



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MOLECULARES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA POLIANILINA DOPADA COM ÁCIDO
OLÉICO E PREPARAÇÃO DE SEUS HÍBRIDOS COM FERRITAS DE COBALTO
PARA APLICAÇÃO EM FOTODEGRADAÇÃO**

Weslany Silvério Neto

Anápolis
Fevereiro de 2014

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA POLIANILINA DOPADA COM ÁCIDO
OLÉICO E PREPARAÇÃO DE SEUS HÍBRIDOS COM FERRITAS DE COBALTO
PARA APLICAÇÃO EM FOTODEGRADAÇÃO**

Weslany Silvério Neto

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

Orientador: Prof. Dr. Olacir Alves Araújo

Anápolis
Fevereiro de 2014

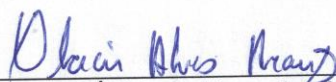
FOLHA DE APROVAÇÃO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA POLIANILINA DOPADA COM ÁCIDO OLÉICO
E PREPARAÇÃO DE SEUS HÍBRIDOS COM FERRITAS DE COBALTO PARA
APLICAÇÃO EM FOTODEGRADAÇÃO

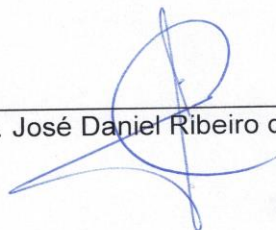
WESLANY SILVÉRIO NETO

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

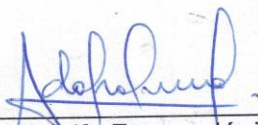
Aprovada por:



Prof. Dr. Olacir Alves Araújo (UEG)



Prof. Dr. José Daniel Ribeiro de Campos (UEG)



Prof. Dr. Adolfo Franco Júnior (UFG)

ANÁPOLIS, GO - BRASIL
FEVEREIRO 2014

Dedico esse trabalho as pessoas mais importantes da minha vida, meus pais, Heloísa e Joaquim, aos meus irmãos, Gislane, Wesley e Emerson, aos meus pequenos amores, Anderson, Maria Eduarda, Maria Luiza, Murilo e Ana Luísa, a minha família e amigos por todo apoio, carinho e amor.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pelo dom da vida, por essa oportunidade, por iluminar meu caminho, me sustentar e dar forças para prosseguir.

Ao meu mestre, professor Dr. Olacir, pelo privilégio de sua orientação, pela convivência, por toda aprendizagem, pela confiança, extrema paciência e por todos os momentos proporcionados nesses últimos dois anos...

A minha família, por entender minhas ausências, pela demonstração do imenso amor e confiança. Obrigada por acreditarem no meu sucesso.

Queria agradecer em especial, a uma pessoa que guiou meus primeiros passos e me mostrou o caminho a seguir, Francisco, ou melhor “Chico”. Serei sempre grata a você, por todas as vezes que me ajudou e pelos dias de alegria.

Ao “mô” meu, Gabriel, pela amizade, compreensão, companheirismo, amor, confiança, por sua alegria e todos os momentos ao seu lado. Obrigada por toda felicidade proporcionada.

Aos meus “best friends”, Fabiana, Fabrício, Luciane, Poliana, Joice, Cris e Denuzia pela amizade sincera e pela compreensão de minhas ausências. Obrigada por tudo amigos, sem o apoio de vocês eu não teria alcançado essa vitória.

Aos grandes amigos, do 8º período de Química Licenciatura, Thamirys, Érica, Túlio, Junio, Caio, Carminha, por me acolherem e desfrutar dessa linda amizade. Agradeço a vocês por todos os momentos de convivência diária, pelas nossas viagens inesquecíveis, nossas risadas, conversas, por todo carinho e gentileza. Amo vocês!

À minha amiga, Andreza, o meu muito obrigada, por toda ajuda e pela grande amizade demonstrada.

À Jois, minha “irmã”, por todos os conselhos, por me aturar e poder contar com sua amizade.

Aos meus amores, Maurício e Danilo, pela amizade, conversas e companheirismo. Essa jornada não seria tão agradável se eu não tivesse vocês ao meu lado. Adoro vocês!

Ao meu amigo, Marcos, pela companhia aos domingos e pela sua sincera amizade.

Aos professores, Dr. Vijayendra Garg e Dr. Aderbal, pela disponibilidade, apoio e amizade.

Ao professor Dr. Gilberto, pela sua amizade e por todas às vezes me acalmou com suas palavras de sabedoria.

Ao professor Dr. Guilherme, pela alegria contagiante, por toda ajuda e amizade

Aos professores Dr. José Divino e Dr. Diego pelos ensinamentos e amizade sincera.

À professora Dr^a. Maísa, minha sogrinha predileta, pela amizade, apoio e pelos momentos de descontração.

Aos professores Dr. Renato, Dr. José Daniel, Dra Luciana e Dr. Adolfo que gentilmente compuseram minha banca e contribuíram com este trabalho.

A todos os técnicos de laboratório, pela ajuda e conversas diárias, e, especial à Paulinha, Dayane e Isabella, por toda ajuda e conselhos.

Ao grupo gestor e alunos do Colégio Estadual Antensina Santana, por entenderem meu cansaço e meu estresse. Agradeço principalmente, a Catarina, Beth, Gislane, Consuelo, Luzia e Ana Maria por todo carinho e por todas as vezes que me ajudaram. Aos meus alunos, peço desculpas pelas falhas, mas agradeço o imenso carinho e compreensão de vocês.

Aos meus amigos, Danilo, Andrea, Wanderson, Eva, Taciano, Priscila, Tarcísio, Cyro pelo companheirismo, ajuda, conversas, desabafos e amizade.

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

Ao Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, em especial à professora Dr. Edi Mendes Guimarães.

À FAPEG pelo suporte financeiro.

E a todos que contribuíram para o meu crescimento pessoal e intelectual.

CURRICULUM VITAE

1. FORMAÇÃO ACADÊMICA

- **2005 – 2006:** Especialização em Ciências da Natureza. (Carga Horária: 420h). Universidade de Brasília, UnB, Título: O perfil do educador dinâmico. Orientador: Elias Batista dos Santos.
- **2000 – 2003:** Graduação em Licenciatura Plena em Química. Universidade Estadual de Goiás.

2. ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Colégio Estadual Antensina Santana

- **2012 – 2013:** Vínculo: Servidor Público. Enquadramento Funcional: Professora no ensino médio de Matemática e coordenadora pedagógica, Carga horária: 40 hs

Patronato Madre Mazzarello

- **2010 – 2011:** Vínculo: Servidor Público, Enquadramento Funcional: Professor no ensino fundamental de Matemática, Carga horária: 10 hs

Colégio Estadual Américo Borges de Carvalho

- **2008 – 2009:** Vínculo: Servidor Público, Enquadramento Funcional: Professora de Química, Carga horária: 20 hs

Colégio Estadual Zeca Batista

- **2010 – 2012:** Vínculo: Servidor Público, Enquadramento Funcional: Dinamizadora do Laboratório de Informática e Coordenadora Pedagógica. Carga horária: 40 hs
- **2004 – 2006:** Vínculo: Servidor Público, Enquadramento Funcional: Professora no Ensino Médio de Química e Física, Carga horária: 40 hs

Colégio Estadual Polivalente Gabriel Issa

- **2003 – 2010:** Vínculo: Servidor Público, Enquadramento Funcional: Professora de Matemática e Química, Dinamizadora do Laboratório de Ciências, Vice direção da unidade escolar. Carga horária: 40 hs

3. FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

- **2013:** Química Computacional: Ferramentas para o estudo de Sistemas moleculares. Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange.
- **2013:** Aprendizagem Significativa. Centro Integrado de Educação Superior, APOGEU.
- **2006:** Psicologia para quem ensina. Centro de Ensino Tecnológico de Brasília.
- **2006:** A comunicação em Sala de Aula. Centro de Ensino Tecnológico de Brasília.
- **2006:** O Trabalho em Grupos Diversificados. Centro de Ensino Tecnológico de Brasília.
- **2006:** Fundamentos da Alfabetização. Centro de Ensino Tecnológico de Brasília.
- **2006:** Psicologia para quem ensina. Centro de Ensino Tecnológico de Brasília.
- **2006:** O Trabalho em Grupos Diversificados. Centro de Ensino Tecnológico de Brasília.
- **2002:** Manejo Integrado no Controle de Insetos-Pragas. Universidade Estadual de Goiás
- **2002:** Seminários em Química. Universidade Estadual de Goiás.
- **2000:** Gestão Ambiental. Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás.
- **2000:** A Gestão da Qualidade Total. Universidade Estadual de Goiás.
- **2000:** Reações Orgânicas Induzidas por Microondas. Universidade Estadual de Goiás.
- **2000:** Tratamento Aeróbico de Águas Residuárias. Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás.

4. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

- **2013:** XI Seminário de Iniciação Científica. Universidade Estadual de Goiás.
- **2013:** 36° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.
- **2012:** VII Jornada de Pesquisa e Pós-Graduação. Universidade Estadual de Goiás.
- **2011:** VI Jornada de Pesquisa e Pós-Graduação. Universidade Estadual de Goiás.

- **2009:** Encontro de Formação Continuada da Reorientação Curricular. Secretaria da Educação – GO
- **2008:** Seminário Mídias na Escola. Secretaria da Educação – GO.
- **2003:** Congresso Pensar - Educação Goiás.
- **2003:** IV Semana do Químico. Universidade Federal de Goiás.

5. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

- NETO, W. S.; ARAÚJO, O. A.; GARG, V. K.; OLIVEIRA, A. C.; *Avaliação da influência da temperatura e método de dispersão na síntese de ferritas de cobalto por coprecipitação*. In: 36° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013.
- NETO, W. S.; DUTRA, G. V. S.; SOUSA, J. N.; ARAÚJO, O. A.; SANTOS, J. D.; TAFT, C. A.; LONGO, E. *A theoretical and experimental study of the interaction between polyaniline and oleic acid*. In: XXXVIII Congresso de Químicos Teóricos de Expressão Latina, 2012.
- DUTRA, G. V. S.; NETO, W. S.; ARAÚJO, O. A.; SANTOS, J. D.; TAFT, C. A.; LONGO, E. *Theoretical and experimental investigation of doping of polyaniline with chloridric acid using quantum mechanical methods AM1, HF e DFT/B3LYP*. In: XXXVIII Congresso de Químicos Teóricos de Expressão Latina, 2012.
- NETO, W. S.; ARAÚJO, O. A.; *Otimização da síntese da polianilina dopada com ácido oléico*. In: Anais do X Seminário de Iniciação Científica, VII Jornada de Pesquisa, 2012.

RESUMO

A polianilina (PAni) é um dos polímeros condutores mais estudado nas últimas duas décadas. As propriedades físico-químicas que a polianilina oferece, associadas à boa estabilidade ambiental tem atraído a atenção de cientistas na preparação de híbridos. O uso da polianilina associadas com partículas inorgânicas, como a ferrita de cobalto, tem sido proposta devido às possíveis aplicações destes materiais, tal como à ação fotocatalítica. Este trabalho tem por objetivo sintetizar a polianilina dopada com ácido oléico (AO) e preparar seus híbridos com ferritas de cobalto para aplicação em fotodegradação do azul de metileno e caracterizá-las por difração de raios X, espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de transmissão, medida de condutividade elétrica pelo método de quatro pontas, espectroscopia Mössbauer e medidas de magnetização. Foram realizadas duas rotas sintéticas para obtenção da PAni (AO). A primeira rota foi realizada através da polimerização química da anilina, enfatizando a influência de quatro fatores: os efeitos do volume de síntese, da adição de solvente (etanol), do processo de lavagem do filtrado e da razão molar anilina/ácido oléico. A segunda rota foi realizada através da reprotonação da base esmeraldina. Foram estudados no processo de obtenção da ferrita de cobalto pelo método da coprecipitação, os seguintes parâmetros: a influência da temperatura no processo direto de síntese, a influência da temperatura no processo de desagregação e o tipo de agitação. Foram obtidos híbridos PAni (AO)/Ferrita de cobalto através da polimerização *in situ* da anilina – ácido oléico na presença de ferrita de cobalto variando-se as proporções de massa de anilina: ferrita de cobalto em 1:0,5, 1:1, 1:1,5 e 1:2. Os resultados obtidos através das caracterizações evidenciaram a formação de PAni (AO), ferrita de cobalto e híbridos PAni (AO)/Ferrita de cobalto. Os resultados referentes às amostras de PAni (AO) mostraram rendimentos superiores a 77% e condutividade elétrica na ordem de $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para amostras obtidas pela oxidação da anilina. As caracterizações realizadas nas amostras de ferrita de cobalto sugerem a existência da fase com estrutura do tipo espinélio CoFe_2O_4 , com diâmetro médio dos cristalitos de 10,67 nm e condutividade elétrica na ordem de $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, correspondendo ao seu caráter semicondutor. As amostras dos híbridos apresentaram condutividade elétrica na ordem de 10^{-3} e $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e valores de magnetização de saturação entre 4,02 e 17,2 emu/g. Foi avaliada a ação fotocatalítica das amostras de PAni (AO), ferrita de cobalto e os híbridos PAni (AO)/Ferrita de cobalto, utilizando solução aquosa do corante azul de metileno através de irradiação avaliando-se o tempo de exposição. As amostras irradiadas foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis, sendo monitorada a concentração de azul de metileno em função do tempo de exposição à radiação. As amostras de PAni (AO) e híbridos apresentaram ação fotocatalítica satisfatória utilizando-se radiação ultravioleta e solar. As amostras de ferrita de cobalto apresentaram capacidade fotocatalítica utilizando-se radiação solar. Em todos os casos, a diminuição da intensidade da absorbância ao longo do tempo de irradiação ajustou-se satisfatoriamente ao modelo cinético de Langmuir- Hinshelwood, caracterizando uma reação de pseudo primeira ordem.

Palavras-chave: polianilina, ferrita de cobalto, híbridos, fotodegradação.

ABSTRACT

Polyaniline (PAni) is one of the most widely studied conducting polymers in the last two decades. The physico-chemical properties that polyaniline offers associated with good environmental stability has attracted the attention of scientists in the preparation of hybrids. The use of polyaniline associated with inorganic particles such as cobalt ferrite, it has been proposed due to possible applications of these materials, as the photocatalytic action. The objective of this study is synthesize polyaniline doped with oleic acid (OA) and prepare hybrids with cobalt ferrite for application in photodegradation of methylene blue and characterize them by X-ray powder diffraction (DRX), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), transmission electronic microscopy (MET), electrical conductivity measurements by four-point method, Mossbauer spectroscopy and magnetization curves. Two synthesis routes were performed to obtain the PAni (OA). The first route in order to obtain PAni (OA) was performed by the chemical polymerization of aniline, highlighting influence of four factors: the volume effect of synthesis, the addition of solvent (ethanol), the washing process of filtrate and the mole ratio oleic acid/aniline. The second route was performed by reprotonation of emeraldine base. The following parameters were studied in the process of obtaining cobalt ferrite by coprecipitation method: the influence of temperature on the direct synthesis process, the influence of temperature on the breakdown process and the type of stirring process. The PAni (OA)/cobalt ferrite hybrid was obtained by in situ polymerization of aniline/oleic acid in the presence of cobalt ferrite ranging the mass ratio of aniline and cobalt ferrite 1:0.5, 1:1, 1:1.5, and 1:2. The results obtained in this work through the characterizations showed formation of PAni (AO), cobalt ferrite and hybrid PAni (AO)/cobalt ferrite. The results showed higher yields to 77 % and electrical conductivity on the order $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ for samples of PAni (OA) obtained by the oxidation of aniline. The characterizations performed on the samples of cobalt ferrite suggest the existence of phase with spinel-type CoFe_2O_4 structure with a mean diameter of crystallites 10.67 nm and electrical conductivity on the order of $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, corresponding to its character semiconductor. The samples of the PAni (OA)/cobalt ferrite hybrid showed electric conductivity on the order of 10^{-3} and $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ and saturation magnetization values between 4.02 and 17.2 emu/g. The photocatalytic action of PAni (OA), cobalt ferrite and hybrid PAni (OA)/cobalt ferrite was analyzed using aqueous solution of methylene blue, through irradiation evaluating the time exposure. The irradiated samples were analyzed by UV-Vis spectrophotometry and graphs were obtained and monitored the concentration of methylene blue as a function of time of exposure to radiation. The PAni (OA) and hybrid PAni (OA)/cobalt ferrite samples showed satisfactory results of photocatalytic action using ultraviolet and visible radiation. The cobalt ferrite samples showed photocatalytic capacity using visible radiation. In all cases, the intensity reduction of the absorbance over time of irradiation was adjusted satisfactorily to the kinetic model of Langmuir-Hinshelwood pseudo first order.

Keywords: Polyaniline, cobalt ferrite, hybrids, photodegradation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Representação das formas oxidadas e reduzidas da estrutura básica da polianilina	28
Figura 2: Representação da estrutura de ferrita do tipo espinélio	31
Figura 3: Representação da estrutura química do ácido oléico.....	60
Figura 4: Micrografia óptica da amostra de PANi (AO) 17	61
Figura 5: Espectro vibracional da PANi (AO)7 na região do infravermelho em pastilha de KBr	64
Figura 6: Espectro vibracional da PANi (AO)18 e da base esmeraldina na região do infravermelho em pastilha de KBr	66
Figura 7: Curva termogravimétrica das amostras de PANi (AO) 1, 5, 8 e 17.....	68
Figura 8: Difratoograma de raios X da amostra de PANi (AO) 8.....	71
Figura 9: Micrografias da amostra PANi (AO) 8.....	72
Figura 10: Espectros de FTIR das amostras de ferrita de cobalto 3 e 10 em pastilhas de KBr	74
Figura 11: Curva termogravimétrica das amostras de ferrita de cobalto 1 e 9	75
Figura 12: Espectro Mössbauer a temperatura de nitrogênio líquido da amostra de Ferrita de Cobalto 5.....	77
Figura 13: Espectro Mössbauer a temperatura de nitrogênio líquido da amostra de Ferrita de Cobalto 9.....	78
Figura 14: Espectro Mössbauer a temperatura de nitrogênio líquido da amostra de Ferrita de Cobalto 11.....	78
Figura 15: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente da amostra de Ferrita de Cobalto 5.....	81
Figura 16: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente da amostra de Ferrita de Cobalto 9.....	81
Figura 17: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente da amostra de Ferrita de cobalto 11.....	82
Figura 18: Difratoograma de raios X da amostra de ferrita de cobalto 14	84
Figura 19: Curva de saturação magnética das amostras à temperatura ambiente de Ferrita de cobalto 5, 8, 9, 13 e 14.....	86

Figura 20: Micrografias das amostras de ferrita de cobalto 1	88
Figura 21: Espectro vibracional do híbrido 04 na região do infravermelho em pastilha de KBr	90
Figura 22: Curva termogravimétrica das amostras dos híbridos 1 e 3	92
Figura 23: Difratogramas de raios X das amostras do híbrido PAni (AO)/ferrita de cobalto.....	94
Figura 24: Curva de saturação magnética das amostras à temperatura ambiente dos híbridos 1, 2, 3 e 4.....	95
Figura 25: Curva de saturação magnética de ferrita de cobalto presente nos híbridos 1 e 3.	97
Figura 26: Micrografia das amostras do híbrido 1 (a) em campo claro, (b) em campo escuro, (c) e (d) híbrido 4	98
Figura 27: Representação da estrutura química do azul de metileno	100
Figura 28: Espectro de absorção de soluções estoque de azul de metileno em função da concentração	101
Figura 29: Espectro de absorção da solução branco em função do tempo de exposição	103
Figura 30: Espectro de absorção da solução de azul de metileno contendo a amostra PAni (AO) 8 em função do tempo de exposição.....	104
Figura 31: Espectro de absorção da solução de azul de metileno contendo a amostra base esmeraldina em função do tempo de exposição	105
Figura 32: Espectro de absorção da solução de azul de metileno contendo a amostra ferrita de cobalto 1 em função do tempo de exposição	106
Figura 33: Espectro de absorção da solução de azul de metileno contendo a amostra híbrido 1, proporção em massa de 1:0,5 de anilina:ferrita de cobalto, em função do tempo de exposição	107
Figura 34: Espectro de absorção da solução de azul de metileno contendo a amostra híbrido 2, proporção em massa de 1:1 de anilina:ferrita de cobalto, em função do tempo de exposição	108
Figura 35: Espectro de absorção da solução de azul de metileno contendo a amostra híbrido 3, proporção em massa de 1:1,5 de anilina:ferrita de cobalto, em função do tempo de exposição	109

Figura 36: Espectro de absorção da solução de azul de metileno contendo a amostra híbrido 4, proporção em massa de 1:2 de anilina:ferrita de cobalto, em função do tempo de exposição	110
Figura 37: Gráfico de colunas da concentração em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta	112
Figura 38: Espectro de absorção da solução de azul de metileno contendo a amostra PAni (AO) 8, (a) radiação solar e (b) radiação ultravioleta, em função do tempo de exposição	113
Figura 39: Espectro de absorção da solução de azul de metileno contendo a amostra ferrita de cobalto 1, (a) radiação solar e (b) radiação ultravioleta, em função do tempo de exposição	114
Figura 40: Espectro de absorção da solução de azul de metileno contendo a amostra híbrido 2, razão em massa 1:1 de anilina/ferrita, (a) radiação solar e (b) radiação ultravioleta, em função do tempo de exposição	115
Figura 41: Adsorção de azul de metileno sobre a superfície da amostra PAni (AO) 8	117
Figura 42: Adsorção de azul de metileno sobre a superfície da amostra híbrido 1	118
Figura 43: Cinética de pseudo primeira ordem para degradação do azul de metileno na presença da amostra PAni (AO) 8.....	119
Figura 44: Cinética de pseudo primeira ordem para degradação do azul de metileno na presença da amostra híbrido 1	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fórmulas moleculares e fabricantes dos reagentes utilizados nas sínteses	45
Tabela 2: Marca e modelo dos equipamentos utilizados.....	46
Tabela 3: Relação das amostras do estudo da influência do efeito do volume da síntese de Pani(AO) pela 1ª rota reacional	51
Tabela 4: Relação das amostras do estudo da influência do etanol na síntese de Pani(AO) pela 1º rota reacional.....	52
Tabela 5: Relação das amostras do estudo da influência da razão molar anilina/ácido oléico na síntese de Pani(AO) pela 1ª rota reacional	53
Tabela 6: Relação das amostras do estudo da influência do processo de lavagem na síntese de Pani(AO) pela 1ª rota reacional	53
Tabela 7: Relação das amostras de PAni(AO) obtidas pelo processo de reprotonação	54
Tabela 8: Relação das amostras de ferrita de cobalto sintetizadas através de diferentes parâmetros de estudo.....	55
Tabela 9: Relação das amostras de PAni(AO)/ Ferrita de cobalto em diferentes proporções para preparação dos híbridos.....	56
Tabela 10: Rendimento nominal das sínteses de PAni (AO)	62
Tabela 11: Bandas de absorção na região do infravermelho da amostra de PAni (AO) 7.....	65
Tabela 12: Bandas de absorção na região do infravermelho das amostras de PAni (AO) 18 e base esmeraldina.....	67
Tabela 13: Valores de condutividade elétrica das amostras de PAni (AO)	69
Tabela 14: Bandas de absorção na região do infravermelho das amostras de ferrita de cobalto 3 e 10.....	75
Tabela 15: Valores de condutividade elétrica das amostras de ferrita de cobalto.....	76
Tabela 16: Parâmetros obtidos dos ajustes do espectro de Mössbauer registrado à temperatura de nitrogênio líquido de ferrita de cobalto das amostras 5, 9 e 11. Os valores de deslocamento isomérico (DI), deslocamento quadrupolar (DQ), campo magnético hiperfino (Bhf) e área relativa (%)	80

Tabela 17: Parâmetros obtidos dos ajustes do espectro de Mössbauer registrado à temperatura ambiente de ferrita de cobalto das amostras 5, 9 e 11. Os valores de deslocamento isomérico (DI), deslocamento quadrupolar (DQ), campo magnético hiperfino (Bhf) e área relativa (%).....	83
Tabela 18: Estimativa dos tamanhos médios dos cristalitos das partículas de ferrita de cobalto, usando a equação de Scherrer.....	85
Tabela 19: Magnetização de saturação e campo magnético coercivo extraídos da Figura 18.....	87
Tabela 20: Bandas de absorção na região do infravermelho da amostra do híbrido 04	91
Tabela 21: Valores de condutividade elétrica das amostras dos híbridos PAni (AO)/ferrita de cobalto	93
Tabela 22: Magnetização de saturação e campo magnético coercivo extraídos da Figura 24.....	96
Tabela 23: Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra branco	103
Tabela 24: Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra PAni (AO) 8	104
Tabela 25: Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra base esmeraldina.....	105
Tabela 26: Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra ferrita de cobalto 1.....	106
Tabela 27: Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra híbrido 1	107
Tabela 28: Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra híbrido 2	108
Tabela 29: Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra híbrido 3	109
Tabela 30: Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra híbrido 4	110
Tabela 31: Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação solar e ultravioleta na solução (amostra PAni (AO) 8).....	113

Tabela 32: Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação solar e ultravioleta na solução (amostra ferrita 1).....	114
Tabela 33: Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação solar e ultravioleta na solução (amostra híbrido 2)	115

LISTA DE ABREVIATURAS

θ : Unidade de medida de ângulo.

$(\text{Co}_x \text{Fe}_{1-x}) [\text{Co}_{1-x} \text{Fe}_{1+x}] \text{O}_4$: Fórmula geral da ferrita de cobalto.

Å: Unidade de medida de comprimento – Angstrom (1×10^{-10} m).

°C: Unidade de medida de temperatura – graus Celsius.

AB_2O_4 : Fórmula geral de ferrita do tipo espinélio.

AM: azul de metileno.

AO: Ácido Oléico.

APS: Persulfato de amônio.

aq: Aquoso.

Bhf: Campo magnético hiperfino.

CdS: Sulfeto de cádmio.

CeO_2 : Dióxido de cério.

cm: Unidade de medida de comprimento – Centímetros (1×10^{-2} m).

CO_2 : Gás carbônico.

Co^{2+} : Cobalto (II).

CoFe_2O_4 : Ferrita de cobalto.

COO^- : íon carboxilato.

Dc: Diâmetro crítico.

DI: Deslocamento isomérico.

DQ: Deslocamento quadrupolar.

DRX: Difractometria de raios X.

emu/g: Unidades eletromagnéticas por grama.

Fe^{2+} : Ferro (II).

Fe^{3+} Ferro (III).

FTIR: *Fourier transform infrared spectroscopy*.

FWHM: full-width at half maximum (largura à meia altura).

GP: Grau de polimerização.

h: Horas.

H_2O : Água.

H_2O_2 : Peróxido de hidrogênio.

HC: Campo magnético coercivo.

HCl: Ácido clorídrico.

hkl: Plano cristalográfico.

JCPDS-PDF: Joint Comitee on Powder Diffraction Standarts – Powder Diffraction.

K: Unidade de medida de temperatura – Kelvin.

KBr: Brometo de potássio.

KOe: Unidade magnética – Kiloersted.

L: Unidade volumétrica – litros.

MET: microscopia eletrônica de transmissão.

mg: Unidade de medida de massa – miligramas (1×10^{-3} g).

mL: Unidade volumétrica – mililitros (10^{-3} L).

MnO₂: Dióxido de manganês.

mol.L⁻¹: Concentração molar.

MS: Magnetização de saturação.

NaOH: Hidróxido de Sódio.

NH₄OH: Hidróxido de Amônio.

nm: Unidade de medida de comprimento – nanômetros (1×10^{-9} m).

O₃: Ozônio.

P.A.: Para análise.

PAni: Polianilina.

PDB: Picos de Difração de Bragg.

PET: Politereftalato de etileno.

pH: Potencial Hidrogeniônico.

POA's: Processo oxidativo avançado.

rpm: Rotações por minuto.

S: Siemens.

Tc: Temperatura de Curie.

TG: Análise Termogravimétrica.

TiO₂: Dióxido de titânio.

u.a.: unidades arbitrárias.

UEG: Universidade Estadual de Goiás.

UFG: Universidade Federal de Goiás.

UnB: Universidade de Brasília.

UV: Ultravioleta.

ZnO: Óxido de zinco.

ZnS: Sulfeto de zinco.

ZrO₂: Dióxido de zircônio.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1. Polímeros	25
2.1.1. Polianilina	27
2.1.2. Processo de dopagem.....	30
2.2. Ferritas	31
2.2.1. Tipos de comportamento magnético	33
2.2.2. Superparamagnetismo	35
2.2.3. Anisotropia magnética.....	36
2.2.4. Ferrita de cobalto	37
2.4. Fotodegradação	38
2.5. Cinética de fotodegradação.....	41
3. OBJETIVO GERAL	44
3.1. Objetivos Específicos	44
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	45
4.1. Reagentes e Equipamentos	45
4.2. Sínteses	47
4.2.1. Processo de obtenção da síntese PANi(AO)	47
4.2.2. Processo de síntese de ferrita de cobalto pelo método de coprecipitação	49
4.2.3. Processo de síntese de materiais híbridos de PANi (AO)/ferrita de cobalto	50
4.3. Parâmetros de síntese	51
4.3.1. Síntese da PANi(AO) – 1º rota reacional	51
4.3.2. Síntese da PANi (AO) – 2ª rota reacional	53
4.3.3. Síntese da ferrita de cobalto pelo método da coprecipitação	54
4.3.4. Síntese dos híbridos de PANi (AO)/ferrita de cobalto	56
4.4. Técnicas de caracterização.....	56
4.4.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	56
4.4.2. Análise termogravimétrica (TG).....	57
4.4.3. Determinação da condutividade elétrica pelo método de quatro pontas	57
4.4.4. Espectroscopia de Mössbauer	57

4.4.5. Difração de Raios X.....	58
4.4.6. Medidas de magnetização.....	58
4.4.7. Microscopia eletrônica de transmissão.....	58
4.5. Estudo da fotodegradação do azul de metileno com PAni (AO), Ferrita de cobalto e híbridos de PAni (AO)/ferrita de cobalto	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
5.1. PAni (AO)	60
5.1.1. Rendimentos nominal da PAni (AO).....	62
5.1.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	63
5.1.3. Análise termogravimétrica	67
5.1.4. Determinação da condutividade elétrica pelo método de quatro pontas	69
5.1.5. Difração de raios X.....	71
5.1.6. Microscopia eletrônica de transmissão.....	72
5.2. Ferrita de cobalto	73
5.2.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	73
5.2.2. Análise termogravimétrica	75
5.2.3. Determinação da condutividade elétrica pelo método de quatro pontas	76
5.2.4. Espectroscopia de Mössbauer	77
5.2.5. Difração de raios X.....	83
5.2.6. Medidas de magnetização.....	86
5.2.7. Microscopia eletrônica de transmissão.....	88
5.3. Híbridos PAni (AO)/ferrita de cobalto	89
5.3.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	89
5.3.2. Análise termogravimétrica	91
5.3.3. Determinação da condutividade elétrica pelo método de quatro pontas	93
5.3.4. Difração de raios X.....	93
5.3.5. Medidas de magnetização.....	95
5.3.6. Microscopia eletrônica de transmissão.....	97
5.4. Estudo de fotodegradação do corante azul de metileno em presença de PAni (AO), Ferrita de cobalto e do híbrido PAni(AO)/ Ferrita de cobalto	99
5.4.1. Ensaios de fotodegradação sob radiação ultravioleta e solar	99
5.4.2. Ensaios para determinação da cinética das reações fotocatalíticas	101

5.4.1. Espectrofotometria de absorção no UV-Visível	102
5.4.2. Cinética das reações fotocatalíticas	116
6. CONCLUSÕES	120
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas uma classe de polímeros tem sido bastante desenvolvida e estudada, cuja importância está relacionada à possibilidade de conduzir eletricidade (CHIANELLA et al., 2012). Os membros desta classe de materiais, os polímeros condutores, também chamados de “metais sintéticos”, possuem uma característica em comum: longos sistemas π conjugados, ou seja, uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia (MAIA et al., 2000). Os polímeros condutores referem-se a uma classe de polímeros orgânicos que possuem, não somente as propriedades físico-químicas características dos polímeros convencionais, como o polietileno e o poliestireno, mas também propriedades elétricas característica de metais (WALLACE et al., 2009). Dentre os polímeros condutores, se destaca a polianilina.

A polianilina é um composto muito visado para a produção de híbridos, devido a suas propriedades elétricas e físico-químicas, pois apresenta boa estabilidade ambiental, que é uma característica dos materiais poliméricos, e síntese relativamente fácil (SALEM; AL-GHONEMIY; ZAKI, 2009).

Entre os compostos inorgânicos na produção de híbridos se destaca a utilização de ferritas associadas à polianilina. As ferritas são compostos iônicos pertencentes à classe das substâncias ferrimagnéticas, que exibem os fenômenos da magnetização de saturação e da histerese. Suas propriedades magnéticas estão relacionadas com os íons magnéticos que elas contêm. A ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) é um material ferrimagnético que à temperatura ambiente apresenta estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio invertido (SHARIFI et al., 2012).

Materiais híbridos formados a partir da mistura de polímeros condutores com compostos inorgânicos, como as ferritas, tem sido objetivo de intensa pesquisa, pois estes podem apresentar novas propriedades devido às diferentes contribuições de cada um dos compostos em sua propriedade resultante, originando investigações que vão desde o desenvolvimento de novas rotas sintéticas até a aplicação tecnológica deste material.

A utilização da polianilina como material orgânico, se deve ao grande coeficiente de absorção da radiação na região ultravioleta e visível e da sua

capacidade condutora, tornando-a promissora no estudo de sua ação fotocatalítica. As propriedades magnéticas e estruturais oferecidas pela ferrita de cobalto faz com que esse material seja de grande interesse na formação de híbridos, podendo apresentar um melhoramento na atividade fotocatalítica na absorção da luz visível além de promover a reutilização do material fotodegradante, o qual pode ser removido do sistema devido ao seu comportamento magnético evitando tornar-se resíduo poluente. A fotodegradação com a utilização de materiais híbridos tem sido proposta para descontaminação de matrizes ambientais por mostrar boa atividade fotocatalítica quando comparado a outras técnicas de tratamento de efluentes orgânicos (SALEM; AL-GHONEMIY; ZAKI, 2009).

A realização deste trabalho justifica-se pelo crescente interesse científico da polianilina e seus híbridos com ferritas de cobalto como possível aplicação na área ambiental, em tratamento de efluentes orgânicos industriais. Como alternativa a este problema, o estudo de materiais híbridos de polímeros semicondutores na fotodegradação tornou-se relevante devido ao baixo custo na preparação dos materiais, sendo este de grande interesse científico por não possuir muitas pesquisas relacionadas a este tema.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Polímeros

A palavra polímero é utilizada para designar um material formado por um número grande de unidades moleculares repetidas, denominadas, monômeros. Os polímeros são produzidos sinteticamente através de reações de polimerização de seus monômeros (KORSHAK, 1977). Os principais processos de polimerização são a polimerização por adição (cadeia), por condensação (etapas) e supramolecular. A polimerização é extremamente importante na definição das características mecânicas dos polímeros, sendo controlada por parâmetros como: temperatura, pressão no reator, presença de catalisadores. Um importante parâmetro é o grau de polimerização (GP) que é o número médio de unidades estruturais, monômeros, existentes nas macromoléculas e pode ser definido como a razão entre a massa molecular média do polímero e a massa molecular do monômero que o originou. O alto grau de polimerização indica incremento na resistência mecânica e no módulo de elasticidade do polímero (MANO, 1991).

Os polímeros podem ser de origem natural ou sintética. Na natureza, são encontrados muitos polímeros importantes como celulose, amido e borracha (látex). Os primeiros polímeros sintéticos resultaram da procura de substâncias que reproduzissem as propriedades encontradas nos polímeros naturais. Os polímeros sintéticos tornaram-se importantes no campo acadêmico e tecnológico devido a sua gama de aplicabilidade e propriedades (BRITO et al., 2011).

As propriedades dos polímeros são definidas a partir dos monômeros e do processo de polimerização. Cada polímero é mais indicado para uma ou mais aplicações dependendo de suas propriedades físicas, mecânicas, elétricas, óticas, etc. Destaca-se entre os polímeros mais comercializados, o polietileno, polipropileno, poliestireno, poli (tereftalato de etileno) e o poli (cloreto de vinila) (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006) que devido a sua grande produção e utilização são designados polímeros *commodities* (LEMSTRA; KIRSCHBAUM, 1985)

Uma nova classe de polímeros com interessantes propriedades elétricas, descoberto na década de 70, os polímeros intrinsecamente condutores, PIC's,

despertou interesse da comunidade científica por apresentarem grande potencial para diversas aplicações (BHADRA et al., 2009). Esses polímeros ficaram conhecidos como “metais sintéticos” (MATTOSO, 1996), por apresentarem comportamento elétrico semelhante aos dos metais.

Várias aplicações tecnológicas têm sido propostas e desenvolvidas para polímeros condutores, baseando-se principalmente, na condutividade elétrica do polímero puro ou de uma blenda do polímero condutor com um polímero convencional (aplicação em diodos emissores de luz, filmes para dissipação de carga estática, blindagem da radiação eletromagnética) (BRAUN, 2002), nas propriedades eletroquímicas de oxidação-redução do polímero (janelas electrocromáticas, capacitores, dispositivos para armazenamento de energia, músculos artificiais), na formação de estados excitados no polímero (componente de dispositivos para óptica não linear) e na morfologia/microestrutura do polímero (sensores químicos, catálise) (PALANIAPPAN; JOHN, 2008).

Os polímeros condutores consistem de uma cadeia polimérica com extenso sistema π conjugado, alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia. Tornam-se eletricamente condutores sobre oxidação parcial ou redução, através de um processo designado por dopagem (PALANIAPPAN; JOHN, 2008).

A condutividade elétrica dos polímeros foi inicialmente explicada através do “modelo de bandas”. Os polímeros são formados por regiões cristalinas e amorfas. Os domínios cristalinos em sua estrutura são de natureza metálica, e sua condutividade seria o resultado da formação de bandas eletrônicas semipreenchidas. No modelo de bandas, os elétrons são removidos da banda de valência (níveis ocupados de maior energia) ou adicionados à banda de condução (níveis desocupados de menor energia). As bandas de valência e condução estão separadas por uma faixa de energia chamada de *bandgap*, a qual determina as propriedades elétricas intrínsecas do material. Entretanto, estudos relacionados à condutividade de alguns polímeros, como o poliacetileno e o polipirrol, mostram que a condutividade não está associada com elétrons desemparelhados, mas com portadores de cargas de spin zero (ZOPPI; De PAOLI, 1993).

A condutividade elétrica é, então, baseada na existência de defeitos estruturais na cadeia originados durante a polimerização, provocando o surgimento

de estados eletrônicos localizados no *bandgap* (ZOPPI; De PAOLI, 1993). A formação de estados eletrônicos como, *polarons* e *bipolarons* é proposta para interpretar a condutividade e sua alteração de isolante para semicondutor quando são sujeitos ao processo de dopagem (CHANDRASEKHAR et al., 2005).

Na oxidação dos polímeros, ocorre a formação de um cátion radical, *polaron*, sendo definido como um íon radical, com spin $\frac{1}{2}$ associado a uma distorção (relaxação) da cadeia. Cálculos teóricos demonstram que a formação de *polarons* é energeticamente favorável para vários polímeros conjugados. A remoção de um segundo elétron pode ocasionar a formação de outro *polaron*, ou ao ser retirado do *polaron*, originar um *bipolaron*. O *bipolaron* é definido como um par de cargas associadas a uma forte distorção de rede. Termodinamicamente, o *bipolaron* é mais estável do que dois *polarons* separados. Estes estados de energia criados permitem a transição eletrônica ao longo da cadeia polimérica (ZOPPI; De PAOLI, 1993).

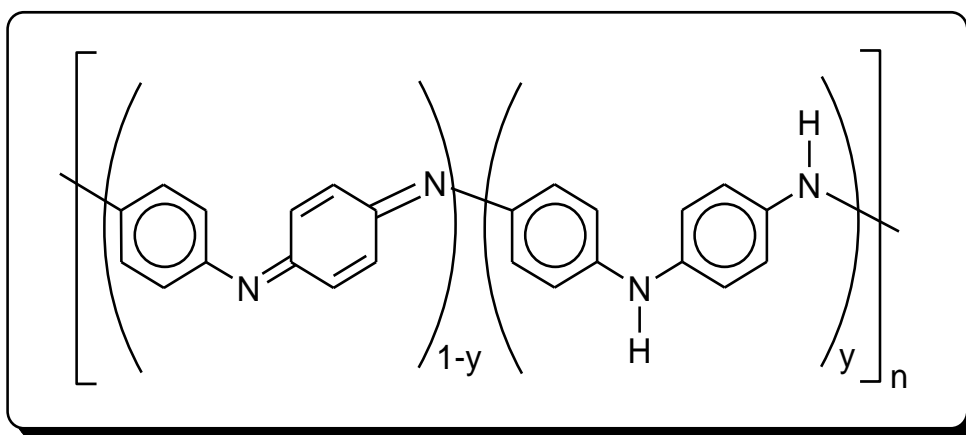
Dentre os polímeros condutores mais estudados, polifenilenos, polipirróis, se destaca a polianilina. A estabilidade química de sua forma condutora em condições ambientais, facilidade de polimerização, baixo custo dos reagentes e dopagem sem modificação do número total de elétrons, diferentemente da dopagem por oxidação-redução usual para os demais polímeros condutores, têm recebido grande atenção, tornando-se um dos polímeros condutores de maior estudo nesses últimos anos (JAYMAND, 2013).

2.1.1. Polianilina

A polianilina (PAni) é um dos polímeros condutores mais estudado devido a suas inúmeras aplicações, tais como baterias e sensores, e este interesse motiva-se pelo fato de que a PAni pode existir em diferentes estados de oxidação e ser dopado por uma variedade de ácidos dopantes, seja por processos de oxidação-redução, ou por oxidação química parcial, ou oxidação eletroquímica. Essas propriedades físico-químicas que a polianilina apresenta, ajustadas com uma síntese relativamente fácil, satisfatória estabilidade ambiental, adequados níveis de condutividade elétrica e térmica e um custo relativamente baixo dos reagentes, proporciona à polianilina e seus derivados um potencial de aplicabilidade tecnológica (MORAES, 2005).

A polianilina é o representante de uma classe de polímeros que pode ser obtido por processos químicos e eletroquímicos, nos quais são obtidos os três estados oxidativos mais importantes que são a leucoesmeraldina, esmeraldina (base e sal esmeraldina) e pernigranilina. A leucoesmeraldina, que é a forma mais reduzida, apresenta coloração amarela, a esmeraldina, forma parcialmente oxidada, apresenta coloração verde e a forma completamente oxidada, a pernigranilina, apresenta coloração violeta (GAZOTTI; De PAOLI, 1996). A Figura 1 mostra a representação da estrutura da polianilina com unidades reduzidas (y) e oxidadas ($1-y$). O valor de y determina o estado de oxidação da polianilina, podendo variar entre um e zero. O valor de y igual a um representa o polímero completamente reduzido (contendo somente nitrogênios amina) e zero para polímeros completamente oxidados, contendo somente nitrogênios imina. O estado de oxidação esmeraldina ($y = 0,5$) é o mais importante, pois, depois de dopada atinge os maiores valores de condutividade elétrica (MAIA et al., 2000).

Figura 1: Representação das formas oxidadas e reduzidas da estrutura básica da polianilina



Fonte: adaptado de ARAÚJO; De PAOLI, 2009.

Diversos estudos relatam a utilização da polianilina, na forma de nanofibras, nanotubos e nanofios, para a fabricação de dispositivos, conexões elétricas e circuitos com a presença de nanocompósitos poliméricos altamente condutores (ACEVEDO et al., 2005). Outra utilização é o uso de polianilina com nanopartículas de magnetita em aplicações eletrônicas devido a sua alta estabilidade à oxidação e

suas propriedades físicas no estado protonado (DENG, et al., 2002). Recentemente, houve um aumento da utilização da polianilina como revestimento de materiais inorgânicos para diversas aplicações como: material de sensoriamento óptico na detecção de substâncias de natureza ácida ou básica utilizando filmes de polianilina com compósitos de PET (DUBORIZ; PUD, 2014), material em optoeletrônica e em atividades fotocatalíticas utilizando nanocompósitos de ferrita de cobalto e polianilina (XIONG et al., 2012). Outra utilização recente é a preparação de polianilina revestida de β -AgVO₃ (metavanadato de prata) formando nanofios para aplicação em baterias de lítio-íon (ZHANG et al., 2013).

A síntese da polianilina pode ser realizada via processo químico ou eletroquímico. As propriedades da polianilina dependem do método de preparação. Na síntese química, obtêm-se o polímero na forma de pó, e na eletroquímica, na forma de filmes finos (MATTOSO, 1996).

O processo eletroquímico ocorre com auxílio de uma célula eletroquímica, sobre a superfície de um eletrodo imerso em um meio adequado contendo o monômero dissolvido (anilina), pela aplicação de uma diferença de potencial ou corrente. A polianilina formada fica depositada sobre a superfície do eletrodo (AMADO et al., 2008). Nesse tipo de síntese, a massa do polímero obtida é baixa, porém, com elevado grau de pureza. Neste processo não há a necessidade do uso de agentes oxidantes, tensoativos e catalisadores (BHADRA et al., 2009).

Na síntese química, o processo de oxidação do monômero ocorre através da adição de um agente oxidante no meio reacional (MATTOSO, 1996). A princípio, o requisito básico para a espécie ser utilizada como oxidante é possuir um potencial de redução suficiente para a oxidação do monômero (MAIA et al., 2000). A polianilina obtida por esse tipo de processo apresenta elevada massa molecular e boa condutividade elétrica. Com o intuito de estudar as propriedades físicas e para aplicações tecnológicas do material, a síntese eletroquímica tem sido mais indicada, devido à facilidade em se obter filmes autossustentáveis com boa resistência mecânica (DIAZ; LOGAN, 1980). Entretanto, para obtenção em grandes escalas, a síntese por oxidação química se torna o processo mais utilizado.

2.1.2. Processo de dopagem

A dopagem é um processo de transição de um polímero isolante ou semicondutor para um material condutor. De acordo com MacDiarmid (2001, p.12), a definição de dopante para polímeros condutores seria: "... uma substância, onde uma quantidade relativamente pequena da mesma altera drasticamente as propriedades eletrônicas, óticas, magnéticas e/ou estruturais do polímero, acompanhadas por um grande aumento na condutividade elétrica".

O conceito de dopagem distingue os polímeros condutores de todos os outros tipos de polímeros. Durante o processo de oxidação, os elétrons são retirados da cadeia. Essas cargas permanecem deslocalizadas, sendo neutralizadas pela incorporação de contraíons, ânions ou cátions, denominados dopantes. Através do processo de dopagem, a condutividade elétrica dos polímeros pode variar do estado isolante (polímero não dopado), do estado semicondutor ao estado condutor (polímero totalmente dopado). Os processos de dopagem são usualmente reversíveis e a condutividade pode variar entre a de materiais isolantes ($<10^{-10}$ S·cm⁻¹) e de metais ($\cong 10^5$ S·cm⁻¹) (EPSTEIN, 1997).

A polianilina e seus derivados formam outra classe de polímeros condutores em relação ao processo de dopagem. A polianilina pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração do número de elétrons (oxidação/redução) associados à cadeia polimérica. A polianilina é um polímero condutor que apresenta uma característica importante que é a possibilidade de reverter a sua forma condutora protonada (sal esmeraldina) em um estado não condutor (base esmeraldina), através do tratamento com bases (GAZOTTI; DE PAOLI, 1996).

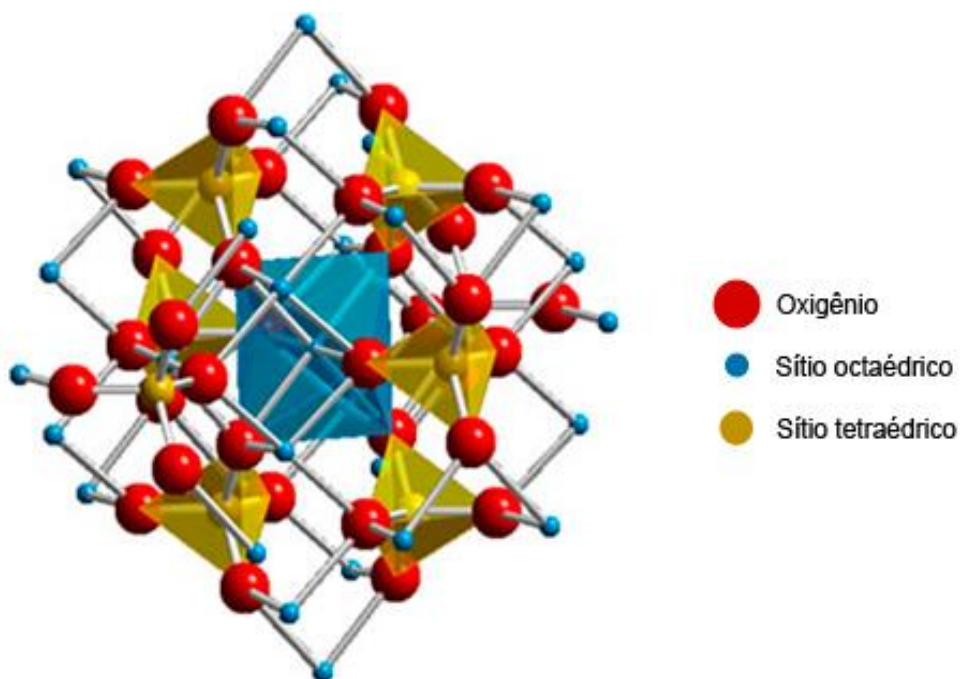
Geralmente são usados na protonação da polianilina (base esmeraldina) ácidos fortes como o ácido clorídrico, ácido dodecilbenzenossulfônico, ácido sulfúrico, entre outros. A protonação ocorre preferencialmente nos grupamentos imínicos (-N=), pois estes grupos são mais básicos do que os grupos amina, formando o sal esmeraldina que é a forma que apresenta o maior nível de condutividade elétrica da polianilina. O processo de dopagem pode aumentar a condutividade elétrica da polianilina em mais de oito ordens de grandeza (SHREEPATHI, 2006).

As propriedades da polianilina no seu estado condutor são influenciadas pelo tipo de dopante utilizado. Diversos estudos relatam a otimização da rota sintética da polianilina protonada com ácidos orgânicos de grande massa molecular (PALANIAPPAN; AMARNATH, 2006), pois o desenvolvimento dessas técnicas de protonação conduz a um aumento significativo em termos de processabilidade do material.

2.2. Ferritas

As ferritas são o resultado da mistura de óxidos de metais bivalente com óxido de ferro, sendo este último o componente principal (CAHN; HAASEN; KRAMER, 1994). As ferritas são divididas cristalograficamente em quatro subgrupos: espinélio, magnetoplumbita, granadas e perovskita. A Figura 2 mostra a representação da estrutura do tipo espinélio que apresenta fórmula estrutural AB_2O_4 , onde A representa cátions divalentes enquanto B representa cátions trivalentes, com estrutura cristalina cúbica (HECK et al., 2005).

Figura 2: Representação da estrutura de ferrita do tipo espinélio



Fonte: Adaptado de www.e-agps.info

As propriedades das ferritas estão associadas ao método de síntese e tratamento térmico. O processo de síntese e o tratamento térmico determinam as características morfológicas, estruturais e estequiométricas do sistema (EL-SAADAWY, 2000).

Vários métodos de sínteses têm sido estudados para se obter nanopartículas de ferritas com propriedades melhoradas, determinadas pelo controle do tamanho e morfologia das nanopartículas. Entre os processos de síntese das ferritas mais estudados estão: combustão (SALUNKHE et al., 2012), método sol-gel (XIAO; LUO; ZHANG, 2010), coprecipitação (SOLER et al., 2005) e microemulsão (PILLAI; SHAH, 1996).

O processo de combustão destaca-se dos demais processos de síntese de óxidos metálicos, pois através da temperatura pode-se controlar o tamanho e a estequiometria, que tem importante influência nas propriedades das ferritas. A síntese por reação de combustão consiste na produção de pós com alto grau de pureza e homogeneidade, baseado inicialmente em uma reação sob aquecimento, ocorrendo uma reação exotérmica, ocasionando a cristalização e a formação do pó em um curto intervalo de tempo (TONIOLO; TAKIMI; BERGMANN, 2010).

Na reação por combustão alguns parâmetros desempenham papéis importantes na morfologia das partículas dos óxidos metálicos, como a composição química dos reagentes precursores, temperatura, combustível e gases gerados. O tamanho das partículas para esse processo tende a aumentar com o aumento da temperatura de síntese, e a liberação de grandes quantidades de gases, tende a minimizar o estado de aglomeração das partículas formadas (SALUNKHI; PHADATARE; PAWAR, 2012).

O processo sol-gel é um método eficaz, alternativo e bastante promissor para a preparação de pós nanométricos com elevada pureza, baixa dispersão no tamanho das partículas e um custo relativamente baixo. Esta técnica é relativamente simples e se caracteriza por uma reação em meio heterogêneo – sol – que desestabilize o meio reacional formando partículas – gel. A preparação se inicia pela dispersão de partículas sólidas em um líquido, adicionando-se, posteriormente, um agente geleificante para formar uma estrutura rígida de partículas coloidais ou cadeias poliméricas (gel), que imobilizam a fase líquida (XIAO; LUO; ZHANG, 2010).

As microemulsões são sistemas coloidais, cuja característica principal é a dispersão de uma fase em outra. As microemulsões consistem em uma mistura de água, agente tensoativo ou substância anfifílica e óleo, formando um sistema ternário (CHIN; YAACOB, 2007). Os parâmetros neste processo como, o tipo de surfactante, a presença de agentes estabilizadores adicionais e a concentração dos reagentes são fatores que influenciam no tamanho final da partícula (MATHEW; JUANG, 2007).

A coprecipitação é um método bastante eficaz e síntese relativamente fácil, que consiste na mistura de sais inorgânicos em ambiente aquoso seguida da precipitação com uso de solução alcalina. Neste método, as nanopartículas obtidas podem ser calcinadas para o estudo da influência da temperatura elevada sobre as propriedades das nanopartículas (CASBEER; SHARMA; LI, 2012). O método de coprecipitação apresenta pós com boa reatividade, custo relativamente baixo de seus reagentes, produzindo partículas pequenas com alto grau de pureza. O tamanho de suas nanopartículas depende dos parâmetros de preparação tais como: pH da solução, a temperatura de reação, a concentração dos íons e o tipo da base utilizada (SOLER et al., 2007).

As propriedades magnéticas e estruturais das ferritas dependem da metodologia e dos parâmetros utilizados durante o processo de síntese. O estudo da influência dos processos de síntese nas propriedades finais do produto tem aumentado significativamente nas últimas décadas. Alterações durante esses processos, como temperatura, concentração e reagentes podem afetar as propriedades das ferritas e conseqüentemente, novas aplicações tecnológicas e biomédicas desse material serão propostas (AMIRI; SHOKROLLAHI, 2013).

2.2.1. Tipos de comportamento magnético

Os materiais magnéticos são classificados pela sua resposta a presença de um campo magnético externo. As descrições das orientações dos momentos magnéticos ocasionados pela aplicação do campo magnético externo identificam diferentes formas do magnetismo observado na natureza. Cinco tipos básicos podem ser descritos: paramagnetismo, diamagnetismo, antiferromagnetismo,

ferromagnetismo e ferrimagnetismo (MATHEW; JUANG, 2007).

O paramagnetismo consiste na tendência que os dipolos magnéticos têm de se alinharem na direção e no sentido do campo externo aplicado. Os átomos sem a presença de um campo magnético (campo magnético zero), não apresentam magnetização. Neste caso, os dipolos adjacentes não interagem entre si, e ficam orientados ao acaso. A susceptibilidade magnética, capacidade do material magnetizar-se sob a ação de um campo magnético, é pequena e positiva. Entre os materiais paramagnéticos encontram-se, por exemplo, metais alcalinos e alcalino-terrosos e metais de transição, como a platina (MARTINS; TRINDADE, 2012).

O diamagnetismo é uma forma muito fraca de magnetismo. Os materiais diamagnéticos apresentam susceptibilidade negativa e alinham-se no sentido oposto ao campo aplicado. Não apresentam magnetização sem a presença de um campo magnético externo. Os compostos diamagnéticos são caracterizados por não apresentarem um momento dipolo magnético resultante. Nestes, o momento magnético dos elétrons nos átomos se anulam, desta forma o momento dipolo magnético resultante é igual a zero. O diamagnetismo é resultado inerente do movimento dos elétrons nos orbitais em um campo magnético (MATHEW; JUANG, 2007).

Compostos antiferromagnéticos apresentam momentos magnéticos permanentes, onde os ordenamentos de todos os momentos de spin de átomos ou íons vizinhos permanecem na mesma direção, mas em sentido inverso (alinhamento antiparalelo). No entanto, na presença de um campo magnético externo muito intenso podem se ordenar na mesma direção e sentido do campo aplicado. Apresentam susceptibilidade magnética reduzida e positiva. Alguns exemplos de materiais antiferromagnéticos são: compostos de metais de transição como o cromo e manganês (JILES, 1991).

O ferromagnetismo ocorre em materiais cujos átomos possuem momentos de dipolo magnéticos permanentes. Os compostos ferromagnéticos possuem magnetização espontânea abaixo da temperatura de Curie. A Temperatura de Curie (T_c) é a temperatura na qual um material ferromagnético perde sua propriedade de magnetizar-se com a aplicação de um campo magnético. A forte interação dos momentos de dipolo causa o alinhamento paralelo dos átomos, que na presença de

um campo magnético externo alinham-se na direção e no sentido do campo aplicado. O alinhamento permanece o mesmo quando o campo magnético externo é removido. A susceptibilidade magnética dos compostos ferromagnéticos apresenta valores altos e positivos (MATHEW; JUANG, 2007).

Os materiais ferrimagnéticos, assim como os ferromagnéticos, possuem magnetização e momento dipolo magnético permanente na ausência de um campo magnético externo (CALLISTER Jr., 2002). O ferrimagnetismo é uma propriedade exibida por materiais cujos átomos tendem a assumir um alinhamento antiparalelo e desigual e na presença de um campo magnético externo, onde alinham-se na direção e sentido do campo magnético aplicado (MATHEW; JUANG, 2007). Um exemplo de material ferrimagnético é as ferritas.

2.2.2. Superparamagnetismo

O comportamento magnético das partículas é, em geral, fortemente dependente das suas dimensões. As partículas nanométricas apresentam propriedades magnéticas únicas, as quais não são observadas na maioria dos materiais, como o superparamagnetismo. A redução de tamanho em materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, que apresentam momentos magnéticos permanentes, tendem a formar regiões uniformemente magnetizadas, denominadas domínio, dando origem ao fenômeno de superparamagnetismo (KNOBEL, 2000).

A diminuição das dimensões do material magnético para um tamanho crítico, D_c , ocasiona a diminuição da região de domínio e conseqüentemente a partícula se torna um domínio único. Nestas partículas monodomínios, os momentos magnéticos estão alinhados em uma única direção, o que leva à formação de um momento magnético muito elevado, diferentemente das partículas ferromagnéticas ou ferrimagnéticas que apresentam direções distintas para cada domínio. Para essas partículas a coercividade, intensidade do campo magnético necessária para reduzir a magnetização deste material a zero, no intervalo de transição de tamanho alcança um valor máximo. Em partículas com tamanho D_c ou inferior, o momento magnético torna-se muito influenciado pela flutuação térmica. O efeito térmico, para essas partículas, é tão forte que desmagnetiza espontaneamente as partículas, resultando

na reversão da magnetização, tornando sua coercividade igual à zero (KNOBEL, 2000).

Resumidamente, o superparamagnetismo descreve o estado de um monodomínio quando a energia térmica é suficiente para superar os obstáculos a uma reversão da magnetização (BOWLES et al., 2009). Os momentos magnéticos das partículas superparamagnéticas alinham-se em uma única direção, apresentando magnetização residual e coercividade nula. A susceptibilidade magnética dos compostos superparamagnéticos apresenta valores entre a dos materiais ferromagnéticos e paramagnéticos (PAPAEFTHYMIU, 2009).

2.2.3. Anisotropia magnética

Anisotropia é uma tendência direcional da propriedade física de um material. Do ponto de vista tecnológico, a anisotropia magnética é uma das propriedades mais importantes dos materiais magnéticos, podendo definir sua aplicabilidade. Em geral, essa orientação é estável, mas a magnetização pode ser retirada deste estado pela aplicação de um campo magnético externo. Um material anisotrópico tende a alinhar-se a uma direção preferencial. Existem três tipos principais: anisotropia magnetocristalina, anisotropia magnetoelástica e anisotropia magnetostática. A anisotropia magnética pode ter origens distintas, intrínseca ou extrínseca. Destas, apenas a anisotropia magnetocristalina é intrínseca do material (CAMILO, 2006).

A anisotropia magnetocristalina é relacionada à interação spin-órbita. O forte campo magnético origina uma interação de troca direta entre spins de átomos vizinhos que os orientam paralelamente a determinados eixos de magnetização. A reorientação do spin de um elétron quando um campo magnético é aplicado, requer certa energia, pois, a órbita do elétron também tende a ser reorientada e esta acoplada à rede cristalina. A energia necessária para vencer o acoplamento spin-órbita é chamada de energia de anisotropia (TURTELLI et al., 2012).

A anisotropia magnetoelástica está associada às mudanças nas dimensões de um cristal ferromagnético quando se aplica um campo magnético externo. A energia magnetostática é a energia magnética potencial de um material

ferromagnético produzida pela aplicação de um campo externo (TURTELLI et al., 2012).

2.2.4. Ferrita de cobalto

A ferrita de cobalto do tipo espinélio invertido (CoFe_2O_4) é um material rígido magnético que apresenta boa estabilidade química e moderada magnetização (MAAZ et al., 2007), em que sua propriedade ferrimagnética se origina do momento magnético de spins antiparalelos dos íons Fe^{3+} , que ocupam sítios tetraédricos e metade dos sítios octaédricos, e os íons Co^{2+} , localizados nos sítios octaédricos. Na literatura, é relatado que até 24% de íons Co^{2+} podem ser encontrados em sítios tetraédricos, valor que pode variar conforme o procedimento de preparação e tratamento térmico (TIROSH; SHEMER; MARKOVICH, 2006).

A estrutura espinélio invertido da ferrita de cobalto é genericamente representada por $(\text{Co}_x \text{Fe}_{1-x}) [\text{Co}_{1-x} \text{Fe}_{1+x}] \text{O}_4$. O valor de x varia conforme o processo de síntese da ferrita e tratamento térmico. Uma variação na distribuição dos cátions Fe^{3+} e Co^{2+} nos sítios tetraédricos e octaédricos, chamados de sítio A e sítio B, respectivamente, acarretam a diferentes propriedades magnéticas, mesmo que a composição química da ferrita permaneça a mesma. A distribuição dos cátions nos sítios A e B dependem do comprimento de ligação, que é resultante do processo de síntese (AMIRI; SHOKROLLAHI, 2013).

As nanopartículas magnéticas de cobalto devido a sua elevada anisotropia magnética, moderada magnetização e boa estabilidade química tem sido alvo de pesquisas e também utilizada em aplicações para gravação magnética, em sistemas de armazenamento de materiais biomédicos (MAZARIO et al., 2012), ferrofluidos (AHN; CHOI; KIM, 2003), agente de contraste em ressonância magnética (LI et al., 2011), discos de alta densidade de gravação digital, catalisadores, etc. A escolha da rota reacional é importante pois define o caráter magnético do material formado caracterizando-se seu tamanho, forma, pureza e rendimento (MAAZ et al., 2007).

2.4. Fotodegradação

Fotodegradação é um mecanismo de reação oxidativa onde um composto químico é transformado em compostos menores causadas pela absorção de radiação ultravioleta- visível (UV-Vis) ou infravermelho (RABELLO; WHITE, 1997). O TiO_2 (dióxido de titânio) é o semicondutor mais utilizado em fotodegradação (PAZ, 2006). Outros exemplos de agentes oxidantes são peróxido de hidrogênio e ozônio. Alguns processos, como o processo oxidativo avançado (POA's), baseiam-se na geração de radical hidroxila como oxidante, onde incluem combinações de radiação ultravioleta com oxidantes químicos como UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 e UV/reagente de Fenton, sendo classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou presença de catalisadores na forma sólida (ZIOILLI ; JARDIM, 1998).

Independentemente do mecanismo seguido, a fotocatalise tem se mostrado como uma tecnologia bastante promissora na diminuição de poluentes, e juntamente com outros tipos de processos oxidativos emergentes, certamente deverão substituir, em médio prazo, muitas das chamadas tecnologias convencionais. A vantagem desse processo se deve ao desaparecimento dos poluentes e não apenas a transferência de fases como ocorre em tratamentos convencionais. A fotodegradação para o tratamento de efluentes orgânicos utilizando radiação solar é um processo altamente viável financeiramente se comparado com processos que utilizam a radiação UV artificial (NARAYANAN et al., 2009)

Algumas técnicas usadas para a realização da oxidação química incluem o uso de:

- Radiação UV (fotólise);
- H_2O_2 ;
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$; Fenton: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$; foto-Fenton: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} + \text{UV}$;
- Fotocatalise heterogênea utilizando óxidos de alguns metais como titânio e zinco;
- Ozonização: O_3 ;
- Foto-ozonização: $\text{O}_3 + \text{UV}$; entre outros (MOURÃO et al., 2009).

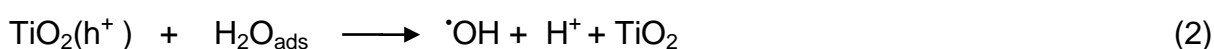
Radicais livres podem ser produzidos através da fotocatalise homogênea, pela oxidação de compostos como H_2O_2 e O_3 em presença de radiação UV. Outro

meio de obtenção destes radicais é pelo mecanismo de fotocatalise heterogênea, o qual se dá sobre a superfície de um semicondutor como o dióxido de titânio (PAZ, 2006). Em relação à fotocatalise homogênea, este método produz maior quantidade de radicais, e conseqüentemente, ocorre um aumento na velocidade de degradação dos compostos. A fotocatalise assistida por semicondutores como TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , CdS , ZnS , etc, possibilita a mineralização de muitos compostos refratários (poluentes persistentes), além de ser uma técnica de baixo custo (MOURÃO et al., 2009).

Estudos relatam a utilização da fotocatalise heterogênea por ser um processo considerado como tecnologia limpa, isto porque não há formação de subprodutos sólidos (lodo), nem há transferência de fase de poluente (como adsorção em carvão ativado) e os produtos finais da reação, são: CO_2 , H_2O e ácidos minerais (PASCOAL, et al., 2007). A fotocatalise heterogênea é um processo que emprega um catalisador óxido ou sistema metal-óxido que quando iluminado com luz ultravioleta (UV) gera radicais altamente reativos que participam efetivamente da reação e podem mineralizar compostos orgânicos às formas não tóxicas (KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009).

O mecanismo de fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor na presença de radiação UV- Visível. Semicondutores apresentam duas regiões energéticas, banda de valência e banda de condução, separados por uma faixa de energia denominada *bandgap*. A excitação do semicondutor (transição eletrônica) ocorre pela absorção de fótons com maior ou igual energia do *bandgap* do semicondutor promovendo o elétron da banda de valência para a banda de condução formando pares elétron/ lacuna (e^-/h^+), sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas (MOURÃO et al., 2009).

As equações 1 a 4 demonstram o mecanismo geral proposto para fotocatalise heterogênea utilizando o TiO_2 como semicondutor catalítico:



Onde:

ads é substrato adsorvido;

h^+ é lacuna fotogerada;

e^- é elétron fotogerado;

BV é banda de valência do semicondutor e

BC é banda de condução do semicondutor.

Entre os semicondutores mais utilizados na fotocatalise heterogênea, o TiO_2 é amplamente estudado devido principalmente à sua baixa toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH. No entanto, o TiO_2 apresenta dois problemas principais na sua aplicação como fotocatalisador. O primeiro é que o TiO_2 somente é ativado sob radiação ultravioleta, radiação com comprimento de onda menor que 387 nm e portanto, não apresenta atividade fotocatalítica sob radiação visível. O segundo problema é a eficiência do processo fotocatalítico devido à recombinação das cargas fotogeradas (elétron e lacuna). A atividade fotocatalítica depende da excitação eletrônica do semicondutor e a consequente formação dos elétrons e lacunas na banda de condução e valência (MOURÃO et al., 2009). Uma recombinação das cargas fotogeradas diminui, portanto a atividade fotocatalítica do material.

Nos últimos anos estudos referentes à utilização de outros materiais que apresentam propriedades fotocatalíticas com ampliação da banda de absorção para a região do visível tem atraído a atenção de diversos grupos de pesquisas. A polianilina é um polímero condutor que tem atraído uma atenção considerável em fotodegradação. Os primeiros estudos foram realizados por Araújo e colaboradores em 1994, no qual a polianilina apresentou atividade fotocatalítica na degradação de efluentes, e esse comportamento deve-se ao grande coeficiente de absorção da luz visível e da facilidade em transportar cargas.

Estudos também sugerem a preparação de híbridos devido às propriedades apresentadas por esses materiais relacionados às contribuições de cada um dos compostos presente em sua estrutura. A preparação dos seus compostos com partículas inorgânicas tem despertado o interesse da comunidade científica nos últimos anos por apresentarem atividade catalítica em potencial para aplicação

industrial. Entre esses híbridos se destaca a PAni/ MnO₂ e PAni/ TiO₂ (SALEM; ALGHONEMIY; ZAKI, 2009) e PAni/CoFe₂O₄ (XIONG et al., 2012).

2.5. Cinética de fotodegradação

A cinética química é uma ciência que estuda a velocidade das reações químicas e os fatores que as influenciam. A velocidade de uma reação é designada pela variação da concentração de uma espécie molecular (aumento na concentração molar do produto ou decréscimo na concentração do reagente) por unidade de tempo, ou seja, é a determinação da rapidez com que os reagentes são consumidos ou a rapidez com que os produtos são formados. A velocidade de uma reação depende de vários fatores como a concentração dos reagentes, temperatura, pH e presença de catalisadores.

A expressão matemática que mostra como a velocidade da reação depende das concentrações é denominada lei da cinética ou lei da velocidade diferencial. É um produto das concentrações dos reagentes, cada uma delas elevadas a certa potência. A lei da velocidade é a expressão da velocidade instantânea de reação em termos da concentração de uma espécie em qualquer instante. Cada reação tem sua própria lei de velocidade e a constante de velocidade, denominada K, é característica, onde K é numericamente igual à velocidade de reação quando todas as concentrações são iguais à unidade (ATKINS; JONES, 2006).

$$v = -\frac{d[C]}{dt} = k[C]^n \quad (1)$$

As leis de velocidade são a síntese de como as velocidades de reação dependem das concentrações dos reagentes, sendo útil para saber como a concentração se modifica em função do tempo. Através do estudo cinético é possível definir a ordem e a velocidade de reação, permitindo classificar as reações em ordem zero, primeira, segunda ordem, etc (ATKINS; JONES, 2006).

A cinética das reações fotocatalíticas ajusta-se ao modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (KAR et al., 2013; KHEZRIANJOO; REVANASIDDAPPA, 2012; SAIEN; KHEZRIANJOO, 2008; XIONG et al., 2012;). A

equação de L-H representa um mecanismo de reação em que se identificam as seguintes etapas principais: adsorção do reagente na superfície do catalisador, reação superficial e dessorção dos produtos. Nestas etapas a reação superficial é a mais lenta, sendo responsável, portanto, pela cinética da reação. Matematicamente, no modelo de L-H a taxa de reação pode ser descrita como uma função da concentração pela expressão:

$$-r = -\frac{dC}{dt} = \frac{K_r K C}{1 + K C} \quad (2)$$

Onde:

r é taxa de reação;

K_r é a constante de velocidade da reação, no qual inclui diversos parâmetros, como massa do catalisador, eficiência fotônica;

K é a constante de adsorção e

C é a concentração do reagente.

Para soluções diluídas, onde a concentração é inferior a $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, o termo KC no denominador da expressão é muito menor que 1, podendo ser simplificado. Desta forma, obtêm-se:

$$-\frac{dC}{dt} = K_r K C \quad (3)$$

A qual pode ser rearranjada de modo a obter a expressão:

$$-\frac{dC}{C} = K_r K dt \quad (4)$$

Uma vez que o lado esquerdo da equação é uma função apenas da concentração, e com exceção das constantes, o lado direito contém apenas o termo diferencial com relação ao tempo, pode-se, portanto integrar ambos os lados, obtendo:

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = K_r K \int_0^t dt \quad (5)$$

$$-\ln C \Big|_{c_0}^c = K_r K t \Big|_0^t \quad (6)$$

$$-\ln \frac{c}{c_0} = k' t \quad (7)$$

Desta forma, a reação, aparentemente, começa obedecer a uma cinética de primeira ordem onde k' é a constante cinética de primeira ordem, produto de K_r e K (KUMAR; PORKODI; ROCHA, 2008).

3. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é sintetizar e caracterizar a polianilina dopada com ácido oléico e preparar seus híbridos com ferritas de cobalto para aplicação em fotodegradação do azul de metileno.

3.1. Objetivos Específicos

- Sintetizar a polianilina dopando-a com ácido oléico visando à otimização da rota sintética;
- Caracterizar a polianilina dopada com ácido oléico, PANi (AO), por difração de raios X, espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de transmissão e determinação da condutividade elétrica pelo método de quatro pontas;
- Sintetizar partículas de ferrita de cobalto;
- Caracterizar a ferrita de cobalto por difração de raios X, espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de Mössbauer, medidas de magnetização, análise termogravimétrica e determinação da condutividade elétrica pelo método de quatro pontas;
- Preparar o híbrido PANi(AO)/ferrita de cobalto e caracterizar com as técnicas descritas anteriormente;
- Realizar testes de fotodegradação do azul de metileno em sistema aquoso usando o híbrido PANi(AO)/ferrita de cobalto como agente fotocatalítico.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes e Equipamentos

Os reagentes utilizados no desenvolvimento da parte experimental foram de grau analítico (P.A.) e sem tratamento prévio. A Tabela 1 relaciona os reagentes utilizados e sua procedência. Os equipamentos utilizados para as sínteses e caracterizações estão listados na Tabela 2.

Tabela 1: Fórmulas moleculares e fabricantes dos reagentes utilizados nas sínteses

Reagentes	Fórmula molecular	Laboratório responsável
Ácido clorídrico	HCl	Vetec
Ácido Oléico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Synth
Álcool etílico	C ₂ H ₅ OH	Vetec
Anilina	C ₆ H ₇ N	Synth
Azul de metileno	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S. 3H ₂ O	Vetec
Cloreto de cobalto (II) hexahidratado	CoCl ₂ .6H ₂ O	Synth
Cloreto de ferro (III) hexahidratado	FeCl ₃ .6H ₂ O	Synth
Hidróxido de Amônio	NH ₄ OH	Neon
Hidróxido de sódio	NaOH	Vetec
Persulfato de Amônio	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Synth

Tabela 2: Marca e modelo dos equipamentos utilizados

Equipamento	Marca	Modelo	Instituição
Agitador mecânico	Fisaton	713D	UEG
Aparelho de análise térmica	Shimadzu	DTG – 60H	UFG
Difratômetro de Raios-X	Rigaku	Geigerflex	UnB
Dispensor/ homogenizador	Marconi	MA102	UEG
Eletrômetro	Keithley	6517-B	UEG
Espectrofotômetro UV-Visível	PerkinElmer	Lambda25	UEG
Espectrofotômetro de Infravermelho	PerkinElmer	Spectrum Frontier	UEG
Espectrômetro de Mössbauer	Weiss	-	UnB
Estufa à vácuo	Marconi	MA030	UEG
Lâmpada ultravioleta	Philips	TUV – 15W	UEG
Magnetrômetro	ADE Magnetcs	EV 7	UFG
Microscópio Eletrônico de Transmissão	JEOL	JSM-2100	UFG
Microscópio Óptico	Leica	-	UEG
Multímetro	Fluke	189	UEG
Placa de aquecimento e agitação	Fisaton	752A	UEG
pHmetro	Marte	MB-10	UEG
Ultrasson	Maxiclean	1450	UEG

4.2. Sínteses

Neste trabalho foram planejadas as seguintes rotas sintéticas: obtenção da PANi (AO), da ferrita de cobalto, e do híbrido PANi (AO)/ ferrita de cobalto.

4.2.1. Processo de obtenção da síntese PANi(AO)

No processo de obtenção da PANi(AO) foram realizadas duas rotas sintéticas, com o intuito de estabelecer os melhores parâmetros de síntese, ou seja, a via a ser obtida com o maior rendimento reacional. A primeira rota da PANi(AO) foi realizada através da polimerização química da anilina, avaliando a influência de quatro fatores: o volume de síntese, a adição de etanol, o processo de lavagem do filtrado, e a razão molar anilina/ácido oléico. A segunda rota foi realizada através da obtenção da PANi(AO) pela reprotonação da base esmeraldina. Como resposta nos processos de obtenção da PANi (AO) foram avaliadas o rendimento da síntese e a condutividade elétrica. O cálculo de rendimento real (R_r) da reação de polimerização da anilina é difícil de ser determinado, visto que não se sabe a quantidade real de ácido presente tanto na forma livre quanto na forma ligada aos sítios imínicos. Deste modo, calcula-se o rendimento nominal (R_n) da reação, fazendo-se algumas considerações: polimerização total da anilina, onde 50% dos nitrogênios da unidade de repetição estão dopados com ácido oléico e presença de impurezas negligenciada. De acordo, com estas considerações, rendimento superior a 100% é característico de ácido oléico livre permeando as regiões intermoleculares da cadeia polimérica (ARAÚJO; De PAOLI, 2009).

4.2.1.1. Descrição geral do método de síntese da PANi (AO)

- 1° Rota reacional – PANi(AO)

A PANi foi obtida através da polimerização química da anilina, utilizando o ácido oléico (AO) como dopante como descrito por LIU (2009). Foi adicionado em 200 mL de água, anilina e ácido oléico em proporção molar de 1:1. A solução

amarela foi transferida para um balão de fundo redondo de três bocas com capacidade para 2 L e submetida à agitação mecânica com velocidade constante de 300 rpm e resfriado a uma temperatura entre 5°C e 10°C com auxílio de banho de gelo contendo sal grosso.

Como agente oxidante foi utilizado o persulfato de amônio (APS) $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$, na proporção molar de 1:1,25 (anilina: persulfato de amônio), sendo o agente oxidante dissolvido em 100 mL de água e adicionado lentamente, por aproximadamente 60 minutos. O sistema permaneceu sob agitação durante 4 horas. Posteriormente, o material foi filtrado à pressão reduzida, lavado com 100 mL de água, seguido de 50 mL de álcool etílico (P.A.) e 200 mL de solução etanólica 30% (v/v) e seco em estufa à vácuo a 60°C até massa constante.

- 2° Rota reacional – Obtenção da PANi (AO) pela reprotonação da base esmeraldina

A polianilina foi sintetizada como descrita por Acevedo e colaboradores (2005). A polimerização da anilina foi realizada quimicamente pela oxidação do monômero anilina, utilizando uma solução oxidante de persulfato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$, em meio ácido de HCl (aq) $(1,0 \text{ mol.L}^{-1})$.

0,1 mol de anilina foram adicionados a 300 mL de solução de HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e a solução então foi resfriada a 0°C. Em outro recipiente, 0,125 mol do oxidante, persulfato de amônio, foi solubilizado em 200 mL de HCl em concentração de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e resfriado a 0°C. A solução anilina/HCl foi transferida para um balão de fundo chato de 3 bocas com capacidade para 2 L e mantido em agitação constante de 300 rpm e temperatura entre 0 e 2°C. A solução do agente oxidante foi lentamente adicionada à solução contendo o ácido clorídrico e anilina, por aproximadamente 60 min, permanecendo após adição, sob agitação constante por 2 horas e mantendo a temperatura entre 0 e 2°C.

Em seguida, a suspensão obtida foi filtrada sob vácuo e, posteriormente lavado com solução de HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ até a mudança na coloração do líquido filtrado de verde para incolor.

O produto obtido de coloração esverdeada, característica do sal esmeraldina dopado com HCl, foi adicionado em 1,0 L de solução básica de hidróxido de amônio (NH_4OH) em concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. A suspensão foi mantida em agitação constante por 16 horas e temperatura ambiente. Novamente, a suspensão foi filtrada e lavada com água destilada obtendo um sólido de coloração marrom caracterizando a base esmeraldina, estado desdopado da polianilina.

0,1 mol de ácido oléico foi adicionado em 1L de solução etanólica 40% e submetido à agitação constante de 300 rpm. Em seguida, foi adicionada a solução, a base esmeraldina, mantendo-se a agitação por 4 horas. O material obtido foi filtrado a pressão reduzida, e lavado com 100 mL de água, seguido de 50 mL de etanol (P.A.) e 200 mL de solução etanólica 30% (v/v) e seco em estufa à vácuo a 60°C até massa constante.

4.2.2. Processo de síntese de ferrita de cobalto pelo método de coprecipitação

No processo de síntese de ferrita de cobalto foram realizadas quinze sínteses pelo método da coprecipitação dos íons metálicos Co^{2+} e Fe^{3+} em meio alcalino. Foram estudados nesses processos os seguintes parâmetros: a influência da temperatura no processo direto de síntese, a influência da temperatura no processo de desagregação das partículas de ferrita de cobalto e o tipo de processo de agitação.

4.2.2.1. Descrição geral do processo de síntese de ferrita de cobalto pelo método da coprecipitação

As partículas de ferrita de cobalto foram sintetizadas pelo método da coprecipitação, utilizando a metodologia descrita por Maaz e colaboradores (2007). O método propõe a coprecipitação dos íons metálicos Co^{2+} e Fe^{3+} em meio alcalino.

Uma solução $0,075 \text{ mol.L}^{-1}$ de íons metálicos foi preparada na proporção estequiométrica de 1:2 em mols de Co^{2+} : Fe^{3+} , com $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ de Co^{2+} e $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de Fe^{3+} , utilizando ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A esta solução foi adicionado sob agitação o agente precipitante, NaOH, em concentração de 5 mol.L^{-1}

até a solução atingir um pH de aproximadamente 12. Após a precipitação, a suspensão permaneceu em processo de agitação por 20 min.

Após a agitação, iniciou-se o processo de desagregação, que consistiu no aquecimento da suspensão por um período de uma hora. Foram realizadas em diferentes sínteses as temperaturas de 50, 60, 70, 80 e 90°C no processo de desagregação.

O precipitado foi lavado e decantado, com auxílio de um ímã, até o pH atingir valor entre 7 e 8.

A secagem do precipitado foi realizado em estufa à vácuo sob pressão reduzida e temperatura de 60 °C até massa constante.

4.2.3. Processo de síntese de materiais híbridos de PANi (AO)/ferrita de cobalto

O método consistiu em preparar materiais híbridos de polianilina dopada com ácido oléico e ferrita de cobalto. Neste, a ferrita de cobalto foi sintetizada pelo método da coprecipitação, conforme metodologia descrita no item 4.2.2.1. O híbrido foi obtido através da polimerização “in situ” da anilina – ácido oléico na presença de ferrita de cobalto.

4.2.3.1. Descrição geral do método de síntese do material híbrido de PANi (AO)/ Ferrita de cobalto.

Em um balão de fundo redondo de três bocas com capacidade para 2L, foi transferido 200mL de solução etanólica 40% (v/v) e adicionado 9,3 g de ferrita de cobalto. A suspensão foi submetida à agitação mecânica com velocidade constante de 300 rpm e resfriado a uma temperatura entre 5°C e 10°C. Em seguida foi realizada a polimerização “in situ” da anilina em solução de ácido oléico, na proporção molar de 1:1 de anilina: ácido oléico. Inicialmente, adicionou-se o ácido oléico à suspensão do material inorgânico, permanecendo em agitação por 30 min. Após, adicionou-se 0,1 mol de anilina, permanecendo em agitação por mais 10 min. Foi utilizado como agente oxidante o persulfato de amônio na proporção molar de 1:1,25 de anilina:PSA. O persulfato foi dissolvido em 100 mL de água destilada e

adicionado lentamente ao sistema durante 60 min. O sistema permaneceu sob agitação mecânica durante 4 h. O material permaneceu em repouso por 12 h e depois filtrado à pressão reduzida, lavado com 100 mL de água, seguido de 50 mL de álcool etílico (P.A.) e 200 mL de solução etanólica 30% (v/v) e seco em estufa à vácuo a 60°C até massa constante.

4.3. Parâmetros de síntese

4.3.1. Síntese da PAni(AO) – 1° rota reacional

4.3.1.1. Influência do efeito do volume da síntese

Neste estudo, quatro amostras de PAni (AO) foram preparadas em proporções molares de 1:1,25:1 de anilina/ persulfato de amônio/ácido oléico conforme procedimento descrito no item 4.2.1.1 – 1ª rota reacional da PAni(AO), alterando apenas o volume de água no processo inicial, conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3: Relação das amostras do estudo da influência do efeito do volume da síntese de PAni(AO) pela 1ª rota reacional

Amostra	Anilina (mol)	Proporção anilina/APS/AO	Volume de água (mL)	Solvente
PAni(AO)1	0,1	1:1,25:1	200	Água
PAni(AO)2	0,1	1:1,25:1	300	Água
PAni(AO)3	0,1	1:1,25:1	400	Água
PAni(AO)4	0,1	1:1,25:1	500	Água

4.3.1.2. Influência do etanol na solução de síntese

Em quatro sínteses foi avaliada a influência do etanol sobre o rendimento, utilizando-se, em sínteses diferentes, 200 mL de solução aquosa de etanol nas concentrações de 10, 20, 30 e 40% (v/v), como solução de síntese, mantendo

constante a proporção molar 1:1,25:1 (anilina: persulfato de amônio: ácido oléico), conforme o procedimento descrito no item 4.2.1.1 - 1° rota reacional. Nestas sínteses manteve-se fixo o volume de lavagem, sendo utilizados 100 mL de água, seguido, da adição de 50 mL de etanol P.A. e 200 mL de solução aquosa de etanol 30% (v/v). A identificação das amostras e suas variáveis são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4: Relação das amostras do estudo da influência do etanol na síntese de Pani(AO) pela 1° rota reacional

Amostra	Anilina (mol)	Proporção anilina/APS/AO	Solvente
PAni(AO)5	0,1	1:1,25:1	Sol. Etanólica 10% (v/v)
PAni(AO)6	0,1	1:1,25:1	Sol. Etanólica 20% (v/v)
PAni(AO)7	0,1	1:1,25:1	Sol. Etanólica 30% (v/v)
PAni(AO)8	0,1	1:1,25:1	Sol. Etanólica 40% (v/v)

4.3.1.3. Influência da razão molar anilina/ácido oléico

Neste estudo utilizou-se como referência a síntese de obtenção da amostra PAni(AO)1 (razão molar 1:1,25:1), onde foram avaliadas as razões molares de anilina/ácido oléico de 1:0,5, 1:1,5, 1:2. As sínteses foram realizadas conforme o procedimento descrito no item 4.2.1.1 – 1° rota reacional, mantendo-se constante o volume de água (solvente) no processo inicial, a concentração do agente oxidante e o volume da lavagem do filtrado. A identificação das amostras e suas variáveis estão representadas na Tabela 5.

Tabela 5: Relação das amostras do estudo da influência da razão molar anilina/ácido oléico na síntese de PAni(AO) pela 1ª rota reacional

Amostra	Anilina (mol)	Proporção anilina/APS/AO	Volume de água (mL)	Solvente
PAni(AO)9	0,1	1:1,25:0,5	200	Água
PAni(AO)10	0,1	1:1,25:1,5	200	Água
PAni(AO)11	0,1	1:1,25:2	200	Água

4.3.1.4. Influência do processo de lavagem do filtrado

No estudo da influência do volume de lavagem, utilizou-se como referência a síntese de obtenção da amostra PAni(AO)1 (razão molar 1:1,25:1), conforme a descrição geral da primeira rota sintética de obtenção da PAni (AO), item 4.2.1.1. Os volumes da lavagem estão listados na Tabela 6. Nestas sínteses manteve-se fixo a proporção anilina/APS/AO, volume da solução inicial e o solvente.

Tabela 6: Relação das amostras do estudo da influência do processo de lavagem na síntese de PAni(AO) pela 1ª rota reacional

Amostra	Proporção anilina/APS/AO	1º lavagem água	2º lavagem etanol P.A.	3º lavagem etanol 30% (v/v)
PAni(AO)12	1:1,25:1	100 mL	50 mL	300
PAni(AO)13	1:1,25:1	100 mL	50 mL	400
PAni(AO)14	1:1,25:1	100 mL	50mL	500

4.3.2. Síntese da PAni (AO) – 2ª rota reacional

Neste estudo, quatro amostras de PAni(AO) foram preparadas em proporções molares de anilina/ácido oléico de 1:0,5, 1:1, 1:1,5, 1:2, conforme procedimento descrito no item 4.2.1.1 – 2ª rota reacional da PAni(AO) através da reprotonação da base esmeraldina. Neste procedimento não foi realizada a etapa de secagem,

portanto considerou-se a proporção molar anilina/ácido oléico. A identificação das amostras e suas variáveis estão representadas na Tabela 7.

Tabela 7: Relação das amostras de PAni(AO) obtidas pelo processo de reprotonação

Amostra	Anilina(mol)	Proporção anilina/AO	Solvente (v/v)
PAni(AO)15	0,1	1:0,5	Sol. Etanólica 40%
PAni(AO)16	0,1	1:1	Sol. Etanólica 40%
PAni(AO)17	0,1	1:1,5	Sol. Etanólica 40%
PAni(AO)18	0,1	1:2	Sol. Etanólica 40%

4.3.3. Síntese da ferrita de cobalto pelo método da coprecipitação

Foram realizadas quinze sínteses de ferrita de cobalto pelo método da coprecipitação.

Em cinco amostras foram estudadas a influência da temperatura durante o processo de desagregação. Foi utilizado nestes processos um dispersor com velocidade de agitação de 6000 rpm e banho-maria no processo de desagregação, conforme procedimento descrito no item 4.2.2.1. Neste estudo, o processo de desagregação foi realizado em temperaturas diferentes: 50, 60, 70, 80 e 90°C.

Foram estudadas em cinco amostras a influência que as ondas ultrassônicas exercem na reação e no processo de formação da ferrita. Foi utilizado banho ultrassônico em um intervalo de 20 min, substituindo o uso do dispersor. No processo de desagregação foram utilizadas temperaturas de 50, 60, 70, 80 e 90°C para cada síntese. Utilizou-se a mesma proporção estequiométrica $\text{Co}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ e agente precipitante conforme a descrição geral do processo de síntese da ferrita de cobalto.

Em outras cinco amostras foi avaliada a influência da temperatura de síntese no processo direto de formação da ferrita de cobalto. O processo direto consistiu em aquecer soluções de Co^{2+} e Fe^{3+} utilizando uma chapa aquecedora até temperatura

estimada de 50, 60, 70, 80 e 90 °C antes do início da síntese. A estas soluções previamente aquecidas foi adicionado o agente precipitante e mantidas em agitação por 20 min com o uso do dispersor com velocidade de agitação de 6000 rpm e mantidos à temperatura constante.

Para todas as amostras foram utilizadas alíquotas de 1000 mL de solução de Co^{+2} e Fe^{+3} de concentração $0,075 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em proporção estequiométrica de 1:2 de Co^{+2} : Fe^{+3} . A identificação das amostras e suas variáveis estão representadas na Tabela 8.

Tabela 8: Relação das amostras de ferrita de cobalto sintetizadas através de diferentes parâmetros de estudo

Amostra	Parâmetro de estudo	Tipo de agitação	Temperatura
Ferrita de cobalto 1	Influência da		50°C
Ferrita de cobalto 2	temperatura no		60°C
Ferrita de cobalto 3	processo de	Dispersor	70°C
Ferrita de cobalto 4	desagregação e tipo		80°C
Ferrita de cobalto 5	de agitação		90°C
Ferrita de cobalto 6			50°C
Ferrita de cobalto 7			60°C
Ferrita de cobalto 8	Influência do uso do	Banho ultrassônico	70°C
Ferrita de cobalto 9	banho ultrassônico		80°C
Ferrita de cobalto 10			90°C
Ferrita de cobalto 11	Influência da		50°C
Ferrita de cobalto 12	temperatura de		60°C
Ferrita de cobalto 13	síntese no processo	Dispersor	70°C
Ferrita de cobalto 14	direto de formação		80°C
Ferrita de cobalto 15	da ferrita de cobalto		90°C

4.3.4. Síntese dos híbridos de PANi (AO)/ferrita de cobalto

Foram preparadas quatro amostras de PANi (AO)/ferrita de cobalto em proporções de massa de anilina/ferrita de cobalto de 1:0,5, 1:1, 1:1,5, 1:2, conforme procedimento descrito no item 4.2.3.1. A identificação das amostras e as variáveis das sínteses estão representadas na Tabela 9.

Tabela 9: Relação das amostras de PANi(AO)/ Ferrita de cobalto em diferentes proporções para preparação dos híbridos

Amostra	Anilina (mol)	Proporção anilina/APS/AO	Anilina:ferrita de cobalto (m:m)
Híbrido 1	0,1	1:1,25:1	1:0,5
Híbrido 2	0,1	1:1,25:1	1:1
Híbrido 3	0,1	1:1,25:1	1:1,5
Híbrido 4	0,1	1:1,25:1	1:2

4.4. Técnicas de caracterização

As amostras obtidas foram caracterizadas através das técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) (FTIR), determinação da condutividade elétrica pelo método de quatro pontas, análise termogravimétrica (TG), espectroscopia de Mössbauer, difratometria de raios X (DRX), medidas de magnetização, e microscopia eletrônica de transmissão.

4.4.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro *Spectrum Frontier* (Perkin Elmer). As amostras foram dispersas em KBr, usando um almofariz de ágata e prensadas na forma de pastilhas. As pastilhas obtidas foram secas em estufa à vácuo por 3h a 70 °C. As análises foram realizadas no Laboratório de Análise Instrumental da UnUCET, Universidade Estadual de Goiás – UEG.

4.4.2. Análise termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando um equipamento Shimadzu modelo DTG – 60H na Central Analítica no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás – UFG. Para essa análise, a temperatura variou de 25° C até 800 °C, com razão de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ e fluxo de ar a 50 mL·min⁻¹.

4.4.3. Determinação da condutividade elétrica pelo método de quatro pontas

O método de sonda de quatro pontas foi utilizado para determinar a condutividade elétrica das amostras. O sistema de determinação da condutividade elétrica foi montado no próprio laboratório sendo constituído de uma sonda de quatro pontas colineares Cascade - Microtech acoplada ligados a um eletrômetro Keithley-6517B e a um multímetro Fluke-189. Foram preparadas três pastilhas para cada amostra, com cerca de 2 g através da aplicação de pressão de 24 Mpa. As medidas foram realizadas em cada pastilha, aplicando-se potencial elétrico nas pontas externas em um intervalo de 0,10 a 0,25 V, variando em 0,05 V, e realizando as leituras de corrente elétrica nas pontas externas e do potencial elétrico gerado nos eletrodos internos. Com estes valores a condutividade elétrica foi calculada, sendo expressos em termos de valor médio e desvio padrão. As análises foram realizadas no Laboratório de Análise Instrumental da UnUCET, Universidade Estadual de Goiás – UEG.

4.4.4. Espectroscopia de Mössbauer

As análises foram realizadas no Laboratório de Ciências de Materiais do Instituto de Física da Universidade de Brasília (UnB). O espectrômetro de Mössbauer utilizado é constituído de uma fonte para emissão de raios gama sem recuo (emissor), a fonte de radiação utilizada foi ⁵⁷Co em matriz de Ródio (Rh) calibrado com uma folha fina de Fe, um transdutor de velocidade WEISS, que se move em aceleração constante, um detector de raios gama e um armazenador

eletrônico para gravar, armazenar e fornecer dados da transmissão e da intensidade do feixe associado.

4.4.5. Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Geigerflex da RIGAKU ULTIMA-IV com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54818 \text{ \AA}$), voltagem de 35kV e corrente de 15 mA e velocidade de varredura de $5.0^\circ/\text{minuto}$, no intervalo de 3° a 80° (2θ). As análises foram realizadas no Laboratório de difratometria de Raios X do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília (UnB).

4.4.6. Medidas de magnetização

As medidas de magnetização das amostras de ferrita de cobalto e híbridos PAni(AO)/Ferrita de cobalto foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (UFG) utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM – “Vibrating Sample Magnetometer”), Quantum Design PPMS “Physical Property Measurement System”, da ADE magnetics modelo EV 7, com campo magnético de -20 à +20 (kOe), à temperatura ambiente.

4.4.7. Microscopia eletrônica de transmissão

As micrografias foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de transmissão modelo JEOL JSM-2100 do Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução, do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás – UFG. As amostras observadas foram previamente dispersas em álcool isopropílico com o auxílio de um banho ultrassônico, com a finalidade de dispersar as partículas no solvente. Uma gota da suspensão foi aplicada sobre uma tela de cobre de 200 mesh e seca à temperatura ambiente.

4.5. Estudo da fotodegradação do azul de metileno com PAni (AO), Ferrita de cobalto e híbridos de PAni (AO)/ferrita de cobalto

Para análise da ação fotodegradante das amostras obtidas neste trabalho, PAni (AO), ferrita de cobalto e o híbrido PAni(AO)/ferrita de cobalto foram realizados ensaios utilizando fonte de radiação ultravioleta e solar.

Para os ensaios preparou-se uma solução aquosa do corante azul de metileno $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Utilizando tubos de ensaio, foram adicionados a cada tubo, 50 mg da amostra em 10 mL de solução de azul de metileno.

Os ensaios de fotodegradação sob radiação ultravioleta foram realizados em uma câmara confeccionada em madeira e revestido internamente com papel alumínio contendo tubos de ensaio com soluções das amostras, utilizando-se como fonte de radiação UV uma lâmpada ultravioleta Phillips TUV/SW (15W). Em intervalos regulares (24 a 168h) as soluções foram coletadas e analisadas por espectroscopia UV – Visível (espectrofotômetro UV-Visível de varredura Perkin Elmer no intervalo de leitura de 400 – 800 nm) para monitoramento da concentração dos compostos orgânicos fotodegradados (SALEM, AL-GHONEMIY; ZAKI, 2009).

Os testes de fotodegradação utilizando como fonte de radiação a luz solar, foram realizados nas mesmas condições dos ensaios com exposição à radiação ultravioleta, tubos de ensaio contendo 50 mg da amostra em 10 mL de solução de azul de metileno. Os tubos de ensaio foram expostos em um espaço aberto sobre uma superfície recoberta em papel alumínio em um dia ensolarado sem presença de nuvens no período das 10 as 15 h e em intervalos regulares de 1h as amostras foram coletadas e analisadas por espectroscopia UV – Visível. Segundo dados meteorológicos a temperatura máxima atingida neste dia foi de 30° C e mínima de 17° C.

As análises foram realizadas no Laboratório de Análise Instrumental da UnUCET, Universidade Estadual de Goiás – UEG.

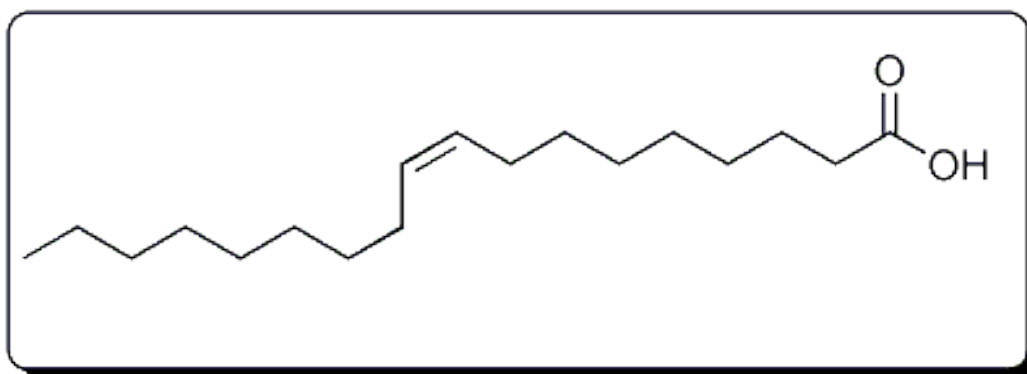
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. PAni (AO)

No processo de obtenção da polianilina dopada com ácido oléico, PAni (AO), foram realizadas duas rotas sintéticas: a primeira rota da PAni (AO) foi realizada através da polimerização da anilina e a segunda através da reprotonação da base esmeraldina.

Nas duas rotas sintéticas foram utilizados como agente oxidante o persulfato de amônio na razão molar de 1:1,25 de anilina: persulfato de amônio e como ácido dopante o ácido oléico. O uso do $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ é explicado pelo fato de apresentar boa solubilidade em água, conduzir a bons rendimentos e os produtos da sua redução, sais e ácidos inorgânicos, são de fáceis tratamento e baixa toxicidade (STEJSKAL; GILBERT, 2002). Estudos relacionados à otimização da síntese recomendam a razão molar anilina: persulfato de 1:1,25 por apresentarem maior rendimento e minimizar a presença de anilina residual (ARMES; MILLER, 1988). Recentemente, diversos estudos relatam a otimização da rota sintética da polianilina protonada com ácidos orgânicos de alta massa molecular, como o ácido oléico, Figura 3, pois o uso destes ácidos como dopantes podem originar um material de melhor processabilidade, solubilidade e compatibilidade química com outros polímeros ou matrizes inorgânicas (PALANIAPPAN & AMARNATH, 2006).

Figura 3: Representação da estrutura química do ácido oléico

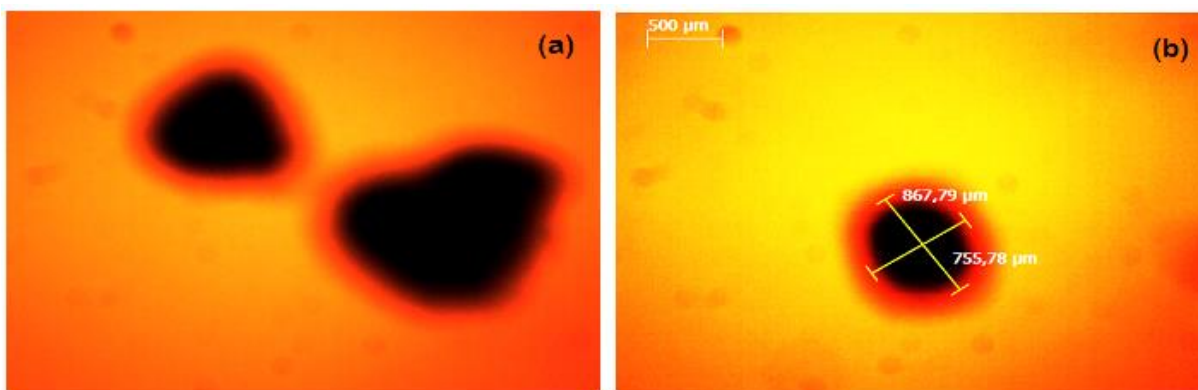


Normalmente, o processo de obtenção da polianilina é realizado à temperatura de 0 a 5 °C, com adição gradual da solução de persulfato de amônio. Na primeira rota sintética utilizou-se temperatura entre 5 e 10 °C, com intuito de evitar a formação de um sistema viscoso, aspecto de graxa imiscível no solvente, devido a presença do ácido oléico que tende a solidificar a baixas temperaturas e agitação.

No processo de polimerização química da anilina foram obtidas amostras na forma de pó, apresentando aspecto de graxa, fato explicado pelo excesso de ácido oléico livre.

Nas amostras obtidas pelo processo de reprotonação da base esmeraldina, foi observada a formação de macroesferas nas sínteses utilizadas com proporções molares de anilina: ácido oléico de 1:1, 1:1,5 e 1:2. A Figura 4 mostra a imagem da amostra PAni (AO) 17, obtida por um microscópio óptico. Na obtenção das imagens a amostra não foi dispersa em solvente, devido sua forma e tamanho.

Figura 4: Micrografia óptica da amostra de PAni (AO) 17



O ácido oléico livre atua, neste caso, como agente tensoativo (GHERCA, et al., 2013). Com o aumento da concentração ocorre uma ordenação das moléculas do ácido oléico em relação à superfície das partículas sólidas, que associados a grande cadeia polimérica (base esmeraldina), resulta na formação de macroesferas. Sarvi e colaboradores (2012) relatam em seus estudos a formação de macroesferas com o uso de polímeros ou copolímeros, através de uma nova técnica conhecida como co-micelas/emulsão. Nas imagens pode-se observar macroesferas irregulares

de diferentes tamanhos. A Figura 13 (b) mostra uma esfera com diâmetro médio de 0,81 mm.

5.1.1. Rendimentos nominal da PAni (AO)

O rendimento real da reação de polimerização da anilina é difícil de ser determinado. Algumas considerações foram feitas para calcular o rendimento nominal (R_n) da reação. A primeira consideração feita é que toda a anilina foi polimerizada, a segunda é que o produto formado é constituído da unidade de repetição 50% dopada com ácido oléico. Foi admitido que um rendimento superior a 100% está relacionado ao excesso de ácido oléico livre, não protonado. Foi negligenciada a presença de impurezas inorgânicas. A partir destas considerações, para um rendimento de 100%, cada quatro unidades de anilina produzem uma unidade de repetição que apresenta massa molar de $910,94 \text{ g.mol}^{-1}$. Na Tabela 10 são mostrados os valores de rendimento das amostras de PAni (AO), correspondendo à média e o desvio padrão de duas replicatas.

Tabela 10: Rendimento nominal das sínteses de PAni (AO)

Amostra	Rendimento nominal (%)	Amostra	Rendimento nominal (%)
PAni (AO) 1	$83,4 \pm 1,50$	PAni (AO) 10	$89,5 \pm 1,47$
PAni (AO) 2	$82,2 \pm 1,69$	PAni (AO) 11	$90,6 \pm 0,49$
PAni (AO) 3	$80,2 \pm 0,28$	PAni (AO) 12	$80,8 \pm 0,63$
PAni (AO) 4	$76,7 \pm 0,63$	PAni (AO) 13	$77,3 \pm 0,93$
PAni (AO) 5	$83,4 \pm 1,06$	PAni (AO) 14	$73,5 \pm 0,35$
PAni (AO) 6	$80,5 \pm 1,03$	PAni (AO) 15	$87,4 \pm 0,23$
PAni (AO) 7	$79,2 \pm 0,282$	PAni (AO) 16	$141,3 \pm 0,12$
PAni (AO) 8	$78,7 \pm 0,92$	PAni (AO) 17	$186,4 \pm 0,19$
PAni (AO) 9	$81,6 \pm 1,42$	PAni (AO) 18	$223,7 \pm 1,03$

Os valores obtidos mostram que há diminuição do rendimento das amostras com o aumento do volume de síntese (amostras 1 a 4). Por este motivo, foi escolhido o volume de 200 mL, como volume padrão, para o estudo dos demais parâmetros. No estudo da influência da adição de etanol no processo de síntese, foi observado que as amostras, PAni (AO) 7 e 8, apresentaram menor rendimento com o aumento do volume de etanol na solução. O aumento do teor de etanol favorece a extração de ácido oléico livre, resultando na diminuição do rendimento nominal. As amostras obtidas utilizando solução aquosa de etanol não apresentaram aspectos oleosos como às demais amostras obtidas apenas com o uso de água destilada no meio reacional.

O aumento no rendimento das amostras de PAni (AO) 9 a 11 pode ser explicado em função da quantidade de ácido oléico livre, que permeia as regiões intermoleculares, cujo teor é favorecido pelo aumento na concentração de ácido oléico. Com o aumento do volume da solução de lavagem (amostras 12 a 14), observa-se diminuição no rendimento, pois ocorre uma maior extração do ácido oléico livre e subprodutos na síntese, tendo como consequência a redução da massa final.

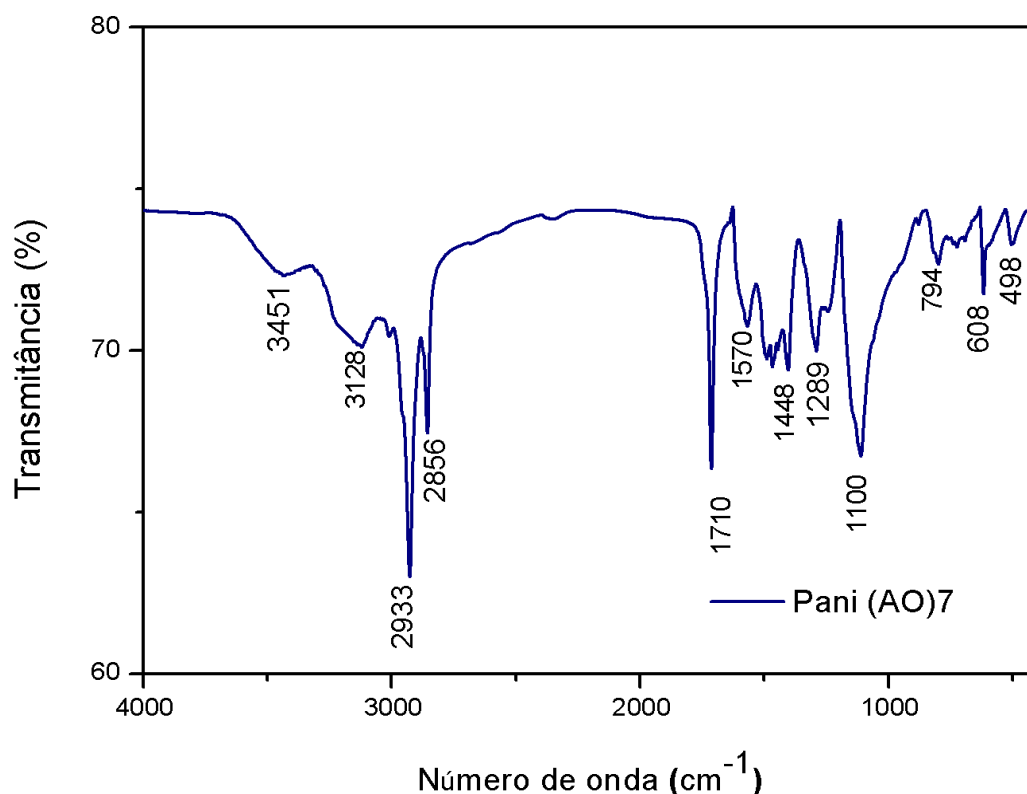
As amostras obtidas pelo processo de reprotonação, PAni (AO) 16 a 18, apresentaram rendimentos superiores a 100%, sendo justificado pelo excesso de ácido oléico livre presente na amostra.

5.1.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma técnica usada em análise qualitativa e constitui um dos principais recursos para a identificação e elucidação estrutural das substâncias (LOPES; FASCIO, 2004). As informações obtidas através dessa técnica são provenientes da interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética na região do infravermelho em um processo de vibração molecular (PASQUINI, 2003).

O espectro vibracional no infravermelho da polianilina dopada com ácido oléico, 1ª rota reacional é mostrado na Figura 5. As absorções relativas à PAni (AO)7 estão presentes na Tabela 11.

Figura 5: Espectro vibracional da PANi (AO)7 na região do infravermelho em pastilha de KBr



A espectroscopia de absorção no infravermelho mostrou uma banda de absorção fraca em 3.451 e em 3.128 cm^{-1} sendo atribuída ao estiramento O-H do ácido oléico livre (FERREIRA, 2011) e ao estiramento assimétrico e simétrico N-H das aminas (PAIVA et al., 2010). As bandas fortes em 2.933 e 2.856 cm^{-1} , evidenciam o estiramento C-H atribuído ao ácido oléico, comprovando sua presença no produto (LIU, 2009). A absorção em 1.710 cm^{-1} corresponde ao estiramento C=O presente na estrutura do ácido oléico. Uma banda em 1.570 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=C da unidade quinóide da polianilina e em 1.448 cm^{-1} o estiramento é referente a C=C da unidade benzenóide da polianilina (AUGUSTINE et al., 2011). A absorção em 1.100 cm^{-1} corresponde à deformação C-H no plano (modo N=Q=N) formado durante a protonação da polianilina.

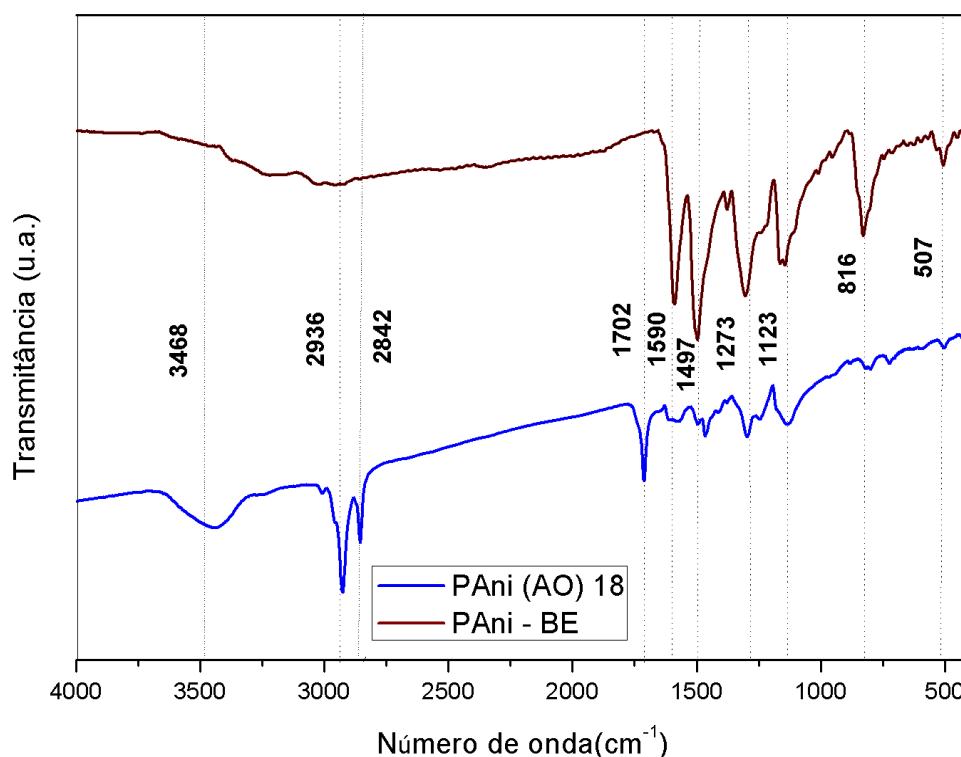
Tabela 11: Bandas de absorção na região do infravermelho da amostra de PAni (AO) 7

Número de onda (cm⁻¹)	Atribuições
ν 3.451 e 3.128	Vibrações de estiramento simétrico e assimétrico de N-H das aminas
	Estiramento O-H do ácido oléico livre
ν 2.933 e 2.856	Estiramento C-H do ácido oléico
ν 1.710	Estiramento C=O do ácido oléico
ν 1.570	Estiramento C=C da unidade quinoide
ν 1.489 e 1.448	Estiramento C=C da unidade benzenóide
ν 1.289	Estiramento C-O e COOH do ácido oléico
δ 1.100	Deformação C-H no plano (modo N=Q=N)
δ 794	Deformação fora do plano no anel benzênico
δ 608	Deformação fora do plano no anel aromático

Fonte: FERREIRA, 2011; PAIVA et al., 2010; LIU, 2009; AUGUSTINE et al., 2011

A Figura 6 apresenta os espectros de infravermelho da polianilina dopada com ácido oléico pelo processo de reprotonação, 2ª rota reacional e da base esmeraldina (PAni-BE), polianilina não dopada. As absorções relativas à PAni (AO) 18 e base esmeraldina estão presentes na Tabela 12.

Figura 6: Espectro vibracional da PAni (AO)18 e da base esmeraldina na região do infravermelho em pastilha de KBr



A banda de absorção observada na PAni (AO) 18 em 3.468 cm^{-1} é atribuída ao estiramento O-H proveniente do ácido oléico livre e do estiramento N – H das aminas . As bandas em 2.936 e 2.842 cm^{-1} , evidenciam o estiramento C-H atribuído ao ácido oléico, confirmando sua presença. A banda em 1.702 cm^{-1} é atribuída às vibrações do estiramento C=O do ácido oléico. No espectro da base esmeraldina não são observados picos nesta região (WANG; JING, 2005). Observa-se no espectro da PAni (AO) pelo processo de reprotonação que as intensidades dos picos apresentam uma redução, mas com poucas variações nas frequências de absorção ao ser comparado com o espectro da PAni obtida pela oxidação química da anilina. Este fato é explicado pelo alto teor de ácido oléico livre que aumenta a plasticidade da amostra, dificultando a dispersão da amostra em KBr, deixando os espectros menos nítidos.

Tabela 12: Bandas de absorção na região do infravermelho das amostras de PAni (AO) 18 e base esmeraldina

Número de onda (cm⁻¹)	Amostras	Atribuições
ν 3.468	PAni (AO) 18	Vibrações de estiramento simétrico e assimétrico de N-H das aminas Estiramento O-H do ácido oléico livre
ν 2.936 e 2.842	PAni (AO) 18	Estiramento C-H do ácido oléico
ν 1.702	PAni (AO) 18	Estiramento C=O do ácido oléico
ν 1.590	PAni (AO) 18 PAni- BE	Estiramento C=C da unidade quinoide
ν 1.497	PAni (AO) 18 PAni- BE	Estiramento C=C da unidade benzenóide
ν 1.273	PAni (AO) 18 PAni- BE	Estiramento C-O e COOH do ácido oléico Estiramento C-N (amina aromática) e deformação C-C
δ 1.123	PAni (AO) 18 PAni- BE	Deformação C-H no plano (modo N=Q=N)
δ 816	PAni (AO) 18 PAni - BE	Deformação fora do plano no anel benzênico
δ 507	PAni (AO) 18 PAni- BE	Deformação fora do plano no anel aromático

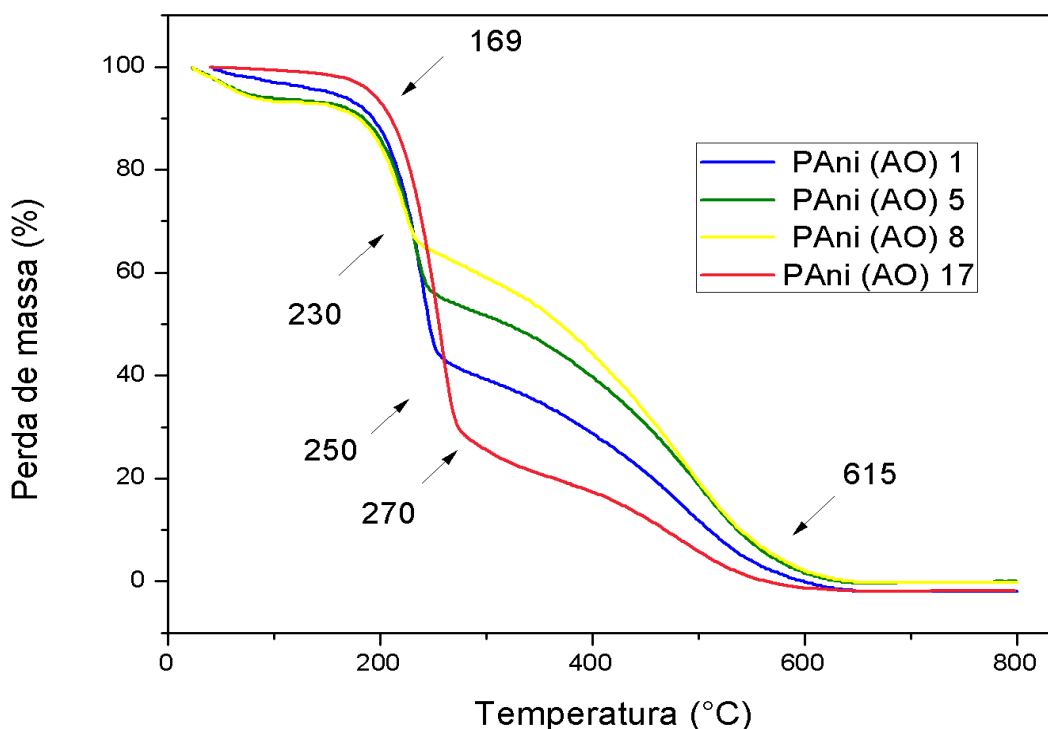
Fonte: WANG; JING, 2005; FERREIRA, 2011; LIU, 2009; AUGUSTINE et al., 2011

5.1.3. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica é uma técnica muito prática que promove informações sobre a variação de massa relacionada a eventos térmicos que ocorrem na amostra. Nesta técnica a massa de determinada substância é monitorada em função de um programa de temperatura controlada (GROENEWOUD, 2001).

A Figura 7 apresenta as curvas termogravimétricas das amostras de PAni (AO) 1, 5, 8 e 17.

Figura 7: Curva termogravimétrica das amostras de PAni (AO) 1, 5, 8 e 17



As curvas termogravimétricas das amostras apresentaram três etapas de perda de massa. A primeira etapa é atribuída à perda de água relativa à umidade da amostra correspondendo a uma perda de 7 - 10% até uma temperatura de 169°C. A segunda etapa foi observada no intervalo de 169 a 250 °C, para a amostra de PAni (AO) 1, de 169 a 230 °C para as amostras de PAni (AO) 5, 8 e de 169 a 270 °C para a amostra PAni (AO) 17 indicando a volatilização do ácido oléico livre, correspondendo a uma perda de 47, 34, 23 e 67% para as amostras de PAni (AO) 1, 5, 8 e 17 , respectivamente. A terceira etapa ocorreu no intervalo de 230 à 615 °C sendo atribuída a perda de ácido oléico ligado e à degradação da cadeia polimérica (AUGUSTINE et al., 2011).

A partir das curvas termogravimétricas foi possível estimar o percentual de compostos voláteis como umidade e o teor de ácido oléico livre nas amostras. A amostra PAni (AO) 8, no qual foi utilizada uma solução etanólica 40% como solução de síntese, apresentou menor teor de ácido oléico livre e maior formação de PAni, sendo resultado da solubilidade do ácido oléico em etanol. Este resultado corrobora o rendimento mostrado na Tabela 10, o qual sugere que o aumento no rendimento é

explicado em função da quantidade de ácido oléico livre nas amostras. A amostra 17 obtida pelo processo de reprotonação apresentou alto teor de ácido oléico livre, correspondendo 67% do total de massa da amostra, o que justifica o rendimento nominal superior a 100%. Este ácido livre atua como surfactante da base esmeraldina, sendo responsável pela formação das macroesferas em suspensão.

5.1.4. Determinação da condutividade elétrica pelo método de quatro pontas

A sonda de quatro pontas é um método utilizado para determinar a condutividade elétrica de filmes, lâminas, sólidos semicondutores e metais. É um sistema constituído por um sensor formado por quatro eletrodos em que a determinação da condutividade se baseia na aplicação de uma corrente elétrica constante entre dois eletrodos e na medida da tensão gerada entre os outros dois (ARAÚJO et al., 2003).

A Tabela 13 apresenta os valores da condutividade elétrica das amostras de PAni (AO), correspondendo à média e o desvio padrão de duas replicatas.

Tabela 13: Valores de condutividade elétrica das amostras de PAni (AO)

Amostra	σ (S.cm ⁻¹)	Amostra	σ (S.cm ⁻¹)
PAni (AO) 1	$(6,21 \pm 1,14) \cdot 10^{-3}$	PAni (AO) 10	$(6,22 \pm 0,76) \cdot 10^{-3}$
PAni (AO) 2	$(6,11 \pm 0,44) \cdot 10^{-3}$	PAni (AO) 11	$(8,63 \pm 0,89) \cdot 10^{-3}$
PAni (AO) 3	$(2,28 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	PAni (AO) 12	$(6,72 \pm 0,25) \cdot 10^{-3}$
PAni (AO) 4	$(3,72 \pm 1,34) \cdot 10^{-3}$	PAni (AO) 13	$(4,72 \pm 0,29) \cdot 10^{-3}$
PAni (AO) 5	$(4,08 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$	PAni (AO) 14	$(9,67 \pm 0,93) \cdot 10^{-3}$
PAni (AO) 6	$(3,42 \pm 0,49) \cdot 10^{-3}$	PAni (AO) 15	$(2,28 \pm 0,13) \cdot 10^{-7}$
PAni (AO) 7	$(4,21 \pm 1,05) \cdot 10^{-3}$	PAni (AO) 16	$(3,62 \pm 0,54) \cdot 10^{-5}$
PAni (AO) 8	$(1,50 \pm 0,06) \cdot 10^{-3}$	PAni (AO) 17	$(3,94 \pm 0,74) \cdot 10^{-5}$
PAni (AO) 9	$(4,17 \pm 0,46) \cdot 10^{-3}$	PAni (AO) 18	$(8,34 \pm 1,43) \cdot 10^{-7}$

Verifica-se que as amostras obtidas pelo processo de oxidação química da anilina, alcançaram um valor da ordem de $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, correspondendo ao seu caráter condutor. Na literatura é citado a condutividade da PANi (AO) com valor de $1,3\cdot 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (LIU, 2009). Se desconsiderar o desvio padrão, a amostra PANi (AO) 8, foi a que apresentou menor condutividade elétrica.

A amostra PANi (AO) 15, obtida pelo processo de reprotonação, utilizando proporção molar anilina: ácido oléico de 1:0,5 apresentou condutividade na ordem de $10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Este resultado sugere que a quantidade de ácido oléico não foi suficiente para promover a dopagem de todos os sítios imínicos da polianilina. Stejskal, Prokes e Trchová (2008) investigaram a reprotonação da base esmeraldina com diferentes ácidos. Os resultados mostraram que os ácidos carboxílicos, por serem ácidos fracos, são menos eficientes na protonação ao ser comparado com os ácidos inorgânicos, e a sua capacidade para produzir um polímero condutor depende do aumento da concentração do ácido e do pH da síntese.

As amostras PANi (AO) 16 e 17 exibiram 2 ordens de grandeza inferior a PANi obtida pela 1^o rota reacional. A amostra PANi (AO) 18 apresentou condutividade na ordem de $10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

O resultado referente ao rendimento nominal das amostras PANi (AO) 16, 17 e 18 sugerem um alto teor de ácido oléico livre, confirmado na análise termogravimétrica da amostra PANi (AO) 17. Assim, seria esperado que o ácido oléico promovesse a dopagem total dos sítios imínicos da polianilina atingindo uma condutividade próxima ao resultado das amostras obtidas pelo processo de polimerização química da anilina. Os valores da condutividade elétrica relativamente baixos, mesmo com excesso de ácido oléico, sugerem que a formação das macroesferas ocorrem antes ou simultaneamente ao processo de redopagem. Uma vez formadas, o ácido é incapaz de penetrar o interior das esferas, protonando apenas os sítios imínicos adjacentes à superfície.

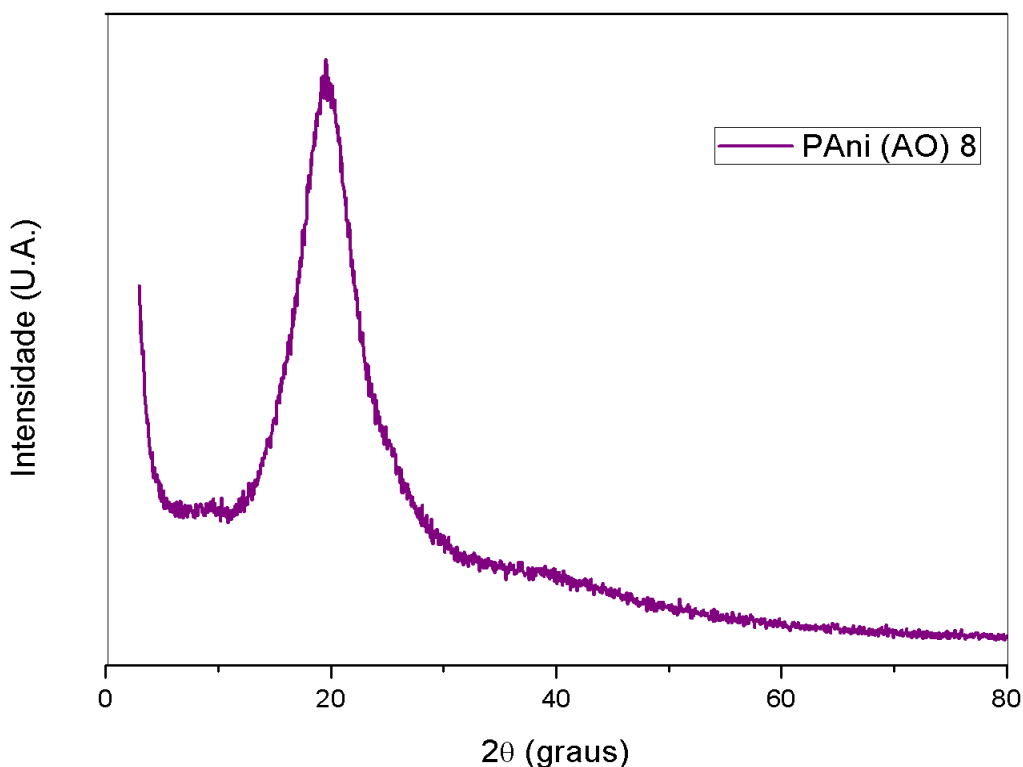
Os resultados mostram que a síntese direta da PANi (AO) é a melhor rota reacional para obter polianilina com maiores valores de condutividade elétrica.

5.1.5. Difração de raios X

Difratometria de Raios X é uma técnica de análise usada para elucidar a estrutura cristalina da matéria que se baseia na determinação da posição angular dos feixes de raios X quando difratam um cristal desconhecido. O método fornece informações sobre a natureza e os parâmetros do retículo cristalino de um cristal, bem como tamanho, perfeição e orientação dos cristais (DINNEBIER; BILLINGE, 2008).

A Figura 8 apresenta o difratograma de raios X da amostra PAni(AO) 8.

Figura 8: Difratograma de raios X da amostra de PAni (AO) 8



Observa-se um halo (pico alargado) centrado em $2\theta = 20^\circ$, que evidencia a região amorfa da amostra. A presença do Pico de Difração de Bragg (PDB) mais alargado supõe ordem cristalina de curto alcance, ou seja, menor cristalinidade da amostra. Esse fator está relacionado à temperatura utilizada durante o processo de obtenção da PAni (AO) e a condutividade elétrica do material. Segundo Zengin e colaboradores (2007) em sínteses realizadas a baixas temperaturas a intensidade

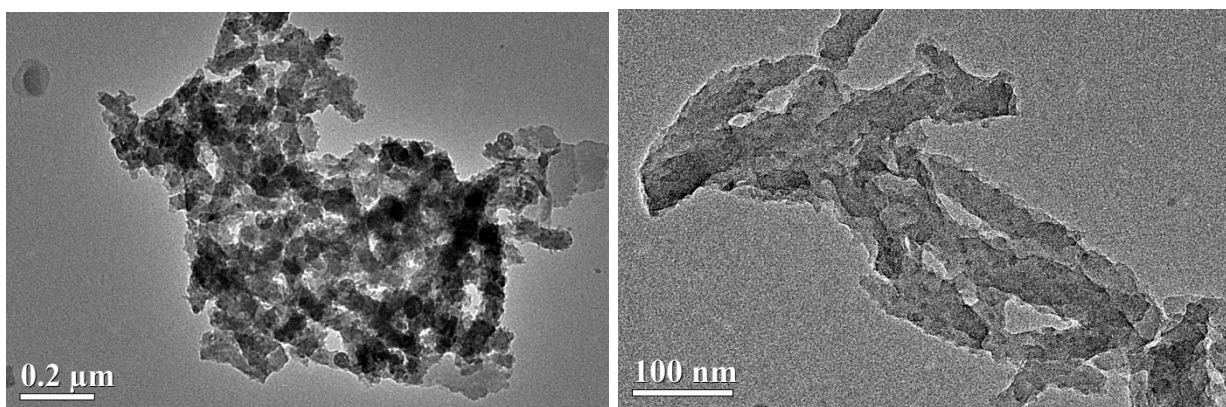
dos picos e a ordem cristalográfica de amostras de polianilina dopada é maior do que aquelas obtidas em temperaturas mais elevadas. Como a rota sintética utilizou temperatura entre 5 e 10 °C , era esperada uma PAni com menor cristalinidade. Este resultado corrobora também aos resultados obtidos na condutividade elétrica, no qual a condutividade é explicada pelos domínios cristalinos da estrutura da polianilina. Quanto maior a cristalinidade do material, maior será sua condutividade elétrica (CHAUDHARI; KELKAR, 1996). A amostra PAni (AO) 8 apresentou condutividade elétrica de $1,50 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, sendo um valor menor que o citado na literatura, $1,30 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ e também menor ao ser comparado com amostras de PAni dopada com outros ácidos que apresentam condutividade em ordem maior de $10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, como por exemplo da PAni (ADBS) que apresenta condutividade média de $0,7 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (ARAÚJO; DE PAOLI, 2009).

5.1.6. Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica de obtenção de uma imagem ampliada e tridimensional de determinada amostra a partir da interação de um feixe de elétrons com o material. As imagens obtidas através dessa técnica tem resolução significamente maior quando comparados com os microscópios óticos, variando de 1.000 a cerca de 200.000 vezes (MARASSI; NOBILI, 2009).

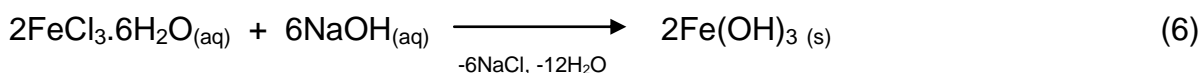
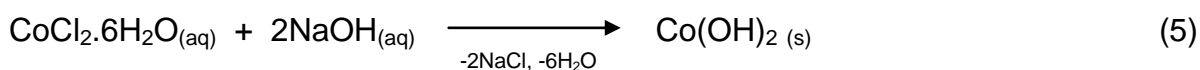
A Figura 9 mostra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da amostra PAni (AO) 8. Na imagem é possível visualizar a estrutura polimérica em forma de hastes.

Figura 9: Micrografias da amostra PAni (AO) 8



5.2. Ferrita de cobalto

A síntese de ferrita de cobalto foi realizada pelo método da coprecipitação. As condições de preparação segundo Pui, Gherca e Carja (2011) afetam de forma significativa as propriedades das partículas resultantes. O processo de coprecipitação ocorreu em duas etapas. Na primeira etapa foram obtidos por precipitação hidróxidos, Co(OH)_2 e Fe(OH)_3 , pela reação dos sais metálicos, $(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ e $(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, com hidróxido de sódio, conforme as seguintes equações:



As nanopartículas de CoFe_2O_4 foram obtidas a partir do aquecimento do produto intermediário, necessário para induzir a cristalização das partículas coloidais, na própria solução alcalina, conforme a reação.

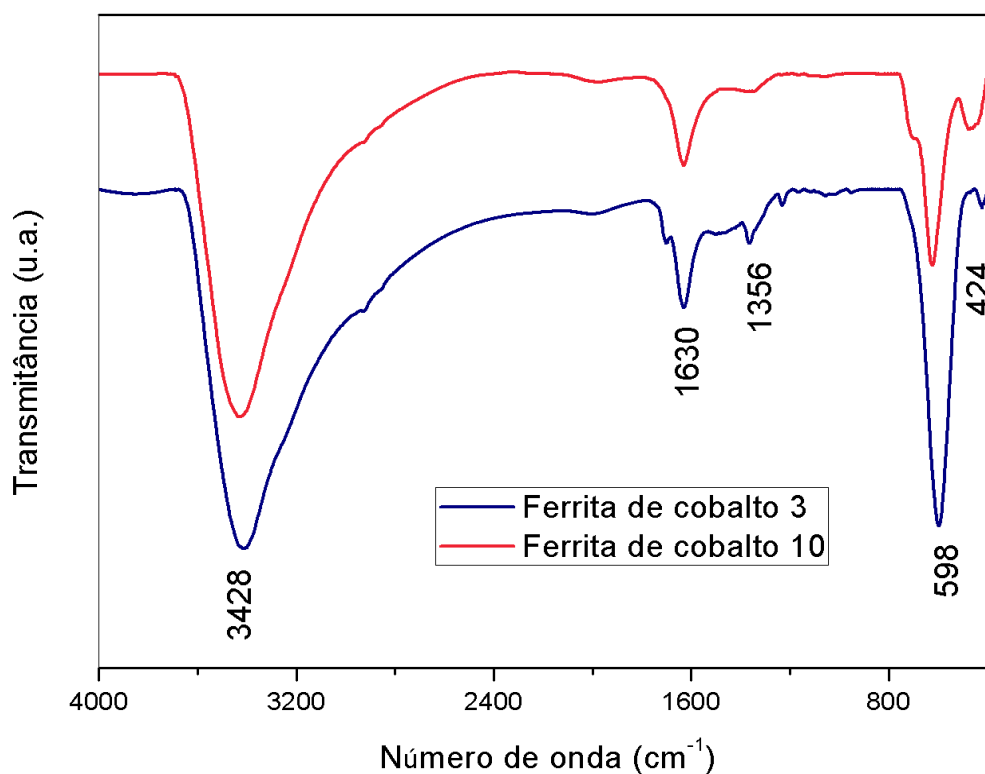


O período de aquecimento é necessário para induzir a recristalização durante a coprecipitação. As sínteses de ferrita de cobalto foram realizadas em pH de aproximadamente 12 para todas as amostras. Yang e colaboradores (2005) investigaram as propriedades da ferrita de cobalto através de modificações das condições de síntese, e observaram que o rendimento de nanopartículas de ferrita de cobalto é maior quando obtida nesta faixa de pH, diminuindo a formação de fases intermediárias como hidróxidos e/ou oxihidróxidos.

5.2.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A Figura 10 mostra o espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras de ferrita de cobalto 3 e 10 e a Tabela 14 mostra as principais bandas de vibrações da ferrita de cobalto.

Figura 10: Espectros de FTIR das amostras de ferrita de cobalto 3 e 10 em pastilhas de KBr



Uma banda larga de absorção em 3.428 cm^{-1} é atribuída ao estiramento O-H proveniente da presença de água de cristalização ou superfícies hidroxiladas (ADALBERTO et al., 2012). Os picos localizados em 1.630 e 1.356 cm^{-1} correspondem à deformação angular da água, que está incorporada a rede cristalina. A absorção em 598 cm^{-1} e em 424 cm^{-1} evidenciam o estiramento Fe-O de sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente, característico da formação de ferrita de cobalto (LI et al., 2011; SHARIFI et al., 2012; KUMAR et al., 2013). Não foi observado nos espectros, bandas associadas à presença de goetita, que apresentam absorção na faixa de 930 cm^{-1} (CAMILO, 2006).

Tabela 14: Bandas de absorção na região do infravermelho das amostras de ferrita de cobalto 3 e 10

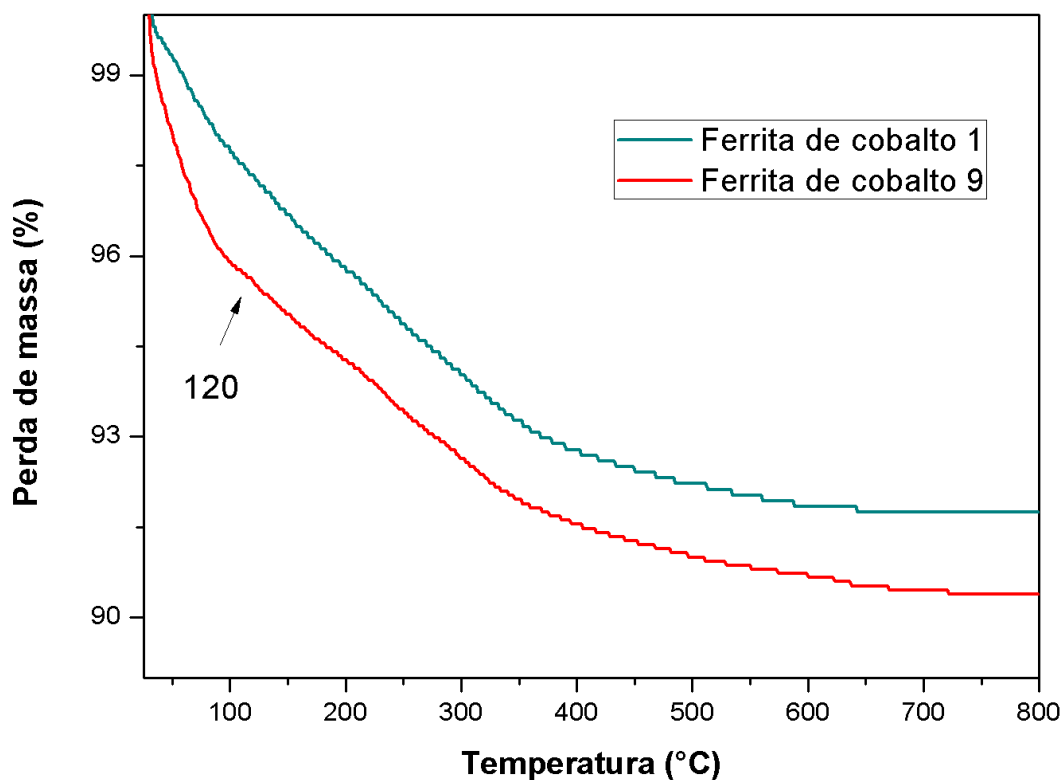
Número de ondas (cm^{-1})	Atribuições
ν 3.428	Estiramento O-H da água
δ 1.630 e 1.356	Deformação angular da água
ν 598	Estiramento Fe-O dos sítios tetraédricos
ν 424	Estiramento Fe-O dos sítios octaédricos

Fonte: ADALBERTO et al., 2012; LI et al., 2011; SHARIFI et al., 2012; KUMAR et al., 2013; CAMILO, 2006.

5.2.2. Análise termogravimétrica

Na Figura 11 são mostradas as curvas termogravimétricas das amostras de ferrita de cobalto 1 e 9.

Figura 11: Curva termogravimétrica das amostras de ferrita de cobalto 1 e 9



Na curva termogravimétrica verificam-se duas etapas de perda de massa. A primeira perda de massa de aproximadamente 4% ocorre em temperaturas entre 25 e 120 °C sendo atribuída à desidratação das amostras (água não associada à estrutura cristalina). A segunda etapa ocorre após temperatura de 120°C que corresponde à saída de moléculas de água quimicamente ligado à estrutura das nanopartículas iniciando-se o processo de cristalização da ferrita de cobalto (OLIVEIRA et. al., 2013; BRICENO et. al., 2012). A taxa de variação de massa relativamente lenta das amostras de ferrita de cobalto em um intervalo grande de temperatura, inclinação da curva, pode ser interpretada como indícios de que um único tipo de molécula em diferentes sítios de interação no cristal está sendo liberada. Verificou-se, nas curvas termogravimétricas, que as perdas de massa total foram de 8,22% e 9,60% para as amostras de ferrita de cobalto 1 e 9, respectivamente.

5.2.3. Determinação da condutividade elétrica pelo método de quatro pontas

A Tabela 15 apresenta os valores da condutividade elétrica das amostras de ferrita de cobalto, correspondendo à média e o desvio padrão de duas replicatas.

Tabela 15: Valores de condutividade elétrica das amostras de ferrita de cobalto

Amostra	σ (S.cm ⁻¹)
Ferrita de cobalto 1	$(7,23 \pm 0,14) \cdot 10^{-5}$
Ferrita de cobalto 3	$(6,01 \pm 0,54) \cdot 10^{-5}$
Ferrita de cobalto 7	$(5,24 \pm 0,15) \cdot 10^{-5}$
Ferrita de cobalto 10	$(9,72 \pm 0,53) \cdot 10^{-5}$
Ferrita de cobalto 12	$(4,05 \pm 0,32) \cdot 10^{-5}$

Verifica-se que as amostras alcançaram valores com a mesma ordem de grandeza, 10^{-5} S.cm⁻¹, correspondendo ao seu caráter semicondutor (CALLISTER Jr., 2002). A condutividade elétrica das ferritas de cobalto pode ser explicada por

defeitos extrínsecos na rede ou pelo mecanismo de *hopping* (saltos) em sua estrutura. O mecanismo de *hopping* é decorrente da presença de íons Co^{2+} e Fe^{3+} no mesmo sítio cristalográfico, sítio octaédrico. Na ferrita de cobalto, o mecanismo é atribuído à troca eletrônica $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ e de $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ (SIVAKUMAR et al., 2007).

5.2.4. Espectroscopia de Mössbauer

A espectroscopia de Mössbauer é uma técnica utilizada para obter informações específicas do composto, como propriedades estruturais, magnéticas, composição, ligações químicas e distribuições dos cátions para estruturas do tipo espinélio, sendo empregada principalmente nos compostos que contém os elementos químicos ferro e estanho (WANG et al., 2008).

As Figuras 12, 13 e 14 mostram os espectros de Mössbauer obtidos das amostras de ferrita de cobalto 5, 9 e 11. A Tabela 15 apresenta os parâmetros obtidos dos ajustes do espectro de Mössbauer registrado à temperatura de nitrogênio líquido de ferrita de cobalto das amostras 5, 9 e 11 comparados com os valores encontrados na literatura.

Figura 12: Espectro Mössbauer a temperatura de nitrogênio líquido da amostra de Ferrita de Cobalto 5

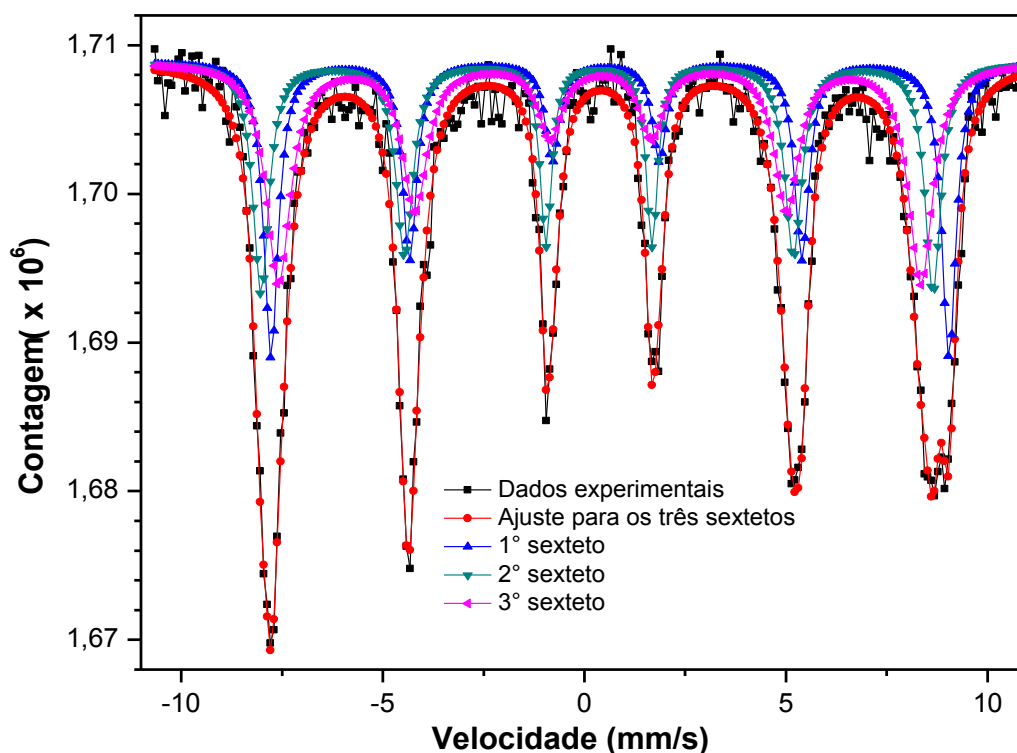


Figura 13: Espectro Mössbauer a temperatura de nitrogênio líquido da amostra de Ferrita de Cobalto 9

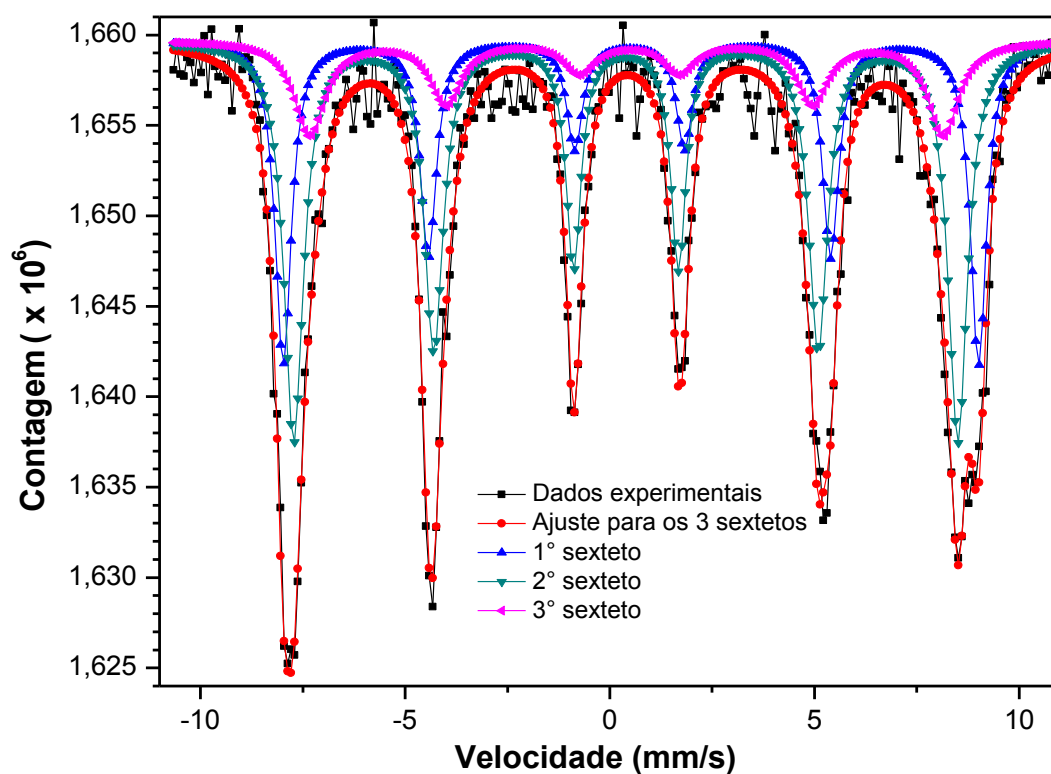
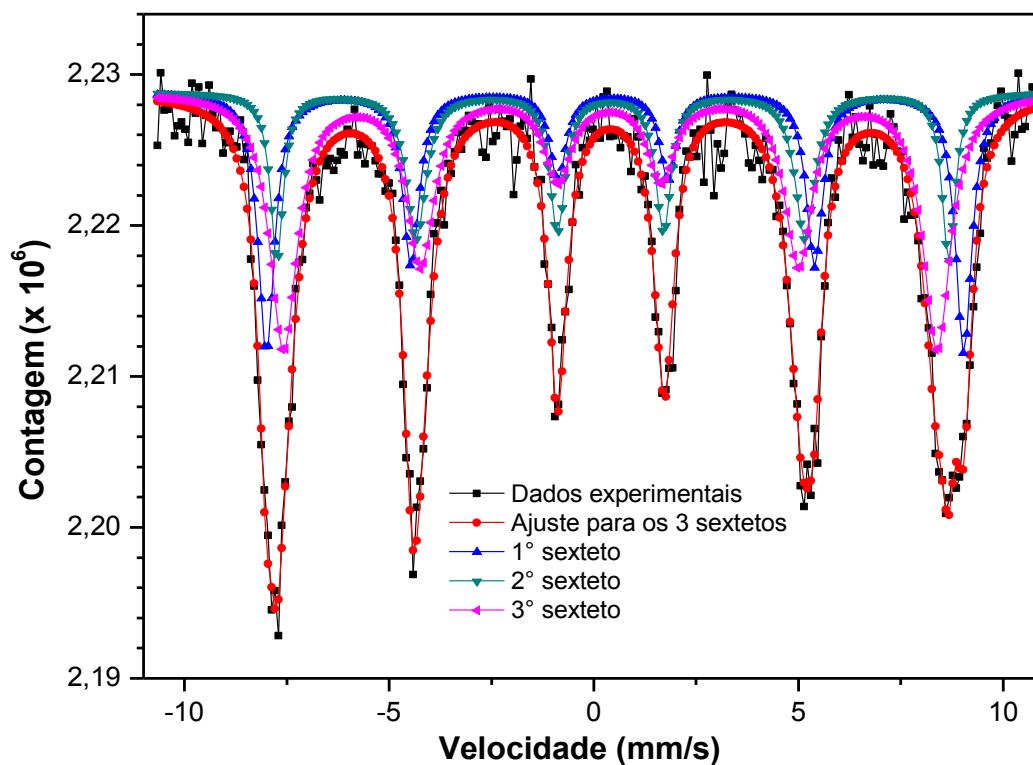


Figura 14: Espectro Mössbauer a temperatura de nitrogênio líquido da amostra de Ferrita de Cobalto 11



Os espectros realizados à temperatura de nitrogênio líquido são compostos por três sextetos magnéticos bem definidos. Na literatura são descritos dois sextetos referentes aos átomos de Fe que ocupam os sítios tetraédricos (sítio A) e sítios octaédricos (sítio B) da estrutura espinélio (MAZARIO et al., 2012). Nos espectros, a presença de um terceiro sexteto, pode ser explicado pela desordem da partícula, fazendo com que íons Fe^{3+} se localizem perto da superfície das nanopartículas. Esse fato é correlacionado ao tamanho das partículas (SOLER et al., 2005). Os valores obtidos das interações hiperfinas, eliminam a presença de goetita, magnetita e maguemita.

Tabela 16: Parâmetros obtidos dos ajustes do espectro de Mössbauer registrado à temperatura de nitrogênio líquido de ferrita de cobalto das amostras 5, 9 e 11. Os valores de deslocamento isomérico (DI), deslocamento quadropolar (DQ), campo magnético hiperfino (B_{hf}) e área relativa (%)

Amostra	Componentes	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	B_{hf} (kOe)	Área (%)
Ferrita de cobalto 5	Sexteto 1	0,58	-0,10	523,0	29,9
	Sexteto 2	0,34	-0,10	518,2	32,0
	Sexteto 3	0,39	0,03	495,3	38,1
Ferrita de cobalto 9	Sexteto 1	0,50	-0,03	528,0	31,4
	Sexteto 2	0,43	0,02	509,4	38,4
	Sexteto 3	0,39	0,05	491,0	47,4
Ferrita de cobalto 11	Sexteto 1	0,49	-0,05	529,6	28,05
	Sexteto 2	0,43	0,11	510,1	24,3
	Sexteto 3	0,39	-0,02	496,2	47,2
Dados coerentes com os citados na literatura					
Referência		DI (mm/s)	DQ (mm/s)	B_{hf} (kOe)	Sítios
SOLER et al., 2005		0,51	0,06	530,0	Tetraédrico A
SARTORATTO et al., 2010		0,50	0,03	529,0	Tetraédrico A
MENG et al., 2009		0,37	0,03	513,7	Octaédrico B
SARTORATTO et al., 2010		0,40	-0,07	505,0	Octaédrico B
SOLER et al., 2005		0,47	0,026	503,0	Octaédrico B
LOPEZ; SERRANO; PFANNES, 2006		0,43	-0,02	491,8	Tetraédrico A
SOLER et al., 2005		0,32	-0,725	491,0	Superfície C

Os espectros obtidos à temperatura ambiente das amostras de ferrita de cobalto 5, 9 e 11 são mostrados nas Figuras 15, 16 e 17. A Tabela 16 apresenta os parâmetros obtidos dos ajustes do espectro de Mössbauer registrado à temperatura ambiente de ferrita de cobalto das amostras 5, 9 e 11 comparados com os valores encontrados na literatura.

Figura 15: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente da amostra de Ferrita de Cobalto 5

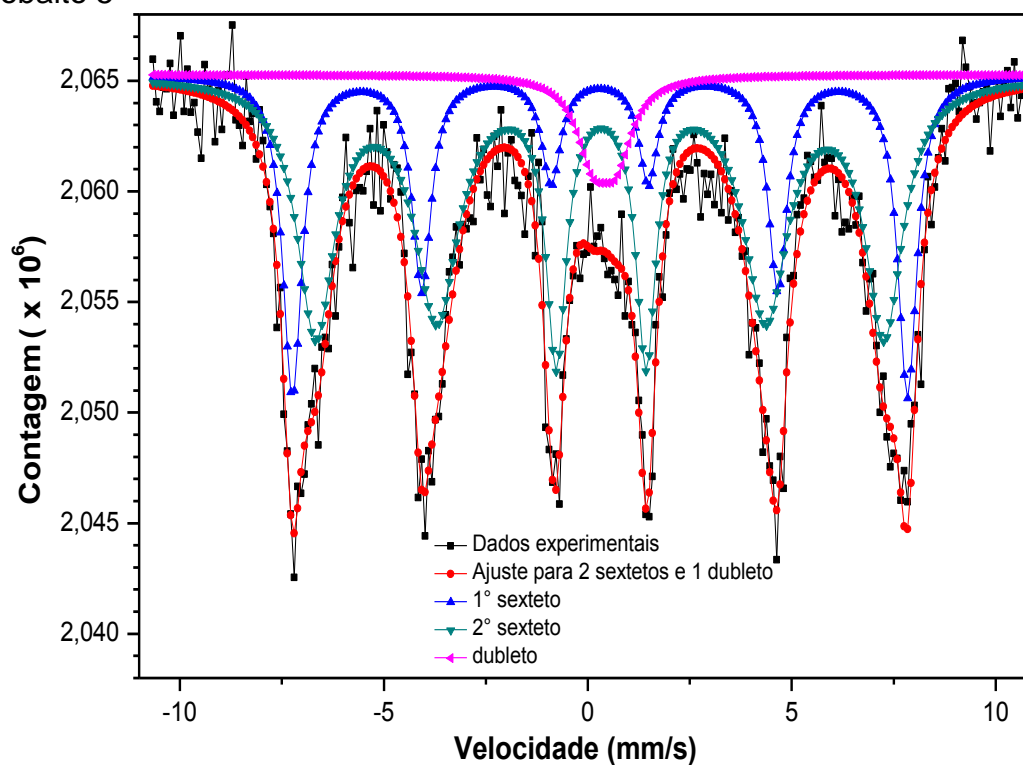


Figura 16: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente da amostra de Ferrita de Cobalto 9

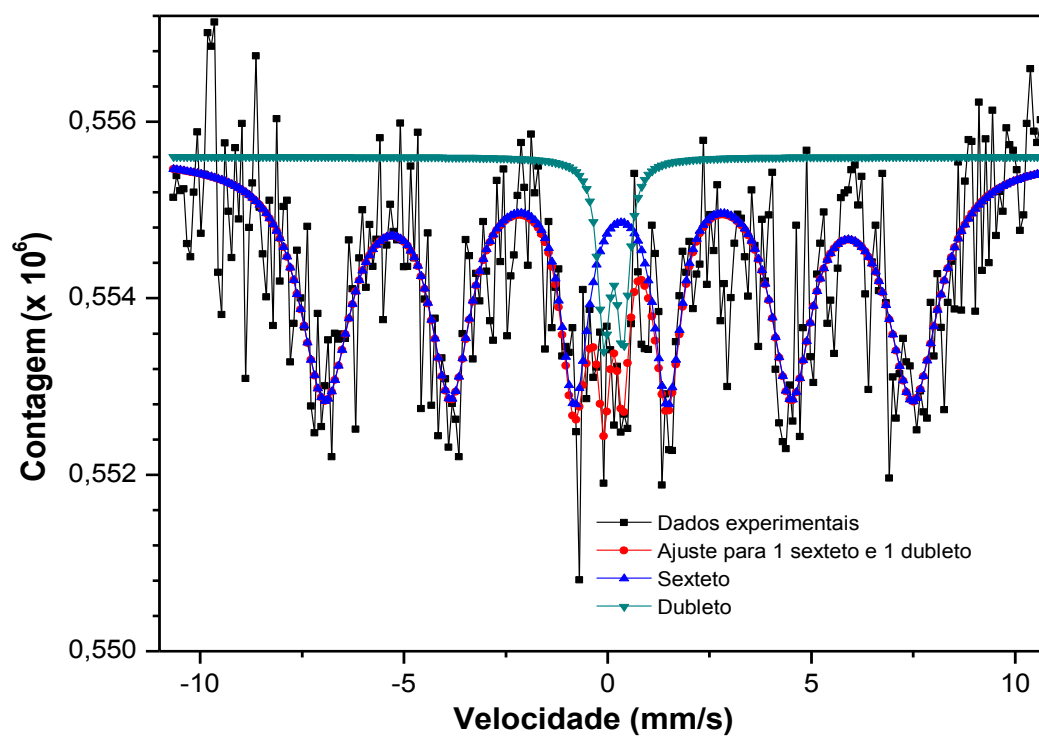
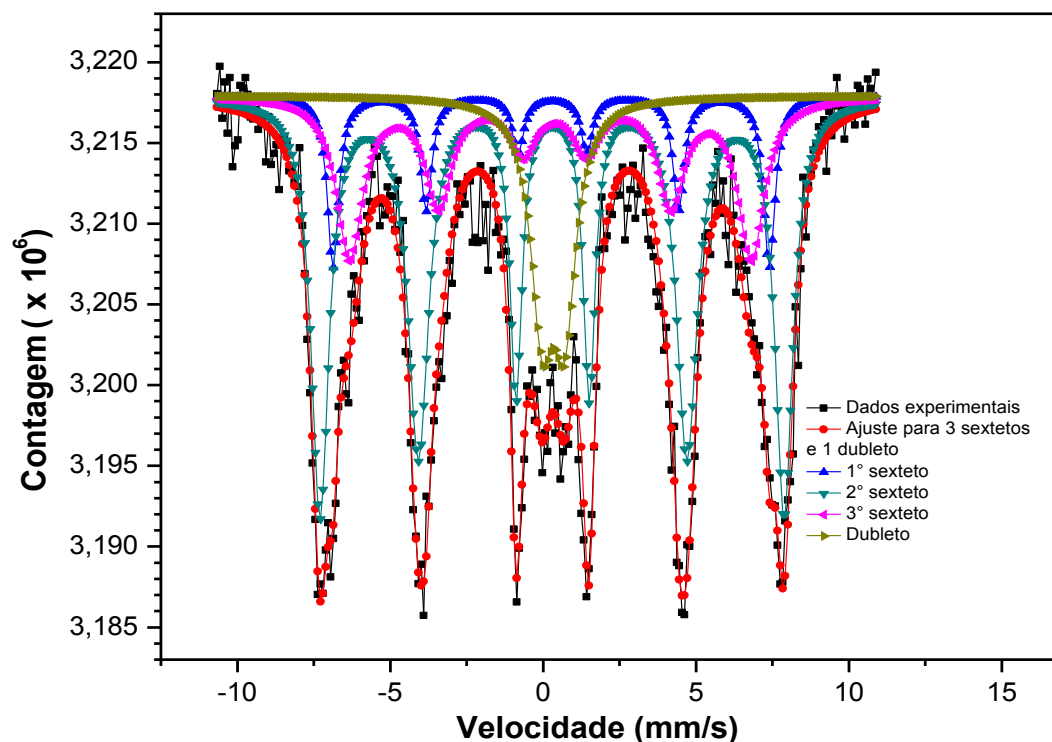


Figura 17: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente da amostra de Ferrita de cobalto 11



Nos espectros são observados a presença de dubleto sem ordem magnética, $B_{hf} = 0$, característico do comportamento superparamagnético (AHN; CHOI; KIM, 2003). O caráter superparamagnético está relacionado ao tamanho das partículas, indicando que as amostras apresentam nanopartículas com tamanhos menores que cerca de 20 nm (MENG et al., 2009). Nos espectros obtidos à temperatura ambiente são descritos na literatura a presença de um sexteto e um dubleto. A presença de dois ou mais sextetos é associada a uma diferença significativa dos valores do campo magnético hiperfino. A superposição do campo magnético hiperfino ocorre com aumento da temperatura, devido o processo de relaxação (SARTORATTO et al., 2010). Através da espectroscopia de Mössbauer evidenciou-se a presença predominante de ferrita de cobalto, tanto nos dados obtidos à temperatura ambiente e à temperatura de nitrogênio líquido, sendo observado o comportamento superparamagnético das nanopartículas.

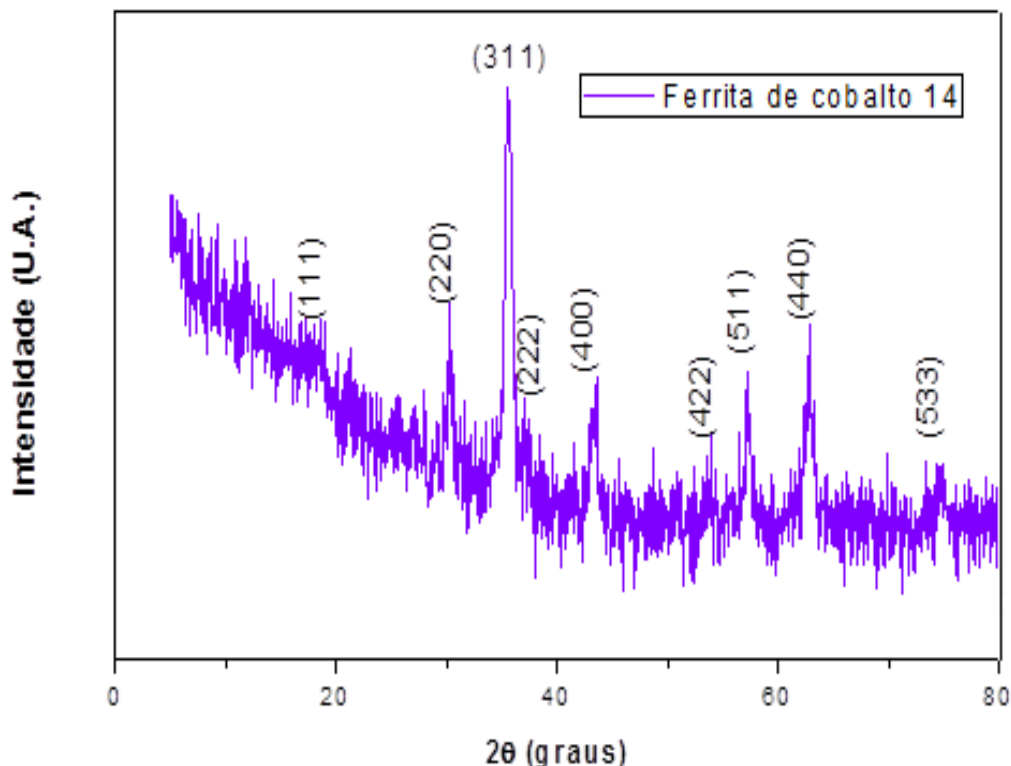
Tabela 17: Parâmetros obtidos dos ajustes do espectro de Mössbauer registrado à temperatura ambiente de ferrita de cobalto das amostras 5, 9 e 11. Os valores de deslocamento isomérico (DI), deslocamento quadrupolar (DQ), campo magnético hiperfino (B_{hf}) e área relativa (%)

Amostra	Componentes	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	B_{hf} (kOe)	Área (%)
Ferrita de cobalto 5	Sexteto 1	0,29	-0,004	468,6	30,8
	Sexteto 2	0,31	-0,06	433,0	63,3
	Dubleto 1	0,41	0,56		5,9
Ferrita de cobalto 9	Sexteto 1	0,30	-0,09	449,0	92,9
	Dubleto 1	0,14	0,47		7,1
Ferrita de cobalto 11	Sexteto 1	0,29	0,04	443,6	11,1
	Sexteto 2	0,30	-0,04	472,0	51,7
	Sexteto 3	0,31	0,14	408,4	23,8
	Dubleto 1	0,33	0,73		13,4
Dados próximos citados na literatura					
Referência		DI (mm/s)	DQ (mm/s)	B_{hf} (kOe)	Sítios
LI; KUTAL, 2003		0,34	0,14	468	Sexteto
MAZARIO et al., 2012		0,31		449,0	Sexteto
LI; KUTAL, 2003		0,38	0,10	432	Sexteto
LOPEZ; 2006 SERRANO; PFANNES, 2006		0,34	0,05	406,1	Sexteto
AHN; CHOI; KIM, 2003		0,29	0,78		Dubleto
LI; KUTAL, 2003		0,33	0,75		Dubleto

5.2.5. Difração de raios X

A Figura 18 apresenta os padrões de difratometria de raios X (XRD) da amostra de ferrita de cobalto 14.

Figura 18: Difratoograma de raios X da amostra de ferrita de cobalto 14



A análise mostra a presença de picos relacionados à ferrita de cobalto. Pode-se observar nove Picos de Difração de Bragg (PDB) características da ferrita de cobalto, com valores principais de 2θ em 18,32, 30, 35,8, 37,02, 43,27, 56,8 e 62,4°, sendo evidenciada pela comparação entre os padrões de reflexão obtidos experimentalmente e a carta cristalográfica correspondente (JCPDS # 22 – 1086). A partir dos picos apresentados, supõem-se a existência da fase com estrutura do tipo espinélio CoFe_2O_4 . Fases secundárias de outros óxidos metálicos, como a maguemita e magnetita, possuem linhas de difração bastante próximas às da ferrita de cobalto. A resolução das linhas espectrais apresentam muitos ruídos não permitindo afirmar se essas fases foram ou não detectadas. No entanto, pela análise espectral de Mössbauer, foram descartados a presença desses óxidos metálicos, confirmando que os picos obtidos pela difração correspondem a ferrita de cobalto.

O tamanho médio dos domínios cristalinos (D_{DRX}) para as ferritas de cobalto 1, 5, 8, 9, 13 e 14 foi calculado através da Equação de Scherrer (5):

$$D_{DRX} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (8)$$

Onde:

K é a constante que depende das partículas, considerando como sendo esférica (0,9);

λ é o comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,54818 Å);

β é a largura do pico a meia altura, obtida por $\sqrt{B^2-b^2}$, onde B corresponde à largura a meia altura do pico mais intenso observada da linha difratada (FWHM) e b é a largura intrínseca obtida do cristal de silício utilizado como padrão;

θ é o ângulo de difração de Bragg do pico mais intenso.

A Tabela 18 apresenta os valores estimados do diâmetro médio dos cristalitos das amostras de ferrita de cobalto 1, 5, 8, 9, 13 e 14, juntamente com as posições angulares (2θ) e a largura a meia altura dos picos mais intensos.

Tabela 18: Estimativa dos tamanhos médios dos cristalitos das partículas de ferrita de cobalto, usando a equação de Scherrer

Amostra	Temperatura de processo (°C)	2θ	β	Diâmetro médio do cristalito (nm)
Ferrita de cobalto 1	50	35,6	0,0149	10,04
Ferrita de cobalto 5	90	35,5	0,0140	10,29
Ferrita de cobalto 8	70	35,5	0,0140	10,37
Ferrita de cobalto 9	80	35,51	0,0129	11,21
Ferrita de cobalto 13	70	35,55	0,0132	10,93
Ferrita de cobalto 14	80	35,58	0,0129	11,23

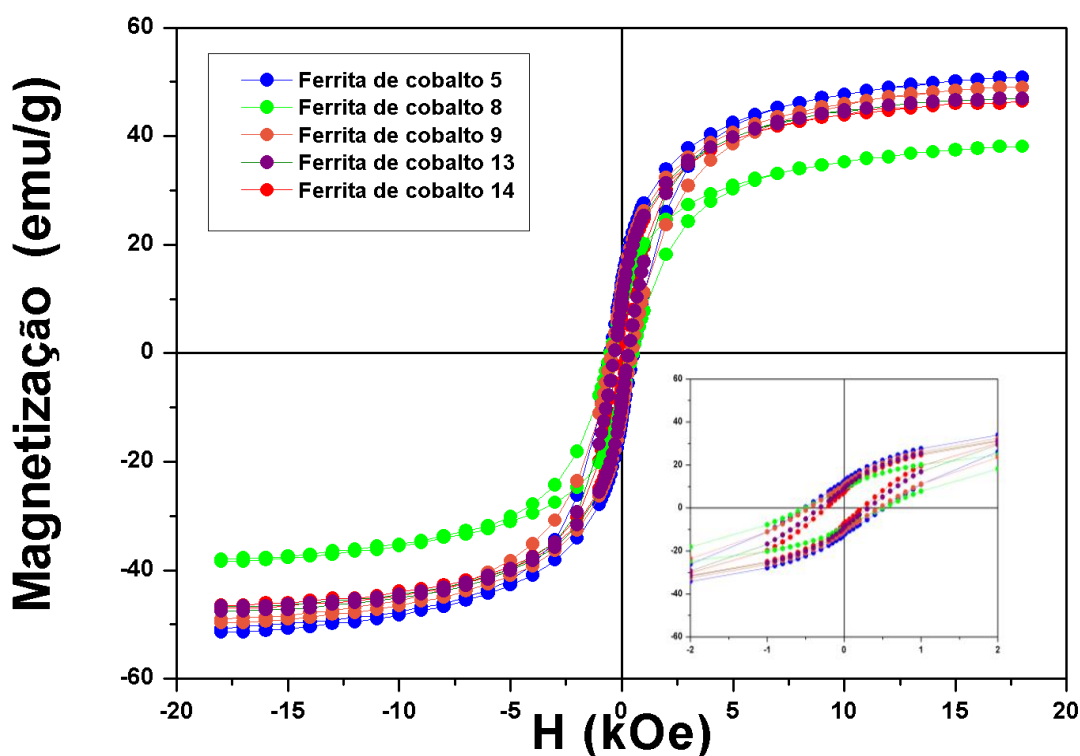
Os resultados obtidos mostram que a temperatura de síntese influencia no tamanho dos cristalitos. O aumento da temperatura conduz a um aumento do tamanho dos cristalitos. Dos parâmetros estudados na síntese de ferrita de cobalto, observa-se que através da agitação mecânica com dispersor e processo de

desagregação, após a precipitação, são obtidos os menores valores estimados do diâmetro médio dos cristalitos.

5.2.6. Medidas de magnetização

A medição do campo magnético é uma das técnicas mais utilizada para a informação das propriedades magnéticas fundamentais do material (SAMPAIO et al., 2000). O comportamento magnético das amostras de ferrita de cobalto 5, 8, 9, 13 e 14 à temperatura ambiente são apresentados na Figura 19.

Figura 19: Curva de saturação magnética das amostras à temperatura ambiente de Ferrita de cobalto 5, 8, 9, 13 e 14



As curvas mostraram magnetização de saturação (MS) de: 49,5, 37,41, 48,23, 45,9 e 45,78 emu/g respectivamente para as amostras de ferrita de cobalto 5, 8, 9, 13 e 14. As curvas de magnetização das amostras de ferrita de cobalto apresentaram histerese e os valores da coercividade (Tabela 19) indicam comportamento de material ferrimagnético (PUI; GHERCA; CARJA, 2011).

Tabela 19: Magnetização de saturação e campo magnético coercivo extraídos da Figura 18

Amostra	Magnetização de saturação (emu/g)	Campo magnético coercivo (KOE)
Ferrita de cobalto 5	49,5	-0,493
Ferrita de cobalto 8	37,41	-0,505
Ferrita de cobalto 9	48,23	-0,481
Ferrita de cobalto 13	45,9	-0,287
Ferrita de cobalto 14	45,78	-0,022

De acordo com Sharifi e colaboradores (2012) os valores de magnetização de saturação e campo magnético coercivo para CoFe_2O_4 são de 80 emu/g e 0,98 kOe à temperatura ambiente. A magnetização de saturação e o campo magnético coercivo são dependentes do processo de síntese, no qual as características morfológicas, estruturais e estequiométricas das partículas de ferrita de cobalto dependem da metodologia e dos parâmetros utilizados durante a síntese. Em processos de coprecipitação encontra-se na literatura valores variados de magnetização de saturação de 10,43 emu/g (CAMILO, 2006), 58,4 emu/g (SHARIFI et al., 2012) e 68 emu/g (MAAZ et al., 2007).

Todas as amostras apresentaram campo coercivo. Os resultados estão de acordo com os citados na literatura, no qual são encontrados valores de 0,5 a 5,4 kOe de coercividade para partículas de ferrita de cobalto com diâmetro médio entre 4 e 50 nm. Os valores de coercividade dependem do tamanho das partículas e da distribuição dos cátions (CEDEÑO-MATTEI; PERALES-PÉREZ; UWAKWEH et al., 2012).

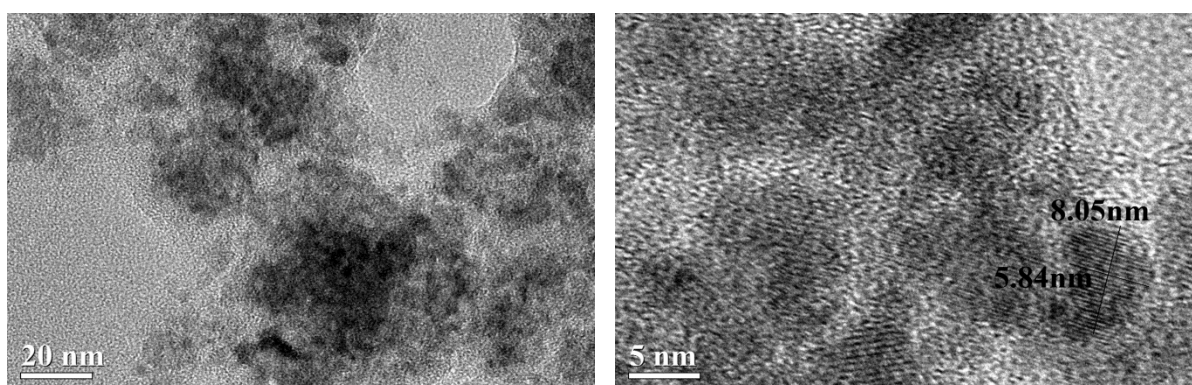
O resultado obtido pela espectroscopia de Mössbauer indica comportamento superparamagnético das nanopartículas de ferrita de cobalto. A divergência entre os resultados das medidas de magnetização e da espectroscopia de Mössbauer pode ser explicada pela distribuição das partículas. No método de coprecipitação tem-se como resultado partículas de tamanho heterogêneo e formação de aglomerados. Assim, o comportamento superparamagnético obtido na técnica de espectroscopia de Mössbauer e as propriedades magnéticas fracas das amostras de ferrita de

cobalto se devem à presença de uma fração de partículas com tamanho D_c (tamanho crítico) ou inferior.

5.2.7. Microscopia eletrônica de transmissão

As micrografias das partículas de ferrita de cobalto 1 pela técnica de MET são mostradas nas Figuras 20.

Figura 20: Micrografias das amostras de ferrita de cobalto 1



As imagens mostradas confirmam que a amostra de ferrita de cobalto são partículas de dimensões nanométricas. Apesar da aglomeração das partículas, é possível observar com o aumento da resolução a não uniformidade morfológica, encontrando-se partículas tanto esféricas como alongadas de tamanho heterogêneo. Devido à aglomeração das nanopartículas e da resolução da imagem não foi possível calcular através do programa *Imagej* o diâmetro médio das nanopartículas. Durante a realização das micrografias foram capturadas algumas imagens e calculada o diâmetro de determinadas nanopartículas que apresentaram diâmetro médio de 6,94 nm. Também foi possível visualizar a posição dos planos cristalinos das partículas.

5.3. Híbridos PANi (AO)/ferrita de cobalto

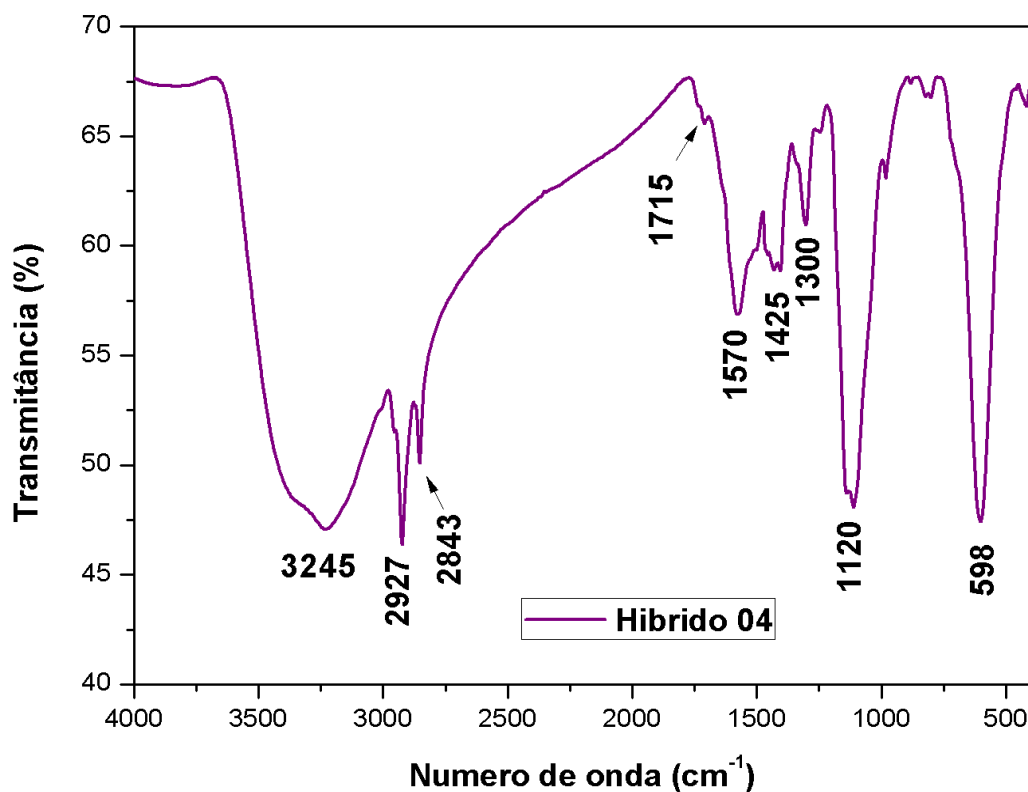
A síntese dos híbridos de PANi (AO)/ferrita de cobalto foram realizadas através da polimerização “in situ” da anilina – ácido oléico na presença de ferrita de cobalto. Inicialmente, foram realizados testes utilizando a ferrita de cobalto em suspensão. No entanto, durante o processo de síntese foi observada a formação de uma pasta, gel hidrofóbico, que agregava nas paredes do balão e na hélice do agitador impedindo a continuidade da síntese. Na literatura é relatado o uso do ácido oléico como tensoativo em sínteses de ferritas (VIRDEN; WELLS; O’GRADY, 2007; MAAZ et al., 2007; OCA; CHUQUISENGO; ALARCON, 2010). A interação entre a ferrita e o ácido promove a estabilização das partículas resultando no controle do tamanho médio das partículas e excelente prevenção a aglomerados. Essas interações ocorrem no grupo carboxila com a formação de um carboxilato, onde os dois átomos de oxigênio do ácido carboxílico são coordenados simetricamente as nanopartículas (WU et al., 2004; VARGAS; ZYSLER, 2005).

O ácido oléico apresenta uma parte polar (carboxila) e outra apolar (cadeia carbônica), portanto com essas interações a solubilidade do ácido no sistema diminui significativamente e a partir do momento que começa a polimerização da anilina, o gel hidrofóbico, fica mais consistente, pois há uma aglomeração de PANi/ácido oléico/ferrita tornando a síntese inviável. O mesmo fator ocorre com a utilização da ferrita de cobalto seca, mas devido a aglomeração ocasionada pelo processo de secagem, há uma diminuição das interações sendo possível dar continuidade ao processo de obtenção dos híbridos PANi (AO)/ferrita de cobalto.

5.3.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

O espectro vibracional na região do infravermelho do híbrido PANi(AO) / Ferrita de cobalto é mostrado na Figura 21. As atribuições das absorções relativas ao Híbrido 04 estão presentes na Tabela 20.

Figura 21: Espectro vibracional do híbrido 04 na região do infravermelho em pastilha de KBr



A espectroscopia de absorção no infravermelho mostrou uma banda de absorção larga em 3.245 cm^{-1} sendo atribuído ao estiramento O-H proveniente do ácido oléico livre (FERREIRA, 2011; ADALBERTO et al., 2012). Os picos localizados em 2.927 e 2.843 cm^{-1} , evidenciam o estiramento C-H atribuído ao ácido oléico (LIU, 2009). A absorção em 1.715 cm^{-1} corresponde ao estiramento C=O presente na estrutura do ácido oléico. Uma banda em 1.570 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=C da unidade quinóide da polianilina e ao estiramento assimétrico do carboxilato (COO^-) formado pela interação do ácido oléico e ferrita de cobalto (GHERCA et al., 2013). A banda em 1.425 cm^{-1} é referente a C=C da unidade benzenóide da polianilina (AUGUSTINE et al., 2011) e ao estiramento simétrico de COO^- . Uma sobreposição ocorre na faixa de 1.600 a 1.300 cm^{-1} , no qual corresponde à deformação angular da água, presente na rede cristalina da ferrita de cobalto (SHARIFI, et al., 2012). A absorção em 1.300 cm^{-1} é atribuído ao estiramento C-O e COOH do ácido oléico. A absorção em 1.120 cm^{-1} corresponde à deformação C-H no plano (modo N=Q=N) formado durante a protonação da polianilina. O pico em

598 cm^{-1} é atribuído ao estiramento Fe-O dos sítios tetraédricos da ferrita de cobalto (Li et al., 2011). A diminuição significativa da banda referente ao estiramento C=O presente no ácido oléico, em 1.715 cm^{-1} , sugere que o ácido interage quimicamente com as nanopartículas de ferrita de cobalto como carboxilato.

Tabela 20: Bandas de absorção na região do infravermelho da amostra do híbrido 04

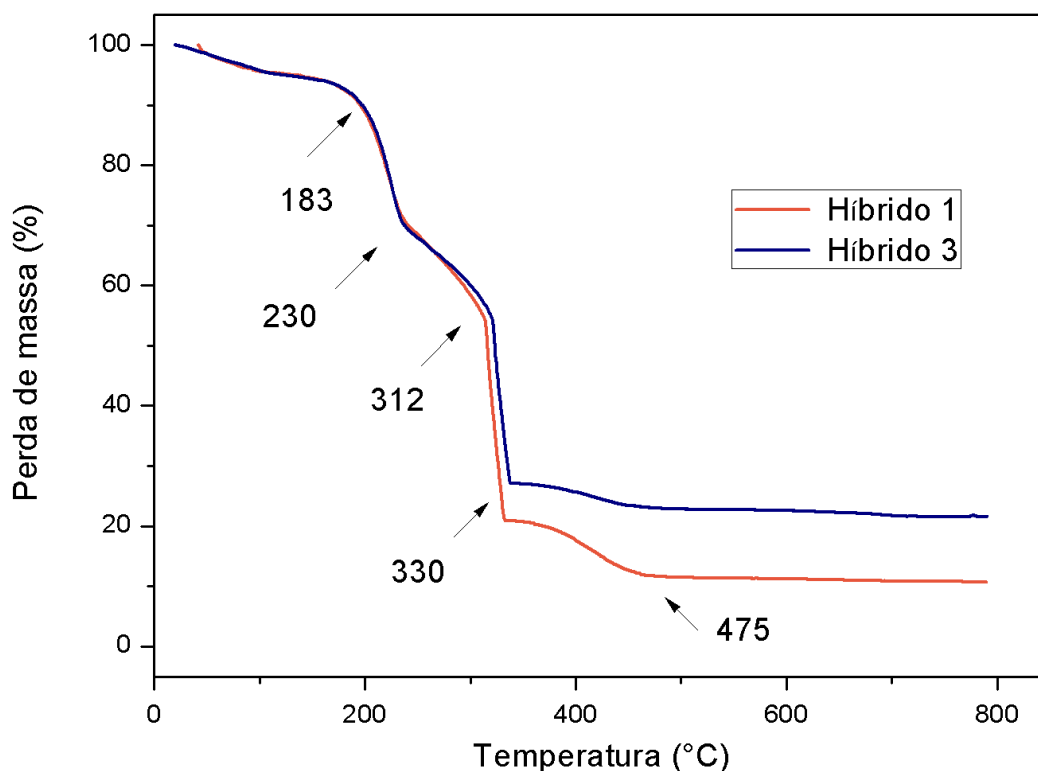
Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
ν 3.245	Vibrações de estiramento simétrico e assimétrico de O-H proveniente do ácido oléico livre
ν 2.927 e 2.843	Estiramento C-H do ácido oléico
ν 1.715	Estiramento C=O do ácido oléico
ν 1.570	Estiramento C=C da unidade quinoide Estiramento assimétrico COO^-
ν 1.425	Estiramento C=C da unidade benzenóide Estiramento simétrico COO^-
ν 1.300	Estiramento C-O e COOH do ácido oléico
δ 1.120	Deformação C-H no plano (modo N=Q=N)
ν 598	Estiramento Fe-O dos sítios tetraédricos

Fonte: FERREIRA, 2011; ADALBERTO et al., 2012; LUI, 2009; GHERCA et al., 2013, LI et al., 2011; AUGUSTINE et al.; SHARIFI et al, 2012.

5.3.2. Análise termogravimétrica

A Figura 22 apresenta as curvas de análise termogravimétrica das amostras dos híbridos 1 e 3.

Figura 22: Curva termogravimétrica das amostras dos híbridos 1 e 3



As curvas apresentaram cinco etapas de perda de massa. A primeira ocorreu até a temperatura de 183 °C, sendo atribuída a volatilização de moléculas do solvente correspondendo a uma perda de 8,5% para as duas amostras. A segunda ocorreu no intervalo de 183 a 230 °C, com perda de 21 e 22% de massa para o híbrido 1 e híbrido 3, respectivamente, atribuído à volatilização ou degradação do ácido oléico livre. A terceira etapa foi observada no intervalo de 230 a 312 °C sendo atribuída a decomposição do oleato quimicamente ligado à estrutura da ferrita de cobalto (YAN, 2008). A quarta etapa ocorreu no intervalo de 312 a 330 °C sendo atribuída a perda de ácido oléico ligado à polianilina. A quinta etapa, entre 330 a 475°C indica a degradação da cadeia polimérica principal (AUGUSTINE et al., 2011). A perda de massa na etapa cinco depende da proporção anilina: ferrita. A maior perda de massa ocorreu na amostra com maior teor inicial de anilina, podendo ser relacionada à decomposição da cadeia polimérica. Os híbridos 1 e 3 apresentaram 11,5 e 20,9% de massa residual. Considerando que toda a matéria

orgânica foi oxidada, este resíduo é composto de material inorgânico, ferrita de cobalto.

5.3.3. Determinação da condutividade elétrica pelo método de quatro pontas

A determinação da condutividade elétrica dos híbridos foi realizada pelo método de quatro pontas e os valores estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21: Valores de condutividade elétrica das amostras dos híbridos PAni (AO)/ferrita de cobalto

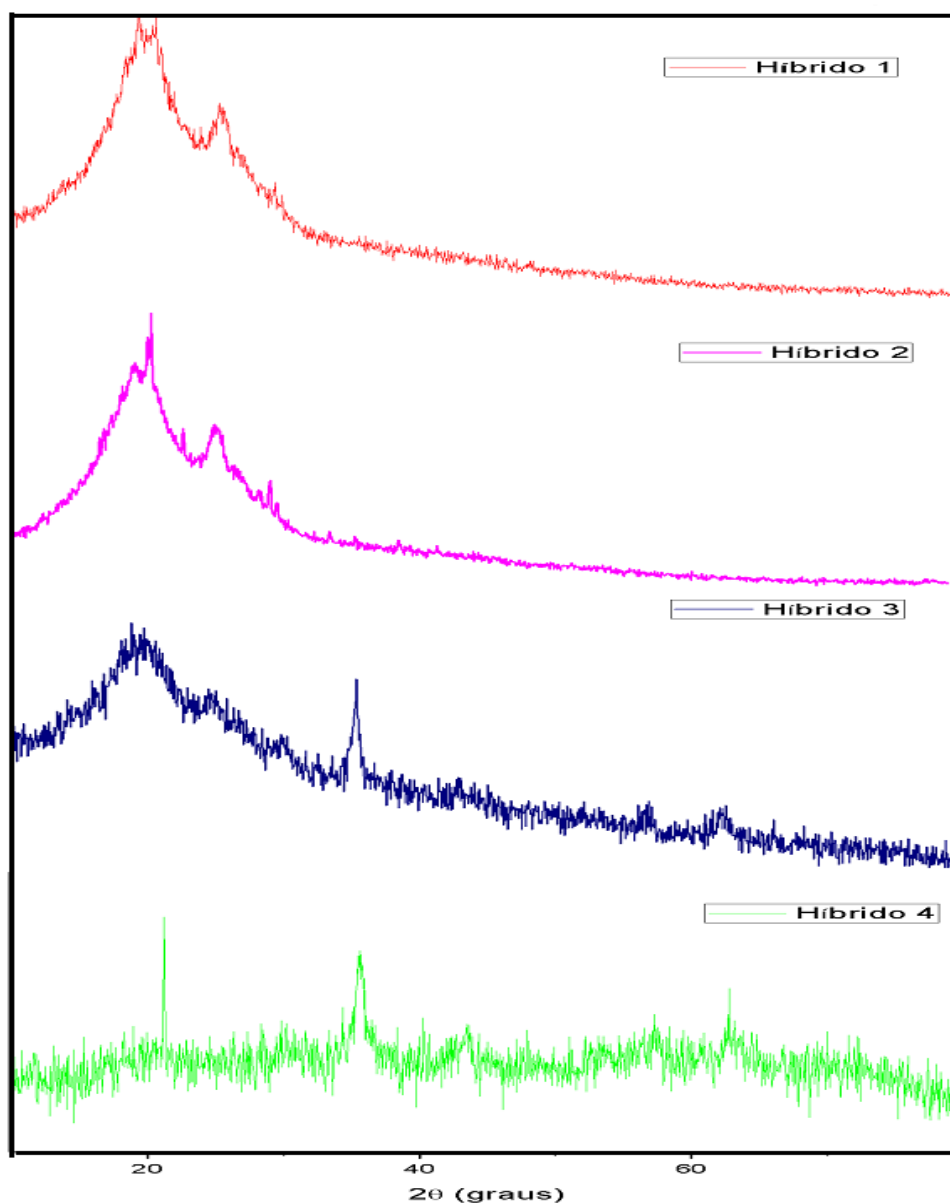
Amostra	$\sigma/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
Híbrido 1	$(8,45 \pm 0,24) \cdot 10^{-4}$
Híbrido 2	$(4,03 \pm 0,34) \cdot 10^{-4}$
Híbrido 3	$(2,27 \pm 0,07) \cdot 10^{-4}$
Híbrido 4	$(1,55 \pm 0,21) \cdot 10^{-5}$

Os valores da condutividade elétrica dos híbridos apresentam valores da ordem de $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para os híbridos 1, 2 e 3 e $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para a amostra híbrido 4. A redução na ordem de grandeza da condutividade elétrica ao ser comparada com a polianilina pura se deve a adição de nanopartículas que diminui o teor de polianilina presente no compósito impedindo a formação de circuitos condutores (WANG et al., 2011).

5.3.4. Difração de raios X

Os difratogramas das amostras dos híbridos 1, 2, 3 e 4 são apresentados na Figura 23.

Figura 23: Difratomogramas de raios X das amostras do híbrido PANi (AO)/ferrita de cobalto



Pode-se observar picos referentes à PANi (AO) e a ferrita de cobalto. Observa-se no difratograma da amostra híbrido 4 a presença de picos característicos da ferrita de cobalto mais evidentes que nas amostras híbrido 1, 2 e 3, devido a maior proporção de ferrita de cobalto presente na amostra, com valores principais de 2θ em $30,1$, $35,5$, $42,5$, 57 e $62,5^\circ$. A PANi (AO) é evidenciada através do halo amorfo em $2\theta = 20^\circ$ e no pico $2\theta = 25,5^\circ$. Os híbridos 1, 2, 3 e 4 foram

obtidos variando as proporções de massa de anilina: ferrita de cobalto em 1:0,5, 1:1, 1:1,5 e 1:2 respectivamente. Assim, a intensidade dos picos está relacionado a proporção de ferrita de cobalto e polianilina na amostra e ao encapsulamento da ferrita pela PAni. Em comparação com os difratogramas obtidos das amostras ferrita de cobalto e da PAni (AO), pode-se concluir que as amostras realmente são materiais híbridos formados por duas fases, PAni(AO) e ferrita de cobalto (PRASANNA et al., 2011).

5.3.5. Medidas de magnetização

O comportamento magnético dos híbridos PAni(AO)/ ferrita de cobalto à temperatura ambiente está mostrado na Figura 24. A Tabela 22 apresenta os valores da magnetização de saturação e do campo magnético coercivo extraídos da Figura 24.

Figura 24: Curva de saturação magnética das amostras à temperatura ambiente dos híbridos 1, 2, 3 e 4

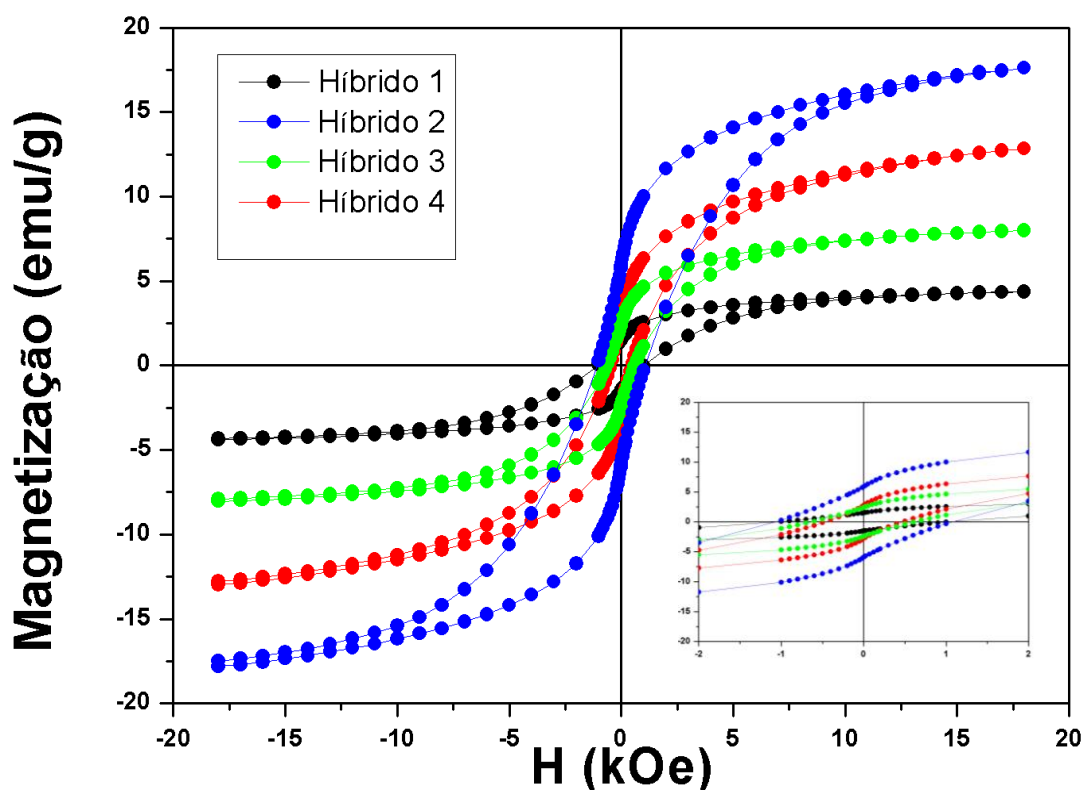


Tabela 22: Magnetização de saturação e campo magnético coercivo extraídos da Figura 24

Amostra	Magnetização de saturação (emu/g)	Campo magnético coercivo (KOe)
Híbrido 1	4,02	-1,012
Híbrido 2	17,2	-1,031
Híbrido 3	7,53	-0,600
Híbrido 4	11,62	-0,4404

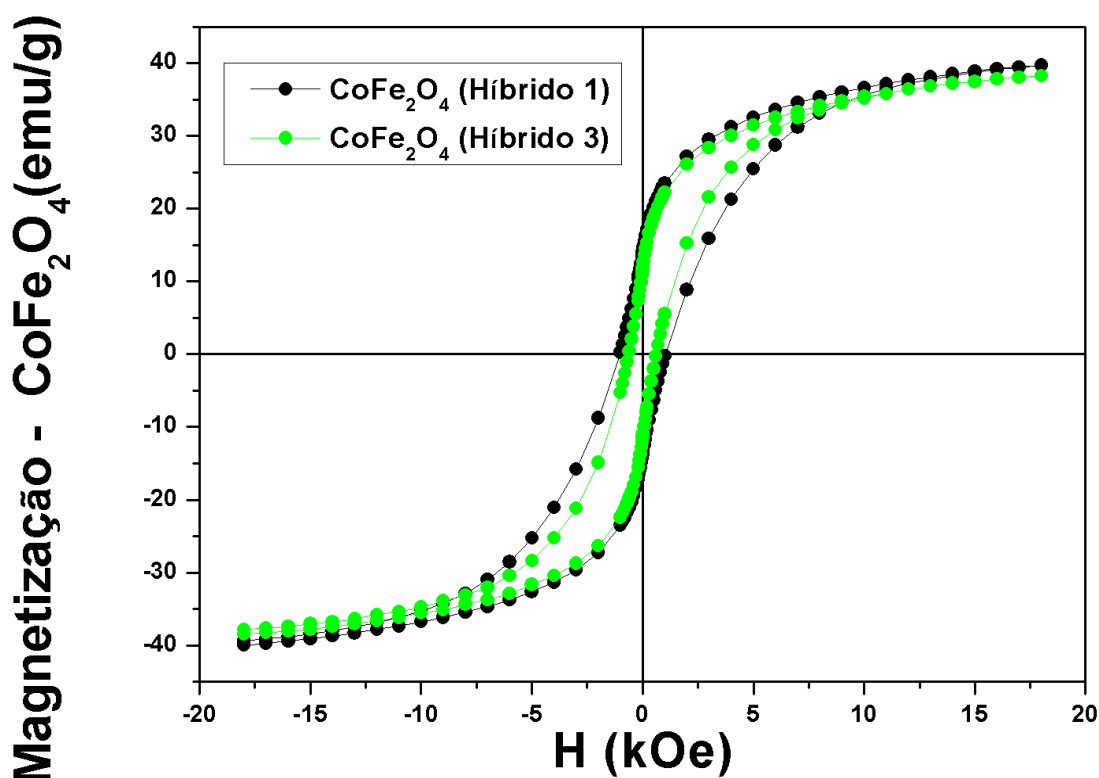
As curvas mostraram magnetização de saturação (Ms) de: 4,02, 17,2, 7,53 e 11,62 emu/g respectivamente para as amostras dos híbridos 1, 2, 3 e 4. No presente estudo, os nanocompósitos apresentaram valores mais baixos de magnetização de saturação em comparação aos resultados obtidos das nanopartículas de ferrita de cobalto pura. Este fato é explicado pela existência da camada de revestimento não magnética, PANi (AO), presente nos compósitos. Foram observados nos híbridos 1 e 2 maiores valores absolutos da coercividade comparados à amostra pura de CoFe_2O_4 . A variação na coercividade está relacionada à proporção em massa de anilina:ferrita de cobalto utilizada na obtenção das amostras. A coercividade é dependente da anisotropia de superfície e das interações interpartículas (PRASANNA et al., 2011).

As amostras híbrido 1, 2, 3 e 4 foram preparadas em diferentes proporções de massa de anilina:ferrita de cobalto. A magnetização de saturação destes compostos é dada em unidades eletromagnéticas por grama, emu/g. Assim, os resultados obtidos da magnetização de saturação dos híbridos considera a soma de todos os momentos magnéticos dos compostos presentes na amostra, portanto o conjunto ferrita de cobalto, material magnético, e PANi (AO), material não magnético.

A Figura 25 mostra o comportamento magnético da ferrita de cobalto presente nos híbridos PANi(AO)/ ferrita de cobalto à temperatura ambiente. Nestes o valor do campo magnético foi obtido através dos valores de magnetização dos híbridos, calculando a magnetização pela proporção de material magnético, ferrita de cobalto, presente no híbrido. Para isso, foram utilizados dados da análise termogravimétrica calculando-se a massa de ferrita presente em cada híbrido, onde os híbridos 1 e 3

apresentaram 11,5 e 20,9% de composto inorgânico, ferrita de cobalto, respectivamente.

Figura 25: Curva de saturação magnética de ferrita de cobalto presente nos híbridos 1 e 3.

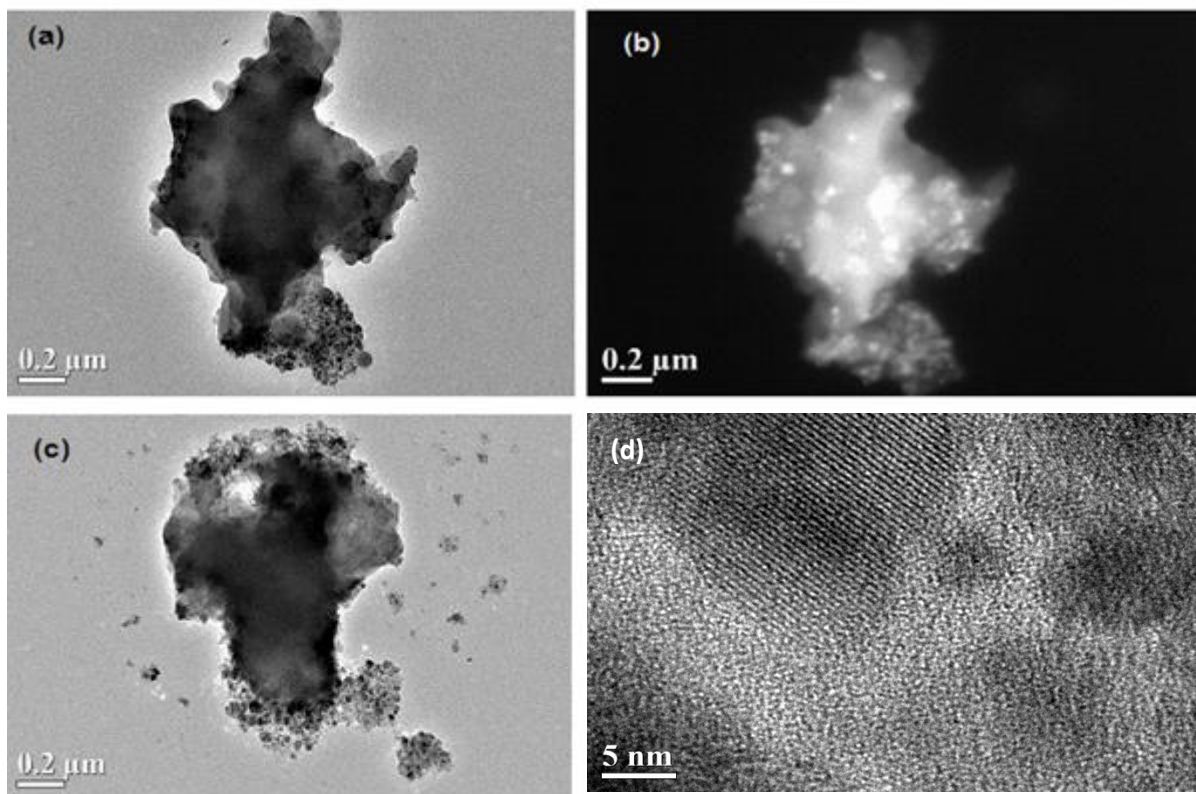


As curvas mostraram magnetização de saturação para a ferrita de cobalto presente nos híbridos 1 e 3 de 39,5 e 38,4, respectivamente. Este resultado demonstra que não houve variações nas propriedades magnéticas da ferrita de cobalto e que a diminuição da magnetização dos híbridos se deve à presença de material não magnético, PAni (AO).

5.3.6. Microscopia eletrônica de transmissão

As micrografias de transmissão dos híbridos 1 e 4 são mostradas na Figura 26. Nesta, pode ser observada as imagens do híbrido 1 em campo claro e campo escuro e do híbrido 4.

Figura 26: Micrografia das amostras do híbrido 1 (a) em campo claro, (b) em campo escuro, (c) e (d) híbrido 4



O polímero é observado nas imagens, (a) e (c), como sendo a parte mais clara e a nanopartícula magnética, ferrita de cobalto, a parte mais escura, em contraste com a imagem (b) onde a maior intensidade determina as regiões cristalinas, ferrita de cobalto. É possível visualizar o recobrimento da ferrita de cobalto pela PANi (AO). No entanto, planos cristalinos foram visualizados nas imagens da amostra híbrido 4, sugerindo que a amostra não é uniforme e que as partículas de ferrita de cobalto não foram totalmente recobertas pela PANi (AO).

5.4. Estudo de fotodegradação do corante azul de metileno em presença de PAni (AO), Ferrita de cobalto e do híbrido PAni(AO)/ Ferrita de cobalto

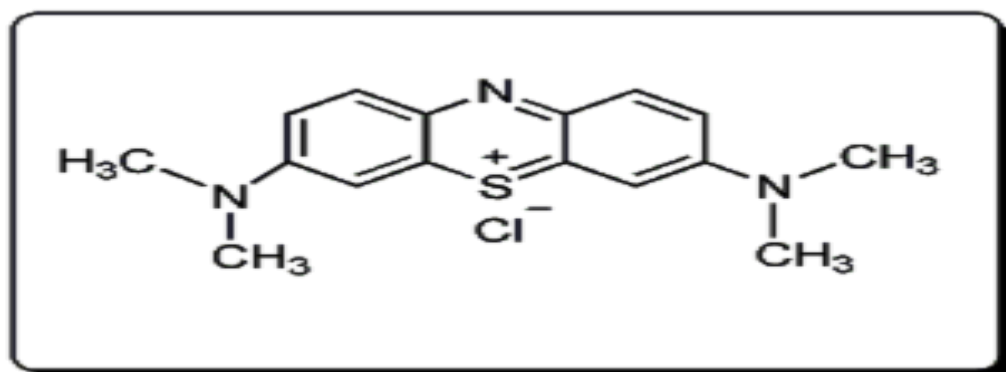
5.4.1. Ensaio de fotodegradação sob radiação ultravioleta e solar

Para avaliação do potencial fotocatalítico das amostras obtidas nesse trabalho, foram realizados testes de fotodegradação utilizando 50 mg de cada uma das amostras sintetizadas adicionadas a tubos de ensaio contendo 10 mL de solução de azul de metileno com concentração de $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Os tubos de ensaio foram colocados em uma câmara escura, e expostos à radiação através de uma lâmpada de ultravioleta TUV 15 W Philips. Foram fixados o tempo de exposição à radiação em 24, 48, 72, 96, 120, 144 e 168 h. Após o período de exposição, todos os sobrenadantes irradiados foram analisados por espectrofotometria UV-Vis, no intervalo de 450 a 800 nm, tendo como referência o pico em 662 nm, afim de verificar a diminuição de absorbância, através dos espectros obtidos.

Os ensaios de degradação total foram realizados com a finalidade de verificar o desaparecimento de todo o corante, bem como o tempo necessário para que isso ocorra. No estudo da fotodegradação foram utilizados as amostras PAni (AO) 8, base esmeraldina, ferrita de cobalto 1 e híbridos PAni(AO)/Ferrita de cobalto 1, 2, 3 e 4. A escolha dessas amostras se deve pelo rendimento satisfatório, boa condutividade elétrica e baixo teor de ácido oléico livre para PAni (AO) 8 e menor diâmetro médio do cristalito para a ferrita de cobalto 1. As propriedades dessas amostras apresentaram potencialidade para a formação do híbrido PAni (AO)/ ferrita de cobalto proporcionando a escolha das melhores rotas sintéticas para os testes fotocatalíticos.

Nos ensaios fotocatalíticos foi utilizado como corante o azul de metileno, Figura 27. A utilização deste corante em estudos da fotodegradação se deve a suas propriedades, como capacidade de reagir com substratos diversos, solúvel em água ou álcool, baixa toxicidade, bandas de absorção bem conhecidas que aparecem em regiões distintas do espectro e aplicabilidade em diversos campos industriais (LEAL; ANJOS; MAGRIATIS, 2011).

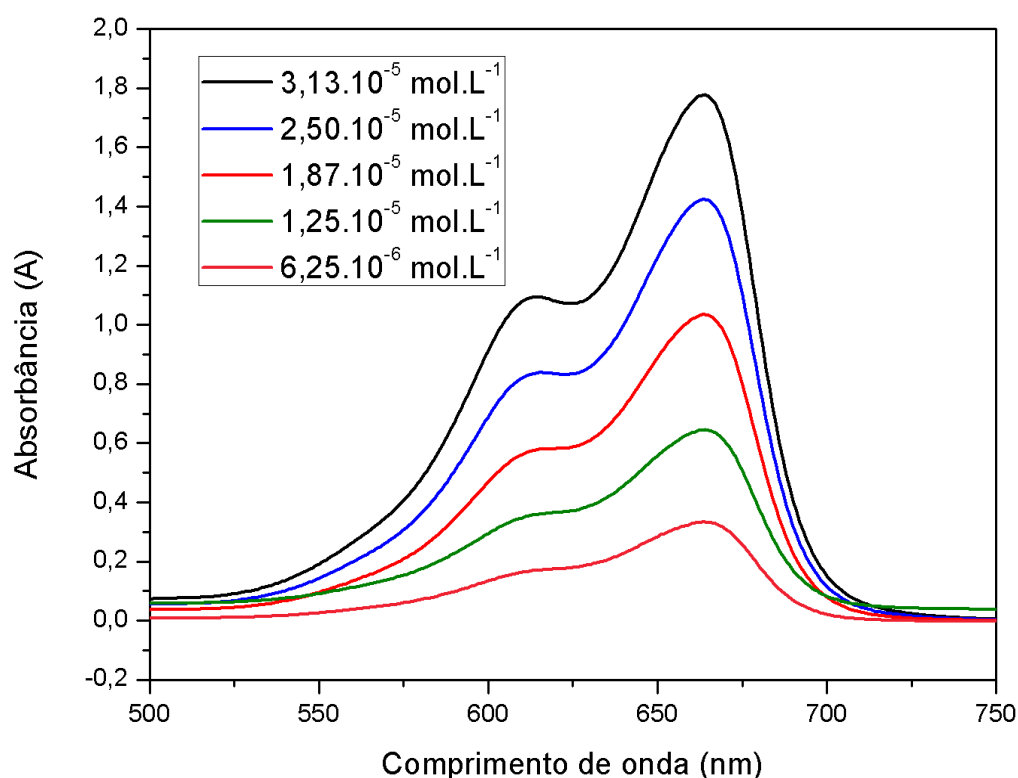
Figura 27: Representação da estrutura química do azul de metileno



Complementando os estudos, foram realizados ensaios utilizando as mesmas condições dos ensaios de fotodegradação das amostras irradiadas com radiação ultravioleta, para a avaliação do potencial fotocatalítica sob radiação solar. As amostras foram expostas à radiação solar em intervalos de 1, 2, 3, 4 e 5 h, e analisada por espectrofotometria UV-Vis, afim de verificar a diminuição de absorbância.

Para determinação da concentração de azul de metileno foi realizado diluições da solução estoque de azul de metileno, em concentrações de $3,1 \cdot 10^{-5}$, $2,50 \cdot 10^{-5}$, $1,87 \cdot 10^{-5}$, $1,25 \cdot 10^{-5}$, $6,25 \cdot 10^{-6}$ mol·L⁻¹ com a finalidade de construir uma curva de calibração e estimar a concentração a partir da equação da reta, de acordo com a variação do tempo de exposição à radiação. A Figura 28 mostra os espectros de absorção das soluções usadas para construir gráfico da curva de calibração da solução de azul de metileno.

Figura 28: Espectro de absorção de soluções estoque de azul de metileno em função da concentração



5.4.2. Ensaios para determinação da cinética das reações fotocatalíticas

Para determinação da cinética das reações fotocatalíticas foram escolhidas as amostras PANi (AO) 8 e híbrido 1. Foi realizado um teste de adsorção, utilizando 50 mg de cada uma das amostras adicionadas a tubos de ensaio contendo 10 mL de solução de azul de metileno com concentração de $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Os tubos de ensaio foram colocados em uma câmara escura e em intervalos regulares de, 1 a 9 h, foram analisados por espectrofotometria UV-Vis, no intervalo de 450 a 800 nm, tendo como referência o pico em 662 nm, afim de verificar a diminuição de absorbância. Esse teste se fez necessário para que se evidenciasse a adsorção do azul de metileno na superfície das amostras e verificar o tempo necessário do equilíbrio adsorção/dessorção na superfície do catalisador e garantir que a diminuição da concentração de azul de metileno seja relacionada à fotodegradação (restrição do modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood). Após a determinação do

equilíbrio adsorção/dessorção, foi realizado experimentos para determinação da cinética das reações.

5.4.1. Espectrofotometria de absorção no UV-Visível

5.4.1.1. Radiação ultravioleta

Nas Figuras 29 a 36, são representados os gráficos de absorção obtidos através das leituras realizadas no espectrofotômetro UV-Visível, para cada uma das amostras e para o branco da solução estoque expostas à radiação ultravioleta. Nas Tabelas 23 a 30, são apresentados os respectivos resultados obtidos da concentração de corante presente nas soluções irradiadas.

Figura 29: Espectro de absorção da solução branco em função do tempo de exposição

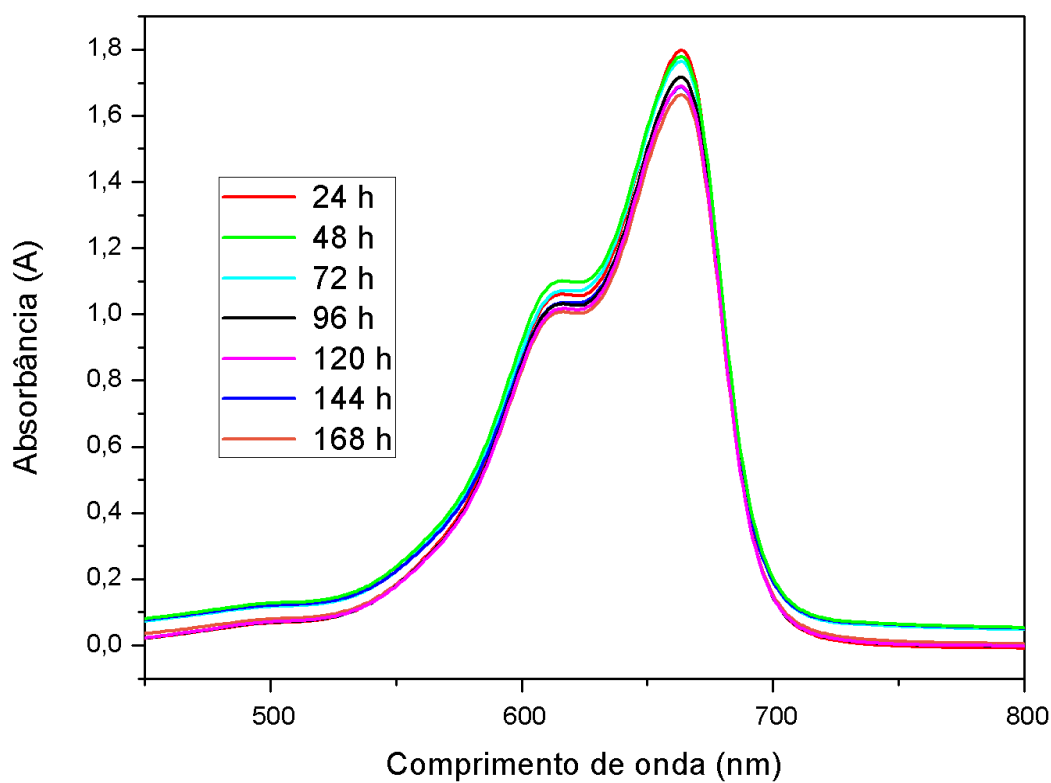


Tabela 23: Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra branco

Tempo de irradiação (h)	Absorbância (A)	Concentração do azul de metileno (mol.L ⁻¹)
24	1,780	$3,13 \cdot 10^{-5}$
48	1,773	$3,12 \cdot 10^{-5}$
72	1,765	$3,10 \cdot 10^{-5}$
96	1,718	$3,02 \cdot 10^{-5}$
120	1,691	$2,98 \cdot 10^{-5}$
144	1,688	$2,97 \cdot 10^{-5}$
168	1,655	$2,91 \cdot 10^{-5}$

Figura 30: Espectro de absorção da solução de azul de metileno contendo a amostra PANi (AO) 8 em função do tempo de exposição

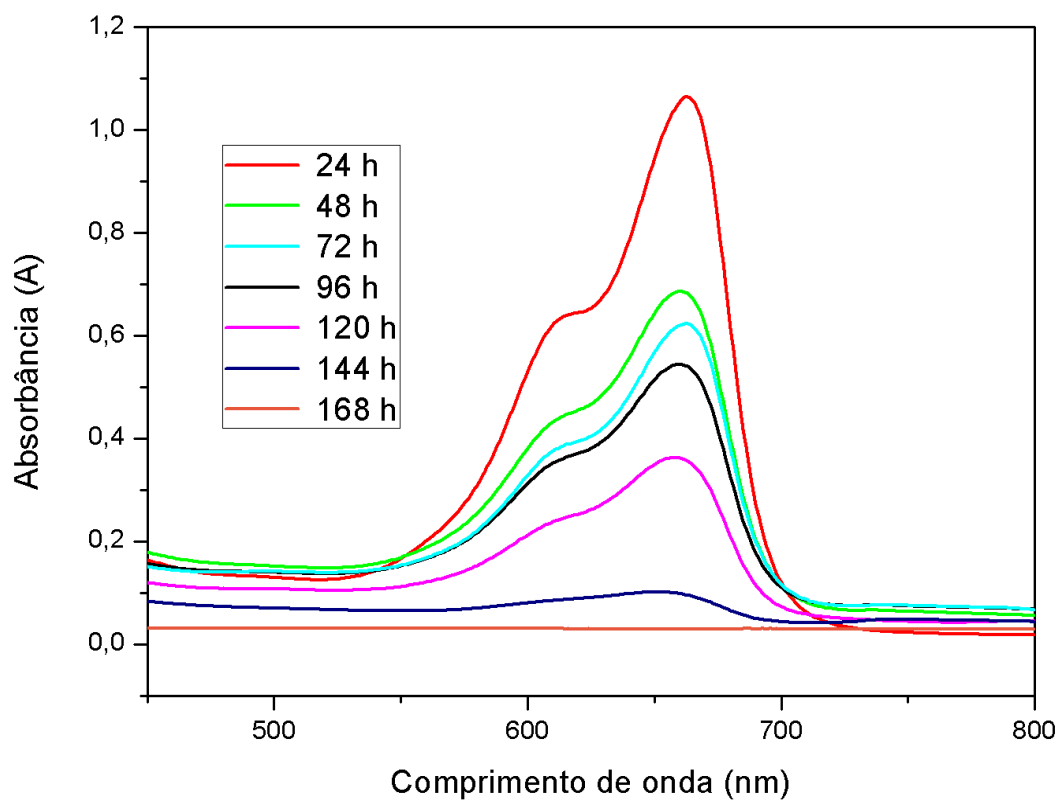


Tabela 24: Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra PANi (AO) 8

Tempo de irradiação (h)	Absorbância (A)	Concentração do azul de metileno (mol.L ⁻¹)
24	1,052	$1,86 \cdot 10^{-5}$
48	0,692	$1,23 \cdot 10^{-5}$
72	0,620	$1,11 \cdot 10^{-5}$
96	0,547	$9,87 \cdot 10^{-6}$
120	0,374	$6,84 \cdot 10^{-6}$
144	0,099	$1,96 \cdot 10^{-6}$
168	0,000	0,00

Figura 31: Espectro de absorção da solução de azul de metileno contendo a amostra base esmeraldina em função do tempo de exposição

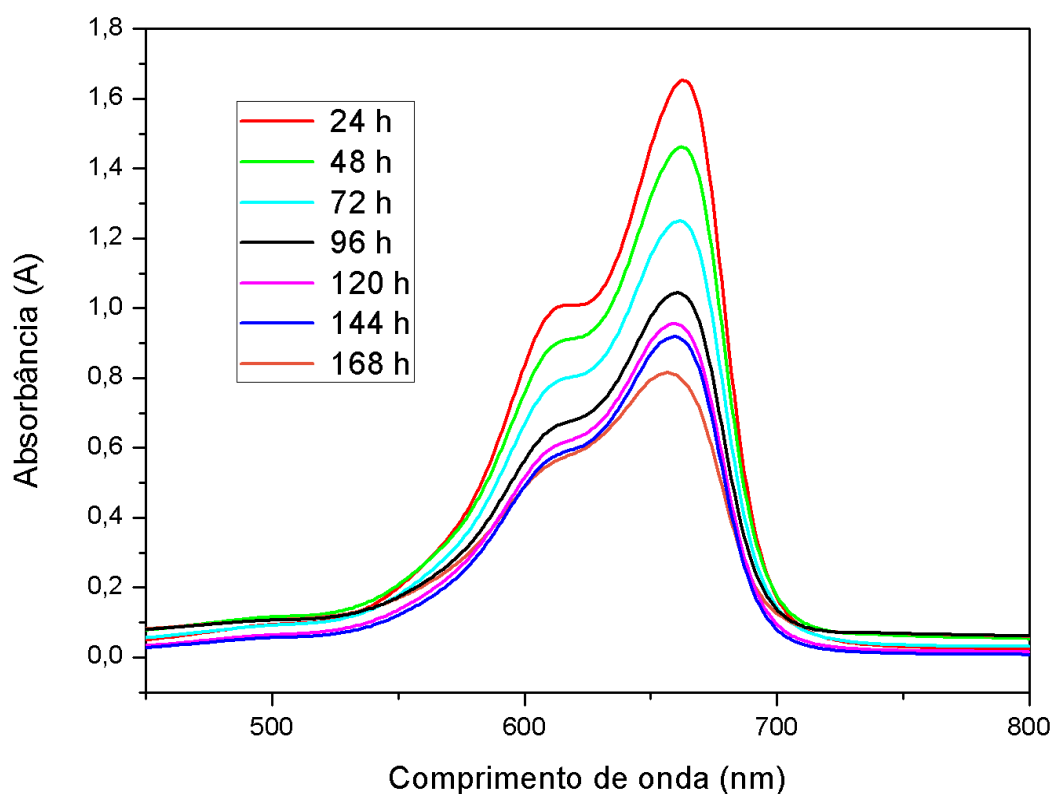


Tabela 25: Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra base esmeraldina

Tempo de irradiação (h)	Absorbância (A)	Concentração do azul de metileno (mol.L ⁻¹)
24	1,647	$2,90 \cdot 10^{-5}$
48	1,473	$2,60 \cdot 10^{-5}$
72	1,264	$2,23 \cdot 10^{-5}$
96	1,054	$1,87 \cdot 10^{-5}$
120	0,967	$1,72 \cdot 10^{-5}$
144	0,924	$1,64 \cdot 10^{-5}$
168	0,816	$1,45 \cdot 10^{-5}$

Figura 32: Espectro de absorção da solução de azul de metileno contendo a amostra ferrita de cobalto 1 em função do tempo de exposição

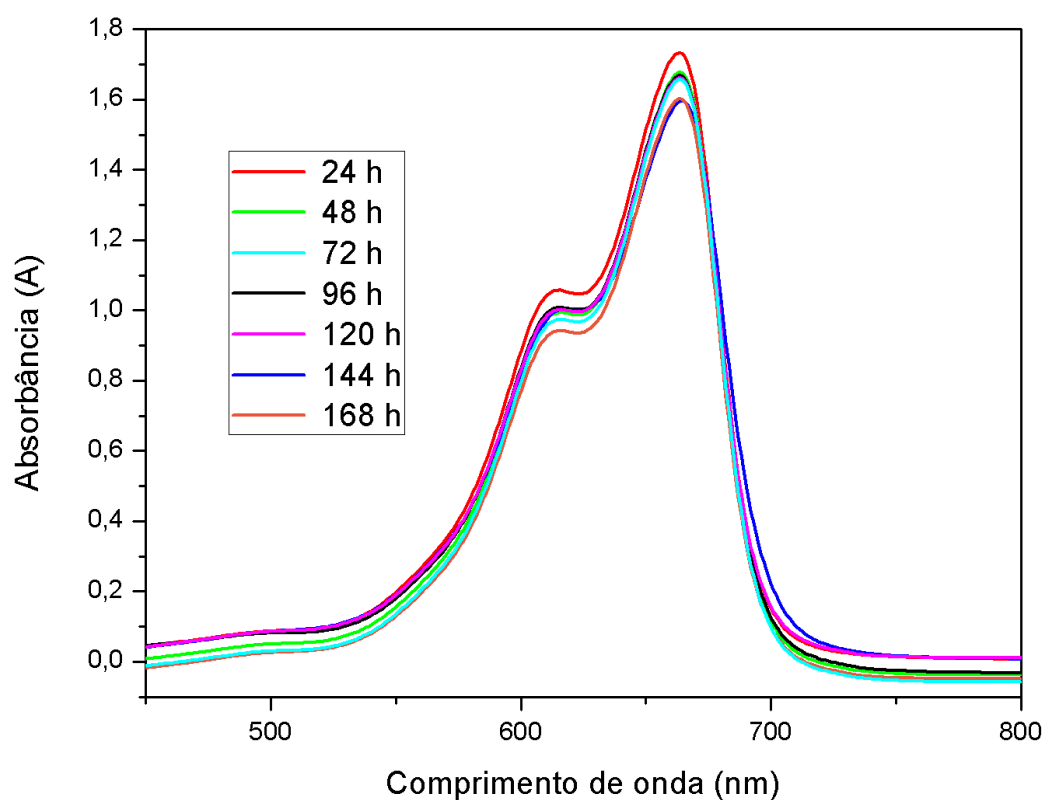


Tabela 26: Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra ferrita de cobalto 1

Tempo de irradiação (h)	Absorbância (A)	Concentração do azul de metileno (mol.L ⁻¹)
24	1,731	$3,04 \cdot 10^{-5}$
48	1,675	$2,95 \cdot 10^{-5}$
72	1,664	$2,93 \cdot 10^{-5}$
96	1,662	$2,93 \cdot 10^{-5}$
120	1,652	$2,91 \cdot 10^{-5}$
144	1,598	$2,82 \cdot 10^{-5}$
168	1,597	$2,82 \cdot 10^{-5}$

Figura 33: Espectro de absorção da solução de azul de metileno contendo a amostra híbrido 1, proporção em massa de 1:0,5 de anilina:ferrita de cobalto, em função do tempo de exposição

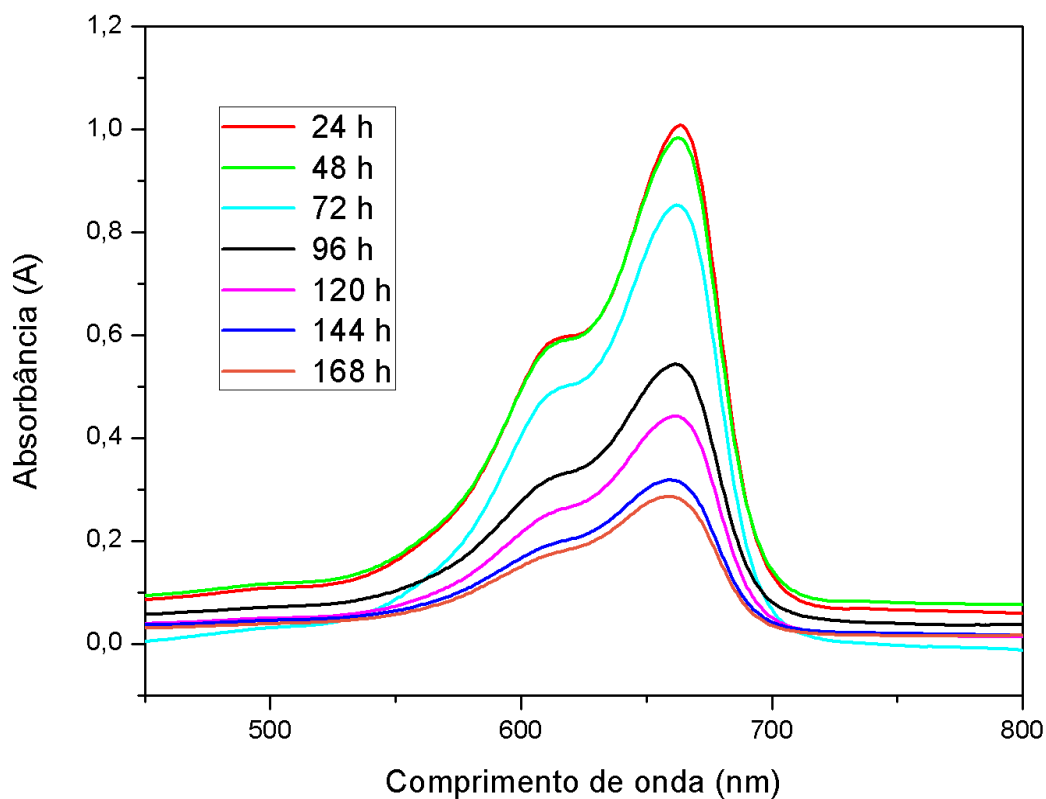


Tabela 27: Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra híbrido 1

Tempo de irradiação (h)	Absorbância (A)	Concentração do azul de metileno (mol.L ⁻¹)
24	1,002	$1,78 \cdot 10^{-5}$
48	0,983	$1,74 \cdot 10^{-5}$
72	0,8602	$1,53 \cdot 10^{-5}$
96	0,548	$9,87 \cdot 10^{-6}$
120	0,445	$8,09 \cdot 10^{-6}$
144	0,321	$5,94 \cdot 10^{-6}$
168	0,286	$5,31 \cdot 10^{-6}$

Figura 34: Espectro de absorção da solução de azul de metileno contendo a amostra híbrido 2, proporção em massa de 1:1 de anilina:ferrita de cobalto, em função do tempo de exposição

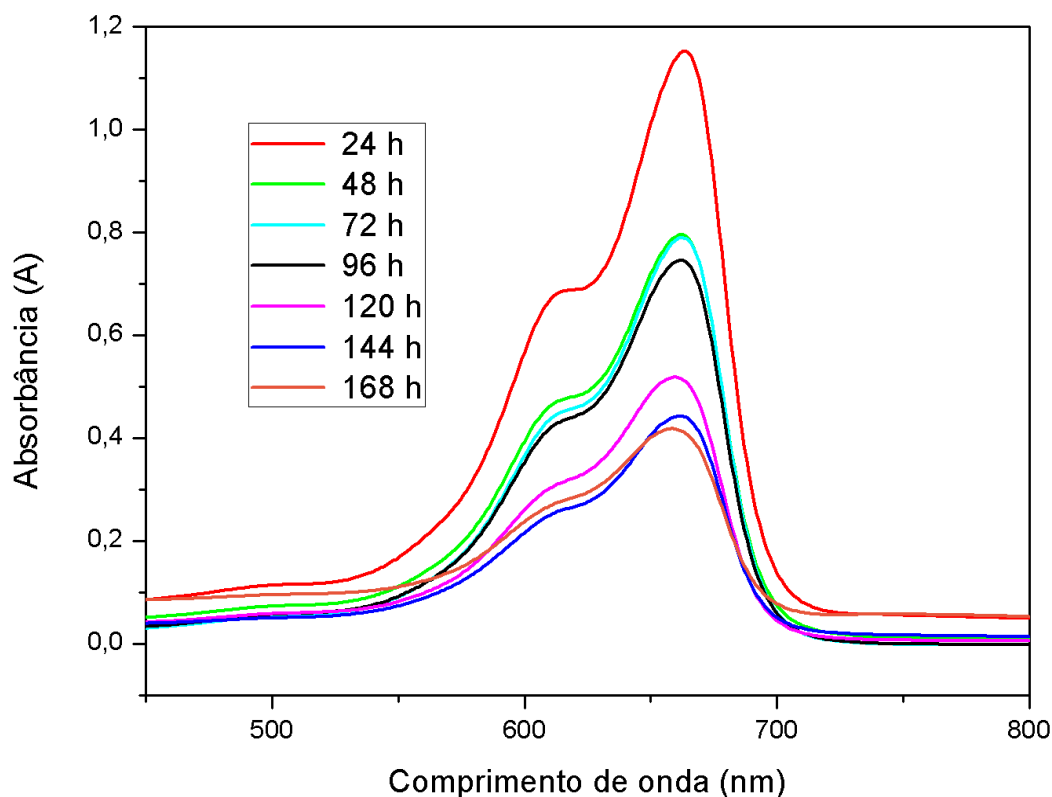


Tabela 28: Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra híbrido 2

Tempo de irradiação (h)	Absorbância (A)	Concentração do azul de metileno (mol.L ⁻¹)
24	1,149	$2,03 \cdot 10^{-5}$
48	0,795	$1,42 \cdot 10^{-5}$
72	0,788	$1,40 \cdot 10^{-5}$
96	0,744	$1,33 \cdot 10^{-5}$
120	0,517	$9,35 \cdot 10^{-6}$
144	0,445	$8,10 \cdot 10^{-6}$
168	0,417	$7,59 \cdot 10^{-6}$

Figura 35: Espectro de absorção da solução de azul de metileno contendo a amostra híbrido 3, proporção em massa de 1:1,5 de anilina:ferrita de cobalto, em função do tempo de exposição

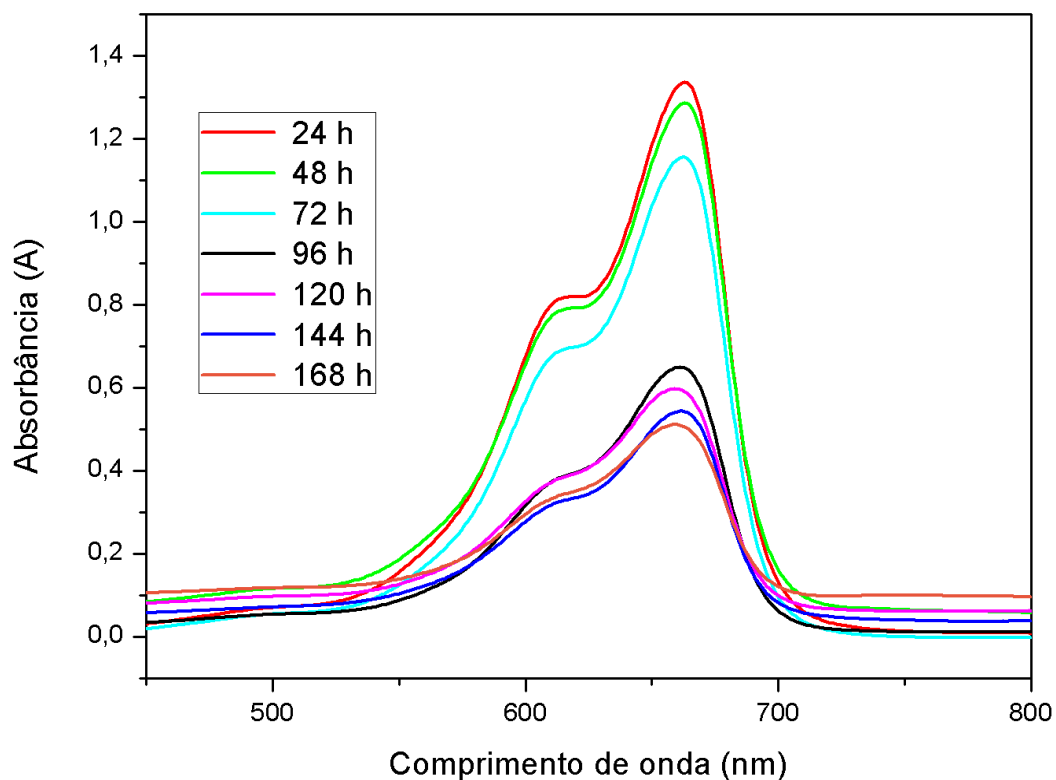


Tabela 29: Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra híbrido 3

Tempo de irradiação (h)	Absorbância (A)	Concentração do azul de metileno (mol.L ⁻¹)
24	1,342	$2,37 \cdot 10^{-5}$
48	1,285	$2,27 \cdot 10^{-5}$
72	1,157	$2,05 \cdot 10^{-5}$
96	0,658	$1,18 \cdot 10^{-5}$
120	0,603	$1,08 \cdot 10^{-5}$
144	0,549	$9,91 \cdot 10^{-6}$
168	0,512	$9,25 \cdot 10^{-6}$

Figura 36: Espectro de absorção da solução de azul de metileno contendo a amostra híbrido 4, proporção em massa de 1:2 de anilina:ferrita de cobalto, em função do tempo de exposição

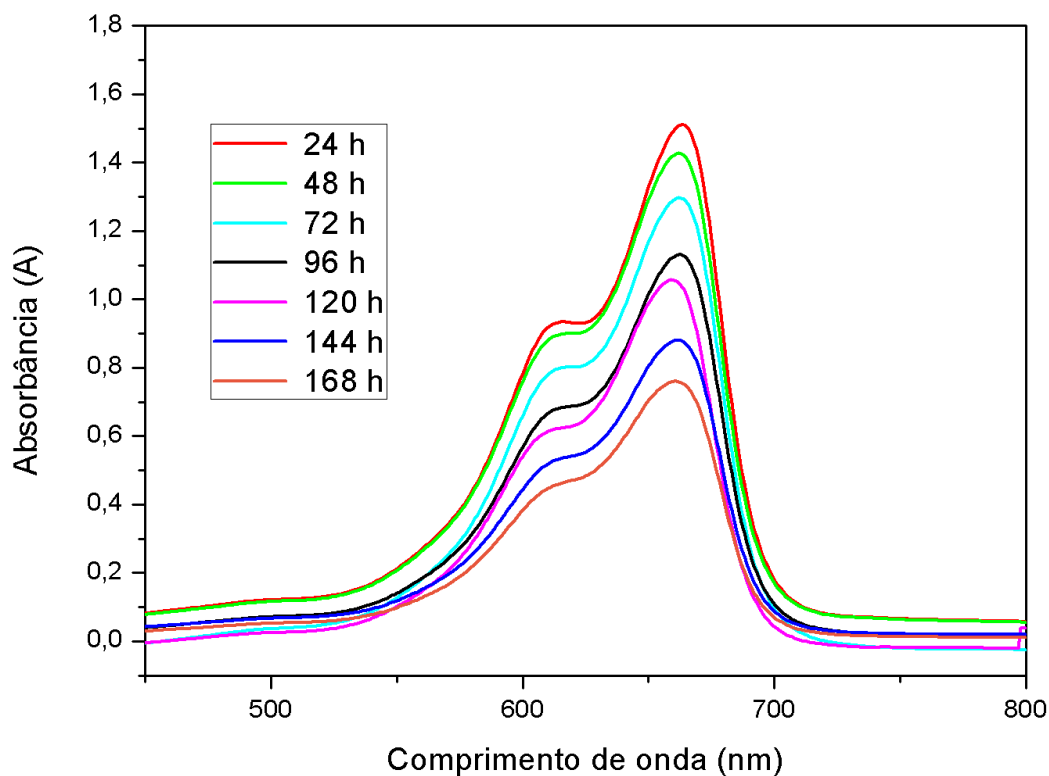
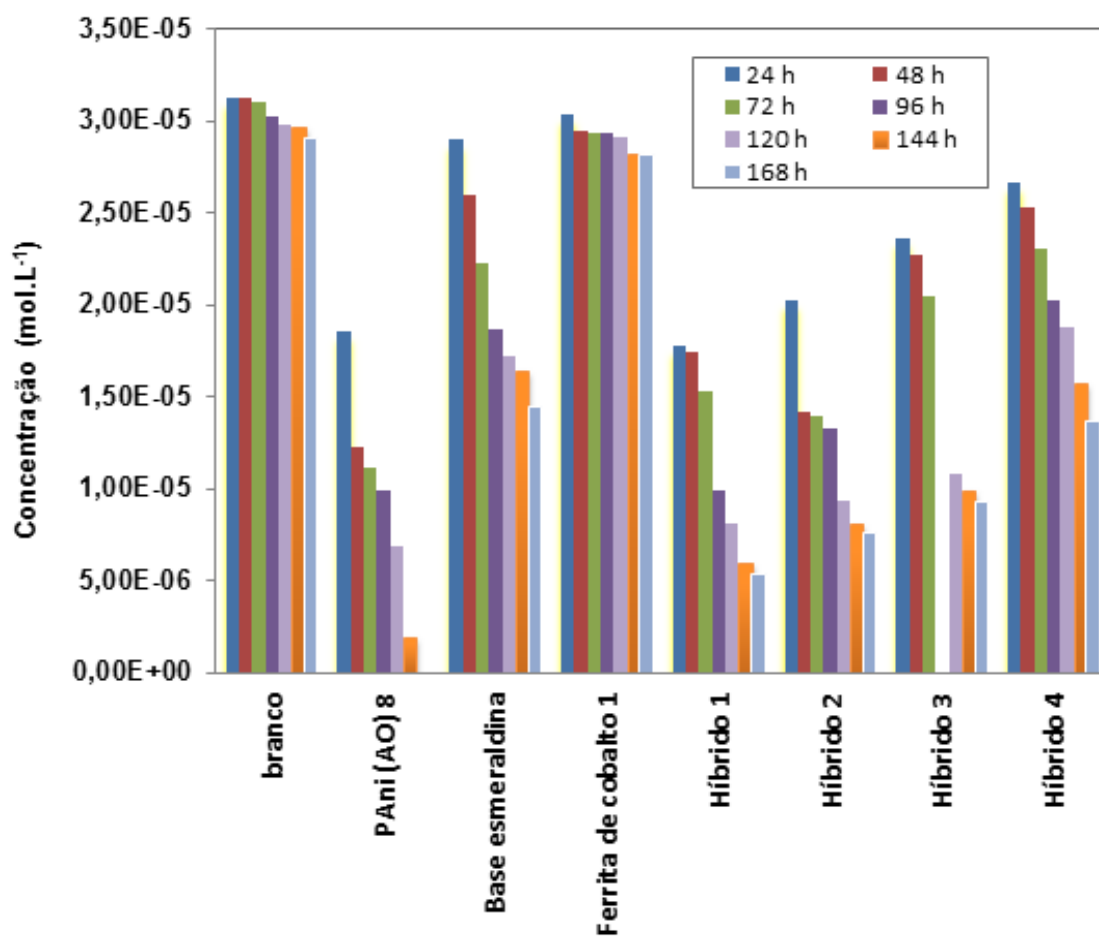


Tabela 30: Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta na solução amostra híbrido 4

Tempo de irradiação (h)	Absorbância (A)	Concentração do azul de metileno (mol.L ⁻¹)
24	1,520	$2,67 \cdot 10^{-5}$
48	1,433	$2,53 \cdot 10^{-5}$
72	1,303	$2,30 \cdot 10^{-5}$
96	1,144	$2,02 \cdot 10^{-5}$
120	1,064	$1,88 \cdot 10^{-5}$
144	0,884	$1,57 \cdot 10^{-5}$
168	0,768	$1,37 \cdot 10^{-5}$

Os resultados apresentados mostram que as amostras de PANi (AO) 8, base esmeraldina e híbridos 1, 2, 3 e 4 apresentaram atividade fotocatalítica sob radiação ultravioleta. A amostra PANi (AO) 8 apresentou melhor desempenho do que as demais amostras, sendo observada a completa fotodegradação do azul de metileno após 168 horas de irradiação. A amostra de ferrita de cobalto não apresentou resultados satisfatórios ao longo das 168 horas de irradiação. Os híbridos apresentaram resultados satisfatórios, sendo que o desempenho foi diminuindo conforme o aumento da proporção de ferrita de cobalto na amostra. Na análise termogravimétrica foi observado que os híbridos 1 e 3 apresentaram 11,5% e 20,9% de massa residual respectivamente, que correspondem a quantidade de ferrita de cobalto presente no compósitos. Assim, do híbrido 1 ao híbrido 4 o aumento gradual de ferrita de cobalto nas amostras acarreta a diminuição da atividade fotocatalítica. Estes resultados mostram que o efeito fotodegradante deve-se à presença de PANi (AO) e que não há sinergismo entre a PANi (AO) e a ferrita de cobalto no que tange à capacidade fotocatalítica. Pode-se observar que a amostra contendo apenas azul de metileno, branco, sofreu pouca influência da radiação ultravioleta, sugerindo que na ausência de um catalisador, a solução de azul de metileno é levemente fotodegradada. A base esmeraldina apresentou menor efeito fotodegradante ao ser comparado com à PANi (AO) 8, este fator está relacionado a diferença do *bandgap* da estrutura da polianilina em seu estado protonado condutor e em seu estado não condutor. A literatura cita valores do *bandgap* para a polianilina protonada de 2,21 eV e para a base esmeraldina de 3,6 eV (YAKUPHANOGLU et al., 2006). A Figura 37 apresenta um gráfico em que todas as amostras são dispostas relacionando-se as concentrações com o tempo de exposição à radiação ultravioleta.

Figura 37: Gráfico de colunas da concentração em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta



5.4.1.2. Radiação solar

Foram realizados estudos de fotodegradação total utilizando como fonte de radiação a luz solar. Tendo em vista que no Brasil o índice de radiação solar é um dos mais altos do mundo, torna-se relevante aproveitar desta radiação.

Nas Figuras 38 a 40, são representados os gráficos de absorção obtidos através das leituras realizadas no espectrofotômetro UV-Visível, para as amostras PANi (AO) 8, ferrita de cobalto 1 e híbrido 2 expostas à radiação solar. Em termos comparativos, foram realizados testes com radiação ultravioleta nos mesmos intervalos, 1, 2, 3, 4 e 5 h. Os testes foram realizados nas mesmas condições de fotodegradação adquiridas através da exposição à radiação ultravioleta. Os respectivos resultados obtidos da concentração de corante presente nas soluções irradiadas estão presentes nas Tabelas 31 a 33.

Figura 38: Espectro de absorção da solução de azul de metileno contendo a amostra PANi (AO) 8, (a) radiação solar e (b) radiação ultravioleta, em função do tempo de exposição

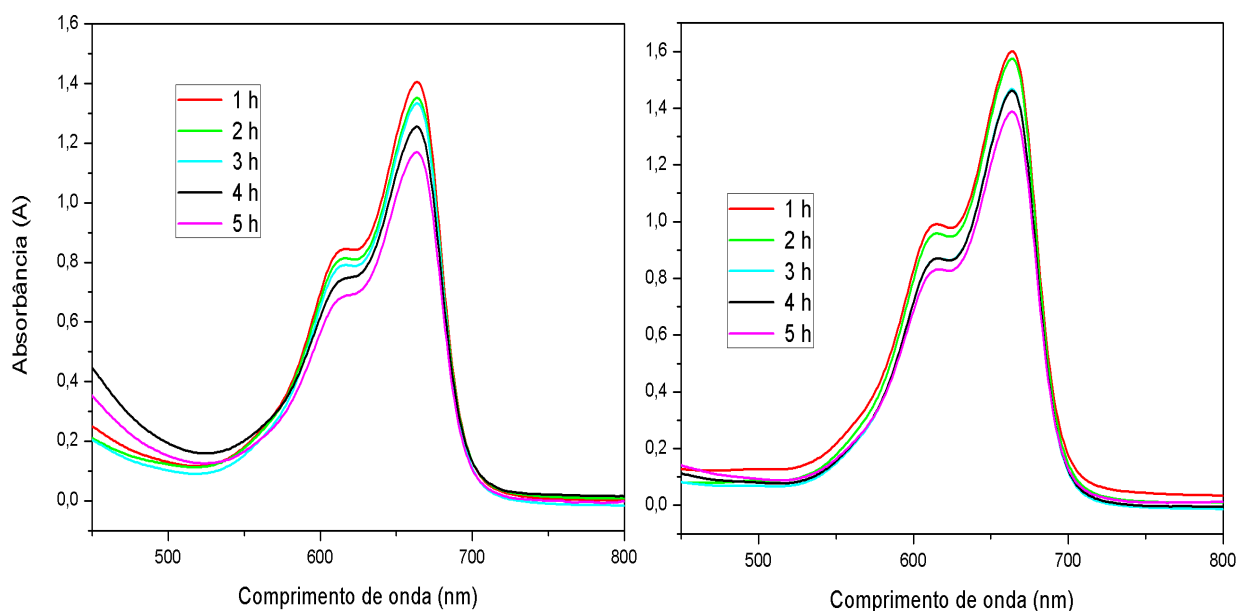


Tabela 31: Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação solar e ultravioleta na solução (amostra PANi (AO) 8)

Tempo de irradiação (h)	Absorbância (A)		Concentração do azul de metileno (mol.L ⁻¹)	
	Radiação solar	Radiação ultravioleta	Radiação solar	Radiação ultravioleta
1	1,410	1,606	$2,49 \cdot 10^{-5}$	$2,82 \cdot 10^{-5}$
2	1,358	1,572	$2,40 \cdot 10^{-5}$	$2,77 \cdot 10^{-5}$
3	1,339	1,476	$2,36 \cdot 10^{-5}$	$2,60 \cdot 10^{-5}$
4	1,255	1,469	$2,21 \cdot 10^{-5}$	$2,59 \cdot 10^{-5}$
5	1,177	1,387	$2,08 \cdot 10^{-5}$	$2,44 \cdot 10^{-5}$

Figura 39: Espectro de absorção da solução de azul de metileno contendo a amostra ferrita de cobalto 1, (a) radiação solar e (b) radiação ultravioleta, em função do tempo de exposição

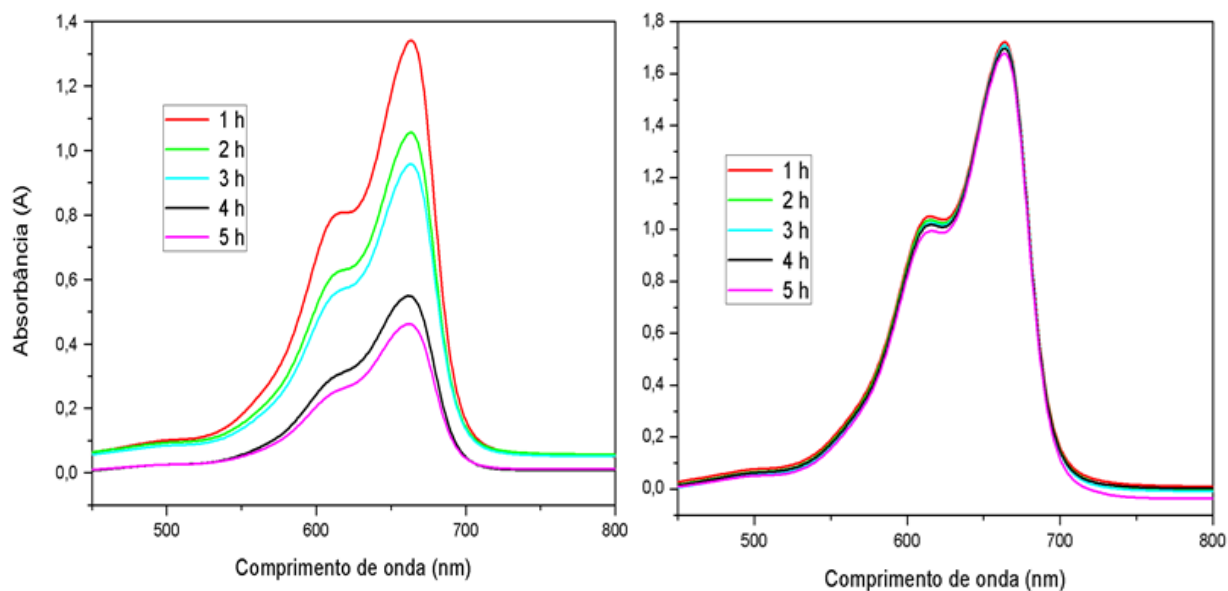


Tabela 32: Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação solar e ultravioleta na solução (amostra ferrita 1)

Tempo de irradiação (h)	Absorbância (A)		Concentração do azul de metileno (mol.L ⁻¹)	
	Radiação solar	Radiação ultravioleta	Radiação solar	Radiação ultravioleta
1	1,343	1,772	$2,37 \cdot 10^{-5}$	$3,11 \cdot 10^{-5}$
2	1,063	1,765	$1,88 \cdot 10^{-5}$	$3,11 \cdot 10^{-5}$
3	0,972	1,760	$1,72 \cdot 10^{-5}$	$3,10 \cdot 10^{-5}$
4	0,555	1,755	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$3,09 \cdot 10^{-5}$
5	0,469	1,747	$8,50 \cdot 10^{-6}$	$3,07 \cdot 10^{-5}$

Figura 40: Espectro de absorção da solução de azul de metileno contendo a amostra híbrido 2, razão em massa 1:1 de anilina/ferrita, (a) radiação solar e (b) radiação ultravioleta, em função do tempo de exposição

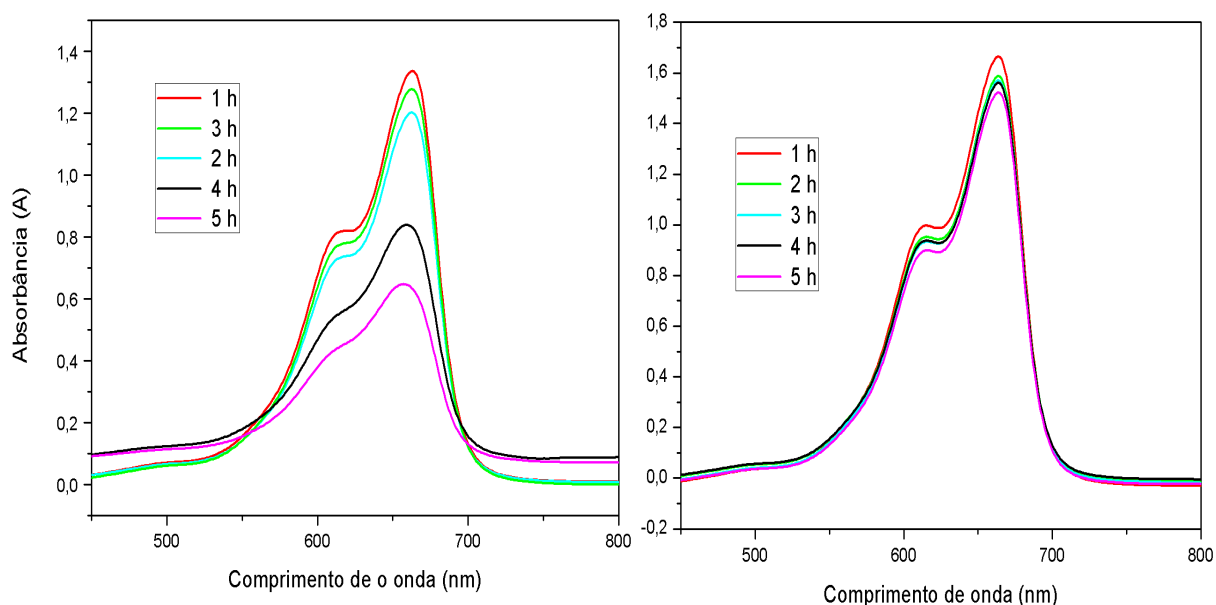


Tabela 33: Concentração de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação solar e ultravioleta na solução (amostra híbrido 2)

Tempo de irradiação (h)	Absorbância (A)		Concentração do azul de metileno (mol.L ⁻¹)	
	Radiação solar	Radiação ultravioleta	Radiação solar	Radiação ultravioleta
1	1,349	1,681	$2,38 \cdot 10^{-5}$	$2,96 \cdot 10^{-5}$
2	1,288	1,598	$2,27 \cdot 10^{-5}$	$2,81 \cdot 10^{-5}$
3	1,203	1,575	$2,13 \cdot 10^{-5}$	$2,77 \cdot 10^{-5}$
4	0,850	1,560	$1,51 \cdot 10^{-5}$	$2,75 \cdot 10^{-5}$
5	0,655	1,530	$1,17 \cdot 10^{-5}$	$2,70 \cdot 10^{-5}$

De acordo com os dados obtidos, pode-se observar uma redução mais significativa na concentração do azul de metileno para as amostras expostas a radiação solar do que para as amostras expostas à radiação ultravioleta. Observa-se

uma redução de 72,8 e 62,4% para a ferrita de cobalto e o híbrido 2 respectivamente, ao fim das 5 horas de exposição à radiação visível.

O *bandgap* de um material determina o comprimento de onda da luz que pode ser absorvida. Como mencionado anteriormente, o processo de fotodegradação é baseado na irradiação de um fotocatalisador, cuja energia do fóton deve ser maior ou igual à energia do *bandgap* do semiconductor para provocar uma transição eletrônica. Assim, um elétron ao ser irradiado é promovido da banda de valência para a banda de condução formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas. A diferença entre a banda de valência e a banda de condução é inversamente relacionada com o comprimento de onda de luz. Fotocatalisadores que apresentam *bandgap* acima de 3,1 eV, são capazes de utilizar apenas uma pequena porção da luz solar, apresentando apenas resultados significativos na presença de radiação ultravioleta (SEM, 2008 apud CASBEER; SHARMA; LI, 2012). Segundo dados citados na literatura o *bandgap* de amostras de ferrita de cobalto é próximo a 2,57 eV (GAIKWAD, 2011). A eficácia nos resultados referentes a essas amostras, principalmente a amostra ferrita de cobalto se deve, portanto ao *bandgap*. Assim, quanto menor a energia do *bandgap*, maior será o potencial fotocatalítico na presença de luz visível, neste caso, luz solar. A energia solar que chega a superfície da Terra está na forma de luz ultravioleta, visível e infravermelho, onde 46% correspondem à luz visível, enquanto 5% do total representam a luz ultravioleta.

5.4.2. Cinética das reações fotocatalíticas

Tubos de ensaios com soluções de azul de metileno contendo amostras de PAni (AO) e híbrido 1, foram colocados em uma câmara escura e em intervalos regulares (1 a 9 h) foram analisadas por espectroscopia UV – Visível para determinação da concentração do azul de metileno adsorvido. A partir dos espectros obtidos, determinou-se a concentração de azul de metileno. O equilíbrio de adsorção foi calculado com base na diferença da concentração na solução antes e após o experimento de adsorção, de acordo com o balanço de massa da seguinte forma:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (9)$$

Onde:

q_e é a quantidade de corante adsorvido por catalisador em equilíbrio;

C_0 é a concentração inicial da solução de corante ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);

C_e é a concentração de equilíbrio do corante em solução ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);

V é o volume da solução (L);

W é a massa de catalisador (g).

As Figuras 41 e 42 representam a adsorção do azul de metileno sobre a superfície da PAni (AO) 8 e do híbrido 1.

Figura 41: Adsorção de azul de metileno sobre a superfície da amostra PAni (AO) 8

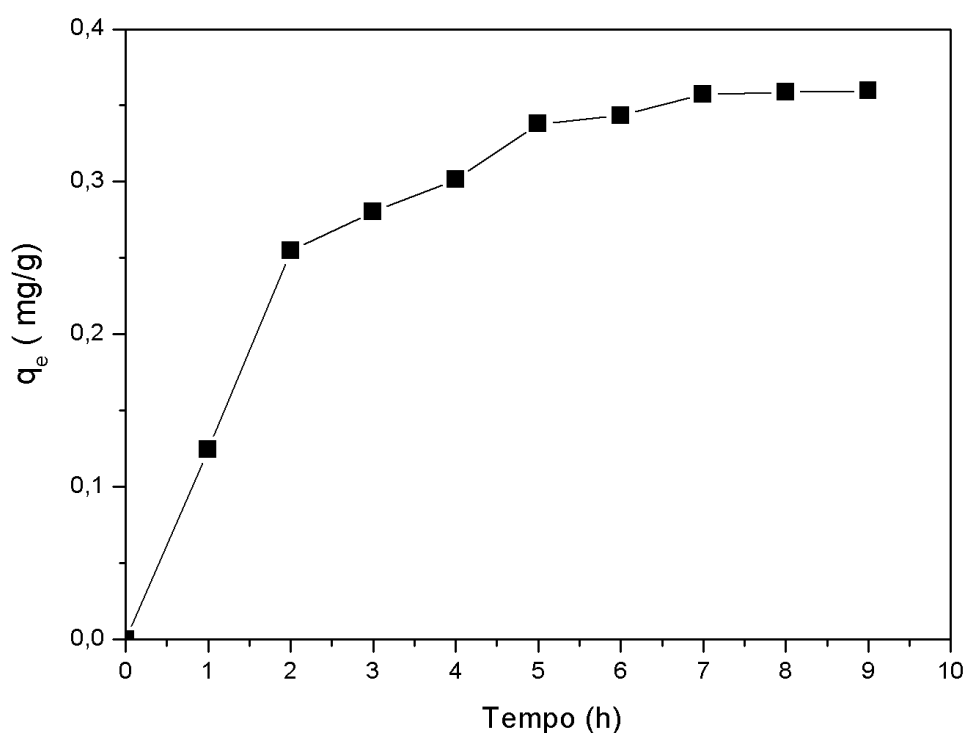
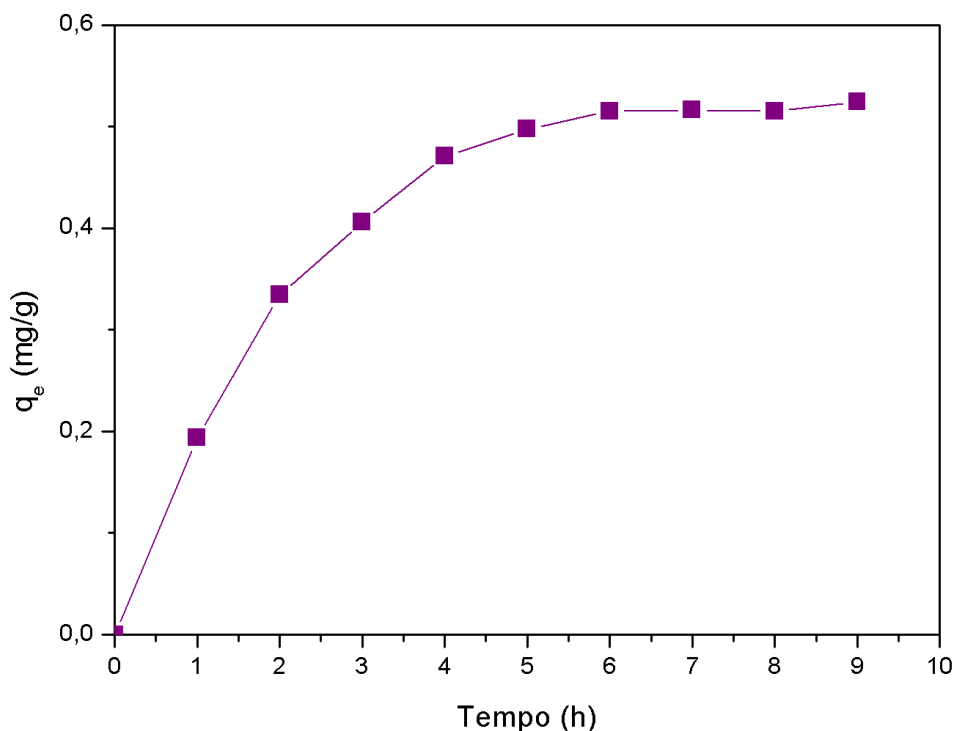


Figura 42: Adsorção de azul de metileno sobre a superfície da amostra híbrido 1

A partir dos gráficos das Figuras 43 e 44, observa-se que o equilíbrio de adsorção foi alcançado após 7 e 6 horas para as amostras PAni (AO) 8 e híbrido 1, respectivamente.

A determinação da cinética das reações fotocatalíticas foi realizada em duas etapas. A primeira etapa consistiu em manter tubos de ensaio contendo as amostras em uma câmara escura até que o equilíbrio de adsorção/dessorção fosse atingido, no tempo de 7 h para a amostra PAni (AO) 8 e 6 h para o híbrido 1. Após atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção do corante na superfície do catalisador com ausência de radiação foi realizado a segunda etapa, expondo as amostras à radiação ultravioleta. Em intervalos regulares, 1 a 6 h, as soluções foram coletadas e analisadas por espectroscopia UV – Visível.

Para determinação da cinética das reações, partiu-se da hipótese que a degradação do azul de metileno ocorre por uma cinética de primeira ordem, onde foi construído o gráfico $\ln C/C_0$ em função do tempo, Figuras 40 e 41. Observa-se que a linearidade do gráfico comprova a cinética de primeira ordem, com coeficiente de

ajuste de 0,9815 e 0,9966 para degradação de azul de metileno na presença de PAni (AO) 8 e híbrido 1, respectivamente, comprovando a hipótese sugerida.

Figura 43: Cinética de pseudo primeira ordem para degradação do azul de metileno na presença da amostra PAni (AO) 8

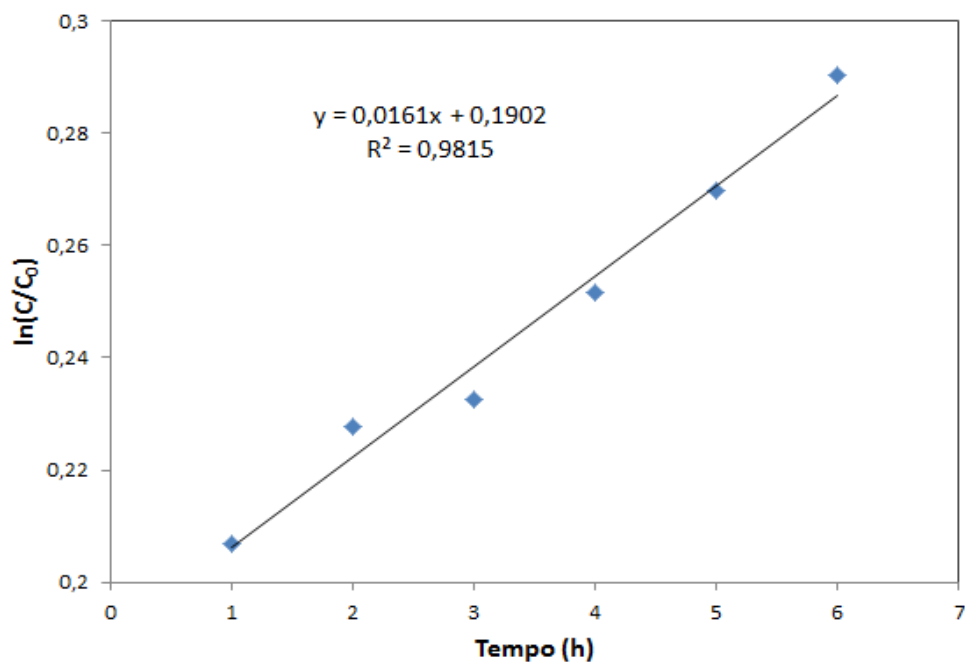
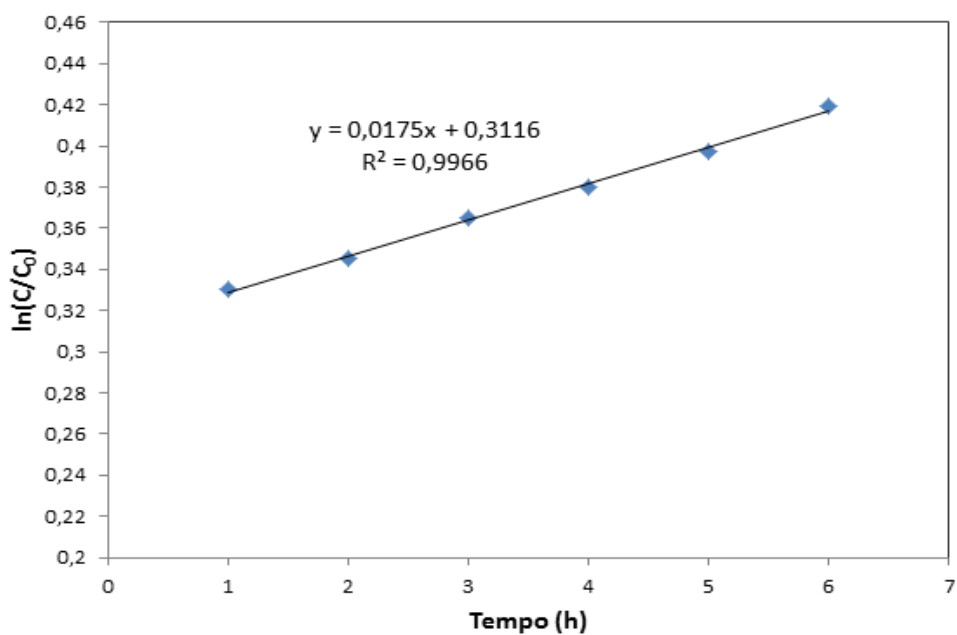


Figura 44: Cinética de pseudo primeira ordem para degradação do azul de metileno na presença da amostra híbrido 1



6. CONCLUSÕES

Os parâmetros de síntese estudados para a obtenção da PANi (AO) através da polimerização química da anilina conduziram a obtenção de uma rota sintética com maior rendimento reacional. Observou-se que o rendimento das amostras está relacionado ao teor de ácido oléico livre. O aumento da razão molar de anilina: ácido oléico favoreceu o aumento do rendimento. No entanto, este fator corresponde ao aumento do teor de ácido oléico livre. Foi possível evidenciar que o uso de etanol proporciona maior rendimento de polianilina e menor teor de ácido oléico livre nas amostras. O processo de lavagem do filtrado mostrou-se um parâmetro eficaz na extração de ácido oléico livre.

A condutividade elétrica da PANi (AO) apresentou ordem de $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, para todas as amostras obtidas pelo processo de polimerização química da anilina. No processo de reprotonação da PANi (AO) obteve-se rendimento superior a 100%, onde foi observada formação de macroesferas e condutividade elétrica na ordem de 10^{-5} e $10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Os resultados obtidos pelas técnicas de difração de raios X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia de Mössbauer mostraram que o método de coprecipitação através do estudo das influências de temperatura e tipo de agitação proporcionou a obtenção de partículas com diâmetro médio dos cristalitos de 10,67 nm e a existência da ferrita de cobalto sem a formação significativa de fases secundárias indesejáveis.

Foram observados que o aumento da temperatura aumenta o diâmetro dos cristalitos e o uso do dispersor, como processo de agitação, favorece a formação de ferrita de cobalto com os menores valores do diâmetro médio dos cristalitos.

As amostras dos híbridos PANi (AO)/ferrita de cobalto apresentaram redução nos valores de condutividade elétrica ao se comparar com a polianilina pura. Foi confirmado a diminuição dos valores de magnetização de saturação das amostras devido a presença de material não magnético em sua composição, PANi (AO). Foi possível evidenciar através da microscopia eletrônica que os híbridos apresentaram uma estrutura *core-shell*, com o recobrimento da ferrita de cobalto pela PANi (AO).

A atividade fotocatalítica das amostras PAni (AO) 8, base esmeraldina e híbridos se mostrou eficaz sob radiação ultravioleta. O melhor desempenho, foi observado na solução de azul de metileno tratada com a amostra PAni (AO). Em contrapartida, a amostra de ferrita de cobalto não apresentou desempenho significativo sob radiação ultravioleta.

Nos testes utilizando radiação solar observou-se uma redução mais significativa na concentração do azul de metileno do que para as amostras expostas à radiação ultravioleta. Observou-se uma ação fotocatalítica efetiva para a ferrita de cobalto com exposição à radiação solar.

Os resultados do estudo cinético das reações fotocatalíticas ajustaram-se satisfatoriamente ao modelo cinético de Langmuir- Hinshelwood, apresentando linearidade no gráfico $\ln C/C_0$ em função do tempo, caracterizando uma reação de pseudo primeira ordem.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACEVEDO, D. F.; SALAVAGIONE, H. J.; MIRAS, M. C.; BARBERO, C. A. Synthesis, properties and applications of functionalized polyanilines. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 2, p. 259-269, mar./apr. 2005.

ADALBERTO, P. R.; SANTOS, F. J.; GOLFETO, C. C.; IEMMA, M. R. C.; SOUZA, D. H. F.; CASS, Q. B. Immobilization of pectinase from *Leucoagaricus gongylophorus* on magnetic particles. **Analyst**, v. 137, p. 4855-4859, aug. 2012.

AHN, Y.; CHOI, E. J.; KIM, E. H. Superparamagnetic relaxation in cobalt ferrite nanoparticles synthesized from hydroxide carbonate precursors. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 5, p. 477-480, jul. 2003.

AMADO, F. D. R.; SILVEIRA, C. C.; RODRIGUES JÚNIOR, L. F.; FERREIRA, C. A.; MENEGUZZI, A. Estudo da Obtenção através de Síntese Eletroquímica de Poliaminonaftalenos e Poliaminoantracenos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 3, p. 244-248, sept. 2008.

AMIRI, S.; SHOKROLLAHI, H. The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, n. 1, p. 1-8, jan. 2013.

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

ARAÚJO, O. A.; DE PAOLI, M. Pilot plant scale preparation of dodecylbenzene sulfonic acid doped polyaniline in ethanol/water solution: Control of doping, reduction of purification time and of residues, **Synthetic Metals**, v. 159, p. 1968-1974, oct. 2009.

ARAÚJO, O. A.; MOREIRA, M.; CARVALHO, E.; SILVEIRA, E.; BOTTER JÚNIOR, W.; DEZOTTI, M. Fotodegradação de poluentes utilizando um fotocatalisador

orgânico: A polianilina. In: XXXIV Congresso Brasileiro de Química, Porto Alegre. **Anais do XXXIV Congresso Brasileiro de Química**, 1994.

ARMES, S. P.; MILLER, J. F. Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulphate. **Synthetic Metals**, v. 22, n. 4, p. 385-393, febr. 1988.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3° ed., Porto Alegre, Bookman, 2006, p. 577-616.

AUGUSTINE, M. SAJIMOL; VARMA, S.J.; XAVIER, P. A. F.; JAYALEKSHMI, S. Enhanced photoluminescence in oleic acid modified polyaniline. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 64, p. 209-212, febr./apr. 2011.

BHADRA, S.; KHASTGIR, D.; SINGHA, N. K.; LEE, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 783-810, aug. 2009.

BOWLES, J.; JACKSON, M.; CHEN, A.; SOLHEID, P. Interpretation of low-temperature data part 1: Superparamagnetism and paramagnetism. **The IRM quarterly**, v. 19, n. 3, p. 1-12, 2009.

BRAUN, D. Semiconducting Polymer LEDs. **Materials Today**, v. 5, n. 6, p. 32-39, jun. 2002.

BRICENO, S.; BRAMER-ESCAMILLA, W.; DELGADO, G. E.; PLAZA, E.; PALACIOS, J.; CAÑIZALES, E. Effects of synthesis variable on the magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, p. 2926-2931, may, 2012.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, sept. 2011.

CAHN, R. W.; HAASEN, P.; KRAMER, E. J. Materials science and technology. **Acta Polymerica**, v. 45, n. 2, p. 132-140, 1994.

CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 5 ed, LTC editora, p. 417, 2002. p. 417

CAMILO, R. L. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltriétoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia**. 2006. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

CARDOSO, L. H. G. **Nanopartículas magnéticas de ferritas mistas de cobalto e zinco**. 2011. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011.

CASBEER, E.; SHARMA, V. K.; LI, X-Z. Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 87, p. 1-14, mar. 2012.

CHANDRASEKHAR, P.; ZAY, B. J.; MCQUEENEY, T.; BIRUR, G. C.; SITARAM, V.; MENON, R.; COVIELLO, M.; ELSENBÄUMER, R. L. Physical, chemical, theoretical aspects of conducting polymer electrochromics in the visible, IR and microwave regions. **Synthetic Metals**, v. 155, p. 623-627, dec. 2005.

CHAUDHARI, H. K.; KELKAR, D. S. X-ray diffraction study of doped polyaniline. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 62, n. 1, p. 15-18, oct. 1996.

CHIANELLA, I.; KARRAS, K.; LAKSHMI, D.; WHITCOMBE, M. J.; MARSON, S. Conductive polymer for plastic electronics. **Molecular Imprinted Sensors**. Cap. 12, p. 275-301, 2012.

CHIN, A. B.; YAACOB, I. I. Synthesis and characterization of magnetic iron oxide nanoparticles via w/o microemulsion and Massart's procedure. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 191, p. 235-237, aug. 2007.

DENG, J.; DING, X.; ZHANG, W.; PENG, Y.; WANG, J.; LONG, X.; LI, P.; CHAN, A. S. C. Magnetic and conducting Fe₃O₄-cross-linked polyaniline nanoparticles with core-shell structure. **Polymer**, v. 43, n. 8, p.2179-2184, jan. 2002.

DIAS, J. C.; MARTIN, I. M.; NOHARA, E. L.; REZENDE, M. C. Refletividade de

fótons microondas por tintas poliuretânicas aditadas com Ferritas de NiZn e MnZn. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 18, p. 24-33, mar. 2005.

DIAZ, A. F.; LOGAN, J. A. Electroactive Polyaniline Films, **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 111, n. 1, p. 111-114, jul. 1980.

DINNEBIER, R. E.; BILLINGE, S. J. L. **Powder Diffraction: Theory and Practice**. Londres: Royal Society of Chemistry, 2008. 604 p.

Disponível em: <<http://e-agps.info/angelus/estruturas/indicegeral.htm>>. Acessado em 01 de setembro de 2011 às 23:40 hs.

DUBORIZ, L.; PUD, A. Polyaniline/poly(ethylene terephthalate) film as a new optical sensing material. **Sensor and Actuators B: Chemical**, v.190, p. 398-407, jan. 2014.

EL-SAADAWY, M. Dc conductivity for hexaferrites of the $Zn_{2-x}Cu_xBa_1Fe_{16}O_{27}$ system. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 219, n. 1, p. 69-72, aug. 2000.

EPSTEIN, A. J. Electrically conducting polymers: Science and technology. MRS Bulletin, v. 22, n. 6, p. 16-23, sept. 1997.

FERREIRA, T. P. **Preparação e caracterização de materiais híbridos de magnetita/polianilina por polimerização *in situ***. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) – Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2011.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis: Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811-816, jul./aug. 2006.

GAIKWAD, R. S.; CHAE, S.; MANE, R. S.; HAN, S. H.; JOO, O. Cobalt Ferrite Nanocrystallites for Sustainable Hydrogen Production Application. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2011, p. 1-6, febr. 2011.

GAZOTTI, W. A.; DE PAOLI, M. A. High yield preparation of a soluble polyaniline derivative. **Synthetic Metals**, v. 80, p. 263-269, jul. 1996.

GHERCA, D.; CORNEI, N.; MENTRÉ, O.; KABBOUR, H. DAVIERO-MINAUD, S.; PUI, A. In situ surface treatment of nanocrystalline MFe_2O_4 ($M = Co, Mg, Mn, Ni$) spinel ferrites using linseed oil. **Applied Surface Science**, v. 287, p. 490–498, oct. 2013.

GROENEWOUD, W. M. Coupled thermal analysis techniques. **Characterization of Polymers by Thermal Analysis**, Cap. 6, p. 188-229, 2001.

HECK, A. L.; TAFFAREL, S. R.; HOFFMANN, R.; PORTUGAL JÚNIOR, U. L.; JAHN, S. L.; FOLETTO, E. L. Síntese do espinélio $MgAl_2O_4$ via “sol-gel”. **Cerâmica**, v. 51, p. 117-120, jun. 2005.

JAYMAND, M. Recent progress in chemical modification of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 9, p. 1278-1306, sept. 2013.

JILES, D. **Introduction to magnetism and magnetic materials**. Chapman & Hall, 2 ed., Ames –Iwoa U.S.A., p. 91, 1991.

KAR, R.; GUPTA, O.; MANDOL, K.; BHATTACHARJEE, S. Performance study on photocatalysis of phenol solution in a UV irradiated reactor. **Chemical Engineering & Process Technology**, v. 4, n. 1, p 1-7, nov. 2013

KHEZRIANJOO, S.; REVANASIDDAPPA, H. D. Langmuir-Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of metanil yellow aqueous solutions by ZnO catalyst. **Chemical Sciences Journal**, v. 2012, p. 1-7, dec. 2012.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual from pharmaceuticals aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, v. 35, n. 2, p. 402-417, 2009.

KNOBEL, M. Partículas finas: Superparamagnetismo e magnetoresistência gigante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 387-395, sept. 2000.

KORSHAK, V. V. The mixed unit constitution of polymers in relation to the mechanism of the polymer formation reaction. Review. **Polymer Science U.S.S.R.**, v. 19, n. 6, p. 1357-1395, 1977.

KUMAR, K. V.; PORKODI, K.; ROCHA, F. Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 82-84, jan. 2008.

KUMAR, L.; KUMAR, P.; NARAYAN, A.; KAR, M. Rietveld analysis of XRD patterns of different sizes of nanocrystalline cobalt ferrite. **International Nano Letters**, v. 3, n. 8, p. 1-12, jan. 2013.

LEAL, P. V. B.; ANJOS, J. P.; MAGRIOTES, Z. M. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em caulinita rosa. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 2, n. 3, p. 38-42, aug. 2011.

LEMSTRA, P. J.; KIRSCHBAUM, R. Speciality products based on commodity polymers. **Polymers**, v. 26, n. 9, p. 1372-1384, aug. 1985.

LI, W.; QIAO, X.; ZHENG, Q.; ZHANG, T. One-step synthesis of MFe_2O_4 (M= Fe, Co) hollow spheres by template-free solvothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 6206-6211, may. 2011.

LI, X.; KUTAL, C. Synthesis and characterization of superparamagnetic $Co_xFe_{3-x}O_4$ nanoparticles. **Journal of alloys and compounds**, v. 349, p. 264-268, febr. 2003.

LIU, P. Synthesis and characterization of organosoluble conducting polyaniline and doped with oleic acid. **Synthetic Metals**, v. 159, p. 148-152, oct. 2009.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, jul./aug. 2004.

LOPEZ, J. L.; SERRANO, W. A. P.; PFANNES, H. D. Magnetic properties of crystalline cobalt ferrite films. **Revista Colombiana de Física**, v. 38, n. 3, p. 1074-1077, oct. 2006.

MAAZ, K.; MUMTAZ A.; HASANAIN, S. K.; CEYLAN A. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) nanoparticles prepared by wet chemical route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 308, p. 289-295, jan. 2007.

MACDIARMID, A. G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers, **Synthetic**

Metals, v. 125, p. 11-22, nov. 2001.

MAIA, D. J.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, v. 23, p. 204-215, jun. 2000.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda., p. 26, 1991.

MARASSI, R.; NOBILI, F. Measurement methods/ Structural and chemical properties: Transmission electron microscopy. **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, from Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**, p. 769-789, apr. 2013.

MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1434-1446, 2012.

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

MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: Síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v. 19, n. 14, p. 1-12, oct. 1996.

MAZARIO, E.; MORALES, M. P.; GALINDO, R., HERRASTIA, P.; MENENDEZ, N. Influence of the temperature in the electrochemical synthesis of cobalt ferrites nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 536, p. 222-225, sept. 2012.

MENG, X.; LI, H.; CHEN, J.; MEI, L.; WANG, K.; LI, X. Mossbauer study of cobalt ferrite nanocrystals substituted with rare-earth Y^{3+} ions. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, p. 1155–1158, may. 2009.

MORAES, S. R. **Síntese e caracterização da mistura de polianilina em diferentes matrizes poliméricas para proteção contra a corrosão de ligas metálicas**. 2005. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

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

NARAYANAN, B. N.; YAAKOB, Z.; KOODATHIL, R.; CHANDRALAYAM, S.; SUGUNAN, S.; SAIDU, F. K.; MALAYATTIL, V. Photodegradation of methyloange over Zirconia doped TiO₂ using solar energy. **European Journal of Scientific Research**, v. 28, p. 566-571, 2009.

OCA, J. M.; CHUQUISENGO, L.; ALARCON, H. Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita de cobalto obtenidas por el proceso sol-gel. **Revista de la Sociedad del Perú**, v. 76, n. 4, p. 400-406, oct. 2010.

OLIVEIRA, G. E.; CLARINDO, J. E. S.; SANTO, K. S. E.; SOUZA Jr., F. G. Chemical modification of cobalt ferrite nanoparticles with possible application as asphaltene flocculant agente. **Materials Research**, v.16, n.3, p. 668-671, apr. 2013.

PALANIAPPAN, S.; AMARNATH, C. A. Novel polyaniline-maleic acid-docecyl hydrogen sulfate salt: Soluble polyaniline powder. **Reactive and functional Polymers**, v. 66, p. 1741-1749, 2006.

PALANIAPPAN, S.; JOHN A. Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 732-758, mar. 2008.

PAPAEFTHYMIU, G. C. Nanoparticle magnetism. **Nanotoday**, v. 4, n. 5, p. 438-447, oct. 2009.

PASCOAL, S. A.; LIMA, C. A. P.; SOUSA, J. T.; CAVALCANTE, G. G.; VIEIRA, F. F. Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume. **Química nova**, v. 30, n. 5, p. 1082-1087, oct. 2007.

PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 198-219, 2003.

PAVIA, D. I.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; JAMES, R. V. **Introdução à Espectroscopia**. Tradução de Pedro de Barros. 4º ed. São Paulo, Cengage Learning, 2010.

PAZ, Y. Preferential photodegradation – Why and how? **Comptes Rendus Chimie**, v. 9, p. 774-787, may/jun. 2006.

PILLAI, V.; SHAH, D. O. Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 163, p. 243-248, oct. 1996.

PRASANNA, G. D.; JAYANNA, H. S.; LAMANIA, A. R.; DASHB, S. Polyaniline/CoFe₂O₄ nanocomposites: A novel synthesis, characterization and magnetic properties. **Synthetic Metals**, v. 161, p. 2306-2311, nov. 2011.

PUI, A.; GHERCA, D.; CARJA, G. Characterization and magnetic properties of capped CoFe₂O₄ nanoparticles ferrite prepared in carboxymethylcellulose solution. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 6, n. 4, p. 1783-1791, oct./dec. 2011.

RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. Fotodegradação do polipropileno: Um processo essencialmente heterogêneo. **Química Nova**, v. 7, n. 2, p. 47-55, apr./jun. 1997.

SAIEN, J.; KHEZRIANJOO, S. Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO₂ process: Optimization, kinetics and toxicity studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 269-276, sept. 2008.

SALEM, M. A.; AL-GHONEMIY, A. F.; ZAKI, A. B. Photocatalytic degradation of Allura Red and Quinoline yellow with Polyaniline/TiO₂ nanocomposite. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, p. 59-66, sept. 2009.

SALUNKHE, A. B.; KHOT, V. M.; PHADATARE, M. R.; PAWAR, S. H. Combustion synthesis of cobalt ferrite nanoparticles – Influence of fuel to oxidizer ratio. **Journal of alloys and compounds**, v. 514, p. 91-96, 2012.

SAMPAIO, L. C.; GARCIA, F.; CERNICCHIARO, G. R. C.; TAKEUCHI, A. Y. Técnicas de Magnetização. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 406-410,

sept. 2000.

SARTORATTO, P. P. C.; SOLER, M. A. G.; LIMA, T. M.; SILVA, F. L. R.; TRUFINI, T. V.; GARG, V. K.; OLIVEIRA, A. C.; MORAIS, P. C. Size-modulation of thermally-annealed nanosized cobalt ferrite particles. **Physiscs Procedia**, v. 9, p. 10-14, 2010.

SARVI, M. N.; STEVENS, G. W.; GEE, M. L.; O'CONNOR, A. J. The co-micelle/emulsion templating route to tailor nano-engineered hierarchically porous macrospheres. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 149, p. 101-105, febr. 2012.

SEM, 2008 apud CASBEER, E.; SHARMA, V. K.; LI, X-Z. Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 87, p. 1-14, mar. 2012.

SHARIFI, I.; SHOKROLLAHI, H.; DOROODMAND, M. M.; SAFI, R. Magnetic and structural studies on CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation, normal micelles and reverse micelles methods. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, p. 1854-1861, may. 2012.

SHREEPATHI, S. **Dodecylbenzenesulfonic acid: A surfactant and dopant for the synthesis of processable polyaniline and its copolymers**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Técnica de Chemnitz, Alemanha, 2006.

SIVAKUMAR, N.; NARAYANASAMY, A.; SHINODA, K.; CHINNASAMY, C. N. Electrical and magnetic properties of chemically derived nanocrystalline cobalt ferrite. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 1, p. 13916-13924, Jul, 2007.

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

SOLER, M. A. G.; SILVA, F. L. R.; GARG, V. K.; OLIVEIRA, A. C.; AZEVEDO, R. B.; PIMENTA, A. C. M.; LIMA, T. M.; MORAIS, P. C. Surface passivation and characterization of cobalt–ferrite nanoparticles. **Surface Science**, v. 575, p.12-16,

jan. 2005.

STEJSKAL, J.; GILBERT, R. G. Polyaniline: Preparation of a conducting polymer. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 857-867, 2002.

STEJSKAL, J.; PROKEŠ, J.; TRCHOVÁ, M. Reprotonation of polyaniline: A route to various conducting polymer materials. **Reactive and Functional Polymers**, v. 68, p. 1355-1361, sept. 2008.

TIROSH, E.; SHEMER, G.; MARKOVICH, G. Optimizing Cobalt Ferrite Nanocrystal Synthesis Using a Magneto-optical Probe. **Chemistry of materials**, v. 18, p. 465-470, jan. 2006.

TONIOLO, J. C.; TAKIMI, A. S.; BERGMANN, C. P. Nanostructured cobalt oxides (Co_3O_4 and CoO) and metallic Co powders synthesized by the solution combustion method. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 6, p. 672-676, jun. 2010.

TURTELLI, R. S.; ATIF, M.; MEHMOOD, N.; KUBEL, F.; BIERNACKA, K.; LINERT, W.; GRÖSSINGER, R.; KAPUSTA, Cz.; SIKORA, M. Interplay between the cation distribution and production methods in cobalt ferrite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, p. 832-838, febr. 2012.

VARGAS, J. M.; ZYSLER, R. D. Tailoring the size in colloidal iron oxide magnetic nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 16, n. 9, p. 1479, may. 2005.

VIRDEN, A.; WELLS, S.; O'GRADY, K. Physical and magnetic properties of highly anisotropic cobalt ferrite particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 316, p. e768–e771, mar. 2007.

WALLACE, G. G.; TEASDALE, P. R.; SPINKS, G. M. KANE-MAGUIRE, L. A. P. *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems*. CRC Press, 3^o ed., London, New York, p. 5-11, 2009.

WANG, H.; WANG, R.; WANG, L.; TIAN, X. Preparation of multi-core/single-shell OA- Fe_3O_4 /PANI bifunctional nanoparticles via miniemulsion polymerization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 384, n.1–3, p. 624-629, jul. 2011.

WANG, J.; WU, H.; YANG, C.; LIN, Y. Room temperature Mössbauer characterization of ferrites with spinel structure. **Materials characterization**, v. 59, p. 1716-1720, dec. 2008.

WANG, Y.; JING, X. Effect of solution concentration on the UV-Vis spectroscopy measured oxidation state of polyaniline base. **Polymer Testing**, v. 24, n. 2, p. 153-156, 2005.

WU, N.; FU, L.; SU, M.; ASLAM, M.; WONG, K. C.; DRAVID, V. P. Interaction of fatty acid monolayers with cobalt nanoparticles. **Nano Letters**, v. 4, n. 2, p. 383-386, jan. 2004.

XIAO, S. H.; LUO, K.; ZHANG, L. The structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles formed in situ in silica matrix. **Materials Chemistry and Physics**, v. 123, p. 385-389, oct. 2010.

XIONG, P.; CHEN, Q.; HE, M.; SUN, X.; WANG, X. Cobalt ferrite–polyaniline heteroarchitecture: A magnetically recyclable photocatalyst with highly enhanced performances. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 17485-17493, jun. 2012.

YAKUPHANOGLU, F.; BASARAN, E.; SENKAL B. F.; SEZER, E. Electrical and optical properties of an organic semiconductor based on polyaniline prepared by emulsion polymerization and fabrication of Ag/polyaniline/n-Si Schottky diode. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 34, p. 16908- 16913, aug. 2006.

YANG, X.; GONG, Z.; LUI, F.; HUANG, J.; Preparation of cobalt-modified magnetite and its magnetic properties. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 15, n. 1, p. 103-107, febr. 2005.

ZENGIN, H.; SPENCER, H. G.; ZENGIN, G.; GREGORY, R. V. Studies of solution properties of polyaniline by membrane osmometry. **Synthetic Metals**, v. 157, p. 147-154, febr. 2007.

ZHANG, S.; PENG, S.; LIU, S.; REN, L.; WANG, S.; FU, J. Preparation of polyaniline-coated β -AGVO₃ nanowires and their application in lithium-ion battery. **Materials Letters**, v. 110, p. 168-171, nov. 2013.

ZHANG, S.; PENG, S.; LIU, S.; REN, L.; WANG, S.; FU, J. Preparation of polyaniline-coated β -AgVO₃ nanowires and their application in lithium-ion battery. **Materials Letters**, v. 110, p. 168-171, nov. 2013.

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

ZOPPI, R. A.; De PAOLI, M. A. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: Perspectivas atuais. **Química Nova**, v. 16, n. 6, p. 560-569, jul. 1993.