Preparação e Caracterização de Materiais Híbridos de Óxidos de Ferro/Polianilina por Polimerização *in situ*

Taciano P. Ferreira & Olacir A. Araújo

A polianilina é um polímero condutor que apresenta propriedades elétricas interessantes, pois possui um mecanismo especial de reação chamada de dopagem, que é um processo de transição de um polímero isolante ou semi-condutor para um material condutor. As ferritas são materiais cerâmicos com propriedades magnéticas associadas a sua estrutura cúbica do tipo espinélio, que apresenta formula geral AB_2O_4 . Estes materiais têm sido largamente estudados devido às suas características de absorverem a radiação eletromagnética produzidas pelas inovações tecnológicas. Os materiais híbridos de polímeros com cargas inorgânicas podem apresentar novas propriedades devido a diferentes contribuições de cada um dos compostos em sua propriedade resultante. Neste trabalho foram desenvolvidos rotas de síntese para produção de híbridos de óxidos de ferro e polianilina (PAni), sendo que a PAni foi dopada com o ácido dodecilbenzenosulfônico (ADBS). Estes materiais foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia de IV, espectroscopia Mössbauer, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e análise termogravimétrica.

Palavras-chave: *polianilina; óxido de ferro; híbrido.*

Polyaniline is a conducting polymer that presents interesting electrical properties, because it has a special mechanism called the doping reaction, a transition process from an insulating polymer or semi-conductor to a conductive material. Ferrites are ceramic materials with magnetic properties associated with its cubic structure of spinel type, with AB_2O_4 as the general formula. These materials have been widely studied due to their characteristic of absorbing the electromagnetic radiation produced by technological innovations. The hybrid polymeric materials with inorganic fillers may show new properties due to different contributions of each compounds. We have developed synthetic routes to produce hybrids of iron oxides and polyaniline (PAni), doped with sodium dodecylbenzenesulfonate (DBSA). These materials were characterized by X-ray diffraction, IR spectroscopy, Mössbauer spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM) and thermogravimetric analysis.

Keywords: *polyaniline; iron oxides; hybrid.*

Introdução

As ferritas são materiais cerâmicos com propriedades magnéticas, sendo as estruturas do tipo espinélio inverso as mais estudadas tecnologicamente, devido as suas propriedades relevantes como: altos valores de resistividade e permeabilidade magnética inicial, baixos valores de perdas por histerese e boa absorção de radiação eletromagnética. Elas são normalmente empregadas em núcleos de transformadores e indutores de equipamentos eletrônicos que utilizam dispositivos de alta frequência^{4, 13, 20, 24}.

Os polímeros convencionais apresentam, em sua maioria, alta resistividade elétrica, sendo uma característica necessária para diversas aplicações nos setores elétrico e eletrônico. Os materiais com estas propriedades apresentam o inconveniente de acumular energia estática, proveniente do fluxo de elétrons quando duas superfícies são colocadas em contato, sendo que, quando estes corpos são separados, um ficará carregado positivamente e o outro negativamente. Ao contrário dos materiais metálicos que dissipam esta energia, os materiais isolantes acumulam estas cargas na forma de energia estática. Na década de 70 iniciou-se o estudo de uma nova categoria de polímeros, os polímeros intrinsecamente condutores, que apresentam propriedades elétricas com potencial aplicação tecnológica^{1, 14, 17, 23}.

Atualmente os Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE) têm sido largamente estudados devido a sua característica de absorver a radiação eletromagnética incidente, convertendo-a em energia térmica e com isto eliminando ou atenuando os níveis de radiações eletromagnéticas produzidas⁶. Os materiais híbridos de polímeros condutores com nanopartículas magnéticas têm chamado a atenção dos pesquisadores por apresentar propriedades magnéticas e elétricas. Estes materiais apresentam boa estabilidade ambiental, alta condutividade elétrica, baixa densidade e custos reduzidos^{16, 18, 19, 26}. Neste trabalho foram preparados e caracterizados novos materiais híbridos de magnetita óxidos de ferro com polianilina.

Materiais e Métodos

O método consistiu em preparar uma solução de concentração 0,15 mol.L⁻¹ de íons ferro, com proporção

de 1:2 em mols de Fe²⁺:Fe³⁺, na forma de sulfato ferroso (FeSO₄.7H₂O) e sulfato férrico (Fe₂(SO₄)₃.16H₂O), respectivamente. Preparou-se outra solução de hidróxido de amônio (NH₄OH) com concentração de 1,5 mol.L⁻¹. A síntese das partículas foi promovida pelo método de coprecipitação em meio aquoso básico, através de reação de condensação⁷. Preparou-se 1 L das soluções de íons ferro, posteriormente transferiu-se para um balão de fundo redondo de 3 bocas com capacidade de 2 L, sendo submetido a agitação mecânica. O sistema foi estabilizado em 200 rpm, e resfriado com o auxílio de banho de gelo com sal grosso, à temperatura de 4-6°C. Posteriormente 266,7 mL da solução de hidróxido de amônio foram adicionados gota a gota por aproximadamente 30 min. A agitação permaneceu por 1 h após a adição da solução de hidróxido de amônio. Ao finalizar esta etapa o material foi decantado, retirou-se o sobrenadante e adicionou-se um volume de água destilada igual ao volume da síntese. Este procedimento foi realizado em duplicata. O material foi seco a 100 °C em estufa a vácuo. Após 8 h de secagem na estufa o material foi pulverizado com graal e pistilo de porcelana. Os materiais híbridos de Óxido de Ferro/PAni(ADBS) foram preparados com as seguintes proporções de ADBS:anilina, 1:1,5 e a concentração inicial de anilina foi de 0,05 mol.L⁻¹.

O óxido de ferro (5,00g) foi adicionado a um balão de fundo redondo de 3 bocas e capacidade de 2 L, contendo o respectivo volume de água. A suspensão foi mantida sob agitação mecânica, 200 rpm, e resfriada a 4-6 °C com o auxílio de banho de gelo com sal grosso. Em seguida adicionou-se o ADBS, e 10 minutos depois, a anilina. Como agente oxidante utilizou o persulfato de amônio na proporção 1:1,25 (anilina:PSA). O persulfato de amônio foi dissolvido em 50 mL de água destilada, sendo a solução adicionada gota a gota durante 30 min, ao sistema reacional, para minimizar o efeito do aquecimento²⁵. A agitação foi mantida por 4 horas. Após a agitação adicionou-se à suspensão formada, um volume de etanol comercial suficiente para formar uma solução 40 % de etanol em água. A suspensão foi filtrada sob pressão reduzida, lavada com 200 mL de solução de etanol 40 % em água e seca em estufa a vácuo a 100 °C. Foram preparados amostras, com as respectivas proporções em massa de óxido de ferro e polianilina, 1:2 para o Híbrido 1; 1:1,5 para o Híbrido 2; 1:1 para o Híbrido 3; 1,5:1 para

o Híbrido 4 e 2:1 para o Híbrido 5. Estes materiais foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia de IV, espectroscopia Mössbauer, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e análise termogravimétrica.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra o difratograma de raios X do Óxido de Ferro. Através da comparação dos picos obtidos com os valores tabelados no “Joint Committee on Powder Diffraction Standards – Powder Diffraction File (JCPDS – PDF)” foi possível concluir que a amostra é uma mistura de óxidos de ferro. A goethita (α -FeOOH) evidenciada pelos 5 picos de difração em graus $2\theta = 21,4^\circ$, $26,6^\circ$, $33,4^\circ$, $36,9^\circ$ e $53,6^\circ$ (JCPDS – PDF # 810462), a presença de hematita (α -Fe₂O₃) é demonstrada nos 5 picos de difração em graus $2\theta = 33,4^\circ$, $35,6^\circ$, $53,6^\circ$, $61,7^\circ$ e $63,4^\circ$ (JCPDS – PDF # 871163), a maguemita (γ -Fe₂O₃) é inferida aos 7 picos de difração em graus $2\theta = 30,6^\circ$, $35,9^\circ$, $43,4^\circ$, $47,6^\circ$, $57,7^\circ$, $63,3^\circ$ e $69,2^\circ$ (JCPDS – PDF # 391346) e por magnetita (Fe₃O₄) indicada pelos 7 picos de difração em graus $2\theta = 18,1^\circ$, $30,6^\circ$, $36,9^\circ$, $43,4^\circ$, $53,6^\circ$, $57,7^\circ$, $63,3^\circ$ (JCPDS – PDF # 880866).

Figura 1. Difratogramas de raios X dos Óxidos de Ferro.

A Figura 2 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho do Óxido de Ferro. As atribuições dos picos/bandas são mostrados na Tabela 1. A absorção em 1630 cm^{-1} evidencia água, a presença de goethita foi confirmada através das absorções em 893 cm^{-1} e 798 cm^{-1} , atribuídos à deformação da ligação Fe-OH no plano e fora do plano, respectivamente⁸. A absorção em 632 cm^{-1} é típica de estiramento Fe-O no sítio tetraédrico da magnetita e maguemita que apresentam estrutura de espinélio²¹.

Tabela 1. Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho do Óxido de Ferro.

ν / cm^{-1}	Amostras	Atribuições
1630	OF ⁵	Estiramento O-H de água
893	OF ³	Estiramento Fe-OH no plano da goethita
798	OF ³	Estiramento Fe-OH no fora do plano da goethita
632	OF ²¹	Estiramento Fe-O do sítio tetraédrico da magnetita e maguemita

A Figura 3 apresenta o espectro de Mössbauer da amostra de Óxido de Ferro obtido na temperatura ambiente (TA) ajustado com dois sextetos. A Figura 4 apresenta o espectro de Mössbauer da mesma amostra obtido na temperatura de nitrogênio líquido (NL) ajustado com três sextetos, utilizando o programa Moss Winn.

Figura 2. Espectro vibracional do na região do infravermelho do Óxido de Ferro.

Figura 3. Espectro Mössbauer do Óxido de Ferro à temperatura ambiente.

Figura 4. Espectro Mössbauer dos Óxidos de Ferro à temperatura de nitrogênio líquido.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer para a amostra Óxido de Ferro. A análise do espectro Mössbauer a 300 K apresenta dois sextetos, podendo ser atribuído magnetita para o sexteto 1² e goethita para o sexteto 2¹¹. Já o espectro a 77 K apresenta três sextetos, sendo o sexteto 1 atribuído a maguemita²², o sexteto 2 a hematita²⁷ e o sexteto 3 a goethita¹¹.

Os valores obtidos nos deslocamentos isoméricos, nos desdobramentos quadrupolares e nos campos magnéticos são muito próximos aos valores apresentados na literatura para o sexteto 1 e 2 da análise a temperatura de nitrogênio líquido, indicando a presença de maguemita e hematita¹⁵. O sexteto 3 da amostra a temperatura de nitrogênio líquido

e os sextetos da amostra à temperatura ambiente não foram encontrados valores idênticos, entretanto foi informado os valores mais próximos encontrados na literatura, correspondendo aos minerais magnetita e goethita. A presença de uma mistura de óxidos de ferro foi ratificada pelos resultados do difratograma de raios X e espectro de IV, conforme sugerido pela espectroscopia de Mössbauer.

Figura 5. Difratograma de raios-X da PAni (ADBS).

A Figura 5 mostra o difratograma de raios X da amostra PAni(ADBS). Observa-se dois picos centrados em $2\theta = 20^\circ$ e 25° atribuída às regiões cristalinas. Sobreposto aos picos ocorre um halo que é característico de materiais amorfos¹.

O espectro vibracional na região de infravermelho da PAni (ADBS) é mostrado na Figura 6. Na Tabela 3 estão descritas as principais atribuições das vibrações

Tabela 2. Parâmetros Mössbauer da amostra de Óxidos de Ferro. TA = temperatura ambiente; NL = Temperatura à nitrogênio líquido; DI = deslocamento isomérico; DQ = desdobramento quadrupolar; H = campo magnético; A (%) = área relativa.

Amostra	Sítio	DI	DQ	H	Area	Mineral
		(mm/s)	(mm/s)	(kOe)	%	
Óxido de	Sexteto 1	0,31	0,021	454,2	26,9	
Ferro (TA)	Literatura ²	$0,63 \pm 0,04$	$0,08 \pm 0,04$	455 ± 2		Magnetita
	Sexteto 2	0,35	-0,045	402,5	73,1	
	Literatura ¹¹	$0,53 \pm 0,06$	$0,00 \pm 0,1$	364 ± 37		Goethita
Óxido de	Sexteto 1	0,46	0,013	516,9	39,4	
Ferro (NL)	Literatura ²²	$0,47 \pm 0,02$	$0,08 \pm 0,02$	514 ± 5		Maguemita
	Sexteto 2	0,41	-0,039	497,6	50,0	
	Literatura ²⁷	$0,39 \pm 0,05$	$-0,2 \pm 0,05$	497 ± 5		Hematita
	Sexteto 3	0,82	-1,29	461,0	10,6	
	Literatura ²²	$0,48 \pm 0,05$	$-0,12 \pm 0,05$	460 ± 4		Goethita

da PANi (ADBS). A banda intensa na região de 4000 a 3600 cm^{-1} é atribuída a forma esmeraldina, normalmente esta banda sobrepõem aos picos entre 3500 a 3000 cm^{-1} atribuídos aos estiramentos de ligações N-H das aminas. Os Picos em 2962, 2927 e 2857 cm^{-1} típicos de ligações C-H de cadeias alifáticas foram atribuídas ao ADBS. Os picos em 1120, 1029, 1004, 740 e 700 cm^{-1} evidenciam a presença de ácidos sulfônicos e seus sais pelo grupo SO_3^- .

Tabela 3. Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho da PANi(ADBS).

ν / cm^{-1}	Atribuições
2962, 2927 e 2854	Estiramento C-H do ADBS
1560	Estiramento N=Q=N e C=C do anel quinóide (Q)
1475	Estiramento N-B-N e C=C do anel benzenóide (B)
1292	Estiramento C-N (amina aromática) e deformação C-C
1234	Estiramento C-N ⁺ (associado a condutividade)
1120,	
1029 e 1004	Estiramento simétrico e assimétrico do SO_3^- e estiramento S-Fenil (ADBS)
879 e 790	Deformação C-H fora do plano em anel benzênico <i>p</i> -di-substituído
740 e 700	Deformação do grupo SO_3^- em alquilbenzenosulfonado
576 e 493	Deformação fora do plano do anel aromático

A Figura 7 apresenta micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da PANi(ADBS), com resolução satisfatória para observação da morfologia do material formado, com aproximação de 10.000 vezes. Observa-se que os aglomerados de PANi(ADBS) ocorre na forma de bastões.

A Figura 8 mostra a curva termogravimétrica da amostra de PANi (ADBS), obtida sob atmosfera de oxigênio, com velocidade de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A curva apresenta cinco etapas de perda de massa. A primeira etapa ocorreu até 180 $^{\circ}\text{C}$, sendo atribuído a pequenas moléculas do solvente, com 5,3 % de perda de massa. A segunda etapa ocorreu entre 180 e 335 $^{\circ}\text{C}$ com perda de 11,4 % de massa atribuído a volatilização ou degradação do ácido (ADBS) livre na molécula polimérica. A terceira faixa entre 335 $^{\circ}\text{C}$ a 385 $^{\circ}\text{C}$ com perda de 17,0 % referente ao ácido na forma

ligada. Posteriormente observou-se a quarta faixa de decomposição térmica entre 385 e 500 $^{\circ}\text{C}$ com perda de aproximadamente 54,2%, indicando a degradação da cadeia polimérica principal, e finalizando com a decomposição das cinzas até 630 $^{\circ}\text{C}$ com 12,1%. A perda de massa foi de 100 %, devido à atmosfera de oxigênio, que promoveu uma oxidação completa da amostra.

Figura 6. Espectro vibracional na região do infravermelho da PANi (ADBS).

Figura 7. Micrografias obtidas por TEM da amostra de PANi(ADBS).

A Tabela 4 mostra os resultados de rendimento e condutividade elétrica. Rendimentos acima de 100 % são devidos ao excesso de ADBS na amostra. Observa-se também que ao ser adicionado o material inorgânico o rendimento da PANi aumenta, isto pode ser atribuído a uma possível ação catalítica do Óxido de Ferro. Observa-se que a presença de óxidos de ferro não reduz os valores de condutividade elétrica quando comparados à PANi(ADBS) pura. Os valores obtidos para a condutividade elétrica são condizentes com os valores encontrado na literatura¹.

Tabela 4. Valores de condutividade elétrica e rendimento dos materiais Híbridos e PANi(ADBS).

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

A Figura 9 mostra os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas. Foi possível identificar a presença de magnetita, de maguemita, de goethita e de hematita. A PANi(ADBS) é evidenciada no híbrido 1, com proporção de 1:2 de óxido de ferro por polianilina, através do halo amorfo em $2\theta = 20^\circ$ e no pico em $2\theta = 25^\circ$.

Figura 8. Curva termogravimétrica da amostra de PANi(ADBS).

Figura 9. Difractogramas de raios X da PANi(ADBS), Híbridos e Óxido de Ferro.

A Figura 10 mostra o espectro de infra-vermelho do Híbrido 1, com atribuições elencadas na Tabela 5. Os

picos 3414 e 3232 cm^{-1} são característicos de vibrações de estiramento simétrico e assimétrico do N-H associados a NH_2^+ . O ADBS é evidenciado no pico em 2926 cm^{-1} que corresponde ao estiramento C-H de cadeias alifáticas. O Pico em 1630 cm^{-1} é característico de água⁵. Os picos em 1616, 1560, e 1458 cm^{-1} evidenciam a presença de anéis quinóides e benzenóides da PANi. Na região de 1300 a 1200 cm^{-1} indica a presenças de deformações tipo C-C e estiramentos C-N da amina aromática e associada a condutividade. Outra evidência de presença de ADBS são os estiramentos simétricos e assimétricos característicos do pico em 1124 cm^{-1} . Os picos em 893 e 798 cm^{-1} estão associados a estiramento Fe-OH da goethita e sobreposição da deformação C-H fora do plano em anel benzênico *p*-di-substituído, no plano e fora do plano respectivamente. A magnetita e maguernita são identificadas pela absorção em 625 cm^{-1} , característico do estiramento Fe-O do sítio tetraédrico da deformação fora do plano do anel aromático da PANi^{1,3}

Tabela 5. Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho do Híbrido 1.

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

Nas Figuras 11 a 20 são mostrados os espectros de Mössbauer dos Híbridos 1, 2, 3, 4 e 5 obtidos à temperatura ambiente e à temperatura de nitrogênio líquido.

Figura 10. Espectro vibracional na região do infravermelho do Híbrido 1

Figura 13. Espectro Mössbauer do Híbrido 2 à temperatura ambiente.

Figura 11. Espectro Mössbauer do Híbrido 1 à temperatura ambiente.

Figura 14. Espectro Mössbauer do Híbrido 2 à temperatura de nitrogênio líquido.

Figura 12. Espectro Mössbauer do Híbrido 1 à temperatura de nitrogênio líquido.

Figura 15. Espectro Mössbauer Híbrido 3 à temperatura ambiente.

Figura 16. Espectro Mössbauer Híbrido 3 à temperatura de nitrogênio líquido.

Figura 19. Espectro Mössbauer do Híbrido 5 à temperatura ambiente.

Figura 17. Espectro Mössbauer do Híbrido 4 à temperatura ambiente.

Figura 20. Espectro Mössbauer do Híbrido 5 à temperatura de nitrogênio líquido.

Figura 18. Espectro Mössbauer do Híbrido 4 à temperatura de nitrogênio líquido.

As Tabelas 6 e 7 mostram os parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer dos Híbridos 1, 2, 3, 4 e 5. O sexteto 2 do Híbrido 3 apresenta valores iguais aos apresentados na literatura indicando a presença de hematita⁹. Os dubletos evidenciam a presença de magnetita nas amostras, pois os valores são muito próximos aos informados na literatura¹⁰, valores muito próximos indicam que os átomos de Fe estão em ambientes químicos e magnéticos semelhantes¹⁵. Todas as amostras apresentaram dubletos em espectros obtidos na temperatura ambiente. Esta característica evidencia que o material é superparamagnético, ou seja, composto por nanopartículas, que devido ao seu tamanho reduzido, apresenta apenas um domínio

Tabela 6. Parâmetros Mössbauer das amostras de Híbridos 1 a 5 à temperatura ambiente (RT). DI = deslocamento isomérico; DQ = desdobramento quadrupolar; H = campo magnético; A(%) = área relativa.

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

Tabela 7. Parâmetros Mössbauer das amostras de Híbridos 1 a 5 à temperatura de nitrogênio líquido (LN). DI = deslocamento isomérico; DQ = desdobramento quadrupolar; H = campo magnético; A(%) = área relativa.

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

magnético¹². Os Híbridos 2, 3, 4 e 5 apresentam valores próximos aos informados na literatura, mas não foram encontrados valores iguais para confirmação dos componentes da mistura.

Os dados do difratograma de raios X e espectro de infravermelho, avaliados anteriormente, evidenciam a

presença de goethita, hematita, maguemita e magnetita, na amostra de Óxidos de Ferro. Estes minerais são os compostos que apresentam parâmetros mais próximos dos dados obtidos pela espectroscopia de Mössbauer, ratificando a informação do difratograma de raios-X e espectro de infravermelho.

Conclusão

A PANi e seus híbridos foram sintetizados por via química, através da síntese do material inorgânico e posterior polimerização da anilina. As amostras de Óxido de Ferro/PANi(ADBS) não apresentaram alterações significativas de condutividade elétrica, demonstrando que a produção do híbrido não promove a perda da propriedade elétrica da PANi. O rendimento da reação de polimerização aumentou ao se adicionar o material inorgânico, devido a sua atuação como catalisador na reação.

Referências

1. Araújo, O. A.; Paoli, M.; Pilot plant scale preparation of dodecylbenzene sulfonic acid doped polyaniline in ethanol/water solution: Control of doping, reduction of purification time and of residues, *Synthetic Metals*, **2009**.
2. Bahgat, A. A.; Fayek, M. K.; Salah, S.H.; Eissa, N. A.; Effect of the Divalent Iron on the Mossbauer Parameters of $\text{Co}_x(2+)\text{Fe}_{1-x}(2+)\text{Fe}_2(3+)\text{O}_4$ Ferrites, *Atomkernenergie* 31, 276-9, **1978**.
3. Bao, L.; Jiang, J. S.; Evolution of Microstructure and Phase of Fe_3O_4 in system of Fe_3O_4 -polyaniline During High-energy Ball Milling, *Physical B* 367,182-187, **2005**.
4. Bi, S.; Wei, X.; LI, N.; Lei, Z.; *In-situ* formation of Fe_3O_4 nanoparticles within the thermosensitive hairy hybrid particles, *Materials Letters* 62, 2963-2966, **2008**.
5. Choi, J.; Lee, J. I.; Hong, J. H.; Kim, I. S.; Park, I. K.; Hur, N. H.; Immobilization of biomolecules on biotinylated magnetic ferrite nanoparticles, *Chemical Physics Letters* 428, 125-129, **2006**.
6. Dias, J. C.; Martin, I. M.; Nohara, E. L.; Rezende, M. C.; Refletividade de Fótons Microondas por Tintas Poliuretâmicas Aditadas com Ferritas de NiZn e MnZn, *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, vol.18, no.1, **2005**.
7. Dresco, P. A.; Zaitsev, V. S.; Gambino, R. J.; Chu, B.; Preparation and Properties of Magnetite and Polymer Magnetite Nanoparticles, *Langmuir*, 15, 1945-1951, **1999**.
8. Gilbert, F.; Refait, P.; Lévêque, F.; Remazeilles, C.; Conforto, E.; Synthesis of goethite from $\text{Fe}(\text{OH})_2$ precipitates: Influence of $\text{Fe}(\text{II})$ concentration and stirring speed, *Journals of Physics and Chemistry of Solids* 69, 2124- 2130, **2008**.
9. Gessa, C.; Melis, P.; Solinas, V.; Micera, G.; Burriesci, N.; Petrera, M.; Pflanzeneraehr, Z.; Iron Distribution in the Clay Fraction of Cambisols as Determined by Mossbauer Spectroscopy, X-ray Diffractometry and Selective Dissolution, *Bodenk* 147, 218-31, **1984**.
10. Golden, D. C.; Ming, D. W.; Bowen, L. H.; Morris, R.V.; Lauer, H.V.; Acidified Oxalate and Dithionite Solubility and Color of Synthetic, Partially Oxidized Al-Magnetites and Their Thermal Oxidation Products, *Clays and Clay Miner.* 42(1),53-62, **1994**.
11. Go odman, B. A.; Lewis, G. D.; Mössbauer Spectra of Aluminous Goethites (alpha- FeOOH), *J. Soil Sci.* 32, 351-63, **1981**.
12. Gonser, U.; Em Mössbauer Spectroscopy. Fugita, F. E.; Gonser, U.; Grant, R. W.; Gutlich, P.; Hafner, S. S.; Johnson, C. E., eds.; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, **1975**.
13. Hosoro, T.; Takahashi, H.; Fugita, A.; Joseyphus, R. J.; Tohji, K.; Jeyadevan, B.; Synthesis of magnetite nanoparticles for AC magnetic heating, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321, 3019-3023, **2009**.
14. Jiang, J.; AI, L.; LI, L.; Synthesis and magnetic performance of polyaniline/Mn-Zn ferrite nanocomposites with intrinsic conductivity, *Springer Science-Business Media*, **2009**.
15. Leite, E. S.; Oliveira, A. C.; Garg, V. K.; Sartoratto, P. P. C.; Viali, W. R.; Morais, P. C.; Mössbauer characterization surface-coated magnetic nanoparticles for applications in transformers, *Springer Science*, **2009**.
16. Li, L.; Jiang, J.; Xu, F.; Synthesis and ferrimagnetic properties of novel Sm-substituted LiNi ferrite-polyaniline nanocomposite, *Materials Letters* 61, 1091-1097, **2007**.
17. Li, W. Qia O, X.; Zheng, Q.; Zhang, T.; One-step synthesis of MFe_2O_4 (M= Fe, Co) hollow spheres by template-free solvothermal method. *Journal of Alloy and Compounds*, v. 509, p. 6206-6211, **2011**.
18. Long, Y.; Chen, Z.; Duvail, J. L.; Zhang, Z.; Wan, M.; Electrical and Magnetic Properties of Polyaniline/ Fe_3O_4 Nanostructures; *Physica B* 370, 121-130, **2005**.
19. Lu, X.; Mao, H.; Chao, D.; Zhang, W.; Wei, Y.; Ultrasonic synthesis of polyaniline nanotubes containing Fe_3O_4 nanoparticles, *Journal of Solid State Chemistry* 179, 2609-2615, **2006**.
20. Maity, D.; Choo, S. G.; Yi, J.; Ding, J. Xue, J. M.; Synthesis of magnetite nanoparticles via a solvent-free thermal, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321, 1256-1259, **2009**.
21. Maity, D.; Agrawal, D. C.; Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 308, 46-45, **2007**.
22. Portnov, A. M.; Korovushkin, V. V.; Yakubovskaya, N. Y. Stable Maghemite in Weathered Crust of Yakutia. *Dokl. Akad. Nauk* 295, 196-9, **1987**.
23. Rao, J. P.; Geckeler, K. E.; Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters. *Progress in Polymer Science*, v. 36, p. 887-913, **2011**.
24. Silva, V. J.; Diniz, A. P. A.; Santos, P. T. A.; Vieira, D. A.; Costa, A. C. F. M.; Cornejo, D. R.; Gama, L.; Avaliação das características morfológicas e magnéticas de pós de ferrita Ni-Zn dopadas com cromo, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.1, 09-17, **2006**.

25. Stejskal, J.; Trchová, M.; Brodinová, J.; Kalenda, P.; Fedorava, S. V.; Prokes, J.; Zemek, J.; Coating of Zinc Ferrite Particles with a Conducting Polymer, Polyaniline, Journal of Colloid and Interface Science 298, 87-93, **2006**.
26. Oh, J. K.; Park, J. M.; Iron oxide-based superparamagnetic polymeric nanomaterials: Design, preparation, and biomedical application. Progress In Polymer Science, v. 36, p. 168-189, **2011**.
27. Vandenberghe, R. E.; Grave, E. D.; Geyter, G.D.; Landyat, C.; Characterization of goethite and hematite in a Tunisian soil profile by Mössbauer spectroscopy, Clays and Clay Miner 34, 275-80, **1986**.

Taciano P. Ferreira^{1*} & Olacir A. Araújo²

¹Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange, CEP 75113-630, Anápolis, GO, Brasil.

²Ciências Exatas e Tecnológicas, UEG, Caixa Postal 459, CEP 75001-970, Anápolis-GO.

*e-mail: taciano80@hotmail.com