilizada variou de 0,01 a 0,99 com intervalo de equilíbrio de 10 s. O modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET) foi o utilizado para a obtenção da área superficial dos materiais. As amostras foram ativadas sob vácuo a temperaturas de

130 ou 200°C por pelo menos 4 h, dependendo da amostra. Quantidades utilizadas variaram entre 0,05 g e 0,2 g.

2.3.8. Condutividade Elétrica

Para determinação da condutividade das amostras foram feitas análises de impedância utilizando um potenciostato-galvanostato *ZRA600* da *Gamry* do Laboratório de Compostos Híbridos, Interfaces e Colóides, do DQF. As amostras em pó foram prensadas, utilizando um pastilhador de aço inoxidável sob 600 kg, na forma de pastilhas com diâmetro em torno de 6 mm e espessuras entre 0,5 e 1,0 mm. As pastilhas foram preparadas imediatamente antes de efetuar as medidas para minimizar absorção de água da atmosfera. Durante as medidas aplicou-se um potencial elétrico de 20 mV e variou-se as frequências de 10^{-3} a 10^6 Hz à temperatura ambiente.

De posse dos dados de impedância obtidos a permissividade dielétrica imaginária foi calculada através da equação 17:

$$\varepsilon'' = \frac{Z'}{2\pi f \cdot C_0 \cdot (Z'^2 + Z''^2)} \quad \text{Equação 17}$$

em que Z' e Z'' correspondem à parte real e imaginária da impedância, respectivamente, medidas experimentalmente, f a frequência em que as medidas foram feitas, e C_0 corresponde à capacitância geométrica, dada pela Equação 18:

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 \cdot A}{d} \quad \text{Equação 18}$$

em que ε_0 corresponde a permissividade dielétrica no vácuo ($8,85 \times 10^{-12}$ F m⁻¹), A é a área da amostra, no caso circular (πR^2) e d a espessura das pastilhas. Os diâmetros e espessuras das pastilhas foram medidos com um paquímetro digital (*Mitutoyo Digimatic Caliper* 0,01-150 mm).

Finalmente a condutividade foi obtida usando a Equação 19:

$$\sigma' = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'' \quad \text{Equação 19}$$

2.3.9. Medidas das Propriedades Magnéticas

As medidas de magnetização *Zero Field Cooled (ZFC)* e *Field Cooled (FC)* das amostras em pó foram feitas usando um *Squid* e um magnetômetro de amostra vibrante com campo magnético de 13 kOe da *Quantum Design*. Nas medidas de *ZFC* as amostras foram resfriadas, a 5 K, em campo nulo e em seguida um campo (~20 Oe) foi aplicado, e as medidas de magnetização foram feitas com o aumento da temperatura até 300 K. A magnetização *FC* é medida resfriando a amostra com o mesmo campo aplicado.

O comportamento da magnetização, \vec{M} , com relação ao campo magnético externo aplicado, \vec{H} , foi obtido através das curvas de histerese medidas, que foram feitas à temperatura ambiente sob campo magnético de até 15 KOe usando um magnetômetro de amostra vibrante construído no DF-UFPE.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Planejamento fatorial

Foi feito um planejamento fatorial 2^3 com base no levantamento bibliográfico das metodologias de síntese de nanopartículas de óxido de ferro. Inicialmente foi determinada a variável resposta de interesse, neste caso o tamanho médio do cristalito. Depois foi feita uma triagem inicial fixando-se um determinado fator e observando-se o comportamento da variável resposta. Com base nos resultados desta triagem foi possível ter um indicativo dos fatores mais relevantes ao sistema. Assim foi possível decidir quais fatores de controle e seus níveis para serem utilizados no planejamento fatorial. Os fatores de controle e seus respectivos níveis encontram-se definidos na Tabela 7.

Tabela 7: Tabela representando os fatores de controle e os níveis dos mesmos.

FATORES DE CONTROLE		NÍVEIS DOS FATORES	
		-	+
1	Concentração do NaOH	0,5 mol L ⁻¹	1,0 mol L ⁻¹
2	Frequência do ultrassom	40 kHz	593 kHz
3	Tempo de síntese	40 min	80 min

O planejamento fatorial realizado (2^3) foi completo, e em duplicata, ou seja, um total de 16 experimentos, possibilitando assim a estimativa do desvio padrão das medidas e o erro padrão dos efeitos em um intervalo de confiança de 95%. Todos os ensaios, suas respectivas respostas, média das medidas e desvios padrão encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8: Matriz de planejamento, constando os ensaios, os níveis dos fatores dos ensaios, as respostas, as médias e os desvios padrão de cada ensaio.

ENSAIO	1	2	3	RESPOSTA		MÉDIA	DESVIO PADRÃO
				D_{DRX}	\bar{X}	s	
01	-	-	-	28,02	23,78	25,90	2,99
02	+	-	-	51,70	47,61	49,66	2,89
03	-	+	-	32,09	27,98	30,04	2,91
04	+	+	-	23,25	26,03	24,64	1,97
05	-	-	+	33,62	34,26	33,94	0,45
06	+	-	+	32,93	30,18	31,56	1,94
07	-	+	+	29,71	28,95	29,33	0,54
08	+	+	+	32,57	31,92	32,25	0,46

Os cálculos referentes ao planejamento fatorial foram executados utilizando o programa *Statistica* versão 8.0, cedido pelo prof. Benício Barros Neto do DQF-UFPE. Na Tabela 9, estão apresentados os níveis de cada fator de controle (**1**, **2** e **3**) e de suas interações **12**, **13**, **23** e **123**.

Tabela 9: Tabela dos coeficientes de contraste, representando os níveis e as interações de cada fator de controle para cada ensaio.

ENSAIO	M	1	2	3	12	13	23	123	MÉDIA
									\bar{X}
01	+	-	-	-	+	+	+	-	25,90
02	+	+	-	-	-	-	+	+	49,66
03	+	-	+	-	-	+	-	+	30,04
04	+	+	+	-	+	-	-	-	24,64
05	+	-	-	+	+	-	-	+	33,94
06	+	+	-	+	-	+	-	-	31,56
07	+	-	+	+	-	-	+	-	29,33
08	+	+	+	+	+	+	+	+	32,25

O algoritmo para cálculo dos efeitos consiste em escolher a coluna apropriada, aplicar seus sinais às respostas correspondentes, fazer a soma algébrica e dividir o resultado por quatro. A primeira coluna, que só contém sinais positivos, é usada para calcular a média de todos os ensaios, e nesse caso o divisor será oito⁹¹.

Fazendo os cálculos dos efeitos da média e dos fatores de controle e das suas interações, utilizando-se o *Statistica* obtém-se os resultados apresentados na Tabela 10. Esta tabela reúne os resultados das análises e nela inclui-se a média global, que é uma combinação linear de todas as observações.

Tabela 10: Tabela dos efeitos calculados da média, dos fatores de controle, das interações entre dois e três fatores, com seus respectivos erros padrão.

Média global:	32,16 ± 0,52
Efeitos principais:	
1 (Concentração do NaOH)	+2,36 ± 1,03
2 (Frequência do ultrassom)	-3,10 ± 1,03
3 (Tempo de síntese)	-0,40 ± 1,03
Interação de dois fatores:	
12	-5,97 ± 1,03
13	-4,46 ± 1,03
23	+1,74 ± 1,03
Interação de três fatores:	
123	+8,62 ± 1,03

Para decidir se os efeitos calculados são significativos ou não, aplica-se o teste *t student* em 95% de confiança para 8 graus de liberdade, valor tabelado e corresponde a 2,306⁹¹. No caso estudado só será considerado estatisticamente significativo um efeito cujo valor exceder $(2,306 \times 1,03) = 2,38$ (erro padrão do efeito). A existência de um efeito de interação significativo indica que os efeitos principais devem ser interpretados conjuntamente.

Dos resultados apresentados na Tabela 10, pode-se observar que os efeitos principais 1 e 2, concentração da base e frequência do ultrassom, respectivamente, são significativos em 95% de confiança. O módulo de 1 é aproximadamente igual ao erro padrão do efeito, $(2,36 \cong 2,38)$, isto pode indicar que este fator pode não ser tão significante. O sinal positivo para o efeito 1 significa que quando se passa de um nível (-) para um nível (+) da concentração de base, o tamanho do cristalito deverá aumentar.

Comparando-se as duplas dos ensaios 07 → 08 e 01 → 02 onde apenas o fator 1 varia, o D_{DRX} aumenta de ~ 3 e 24 nm, respectivamente, quando passa do nível (-) para o nível (+). As variações são menos pronunciadas nos demais pares do fator 1 e efeitos de interação podem ser mais pronunciados e mesmo mascarar a mudança que se esperaria. Kim *et al.*⁹, reportaram que existe uma concentração do agente precipitante e

pH ideal que influencia diretamente na morfologia e tamanho das partículas obtidas. Quando a concentração do precipitante (NaOH) foi aumentada de $0,9 \text{ mol L}^{-1}$ para $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ mantendo-se o pH constante em torno de 14, foi observado que o tamanho médio dos cristalitos aumentou de cerca de 1,3 a 3,0 nm. Para soluções de NaOH de $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ diminuindo o pH de 14 para aproximadamente 12 também resultou no aumento do D_{DRX} de 3,0 para 6,0 nm. No trabalho aqui em questão, o pH do meio atinge o valor 14 já no primeiro minuto da adição da base para as duas concentrações utilizadas ($0,5$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$), permanecendo constante até o término da síntese. Devido ao fato da variação na concentração da base neste sistema não causar variações no pH do meio, pode-se explicar a proximidade da significância da concentração da base com o erro padrão do efeito ($2,36 \cong 2,38$) nos resultados do planejamento fatorial.

No caso do efeito **2**, seu módulo ($|3,10|$), é maior que 2,38, e o sinal negativo significa que quando se passa do nível (+) para o nível (-), o tamanho do cristalito tenderá a aumentar. O módulo da interação entre os fatores **12** também é significativo, e indica ser mais importante que os fatores individuais, já que seu valor absoluto é 5,97. No fator **2**, diminuindo a frequência do ultrassom, no caso dos pares de ensaios 04→02 e 07→05 (em ambos, passando do nível (+) para o nível (-)), o D_{DRX} aumenta ~ 29 e 4 nm, respectivamente. Estando de acordo com as observações de Vijayakumar *et al.*⁴ e Mukh-Qasem *et al.*⁵ em que o aumento da frequência do ultrassom causa uma diminuição no tamanho do cristalito. Nestes trabalhos é sugerido que este efeito pode ser devido a uma melhor dispersão das partículas, dificultando sua aglomeração.

Para o efeito principal **3**, tempo de síntese, não há evidência de influência significativa, pois $|0,40| < 2,38$, em um intervalo de 95% de confiança. Assim, a variação individual no tempo de síntese não deverá interferir diretamente no tamanho do cristalito. Um aumento no tempo de síntese no caso dos pares de ensaios 06→02 e 07→03 (em ambos, passando do nível (+) para o nível (-) do fator **3**), o D_{DRX} aumenta cerca de ~ 19 e 2 nm, respectivamente. Já nos pares de ensaio 05 → 01 e 08 → 04 (em ambos também passando do nível (+) para o nível (-) do fator **3**), o D_{DRX} diminui de ~ 6 e 9 nm, respectivamente. Leva-se a crer que estas duas observações antagônicas podem estar atribuídas ao fato de que este fator não fornece evidências de ser significativo num intervalo de 95% de confiança. Segundo trabalho reportado por Goetze *et al.*¹⁰ foi observado que aumentando-se o tempo reacional na síntese de nanopartículas

magnéticas o tamanho médio do cristalito também aumentava em cerca de 15 nm. Esta observação pode ser atribuída ao fato de haver mais tempo para propiciar a coalescência entre as partículas ou para o crescimento dos núcleos formadores das mesmas, fato que aqui também foi observado, mesmo com o uso de ultrassom durante a síntese.

A interação dos efeitos **13** se mostrou significativa ($|4,46| > 2,38$), indicando uma importante correlação entre os dois fatores (concentração da base e tempo de síntese) nas faixas estudadas. O valor da interação de **2** com **3**, ($|1,74| < 2,38$), não evidencia que estes efeitos sejam significativos. A interação entre três fatores (**123**) além de significativa foi a que apresentou maior valor em módulo ($|8,62| > 2,38$).

Em resumo pode-se observar que os fatores principais quando analisados de forma individual apresentaram-se aproximadamente igual ou menor que o valor do erro padrão do efeito para 95% de confiança, para os fatores **1** e **3**, respectivamente. Apenas o fator **2** se mostrou significativo. Com base em algumas análises observa-se que o comportamento da resposta (D_{DRX}), para alguns experimentos são antagônicas, quando avaliada a influência de cada efeito individualmente. Porém quando analisadas as interações de dois fatores observa-se a significância nos pares **12** e **13**, enquanto que o par **23** não é significativo, e curiosamente o fator **2** individualmente foi o que demonstrou maior valor de significância. O que pode se concluir destas análises é que para este sistema a propriedade determinante é a interação entre os fatores, que é demonstrada no alto valor de **123** (8,62). Outra observação bastante interessante neste sistema foi que a combinação experimental do ensaio 02 (**1(+)**, **2(-)** e **3(-)**), em que $D_{DRX} = 49,7$ nm foi o pior ensaio no conjunto analisado. Este fato pode ser visualizado na Figura 15.

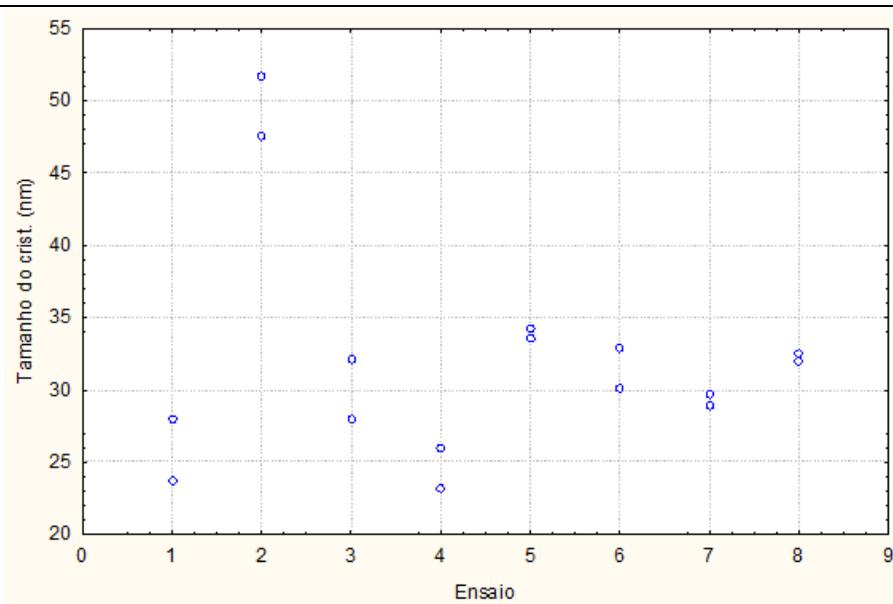


Figura 15: Gráfico da variância de cada ensaio com relação ao tamanho do cristalito.

Na Figura 16 todos os ensaios são representados através da figura geométrica de um cubo, contendo as respostas médias em todas as combinações de níveis variáveis e os oito ensaios da matriz de planejamento nos vértices do mesmo. Pode-se observar claramente que os ensaios 01 e 04 são os que fornecem menor tamanho de cristalito $25,90 \pm 2,99$ e $24,64 \pm 1,97$ nm, respectivamente.

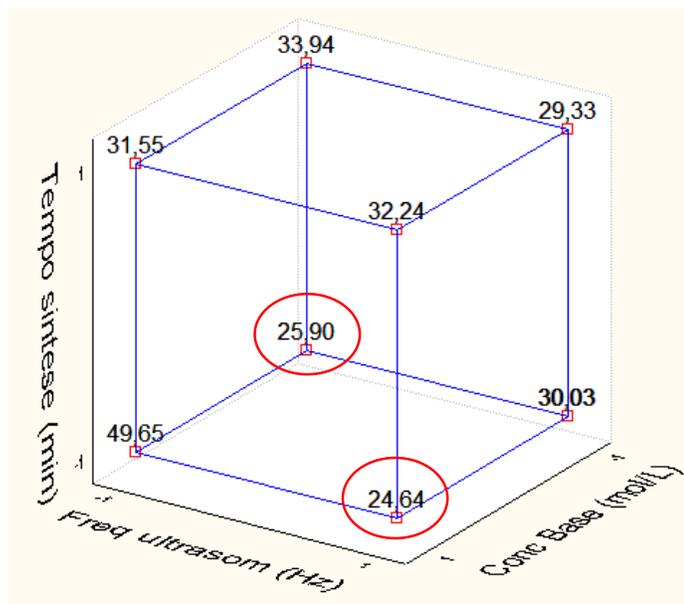


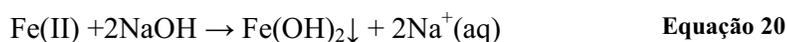
Figura 16: Interpretação geométrica dos efeitos para o planejamento fatorial 2^3 .

Este estudo possibilitou determinar condições de síntese que forneceram o menor tamanho de cristalito, ensaios 01 (de 28,89 a 22,91 nm) e 04 (de 26,61 a 22,67 nm). Neste trabalho optou-se pelas condições do ensaio 04, que tem menor desvio padrão, para sintetizar as nanopartículas de óxido de ferro.

3.2. Síntese das nanopartículas de óxido de ferro

Com a adição lenta da base (NaOH) nos sistemas onde se utilizou o ULTRA 1 (593 kHz) ou 2 (40 kHz), observou-se inicialmente a formação de um precipitado azul-esverdeado característico do hidróxido ferroso Fe(OH)_2 . O mesmo precipitado (Fe(OH)_2) é observado caso a base seja adicionada de uma única vez, adição rápida, no ULTRA 1. A formação deste precipitado predomina se a oxidação ocorre sob condições fracamente ácidas ou básicas¹. No primeiro instante da adição da base a faixa de pH da solução de sulfato ferroso, medida com papel de pH, passa de 1-2 para 10-11. Ao final da adição da base por volta de cinco minutos de síntese o pH estabiliza em torno de 14.

O Fe(OH)_2 , insolúvel em meio aquoso, é formado com a adição de base à solução de Fe(II), como visto na Equação 20:



Durante a formação do hidróxido ferroso, pode se observar nas paredes do recipiente indícios de uma substância cor de ferrugem (Figura 17), que sugere ser o hidróxido de Fe(III).



Figura 17: Momento da formação do Fe(OH)_2 (azul-esverdeado) e do Fe(OH)_3 (cor de ferrugem).

O Fe(OH)_2 pode formar Fe(OH)_3 ^{94,95}, segundo a Equação 21, em que a espécie oxidante neste caso é o oxigênio.



Após o tempo reacional estabelecido, a suspensão é colocada em tubos de ensaio (Figura 18(a)) e centrifugada a 6000 rpm por 5 minutos. A água residual é removida e o precipitado é lavado com uma solução de HCl ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$)⁹, este processo é repetido três vezes (Figura 18(b)).



(a)



(b)

Figura 18: (a) foto de precipitado verde obtido logo após a saída dos aparelhos de ultrassom 1 e 2 e (b) foto do precipitado após a centrifugação.

A suspensão é então aquecida em torno de 65°C em banho-maria (Figura 19 (a)), nesta etapa o precipitado torna-se completamente preto e responde ao campo magnético de ímã sugerindo a formação da magnetita (Fe_3O_4). O precipitado é rotoevaporado (Figura 19(b)), pulverizado (Figura 19(c)) e armazenado em dessecador.



(a)



(b)



(c)

Figura 19: (a) Momento do banho-maria, obtenção do precipitado preto e magnético, (b) momento da rotoevaporação para secagem e (c) partículas secas e pulverizadas.

Na síntese utilizando o ULTRA 3, 80 mL de NaOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), são adicionados rapidamente à 120 mL de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) durante o tratamento

com ultrassom. Após o término da síntese o precipitado é lavado, centrifugado e rotoevaporado da mesma forma que para o ULTRA 1 e 2. É interessante mencionar que a formação do precipitado azul-esverdeado não é observada; o pó preto precipita imediatamente após a adição da base, em um pH em torno de 12 a 14, Figura 20.



Figura 20: (a) foto do material instantes após a adição do NaOH durante a síntese no ULTRA 3, (b) instantes antes da centrifugação e (c) quando submetido ao campo magnético externo.

Na Figura 20(a) pode-se observar a formação do precipitado preto instantes após a adição da base. A Figura 20(b) mostra o momento final da síntese antes da centrifugação e Figura 20(c) quando o material é submetido a um campo magnético externo evidenciando o caráter magnético do mesmo.

Um dos fatores para explicar a ausência da formação do precipitado azul-esverdeado, pode ser pelo fato de que durante o processo de síntese neste equipamento (ULTRA 3) a temperatura da solução durante a síntese alcança até 65°C. Sabe-se que em temperaturas em torno de 60°C e pH mais elevados favorecem a formação da magnetita¹.

O uso do ultrassom nestes experimentos (em meio aquoso) gera bolhas microscópicas de vapor de água através do processo de cavitação. O tempo de síntese em algumas reações químicas quando submetidas a ondas ultrassônicas pode ser diminuído, como por exemplo: as reações de oxidação, redução, polimerização e

decomposição^{170,171,172,173}.

Durante estas reações sonoquímicas em meio aquoso, três processos são possíveis⁴:

a) o ambiente interno (fase gasosa) da bolha, onde elevadas temperaturas e pressões são alcançadas, causa a vaporização da água e a subsequente formação de radicais H^\bullet e OH^\bullet ;

b) a temperatura na região interfacial é menor do que no interior das bolhas; ainda assim, esta temperatura é alta o bastante para induzir a decomposição térmica dos solutos. Adicionalmente, uma maior concentração de radicais hidroxil (OH^\bullet) ocorre nesta região;

c) a solução, a qual está à temperatura ambiente, é onde a reação entre os radicais H^\bullet ou OH^\bullet ocorre.

Os processos sonoquímicos sugerem que os radicais formados têm fundamental importância na morfologia, tamanho de partícula e tempo de reação. Os radicais também podem agir na oxidação do Fe(II) conforme as etapas representadas pelas Equação 22, 23 e 24, sugeridas por Vijayakumar *et al.*⁴:



Nesta proposta, o peróxido de hidrogênio gerado, H_2O_2 , pode oxidar o Fe(II), segundo a Equação 25.



Ou ainda o próprio radical OH^\bullet pode oxidar o Fe(II), conforme a Equação 26:



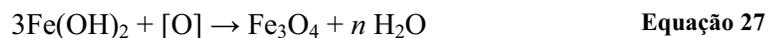
¹⁷⁰ Alegria, A. E.; Lion, Y.; Kondo, T.; Riesz, P.; *J. Phys. Chem.*; 93 (1989) 4908.

¹⁷¹ Gutierrez, M.; Henglein, A.; *J. Phys. Chem.*; 92 (1988) 2978.

¹⁷² Sostaric, J. Z.; Mulvaney, P.; Grieser, F.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; 91 (1995) 2843.

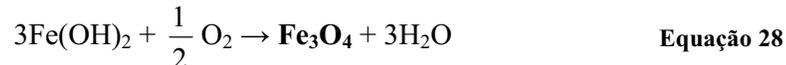
¹⁷³ Gutierrez, M.; Henglein, A.; Dohrmann, J.; *J. Phys. Chem.*; 91 (1987) 6687.

De forma mais geral, para o hidróxido ferroso, pode-se ter a transformação representada pela Equação 27:



em que [O] refere-se à espécie oxidante (O_2 dissolvido, radical OH^\bullet ou H_2O_2 , etc).

No sistema estudado sugere-se que a magnetita é formada a partir do $\text{Fe}(\text{OH})_2$ obtido na primeira etapa da síntese, o qual sofre oxidação pelos agentes presentes no meio reacional. Uma possível representação para o processo geral (neste caso assumindo que o O_2 seja o oxidante) é dada pela equação de óxido-redução, Equação 28:



A magnetita é formada por uma combinação de íons Fe^{+3} e Fe^{+2} , numa razão molar de 2:1, estando de acordo com a reação global sugerida acima²⁵.

3.2.1. Caracterização dos nanocompósitos de PANi-Fe₃O₄

3.2.1.1. Difração de raios-X

As nanopartículas (amostra AC76), obtidas utilizando NaOH 1,0 mol L⁻¹ em 593 kHz, sob 40 min de síntese, se apresentaram como um pó fino, de cor preta e que respondem a um campo magnético externo (ímã). Este material foi caracterizado por DRX (Figura 21), e foram verificadas duas possíveis cartas para identificar a fase formada: magnetita (Fe₃O₄, JCPDS n^o: 88-0315^{5,22,25}) e maghemita (γ -Fe₂O₃, JCPDS n^o: 89-5892). O padrão de difração destes dois óxidos são bastante semelhantes, como também pode ser visto na Figura 21.

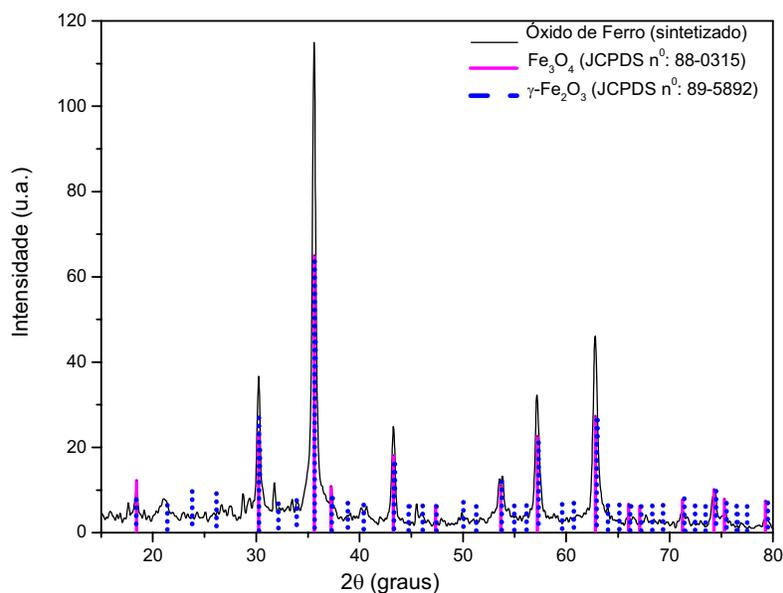


Figura 21: DRX para o óxido de ferro sintetizado e sobreposições dos dois possíveis padrões de difração, a magnetita Fe₃O₄ e a maghemita γ -Fe₂O₃.

Devido a possibilidade de indexação de duas cartas, foi feita uma ampla pesquisa na literatura^{4,5,6,9,11,22} e observou-se que a maioria dos trabalhos nesta área indexam este material como sendo magnetita (Fe₃O₄). Sendo assim, optou-se por utilizar a carta referente à fase cúbica de face centrada indexada como Fe₃O₄ (magnetita), JCPDS n^o: 88-0315^{5,22,25}. A Figura 22, apresenta o DRX para a magnetita com os respectivos índices de Miller dos planos que apresentam maiores intensidades

de difração. Utilizando a equação de Scherrer (Equação 15) foi possível calcular o tamanho médio de cristalito (D_{DRX}) para esta amostra que foi estimado em torno de 26 nm.

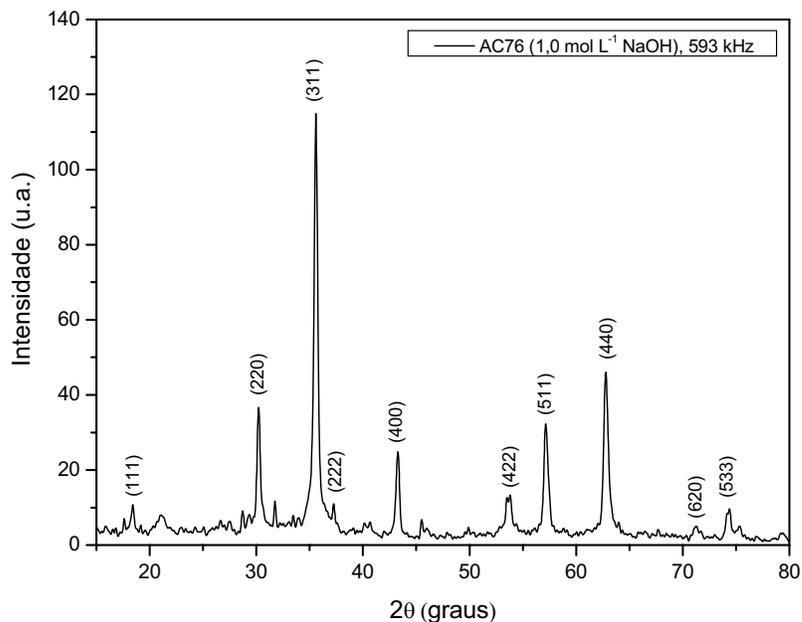


Figura 22: DRX para a amostra de Fe_3O_4 pura (AC76 (NaOH, 593 kHz)) destacando os índices de Miller dos picos de difração de maior intensidade.

3.2.1.2. Análises por MEV e EDS

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a mesma amostra (AC76, Figura 23) mostra partículas polidispersas, sem uma distribuição estreita de tamanho como observado no histograma apresentado. As partículas são aproximadamente esféricas, com dimensões nanométricas e morfologia característica da magnetita^{11,13,25}. Observa-se também a formação de aglomerados devido a atração magnética na magnetita. O diâmetro médio das partículas (D_p) foi estimado em 57 ± 13 nm com um desvio padrão relativamente alto confirmando a polidispersão destas partículas.

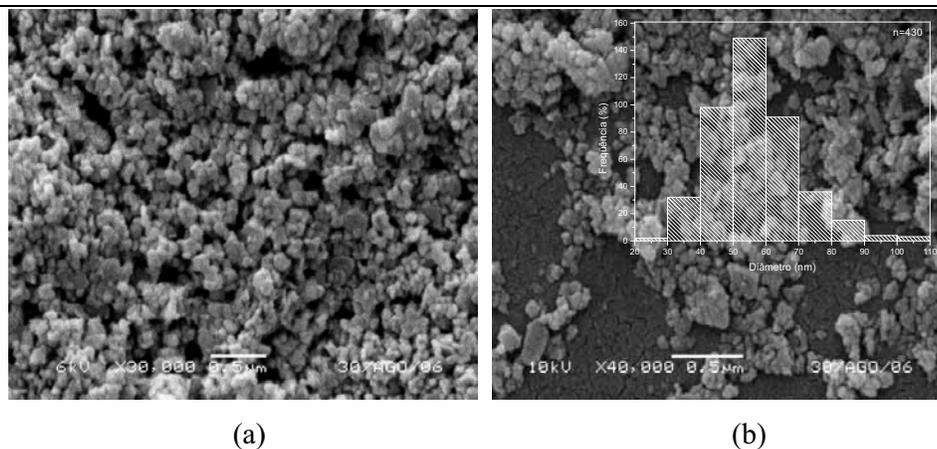


Figura 23: Imagem de MEV para Fe_3O_4 pura (amostra AC76 (NaOH, 593 kHz)) (a) com magnificação de 30000 vezes e (b) com magnificação de 40000 vezes, em destaque o histograma com a distribuição de tamanho das partículas.

A composição da amostra AC76 pode ser confirmada através da Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) Figura 24, onde se observa que as partículas são compostas basicamente por Ferro e Oxigênio, de acordo com os resultados obtidos por difratometria de raios-X. As linhas dos elementos Cu (advindas do porta amostras), Si (advindo do suporte colado no porta amostra), Au (advinda do recobrimento) e Carbono (atribuída a CO_2 adsorvido na superfície do material e a fita de carbono), não foram levadas em consideração na análise dos espectros.

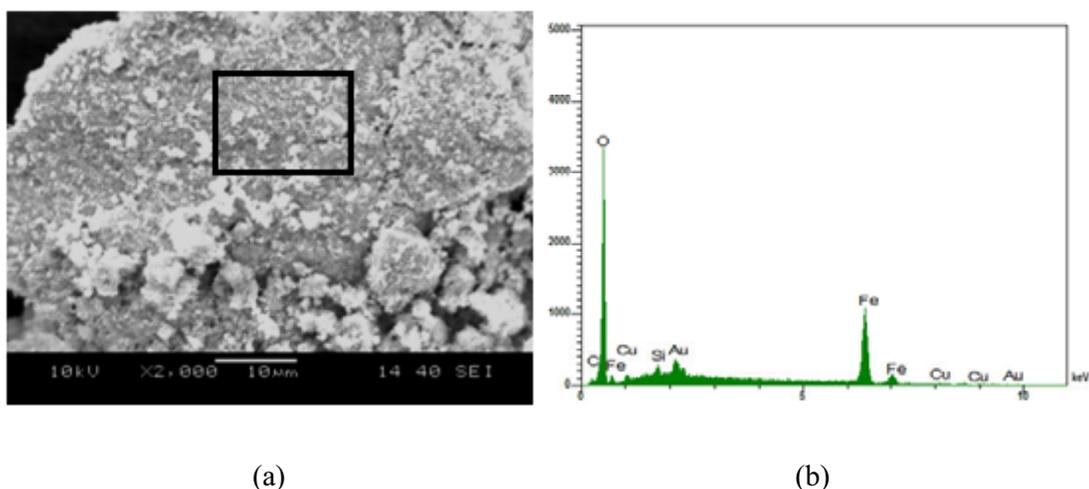


Figura 24: (a) MEV da amostra AC76 (NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a 593 kHz) com a área selecionada onde foi feito o EDS e (b) espectro de dispersão de energia da área selecionada.

3.2.1.3. Análises por MET

A Figura 25(a, c) mostra imagens de MET e difração de elétrons para a amostra AC76, em que pode-se perceber a formação dos aglomerados anteriormente mostrados na imagem de MEV, compostos pela sobreposição e junção de várias partículas menores. Na Figura 25 (b) pode-se ver as linhas traçadas para marcar os planos atômicos, que foram utilizados para calcular a distância interplanar. A distância calculada foi de $5,03 \pm 0,25 \text{ \AA}$, próxima do espaçamento do plano (1 1 1) que é de $4,8353 \text{ \AA}$ (JCPDS n°: 88-0315). Este plano é destacado na representação da estrutura do Fe_3O_4 , gerada pelo software *Diamond* versão de demonstração 3.2, disponível gratuitamente na internet¹⁷⁴, Figura 25 (d). A imagem de difração de elétrons foi utilizada para confirmar a cristalinidade da partícula, informações mais detalhadas necessitariam um melhor posicionamento geométrico da amostra. Pode-se, portanto, observar os pontos característicos da difração de elétrons gerados pelo material, na região em que análise foi feita, mostrando o caráter monocristalino daquela região.

O tamanho médio do cristalito calculado pelo DRX da ordem de 26 nm encontra-se bem próximo do valor obtido através das análises de MET (~29 nm). Neste caso, apesar das definições de partícula e cristalito serem diferentes, estes podem ser comparados entre si, pois ambos apresentam a mesma ordem de grandeza, o que leva a crer que é possível existir domínios de monocristais no sistema.

¹⁷⁴ <http://www.crystalimpact.com/diamond/download.htm>, acesso em 29/12/2010.

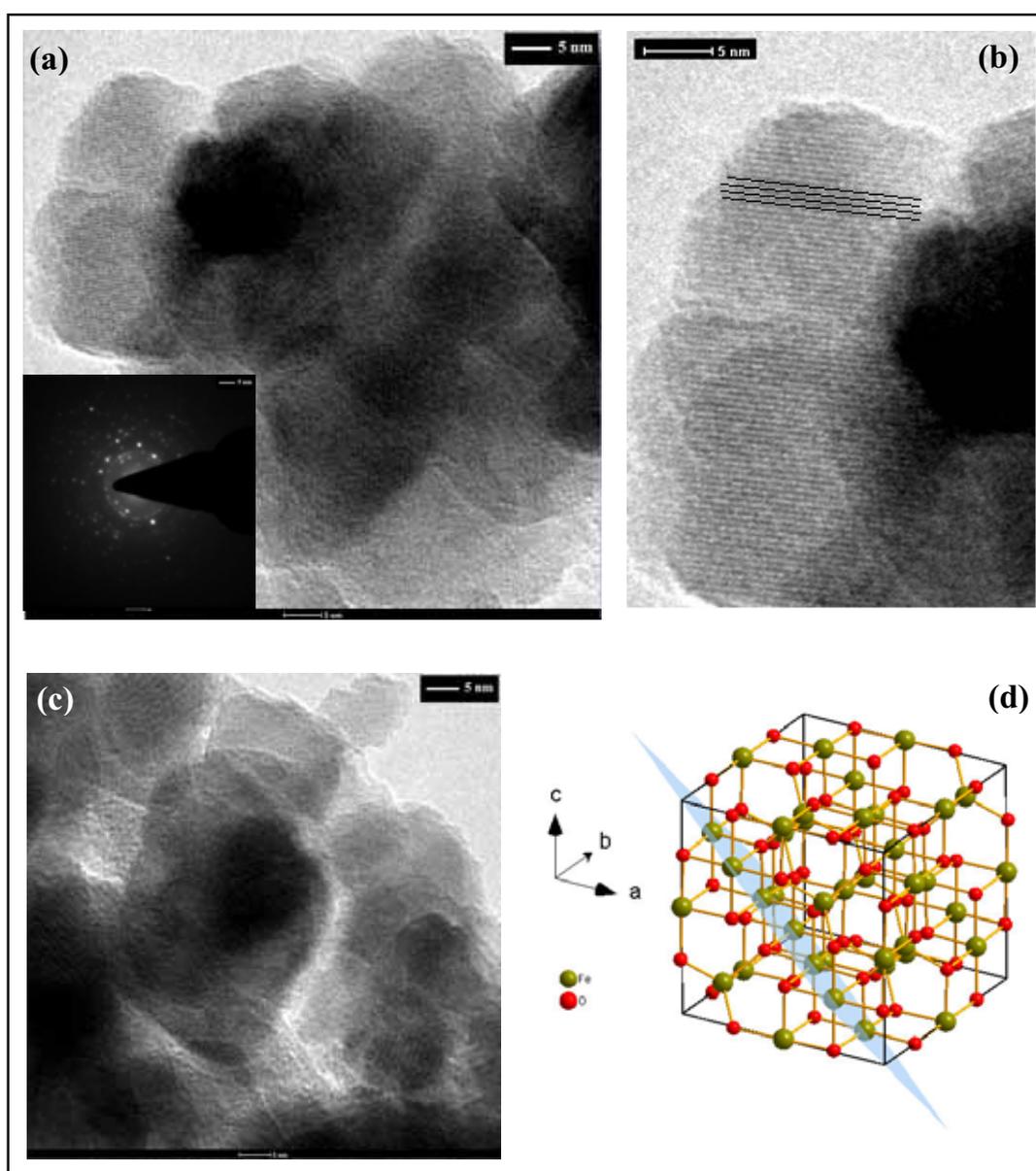


Figura 25: (a) Micrografia de transmissão e difração de elétrons para a amostra AC71, (b) ampliação da área e dos planos traçados utilizados na estimativa da distância interplanar na referida área, (c) imagem de MET em alta resolução ainda para mesma amostra mostrando mais planos atômicos, (d) destaque do plano (1 1 1) na representação da estrutura do Fe_3O_4 , gerada pelo software *Diamond*.

3.3. Síntese dos nanocompósitos de PANi-Fe₃O₄

Após o desenvolvimento da metodologia de preparação das nanopartículas de óxido de ferro e da caracterização das mesmas, foi proposta pela primeira vez na literatura utilizar estas nanopartículas como oxidante do monômero anilina para obter um nanocompósito magnético híbrido de polianilina e Fe₃O₄.

A Figura 26 mostra o processo de síntese dos nanocompósitos com as nanopartículas de magnetita e anilina em meio ácido (H₂SO₄, HCl e HNO₃). Observa-se que após 1 hora de interação entre as nanopartículas com a solução do monômero (Figura 26(b)), a solução torna-se verde indicando a formação da polianilina (na forma de sal de esmeraldina).

A polimerização da anilina pode ser explicada através do consumo das nanopartículas pelo ácido do meio. Sendo as nanopartículas constituídas de Fe (II) e Fe (III), acredita-se que o Fe (III) seja o responsável pela oxidação do monômero anilina e conseqüentemente pela sua polimerização. Sabe-se da literatura^{175,176} que o Fe³⁺ é um dos oxidantes comumente utilizados na polimerização da anilina.

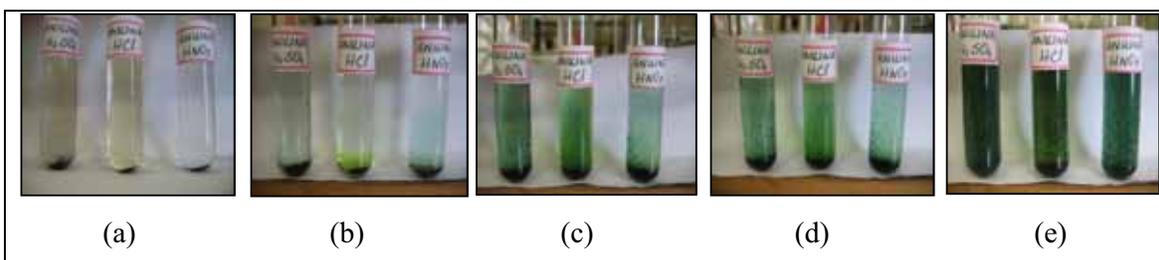


Figura 26: Fe₃O₄ com solução ácida de anilina (H₂SO₄, HCl e HNO₃) em função do tempo de síntese sob UV, (a) logo após a mistura zero hora, (b) com 1 h de síntese, (c) 2 h de síntese, (d) 3 h de síntese e (e) 4 h de síntese.

A Figura 27 mostra qualitativamente que o nanocompósito preparado possui propriedades magnéticas, observa-se que o material obtido, de cor verde escura, é atraído na direção de um campo magnético externo aplicado. Quando um ímã é

¹⁷⁵ Geniès, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M.; Tsintavis, C.; *Synth. Met.*; 36 (1990) 139.

¹⁷⁶ Bhadra, S.; Khastgir, D.; Singha, N. K.; Leeb, J. H.; *Prog. Polym. Sci.*; 34 (2009) 783.

encostado à parede externa do tubo de ensaio, as partículas sólidas são atraídas pelo ímã (Figura 27(b)) e se acumulam na parede do tubo, deixando a solução mais clara (Figura 27(c)).

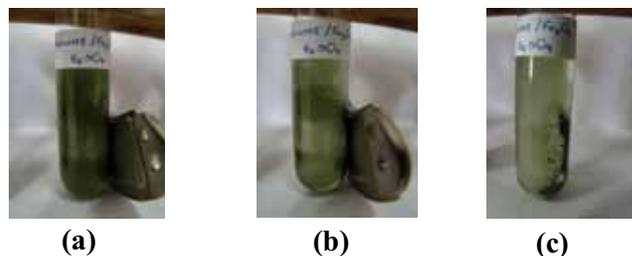


Figura 27: Nanocompósito de PAni-Fe₃O₄ em solução de sulfato de anilina representando a resposta do compósito magnético formado a um campo magnético externo. (a) início da colocação do ímã, (b) após alguns segundos e (c) após a retirada do ímã.

3.3.1. Caracterização dos nanocompósitos de PAni-Fe₃O₄

3.3.1.1. Difração de raios-X

Nas Figuras 28, 29 e 30 são apresentados os difratogramas de raios-X para a magnetita pura, para os nanocompósitos PAni-Fe₃O₄ em HNO₃, HCl e H₂SO₄, respectivamente, sob 1, 2, 3 e 4 horas de irradiação UV e para PAni pura. A análise destes resultados permite concluir que as nanopartículas são bastante cristalinas cuja fase pode ser identificada como sendo magnetita (Fe₃O₄) cúbica de face centrada (JCPDS n°: 88-0315). Por outro lado observa-se que o material polimérico apresenta uma banda amorfa sem nenhum pico de difração, e que ao longo do tempo de reação uma nova fase cristalina (♦) surge nos difratogramas.

Baseando-se na proposta de formação da PAni em que as nanopartículas são consumidas, isto resulta na diminuição do tamanho das partículas, que por sua vez causa o alargamento dos picos no DRX (Figuras 28, 29 e 30). Ainda assim, pode-se observar que os picos principais correspondentes à magnetita são mantidos até a última etapa da síntese (4 h).

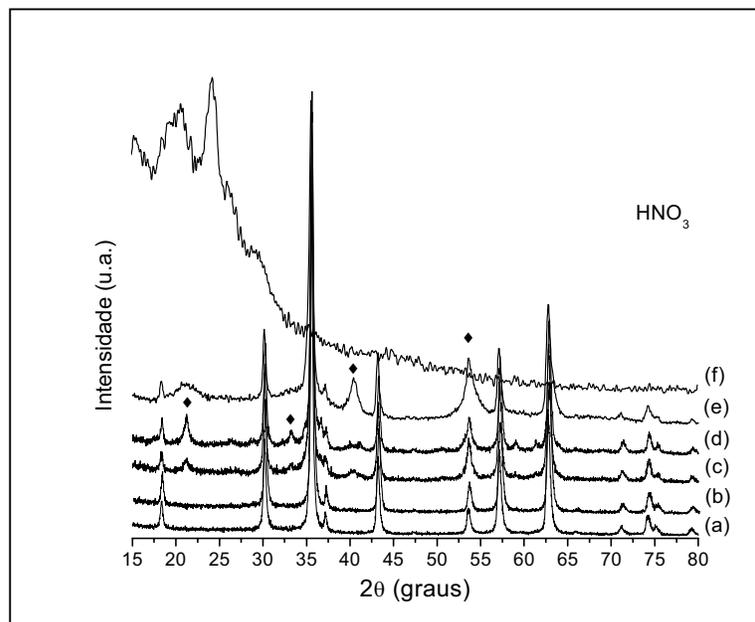


Figura 28: DRX para amostras tratadas com nitrato de anilínio sob irradiação UV. (a) Fe_3O_4 pura, (b) $\text{PAni-Fe}_3\text{O}_4$ sob 1h, (c) $\text{PAni-Fe}_3\text{O}_4$ sob 2h, (d) $\text{PAni-Fe}_3\text{O}_4$ sob 3h, (e) $\text{PAni-Fe}_3\text{O}_4$ sob 4h e (f) PAni pura. Em destaque (♦) os picos referentes a nova fase cristalina JCPDS n^o: 81-0464.

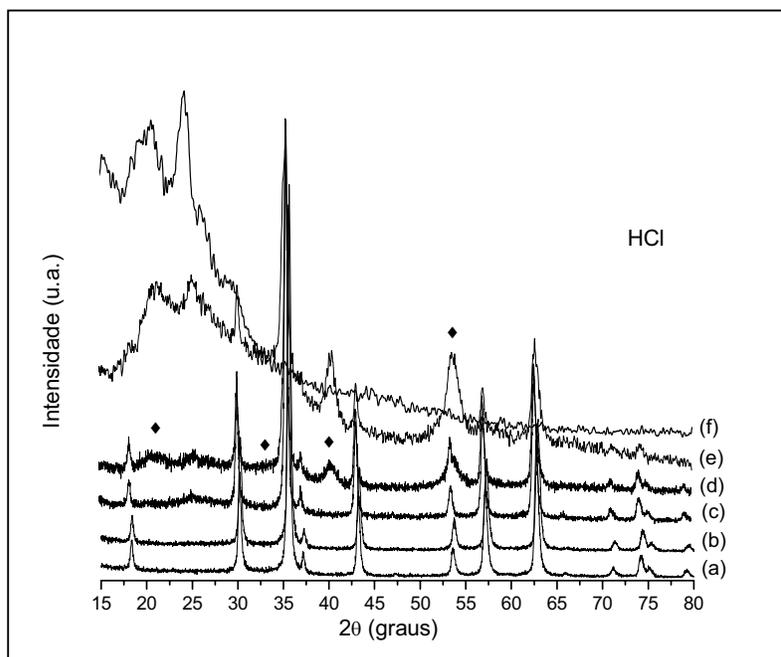


Figura 29: DRX para amostras tratadas com cloreto de anilínio sob irradiação UV. (a) Fe_3O_4 pura, (b) $\text{PAni-Fe}_3\text{O}_4$ sob 1h, (c) $\text{PAni-Fe}_3\text{O}_4$ sob 2h, (d) $\text{PAni-Fe}_3\text{O}_4$ sob 3h, (e) $\text{PAni-Fe}_3\text{O}_4$ sob 4h e (f) PAni pura. Em destaque (♦) os picos referentes a nova fase cristalina JCPDS n^o: 81-0464.

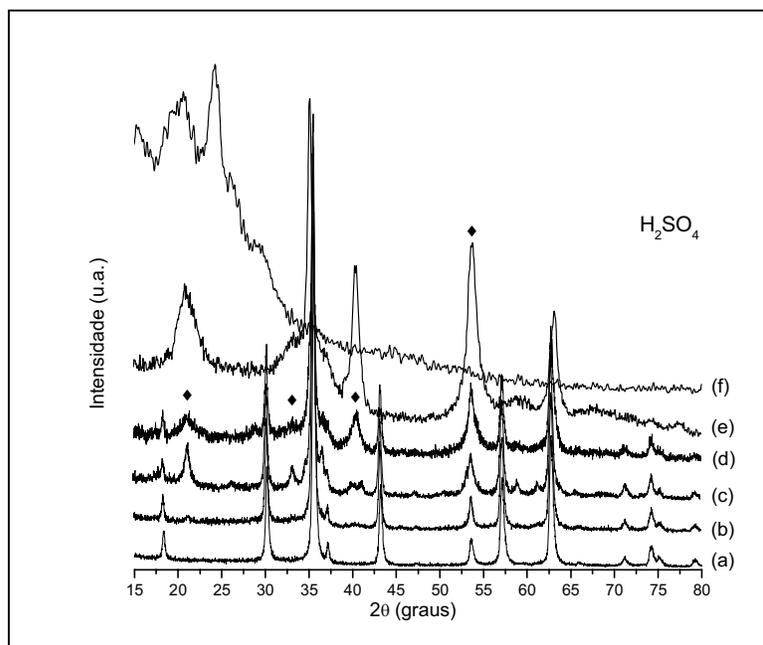


Figura 30: DRX para amostras tratadas com sulfato de anilínio sob irradiação UV. (a) Fe₃O₄ pura, (b) PANi-Fe₃O₄ sob 1h, (c) PANi-Fe₃O₄ sob 2h, (d) PANi-Fe₃O₄ sob 3h, (e) PANi-Fe₃O₄ sob 4h e (f) PANi pura. Em destaque (♦) os picos referentes a nova fase cristalina JCPDS n°: 81-0464.

O aparecimento de novos picos de difração que mostraram que uma segunda fase foi formada a partir de 2 horas de reação, foram atribuídos ao óxido-hidróxido de ferro (provavelmente goetita, α -FeO(OH), JCPDS n°: 81-0464 (♦))¹¹. A indexação desta fase está ilustrada na Figura 31 e servirá de comparação para todos os DRX's dos nanocompósitos nos três ácidos sob UV e sob aquecimento.

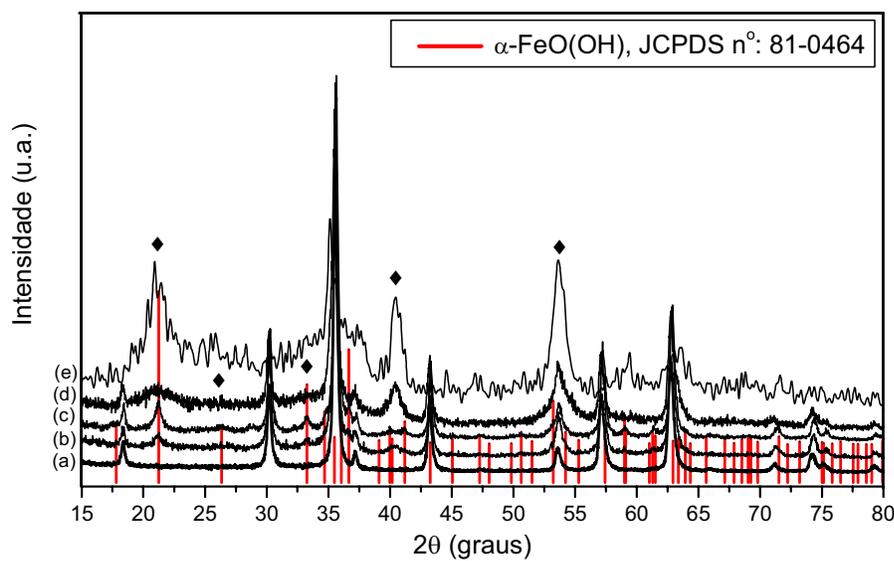


Figura 31: Indexação da fase α -FeO(OH), JCPDS n $^\circ$: 81-0464 (\blacklozenge), nos DRX dos nanocompósitos PANi-Fe $_3$ O $_4$ em HNO $_3$ sob UV; (a) Fe $_3$ O $_4$ pura, (b) PANi-Fe $_3$ O $_4$ sob 1h, (c) PANi-Fe $_3$ O $_4$ sob 2h, (d) PANi-Fe $_3$ O $_4$ sob 3h, (e) PANi-Fe $_3$ O $_4$ sob 4h.

Com o objetivo de observar o consumo das nanopartículas com o tempo de síntese e tipo de ácido, o tempo de síntese foi aumentado para 24 h. A Figura 32 mostra os difratogramas para a magnetita, para os nanocompósitos PANi-Fe $_3$ O $_4$ com 24 h de exposição a UV em HNO $_3$, HCl e H $_2$ SO $_4$ e para polianilina. Pode-se observar que o pico de maior intensidade da magnetita (3 1 1), ainda pode ser identificado nas amostras deixadas em HNO $_3$ e HCl, bem como os picos atribuídos a α -FeO(OH). É interessante mencionar que estas amostras ainda são atraídas pelo campo magnético externo, o que confirma qualitativamente a presença de um componente magnético no material.

Na amostra deixada por 24 h em H $_2$ SO $_4$ ocorre o desaparecimento dos picos característicos da magnetita e da segunda fase que é formada ao longo do processo restando somente uma banda amorfa em valores baixos de 2θ , atribuídos à polianilina. Esta amostra não mais é atraída por um campo magnético externo, fato que confirma qualitativamente o consumo da magnetita. Provavelmente isto ocorre porque no ácido sulfúrico tem-se o dobro de H $^+$, com relação ao HCl e ao HNO $_3$.

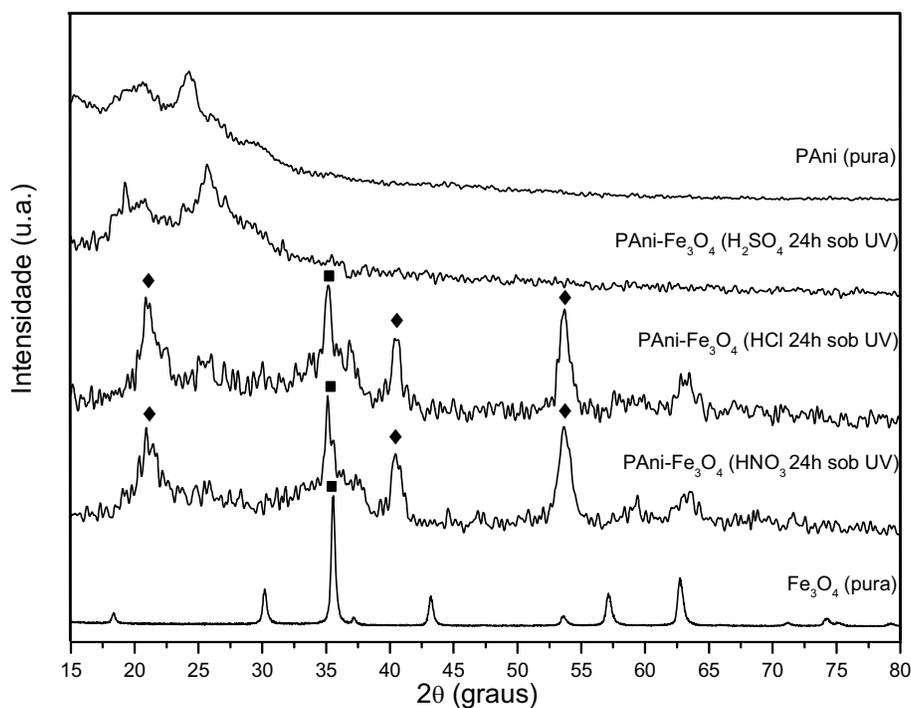


Figura 32: Difratogramas de raios-X para a magnetita e polianilina puras e para os nanocompósitos PANi-Fe₃O₄ com 24 h de exposição à UV em HNO₃, HCl e H₂SO₄. Em destaque: o pico de difração (3 1 1) (■) da magnetita e os picos atribuídos à goetita, α-FeO(OH) (◆).

As Figuras 33, 34 e 35, mostram os difratogramas para os nanocompósitos PANi-Fe₃O₄ sob as mesmas condições anteriores, porém no lugar de se utilizar luz UV para induzir o processo de polimerização, agora utilizou-se a temperatura, através do aquecimento em banho-maria (~ 65°C), para avaliar que processo é mais eficiente para a preparação dos nanocompósitos. Neste caso observa-se que a segunda fase, goetita(◆), começa a ser formada logo na primeira hora de reação. Pode-se portanto sugerir que o aquecimento favorece a formação de óxidos-hidróxidos de ferro. Uma vez que íons de Fe³⁺ da fase Fe₃O₄ podem ser utilizados na formação do FeO(OH), espera-se que a quantidade de polianilina nestes casos seja relativamente menor do que para os nanocompósitos formados sob UV.

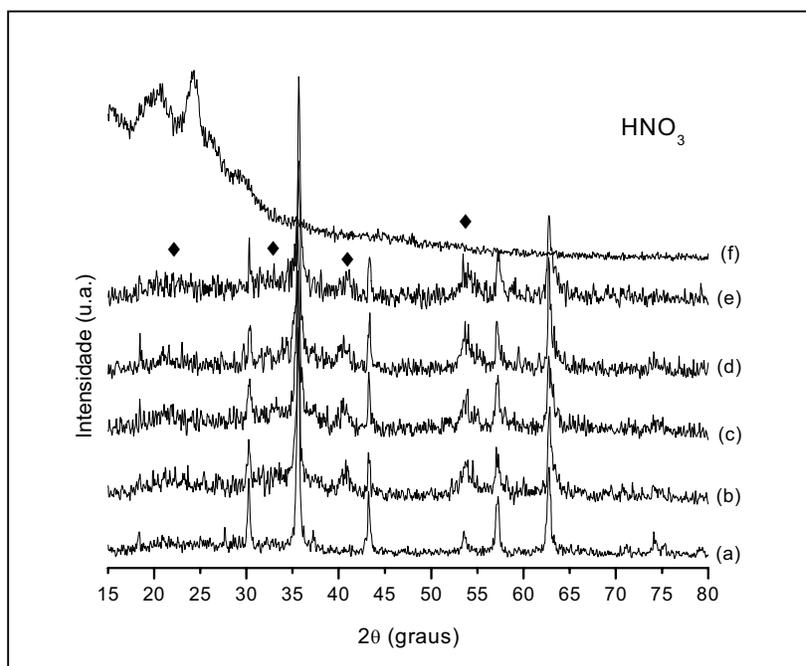


Figura 33: DRX para amostras tratadas com nitrato de anilínio sob aquecimento ($\sim 65^\circ\text{C}$). (a) Fe_3O_4 pura, (b) $\text{PANi-Fe}_3\text{O}_4$ sob 1h, (c) $\text{PANi-Fe}_3\text{O}_4$ sob 2h, (d) $\text{PANi-Fe}_3\text{O}_4$ sob 3h, (e) $\text{PANi-Fe}_3\text{O}_4$ sob 4h e (f) PANi pura.

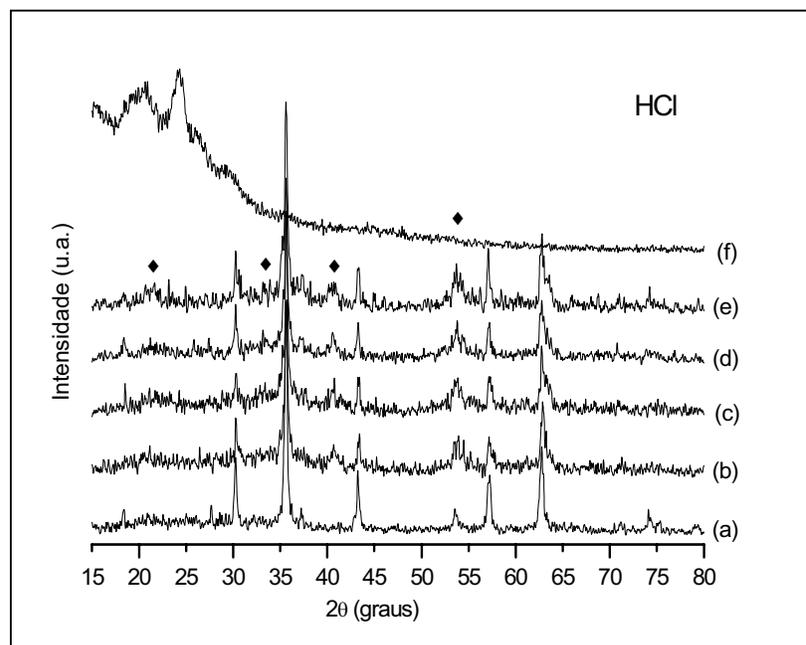


Figura 34: DRX para amostras tratadas com cloreto de anilínio sob aquecimento ($\sim 65^\circ\text{C}$). (a) Fe_3O_4 pura, (b) $\text{PANi-Fe}_3\text{O}_4$ sob 1h, (c) $\text{PANi-Fe}_3\text{O}_4$ sob 2h, (d) $\text{PANi-Fe}_3\text{O}_4$ sob 3h, (e) $\text{PANi-Fe}_3\text{O}_4$ sob 4h e (f) PANi pura.

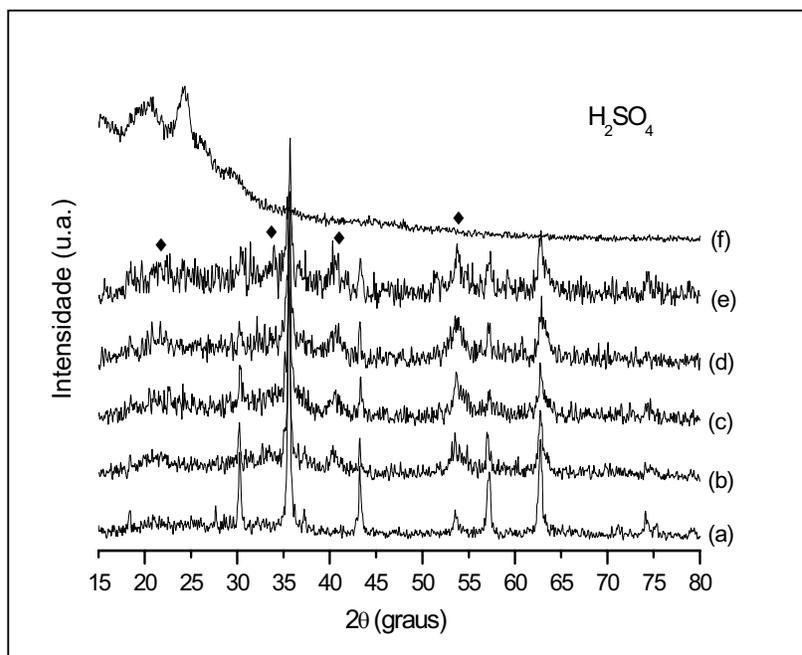


Figura 35: DRX para amostras tratadas com sulfato de anilínio sob aquecimento ($\sim 65^\circ\text{C}$). (a) Fe_3O_4 pura, (b) PANi- Fe_3O_4 sob 1h, (c) PANi- Fe_3O_4 sob 2h, (d) PANi- Fe_3O_4 sob 3h, (e) PANi- Fe_3O_4 sob 4h e (f) PANi pura.

A Tabela 11 mostra os tamanhos médios dos cristalitos (D_{DRX}) estimados através da equação de Scherrer para as amostras de Fe_3O_4 pura e para os nanocompósitos obtidos com exposição a UV e com aquecimento, preparadas em HNO_3 , HCl e H_2SO_4 .

Tabela 11: Tamanho médio do cristalito estimado através dos DRX para Fe_3O_4 pura e para os nanocompósitos de PANi- Fe_3O_4 com 1, 2, 3 e 4 h de reação sob UV e sob aquecimento ($\sim 65^\circ\text{C}$).

Amostra	Tamanho médio do cristalito D_{DRX} (nm)					
	$\text{HNO}_3/\text{anilina}$		$\text{HCl}/\text{anilina}$		$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{anilina}$	
	Sob UV	Sob AQ	Sob UV	Sob AQ	Sob UV	Sob AQ
Fe_3O_4 pura	25,38	27,80	25,38	27,80	25,38	27,80
PAni- Fe_3O_4 1h	24,20	26,71	24,31	25,77	26,00	27,42
PAni- Fe_3O_4 2h	24,97	21,94	23,90	23,49	23,78	26,12
PAni- Fe_3O_4 3h	25,15	21,32	24,20	23,79	22,59	21,53
PAni- Fe_3O_4 4h	19,91	21,18	11,22	22,36	14,12	20,23

OBS.: Os cálculos dos tamanhos médios do cristalito foram feitos considerando-se o pico de difração correspondente a 100% de intensidade (3 1 1) em cada difratograma. Desvio padrão em torno de $\pm 0,03$, para análises feitas em triplicata para cada amostra.

Observa-se que o tamanho médio do cristalito diminui quase 50% em alguns casos com o aumento do tempo da reação. Este resultado está de acordo com a proposta de que o meio ácido consome as nanopartículas de Fe_3O_4 , liberando ferro para a solução na forma de Fe^{2+} e Fe^{3+} . O Fe^{3+} por sua vez oxida o monômero de anilina, que polimeriza. Com o passar do tempo mais ferro é removido das partículas e vai para a solução formando mais polímero, com a conseqüente diminuição do tamanho das partículas. Um comportamento semelhante é observado para os sistemas sob aquecimento. Entretanto, comparando-se as amostras de um mesmo ácido após 4h de reação, pode-se notar que quando houve exposição a UV em alguns casos o tamanho médio de cristalito foi significativamente menor do que as amostras preparadas apenas com aquecimento.

3.3.1.2. Análises Termogravimétricas

Para estimar a quantidade do polímero em cada nanocompósito sintetizado foram feitas análises termogravimétricas. Os resultados de TGA, para as nanopartículas de Fe_3O_4 e para a polianilina puras, são mostrados na Figura 36.

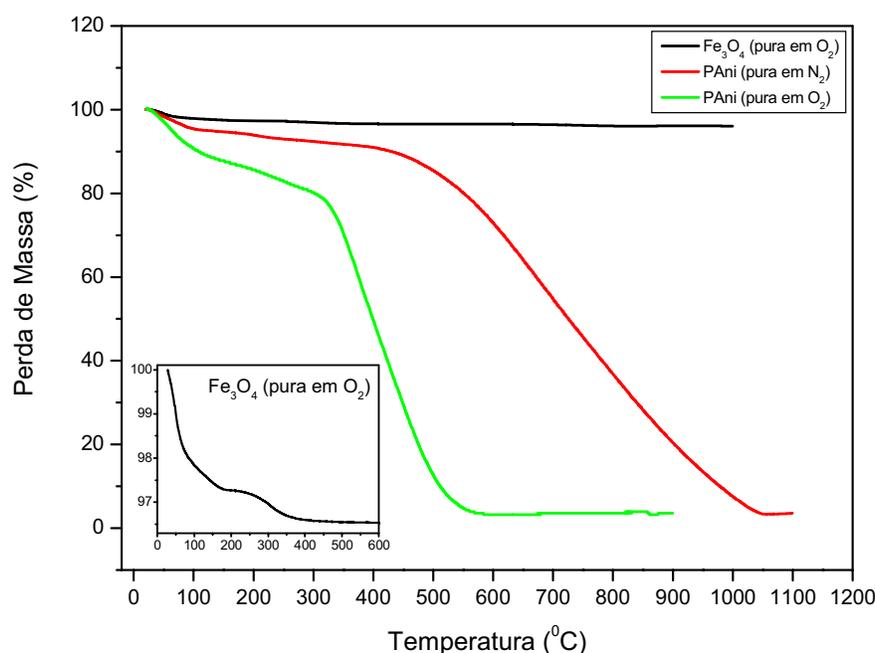


Figura 36: Termograma para Fe_3O_4 pura e termogramas sob N_2 e O_2 para polianilinas sintetizadas quimicamente. No detalhe expansão de 0 a 600°C para a Fe_3O_4 pura em O_2 .

Pode-se observar que para o termograma referente às partículas de Fe_3O_4 puras existe uma pequena perda de massa em torno de 50 e 100°C que pode ser atribuído à perda de água do material. Uma perda ainda menos pronunciada ocorre na faixa entre 100 e 350°C, que acredita-se ser devida a uma perda de moléculas de água mais fortemente ligadas às nanopartículas. É importante mencionar que as amostras retiradas do instrumento ao fim das análises apresentam cor vermelha, diferentes do pó preto da magnetita inicial. Esta nova coloração pode ser atribuída à formação da hematita, que forma-se quando a magnetita é aquecida sob atmosfera rica em oxigênio¹. Esta fase formada foi identificada através de DRX e foi confirmada como sendo a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, JCPDS n°: 33-0664, Figura 37).

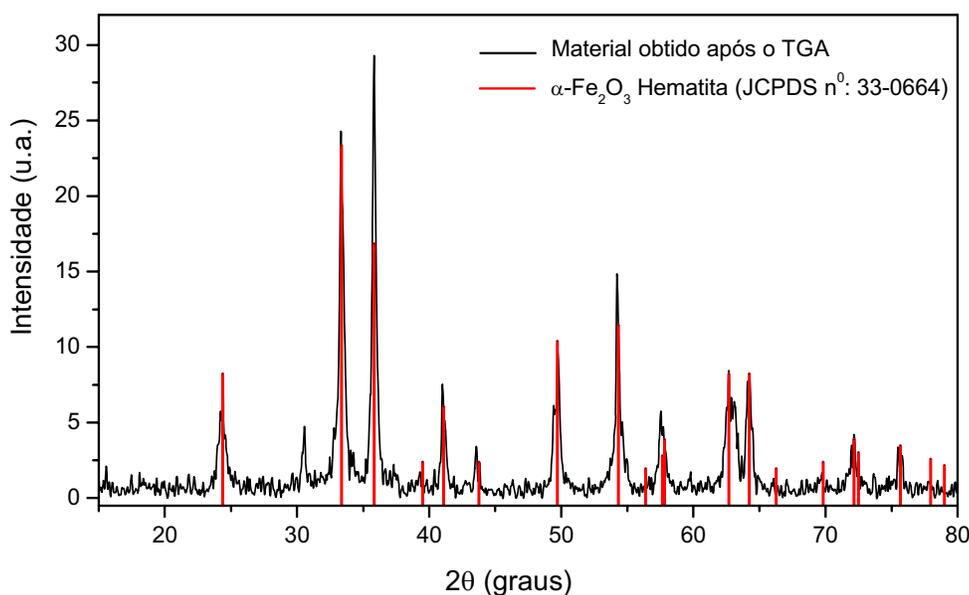


Figura 37: DRX do material obtido após TGA indexado como hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, JCPDS n°: 33-0664.

Para a polianilina pura sintetizada quimicamente foram feitos dois termogramas, um em atmosfera de N_2 e outro em O_2 . Observa-se que em atmosfera inerte as perdas de massa ocorrem a temperaturas mais altas com relação à atmosfera de O_2 (Figura 36). Em atmosfera inerte o que ocorre são quebras das cadeias poliméricas com o aumento da temperatura, entretanto sob atmosfera de oxigênio o material sofre combustão e as perdas de massa conseqüentemente ocorrerão a temperaturas mais baixas.

Para o termograma da PANi observa-se três eventos de perda de massa, o primeiro ocorre entre 25°C e 100°C devido à perda de água residual da estrutura do polímero^{29,95,99}. O segundo no intervalo entre 200 e 400°C (em N₂) ou 200 e 300°C (em O₂), que pode ser associado à perda de substâncias voláteis ligados à cadeia de polianilina, oligômeros ou produtos de baixa massa molecular ou até mesmo ácidos dopantes^{29,99}. O terceiro e último evento de perda de massa em temperaturas acima de 400°C (em N₂) ou 300°C (em O₂), que pode ser associado à degradação da PANi^{28,95,105} (Figura 36).

Nas Figuras 38, 39 e 40 (a) são mostrados os termogramas realizados sob O₂ para os nanocompósitos de PANi-Fe₃O₄ sintetizados sob UV em função do tempo de síntese (1, 2, 3 e 4 h), em HNO₃, HCl e H₂SO₄, respectivamente. Nas Figuras 38, 39 e 40 (b) são mostrados os termogramas (sob O₂) para as amostras sintetizadas nas mesmas condições, porém sob aquecimento.

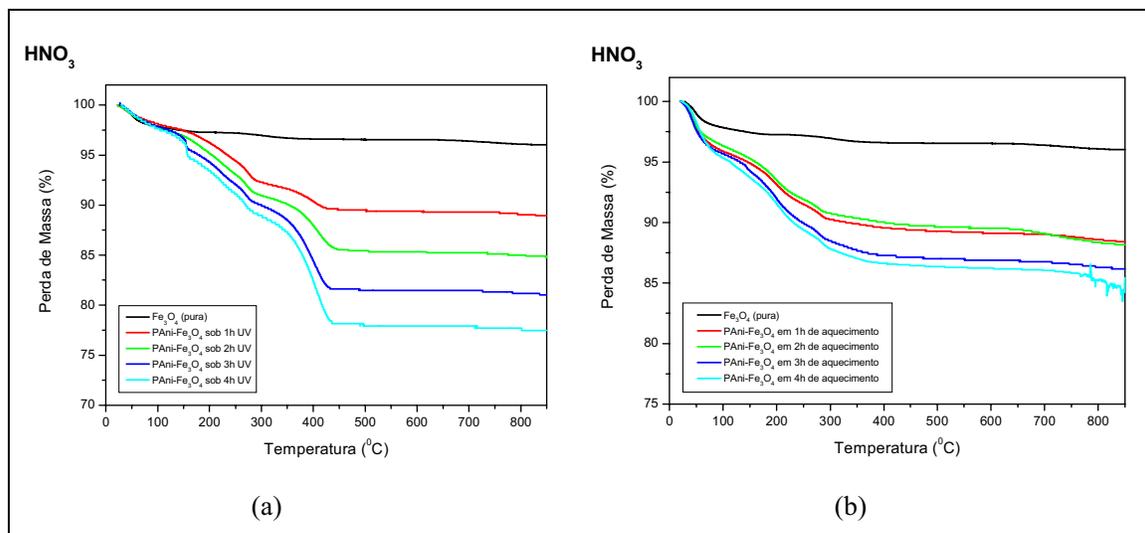


Figura 38: Termogramas para os nanocompósitos de PANi-Fe₃O₄ em HNO₃, (a) sob UV e (b) sob aquecimento.

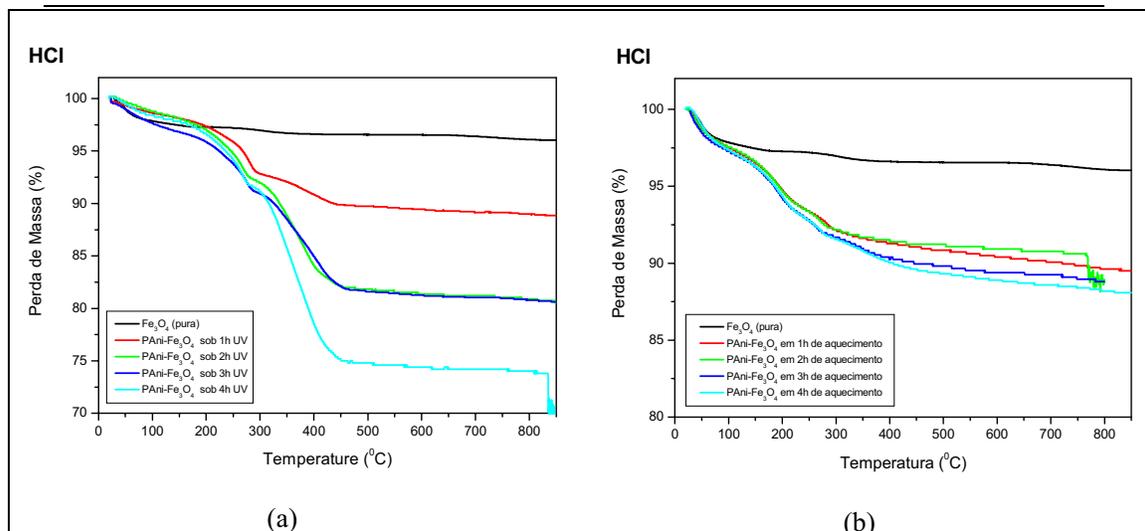


Figura 39: Termogramas para os nanocompósitos de PANi-Fe₃O₄ em HCl, (a) sob UV e (b) sob aquecimento.

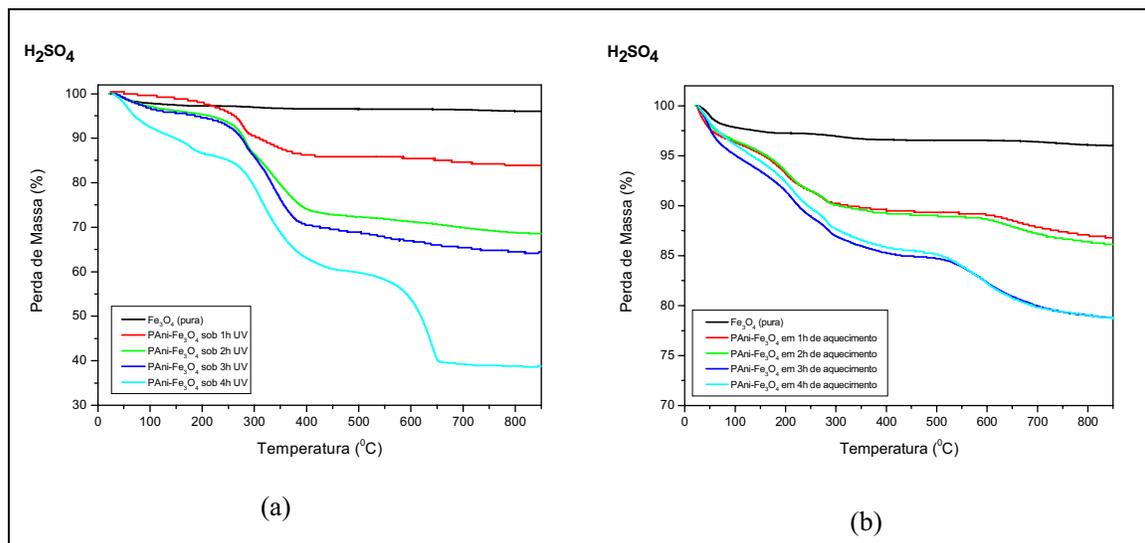


Figura 40: Termogramas para os nanocompósitos de PANi-Fe₃O₄ em H₂SO₄, (a) sob UV e (b) sob aquecimento.

As três séries de termogramas para os nanocompósitos sob exposição a UV e sob aquecimento, exibem comportamentos semelhantes em termos de eventos de perda de massa. A perda de massa inicial, em torno de 25 a 100°C, pode ser associada à perda de água residual no material por evaporação. O segundo evento, que em alguns casos pode ocorrer em duas etapas, se desenvolve numa faixa entre 100 e 350°C. Este evento é normalmente considerado como sendo devido à perda de compostos voláteis ligados à cadeia de PANi, provavelmente oligômeros e outros produtos de pequena massa molecular remanescentes da reação de polimerização que não foram eliminados pelo

processo de lavagem. O terceiro evento normalmente ocorre entre 300 e 450°C, e corresponde à degradação da polianilina^{28,29,30,95,98,99,105}.

As amostras da série do H₂SO₄, sob aquecimento (AQ) e a de 4 h sob UV, diferem um pouco das demais no sentido de que uma perda adicional ocorre entre cerca de 400 e 650°C, ao passo que o evento correspondente à degradação da PANi parece se deslocar para a faixa de 200 a 450°C. Uma possível explicação para a última perda de massa é que ela seja oriunda de cadeias ramificadas da polianilina, ou talvez de cadeias maiores. Outra possibilidade é que uma segunda fase, como uma das fases de fórmula FeOOH, seja formada durante a síntese, e sua conversão térmica a Fe₂O₃ libera água a temperaturas relativamente altas¹. Esta perda, entretanto, deveria ser muito menor que os cerca de 20% observados no termograma da amostra de 4 h sob UV, uma vez que esta contém PANi e Fe₃O₄. Por outro lado, perdas relativamente menores são observadas para as amostras obtidas sob aquecimento. Assim, não se pode eliminar a possibilidade da existência desta segunda fase, mesmo na amostra de 4 h sob UV (desde que haja outros eventos ocorrendo). As faixas de temperaturas para as perdas de massas supracitadas estão resumidas na Tabela 12.

Tabela 12: Faixas de temperatura para as perdas de massa observadas nos termogramas dos nanocompósitos.

PA _n i-Fe ₃ O ₄ em	Faixa de T(°C), perda de H ₂ O residual	Faixa de T(°C), perda de produtos de baixa massa molecular	Faixa de T(°C), da degradação da PA _n i
HNO ₃ (1,2,3,4 h) UV	25 a 100	100 a 200 200 a 350	350 a 450
HNO ₃ (1,2,3,4 h) AQ	25 a 100	100 a 200 200 a 300	300 a 450
HCl (1,2,3,4 h) UV	25 a 100	150 a 350	300 a 450
HCl (1,2,3,4 h) AQ	25 a 100	100 a 230 230 a 300	300 a 450
H ₂ SO ₄ (1,2,3 h) UV	25 a 100	150 a 300	300 a 450
H ₂ SO ₄ (4 h) UV	25 a 100	130 a 200	200 a 450 450 a 650
H ₂ SO ₄ (1,2,3,4 h) AQ	25 a 100	100 a 230	230 a 350 430 a 800

Para os cálculos dos percentuais de material orgânico na maioria dos nanocompósitos utilizou-se a faixa de perda de massa após a saída de água dos materiais (~100°C) e após a degradação da polianilina (~450°C). O valor após a degradação do polímero foi subtraído do valor após 100°C e ainda subtraído de 1% da quantidade de Fe₃O₄, correspondente à faixa entre 100 e 350°C, atribuída à perda de moléculas de

água mais fortemente ligadas às nanopartículas. Nos casos em que um quarto evento de perda de massa ocorreu (H_2SO_4 em AQ e 4 h em UV) o valor considerado para a degradação total da polianilina foi após a estabilização dos termogramas (após 650°C para 4 h sob UV e após 750 a 800°C para as amostras sob AQ).

Os percentuais estimados de PANi nos nanocompósitos são mostrados na Tabela 13.

Tabela 13: Percentual aproximado de polianilina nos nanocompósitos de PANi- Fe_3O_4 , calculados a partir dos termogramas.

AMOSTRA	Percentual aproximado de material orgânico (%)					
	HNO_3		HCl		H_2SO_4	
	Sob UV	Sob AQ	Sob UV	Sob AQ	Sob UV	Sob AQ
PAni- Fe_3O_4 1h	7,8	6,3	8,1	6,2	13,0	5,7
PAni- Fe_3O_4 2h	11,4	6,3	16,3	5,8	24,4	6,5
PAni- Fe_3O_4 3h	15,4	8,4	15,7	7,1	27,7	16,1
PAni- Fe_3O_4 4h	18,7	8,9	23,3	7,4	52,2	15,2

Como esperado, de forma geral, as quantidades de Fe_3O_4 diminuem com o tempo de polimerização, em contrapartida a quantidade de polímero aumenta. Estas observações evidenciam que existe, de fato, um consumo das nanopartículas de magnetita em meio ácido. Este consumo por sua vez libera para a solução Fe(III) e este deve participar da oxidação do monômero, produzindo a polianilina. Ainda pode ser visto que as quantidades de polianilina nos nanocompósitos formados por aquecimento são em geral cerca de duas vezes menores que nos sob UV. Esta observação corrobora com as análises de difração de raios-X abordadas no subitem 3.3.1.1.

Para efeito de comparação foram feitas análises termogravimétricas da polianilina pura, sintetizada com persulfato de amônio, e da a polianilina obtida após 24 h do nanocompósito sob UV em H_2SO_4 (Figura 41). Para a polianilina sintetizada com persulfato de amônio observa-se que a degradação em atmosfera de oxigênio ocorre entre 300 e 600°C . Nos nanocompósitos a degradação da PANi na maioria dos casos ocorre na faixa de 300 e 450°C , com excessão dos nanocompósitos em H_2SO_4 . Estas diferenças nas temperaturas de decomposição podem ser explicadas supondo-se que a PANi sintetizada nos nanocompósitos pode apresentar-se de forma nanoestruturada, o

que levaria a temperaturas de decomposição mais baixas do que as das polianilinas sintetizadas com persulfato de amônio.

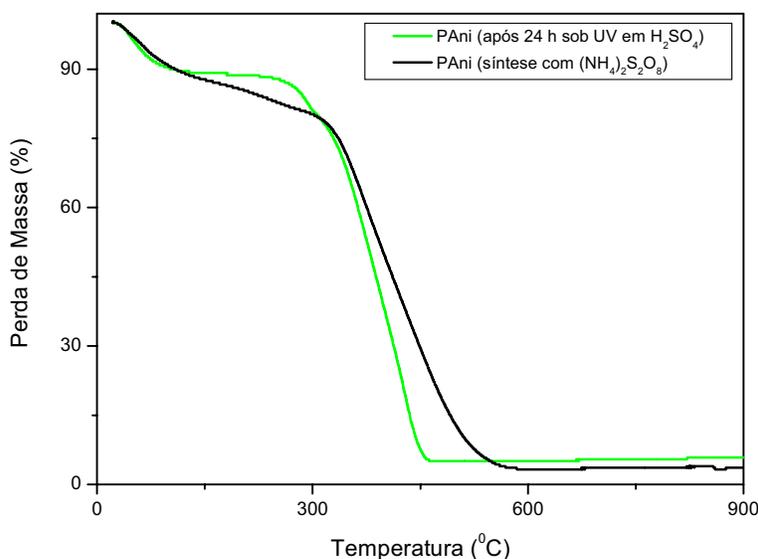


Figura 41: Termogramas obtidos em atmosfera de O₂, para as amostras de polianilina após 24 h sob UV em H₂SO₄ e polianilina sintetizada com (NH₄)₂S₂O₈.

Como visto pelas análises de DRX, a polianilina recuperada da síntese em H₂SO₄ por 24 h sob UV não mais apresenta picos característicos das nanopartículas de óxido de ferro. É possível, porém, que a morfologia da PAni permaneça a mesma após o consumo das nanopartículas, causando a diminuição das temperaturas de degradação observadas na Figura 41. Se confirmada, a formação de nanoestruturas pode levar ao aprimoramento ou desenvolvimento de aplicações que dependam, por exemplo, da área superficial, que deve ser mais alta que a de amostras sintetizadas quimicamente.

3.3.1.3. Análises por Espectroscopia na região do IV

Nas Figuras 42 e 43 são apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho para magnetita, polianilina preparada em HNO₃ e para os nanocompósitos PAni-Fe₃O₄ com tempo de reação de 1, 2, 3 e 4 h em HNO₃, HCl e H₂SO₄ sob UV e sob AQ.

Analisando os espectros da magnetita pura (Figuras 42 e 43 (f)) observa-se uma banda em torno de 3300 cm⁻¹ característica do estiramento O-H que pode ser atribuída a

moléculas de água adsorvidas na superfície das nanopartículas de Fe_3O_4 ¹⁷⁷, corroborando com os dados obtidos experimentalmente. Além disso, observam-se que existem picos em torno de 400 e 589 cm^{-1} que estão correlacionados com o estiramento do modo vibracional do Fe-O^{1,99}.

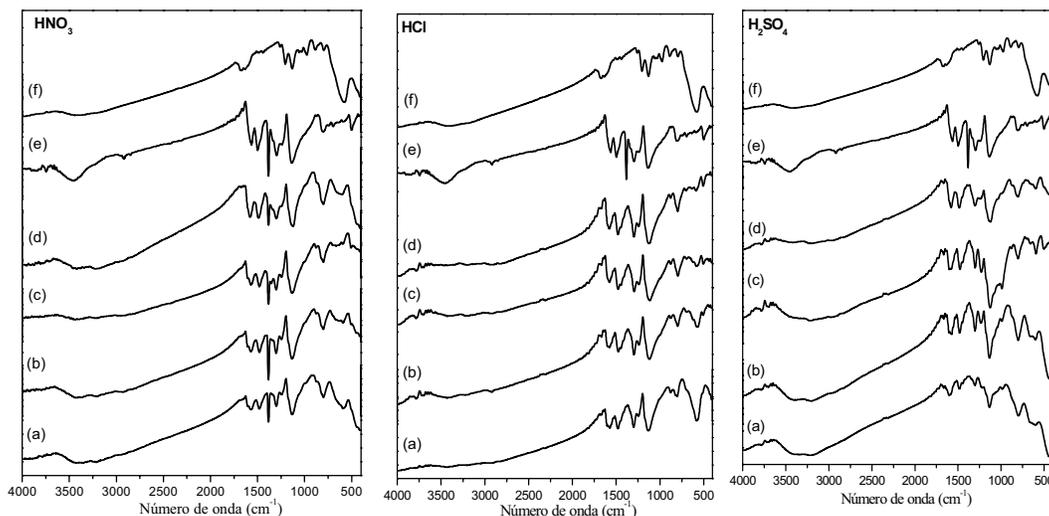


Figura 42: Espectros de absorção no infravermelho para os nanocompósitos de PANi- Fe_3O_4 sob UV (a) em 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h e (d) 4 h de síntese. (e) para polianilina pura e (f) magnetita pura.

Para a polianilina pura (Figuras 42 e 43 (e)), são observados dois picos próximos a 1500 cm^{-1} e 1574 cm^{-1} , atribuídos aos estiramentos dos anéis benzenoidais (NH-B-NH) e quinoidais (N=Q=N), respectivamente, que caracterizam o estado de oxidação do sal de esmeraldina. O pico em 1382 cm^{-1} que só é observado para os nanocompósitos sintetizados em HNO_3 é atribuído ao nitrato¹⁷⁸. Em torno de 1300 cm^{-1} observa-se um pico que pode ser atribuído a estiramentos C-N¹⁰⁰. O pico observado em torno de 1135 cm^{-1} é atribuído a deformação C-H fora do plano no anel benzênico ou a estiramentos C-N^{99,179}.

Para os nanocompósitos de PANi- Fe_3O_4 sob UV (Figura 42), observa-se que o pico em 589 cm^{-1} , característico do modo vibracional Fe-O¹⁸⁰ da magnetita pura, sofre um deslocamento para 615 cm^{-1} . Também se observa um deslocamento de cerca de

¹⁷⁷ Kryszewski, M.; Jeszka, J. K.; *Synth. Met.*; 94 (1998) 99.

¹⁷⁸ Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 5ª Edição, Guanabara-Koogan, (1994) 113 a 117.

¹⁷⁹ Lu, X.; Mao, H.; Chao, D.; Zhang, W.; Wei, Y.; *J. Solid State Chem.*; 179 (2006) 2609.

¹⁸⁰ Li, P.; Yu, B.; Wei, X.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 93 (2004) 362.

12 cm^{-1} para menor número de onda no pico correspondente aos anéis benzenoidais (1500 cm^{-1}) da PANi. Ambos deslocamentos indicam que pode existir uma interação entre a cadeia polimérica e as nanopartículas de Fe_3O_4 ³⁰. Os demais picos originados do Fe_3O_4 não são observados claramente nos espectros dos nanocompósitos devido à sobreposição com os picos da PANi. Por exemplo, na região em torno de 800 cm^{-1} , observa-se um pico presente em todos os nanocompósitos. Entretanto, além do pico de baixa intensidade em 796 cm^{-1} normalmente correlacionado com o estiramento Fe-O¹⁷⁷, existe um pico atribuído ao estiramento C-H da PANi^{29,99}, o que dificulta a atribuição nos nanocompósitos. A maioria dos picos observados para a PANi pura são observados também nos nanocompósitos.

Análises similares foram feitas para os espectros obtidos com sulfato e cloreto de anilínio, e na Tabela 14 são mostradas as bandas de absorção de IV que apresentaram deslocamento significativo para PANi e Fe_3O_4 puras e para PANi- Fe_3O_4 com 4 horas de reação, para nitrato, sulfato e cloreto de anilínio, respectivamente.

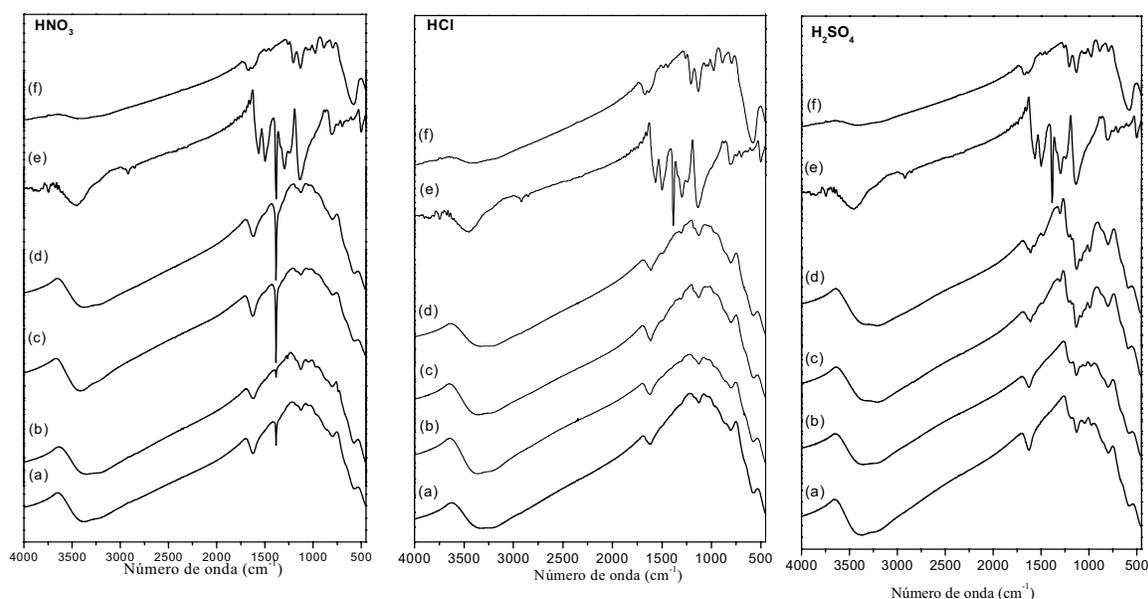


Figura 43: Espectros de absorção no Infravermelho para os nanocompósitos de PANi- Fe_3O_4 sob AQ (a) em 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h e (d) 4 h de síntese. (e) para polianilina pura e (f) magnetita pura.

Para os nanocompósitos de PANi- Fe_3O_4 sob AQ (Figura 43), observa-se que o pico em torno de 589 cm^{-1} (modo vibracional Fe-O¹⁸⁰) desloca-se para 577 cm^{-1} nos três

sistemas de ácidos (HNO_3 , HCl e H_2SO_4). O pico quinoidal da PANi em 1574 cm^{-1} se desloca para números de onda mais altos, também nos três sistemas, Tabela 14. Como já exposto este deslocamento pode evidenciar a existência de interação entre a cadeia polimérica e as nanopartículas de Fe_3O_4 ^{28,30,94}. O deslocamento dos picos pode ser atribuído à interação entre os orbitais 3d existentes nas nanopartículas de Fe_3O_4 com os átomos de nitrogênio da polianilina, para possivelmente, originar uma ligação coordenada^{30,105}. O pico benzenoidal (1500 cm^{-1}) praticamente só aparece nas amostras de 3 e 4 h de síntese, e pode ser considerado um ombro nos espectros das amostras em HNO_3 . O pico em 1300 cm^{-1} é também mais visível nessas amostras, enquanto o pico característico da deformação C-H fora do plano no anel benzênico, aparece em todos os espectros.

Tabela 14: Bandas de absorção de IV (cm^{-1}) que apresentaram deslocamento significativo para PANi e Fe_3O_4 puras e para PANi- Fe_3O_4 com 4 horas de reação sob UV e sob aquecimento (AQ).

AMOSTRA	N=Q=N	NH-B-NH	Fe-O
PAni pura	1574	1500	-
Fe_3O_4 pura	-	-	589
PAni- Fe_3O_4 , 4 h (HNO_3 /Anilina) sob UV	1572	1488	615
PAni- Fe_3O_4 , 4 h (H_2SO_4 /Anilina) sob UV	1583	1485	615
PAni- Fe_3O_4 , 4 h (HCl /Anilina) sob UV	1572	1478	615
PAni- Fe_3O_4 , 4 h (HNO_3 /Anilina) sob AQ	1620	1496	577
PAni- Fe_3O_4 , 4 h (H_2SO_4 /Anilina) sob AQ	1620	1483	577
PAni- Fe_3O_4 , 4 h (HCl /Anilina) sob AQ	1608	1471	577

3.3.1.4. Análises por MEV e EDS

Nas Figuras 44 a 46 são mostradas imagens de MEV dos nanocompósitos PANi- Fe_3O_4 preparados na presença de UV em HNO_3 , HCl e H_2SO_4 . Para os três nanocompósitos observa-se a formação de estruturas esféricas com diâmetro da partícula (D_p) médio da ordem de $1,5 \pm 0,2 \text{ }\mu\text{m}$; $3,7 \pm 0,8 \text{ }\mu\text{m}$ e $0,9 \pm 0,3 \text{ }\mu\text{m}$, respectivamente.

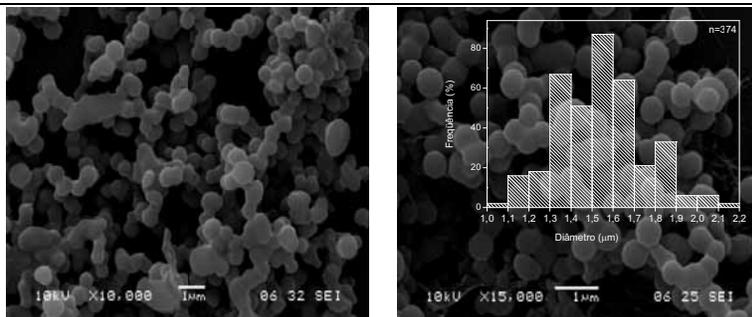


Figura 44: Imagens de MEV e histograma de distribuição de diâmetro das partículas, para o nanocompósito PANi-Fe₃O₄ em HNO₃ sob UV por 2 h.

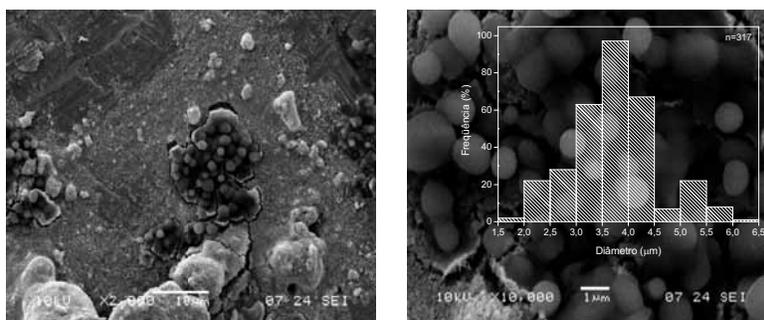


Figura 45: Imagens de MEV e histograma de distribuição de diâmetro das partículas para o nanocompósito PANi-Fe₃O₄ em HCl sob UV por 2 h.

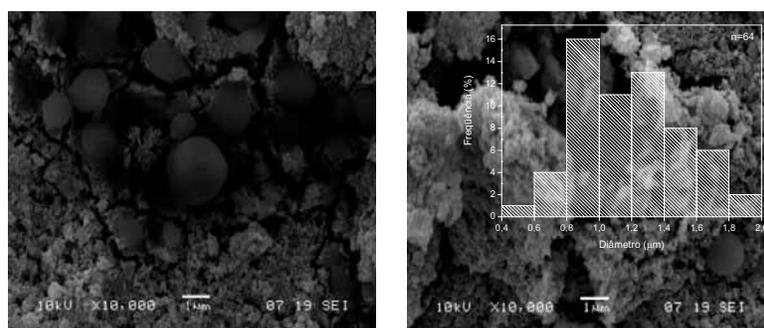


Figura 46: Imagens de MEV e histograma de distribuição de diâmetro das partículas para o nanocompósito PANi-Fe₃O₄ em H₂SO₄ sob UV por 2 h.

Sabendo-se que o tamanho dos cristalitos (D_{DRX}) de magnetita pura diminui à medida que a polianilina é formada, é plausível sugerir que esta morfologia esférica de escala micrométrica é devida ao polímero. Para a confirmação desta suposição, análises de EDS foram realizadas em algumas áreas no nanocompósito. A Figura 47 (a), mostra uma micrografia para o nanocompósito PANi-Fe₃O₄ preparado em HCl 2 h sob UV, com quatro áreas selecionadas. A área 1 na Figura 47 (a) apresenta morfologia predominante de pequenas partículas aglomeradas. O espectro de EDS (Figura 47 (b)) mostra que nesta área as partículas são compostas preferencialmente por ferro e oxigênio, oriundos da magnetita. Linhas dos elementos Al (advindas do porta amostras)

e Au (advindas do recobrimento) são observadas e não devem ser levadas em consideração nas análises do espectro.

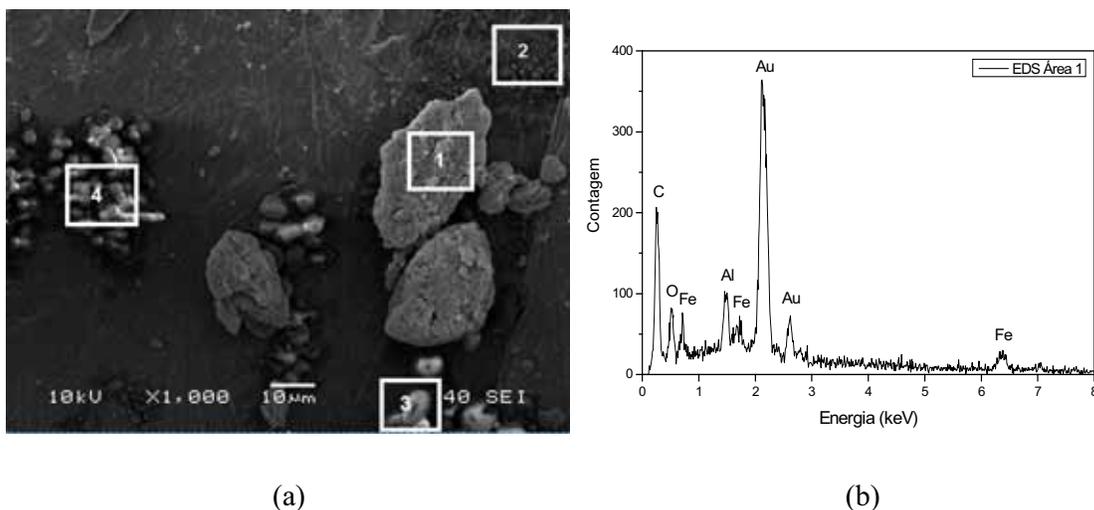


Figura 47: (a) Imagem por MEV destacando as áreas onde foram feitas as análises por EDS para a amostra PANi-Fe₃O₄ em HCl sob UV por 2 h e (b) EDS para a área 1 evidenciando a presença de Fe.

As áreas 2, 3 e 4 apresentam morfologia predominante esféricas, semelhantes às das Figuras 44 a 46. Os espectros de EDS obtidos para estas áreas não mostram qualquer sinal referente ao ferro, sugerindo que estas morfologias esféricas são compostas predominantemente de polianilina (Figura 48). A ausência de linhas referentes ao N e Cl deve-se provavelmente à baixa intensidade tipicamente observada para o N e ao mascaramento do Cl por linhas da série M do ouro.

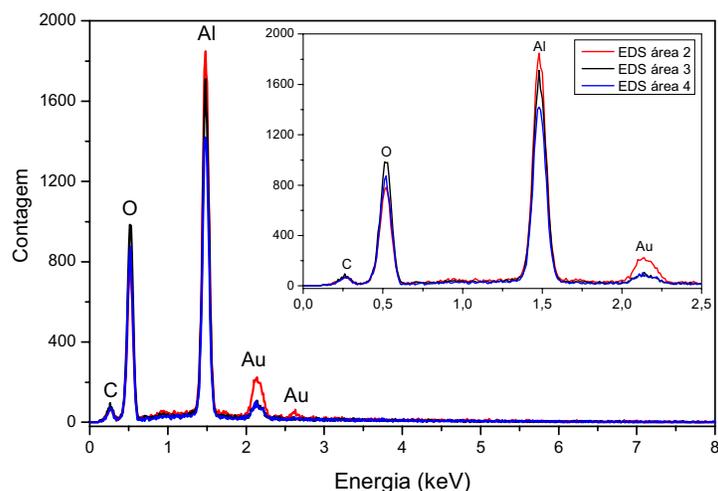


Figura 48: EDS das áreas 2, 3 e 4 evidenciando a ausência de Fe.

A Figura 49 mostra imagens de MEV para os nanocompósitos PANi-Fe₃O₄ em HNO₃ após 4 h sob aquecimento. Morfologias semelhantes são observadas para as amostras correspondentes em HCl e H₂SO₄ (não mostradas aqui). O material consiste de aglomerados de partículas esféricas, provavelmente compostas de PANi e nanopartículas de óxido de ferro. O tamanho destas partículas é significativamente maior do que o das nanopartículas de Fe₃O₄ pura. Por outro lado, a morfologia é claramente diferente daquela dos compósitos preparados sob UV, em que esferas mais regulares e maiores são vistas.

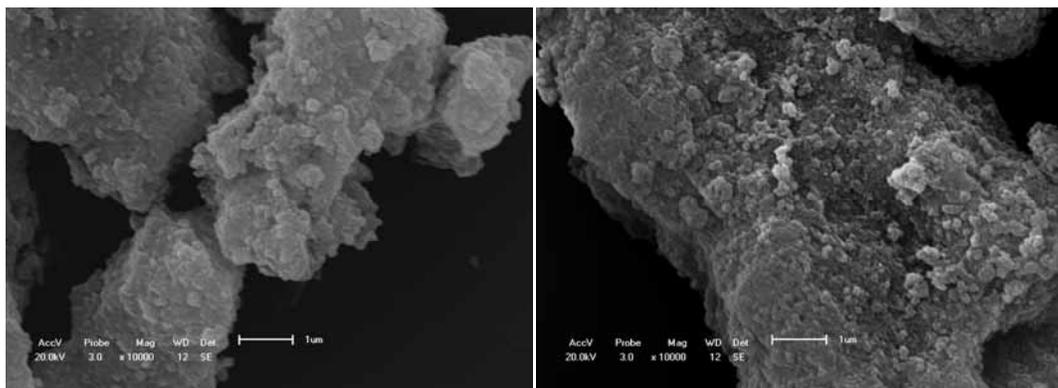


Figura 49: Imagens de MEV para os nanocompósitos PANi-Fe₃O₄ em HNO₃ após 4 h sob aquecimento.

A morfologias da PANi pura sintetizada quimicamente e do material obtido com nanopartículas de Fe₃O₄ em H₂SO₄ após 24 h sob UV são mostradas nas Figura 50 e 51, respectivamente. Pode-se observar que as morfologias das duas polianilinas são semelhantes, ambas apresentando estruturas fibrilares. Na PANi pura sintetizada com persulfato de amônio estas fibras apresentam-se mais dispersas (Figura 50), característica de polianilinas sintetizadas quimicamente freqüentemente com o uso de surfactantes ou polimerização interfacial^{176,181,182}. A PANi obtida após 24 h sob UV em H₂SO₄, apresenta estruturas globulares que parecem estar cobertas por fibras mais curtas, possivelmente aglomerados de Fe₃O₄ e polianilina. É possível também que estas fibras estejam se enovelando e formando os glóbulos observados.

¹⁸¹ Lahiff, E.; Woods, T.; Blau, W.; Wallace, G. G.; Diamond, D.; *Synth. Met.*; 159 (2009) 741.

¹⁸² Du, Z.; Li, C.; Li, L.; Zhang, M.; Xu, S.; Wang, T.; *Mater. Sci. Eng., C*; 29 (2009) 1794.

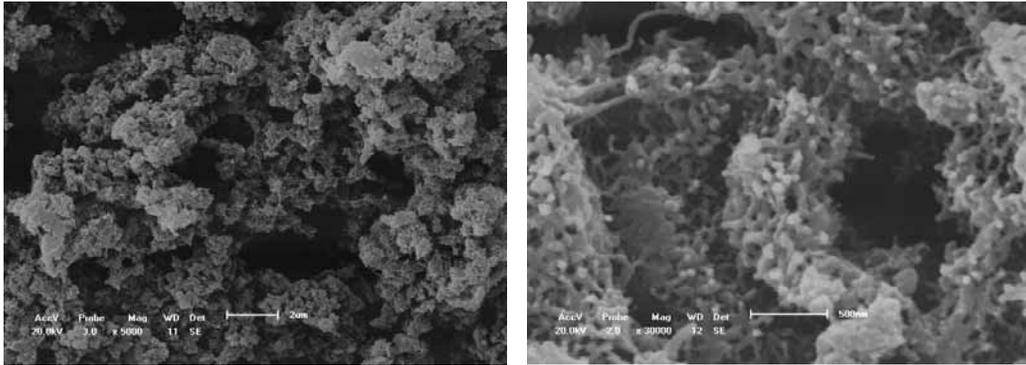


Figura 50: Imagens de MEV para PANi pura sintetizada com persulfato de amônio.

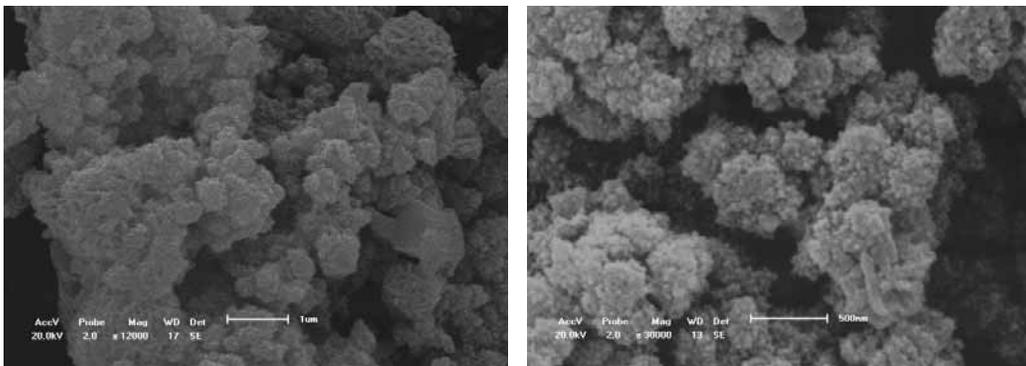


Figura 51: Imagens de MEV para material obtido com nanopartículas de Fe_3O_4 em H_2SO_4 após 24 h sob UV.

3.3.1.5. Medidas Elétricas

Os gráficos de condutividade *ac* em função da frequência do potencial elétrico aplicado, obtidos para as amostras de magnetita pura e para os nanocompósitos de PAni-Fe₃O₄ (1, 2, 3 e 4 h sob UV, em H₂SO₄), são mostrados na Figura 52.

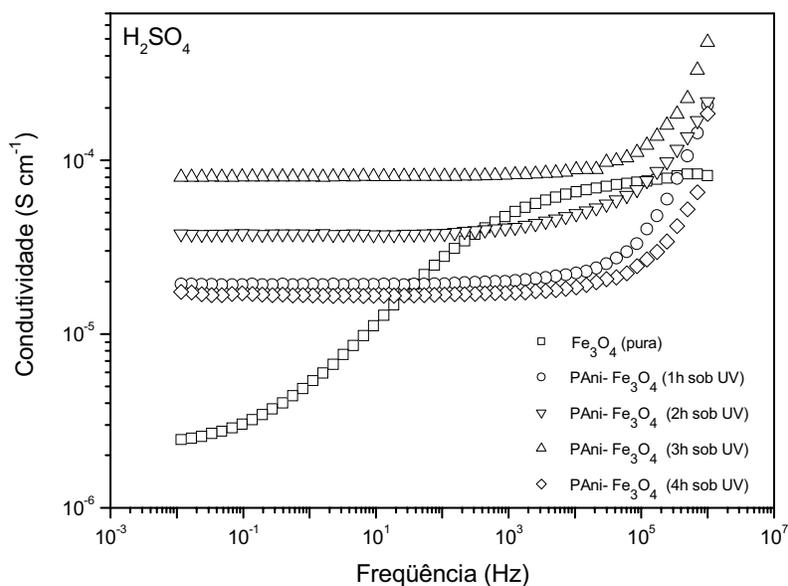


Figura 52: Curvas de condutividade para Fe₃O₄ pura e nanocompósitos PAni-Fe₃O₄ em H₂SO₄ sob UV.

Para a magnetita pura observa-se que nas regiões de baixa frequência não é atingido um valor constante de condutividade. Pode-se, entretanto, observar uma tendência à obtenção de um patamar de condutividade. O valor de condutividade *dc* da magnetita, obtido por extrapolação da curva *ac* (Figura 52), corresponde a $2,4 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$. Amostras em *bulk* de magnetita¹ apresentam valores de condutividade na faixa de 10^2 - 10^3 S cm^{-1} . As medidas neste trabalho foram feitas com pastilhas das nanopartículas de Fe₃O₄ prensadas, o que poderia explicar a diferença de condutividade observada. De forma geral, a condutividade da magnetita pode ser explicada pelo mecanismo do tipo *hopping*, onde elétrons migram entre os sítios Fe²⁺ e Fe³⁺¹⁸³, ou através da migração de vacâncias entre Fe²⁺ e Fe³⁺ nos sítios octaédricos¹.

¹⁸³ Zaki, H. M.; *Physica B*; 363 (2005) 232.

Os nanocompósitos de PAni-Fe₃O₄ comportam-se de forma bastante diferente com relação à magnetita pura. Na região de frequência onde há dispersão de condutividade da magnetita, a condutividade *dc* dos nanocompósitos permanece constante. Para os nanocompósitos sintetizados com 1, 2, 3 e 4 h os valores de condutividade *dc* correspondem a $1,96 \times 10^{-5}$, $3,71 \times 10^{-5}$, $7,92 \times 10^{-5}$ e $1,74 \times 10^{-5}$ S cm⁻¹, respectivamente. De maneira geral observa-se que a condutividade dos nanocompósitos é cerca de uma ordem de grandeza maior que a amostra de magnetita pura. Com o aumento do tempo de síntese e conseqüente aumento da quantidade de polianilina (sugerido pelos resultados de TGA), a condutividade dos nanocompósitos sintetizados com 1, 2 e 3 h também aumenta. Os valores de condutividade para estes nanocompósitos concordam com trabalhos recentemente publicados^{27,99}, tipicamente da ordem de 10^{-5} S cm⁻¹. Estes trabalhos reportaram valores de condutividade *dc* para PAni pura entre 10^{-4} e 10^{-2} S cm⁻¹.

Por outro lado, para a amostra sintetizada com 4 h, o valor da condutividade diminui, assemelhando-se ao valor obtido para a amostra tratada com 1 h de síntese. Este fato pode ser atribuído à formação de novas espécies no meio, possivelmente oriundas da degradação do polímero em função do excesso de exposição ao UV¹⁸⁴. Outra possibilidade é que partes das cadeias estão superoxidadas ou ramificadas devido ao tempo de reação na presença de ácido sulfúrico e de oxidante¹⁸⁵.

3.3.1.6. Análise de Comportamento Magnético

O comportamento magnético das amostras foi investigado através das curvas de histerese. Para as nanopartículas de Fe₃O₄ pura, mostrada na Figura 53, pode-se observar que estas apresentam um comportamento ferromagnético, com a magnetização de saturação relativamente alta, M_s em torno de 74 emu/g. Estes valores de magnetização de saturação são maiores que os valores obtidos nos trabalhos de Zhang *et al.*²⁷ e Apesteguy *et al.*⁹⁹ onde foram observados valores de M_s em torno de 60 emu/g para nanopartículas de Fe₃O₄.

¹⁸⁴ Lin, Y-J; Yang, F-M; Lin, C-S; *J. Appl. Phys.*; 102 (2007) 103702.

¹⁸⁵ Fong, Y.; Schlenoff, J. B.; *Polymer*; 36 (1995) 639.

Nesta curva podem ser observadas as presenças de magnetização remanente, M_r , e campo coercitivo, H_c , mostrando que as nanopartículas de magnetita apresentam comportamento ferromagnético.

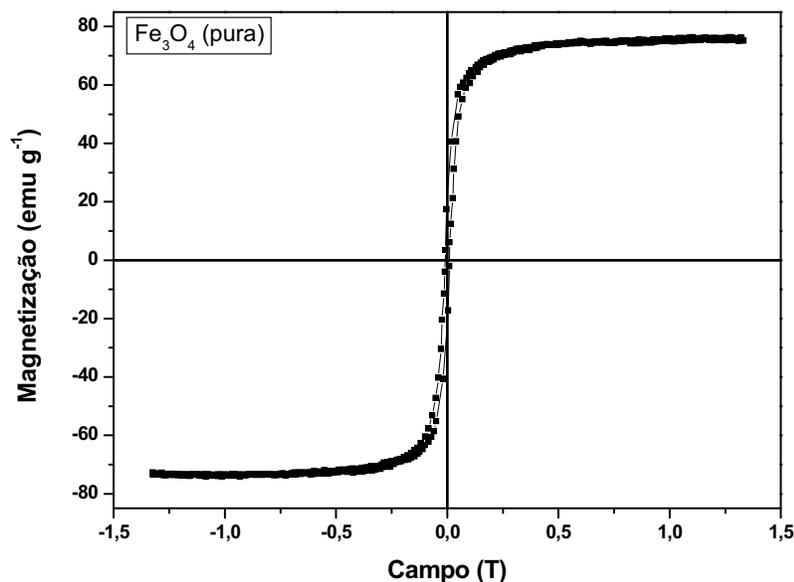


Figura 53: Curva de Histerese para a magnetita pura.

Análises de magnetização *ZFC-FC* também foram feitas para as nanopartículas de Fe_3O_4 (pura) e para os nanocompósitos de PAni- Fe_3O_4 (em HNO_3 sob 1, 2 e 4 h sob UV) (Figura 54). Do ponto de vista geral observa-se que o comportamento magnético apresenta irreversibilidade uma vez que as curvas de *ZFC* e *FC* não coincidem. Não se pode, portanto, identificar comportamento superparamagnético, que seria caracterizado por um máximo na curva *ZFC* e sobreposição das curvas *FC* e *ZFC* para temperaturas mais altas. Estes resultados estão de acordo com os tamanhos médios de cristalitos (~ 26 nm) obtidos por DRX, pois é bem conhecido da literatura que o comportamento superparamagnético é característico de materiais com diâmetros menores ou da ordem de 10 nm⁴⁵.

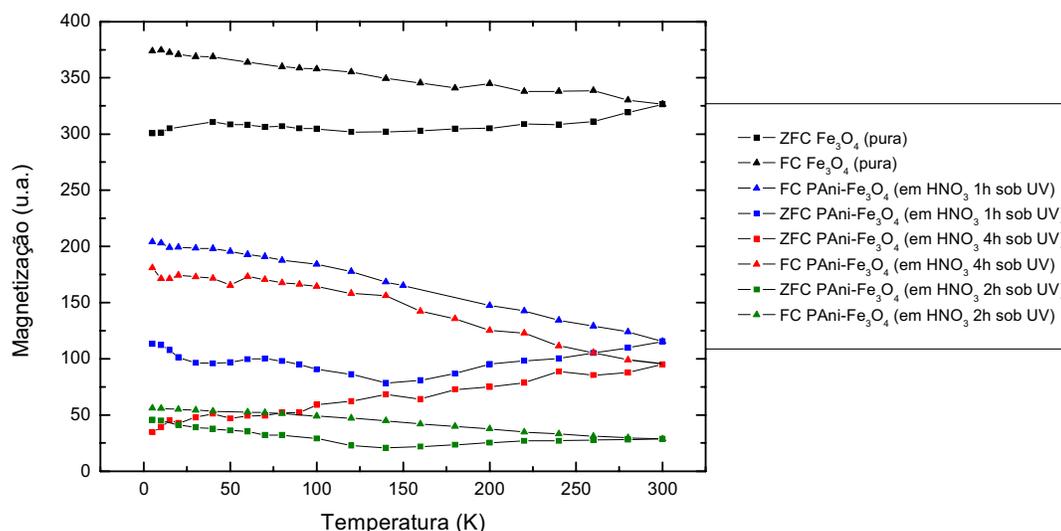


Figura 54: Curvas *ZFC-FC* para as amostras de Fe₃O₄ pura e nanocompósitos em HNO₃ com 1, 2 e 4 h sob UV.

Observa-se também na Figura 54 que o nanocompósito de PANi-Fe₃O₄ 1 h sob UV apresenta a diferença entre os valores de magnetização *ZFC-FC* comparável ao da magnetita pura. Esta diferença diminui bastante para a amostra de PANi-Fe₃O₄ 2 h sob UV. Este comportamento pode ser explicado pela proposta de que com o aumento do tempo de síntese dos nanocompósitos as partículas de Fe₃O₄ são consumidas e conseqüentemente a magnetização sofre diminuição. A diminuição de tamanho de cristalito foi comparada pelas análises de DRX. Uma observação interessante é que a magnetização do nanocompósito de PANi-Fe₃O₄ sob 4 h de exposição a UV é maior que o de 2 h.

Nas curvas de histerese para os nanocompósitos PANi-Fe₃O₄ (em HNO₃, Figura 55), observa-se uma magnetização de saturação em torno de 60 emu/g com 1 h de exposição à UV. Também se observa uma inversão na magnetização da amostra sob 4 h sob UV, que apresenta valores maiores do que na amostra sob 3 h. Este comportamento é semelhante ao observado nas medidas de *ZFC-FC* (Figura 54), onde foi vista a inversão dos valores de magnetização entre 2 e 4 h. Este efeito também foi observado para as amostras preparadas em ácido clorídrico, em que M_s inverte entre 3 e 4 h. Nas análises de DRX foi observada a formação de uma segunda fase a partir das 2 h de

síntese, que foi indexada como goetita. O surgimento da goetita, que é antiferromagnética, e o consumo da magnetita explicam a diminuição da magnetização com o tempo de síntese. As observações de inversão dos valores de magnetização entre 3 e 4 h poderiam ser explicadas pela formação de uma terceira fase cristalina, magnética, que poderia ser a ferroxihita δ' -FeOOH. Esta fase pode estar sobreposta às bandas amorfas dos difratogramas, pois o padrão de difração da ferroxihita possui picos bastante largos (JCPDS n^o: 13-0087)¹. Outra possibilidade é que após a formação da segunda fase cristalina (goetita), esta passaria a ser dissolvida mais rapidamente. Assim, a diminuição inicial da magnetização ocorreria devido ao aparecimento de uma fase não magnética. Se esta fase for atacada mais rapidamente, a quantidade relativa da fase magnetita aumenta, o que geraria um aumento nos valores de magnetização.

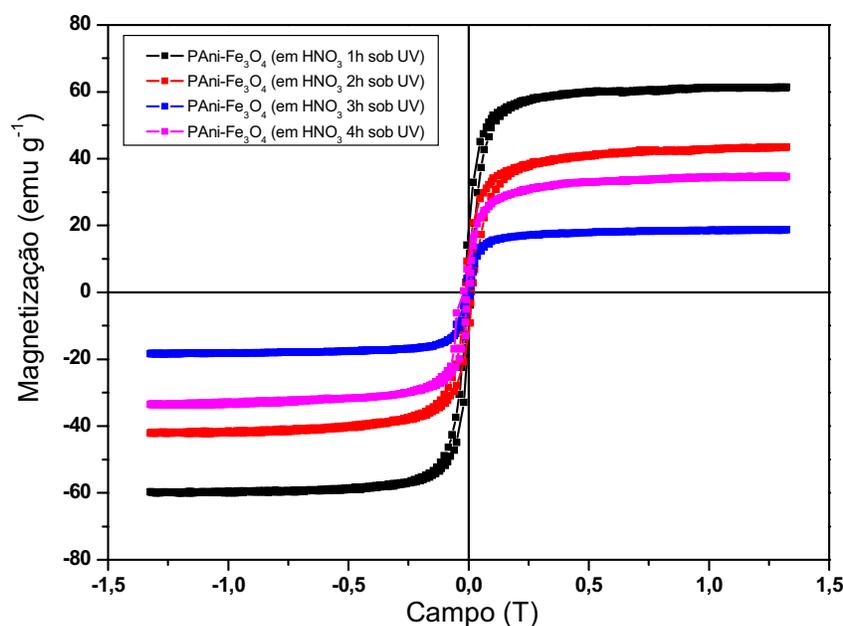


Figura 55: Curva de Histerese para os nanocompósitos formados com HNO₃/Anilina com 1, 2, 3 e 4 h sob UV.

As curvas de histerese para os nanocompósitos sintetizados em HCl e H₂SO₄ com 1, 2, 3 e 4 h sob UV, são mostradas nas Figuras 56 (a) e (b), respectivamente. Pode ser observado que a magnetização de saturação nos dois casos tende a diminuir com o aumento do tempo de síntese, este evento pode ser explicado pelo fato de que ocorre

uma diminuição da quantidade de partículas de Fe_3O_4 com o tempo de reação. Entretanto observa-se uma inversão nos valores de magnetização na amostra sob 3 h de exposição ao UV (18,35 emu/g) aumenta quando comparada com as amostras sob 4 h (22,10 emu/g), em HCl.

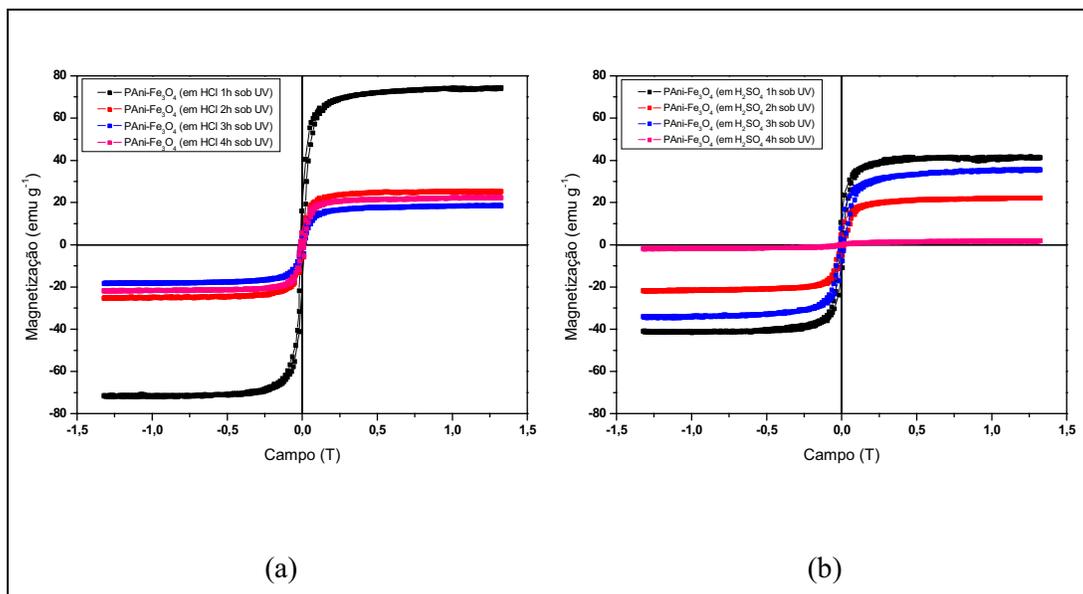


Figura 56: Curvas de histerese para os nanocompósitos sintetizados com (a) cloreto e (b) sulfato de anilínio sob 1, 2, 3 e 4 h de síntese sob UV.

O mesmo efeito de inversão de magnetização também é observado para as amostras sintetizadas em H_2SO_4 neste caso foi observado na síntese de 2 h (21,93 emu/g) para a de 3 h (34,85 emu/g). O efeito de inversão de magnetização nestes casos pode também ser associado à possibilidade de que em um dado momento da síntese de polimerização uma terceira fase cristalina também magnética seja formada, como sugerido anteriormente (ferroxihita (δ' -FeOOH, JCPDS n^o: 13-0087). Ou devido ao consumo mais rápido da segunda fase (goetita), predominando neste momento maior quantidade de magnetita, como sugerido anteriormente. A Tabela 15 resume os valores de M_s , M_r e H_c para a magnetita pura e para todos os nanocompósitos sob UV.

Tabela 15: Valores de M_s , M_r e H_c para a magnetita pura e para todos os nanocompósitos sob UV.

AMOSTRA	Tempo sob UV (h)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (T)
Fe ₃ O ₄ (pura)	0	74,30	21,25	9,3
	1	60,43	15,30	9,8
PAni-Fe ₃ O ₄ (HNO ₃)	2	42,72	11,84	12,0
	3	18,43	5,35	11,5
	4	34,08	9,06	14,5
	1	70,05	19,20	10,1
PAni-Fe ₃ O ₄ (HCl)	2	25,15	7,40	11,0
	3	18,35	5,20	9,8
	4	22,10	6,85	10,7
	1	41,09	13,71	10,2
PAni-Fe ₃ O ₄ (H ₂ SO ₄)	2	21,93	6,30	11,9
	3	34,85	9,50	11,2
	4	1,80	0,18	9,1

Pode-se concluir que a magnetização e demais parâmetros dos nanocompósitos são reduzidos com o aumento do tempo de síntese, refletindo o consumo das nanopartículas de magnetita. Isso pôde também ser acompanhado pelos resultados de DRX, TGA e condutividade. Por outro lado, após esta diminuição inicial das propriedades ocorre um aumento da magnetização (das amostras sintetizadas em 3 h para as de 4 h no caso do HCl e HNO₃, e de 2 h para 3 h no caso do H₂SO₄). A formação de uma terceira fase, magnética, pode explicar este comportamento, embora esta fase não tenha sido identificada pelas técnicas utilizadas.

3.4. Síntese dos nanocompósitos de PANi-Fe₃O₄-Quitosana

Na Figura 57(a) e (b) são mostradas as fotografias das misturas de quitosana, magnetita e anilina em meio ácido (HCl), antes e após exposição à luz UV, respectivamente. É possível observar o aparecimento da cor verde característica da polianilina na forma de sal de esmeraldina, que comprova que a reação ocorre com as nanopartículas e a anilina mesmo na presença de quitosana. Esta reação gera um compósito de Polianilina-Fe₃O₄-Quitosana (PANi-Fe₃O₄-QT), e a quitosana neste caso permite a formação de filmes deste material com características da polianilina e da magnetita.

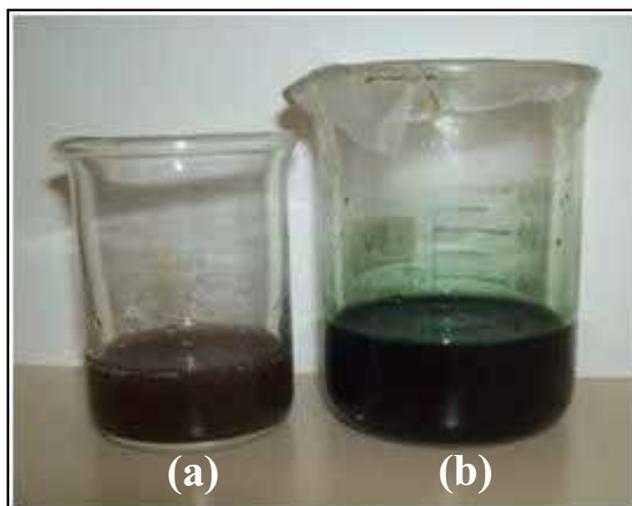


Figura 57: Fotografia da solução de quitosana com (a) Fe₃O₄ e anilina antes da exposição à UV e (b) após 20 h sob UV.

Os filmes obtidos apresentam a cor verde característica da PANi, enquanto filmes de quitosana pura são transparentes e incolores. Sob condições semelhantes, não foi possível a obtenção de filmes do compósito PANi-Fe₃O₄ sem a presença da quitosana.

3.4.1. Caracterização dos nanocompósitos de PAni-Fe₃O₄-QT

3.4.1.1. Análises por Espectroscopia na região do IV

O filme de PAni-Fe₃O₄-QT foi triturado e prensado em pastilha de KBr e caracterizado através de espectroscopia no infra-vermelho. Na Figura 58 são mostrados os espectros de absorção no IV para (a) a quitosana pura, (b) para o filme de PAni-QT e (c) para o filme de PAni-Fe₃O₄-QT.

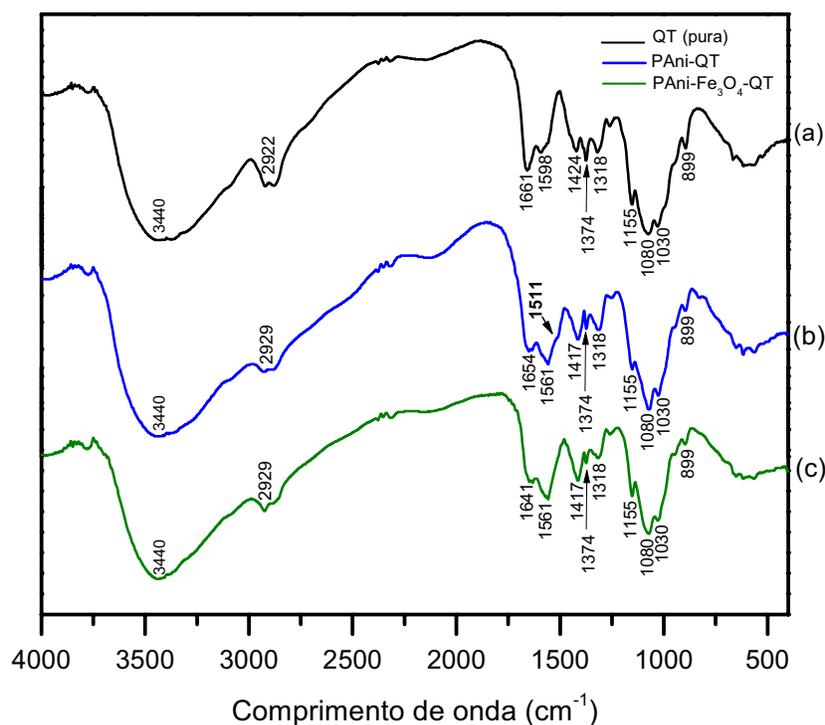


Figura 58: Espectros de absorção no IV, (a) para quitosana pura, (b) para o filme de PAni-QT e (c) para o filme de PAni-Fe₃O₄-QT.

Para a quitosana pura pode-se observar uma banda em torno de 3440 cm⁻¹ atribuída ao estiramento axial de OH³³, esta banda encontra-se sobreposta à banda de estiramento N-H. Bandas em 2920 cm⁻¹ podem ser atribuídas às ligações C-H³⁴.

Observa-se um pico por volta de 1660 cm^{-1} correspondente a deformação axial de $\text{C}=\text{O}$ da amida e outro pico em torno de 1598 cm^{-1} atribuído a deformação angular N-H ^{34,186}. Em torno de 1424 cm^{-1} observa-se outro pico correspondente a deformação axial de CN da amida e em torno de 1374 cm^{-1} correspondente a deformação angular simétrica de CH_3 . A deformação axial CN de grupos aminos são encontradas em torno de 1318 cm^{-1} e bandas correspondentes a estruturas polissacarídicas nas regiões entre 1155 a 899 cm^{-1} . Bandas em 1080 e 1030 cm^{-1} também podem ser observadas e são devidas às ligações C-O-C características da estrutura dos sacarídeos^{127,132}.

Nos nanocompósitos PAni-QT e $\text{PAni-Fe}_3\text{O}_4\text{-QT}$ observam-se quatro deslocamentos significativos para comprimentos de onda menores: o primeiro do pico em 1660 cm^{-1} da QT pura para 1654 e 1641 cm^{-1} , respectivamente e o pico em 1598 cm^{-1} (QT pura) desloca para (1561 cm^{-1} nos dois nanocompósitos contendo PAni). Este deslocamento pode ser atribuído a uma possível interação entre a cadeia da quitosana e da polianilina^{127,132}.

No nanocompósito PAni-QT (Figura 58) é possível observar a formação de um ombro em torno de 1511 cm^{-1} que pode ser atribuído aos estiramentos de anéis benzenoidais da PAni . Observa-se também que a banda de absorção em 1661 cm^{-1} tem sua intensidade reduzida, enquanto que a em 1598 cm^{-1} aumenta (Figura 58), essa alteração também pode indicar a existência de interação entre os grupos N-H da quitosana e os hidrogênios protonados da polianilina como também entre esse grupo e o Fe_3O_4 ³⁵.

3.4.1.2. Análises por Espectroscopia na região UV-Vis

A Figura 59 mostra o espectro de absorção no UV-Vis da uma amostra de $\text{PAni-Fe}_3\text{O}_4\text{-QT}$ dissolvida em ácido fórmico. As bandas características da polianilina protonada (forma esmeraldina) podem ser vistas em torno de 300 , 400 e 780 nm . O primeiro pico é tipicamente atribuído a transições $\pi-\pi^*$ nos segmentos benzenoidais. As absorções em 400 e 780 nm são relacionadas com a presença de defeitos causados pela dopagem ácida e excitação das estruturas quinoidais. Ambas são fortemente relacionadas com o nível de dopagem da PAni ^{30,95,100,105,179}. O decaimento da banda em

¹⁸⁶ Barros, F. C. F.; Cavalcante, R. M.; Carvalho, T. V.; Dias, F. S.; Queiroz, D. C.; Vasconcellos, L. C. G.; Nascimento, R. F.; *Rev. Iberoam. Polím.*; 7(2006) 232.

780 nm e o aparecimento de uma banda adicional em torno de 550-600 nm sugerem uma desprotonação parcial da PANi. Esta última banda é atribuída a transições $n-\pi^*$ envolvendo elétrons não ligantes dos átomos de nitrogênio para a banda de condução π^* ⁸¹. O espectro mostra claramente a presença da PANi no compósito.

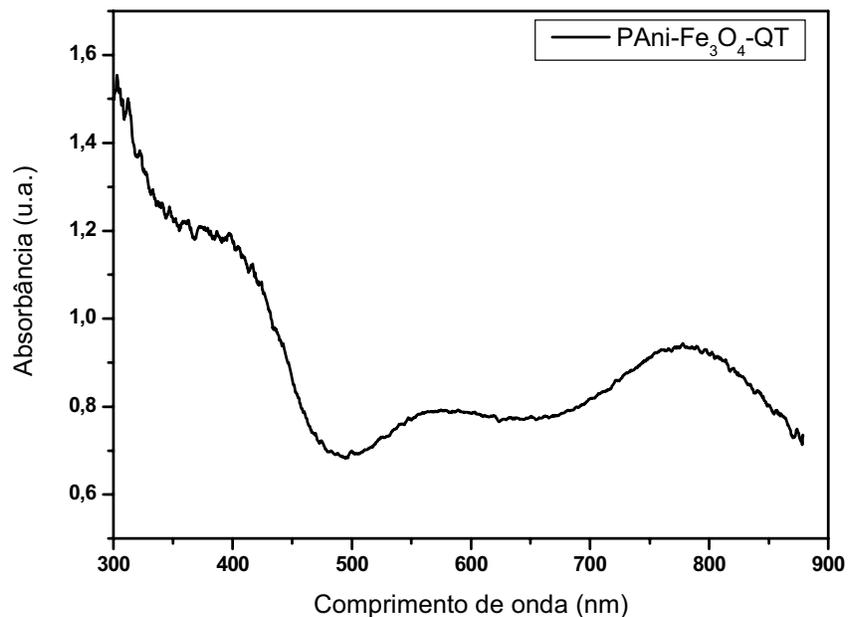


Figura 59: Espectro na região do UV-Vis para o nanocompósito PANi-Fe₃O₄-QT dissolvido em ácido fórmico.

3.4.1.3. Análises por MET

A Figura 60 mostra imagens de MET para uma amostra obtida a partir da solução utilizada para preparar o filme PAni-Fe₃O₄-QT. Pode-se observar que as nanopartículas de Fe₃O₄ apresentam-se bem dispersas (Figura 60 (a)) e com diâmetro de aproximadamente 5 nm (Figura 60 (b)).

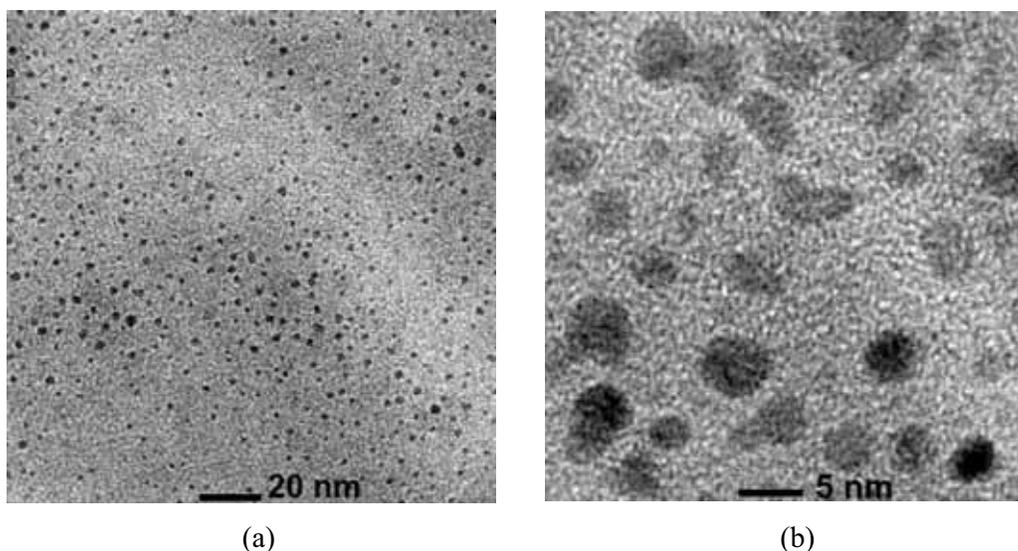


Figura 60: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para o nanocompósito PAni-Fe₃O₄-QT (a) com 25 nm e (b) com 5 nm de resolução, respectivamente.

Sabendo-se que as nanopartículas originalmente apresentam diâmetros de aproximadamente 25 nm, observa-se que o processo de síntese deste nanocompósito reduz significativamente o tamanho das partículas. Assim como na síntese dos nanocompósitos PAni-Fe₃O₄, essa redução deve ser devida à reação com o monômero anilina e dissolução pelo ácido do meio, possivelmente acentuada pela exposição de até 20 h sob irradiação UV.

3.4.1.4. Análise de Comportamento Magnético

Sabe-se que a redução do tamanho das nanopartículas de magnetita para valores menores que 10 nm confere à partícula um comportamento superparamagnético à temperatura ambiente^{26,31a,37}. Dessa forma é de se esperar que o nanocompósito preparado apresente propriedades superparamagnéticas.

A curva de magnetização em função do campo obtida para o nanocompósito,

PA_{ni}-Fe₃O₄-QT à temperatura ambiente, é apresentada na Figura 61. Pode-se verificar a inexistência de histerese, comprovando o comportamento superparamagnético do nanocompósito. A magnetização de saturação M_S é aproximadamente 1,25 emu/g.

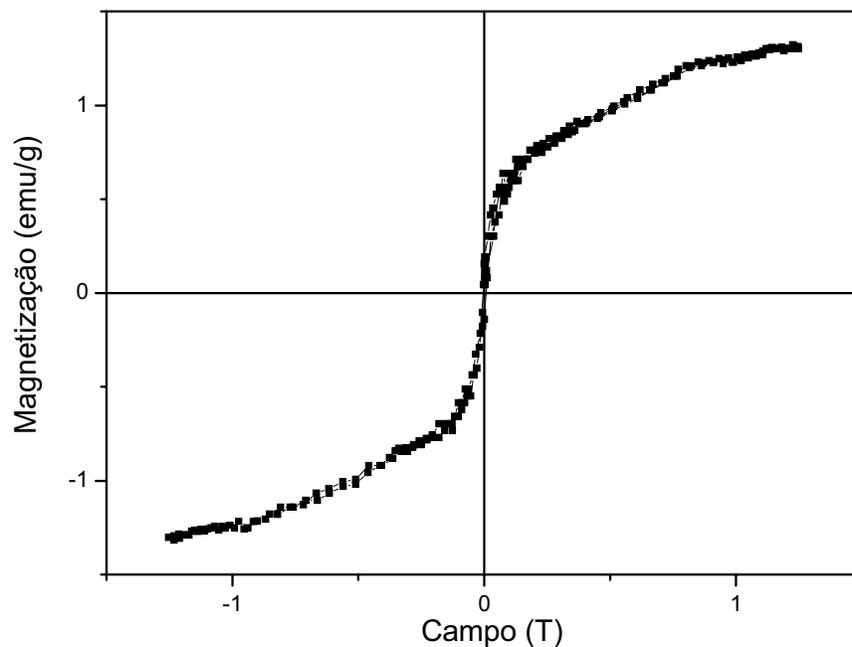


Figura 61: Curva de magnetização em função do campo aplicado para o sistema PA_{ni}-Fe₃O₄-QT.

Em resumo, uma nova rota de síntese de nanocompósito foi desenvolvida, em que a utilização da quitosana permitiu a obtenção de filmes contendo PA_{ni} e nanopartículas de Fe₃O₄. As nanopartículas tiveram seu tamanho reduzido de 25 nm para 5 nm. Esta redução de tamanho conferiu a propriedade de superparamagnetismo ao material, que acoplada às propriedades da polianilina e a processabilidade conferida pela quitosana pode levar a novas aplicações.

3.5. Síntese de materiais carbonáceos com polianilina e Fe₃O₄

O material obtido após as pirólises consistiu de um pó escuro em todos os casos, que podia ser atraído pelo campo magnético de um ímã próximo. As quantidades iniciais de polianilina e magnetita foram aproximadamente fixadas para todas as amostras em 120-150 mg de PANi e 10% desta massa de Fe₃O₄. As quantidades de produto recuperado variaram entre 60 e 85 mg. De forma geral, observou-se uma diminuição no percentual de material recuperado com o aumento da temperatura de pirólise.

3.5.1. Caracterização dos materiais carbonáceos com polianilina e Fe₃O₄

3.5.1.1. Análises por MEV

Nas figuras 62 a 65 são mostradas imagens de MEV para as amostras das misturas de PANi com nanopartículas de Fe₃O₄ pirolisadas por 2 h sob Ar. A morfologia observada para todas as temperaturas de pirólise inclui estruturas fibrilares de até cerca de 2 µm de comprimento. Essas fibrilas são mais espessas e menos numerosas na amostra obtida a 600°C (Figura 62). Seus diâmetros para as demais amostras foram estimados em cerca de 50 a 100 nm. Pode-se observar que algumas destas estruturas parecem ser compostas de glóbulos aglomerados de forma linear (Figura 65, lado esquerdo), enquanto outras parecem bastante lisas. Para as amostras obtidas a 600°C (Figura 62) e 700°C (Figura 63), a morfologia mais comum consiste de estruturas esféricas dispersas no que parece ser uma matriz de material contínuo, possivelmente carbonáceo. As estruturas esféricas provavelmente são compostas de Fe₃O₄ e possivelmente material carbonáceo, podendo-se dizer que se obteve um novo nanocompósito. As amostras obtidas a 800°C (Figura 64) e 900°C (Figura 65) mostraram, além das estruturas fibrilares e esféricas, novas estruturas presentes em várias áreas. Estas estruturas parecem consistir de um núcleo aproximadamente esférico de menos de 0,5 µm, de onde emanam estruturas fibrilares, a maioria das quais relativamente curtas se comparadas com as fibrilas “livres” já mencionadas.

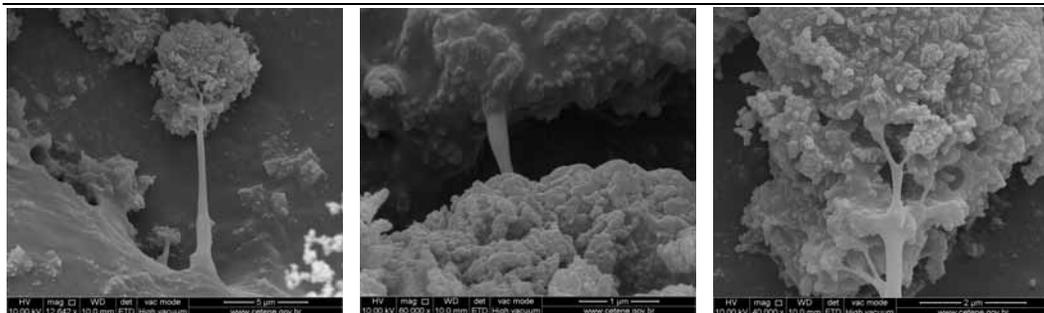


Figura 62: Imagens de MEV para a mistura de PANi e nanopartículas de Fe₃O₄, pirolisada a 600°C por 2 h, sob atmosfera de Ar.

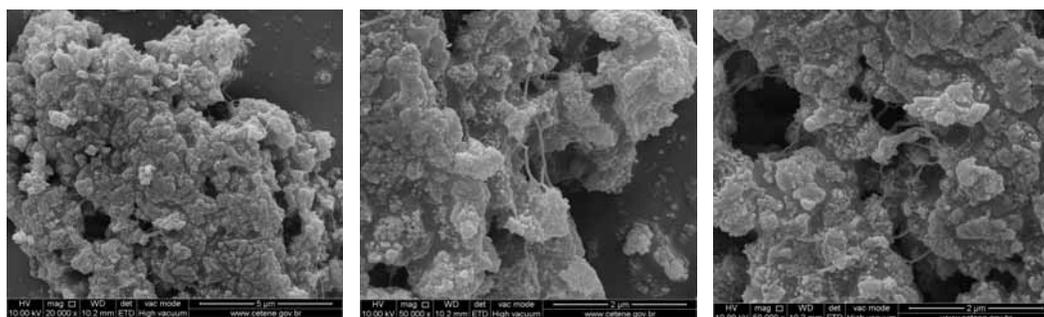


Figura 63: Imagens de MEV para a mistura de PANi e nanopartículas de Fe₃O₄, pirolisada a 700°C por 2 h, sob atmosfera de Ar.

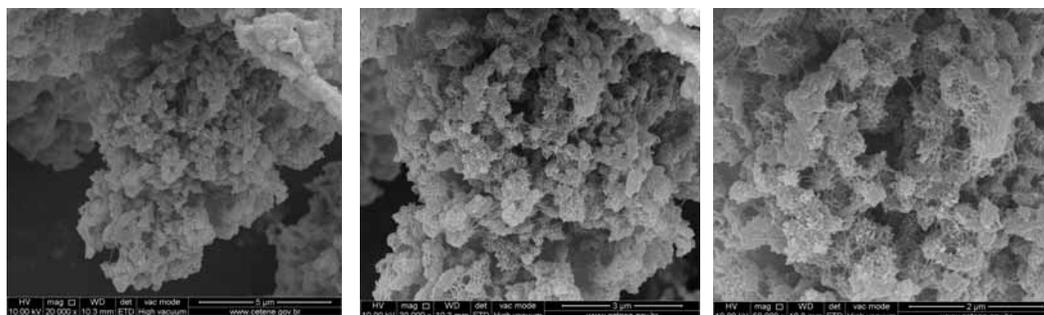


Figura 64: Imagens de MEV para a mistura de PANi e nanopartículas de Fe₃O₄, pirolisada a 800°C por 2 h, sob atmosfera de Ar.

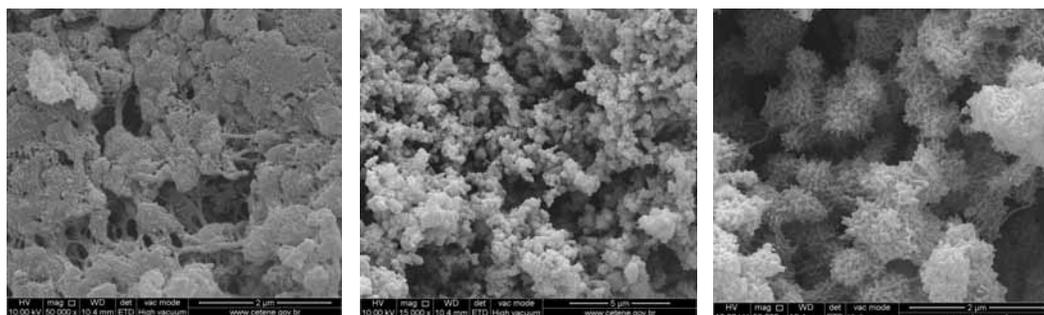


Figura 65: Imagens de MEV para a mistura de PANi e nanopartículas de Fe₃O₄, pirolisada a 900°C por 2 h, sob atmosfera de Ar.

3.5.1.2. Análises por MET

Imagens de MET (Figura 66) confirmam as observações nos resultados de MEV, em que estruturas fibrilares com comprimentos entre 50 e 100 nm e diâmetros em torno de 10 nm parecem emanar de partículas centrais irregulares. Não foi possível obter imagens com resolução suficiente para determinar a constituição dos núcleos e das fibrilas. Acredita-se que as fibrilas sejam ao menos na maioria ricas em material carbonáceo, e os núcleos sejam ricos no componente inorgânico. Análises adicionais de MET podem ajudar a determinar a constituição dos núcleos e das fibrilas nestas partículas.

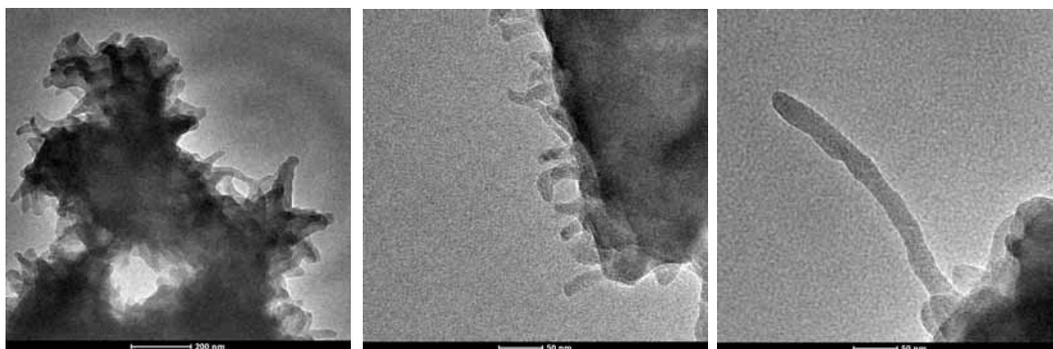


Figura 66: Imagens de MET para a mistura de PANi e nanopartículas de Fe_3O_4 , pirolisada a 900°C por 2 h, sob atmosfera de Ar.

3.5.1.3. Porosimetria

As áreas superficiais de BET foram obtidas a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K. O modelo de BET¹⁸⁷ foi escolhido para determinar a área superficial ao invés do modelo de Langmuir porque o material obtido é provavelmente mesoporoso (diâmetro de poro entre 2 e 50 nm)^{188,189}. A Tabela 16 mostra os valores de áreas superficiais de BET (A_{BET}) e de Langmuir (A_{Langmuir} , para comparação) para amostras de nanopartículas de Fe_3O_4 , polianilina pura sintetizada quimicamente, nanocompósito PANi- Fe_3O_4 , e para os produtos das pirólises nas quatro temperaturas estudadas.

Como esperado, as nanopartículas apresentam uma área superficial relativamente alta, acima de $100 \text{ m}^2/\text{g}$. A_{BET} para a PANi pura, por sua vez, é cerca de

¹⁸⁷ Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; *J. Amer. Chem. Soc.*; 60 (1938) 309.

¹⁸⁸ Hu, Z.; Srinivasan, M. P.; Ni, Y.; *Adv. Mater.*; 12 (2000) 62.

¹⁸⁹ Pribylov, A. A.; Kalinnikova, L. A.; Kalashnikov, S. M.; Stoeckli, G. F.; *Russ. Chem. Bull.*, 49 (2000) 692.

60 m²/g, condizente com um material polimérico fibroso. Para o nanocompósito, A_{BET} foi bastante baixa, sugerindo que a PANi formada bloqueou uma parte significativa da área das nanopartículas, talvez pela formação de uma matriz contínua onde as partículas se dispersam.

Os produtos das pirólise apresentaram valores de área superficial bem mais altos que as amostras antes de pirolizadas. Carbonos amorfos tipicamente apresentam áreas superficiais acima de 100 m²/g¹⁸⁸, e em alguns casos bem acima de 500 m²/g. A tendência observada foi a de um aumento em A_{BET} com o aumento da temperatura de pirólise. Assim, para as amostras pirolizadas a 600, 700 e 800°C pode-se ver que A_{BET} passou de ~220 para 350 e para 400 m²/g. Essa tendência era esperada, pois sabe-se que a porosidade deste tipo de material tende a aumentar com a temperatura de pirólise. A amostra obtida a 900°C apresentou um valor de A_{BET} praticamente igual ao da amostra de 800°C, sugerindo que a pirólise a temperaturas mais altas que 800°C apenas desenvolvam ou aumentem a quantidade daquelas estruturas fibrilares, sem aumento significativo da área superficial.

Tabela 16: Valores de A_{BET} e $A_{Langmuir}$ para amostras de nanopartículas de Fe₃O₄, PANi pura, nanocompósito PANi- Fe₃O₄, e para os produtos das pirólises nas quatro temperaturas estudadas.

Áreas (m ² /g)	Fe ₃ O ₄	PAni (pura)	PAni- Fe ₃ O ₄	600°C	700°C	800°C	900°C
A_{BET}	118,4	63,9	33,7	218,0	354,8	406,8	400,6
$A_{Langmuir}$	163,6	89,0	48,3	291,3	469,1	538,8	530,6

Em resumo, preparou-se um material carbonáceo que indica possuir propriedades magnéticas (já que respndem a aplicação de um campo externo de um ímã), a partir da pirólise de misturas de polianilina e nanopartículas de Fe₃O₄. Morfologias fibrilares foram observadas por MEV e MET, e áreas superficiais de BET entre 200 e 400 m²/g, de acordo com a temperatura de preparação. Embora uma caracterização mais detalhada seja necessária, este material pode encontrar aplicações nas áreas de catálise, remoção de contaminantes e outras.

4. CONCLUSÕES

4. Conclusões

Nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 foram obtidas partindo-se de FeSO_4 usando NaOH para favorecer sua precipitação sob ultrassom. Nesta síntese, os radicais formados têm fundamental importância na morfologia e tamanho de partícula. Os radicais também podem agir na oxidação do Fe(II) para obter a magnetita. A fase cristalina obtida, cúbica de face centrada, foi identificada por difratometria de raios-X, JCPDS n°: 88-0315. Esta metodologia é simples e de baixo custo, permitindo a obtenção de grande quantidade de material com alta pureza.

Um planejamento fatorial 2^3 foi desenvolvido para determinar as melhores condições de síntese e obter o menor tamanho médio de cristalito. As condições selecionadas sugerem a frequência do ultrassom de 593 kHz durante 40 min em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio. Resultados de DRX permitiram estimar o tamanho médio do cristalito em cerca de 25 nm. O diâmetro médio da partícula obtido por MEV foi da ordem de 57 nm. Pelas análises de MET foram revelados diâmetros médios das partículas em torno de 29 nm e foi possível observar padrões característicos da difração de elétrons gerados pelo material, mostrando o caráter monocristalino do mesmo.

Foi proposta pela primeira vez a utilização destas nanopartículas como oxidante do monômero anilina para obtenção de um nanocompósito magnético híbrido de polianilina e Fe_3O_4 . A polimerização da anilina ocorreu diante do consumo das nanopartículas em ácido do meio. Íons Fe^{3+} oriundos das nanopartículas devem ser os responsáveis pela oxidação do monômero anilina e conseqüentemente pela sua polimerização.

Através das análises de DRX para os nanocompósitos de PANi- Fe_3O_4 foi possível observar a presença da fase já identificada da magnetita, a formação de uma banda amorfa correspondente ao polímero e o aparecimento de novos picos indicando o surgimento de uma nova fase cristalina ao longo do tempo de reação. Esta nova fase foi identificada como sendo a goetita, $\alpha\text{-FeO(OH)}$, JCPDS n°: 81-0464. Observou-se também que o tamanho médio do cristalito diminuiu quase 50% com o aumento do tempo da reação. As análises termogravimétricas mostraram uma diminuição nas quantidades de Fe_3O_4 com o tempo de reação um aumento na quantidade de polímero de

cerca de 6 a 20%. Conclui-se que o meio ácido consome as nanopartículas de Fe_3O_4 , liberando ferro para a solução na forma de Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Resultados da espectroscopia por IV apresentaram um pico em torno de 580 cm^{-1} que foi correlacionado com o estiramento do modo vibracional do Fe-O. Nos nanocompósitos PANi- Fe_3O_4 este pico sofreu um deslocamento para 615 cm^{-1} nos três sistemas de ácidos (HNO_3 , HCl e H_2SO_4). Também foram observados os picos próximos a 1500 cm^{-1} e 1574 cm^{-1} característicos dos estiramentos dos anéis benzenoidais e quinoidais, do estado de oxidação do sal de esmeraldina da PANi. O pico quinoidal da PANi em 1574 cm^{-1} também sofreu um deslocamento para números de onda mais altos nos nanocompósitos. Este deslocamento evidencia a existência de interação entre a cadeia polimérica e as nanopartículas de Fe_3O_4 .

Nas análises de MEV foram observadas partículas polidispersas, de morfologia esférica e em algumas áreas a formação de aglomerados. O diâmetro da partícula foi estimado da ordem de até $4,0\text{ }\mu\text{m}$. Os espectros de EDS obtidos nas áreas que apresentaram predominantemente esferas não mostram qualquer sinal referente ao ferro, sugerindo que estas áreas são compostas preferencialmente de polianilina

O valor de condutividade dc da magnetita correspondeu a $2,4 \times 10^{-6}\text{ S cm}^{-1}$. Nos nanocompósitos de PANi- Fe_3O_4 sintetizados com 1, 2 e 3 h os valores de condutividade dc corresponderam a $1,96 \times 10^{-5}$, $3,71 \times 10^{-5}$ e $7,92 \times 10^{-5}\text{ S cm}^{-1}$, respectivamente. Este aumento na condutividade dos nanocompósitos de cerca de uma ordem de grandeza com relação à amostra de magnetita pura foi atribuído ao aumento da quantidade PANi, que por sua vez é consequência do aumento no tempo de síntese dos nanocompósitos.

As nanopartículas de Fe_3O_4 pura apresentaram comportamento ferromagnético, com magnetização de saturação em torno de 74 emu/g . Os nanocompósitos também exibiram características ferromagnéticas, com ciclo de histerese característico de um material mole.

Nas curvas de histerese para os nanocompósitos PANi- Fe_3O_4 (em HNO_3), observou-se uma magnetização de saturação em torno de 60 emu/g com 1 h de exposição à UV, e que tenderam a diminuir com o tempo de síntese. O surgimento de uma segunda fase antiferromagnética a partir das 2 h de síntese (indexada como goetita)

explica a diminuição da magnetização com o tempo de síntese. Entretanto, a diminuição inicial da magnetização foi seguida por um aumento desta, o qual foi atribuído à formação de uma terceira fase cristalina, magnética. Esta nova fase poderia ser a ferroxihita, δ' -FeOOH, que apresenta picos de difração muito largos, os quais podem estar sobrepostos às bandas amorfas dos difratogramas. Este aumento da magnetização ocorreu entre 3 e 4 h para as amostras obtidas em HNO₃ e HCl, e entre 2 e 3 h para as amostras obtidas em H₂SO₄. Para as amostras em H₂SO₄, ocorre uma nova diminuição da magnetização de saturação quando o tempo de síntese é de 4 h, indicando o consumo das nanopartículas.

Um novo material nanocompósito foi preparado com PANi, nanopartículas de magnetita e quitosana. A quitosana permitiu a obtenção de filmes, dando uma processabilidade que não pôde ser obtida sem ela. A incorporação de PANi foi confirmada visualmente e por espectroscopia de infravermelho e de UV-Vis. Nas condições utilizadas, as nanopartículas tiveram seu tamanho reduzido de 25 nm para cerca de 5 nm, como confirmado pelas análises de MET. A magnetização de saturação do material foi aproximadamente 1,25 emu/g. Não se observou histerese nas curvas de magnetização, comprovando o comportamento superparamagnético do material.

Um material carbonáceo poroso e magnético foi obtido a partir da pirólise de misturas das nanopartículas de magnetita com polianilina sintetizada quimicamente, sob atmosfera de argônio. As temperaturas de pirólise utilizadas foram 600, 700, 800 e 900°C. As áreas superficiais de BET observadas foram 200 m²/g (amostra preparada a 600°C), 350 m²/g (700°C) e 400 m²/g (800 e 900°C). Morfologias fibrilares de até 2 µm de comprimento e 50 a 100 nm de diâmetro foram observadas por MEV e MET. Morfologias esféricas e aglomerados também foram observadas, juntamente com as fibras.

5. PERSPECTIVAS

5. Perspectivas

- Estudar a estabilidade de dispersões das nanopartículas de Fe_3O_4 .
- Repetir as medidas de magnetização dos nanocompósitos de PANi- Fe_3O_4 .
- Controlar o tamanho das partículas nos compósitos com o intuito de obter um material com propriedades superparamagnéticas.
- Efetuar medidas de Mossbauer e Raman para identificar as fases que surgem com a variação do tempo de síntese dos nanocompósitos.
- Realizar um estudo aprofundado de estabilidade dos nanocompósitos através das medidas do potencial zeta da superfície das mesmas com relação ao pH do meio dispersante.
- Com as análises de potencial zeta, tentar a funcionalização das nanopartículas e fazer estudo de citotoxicidade visando sua aplicação como agente de contraste em IRM.
- Dispersar os nanocompósitos de PANi- Fe_3O_4 -QT em vários meios e efetuar estudos de estabilidade do mesmo.
- Efetuar novos experimentos de MET em alta resolução a fim de elucidar a constituição dos núcleos e das fibrilas nas partículas obtidas da pirólise a 800 e 900°C.
- Efetuar medidas das propriedades magnéticas dos materiais carbonáceos.

6. ANEXOS

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Congresso: XXVIII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste

Título: Medidas de susceptibilidade *ac* e de calor específico em nanopartículas de Fe₃O₄ e nanocompósitos de PAni-Fe₃O₄

Autores: L. L. L. Sousa; A. R. Rodrigues, F. L. A. Machado; A. C. V. de Araújo; W. M. de Azevedo.

Local: Terezina/Piauí

Data: 08 a 11 de novembro de 2010

Congresso: CNANO'09 - International Conference on Carbon Nanostructured Materials

Título: Nanocomposites of PAni-Fe₃O₄: synthesis, characterization and carbonization

Autores: de Araújo, A. C. V.; Falcão, E. H. L.; Alves Júnior, S.; de Azevedo W. M.

Local: Santorini/Grécia

Data: 04 a 08 de outubro de 2009

Congresso: ICAM'2009 - 11th International Conference on Advanced Materials and VIII Encontro da SBPmat.

Título: A Chemometric study of iron oxide nanoparticles synthesis

Autores: de Araújo, A. C. V.; Weber, I. T.; Alves Júnior, S.; Azevedo, W. M.

Local: Rio de Janeiro/Rio de Janeiro/Brasil

Data: 20 a 25 de setembro de 2009.

Congresso: ICAM'2009 - 11th International Conference on Advanced Materials and VIII Encontro da SBPmat.

Título: New and straightforward synthesis route to prepare CdS Quantum Dots

Autores: Azevedo, W. M.; de Araújo, A. C. V.; Menezes, F. D.

Local: Rio de Janeiro/Rio de Janeiro/Brasil

Data: 20 a 25 de setembro de 2009.

Congresso: XXXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada

Título: A new route to prepare conducting polymer/metal or oxide metal magnetic nanocomposite

Autores: de Araújo, A. C. V.; Azevedo, W. M.; Alves Júnior, S.; Rodrigues, A. R.; Machado, F. L. A.; Cabral, F. A. O.

Local: Águas de Lindóia/São Paulo/Brasil

Data: 11 a 15 de maio de 2009.

Congresso: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Título: Preparação e Caracterização de Filmes de Quitosana-Polianilina contendo Nanopartículas Magnéticas

Autores: Pereira Júnior, J. B., de Araújo, A. C. V., de Azevedo W. M.

Local: Fortaleza/Ceará/Brasil **Data:** 30 de maio a 02 de junho de 2009.

Congresso: ICL'08 - The 15th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter
Título: Luminescent Metal Organic Framework of nanocomposites with lanthanides ions.

Autores: de Araújo, A. C. V.; de Azevedo, W. M.; Sá, G. F.; Alves Júnior, S.

Local: Lyon/França **Data:** 07 a 11 de julho de 2008.

Congresso: CIMTEC'2008 - International Conferences on Modern Materials & Technologies - Third International Conference Smart Materials, Structures & Systems.

Autores: de Araújo, A. C. V.; de Azevedo, W. M.; Alves Júnior, S.

Título: A new synthesis route to prepare polyaniline (PANI) nanotubes containing magnetic nanoparticles.

Local: Acireale/Sicily/Italy **Data:** 08 a 13 de junho de 2008.

Congresso: XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada

Título: A straightforward synthesis route to prepare polyaniline (PANI)/Fe₃O₄ magnetic composite.

Autores: de Araújo, A. C. V.; Alves Júnior, S.; de Azevedo, W. M.; Rodrigues, A. R.; Machado, F. L. A.; Cabral, F.

Local: Águas de Lindóia/São Paulo/Brasil **Data:** 05 a 09 de maio de 2008.

Congresso: VI Encontro da SBPmat - 6th Brazilian MRS Meeting,

Título: Preparation and characterization of magnetic composite with iron oxide core and polyaniline (PANI) shell structure.

Autores: de Araújo, A. C. V.; de Azevedo, W. M.; Alves Júnior, S.

Local: Natal/Rio Grande do Norte/Brasil **Data:** 28 de outubro a 01 de novembro de 2007.

Congresso: VI Encontro da SBPmat - 6th Brazilian MRS Meeting

Título: A Novel d-f Heterodinuclear Fe(III)-Ln(III) Metal-Organic Frameworks.

Autores: de Araújo, A. C. V.; de Azevedo, W. M.; Alves Júnior, S.

Local: Natal/Rio Grande do Norte/Brasil **Data:** 28 de outubro a 01 de novembro de 2007.

Congresso: XIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry

Título: Sonochemical synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles for imaging application.

Autores: de Araújo, A. C. V.; de Azevedo, W. M.; Gameiro, C. G.; Alves Júnior, S.

Local: Fortaleza/Ceará/Brasil **Ano:** 03 a 06 de setembro de 2006

ARTIGOS PUBLICADOS NO PERÍODO

- Synthesis, characterization and magnetic properties of polyaniline-magnetite nanocomposites

A.C.V. de Araújo, R.J. de Oliveira, S. Alves Júnior, A.R. Rodrigues, F.L.A. Machado, F.A.O. Cabral, W.M. de Azevedo

Synthetic Metals 160 (2010) 685–690
doi:10.1016/j.synthmet.2010.01.002

- A new synthesis route to prepare polyaniline (PANI) nanotubes containing magnetic nanoparticles

De Araújo A. C. V., Alves Jr. S. and Azevedo W. M.

Advances in Science and Technology 54 (2008) pp 325-330
online at <http://www.scientific.net>