



JULIANA A. P. FIGUEIREDO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
CONSTITUÍDOS POR NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE
COBALTO E POLIANILINA**

**LAVRAS - MG
2018**

JULIANA A. P. FIGUEIREDO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
CONSTITUÍDOS POR NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE
COBALTO E POLIANILINA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, área de concentração em Física da Matéria Condensada, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Joaquim Paulo da Silva
Orientador

Dra. Ângela Dayana Barrera de Brito
Coorientadora

**LAVRAS - MG
2018**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Figueiredo, Juliana Assunção Pereira de.

Síntese e caracterização de nanocompósitos constituídos por nanopartículas de ferrita de cobalto e polianilina / Juliana Assunção Pereira de Figueiredo. - 2017.

83 p. : il.

Orientador(a): Joaquim Paulo da Silva.

Coorientador(a): Ângela Dayana Barrera de Brito.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. PANI. 2. ferrita de cobalto. 3. nanocompósitos. I. Silva, Joaquim Paulo da. II. Brito, Ângela Dayana Barrera de. III. Título.

JULIANA A. P. FIGUEIREDO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS CONSTITUÍDOS POR
NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBALTO E POLIANILINA**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITES
CONSTITUTED BY COBALT FERRITE NANOPARTICLES AND POLYANILINE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 17 de novembro de 2017.

Dra. Lívia Elisabeth Vasconcellos S. Brandão Vaz UFLA

Dr. Leonilson Kiyoshi Sato de Herval UFLA

Dr. Marco Antônio Schiavon UFSJ

Prof. Dr. Joaquim Paulo da Silva
Orientador

Prof(a). Dra. Ângela Dayana Barrera de Brito
Coorientadora

**LAVRAS - MG
2018**

RESUMO

O estudo de nanomateriais contendo partículas magnéticas tem sido alvo de intensa pesquisa devido a suas muitas aplicações em uma variedade de áreas tecnológicas como a indústria automotiva, tecnologia militar e aeroespacial, aplicações médicas, telecomunicações, entre outras. A pesquisa científica destes materiais vem sendo direcionada à busca de métodos de produção de nanocompósitos com propriedades otimizadas, bom desempenho e baixo custo. Nanocompósitos a base de ferritas fazem parte deste grupo de materiais em razão de suas interessantes propriedades elétricas e magnéticas, além da sua estabilidade térmica e química. Este trabalho teve como objetivo a produção e caracterização de ferrita de cobalto nanoparticulada assim como a obtenção e caracterização de nanocompósitos constituídos de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) e polianilina (PANI). As nanopartículas magnéticas foram obtidas através do método de Pechini modificado, variando-se a temperatura de calcinação das amostras e os nanocompósitos foram sintetizados usando a metodologia de polimerização *in situ*. As amostras foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia no infravermelho, termogravimetria e por magnetometria de amostra vibrante. As análises das nanopartículas de ferrita de cobalto indicaram que através da rota de síntese desenvolvida é possível a produção de um sistema monofásico e nanométrico de CoFe_2O_4 , com estrutura espinélio cúbica. O tamanho médio das partículas das amostras de ferrita de cobalto foi da ordem de 51 nm. A caracterização magnética das amostras apontou a magnetização de saturação na ordem de 80emu/g (bulk) exceto para as amostras tratadas termicamente a temperatura de 900°C. Para as amostras calcinadas a 750°C apresentaram coercividade de 1,407 kOe e esse valor diminui para as amostras com o aumento médio da partícula. A caracterização da PANI através das técnicas descritas, anteriormente, indicaram a formação da polianilina na sua forma condutora, sal esmeraldina. No caso dos nanocompósitos, a partir da análise estrutural e morfológica das amostras verificou-se que as nanopartículas de ferrita de cobalto foram bem dispersas na cadeia polimérica, originando-se interação entre elas. Essa interação foi refletida na melhor estabilidade térmica dos nanocompósitos quando comparada à da polianilina pura. Por outro lado, os resultados da caracterização magnética indicaram que, a magnetização de saturação e coercividade diminuíram se comparada a ferrita de cobalto pura. Os nanocompósitos com melhores propriedades estruturais e magnéticas foram aqueles formados de nanopartículas de ferrita de cobalto calcinadas a temperatura de 750°C.

Palavras Chave: PANI, ferrita, ferrita de cobalto, nanocompósitos.

ABSTRACT

The study of nanomaterials containing magnetic particles has been the subject of intense research due to its many applications in a variety of technological areas such as the automotive industry, military and aerospace technology, medical applications, telecommunications, and others. The scientific research of these materials has been directed to the search of methods of production of nanocomposites with optimized properties, good performance and low cost. Nanocomposites based on ferrites are part of this group of materials because of their interesting electrical and magnetic properties, as well as their thermal and chemical stability. This work aimed at the production and characterization of nanoparticulate cobalt ferrite as well as the preparation and characterization of nanocomposites composed of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) and polyaniline (PANI). The magnetic nanoparticles were obtained by the modified Pechini method, varying the calcination temperature of the samples and the nanocomposites were synthesized using the in situ polymerization methodology. The samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, thermogravimetry and vibration sample magnetometry. The analysis of the nanoparticles of cobalt ferrite indicated that through the route of synthesis developed it is possible to produce a monophasic and nanometric system of CoFe_2O_4 , with a cubic spinel structure. The average particle size of the cobalt ferrite samples was of the order of 51 nm. The magnetic characterization of the samples indicated saturation magnetization in the order of 80 emu / g (bulk) except for samples heat treated at 900 ° C. For the samples calcined at 750 ° C, they showed a coercivity of 1.407 kOe and this value decreases for the samples with the average increase of the particle. The characterization of PANI by the techniques described above, indicated the formation of polyaniline in its conductive form, emeraldine salt. In the case of nanocomposites, from the structural and morphological analysis of the samples, it was verified that the nanoparticles of cobalt ferrite were well dispersed in the polymer chain, resulting in interaction between them. This interaction was reflected in the better thermal stability of nanocomposites when compared to pure polyaniline. On the other hand, the magnetic characterization indicated that the magnetization of saturation and coercivity decreased compared to pure cobalt ferrite. Nanocomposites with better structural and magnetic properties were those formed from cobalt ferrite nanoparticles calcined at a temperature of 750 ° C.

Keywords: PANI, ferrite, cobalt ferrite, nanocomposites.

Dedico esse trabalho a minha pretinha, Amália.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a minha família, meus pais Amália e Afonso, por acreditarem no meu sonho.

Aos meus irmãos Leonardo, Douglas e Ana Selma por aguentarem meus dramas e lamentações.

Aos meus avós Geraldo e Ana (*in memoriam*), por todos os mimos. E meus tios, Dane, Cida, Mariinha, Genésia, Marlon, Paulo, Déia, Sabrina, Paulo César, Pedro, Hamilton, Carlos, D. Maria e Dalva, por me darem todo o apoio que precisei.

Aos meus primos, Edevaldo, Merson, Paulinha, Carol, Thiaguim, Igor, Dani, Victória, Lena, Gabi e Pedros, pela a alegria nos momentos farra.

Aos mestres que me guiaram em todo o processo, em especial a Dra. Ângela e Dr. Joaquim. Obrigada pelos ensinamentos e pela paciência com essa aluna agitada.

Ao Programa de Pós-graduação de Física da UFLA, por me receberem de braços abertos.

Agradeço a Lu, por tornar dos dias mais leves com seu sorriso cativante e seus abraços quentinhos.

Ao Fábio, Débora, Juliano e Diego, por todo o suporte técnico e burocrático.

À Aline e Ana, por todo apoio técnico, emocional e acadêmico. Foi incrível trabalhar com vocês.

Aos amigos da pós-graduação, Duidinha, Amanda, Bel, Nayara, Dona Benta, João, Lauzi, Lu, Pablo, Fauzy, Pedro loro, Pedro moreno, Rafa, Isaac, Piva, Lucas e Ingrid, por tornarem o mestrado divertido, mesmo nos piores dias. Vou sentir falta dos “cafezinhos” na sala da pós, das conversas e frases célebres.

Ao meu querido amigo Zupa, por ter me acompanhado todos esses anos. Obrigada por estar lá e ter tornado Lavras um lugar possível pra mim.

As agências de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo à Pesquisa (FAPEMIG), por terem apoiado meu projeto e aos dos envolvidos.

Ao Dr. Fábio Ferri e o departamento de física da UFCar por contribuírem significativamente no projeto.

Aos laboratórios, Laboratório de Química - Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ)/ UFLA e o Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME)/UFLA, pelas análises realizadas com tanto zelo.

A todos envolvidos direta e indiretamente por essa conquista. Obrigada pelo apoio e companhia.

“Vida que segue...”

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Curva típica de magnetização (a) diamagnéticos e (b) paramagnéticos	19
Figura 2 – Representação dos diferentes estados de magnetização dos materiais	20
Figura 3 – Alinhamento dos domínios magnéticos em materiais ferro/ferrimagnéticos	20
Figura 4 – Curva de histerese característica entre materiais ferri- e ferromagnéticos	22
Figura 5 – Curvas de histerese de materiais macios e duros	23
Figura 6 – Esquema dos sítios (a) tetraédricos e (b) octaédricos presentes em (c) e (d) célula unitária do espinélio cúbico	24
Figura 7 – Interação de supertroca entre os orbitais formando ângulos de 90° e 180°	25
Figura 8 – Variação da coercividade Hc da partícula em função do diâmetro médio (D)	27
Figura 9 – Esquema do processo de síntese pelo método Pechini para síntese de ferrita de cobalto.....	30
Figura 10 – Estrutura da polianilina.....	32
Figura 11 – Esquema dos diferentes estados de oxidação da polianilina e suas características	33
Figura 12 – Ferrita de cobalto obtida pelo métodos Pechini	39
Figura 13 – Polianilina sintetizada pelo método químico	40
Figura 14 – Nanocompósito PANI/CoFe ₂ O ₄ sintetizados	42
Figura 15 – Esquema de como ocorre a difração de raio-X	43
Figura 16 – Difractogramas das amostras de ferrita de cobalto sintetizadas com suas respectivas temperaturas de calcinação.....	48
Figura 17 – Difractograma PANI.....	51
Figura 18 – Difractograma dos nanocompósitos PCo1, PCo2 e PCo3 em diferentes concentrações.....	53
Figura 19 – Deslocamento dos picos de difração (311) dos nanocompósitos PCo1.....	54
Figura 20 – Espectro de infravermelho das amostras de ferrita de cobalto sintetizadas em diferentes temperaturas de calcinação.....	55
Figura 21 – Espectro de infravermelho da polianilina	56
Figura 22 – Espectro de infravermelho dos nanocompósitos PCo1, em diferentes concentrações	58
Figura 23 – Micrografias MEV das amostras de ferrita de cobalto (a) Co-1, (b) Co-2, (c) Co-3 e (d) Co-4	59
Figura 24 – Imagens MEV (a) PANI, e dos nanocompósitos (b) PCo1, (c) PCo2 e (d) PCo3	60
Figura 25 – Imagens MEV das amostras dos nanocompósitos (a) PCo1 e (b) PCo2, em diferentes concentrações	61
Figura 26 – Curvas de TGA da polianilina em atmosfera inerte e oxidativa	62
Figura 27 – Curvas TGA dos nanocompósitos PCo1 e PCo2, em atmosfera de ar sintético	63
Figura 28 – Curvas TGA dos nanocompósitos PCo1 e PCo2, em atmosfera inerte	63

Figura 29 – Curvas de TGA das amostras PCo1 e PCo2 de mesma concentração, a diferentes atmosferas	64
Figura 30 – Curvas de histerese comparativas das amostras de COFe2O4 medidas à temperatura ambiente (300k): (a) Co-1, (b) Co-2, (c) Co-3 e (d) Co-4.....	65
Figura 31 – Curvas de histerese comparativas dos nanocompósitos PCo1 em diferentes concentrações, a temperatura ambiente (300K)	69
Figura 32 – Curvas de histerese comparativas dos nanocompósitos PCo2 em diferentes concentrações, a temperatura ambiente (300K)	69
Figura 33 – Curvas de histerese comparativas dos nanocompósitos PCo3 em diferentes concentrações, a temperatura ambiente (300K)	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Materiais utilizados para síntese da ferrita de cobalto	37
Tabela 2 – Temperaturas de aquecimento utilizadas na síntese das amostras e suas respectivas massas	38
Tabela 3 – Lista dos materiais utilizados em todo processo de síntese da polianilina	39
Tabela 4 – Amostras no nanocompósito de PANI/CoFe ₂ O ₄ de acordo com a ferrita utilizada como base para síntese, as proporção em mols ferrita: anilina e as respectivas massas	41
Tabela 5 – Tamanho médio das partículas sintetizadas de ferrita de cobalto	49
Tabela 6 – Valores dos parâmetros de redes encontrados a partir da equação 6 e a médias dos parâmetros de rede nas nanopartículas de ferrita de cobalto	50
Tabela 7 – Distancia entre os íons no sítio A (d _a) e (d _b) das amostras Co-1, Co-2, Co-3 e Co-4, respectivamente	50
Tabela 8 – Tamanho médio dos nanocompósitos e o parâmetro de rede médio	52
Tabela 9 – Bandas características da polianilina pelo espectro de FTIR	57
Tabela 10 – Campo coercivo (H _c), magnetização de saturação (M _s), magnetização remanente (Mr) e valores do tamanho médio das partículas <D>	66
Tabela 11 – Dados referentes H _c , M _s , Mr e R, dos nanocompósitos de PANI/CoFe ₂ O ₄	68

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
2.1	Conceitos de Magnetismo	17
2.2	Classificação dos materiais de acordo com as suas propriedades magnéticas	18
2.3	Ferritas.....	23
2.4	Ferrita de Cobalto	26
2.5	Métodos de Síntese	28
2.6	Polímeros Condutores	31
2.6.1	Polianilina (PANI)	32
2.7	Nanocompósitos poliméricos	34
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	37
3.1	Obtenções das amostras.....	37
3.1.1	Síntese química das nanopartículas de ferrita de cobalto.....	37
3.1.2	Síntese química da PANI	39
3.1.3	Síntese química do nanocompósito PANI/CoFe ₂ O ₄	41
3.2	Métodos de caracterização	42
3.2.1	Caracterização estrutural	42
3.2.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ...	42
3.2.1.2	Difração de raios X (DRX).....	43
3.2.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	44
3.2.2	Caracterização térmica	45
3.2.2.1	Análise termogravimétrica (TGA)	45
3.2.3	Caracterização magnética.....	45
3.2.3.1	Magnetômetro de amostra vibrante (VSM).....	45
4	RESULTADOS E ANÁLISE.....	47
4.1	Caracterização estrutural	47
4.1.1	Difração de raios X das nanopartículas de CoFe ₂ O ₄	47
4.1.2	Difração de raios X e dos nanocompósitos	41
4.1.3	Espectroscopia na região do infravermelho por transformação de Fourier (FTIR)..	55
4.1.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	59
4.2	Caracterização térmica	62

4.2.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	62
4.3	Caracterização magnética.....	65
4.3.1	Medidas M vs. H das amostras de ferrita de cobalto	65
4.3.2	Medidas M em função de H dos nanocompósitos PANI/CoFe ₂ O ₄	68
5	CONCLUSÃO	72
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a nanotecnologia tem sido apontada como uma nova revolução tecnológica que cresce em ritmo acelerado. Na área do magnetismo, nanocompósitos magnéticos têm sido amplamente estudados devido às suas diversas aplicações como, por exemplo, materiais utilizados na liberação controlada de fármacos (ANSARI et al., 2017), absorvedores de microondas (SABET et al., 2017), supercapacitores (XIONG et al., 2014), fotocatalizadores (KIM et al., 2016) e aplicações industriais como a gravação magnética (PRAKASH et al., 2011).

De maneira geral, os nanocompósitos são sistemas constituídos pela mistura de duas ou mais fases de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica, onde pelo menos uma das fases possui dimensões nanométricas (ESTEVES et al., 2004). Quando uma das fases nanométricas é um material magnético têm-se os nanocompósitos magnéticos. A obtenção de um nanocompósito tem por finalidade favorecer a interação em pequenas escalas (nanométrica, molecular e atômica) entre cada elemento envolvido, para dar lugar a um novo material com características diferentes das apresentadas pelos componentes que o forma (ESTEVES et al., 2004). O uso de um polímero como fase orgânica permite a obtenção de um nanocompósito de baixa densidade, cujo processamento na forma de pós, filmes ou monólitos são alternativas promissoras para substituição dos materiais magnéticos tradicionais em diversos dispositivos eletrônicos, tais como sensores, interruptores, geradores, biossensores, entre outros (OLSSON et al., 2011; SHAHNAVAZ et al., 2014).

Polímeros são longas cadeias constituídas pela repetição de unidades fundamentais conhecidas como monômero. Os monômeros são formados, geralmente, por carbono e hidrogênio, porém é possível apresentarem outros elementos em sua constituição como oxigênio, nitrogênio ou enxofre. De acordo com sua origem, os polímeros podem ser classificados como naturais ou sintéticos. Aqueles que são gerados naturalmente em plantas ou animais são definidos como naturais, tendo como exemplo a borracha natural, algodão, seda, proteínas e celulose. Os polímeros sintéticos são sintetizados a partir de moléculas menores sob parâmetros controlados. Um exemplo desta classe de polímeros, são os polímeros intrinsecamente condutores (CALLISTER, 2016).

Os polímeros intrinsecamente condutores são formados por cadeias conjugada formada pela alternância de ligações simples (σ) e duplas (σ e π). Quando a cadeia é dopada acontece a redução ou oxidação do sistema, resultando no aparecimento de cargas deslocalizadas responsáveis pela condução (HEEGER, 2001). Esses materiais estão sendo estudados para serem usados em diferentes aplicações tecnológicas tais como: eletrodos, membranas, fabricação de diodos emissores de luz, células solares, blindagem eletromagnética, dispositivos para armazenamento de energia, sensores de gás, revestimentos anticorrosivos, entre outros (FAEZ et al., 2000; GHAMDI et al., 2014). A polianilina é um polímero intrinsecamente condutor que apresenta estabilidade química em condições ambientais, boa processabilidade, fácil polimerização, fácil dopagem e baixo custo. O baixo custo do monômero (anilina) e a facilidade em sintetizar e dopar a polianilina, fazem com este polímero seja economicamente viável e comercializado pela indústria (MATTOSO, 1996).

Por outro lado, sabe-se que nanopartículas magnéticas apresentam propriedades físicas e químicas diferentes às encontradas nos mesmos materiais em escala macroscópica. Suas propriedades magnéticas são modificadas em função de parâmetros microestruturais tais como tamanho médio das partículas, morfologia e distribuição dos íons na rede cristalina (KNOBEL et al., 2008). Além disso, pesquisas nestes sistemas são incentivadas pela compreensão dos novos fenômenos que surgem na nanoescala, por exemplo, superparamagnetismo, tunelamento eletrônico e comportamentos do tipo vidro de spin. Dentre esses sistemas, o estudo de nanocompósitos contendo nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto tem recebido especial atenção devido às suas interessantes propriedades elétricas e magnéticas bem como sua estabilidade térmica e química (LIN et al., 2016).

As ferritas, de maneira geral, são materiais importantes devido a sua aplicabilidade tecnológica (SUGIMOTO, 1999). De acordo com sua estrutura cristalina as ferritas podem ser classificadas em ferritas do tipo espinélio, do tipo granada, hexagonal e perovskita. A composição química das ferritas de estrutura espinélio é MeFe_2O_4 onde Me representa um metal de transição do grupo do ferro (Me: Co, Ni, Cu, Mn e Zn) (CULLITY et al., 2009). Destacam-se suas aplicações em equipamentos eletrônicos, aparelhos de telecomunicações, circuitos de computadores, geradores, fontes de potência, transformadores, recobrimento de superfícies de gravação magnética e absorvedores de radiação eletromagnética (SUGIMOTO, 1999; JAUHAR et al., 2016). Especificamente, as ferritas de cobalto tem estrutura cristalina do tipo espinélio e apresentam excelentes propriedades magnéticas a temperatura ambiente,

tais como: alta coercividade, alta temperatura de Curie (520°C), forte anisotropia magnética e magnetização de saturação moderada, alta resistência mecânica e baixo custo (JAUHAR et al., 2016).

Nos últimos anos, o desenvolvimento de ferritas nanoparticuladas tem atraído uma grande atenção de diversos grupos de pesquisa, precisamente pelas mudanças das propriedades físicas que ocorrem no material formado por partículas de escala nanométrica. No caso das nanopartículas de ferritas, o efeito de tamanho das partículas resulta na melhoria das suas propriedades magnéticas, luminescentes e mecânicas quando comparadas ao mesmo material com estrutura de dimensão superior. Neste sentido, diversos processos de síntese de ferritas vêm sendo desenvolvidos e estudados em escala de laboratório visando o controle da sua microestrutura, especialmente direcionadas à preparação de pós com partículas de tamanho inferior a 100 nm e com alto grau de pureza e homogeneidade (FONTANIVE et al., 2014). Dentre os métodos químicos mais utilizados para a obtenção de pós nanoparticulados, podemos citar: o método de sol-gel, co-precipitação, reação de combustão e precursores poliméricos. Este último método, também conhecido como o método de Pechini, vem sendo utilizado com sucesso na síntese de pós nanoparticulados.

O objetivo da primeira parte do presente trabalho foi desenvolver um método de síntese para a obtenção de ferrita de cobalto nanoparticulada visando a preparação de nanocompósitos constituídos de PANI/CoFe₂O₄. Para isso, amostras de CoFe₂O₄ foram produzidas pelo método Pechini modificado. Nesta primeira parte, foram avaliados os efeitos da temperatura de calcinação da resina preparada pelo método Pechini modificado. As amostras foram caracterizadas por meio das técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica e magnetometria. O objetivo da segunda parte do trabalho, foi a síntese do nanocompósito de PANI/CoFe₂O₄ pelo método de polimerização *in situ*. A fim de estudar a interação entre os componentes do nanocompósitos, as amostras foram caracterizadas com as técnicas citadas anteriormente.

A realização desse trabalho justifica-se pelo crescente estudo de nanocompósitos magnéticos em matrizes poliméricas em diversas aplicação como, catalisadores (ZHANG et al., 2016), biossensores (SHAHNAVAZ et al., 2014) e absorvedores de microondas (LIN et al., 2016). Especificamente, a escolha de um polímero condutor como matriz do nanocompósito se deu pela necessidade de ter como um dos componentes, um material capaz de maior interação com as cargas magnéticas, de CoFe₂O₄, inseridas no momento de síntese.

A polianilina foi escolhida como matriz polimérica devido duas características, já citadas, e pela sua estabilidade química, facilidade e baixo custo de síntese, além da grande aplicação desse polímero em dispositivos e sensores.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Para facilitar a compreensão da leitura do presente trabalho serão apresentadas, de maneira sucinta, as diferentes propriedades magnéticas presentes nos materiais assim como as propriedades das amostras em estudo.

2.1 Conceitos de Magnetismo

Diferentemente de cargas elétricas que podem ser encontradas separadas na natureza, a fonte de um campo magnético é mais complexa. Ela encontra-se em pares formando polos magnéticos positivos (polo norte) e negativos (polo sul). A menor unidade dessa configuração é denominada dipolo magnético. Assim, como no caso elétrico, a configuração dipolo possui um momento associado, chamado momento de dipolo magnético (**m**) (CULLITY et al., 2009).

Do ponto de vista clássico, a origem dos momentos de dipolo magnético é associada ao momento angular orbital do elétron e ao seu momento angular de spin. Em todo material submetido a um campo magnético externo, seus momentos de dipolo interagem com o campo aplicado. No entanto esta interação dependerá de como os dipolos magnéticos, representados por cada átomo, reagem em relação ao campo externo. Em um material constituído de átomos que não possuem momento de dipolo magnético resultante¹, um campo induzido no interior do material é criado, no sentido contrário ao campo aplicado. Assim sendo, o material tende a ser repelido pelo sistema que produz o campo magnético externo. Este efeito é chamado de diamagnetismo e pode-se dizer que é uma resposta universal, pois todos os materiais possuem átomos com camadas eletrônicas completas. No entanto, é evidente em sistemas que não possuam átomos com momento de dipolo magnético resultante (CULLITY et al., 2009).

Por outro lado, materiais que possuem momento de dipolo magnético resultante, quando submetidos a um campo magnético externo, apresentam diferentes respostas. A resposta à aplicação de um campo magnético externo é expressa pela intensidade da magnetização (**M**) do material, dada pela razão entre a soma dos momentos magnéticos de dipolo e seu volume (*v*) (CULLITY et. al., 2009; GRIFFITHS, 2011).

1 Materiais cujas camadas eletrônicas estão completas.

$$M = \frac{\sum m}{v} \quad (1)$$

Ou pela magnetização específica (σ) dada pela razão entre a soma dos momentos magnéticos e a massa da amostra (w).

$$\sigma = \frac{\sum m}{w} \quad (2)$$

Uma vez que a magnetização (M) varia de acordo com o campo externo H , a razão entre essas duas variáveis é dada por:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3)$$

onde χ é chamada de susceptibilidade magnética (χ)

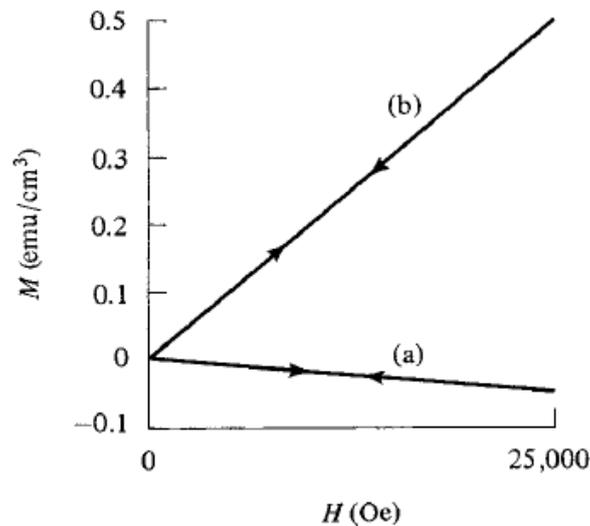
2.2 Classificação dos materiais de acordo com as suas propriedades magnéticas

Dependendo das propriedades magnéticas apresentadas pelos materiais, eles podem ser classificados em diamagnético, paramagnético, antiferromagnético, ferromagnético e ferrimagnético, sendo que os dois últimos podem apresentar magnetização resultante, sem a presença de campo externo (GRIFFITHS, 2011; MATHEW et al., 2007). Materiais diamagnéticos possuem momento de dipolo magnético resultante nulo uma vez que seus orbitais atômicos se encontram preenchidos e não possuem elétrons desemparelhados. Esses materiais apresentam susceptibilidade magnética pequena e negativa ($\chi < 0$) e por isso seus momentos de dipolo tendem a se alinhar em sentido contrário ao campo aplicado (CALLISTER, 2016; MATHEW et al., 2007; MARTINS et al., 2012).

Os materiais paramagnéticos possuem magnetização macroscópica igual a zero em condições sem a presença de um campo externo, uma vez que cada átomo possui momento magnético em direção e sentido aleatório. Apresentam susceptibilidade magnética pequena e positiva ($\chi \approx 0$). Isso significa que na presença de um campo externo, materiais paramagnéticos tendem a alinhar seus dipolos magnéticos no mesmo sentido do campo, sem que haja nenhuma interação entre seus dipolos. De modo que, na ausência de campo externo a disposição dos dipolos magnéticos volta a ser aleatória (CALLISTER, 2016; MATHEW et al., 2007; MARTINS et al., 2012).

Na figura 1 são mostradas curvas típicas de magnetização em função de um campo magnético aplicado para materiais paramagnéticos e diamagnéticos.

Figura 1: Curva típica de magnetização (a) diamagnéticos e (b) paramagnéticos.



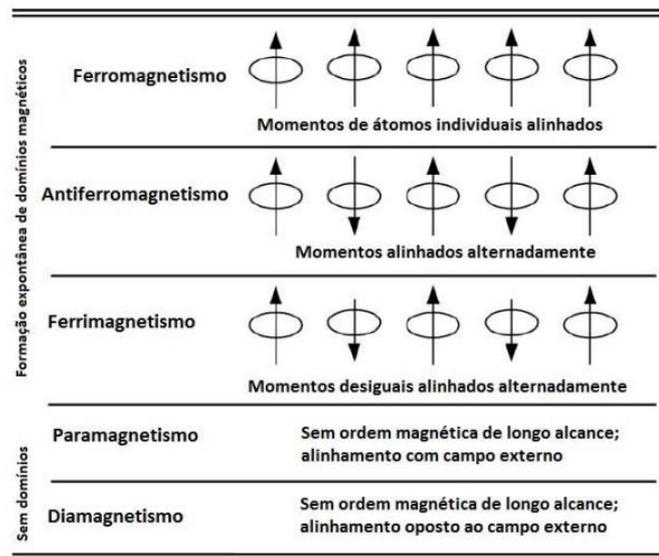
Fonte: CULLITY et. al. (2009)

Nos materiais antiferromagnéticos cada átomo possui momentos de spin, porém alinhados de forma antiparalela (figura 2). Em materiais antiferromagnéticos, os momentos magnéticos apresentam a mesma magnitude, de modo que o momento magnético resultante do material é nulo. Estes materiais apresentam uma susceptibilidade praticamente nula (CALLISTER, 2016; MATHEW et al., 2007; MARTINS et al., 2012; CULLITY et al., 2009).

Materiais ferromagnéticos possuem momentos magnéticos atômicos de mesma magnitude e com forte interação de acoplamento, de forma que todos os momentos magnéticos alinham-se na mesma direção e sentido naturalmente (figura 2). Devido a esse acoplamento, materiais ferromagnéticos apresentam magnetização espontânea. A susceptibilidade desses materiais é grande e positiva. Isto significa que quando submetido a um campo magnético externo os momentos magnéticos do materiais se alinham na direção e sentido do campo.

Os momentos magnéticos dos materiais ferrimagnéticos apresentam interação de acoplamento antiparalelo. Porém, diferente dos materiais antiferromagnéticos, esses momentos não possuem mesma magnitude (figura 2), resultando em uma magnetização resultante diferente de zero. Assim como os materiais ferromagnéticos, a susceptibilidade é grande e positiva.

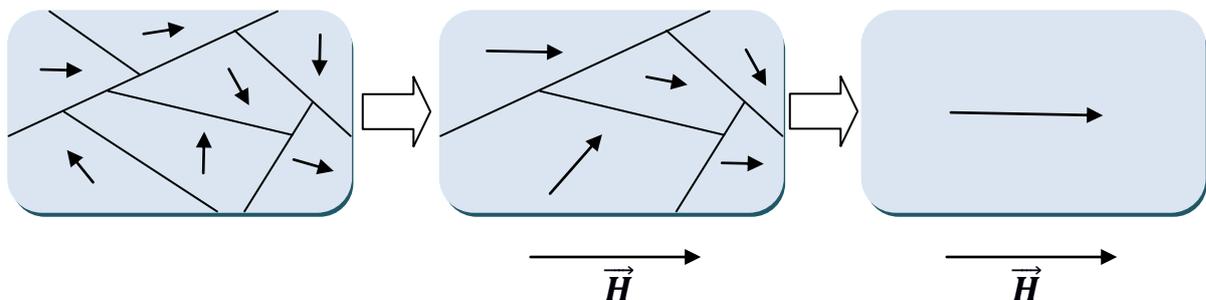
Figura 2: Representação dos diferentes estados de magnetização dos materiais.



Fonte: Adaptado de MATHEW et al. (2007).

No material ferro/ferrimagnético cada um dos seus átomos possui momento magnético não nulo, os quais interagem entre si. Devido a essa interação, dentro do material são formadas regiões microscópicas, denominadas domínios magnéticos, as quais apresentam momentos espontaneamente alinhados. A formação de domínios corresponde a configuração de menor energia do material. A interação magnética entre os momentos dos domínios vizinhos é forte o suficiente para que eles permaneçam parcialmente alinhados mesmo sem a aplicação de um campo magnético externo. Assim, o material apresenta um momento de dipolo magnético resultante e, portanto, uma magnetização espontânea (CULLITY et al., 2009). Na figura 3 é apresentada uma representação esquemática dos domínios magnéticos presentes nos materiais ferro/ferrimagnéticos.

Figura 3: Alinhamento dos domínios magnéticos em materiais ferro/ferrimagnéticos.

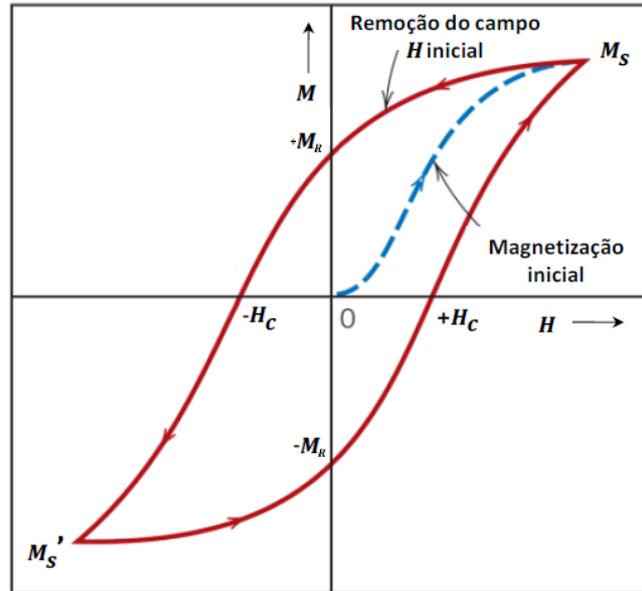


Fonte: Do autor (2017).

Os materiais ferro/ferrimagnéticos apresentam magnetização espontânea abaixo de uma temperatura crítica denominada temperatura de Curie (T_c). À medida que a temperatura do material aumenta, o alinhamento dos momentos magnéticos é deteriorado pelo efeito da energia térmica. Conseqüentemente, a magnetização espontânea também diminui e é reduzida a zero quando a temperatura é T_c . De modo que, acima da temperatura de Curie o material torna-se paramagnético (CULLITY et al., 2009; CALLISTER, 2016). Cabe ressaltar que os materiais ferro/ferrimagnéticos apresentam magnetização espontânea à temperatura ambiente e altos valores de T_c .

O processo de magnetização e desmagnetização de um material ferro/ferrimagnético é registrado quando ele é submetido a um campo magnético externo a uma temperatura abaixo da temperatura de Curie. Esse processo é representado em uma curva conhecida como curva de histerese como mostrado na figura 4. A histerese é defasagem da magnetização em relação ao campo H aplicado. Esta defasagem é associada à presença de domínios magnéticos no material e dos movimentos das paredes de domínios (MARTINS et al., 2012; CALLISTER, 2016). Inicialmente, na curva de histerese pode-se observar que, quando a amostra é submetida a aplicação de um campo magnético em uma determinada direção, os momentos de dipolos são orientados na direção do campo aplicado. À medida que a intensidade do campo aumenta a magnetização do material também aumenta até atinge um valor máximo denominada de magnetização de saturação (M_s). Isso significa que houve a rotação dos momentos magnéticos e todos os domínios estão orientados no mesmo sentido e na mesma direção do campo aplicado. Nesta condição, a magnetização de saturação permanecerá constante mesmo na aplicação de um campo com maior intensidade. Se a partir da saturação, o campo externo é aplicado no sentido contrário ao inicial, observa-se a diminuição da magnetização através de trajetória diferente à curva de magnetização inicial (linha em azul). Quando o campo é nulo ($H=0$), a magnetização atinge um valor denominado magnetização remanente (M_r). Neste estado, o material permanece magnetizado na ausência de campo externo aplicado (CULLITY et al., 2009).

Figura 4: Curva de histerese característica entre materiais ferri- e ferromagnéticos.



Fonte: Modificado de CALLISTER (2016).

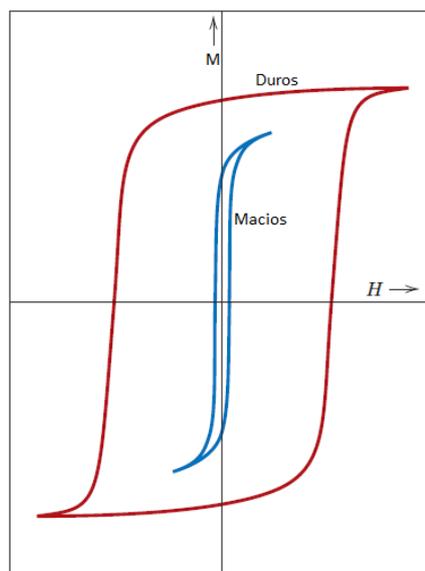
Para que o material seja totalmente desmagnetizado ($M=0$) é necessária a aplicação de um campo magnético no sentido oposto ao campo aplicado inicialmente. A magnitude deste campo aplicado é denominada de campo coercivo (H_c). Portanto, a coercividade do material é definida como a capacidade que o material possui para permanecer magnetizado. Quanto maior a coercividade de um material, maior será o campo aplicado sobre ele para que sua magnetização diminua até o zero. (CULLITY et. al., 2009).

Abaixo de T_c , todos os materiais ferro/ferrimagnéticos apresentam curvas de histerese típicas como mostrado na figura 4. Porém, as áreas no interior de cada curva podem ser diferentes, uma vez que ela representa a perda de energia magnética por unidade de volume do material por ciclo de magnetização/desmagnetização. Essa perda de energia acontece na forma de calor, resultando no aumento da temperatura do material. Neste sentido, a forma e o tamanho da curva de histerese são de grande importância para determinar as aplicações dos materiais magnéticos (CULLITY et. al., 2009).

Através das características da curva de histerese, os materiais ferro/ferrimagnéticos podem ser classificados como macios ou duros. Em materiais macios, o movimento das paredes de domínio acontece facilmente no momento de magnetização ou desmagnetização. Como resultado, estes materiais exibem uma área dentro da curva de histerese pequena, características de pequenas perdas de energia magnética (figura 5). Esses materiais

apresentam baixa coercividade e alta permeabilidade magnética o que torna fácil sua magnetização e desmagnetização. Para os materiais duros, o movimento das paredes de domínio acontece com maior dificuldade se comparado aos materiais macios. Estes materiais exibem uma alta coercividade, alta magnetização remanente e de saturação, bem como uma baixa permeabilidade magnética. Essas propriedades resultam em uma curva de histerese larga (figura 5), característica de materiais que são dificilmente magnetizados ou desmagnetizados (MATHEW et al., 2007; CALLISTER, 2016).

Figura 5: Curvas de histerese de materiais macios e duros.



Fonte: Modificado de CALLISTER (2016).

2.3 Ferritas

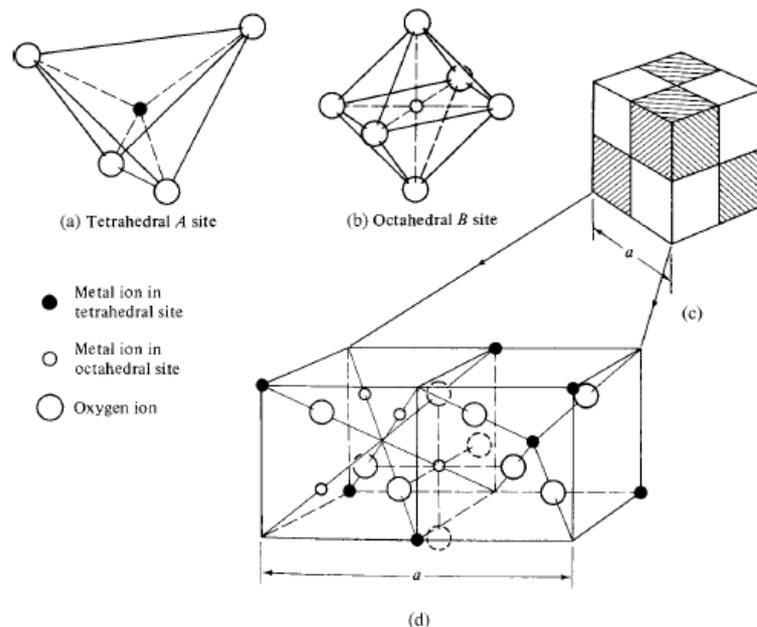
Ferritas são materiais formados por óxidos de ferro, normalmente hematita (Fe_2O_3), e outro metal. De acordo a sua estrutura cristalina, as ferritas podem ser classificadas como: espinélio (cúbica), magnetoplumbita (hexagonal), granada e perovskita. Geralmente, as estruturas cúbicas apresentam características magnéticas de materiais macios, enquanto as ferritas de estrutura hexagonal apresentam características de materiais duros. A ferrita de cobalto é uma exceção, pois possui estrutura cúbica e apresenta características magnéticas de materiais duros (CULLITY et al., 2009).

As estruturas da forma espinélio cúbica apresentam a fórmula MeFe_2O_4 que também pode ser representada como $\text{Me}^{2+}\text{O}^{2-}(\text{Fe}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_3$, onde o Me refere-se a um metal divalente como ferro, cobalto, níquel, manganês, cobre ou zinco. Nessa estrutura os íons de oxigênios

encontram-se dispostos em arranjos de forma tetraédrica e octaédrica denominados de sítio tetraédrico e octaédrico, respectivamente e, os íons metálicos encontram-se posicionados dentro desses sítios, como mostrado na figura 6. Dessa forma, quando um íon metálico ocupa um sítio tetraédrico (sítio A), ele tem como primeiros vizinhos 4 átomos de oxigênio e quando um íon metálico ocupa um sítio octaédrico (sítio B), ele tem como primeiros vizinhos 6 átomos de oxigênio. Apesar dos sítios A e B estarem distribuídos ao longo de todo o cristal, em uma célula unitária, somente um oitavo dos sítios tetraédricos e metade dos sítios octaédricos são ocupados pelos íons metálicos (CALLISTER, 2016; CULLITY et. al., 2009).

Quando todos os íons de Me^{2+} e Fe^{3+} encontram-se nos sítios A e B respectivamente, consideramos esse arranjo como espinélio normal. Outro arranjo conhecido na forma cúbica é o espinélio invertido, no qual os íons de Me^{2+} encontram-se nos sítios octaédricos (sítio B) assim como a metade dos íons de Fe^{3+} . A outra metade dos íons de Fe^{3+} encontram-se na posição tetraédrica (sítio A). Quando a distribuição dos íons de Me^{2+} e Fe^{3+} que não satisfazem as formas espinélio normal e invertida, a estrutura é conhecida como espinélio mista (CALLISTER, 2016; CULLITY et. al., 2009).

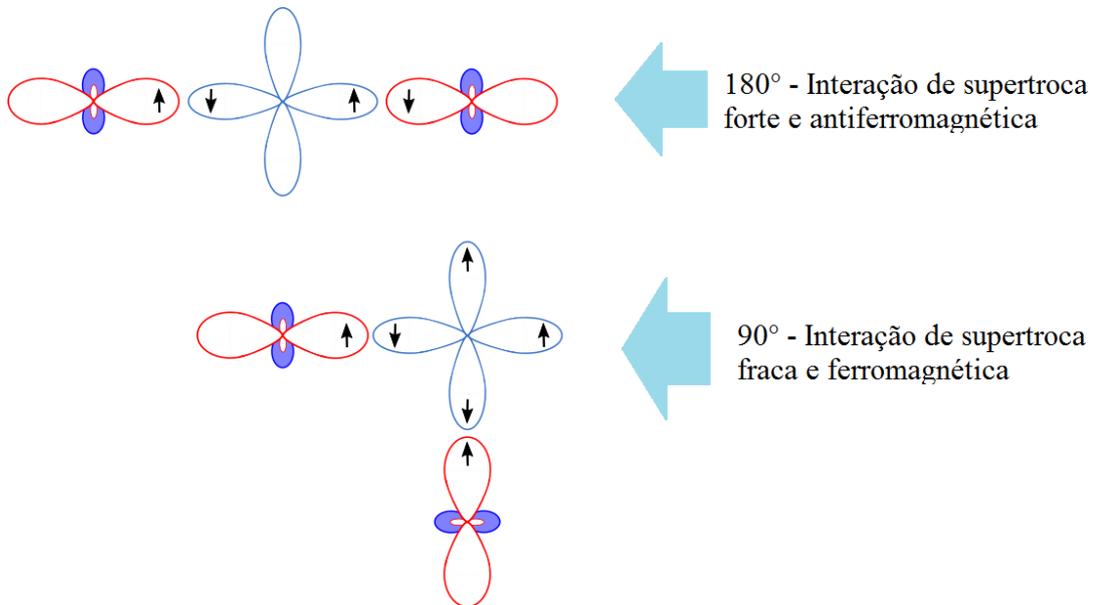
Figura 6: Esquema dos sítios (a) tetraédricos e (b) octaédricos presentes em (c) e (d) célula unitária do espinélio cúbico.



Fonte: Modificado de CULLITY et. al. (2009).

A interação de troca entre os íons metálicos da ferrita sempre é intermediada pelos íons de oxigênio presentes nos vértices do sítio A e B (CULLITY et al. 2009; O'HANDLEY, 2000). Este tipo de interação magnética é denominado interação indireta ou de supertroca. De acordo com as regras de Goodenough-Kanamori-Anderson, esta interação depende diretamente da hibridização dos orbitais p e d, da ocupação dos orbitais d dos metais de transição e do ângulo de ligação entre os orbitais semi-preenchidos. Sendo o ordenamento magnético do material estabelecido pela ocupação dos elétrons nos orbitais e o ângulo de ligação. Assim, quando a interação ocorre entre orbitais semi-preenchidos formando um ângulo de 90° , ela é fraca e ferromagnética. No entanto, quando a interação ocorre entre orbitais semi-preenchidos formando um ângulo de 180° , ela é forte e antiparalela (Figura 7). Portanto, as interações dos íons posicionados nos sítios A e B dão origem ao ordenamento ferrimagnético, típico das ferritas (CULLITY et al., 2009; O'HANDLEY, 2000; GEERTSMA et al. 1996).

Figura 7: Interação de supertroca entre os orbitais formando ângulos de 90° e 180° .



Fonte: Do autor (2017).

Os materiais ferrimagnéticos possuem magnetização espontânea a temperatura ambiente, além de apresentar magnetização de saturação e histerese. Nos anos de 1933 a 1945, as propriedades magnéticas desses materiais já eram conhecidas, sendo produzido em grandes escala para fins industriais. Somente em 1948, Néel (NÉEL, 1948) apresentou um

estudo sobre as propriedades das ferritas, passando a ser classificadas como ferrimagnéticas. (CULLITY et al., 2009).

As excelentes propriedades magnéticas das ferritas somadas ao seu baixo custo faz possível sua produção a larga escala. Elas são empregadas em grande parte de dispositivos eletrônicos tais como aparelhos de televisão, placas de vídeo, receptores de sinal, elementos de circuito de computadores, telefones, automóveis e dispositivos de memória, entre outros (SUGIMOTO, 1999). Mais recentemente, na sua forma nanométrica, as ferritas são materiais promissores para serem utilizados em aplicações biomédicas tais como: hipertermia, agentes de contraste de imagens (PANKHURST et al., 2009) e em vetorização de medicamentos (ANSARI, 2017). Também podemos destacar o uso das nano ferritas em núcleos de transformadores (KITTEL 2016), sensores de gás (SUTKA, 2016), conversores de energia (GOMES, 2014) e blindagem magnética (BAYRAKDAR, 2016; YANG et. al, 2016).

2.4 Ferritas de Cobalto

As ferritas de cobalto (CoFe_2O_4), apresenta estrutura espinélio invertida ou mista e pode ser representado pela fórmula $(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})^A[\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}]^B\text{O}_4$, onde x é a posição dos íons de cobalto nos sítios tetraédricos (sítio A)(JAUHAR et al. 2016). Como mencionado anteriormente a ferrita de cobalto é um material magneticamente duro. Na sua forma *bulk*, ela se destaca por possuir alta anisotropia magnetocristalina ($K_u=20 \cdot 10^5 \text{ ergs/cm}^3$), alta coercividade ($H_c= 750\text{-}980 \text{ Oe}$), magnetização de saturação moderada ($M_s=80 \text{ emu/g}$) e alta temperatura de Curie (520°C). Ela também apresenta boa resistência mecânica e alta estabilidade química (CULLITY, 2009; JAUHAR et al., 2016; VIRDEN et al., 2007; ZHANG et al., 2017; GUZIK et al., 2017; MAAZ et al., 2009).

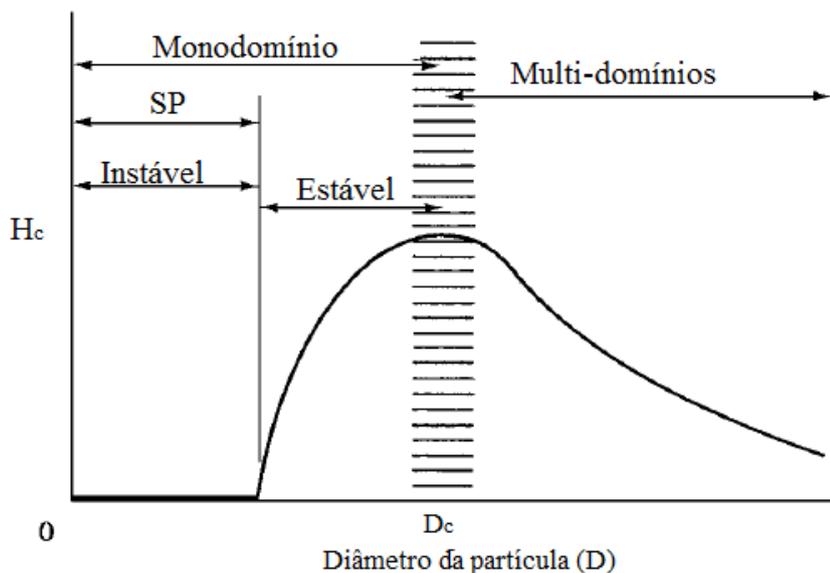
Nas últimas décadas, nanopartículas de ferrita de cobalto mostravam-se materiais promissores para serem usadas em diversas áreas. As pesquisas são direcionadas em áreas tecnológicas na aplicação em sensores de detecção (JAUHAR et al., 2016; VASUKI et al., 2017; BAGADE et al., 2017), em dispositivos de absorção de microondas (LI et al., 2017; ZHANG et al., 2017) e em supercapacitores (GAO et al., 2017); áreas biomédicas com a aplicações em hipertermia, vetorização de medicamentos, separação magnética e contraste de imagem para ressonância magnética (SHARIFI et al., 2012, DEY et al. 2017, AMIRI et al, 2013) e em áreas químicas aplicadas em catálise (ZENG et al. 2017; SI et al. 2017),

fotocatálise (SUNDARARAJAN et al. 2017), eletrocatalise (HUANG et al. 2017) e em tratamentos em águas residuais na absorção de corantes têxteis (NASSAR et al. 2017; MEHRABI et al., 2017).

Como mostrado através de pesquisas, em escalas nanométricas, as propriedades dos materiais magnéticos variam quando comparadas aos materiais macroscópicos. Os acoplamentos magnéticos entre os íons metálicos, a estabilidade de domínios e, portanto, a energia magnetostática é diretamente influenciada devido a redução de tamanho das partículas. Assim, pode-se observar que nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto apresentam diferentes valores de coercividade e magnetização de saturação como efeito da redução de tamanho (CULLITY, 2009). Como exemplificação do efeito da redução do tamanho sobre as propriedades magnéticas do material, na figura 8, é apresentada a variação da coercividade intrínseca em função do tamanho médio das partículas, assumindo-se partículas esféricas.

Na figura 8, observa-se que a coercividade aumenta ao diminuir o tamanho médio das partículas até atingir um valor máximo e, posteriormente, diminui. Na região de multidomínios, o aumento no valor da coercividade em função da diminuição do tamanho médio das partículas é devido ao menor número de domínios magnéticos presentes no material, a fim de minimizar a energia magnetostática total.

Figura 8: Variação da coercividade H_c da partícula em função do diâmetro médio (D).



Fonte: modificado CULLITY (2009).

A coercividade atinge seu valor máximo quando as partículas do material apresentam um determinado tamanho crítico D_c . Neste ponto, a energia de troca entre os spins das paredes de domínios é maior que a energia magnetostática necessária para a formação de domínios. Dessa forma, a formação de domínios não é energeticamente conveniente para o sistema e, conseqüentemente, ocorre a formação de apenas um único domínio, também chamado de monodomínio magnético (MARTINS et al., 2012). Portanto, abaixo de D_c o sistema não apresenta multidomínios (MD) passando a existir como um sistema monodomínio.

Da mesma forma que nos nanomateriais magnéticos de modo geral, a coercividade das ferritas também segue o comportamento mostrado na figura 8. De acordo com Maaz et al. (2007), o diâmetro crítico da ferrita de cobalto sintetizada pelo método químico de coprecipitação é de 28 nm. Já Mohaideen et al. (2013), obtiveram um diâmetro de 34 nm em nanopartículas de ferrita de cobalto sintetizadas pelo método de autocombustão. Já Moosavi et al. (2017), a partir da síntese hidrotérmica sintetizaram nanopartículas de ferrita de cobalto com diâmetro crítico de 70-80nm. Esses dados mostram que os métodos de síntese utilizados para a obtenção de nanopartículas magnéticas são relevantes para a determinação das propriedades magnéticas destes materiais.

Outro fator importante e que influencia diretamente as propriedades magnéticas das ferritas de cobalto é a distribuição dos cátions na rede cristalina. Dependendo do método de síntese, a proporção estequiométrica entre os íons Me^{2+} e Fe^{3+} de 1:2 não é mantida. Dessa forma, o material pode apresentar íons de ferro divalentes (Fe^{2+}), levando à formação de hematita (Fe_3O_4) e outras fases secundárias não desejadas sua composição. No entanto, a presença da fase hematita pode mudar as propriedades magnéticas do material, como sua magnetização de saturação (NASERI, 2010).

2.5 Métodos de Síntese

As características morfológicas e magnéticas das ferritas estão diretamente ligadas ao processo e condições de síntese a que são submetidas (JAUHAR et al., 2016). Dependendo da especificidade e da aplicação que pretende ser alcançada é possível escolher o melhor método de produção do material. Nesse sentido, o estudo sobre o efeito das formas de síntese, dos parâmetros de síntese e sua influência nas propriedades magnéticas da ferrita de cobalto ainda são temas recorrentes na literatura (MEDEIROS et al., 2017; FABRIS et al., 2017; PRABHAKARAN et al., 2017; BRICEÑO et al., 2017; PEIXOTO et al., 2017). Existem

diversas rotas de síntese química, utilizadas para a obtenção de óxidos metálicos, dentre elas podemos citar: co-precipitação, sol-gel, método cerâmico, combustão, hidrotermal, micro-emulsão, métodos dos citratos e o método do precursor polimérico (JAUHAR et al., 2016; GHARAGOZLOU et al., 2009).

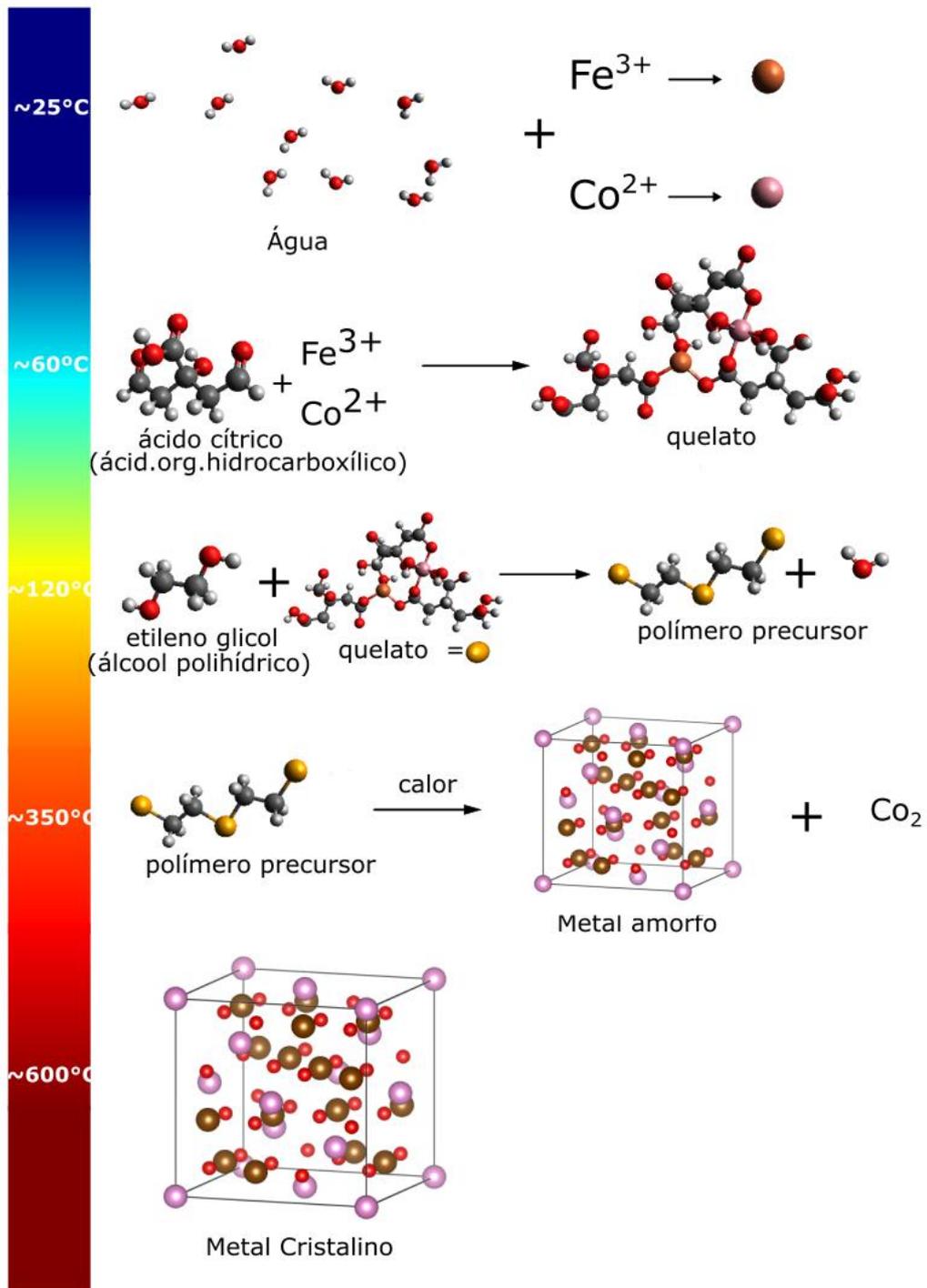
O método Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos, foi desenvolvido em 1967, por Maggio P. Pechini (PECHINI, 1967) e é utilizado na síntese de óxidos metálicos com controle estequiométrico, morfológico e de tamanho de partícula formada, além de garantir a uniformidade do cristal. Outras vantagens do método são sua simplicidade, baixo custo e baixa temperatura de processamento (GHARAGOZLOU et al., 2009; DANKS et al., 2016).

De modo geral, este método baseia-se na capacidade de ácidos orgânicos hidrocarboxílicos em formar estruturas conhecidas como quelatos com íons metálicos. A estrutura denominada quelatos consiste em íons metálicos presos por mais de uma ligação covalente a uma cadeia carboxílica (figura 9). O processo de polimerização utilizado para a obtenção do polímero precursor é a polimerização *in situ*. Neste processo, a temperatura ambiente, os íons metálicos são adicionados a uma solução contendo ácido hidrocarboxílico e em seguida misturados com álcool polihídrico. A mistura é aquecida para dar início da poliesterificação. O produto final é um poliéster formado por cátions dispersos homogeneamente por toda a cadeia polimérica (PECHINI, 1967; GHARAGOZLOU et al., 2009; KAKIHANA, 1996; DANKS et al., 2016).

No processo seguinte, o poliéster, também chamado de resina, passa por um tratamento térmico, o qual é dividido em duas etapas. Na primeira etapa as amostras são tratadas termicamente utilizando-se temperaturas que variam entre 300° e 350°C. Nesta etapa ocorre a quebra das cadeias do polímero e todo o material orgânico é removido. Na segunda etapa, a temperatura é elevada acima de 350°C para dar lugar à formação do óxido misto com estequiometria controlada (GHARAGOZLOU et al., 2009; KAKIHANA, 1996). Na figura 9 é representado um esquema representativo do método de síntese de Pechini. Na literatura, é destacada a modificação do processo de síntese pelo método Pechini a fim de adequá-la à síntese de materiais ou estruturas aprimoradas (DANKS et al., 2016). Como o próprio nome o sugere, o método modificado para a ser denominado de método Pechini modificado.

Na figura 9, são expostas as reações químicas que acontecem no processo de síntese de acordo com a temperatura da solução.

Figura 9: Esquema do processo síntese pelo método Pechini para síntese de ferrita de cobalto.



Fonte: Do autor (2017).

O método presente nesse trabalho é uma modificação do método Pechini, onde os íons metálicos serão adicionados à solução do ácido hidrocarboxílico e o álcool polihídrico a uma temperatura abaixo da temperatura de polimerização dos reagentes. Assim que todos os

íons forem totalmente diluídos na solução, a temperatura será elevada para o início da formação da resina. Dessa forma, pretende-se contornar dificuldades como a baixa solubilidade dos íons metálicos, garantido a melhor distribuição desses íons pela resina e assim, reduzir o aparecimento de fases indesejadas no produto final.

2.6 Polímeros condutores

Polímeros são macromoléculas compostas basicamente de cadeias de hidrocarbonetos, formadas pela repetição de unidades fundamentais conhecidas como monômeros. Apesar da maior parte dos monômeros serem formadas de carbono e hidrogênio, a estrutura também pode apresentar outros elementos como nitrogênio, oxigênio, cloro, flúor ou enxofre. As propriedades apresentadas pelos polímeros dependem diretamente das características físicas e químicas das cadeias, sendo possível alterar suas propriedades alterando algum elemento do seu monômero (CALLISTER, 2016).

Até 1950, as características associadas a esses materiais eram basicamente mecânicas e suas aplicações eram referentes à resistência mecânica, flexibilidade, dureza, viscosidade e por apresentarem atributos de isolante térmico e elétrico. Nos anos 50, na tentativa de desenvolver materiais que apresentem características mecânicas de polímero e as eletromagnéticas dos metais, levaram a adição de portadores de carga no processo de polimerização, resultando em polímeros com capacidades intrínsecas de condução (FAEZ et al., 2000; CALLISTER, 2016; VALADARES et al., 2009; MANO, 2004).

Em 1977, foi apresentada uma classe de polímeros que alcançavam considerável estado de condução depois de submetidos a um processo químico apropriado, sem a necessidade da adição de portadores. A pesquisa realizada por Shirakaw em colaboração com MacDiarmid e Heeger, acusou a capacidade condutiva (10^2 S/cm) do poliacetileno (10^{-5} S/cm) depois de ser submetido a um processo de dopagem com iodo. Anos depois, com a devida dopagem, Naarman e Theophilou conseguiram aumentar a condutividade desse polímero a um valor comparado ao do cobre (10^6 S/cm). Essa nova classe é conhecida como polímeros intrinsecamente condutores ou metais sintéticos (FAEZ et al., 2000; ADHIKARI et al., 2004; HEEGER et al., 2001; CHIANG et al., 1977).

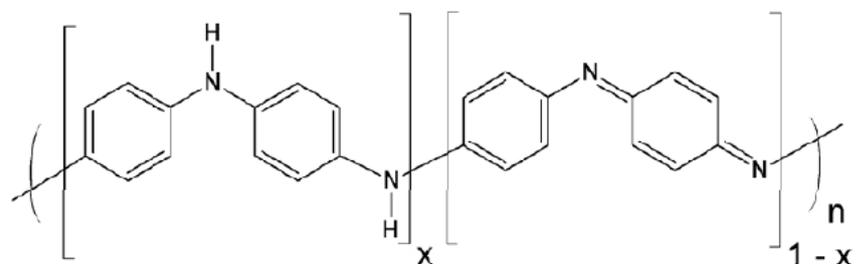
A propriedade condutiva desses polímeros está diretamente relacionada com a estrutura conjugada da cadeia principal, caracterizada pela alternância de ligações dupla (σ e

π) e simples (σ). As ligações σ são responsáveis por manter a conformação da cadeia enquanto as ligações π são mais fracas e seus elétrons podem ser retirados ou colocados através de ação de agentes dopantes que promovem a redução ou oxidação do polímero (FAEZ et al., 2000; ADHIKARI et al., 2004). Quando um polímero conjugado está sujeito à ação de agentes dopantes, que reduzem ou oxidam parte da sua cadeia, é induzido o aparecimento portadores de carga. Esses, por sua vez, sofrem atração pelas unidades de repetições vizinhas tornando-se cargas deslocalizadas. À medida que são submetidos a um campo elétrico, os elétrons podem se movimentar para a vizinhança ao longo de toda a cadeia, resultando no deslocamento de carga e transformando o polímero (isolante) em condutor ou semicondutor (HEEGER, 2001). A possibilidade de se obter polímeros conjugados com diversos valores de condutividade abriu um novo leque de possibilidades para a obtenção de materiais inovadores, aplicados em diferentes áreas da tecnologia. Eles fazem parte de dispositivos eletrônicos (FAEZ et. al., 2000), emissores de luz (OLED) (VALADARES et al., 2009), sensores (ADHIKARI et al., 2004; BAI et al., 2007) e materiais fotovoltaicos (SARICIFTCI, 2004).

2.6.1 Polianilina (PANI)

A polianilina ou PANI (figura 10) faz parte do grupo dos polímeros intrinsecamente condutores, sintetizado a partir da polimerização da anilina. Juntamente com outros derivados do mesmo monômero, formam um grupo de metais sintéticos que se distinguem dos outros da mesma classe por sua estabilidade química em temperatura ambiente, baixo custo de síntese, fácil dopagem, polimerização e processabilidade (MATTOSO, 1996).

Figura 10: Estrutura da polianilina.



Fonte: SONG et. al. (2013).

A figura 10 é a representação estrutural da polianilina na forma base não dopada. O termo da esquerda (x) é relacionado com a parte reduzida da cadeia, onde o nitrogênio amida encontra-se ligado aos anéis benzeno e o termo da direita ($1-x$) com a parte oxidada, relacionada com o nitrogênio imina ligada aos anéis benzóides e quinóides. O polímero pode ser oxidado em diferentes proporções, ou graus, dependendo do tipo de dopagem a que foi submetido. No caso da polianilina, esses graus são bem conhecidos e interferem diretamente na condução e cor apresentada pelo material. Os estados possíveis da PANI são definidos como: leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina, oxidadas em 0, 25, 50, 75 e 100% respectivamente. Na figura 11 são expostos alguns desses estados e suas características. (MATTOSO, 1996; ADHIKARI et al., 2004).

Dentre os citados, a esmeraldina apresenta maior estabilidade depois de dopada, com 50% da cadeia oxidada. Nesse nível de oxidação a PANI possui a tonalidade verde característico e melhor condução em relação aos outros estados, atingindo condutividade de 10^4 S/cm (MATTOSO, 1996; ADHIKARI et al., 2004).

Figura 11: Esquema dos diferentes estados de oxidação da polianilina e suas características.

Estado de oxidação	Estrutura	Cor	Característica
Leucoesmeraldina		amarela	isolante completamente reduzida
Sal de esmeraldina		verde	condutora parcialmente oxidada
Base esmeraldina		azul	isolante parcialmente oxidada
Pernigranilina		púrpura	isolante completamente oxidada

Fonte: modificado FAEZ et al. (2000).

Além do processo de oxidação e redução, a polianilina e seus derivados podem ser dopados por protonação. A dopagem por protonação promove o aparecimento de portadores de carga deslocalizados sem alterar o número de elétrons da cadeia. Nesse caso, a protonação acontece nos nitrogênios (amina e imina) e os agentes dopantes não são introduzidos na cadeia, mas encontra-se em sua proximidade. Para esse tipo de dopagem são utilizados ácidos protônicos como agentes e dentre eles se destacam os ácidos funcionalizados que também apresentam características surfactantes, tornando a PANI solúvel em solventes orgânicos e mais resistente a temperatura se comparado à dopagem por ácidos inorgânicos. A dopagem

por protonação, oxidação e redução é reversível, sendo possível mudar os estados de oxidação da cadeia com a utilização de agentes dopantes e alterando o pH do meio (Figura 12)(FAEZ et al., 2000; ADHIKARI et al., 2004; HEEGER, 2001).

A síntese da PANI pode ser realizada através dos métodos químicos ou pelo método eletroquímico. A síntese química é muito utilizada industrialmente, uma vez que permite a produção do polímero em grande escala e com alto grau de pureza (MATTOSO, 1996). O processo tem como resultado sal esmeraldina em forma de pó, com alto peso molecular. O valor desse último associa-se a condutividade e resistência mecânica. Assim, polímeros com alto peso molecular possuem maior condução e resistência mecânica, possibilitando diversas aplicações (MATTOSO, 1996; ADHIKARI et al., 2004).

A síntese eletroquímica é realizada em meio ácido onde a anilina é oxidada anodicamente, resultando na síntese de polianilina em forma de filme sobre um eletrodo inerte. Nesse tipo de síntese não é necessário o uso de agentes oxidantes ou catalisadores. A concentração da solução que formo eletrólito se relaciona diretamente com o peso molecular, solubilidade, morfologia e condutividade do polímero (MATTOSO, 1996; ADHIKARI et al., 2004).

Devido a facilidade de processamento e dopagem, juntamente com sua condução elétrica, estabilidade química e baixo custo de síntese (ADHIKARI et al., 2004), a polianilina vem sendo estudada a fim de aprimorar e aumentar sua rede de aplicações. A PANI já é utilizada em trabalhos como inibição de fotocorrosão (WANG et al, 2016), área biológica como imunossensores (ZHANG et al., 2016; SONG et al., 2013) e sensores de gás (TIGGEMANN et al., 2016; GAVGANI et al., 2016).

2.7 Nanocompósitos poliméricos

Nanocompósitos são sistemas constituídos pela mistura de duas ou mais fases de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica, onde pelo menos uma das fases possui dimensões nanométricas. Nessa estrutura, um dos componentes é usado como matriz enquanto o outro se encontra disperso no meio. O objetivo desse processo é favorecer a interação em pequenas escalas (nanométrica, molecular e atômica) entre cada elemento envolvido resultando em um novo compósito com características diferentes das

apresentadas pelos componentes que o forma. (ESTEVEES et al., 2004). Nesse sentido, a produção de nanocompósitos de matriz polimérica é promissora.

Estudos mostraram que as adições de nanopartículas inorgânicas nesse tipo de matriz resultaram em materiais com maior resistência mecânica, resistência térmica ou com propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas superiores quando comparados ao cada componente isolado (ESTEVEES et al., 2004). Particularmente, nanocompósitos constituídos por polímeros, como fase orgânica, e óxidos magnéticos nanoparticulados, como fase inorgânica, encontram aplicações variadas tais como imobilização de enzimas (ANDRADE et al., 2014), tratamento de águas residuais (XIONG et al., 2012), carregadores de drogas (MUSHTAQ et al., 2017), biossensores (SHAHNAVAZ et al., 2014), entre outros.

Especificamente, nanocompósitos contendo ferrita de cobalto apresentam pesquisas voltadas para a produção de materiais testados em vários campos de aplicação. Eles são promissores para a fabricação de materiais absorvedores de microondas (LIN et al., 2016; YANG et al., 2016; SABET et al., 2017; XU et al., 2017), dielétricos (ALCANTRA et al., 2013) e supercapacitores (XIONG et al., 2014), células de combustível (MOHANRAJU et al., 2015), fotocatalisador (KIM et al., 2016; XIONG et al., 2012; LENG et al., 2013; XIONG et al., 2013) e catalisador (ZHANG et al.; 2016). Na área biomédica, elas são usadas em caso de magnetofecção e liberação prolongada de fármacos (AMIRI et al., 2013) e, na área biológica, como inibidores de fungos (KHAN et al., 2014; KOOTI et al.; 2014). Em todos os casos, as propriedades magnéticas dos nanocompósitos à base de ferrita de cobalto são fortemente influenciadas por características como a distribuição do tamanho da partícula e a uniformidade com que ela é dispersa na matriz polimérica. Características, estas determinadas pelo processo de síntese utilizado.

Neste sentido, várias rotas de síntese vêm sendo exploradas para a preparação de nanocompósitos à base de nanopartículas de ferrita de cobalto. Todas elas primam pela obtenção de nanopartículas com controle de tamanho e boas propriedades magnéticas, visando assim melhorar as propriedades dos nanocompósitos (PINA et al., 2015; TANRIVERDI et al., 2011; DONG et al., 2016; ARUL et al., 2017; HASHIM et al., 2013; CHITRA et al., 2015). Uma das rotas utilizadas para síntese de nanocompósitos é a síntese por polimerização *in situ* do monômero. Neste método de síntese, os componentes inorgânicos são dispersos na solução contendo o monômero. Depois de todos os componentes dispersos e solubilizados na solução, a mistura passa pelo processo de polimerização

(KANGO et al. 2013), resultando em nanocompósitos formados por componentes inorgânicos, em uma matriz polimérica.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Obtenção das amostras

A seguir, serão descritos os procedimentos experimentais para a síntese das amostras de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) e dos nanocompósito de PANI/ CoFe_2O_4 . As sínteses foram desenvolvidas no Laboratório de Preparação de Amostras do Departamento de Física da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

3.1.1 Síntese química das nanopartículas de ferrita de cobalto

A síntese das nanopartículas de ferrita de cobalto foi realizada de acordo com o método Pechini modificado (MEDEIROS et al., 2015; GHARAGOZLOU et al., 2009). Na tabela 1 são listados os reagentes utilizados assim como suas fórmulas químicas, pureza e procedência.

Tabela 1: Materiais utilizados para síntese da ferrita de cobalto.

Materiais	Fórmula	Procedência e pureza
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Sigma-Aldrich (99,8%)
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Sigma-Aldrich (98%)
Nitrato de Ferro (III)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Sigma-Aldrich ($\geq 98\%$)
Nitrato de Cobalto (II)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	Sigma-Aldrich ($\geq 98\%$)

Fonte: Do autor (2017)

O processo de síntese para a obtenção das nanopartículas de cobalto foi realizado em duas etapas: i) na primeira etapa obteve-se uma resina polimérica bastante viscosa e ii) na segunda etapa, esta resina foi calcinada tornando-se um sólido de cor escura. Todas as sínteses realizadas foram feitas usando-se a proporção molar de 3:2:1 entre o ácido cítrico, nitrato de ferro e nitrato de cobalto e a proporção em massa de 40:60 entre o etilenoglicol e o ácido cítrico.

Inicialmente, no primeiro grupo de amostras variou-se a taxa de aquecimento para a obtenção da resina polimérica assim como a temperatura de calcinação, tendo como base a revisão bibliográfica feita na literatura (MEDEIROS et al., 2015). Em seguida, estas amostras foram analisadas através de difração de raios X e com base nesses resultados estabeleceu-se a rota de síntese conforme a metodologia descrita a seguir:

Para a obtenção da resina polimérica, em um béquer foram colocados 20 ml de água deionizada; 24,7 g de ácido cítrico e 10,8 ml de etilenoglicol. A mistura foi mantida sob agitação constante a temperatura de 60 °C. Em seguida, foram adicionados 17,3 g de nitrato de ferro e 12,5 g de nitrato de cobalto, os quais foram diluídos completamente dentro da solução. Esta solução continuou sob agitação durante 15 minutos a temperatura de 70 °C. Posteriormente, ela foi colocada em cadinhos de porcelana e tratada termicamente a temperatura T_1 de 350°C por 1h. Nesta etapa a solução foi pirolisada e o excesso de água removido. Na sequência, as amostras foram calcinadas em atmosfera aberta. Finalmente, após seu resfriamento até a temperatura ambiente, elas foram maceradas, obtendo-se um pó fino e uniforme o qual foi guardado em um recipiente hermeticamente fechado, como mostrado na figura 12. Na tabela 2 são descritas em detalhe as taxas de aquecimento, as temperaturas de calcinação utilizadas na síntese das amostras e as respectivas massas obtidas.

Tabela 2: Temperaturas de aquecimento utilizadas na síntese das amostras e suas respectivas massas.

Parâmetros de aquecimento				
Amostra	Temperatura (°C)	Tempo de aquecimento (h)	Taxa de aquecimento (°C/min.)	Massa (g)
Co-1	$T_1=350^\circ\text{C}$ $T_2=750^\circ\text{C}$	Pat ₁ =1h Pat ₂ =2h	$v_1= 20^\circ\text{C}/\text{min}$ $v_2= 10^\circ\text{C}/\text{min}$	2,6297
Co-2	$T_1=350^\circ\text{C}$ $T_2=800^\circ\text{C}$	Pat ₁ =1h Pat ₂ =2h	$v_1= 20^\circ\text{C}/\text{min}$ $v_2= 10^\circ\text{C}/\text{min}$	2,7156
Co-3	$T_1=350^\circ\text{C}$ $T_2=850^\circ\text{C}$	Pat ₁ =1h Pat ₂ =2h	$v_1= 20^\circ\text{C}/\text{min}$ $v_2= 10^\circ\text{C}/\text{min}$	2,6164
Co-4	$T_1=350^\circ\text{C}$ $T_2=900^\circ\text{C}$	Pat ₁ =1h Pat ₂ =2h	$v_1= 20^\circ\text{C}/\text{min}$ $v_2= 10^\circ\text{C}/\text{min}$	2,7128

Fonte: Do autor (2017).

Figura 12: Ferrita de Cobalto obtida pelo método Pechini.



Fonte: Do autor (2017).

3.1.2 Síntese química da PANI

Para a obtenção da polianilina foram usados como agente dopante o ácido clorídrico (HCl) e o ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA). Este último é um ácido funcionalizado que também atua como surfactante tornando o material mais solúvel em meios orgânicos. O persulfato de amônio (APS) foi utilizado como inicializador da reação e agente oxidante. A acetona, como solvente orgânico é utilizado para lavar a PANI e retirar resíduos orgânicos. Os reagentes utilizados para a obtenção da polianilina, assim como suas fórmulas químicas, pureza e procedência são descritos na tabela 3.

Tabela 3: Lista dos materiais utilizados no processo de síntese da polianilina.

Materiais	Fórmula	Procedência e pureza
Ácido Clorídrico	HCl	Sigma-Aldrich (37%)
Persulfato de Amônio (APS)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Sigma-Aldrich (98%)
Anilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Aldrich (99,5%)
Ácido Dodecilbenzeno Sulfônico (DBSA)	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	Azul-Química(90%)
Acetona	CH_3COCH_3	Recuperada UFLA

Fonte: Do autor (2017).

A síntese da polianilina iniciou-se com a preparação de uma solução de 100 ml de HCl a $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em um balão volumétrico. No primeiro momento, 40 ml desta solução foi colocada em um béquer, onde foram acrescentados e diluídos 1,5 g de APS. Separadamente em outro béquer foram adicionados 40 ml da mesma solução de HCl e 1,28g de DBSA. Esta última mistura foi mantida em banho de gelo e sob agitação magnética constante durante 10 minutos, até obter-se uma solução completamente homogênea. Na sequência, ainda nas condições de banho de gelo e de agitação contínua, foram adicionadas a essa solução 1 ml de anilina purificada por destilação e a solução de APS previamente preparada. A solução de APS foi lentamente gotejada na solução, a qual permaneceu em agitação por 10 minutos e em seguida colocada na geladeira por 24h. Posteriormente, o material sintetizado foi lavado com água deionizada e acetona e filtrado a vácuo. A secagem da amostra ocorreu em temperatura ambiente, resultando em um pó de cor verde, característico do estado sal esmeraldina. Uma vez seco, a polianilina foi macerada e armazenada em um recipiente hermeticamente fechado, como mostrado na figura 13. A massa de polianilina obtida no fim do processo foi de 1,1215 gramas.

Figura 13: Polianilina sintetizada pelo método químico.



Fonte: Do autor (2017).

3.1.3 Síntese Química do nanocompósito PANI/ CoFe₂O₄

Os nanocompósitos foram produzidos através da síntese química utilizando-se o método de polimerização *in situ*. Como mencionado anteriormente, esse método consiste em inicializar a polimerização da anilina na presença da ferrita de cobalto, garantindo assim a interação entre a ferrita e o polímero (PRASANNA et al., 2011). Para isso, a rota de síntese foi feita conforme a metodologia descrita na seção 3.1.2, onde as nanopartículas de ferrita de cobalto foram adicionadas à solução do APS diluído em HCl.

Os nanocompósitos foram produzidos utilizando-se PANI e ferrita de cobalto em diferentes proporções. As porcentagens de ferrita de cobalto adicionadas ao polímero foram de 40, 60 e 80% do número de mols do monômero. Para a síntese dos nanocompósitos foram utilizadas as amostras de ferrita de cobalto Co-1, Co-2 e Co-3. A amostra Co-4 não foi utilizada para síntese de nanocompósitos PANI/CoFe₂O₄ por exibir baixa magnetização de saturação, como será apresentado na seção 4.3.1.1. Na tabela 4 são listadas as amostras produzidas em função da porcentagem de ferrita de cobalto adicionada ao polímero. Em todas as amostras obtivemos o nanocompósito de cor verde, característica da polianilina condutora (figura 14).

Tabela 4: Amostras no nanocompósito de PANI/CoFe₂O₄ de acordo com a ferrita utilizada como base para síntese, a proporção em mols ferrita: anilina e as respectivas massas.

Amostra nanocompósito	Amostra de ferrita utilizada na síntese	Proporção de ferrita em relação à anilina (%)	Massa (g)
PCo1-1	Co-1	40%	1,4372
PCo1-2		60%	1,6442
PCo1-3		80%	1,8476
PCo2-1	Co-2	40%	1,3265
PCo2-2		60%	1,6324
PCo2-3		80%	1,8183
PCo3-1	Co-3	40%	1,3246
PCo3-2		60%	1,6489
PCo3-3		80%	1,8337

Fonte: Do autor (2017).

Figura 14: Nanocompósito PANI/CoFe₂O₄ sintetizados.



Fonte: Do autor (2017).

3.2 Métodos de caracterização

As amostras sintetizadas foram caracterizadas estrutural e magneticamente através das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDX) e Magnetômetro de amostra vibrante (VSM) acoplado a um eletroímã.

3.2.1 Caracterização Estrutural

3.2.1.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Essa técnica baseia-se em incidir sobre a amostra radiação infravermelha e a partir do sinal emitido, analisar quais energias de radiação foram absorvidas ou transmitidas. Os dados coletados são convertidos por uma transformada de Fourier e o resultado é um espectro com bandas das energias absorvidas pela amostra, onde cada banda é associado à frequência do modo vibracional presente na estrutura. As frequências de vibração são características para cada tipo de ligação química e elementos envolvidos na ligação. Assim, a partir da análise do espectro de infravermelho é possível identificar os modos vibracionais das amostras (STUART, 2004).

Neste trabalho, as medidas por FTIR foram realizadas no equipamento Irapaffinity-1 da marca Shimadzu com resolução 4.0 cm^{-1} e 64 scans, numa faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . As medidas foram realizadas no Laboratório de Química - Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ)/ UFLA.

3.2.1.2 Difração de raios X (DRX)

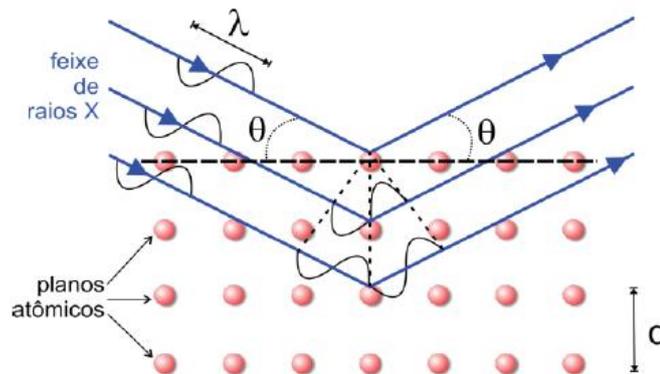
A difração de raios X é uma técnica de caracterização estrutural a partir da incidência de ondas em raios X sobre materiais. Nessa técnica, a radiação incidida sofre espalhamentos elásticos na forma de difração quando interage com as partículas ou íons nos planos cristalográfico da amostra (Figura 15). Os planos presentes no cristal são definidos a partir dos índices de Miller (hkl). A difração acontece se a distância d_{hkl} entre os planos for um número inteiro, satisfazendo a lei de Bragg para uma interferência construtiva (equação 4):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \quad (4)$$

Onde λ é o comprimento de onda emitido e θ_{hkl} ângulo entre o eixo emitido e difratado em relação ao plano de Bragg.

A radiação difratada é transformada em um difratograma, no qual os picos (picos de Bragg) são resultado da interferência construtiva dos raios e representam os planos cristalográficos do material. Pelo padrão de interferência é possível estimar a distância entre os planos cristalinos e, conseqüentemente, as características estruturais do material (ASHCROFT, 1976; FONTANIVE et al. 2014).

Figura 15: Esquema do fenômeno de difração de raios X por um cristal.



Fonte: FONTANIVE et al. (2014).

A partir dos difratogramas obtidos por essa técnica é possível estimar o tamanho médio das partículas das amostras analisadas, utilizando-se a equação de Scherrer dada por:

$$\langle D \rangle = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (5)$$

Onde D é o tamanho médio da partícula, k é o fator de forma, adotando uma superfície esférica o de valor de k é 0,94, λ é o comprimento de onda da radiação incidida, β é o valor da largura a meia altura do pico, em radianos, e θ o ângulo de Bragg. KIm

Para obter os valores de θ_{hkl} e de β , cada pico foi ajustado em uma Lorentziana. A partir dessas informações e da distância interplanar obtida pela equação 4 é possível calcular o parâmetro de rede (a) das estruturas cristalinas analisadas pela equação (PRABHAKARAN et al. 2017):

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta_{hkl}} \quad (6)$$

A distância entre os íons de mesmo sítio em uma estrutura do tipo espinélio é dada a partir do parâmetro de rede a (PRABHAKARAN et al., 2017):

$$d_a = 0,25a\sqrt{3} \quad (7)$$

$$d_b = 0,25a\sqrt{2} \quad (8)$$

Onde d_a e d_b são as distâncias entre os íons nos sítios tetraédricos e octaédricos.

As medidas foram realizadas no difratômetro de modelo XRD-6100, marca SHIMADZU, equipado com uma fonte de raios X. A fonte de raios X é um tubo com ânodo de cobre com linha de emissão característica de 1,54 Å / 8,047 keV (Cu-K α_1), potência máxima de 2 kW e detector do tipo cintilador. As medidas foram realizadas no passo de 0,02° com a varredura de 0° a 80°. As medidas foram realizadas no Departamento de Física da UFSCar.

3.2.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Através de medidas de microscopia eletrônica de varredura é possível realizar a caracterização morfológica e topográfica da superfície da amostra. O método de caracterização baseia-se em incidir sobre a amostra um feixe de elétrons que varre toda a superfície. O feixe é gerado a partir do aquecimento de um filamento, como tungstênio, que, em seguida, é acelerado pela alta tensão existente entre o filamento e um ânodo. Então esse feixe é focalizado sobre a amostra. A interação entre o feixe e a amostra resulta na produção de fótons e elétrons que são coletados pelo detector, gerando a imagem (DEDAVID, 2007). Para a obtenção das micrografias MEV, as amostras foram recobertas com ouro e foi

utilizado o equipamento da marca JEOL, Modelo JSM 5800 LV, de feixe de 21kV. As micrografias foram realizadas no Departamento de Física da UFSCar.

3.2.2 Caracterização térmica

3.2.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica consiste em analisar a variação de massa da amostra quando esta é submetida a uma variação de temperatura. O equipamento de TGA consiste em uma termobalança que pesa a amostra enquanto essa é submetida a uma variação de temperatura. De forma geral, quando submetidos a temperaturas elevadas, os materiais perdem massa devido a decomposição de seus constituintes. Sendo assim, através do TGA é possível analisar a composição e estabilidade térmica das amostras.

As medidas foram realizadas em atmosfera de nitrogênio e ar sintéticos, com taxa de aquecimento de 10^o/min no intervalo de 50°C a 1000°C com fluxo de nitrogênio e ar sintético de 50 ml/min. O equipamento utilizado é da marca Shimadzu. As medidas foram realizadas no Laboratório de Química - Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ)/ UFLA.

3.2.3 Caracterização magnética

3.2.3.1 Magnetômetro de amostra vibrante (VSM)

Para análise das características magnéticas do material foram feitas medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado, utilizando-se um magnetômetro de amostra vibrante acoplado a um eletroímã. Para a obtenção da curva de magnetização em função do campo aplicado, a amostra é colocada no centro de um eletroímã para ser magnetizada enquanto oscila com amplitude e frequência conhecida. A partir do fluxo magnético oriundo da amostra é gerada uma corrente de indução a qual é detectada pelas bobinas que atuam como sensor de leitura do VSM. Os valores da corrente de indução são inseridos em um modelo teórico para a determinação do momento magnético da amostra. Como resultado destas medidas é obtido uma curva de histerese característica da amostra, onde são registrados parâmetros como coercividade, magnetização de saturação e magnetização remanente (CULLITY et al, 2009).

As curvas de histerese do material foram coletadas à temperatura ambiente utilizando-se um equipamento da marca LakeShore, modelo da série 7400, com varredura de -12kOe até

12 kOe. As medidas foram realizadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN.

4 RESULTADOS E ANÁLISE

Nesse capítulo, serão apresentados os resultados experimentais do estudo das nanopartículas de ferrita de cobalto e dos nanocompósitos de PANI/CoFe₂O₄.

4.1 Caracterização estrutural

4.1.1 Difração de raios X das nanopartículas de CoFe₂O₄

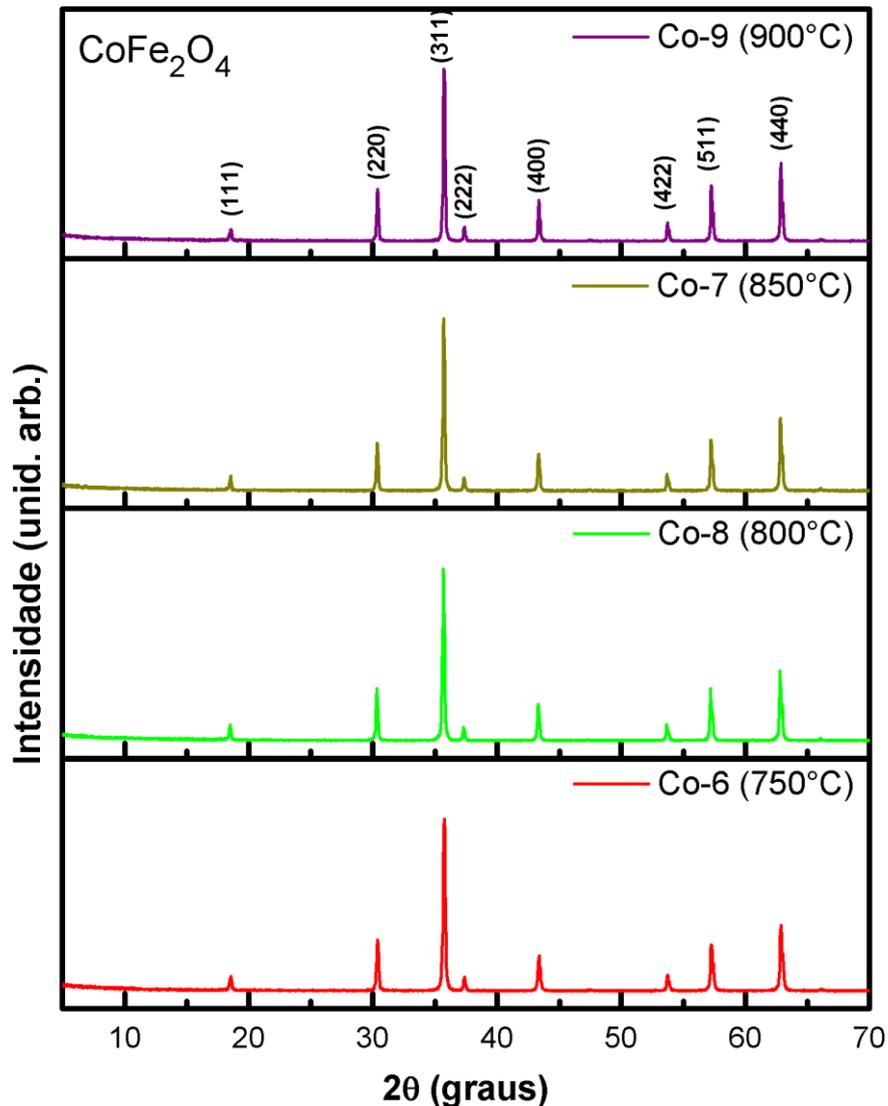
Inicialmente, foram feitas medidas de difração de raios X das amostras de ferrita de cobalto obtidas pelo método de Pechini modificado, utilizando-se diferentes temperaturas de calcinação. Na figura 16, é apresentado o padrão de difração correspondente a cada uma dessas amostras.

Em todos os difratogramas observam-se claramente picos de difração bem definidos e intensos, com mudanças quase imperceptíveis em relação às suas intensidades. Os picos apresentados são referentes aos planos de reflexão (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) e (440). Comparando a posição angular desses picos com a carta cristalográfica JCPDS 22-1086, identificou-se que eles são picos característicos da ferrita de cobalto com estrutura tipo espinélio e grupo espacial de simetria *Fd3m* (XION et al., 2012, ZHANG et al., 2017; SUNDARARAJAN et al, 2017).

De acordo com a literatura, durante a síntese da ferrita de cobalto nanoparticulada, utilizando-se métodos químicos, comumente são formadas fases secundárias em diferentes proporções, influenciadas pela temperatura de tratamento. As fases secundárias frequentemente encontradas são a hematita e o óxido de cobalto. Segundo Guzik et al. (2017), na síntese de ferrita de cobalto, utilizando-se o método de co-precipitação, a hematita apareceria como fase minoritária, sendo subproduto da síntese. A hematita, como fase secundária também foi identificada em amostras sintetizadas pelo método hidrotermal (MOOSAVI et al., 2017), pelo método de Pechini (MEDEIROS et al., 2015) e pelo método de tratamento termal (NASERI et al., 2010), entre outros.

A partir destas medidas, observa-se a formação de apenas uma única fase correspondente à ferrita de cobalto do tipo espinélio. Não são observadas reflexões correspondentes a fases secundárias. Este resultado nos indica que durante a síntese utilizando o método Pechini modificado, não ocorreu a formação de fases segregadas como hematita (Fe₂O₃)(JCPDS 33-0664) ou óxido de cobalto(Co₃O₄)(JCPDS 73-1701).

Figura 16: Difratomogramas das amostras de ferrita de cobalto sintetizadas com suas respectivas temperaturas de calcinação.



Além da hematita, o óxido de cobalto (Co₃O₄) também é encontrado como fase secundária em amostras sintetizadas através de diferentes métodos (VARMA et al., 2008). As fases secundárias são fases indesejadas, uma vez que, elas interferem diretamente nas propriedades magnéticas do material, como magnetização de saturação (NASERI et al., 2010). Nesse sentido, o método de síntese desenvolvido no presente trabalho mostra-se satisfatório para a obtenção de ferrita de cobalto como fase única, garantindo assim a obtenção de um material homogêneo.

A partir dos difratogramas também foi possível estimar o tamanho médio das partículas (D) de cada amostra e o parâmetro de rede (a) dos cristalitos do material. O

tamanho médio das partículas foi estimado através da equação de Scherrer (equação 5) utilizando-se o pico de maior intensidade, referente ao plano de difração (311). Para o cálculo do parâmetro de rede da célula unitária (equação 6) foram utilizados os valores dos ângulos de Bragg (θ_{hkl}) dos picos de maior intensidade e seus respectivos índices de Miller. Os picos considerados para esse cálculo foram os picos referentes aos planos (311), (440), (511) e (220).

Os valores de θ_{hkl} e a largura meia altura (β) dos picos de difração de cada amostra foram extraídos pelo ajuste dos picos de difração utilizando-se uma função Lorentziana.

Na tabela 5 são apresentados os valores calculados para D, assim como os ângulos $2\theta_{hkl}$ do plano de reflexão (311) das amostras de ferrita de cobalto.

Tabela 5: Tamanho médio das partículas sintetizadas de ferrita de cobalto.

Amostra	$2\theta_{hkl}(^\circ)$ Experimental	Tamanho médio (D) (nm)
Co-1	$35,74 \pm 0,02$	$(47,12 \pm 0,02)$
Co-2	$35,68 \pm 0,02$	$(52,01 \pm 0,02)$
Co-3	$35,70 \pm 0,02$	$(53,02 \pm 0,02)$
Co-4	$35,72 \pm 0,02$	$(54,64 \pm 0,02)$

Fonte: Do autor (2017).

A partir desses resultados é possível observar que, à medida que se aumenta a temperatura de calcinação das amostras, há um aumento no tamanho médio das partículas. Esses resultados encontram-se em concordância com resultados reportados na literatura nos quais as ferritas foram sintetizadas através de diferentes métodos químicos e tratadas termicamente (KOOTI et al., 2014; HOUSHIAR et al., 2014, SUNDARARAJAN et al., 2017; SI et al., 2017). Uma possível explicação dada para este comportamento seria que, embora o aumento da temperatura de calcinação provoque a diminuição de defeitos e tensões na estrutura cristalina, ele também pode causar a coalescência das partículas e inibição do crescimento dos cristais, trazendo como consequência o aumento do tamanho médio dos cristalitos sem a formação de novas fases no sistema (MAAZ et al., 2007; PRABHAKARAN et al., 2017).

Na tabela 6, são expostos os parâmetros de rede (a) dos nanocristais presentes nas amostras, calculado para as quatro reflexões mais intensas e seu valor médio \bar{a} .

Tabela 6: Valores dos parâmetros de redes encontrados a partir da equação 6 e a média do parâmetro de rede nas nanopartículas de ferrita de cobalto.

Amostras	Planos de reflexão (hkl)	$2\theta_{hkl}(\circ)$ ($\pm 0,02$)	Parâmetro de rede a (Å)	Parâmetro de rede médio \bar{a} (Å)
Co-1	(220)	$30,38 \pm 0,02$	$8,32 \pm 0,01$	$8,34 \pm 0,01$
	(311)	$35,74 \pm 0,02$	$8,33 \pm 0,01$	
	(511)	$57,24 \pm 0,02$	$8,35 \pm 0,01$	
	(440)	$62,84 \pm 0,02$	$8,36 \pm 0,01$	
Co-2	(220)	$30,32 \pm 0,02$	$8,33 \pm 0,01$	$8,35 \pm 0,01$
	(311)	$35,68 \pm 0,02$	$8,34 \pm 0,01$	
	(511)	$57,18 \pm 0,02$	$8,36 \pm 0,01$	
	(440)	$62,78 \pm 0,02$	$8,37 \pm 0,01$	
Co-3	(220)	$30,34 \pm 0,02$	$8,32 \pm 0,01$	$8,33 \pm 0,01$
	(311)	$35,70 \pm 0,02$	$8,28 \pm 0,01$	
	(511)	$57,22 \pm 0,02$	$8,36 \pm 0,01$	
	(440)	$62,82 \pm 0,02$	$8,36 \pm 0,01$	
Co-4	(220)	$30,36 \pm 0,02$	$8,32 \pm 0,01$	$8,34 \pm 0,01$
	(311)	$35,72 \pm 0,02$	$8,34 \pm 0,01$	
	(511)	$57,24 \pm 0,02$	$8,36 \pm 0,01$	
	(440)	$62,84 \pm 0,02$	$8,36 \pm 0,01$	

Fonte: Do autor (2017)

O valor médio do parâmetro de rede das nanopartículas de ferrita de cobalto varia em torno de 8,34 Å. Estes valores encontram-se de acordo com o valor padrão da carta cristalográfica de referência e com aos valores encontrados na literatura para a ferrita de cobalto sintetizada por diferentes métodos (JAUHAR et al., 2016).

A partir do parâmetro de rede médio foi possível calcular a distância entre os íons dos sítios A e B, segundo a metodologia apresentada por Prabhakaran et al. (2017), como descritos na secção anterior. Na tabela 7, são apresentados os valores encontrados para cada amostra, onde d_a é distância entre os íons no sítio A e d_b é a distância entre os íons nos sítios B mais próximos. Estes valores estão em concordância com os valores encontrados na literatura (PRABHAKARAN et al., 2017).

Tabela 7: Distancia entre os íons no sítio A (d_a) e B (d_b) das amostras Co-1, Co-2, Co-3 e Co-4, respectivamente.

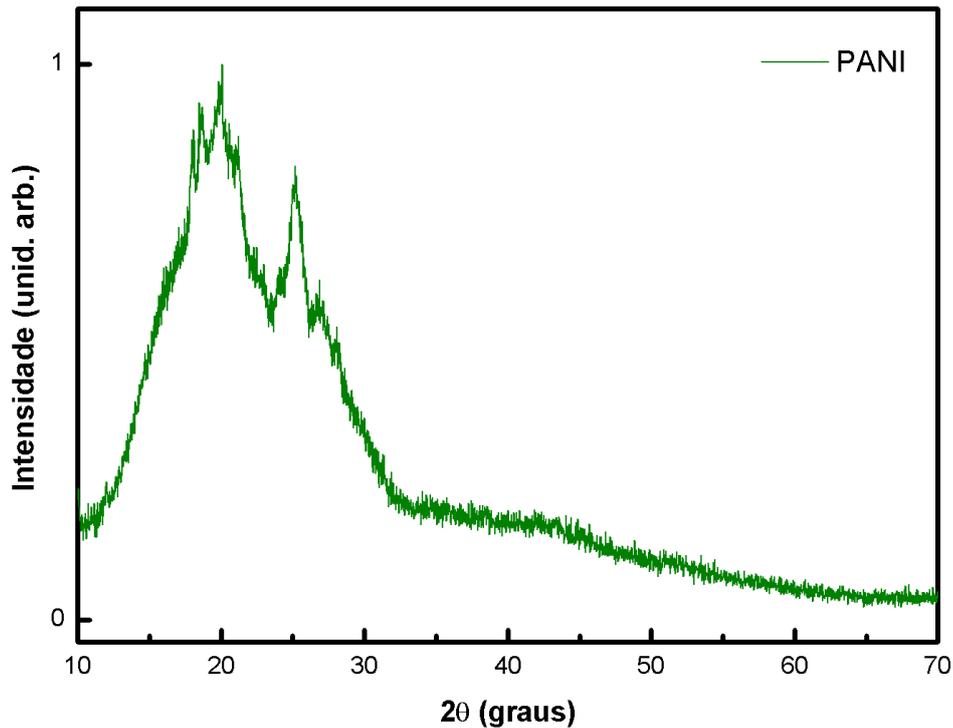
Amostras	Parâmetro de rede médio \bar{a} (Å)	d_a (Å)	d_b (Å)
Co-1	$8,34 \pm 0,01$	$3,61 \pm 0,01$	$2,95 \pm 0,01$
Co-2	$8,35 \pm 0,01$	$3,62 \pm 0,01$	$2,95 \pm 0,01$
Co-3	$8,33 \pm 0,01$	$3,61 \pm 0,01$	$2,95 \pm 0,01$
Co-4	$8,34 \pm 0,01$	$3,61 \pm 0,01$	$2,95 \pm 0,01$

Fonte: Do autor (2017).

4.1.2 Difração de raios X e dos nanocompósitos produzidos

Inicialmente, na figura 17 é mostrado o difratograma de raios X das amostras de PANI, sintetizada no presente trabalho.

Figura 17: Difratograma da PANI.



No difratograma da polianilina podemos observar a presença de dois picos de difração de Bragg. Nota-se um pico alargado em aproximadamente 20° e outro pico em 25° . Estes picos são geralmente observados na polianilina no seu estado dopado. O pico em 20° é atribuído à periodicidade paralela à cadeia polimérica e, o pico em 25° surge devido à periodicidade perpendicular à cadeia polimérica. Este resultado evidencia que as amostras de PANI apresentam estrutura semicristalina (WANG et al., 2016; TAMBURRI et al., 2012).

De acordo com a literatura, a cristalinidade da PANI é influenciada pelos parâmetros utilizados no processo de síntese. Reagentes, tempo de reação e temperatura afetam sua morfologia e cristalinidade. Por outro lado, a literatura aponta que, em função do seu alto grau de cristalinidade, os polímeros condutores, em geral, apresentam maior condutividade elétrica em relação a polímeros condutores de menor cristalinidade (MATTOSO et al., 1996).

Na figura 18 são mostrados os difratogramas dos nanocompósitos PANI/CoFe₂O₄ sintetizados com diferentes concentrações de ferrita de cobalto e, a fim de comparação, também são mostrados os difratogramas das nanopartículas de cobalto puras.

De acordo com estes resultados podemos notar que os picos referentes à CoFe₂O₄ estão presentes em todos os difratogramas dos nanocompósitos. Entretanto, os picos referentes à polianilina são praticamente indistinguíveis devido à alta cristalinidade da ferrita de cobalto.

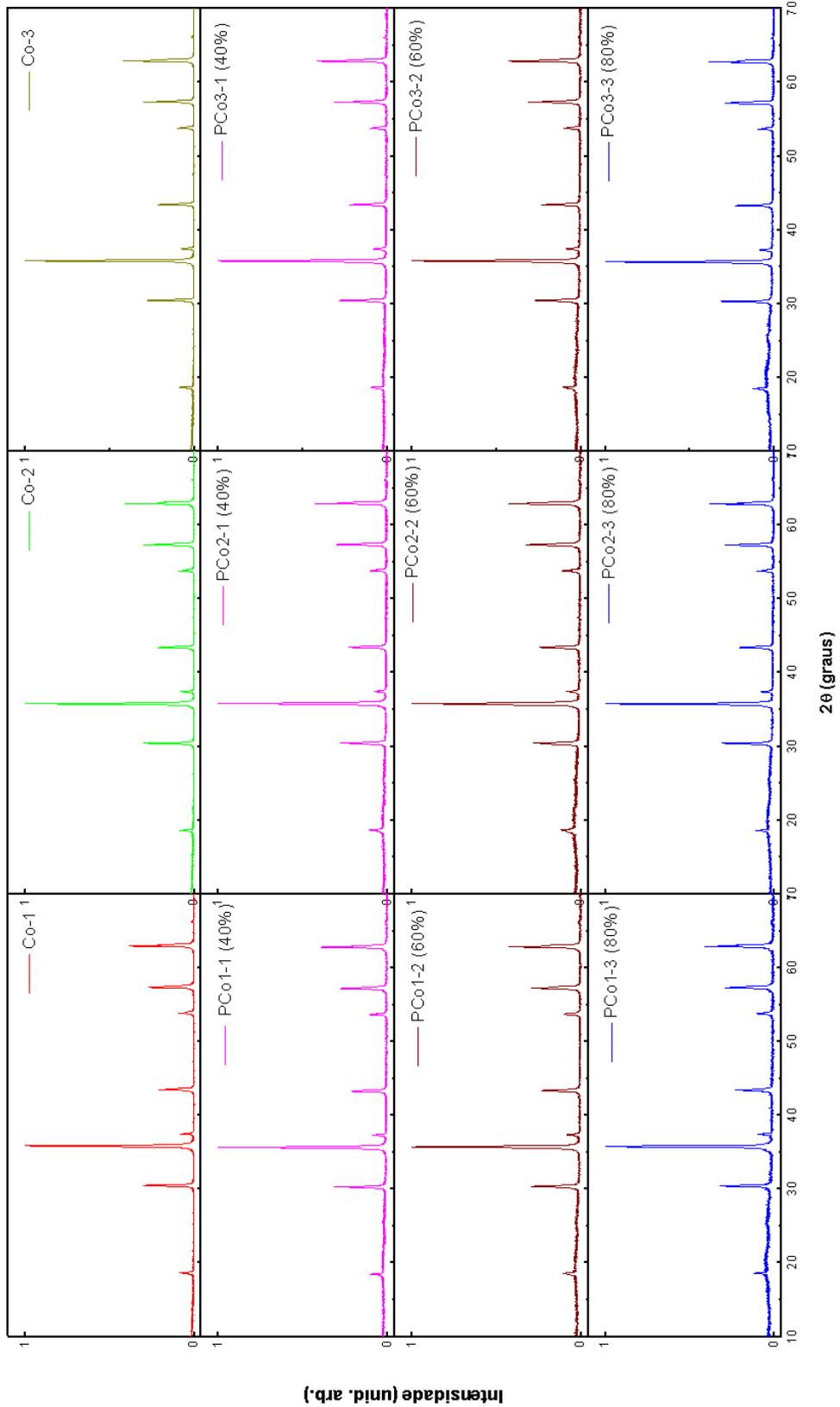
Na tabela 8 são apresentados os valores estimados para o tamanho dos nanocompósitos das séries de amostras com diferentes concentrações de CoFe₂O₄ assim como os valores do parâmetro de rede das amostras. Como pode ser observado na tabela, os valores de \bar{a} são muito similares, entretanto, houve mudanças nos valores de D. Este resultado nos permite inferir que a estrutura cristalina das nanopartículas magnéticas não foi alterada pela fase polimérica, ela continua sendo uma estrutura espinélio cúbica.

Tabela 8: Tamanho médio dos nanocompósitos e o parâmetro de rede médio.

Amostra	D_n (nm)	\bar{a} (Å)
PCo1-1	46,22 ± 0,01	8,34 ± 0,01
PCo1-2	42,56 ± 0,01	8,35 ± 0,01
PCo1-3	49,39 ± 0,01	8,37 ± 0,01
PCo2-1	50,29 ± 0,01	8,34 ± 0,01
PCo2-2	38,16 ± 0,01	8,34 ± 0,01
PCo2-3	47,43 ± 0,01	8,34 ± 0,01
PCo3-1	51,58 ± 0,01	8,37 ± 0,01
PCo3-2	44,34 ± 0,01	8,34 ± 0,01
PCo3-3	47,56 ± 0,01	8,34 ± 0,01

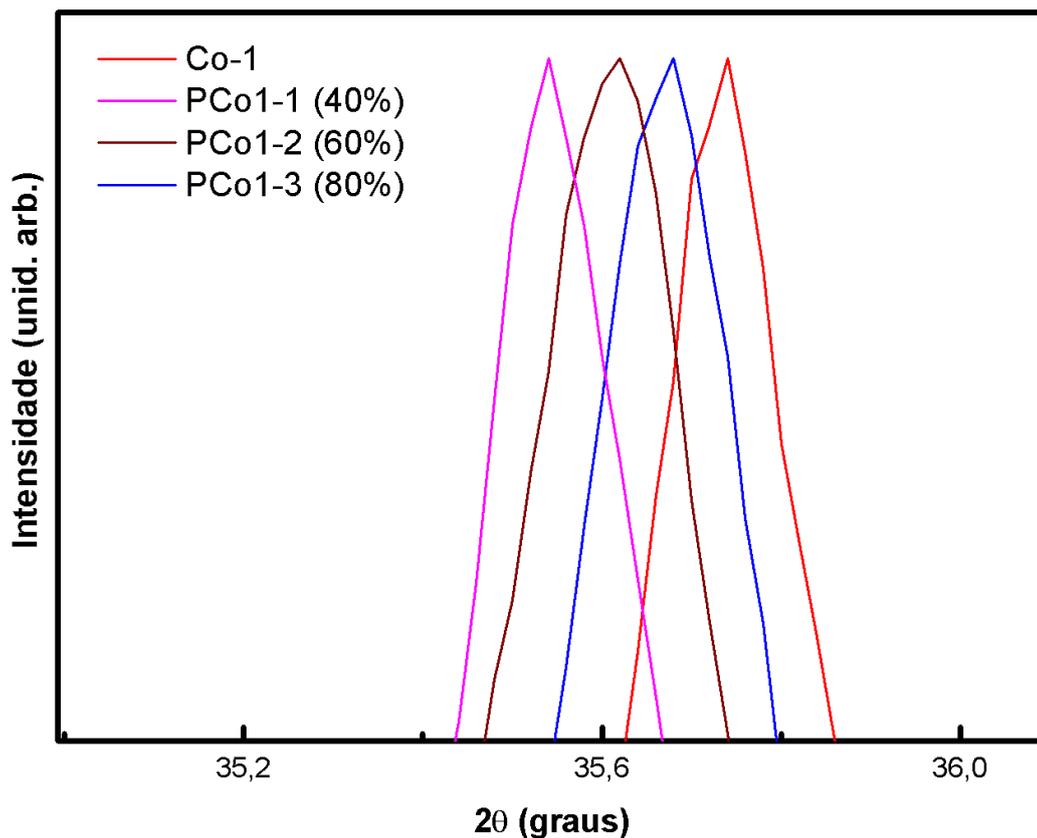
Fonte: do autor (2017).

Figura 18: Difratogramas dos nanocompósitos PCo1, PCo2 e PCo3 em diferentes concentrações.



Além da variação no valor de D, constata-se que, em todos os casos, os picos encontram-se deslocados para a direita com relação aos picos observados nos difratogramas da ferrita de cobalto pura, sendo este deslocamento maior nos nanocompósitos produzidos com 40% de concentração de ferrita. Assim, para uma melhor visualização do deslocamento dos picos de difração, apresentamos como exemplo na figura 19, a variação da posição do pico de difração (311) dos nanocompósitos de PCo-1. Uma possível explicação para este resultado seria que, nos nanocompósitos com menor concentração de ferrita de cobalto, o estresse interfacial provocada pela PANI sobre as nanopartículas é maior. Uma vez que a polianilina encontra-se presente em maior proporção no nanocompósito (SALUNKHE et al., 2013; PRAVEENA et al., 2014).

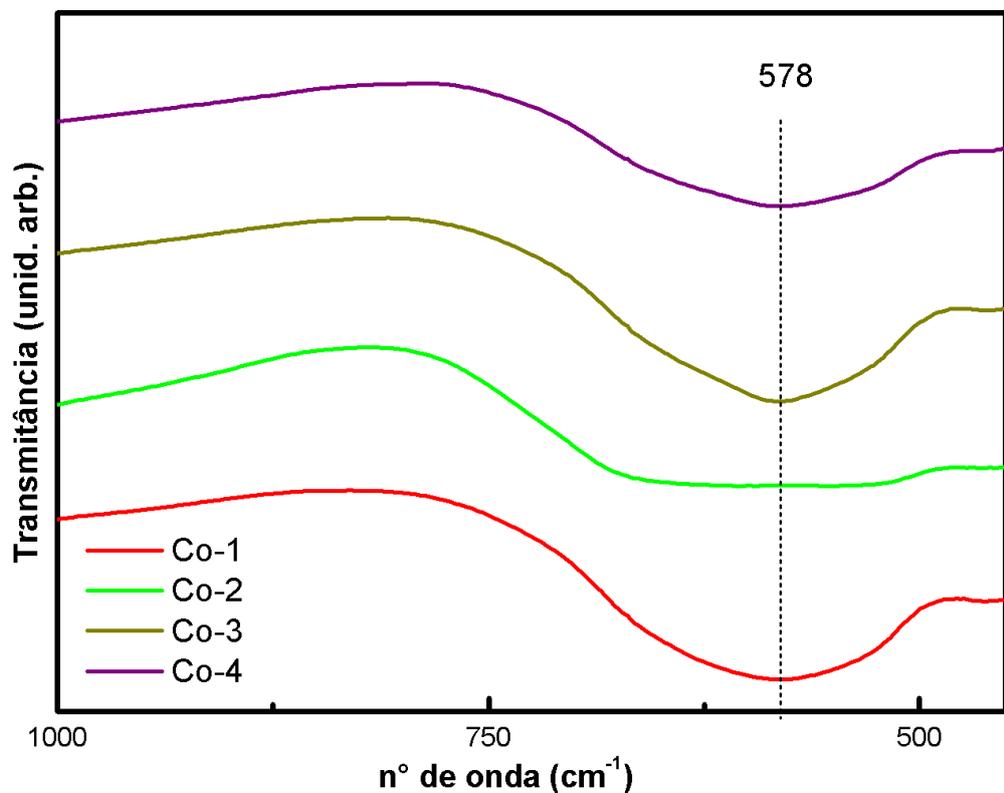
Figura 19: Deslocamento dos picos de difração (311) dos nanocompósitos PCo1.



4.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho por transformação de Fourier (FTIR)

A técnica FTIR foi utilizada para identificar, por meio das bandas características, os agrupamentos químicos típicos das fases presentes nos nanocompósitos. Para tal, foram feitas medidas FTIR das amostras de ferrita de cobalto e PANI. Os espectros vibracionais na região do infravermelho para estas amostras estão mostrados nas figuras 20 e 21, respectivamente.

Figura 20: Espectros infravermelho das amostras de ferrita de cobalto sintetizadas em diferentes temperaturas de calcinação.



Na figura 20 são apresentados os espectros na região de infravermelho das nanopartículas de ferrita de cobalto sintetizadas para diferentes temperaturas de calcinação. Em todos os espectros pode-se observar uma banda bem definida no intervalo de 580-610 cm^{-1} , com um pico central em 578 cm^{-1} .

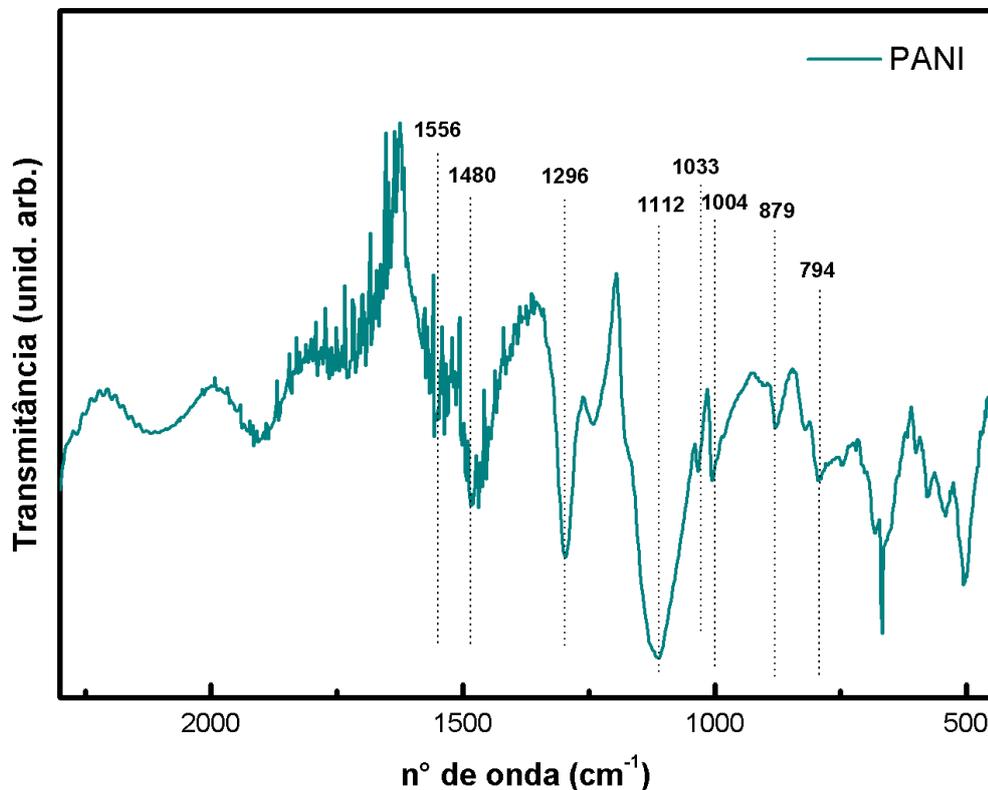
De acordo com a literatura (RISTIC et al., 2017), através do espectro de FTIR são observadas duas bandas características da ferritas de cobalto nanoparticulada. A primeira banda, localizada na região entre 570-600 cm^{-1} , é associada às ligações Me-O (Me = Fe, Co) nos sítios tetraédricos e; a segunda banda, localizada na região entre 388-420 cm^{-1} , é

associada às ligações Me-O nos sítios octaédricos. No caso das amostras sintetizadas, nitidamente foi identificada a banda atribuída ao modo vibracional da ligação simétrica Me-O nos sítios tetraédricos, característicos da ferrita de cobalto (KEFENI et al., 2017; YANG et al., 2016; BAGADE et al., 2017).

A partir da análise por FTIR foi possível corroborar que as amostras apresentam uma única fase. Uma vez que, não foram identificados modos de vibração característicos do Fe_3O_4 (KEFENI et al 2017) e Co_3O_4 (MANIGANDAN et al 2013).

Na figura 21 é apresentado o espectro de infravermelho de uma amostra de polianilina sintetizada de acordo com a metodologia apresentada na seção anterior. Embora as medidas de FTIR não permitam uma medida direta da condutividade da polianilina, ela nos indica seu grau de condutividade pela razão relativa às intensidades das bandas dos anéis quinoides e benzóides assim como pela presença da banda relativa à polianilina protonada (GONÇALVES et al., 2016).

Figura 21: Espectro de infravermelho da polianilina.



Entre as bandas identificadas no espectro da amostra de PANI podemos citar: as bandas em 1556 cm^{-1} e 1480 cm^{-1} , características do estiramento C=C dos anéis quinóides (Q) e benzóides (B), respectivamente; o pico em 1296 cm^{-1} , característico dos estiramentos (C-N) da amina aromático secundário e o pico em 1112 cm^{-1} referente aos modos de flexão de (C-H) no plano aromático (N=Q=N) (YANG et al., 2017; DONG et al., 2016; GONÇALVES et al., 2016). Particularmente, o pico 1033 cm^{-1} corresponde ao modo de vibração -NH= protonada (DAS et al., 2016). Também são observadas uma banda em 1004 cm^{-1} , referente ao estiramento sulfônico (-SO₃H) proveniente do DBSA usado na síntese (HO et al., 2002). Em 879 cm^{-1} está localizado o pico relacionado à deformação fora do plano C-H nos anéis benzemo (DONG et al. 2016), e entre $794\text{-}497\text{ cm}^{-1}$ os picos relacionado com vibrações de flexão C-H fora do plano (YANG et al., 2017). A razão entre a intensidade relativa das bandas em 1564 cm^{-1} e 1480 cm^{-1} é de aproximadamente 0,48 e foi identificada a banda corresponde ao modo de vibração -NH= protonada em 1033 cm^{-1} . Segundo esta análise pode inferir que a amostra de polianilina apresenta bandas características da polianilina no seu estado de oxidação de sal esmeraldina (estado condutor). Na Tabela 9 são apresentadas as principais absorções do espectro da amostra de Pani.

Tabela 9: Bandas características da polianilina pelo espectro de FTIR.

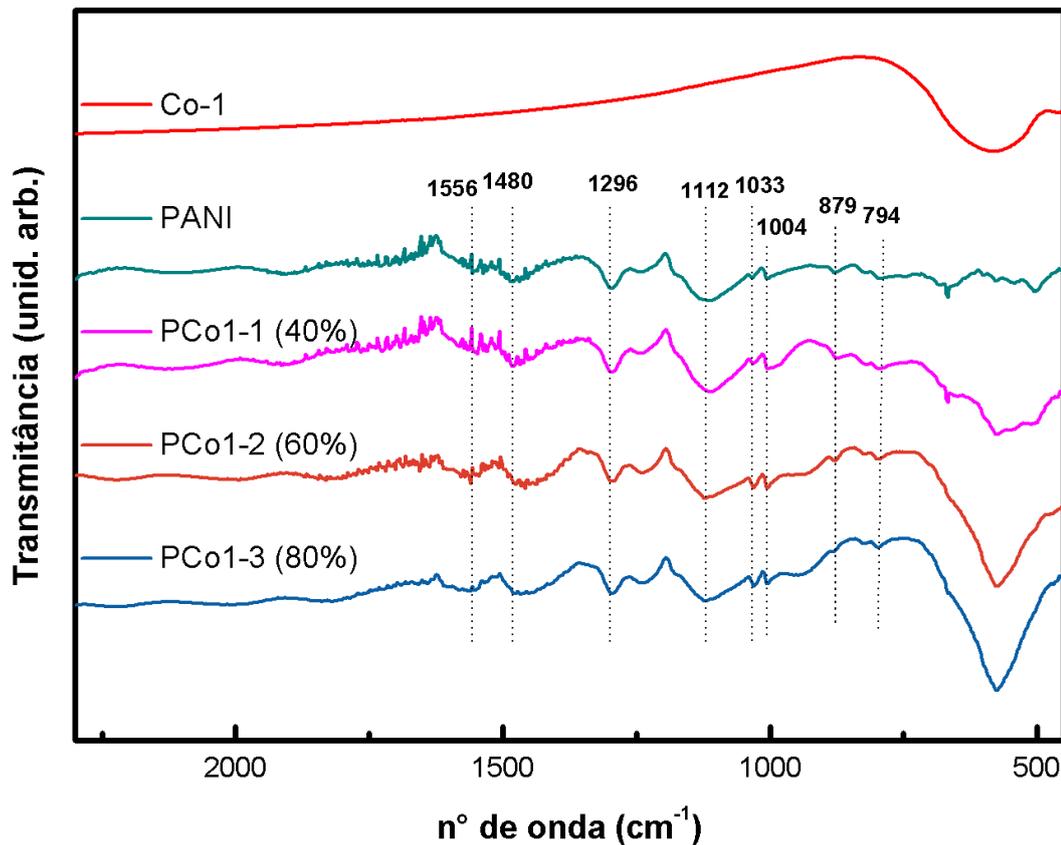
Bandas (cm^{-1})	Grupos funcionais
1556	(-C=C-) estiramento dos anéis quinóides
1480	(-C=C-) estiramento dos anéis benzóides
1296	(C-N) estiramento amina
1112	(C-H) no plano aromático (N=Q=N)
1033	vibração (-NH=) protonada
1004	(-SO ₃ H) estiramento
879	deformação (C-H) plano benzóide
794-497	vibração (C-H) fora do plano

Fonte: do autor (2017).

Na figura 22 são mostrados os espectros FTIR correspondentes aos nanocompósitos de PCO-1. Em todos os espectros observam-se as bandas características da polianilina e da ferrita de cobalto de estrutura espinélio. A ferrita de cobalto presente no nanocompósito apresenta uma banda de absorção em 578 cm^{-1} , como descrita anteriormente. Observa-se que, à medida que a concentração de ferrita aumenta no nanocompósito, as bandas associadas à ferrita de cobalto aumentam em intensidade e largura, ao mesmo tempo em que são deslocadas em relação à banda observada na amostra de ferrita pura (CO-1). Além disso,

comparando as bandas correspondentes à polianilina pura e as bandas picos referentes aos nanocompósitos é possível observar que duas delas sofreram um pequeno desvio. Uma banda corresponde ao modo vibracional característico do estiramento C=C dos anéis quinoides (Q) (com pico central localizado em 1480 cm^{-1}) e a outra ao estiramento (C-N) da amina aromática secundária (com pico central localizado em 1296 cm^{-1}). Após o desvio, os picos associados a estas bandas foram para 1450 cm^{-1} e 1295 cm^{-1} , respectivamente. De acordo com a literatura (YANG et al. 2016), o desvio destas bandas de absorção indica a interação π - π entre a ferrita de cobalto com as moléculas da polianilina. Entretanto, tal interação não ocorre de forma significativa a ponto de modificar a cadeia.

Figura 22: Espectro de infravermelho dos nanocompósitos PCo1, em diferentes concentrações.

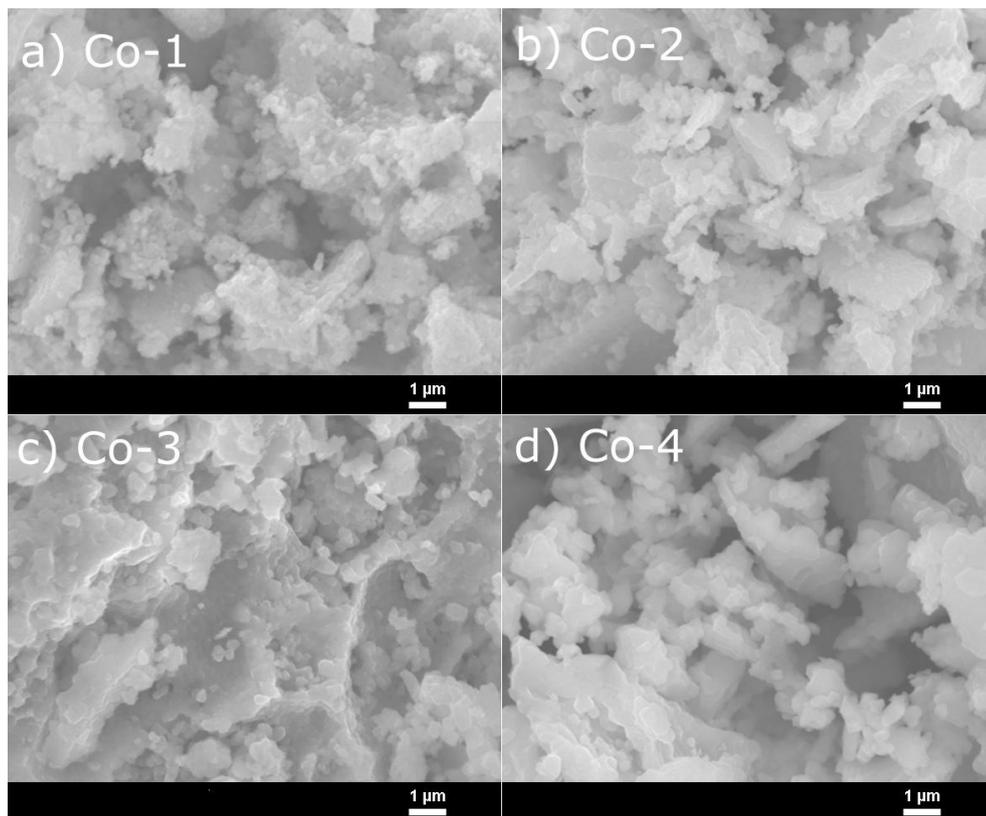


Este mesmo comportamento é observado nas amostras PCo2 e PCo3 obtidas com diferentes concentrações de ferrita.

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Como mencionado anteriormente, as medidas de MEV foram feitas com o objetivo de avaliar a morfologia das amostras. Inicialmente foram analisadas as micrografias das amostras de ferrita de cobalto. As micrografias correspondentes a estas medidas são apresentadas na figura 23.

Figura 23: Micrografias MEV das amostras de ferrita de cobalto (a) Co-1, (b) Co-2, (c) Co-3 e (d) Co-4.

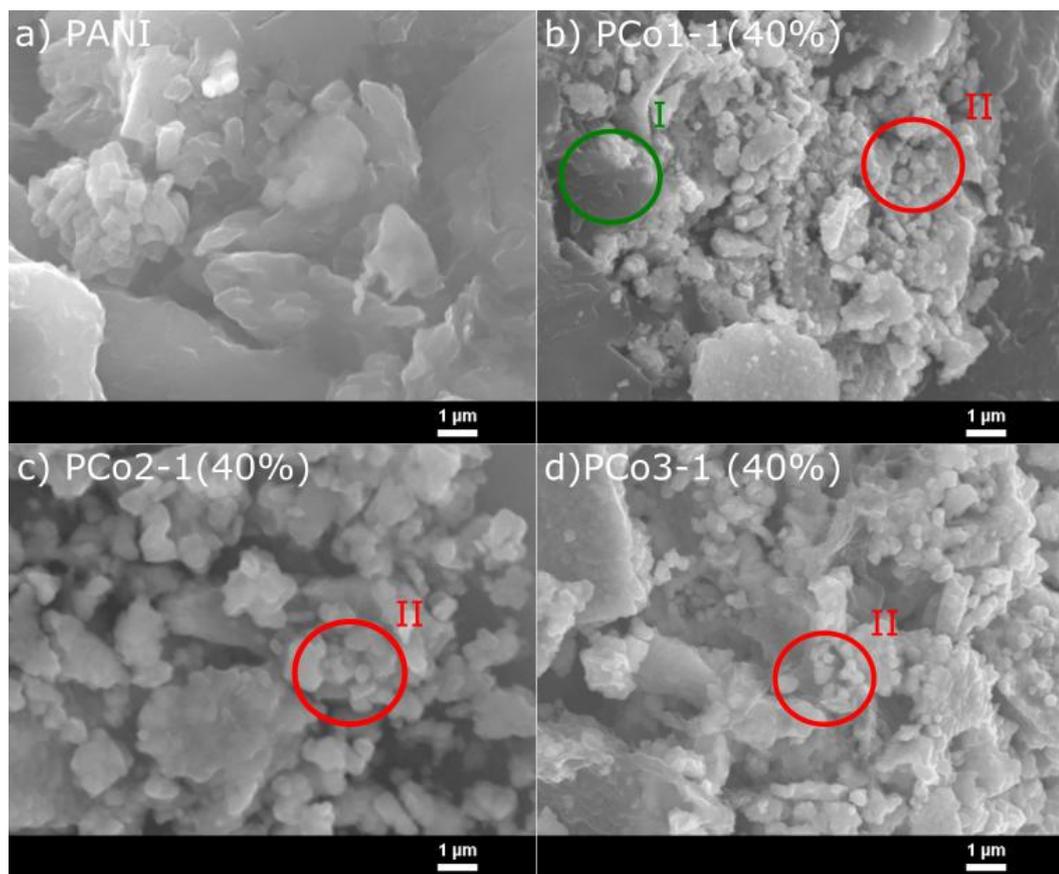


Na figura 23, são expostas as micrografias obtidas. Nas quatro micrografias é possível identificar uma morfologia não homogênea, formada por aglomerados de grãos de diferentes tamanhos e formas. Comparando estas imagens podemos verificar que, à medida que se aumenta a temperatura de calcinação, formam aglomerados de maior tamanho nas amostras, corroborando os resultados obtidos no DRX. De modo, que na amostra sintetizada à temperatura de 900°C já não é possível visualizar os pequenos grãos que podem ser observados na amostra sintetizada à temperatura de 750°C. Este resultado era esperado, uma vez que, o aumento da temperatura de calcinação propicia a coalescência dos grãos, aumentando assim os aglomerados presentes nas amostras. Nitidamente, grãos com menor

tamanho são observados na micrografia correspondente à amostra de ferrita de cobalto calcinada a 750°C (figura 23 a). Estes resultados são condizentes com os valores de tamanho médio de partícula obtida a partir de medidas de DRX.

Na figura 24 são mostradas as micrografias referentes à polianilina e aos nanocompósitos com a concentração de 40% de cobalto.

Figura 24: Micrografia MEV das amostras de (a)PANI, e dos nanocompósitos (b)PCo1, (c)PCo2 e (d)PCo3.

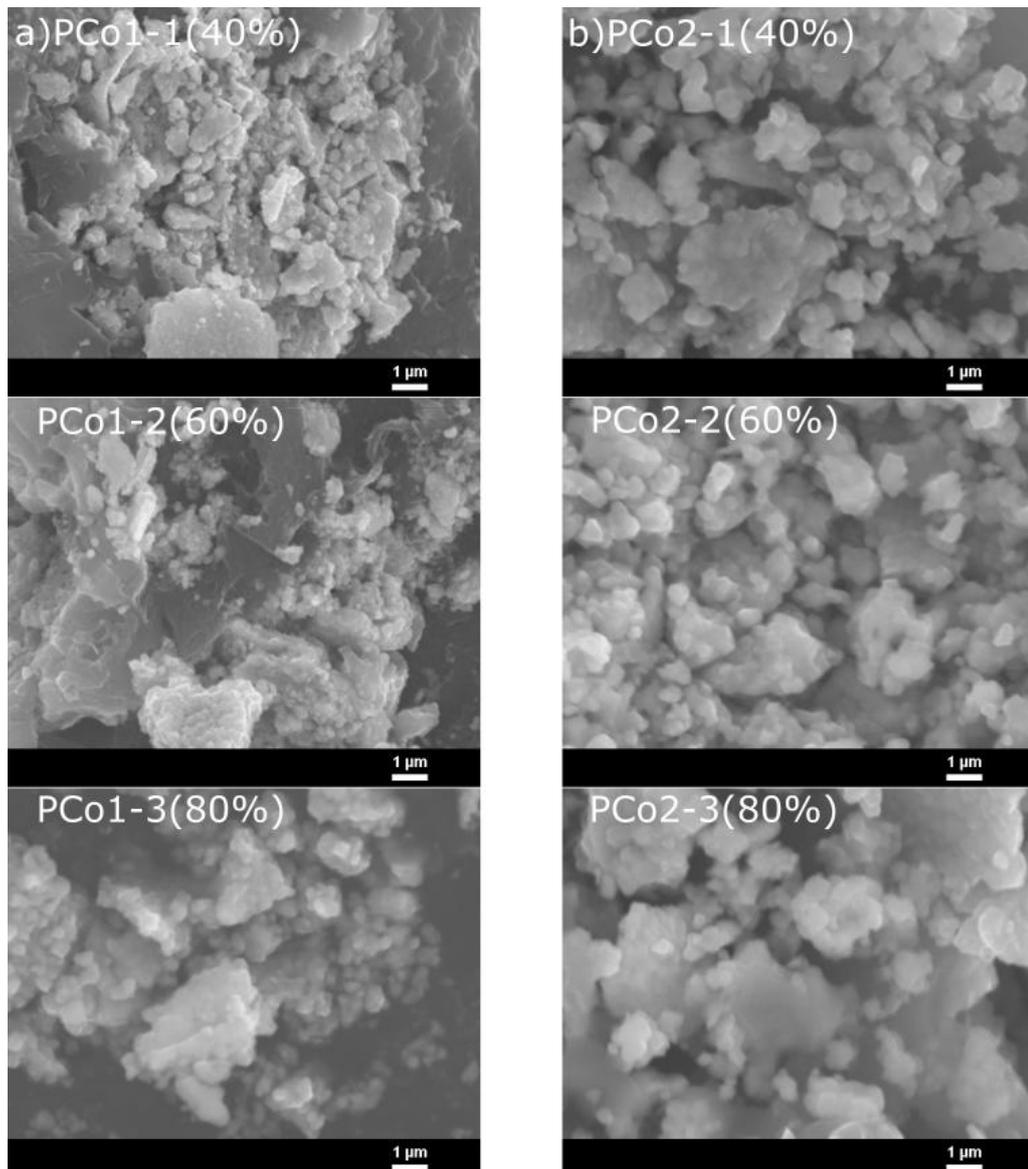


Na Figura 24 a, correspondente à micrografia da polianilina, observa-se que a PANI apresenta uma morfologia irregular formada por aglomerados de aparência granular, característica da polianilina oxidada (PRASANNA et al., 2011).

Nas micrografias referentes aos nanocompósitos apresentadas na figura 24 a, b e c podem-se destacar duas regiões descritas a seguir: na região (i) é possível notar aglomerados na forma de grânulos e bastonetes referentes à microestrutura do polímero. Na região (ii) observam-se aglomerados de aparência granular, cujos grãos apresentam forma arredondada e encontram-se unidos de maneira empilhada. Esta região corresponde à microestrutura da ferrita de cobalto. Em suma, pode-se dizer que a ferrita de cobalto encontra-se dispersa na

matriz de polianilina. Entretanto, analisando com mais detalhe a região (ii) das micrografias podemos verificar que os grãos observados para a amostra PCo1 são menores quando comparados aos grãos presentes na amostra PCo3. Medidas feitas nas imagens do MEV para o tamanho dos grãos destas amostras indicam que ele é de aproximadamente $0,25\ \mu\text{m}$ nas amostras PCo1 e de até aproximadamente $1\ \mu\text{m}$ nas amostras PCo3.

Figura 25: Micrografia MEV das amostras dos nanocompósitos (a)PCo1 e (b)PCo2, em diferentes concentrações.



Na figura 25.a e 25.b são apresentadas as micrografias das amostras de PCo1 e PCo2, sintetizadas com diferentes concentrações de ferrita de cobalto. Nas micrografias referente à amostra PCo1, em todos os casos, são perceptíveis os aglomerados presentes na

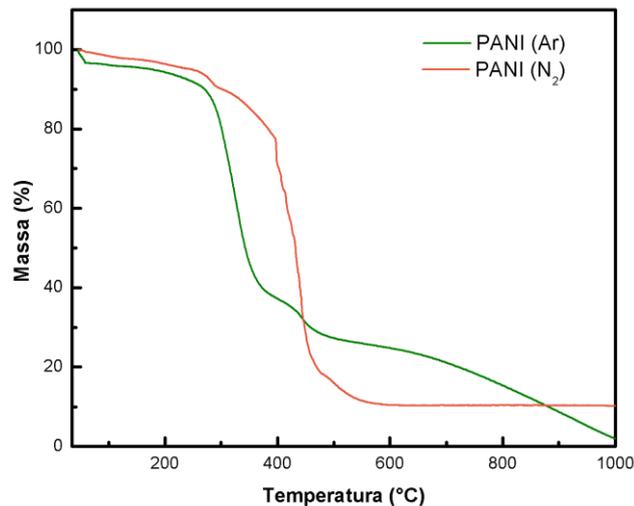
microestrutura da polianilina e da ferrita de cobalto, separadamente. Por outro lado, nas micrografias da amostra PCo2 é possível distinguir os aglomerados da ferrita de cobalto, todavia, notam-se poucas regiões correspondentes à polianilina. Este resultado sugere que nesta última amostra a polianilina revestiria majoritariamente a ferrita de cobalto. Em todas as micrografias MEV não é possível garantir uma homogeneidade e uniformidades do recobrimento de polianilina sobre as nanopartículas de ferrita de cobalto.

4.2 Caracterização térmica

4.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Inicialmente, na figura 26 são apresentadas as curvas de termogravimétricas da polianilina pura em atmosfera inerte (N_2) e de ar sintético.

Figura 26: Curvas de TGA da polianilina em atmosfera inerte e oxidativa.



Analisando as curvas de TGA da polianilina observa-se que a decomposição do polímero em atmosfera oxidativa acontece em temperaturas menores quando comparada sua decomposição em atmosfera em inerte. Isto porque, na atmosfera oxidativa, o oxigênio sofre combustão fazendo com que a decomposição do polímero aconteça a temperaturas menores.

A partir da curva TGA em atmosfera oxidativa e inerte, podemos observar que a PANI apresenta três estágios de decomposição térmica. O primeiro estágio acontece na região entre 100°C e 150°C, sendo referente a 5% e 2% de perda de massa nas atmosferas de ar sintético e nitrogênio, respectivamente. A perda de massa neste intervalo de temperatura é caracterizado pela eliminação de água, DBSA e HCl não ligados a cadeia e de componentes voláteis. O

segundo estágio acontece na região entre 150-250°C (em Ar) e 150-295°C (em N₂). Nesta região é registrada uma inflexão na curva TGA referente à remoção das moléculas dopantes, ligadas à cadeia polimérica, tais como DBSA e HCl. A perda de massa neste segundo estágio foi de 3% e 8%, respectivamente. Finalmente, no terceiro estágio ocorre a degradação do polímero de maior peso molecular. Este estágio acontece na região entre 250-600°C (em Ar) e 295-600°C (N₂) com perda de massa de aproximadamente 67% e 79%. A partir de 600°C, ocorre a degradação final do polímero. Na atmosfera de ar sintético a degradação final do polímero resulta em uma perda de 23% de massa (PRASANNA et al. 2011, DONESCU et al., 2017; BASAVAIHAH et al., 2013; ANTONEL et al. 2015).

A seguir, na figura 27 e 28 são apresentadas as curvas TGA dos nanocompósitos PCo1 e PCo2. Para fins comparativos, nesta figura também é mostrada a curva TGA da polianilina e da ferrita de cobalto.

Figura 27: Curvas TGA dos nanocompósitos PCo1 e PCo2, em atmosfera de ar sintético.

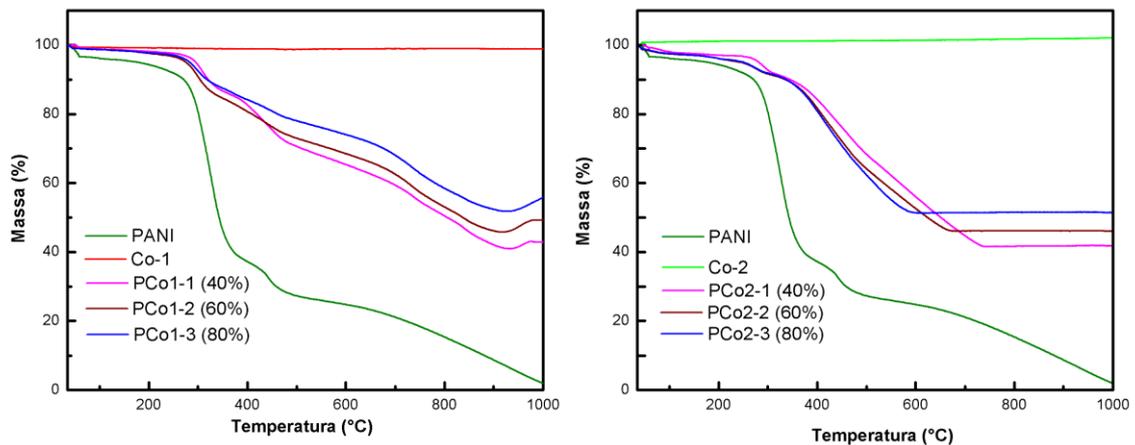
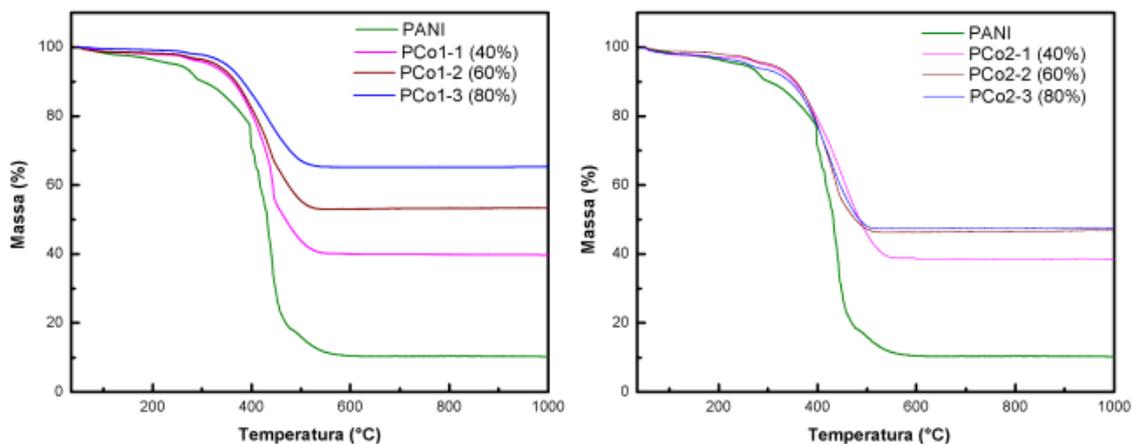


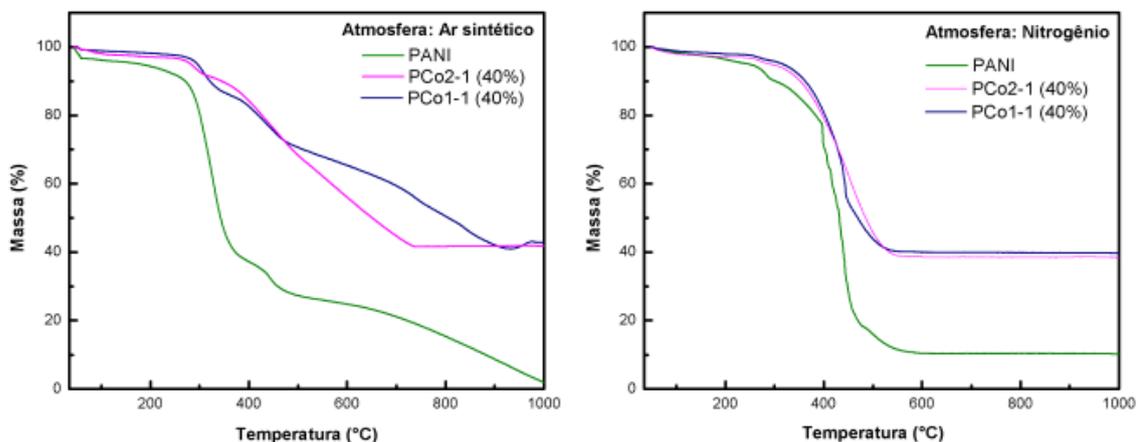
Figura 28: Curvas TGA dos nanocompósitos PCo1 e PCo2, em atmosfera inerte.



Nas figuras 27 e 28 é possível observar que, como esperado, as nanopartículas de ferrita de cobalto apresentam estabilidade térmica com perdas mínimas de massa. Por tanto, a decomposição observada nas curvas TGA dos nanocompósitos, majoritariamente, correspondem a decomposição dos produtos presentes no polímero. Entretanto, observamos que esta decomposição acontece através de trajetórias diferentes à trajetória de decomposição da polianilina pura. Como pode ser visto, a degradação dos nanocompósitos acontece a temperaturas mais elevadas se comparada à degradação da polianilina pura. Este comportamento indica que de fato houve interação entre a cadeia polimérica da polianilina e as nanopartículas de cobalto para formação dos nanocompósito (ANTONEL et al. 2015). Segunda a literatura a interação entre o polímero e as nanopartículas limitaria o movimento térmico das cadeias poliméricas, aumentando assim sua temperatura de degradação (BASAVIAH et al. 2013; PRASANNA et al., 2011).

Na figura 29, são apresentados de forma comparativa as curvas TGA dos nanocompósitos PCo1 e PCo2 em mesma concentração, nas diferentes atmosferas.

Figura 29: Curvas TGA das amostras PCo1 e PCo2 de mesma concentração, a diferentes atmosferas.



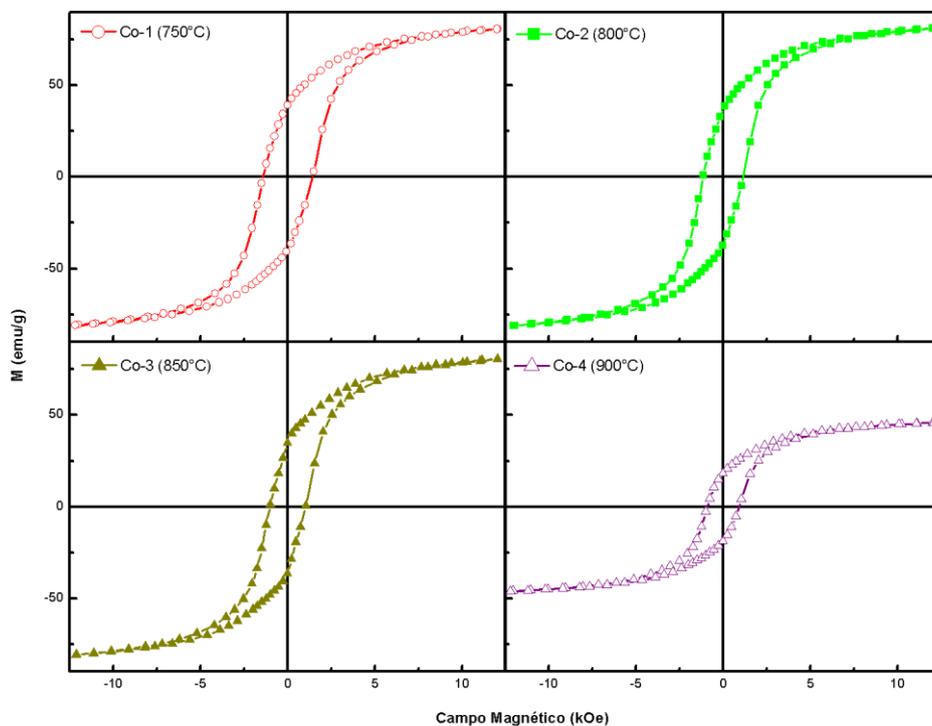
Comparando as curvas TGA referentes aos nanocompósitos com concentração de 40% em sua constituição (PCo1), observa-se eles apresentaram uma melhor resistência térmica em relação às outras amostras. Neste sentido, pode-se inferir que a interação entre a cadeia polimérica e as nanopartículas magnéticas seja maior no nanocompósito PCo1.

4.3 Caracterização magnética

4.3.1 Medidas M vs. H das amostras de ferrita de cobalto.

Na figura 30, são apresentadas as curvas de histerese correspondentes às amostras de ferrita de cobalto obtidas com diferentes temperaturas de calcinação. Os valores de magnetização apresentados no gráfico correspondem aos valores da magnetização específica das amostras, medidos em emu/g.

Figura 30: Curvas de histerese comparativas das amostras de CoFe_2O_4 medidas à temperatura ambiente (300 K) : (a)Co-1 ,(b) Co-2,(c) Co-3 e (d)Co-4, calcinadas a diferentes temperaturas.



Na figura 30 pode-se observar que todas as amostras apresentam curvas de histereses com quadratura bem definida, característica da ferrita de cobalto magneticamente dura de comportamento ferrimagnético. A partir destas curvas foi possível extrair as propriedades magnéticas das amostras tais como: campo coercivo (H_c), magnetização de saturação (M_s) e magnetização remanente (M_r). Estes valores estão registrados na tabela 10. Nesta tabela, também são apresentados os valores de tamanho médio de partículas determinados na seção (seções 4.1.1).

Tabela 10: Campo coercivo (H_c), magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r) e valores do tamanho médio das partículas $\langle D \rangle$.

Amostras	$\langle D \rangle$ (nm)	H_c (kOe)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	M_r/M_s
Co-1	45,13 nm	1,407	80,7689	39,5628	0,49
Co-2	49,82 nm	1,158	81,1826	36,5623	0,45
Co-3	50,75nm	1,027	80,5948	35,1336	0,43
Co-4	52,34 nm	0,906	45,8712	18,4758	0,40

Fonte: Do autor (2017).

Como pode ser visto na tabela 10, as amostras Co-1, Co-2 e Co-3 apresentam valores de magnetização de saturação muito próxima entre si, em concordância com os valores encontrados na literatura para a ferrita de cobalto na forma de *bulk* (PRABHAKARAN et al., 2017). Entretanto, observa-se que o valor da magnetização de saturação da amostra calcinada a 900°C diminuiu significativamente quando comparada com o valor de M_s das outras amostras.

Duas hipóteses podem ser levantadas para explicar a diminuição da magnetização de saturação de nanopartículas de ferritas de cobalto calcinada a 900°C. Uma das hipóteses encontra-se relacionada à difusão dos íons de Co^{2+} e Fe^{3+} na rede cristalina que acontece durante a calcinação do material. Segundo Prabhakaran et al. 2017 e Naseri et al. (2010), as altas temperaturas de calcinação utilizadas na síntese química favorecem a troca de íons Co^{2+} e Fe^{3+} entre os sítios octaédricos e tetraédricos. Como resultado da difusão é formado majoritariamente ferrita de cobalto com estrutura espinélio mista, a qual apresenta valores de magnetização de saturação abaixo do valor esperado para ferritas nanoparticuladas (PRABHAKARAN et al., 2017). A outra hipótese encontra-se relacionada à formação de impurezas dentro do material, tais como hematita (Fe_2O_3) ou outras fases segregadas (NASERI et al. 2010). Segundo Naseri et al. (2010) e Kinemuchi et al. (2002), durante a síntese da ferrita de cobalto, geralmente, são formadas fases magnéticas secundárias com propriedades antiferromagnéticas. Neste sentido, dependendo da quantidade de fase magnética secundária formada no sistema, ela não contribuirá com a magnetização, modificando assim as propriedades magnéticas do material. Nesse trabalho, esta última hipótese não é levada em consideração uma vez que, como apresentado na seção anterior (seção 4.1.1), a metodologia utilizada nesse trabalho foi satisfatória para a obtenção de ferrita de cobalto sem a formação de fases secundárias. Portanto, podemos inferir que a diminuição da magnetização de saturação da amostra está relacionada à temperatura de calcinação utilizada no método de síntese.

Os valores de magnetização remanente (M_r) e campo coercivo (H_c) mostrados na tabela 10, foram calculados através da média aritmética dos módulos dos valores extraídos da curva de histerese.

Com relação à coercividade das amostras, observa-se que houve a diminuição gradativa do valor de H_c , a partir da amostra Co-1 até a amostra Co-4. O maior valor de H_c registrado foi de 1,407 kOe, correspondente à amostra Co-1. Sabe-se que, em escalas nanométricas, o valor de H_c é diretamente influenciado pelo tamanho médio das partículas do material assim como pela anisotropia efetiva do sistema (MUMTAZ et al. 2007). De acordo com a literatura, a ferrita de cobalto apresenta coercividade máxima quando o tamanho médio das partículas do sistema é de aproximadamente 30 nm (tamanho crítico)(MAAZ et al., 2007; MOHAIDEEN et al., 2013), e acima deste valor H_c diminui.

Nesse trabalho, as nanopartículas de ferrita de cobalto tem tamanho médio superior ao diâmetro crítico, como mostrado na tabela 10. Por tanto, podemos dizer que elas encontram-se formadas por regiões multidomínios, onde a reversão da magnetização é regida principalmente pela rotação de paredes de domínios presentes no sistema (MATHEW et al., 2007; CHIU et al., 2008; El-Okr et al., 2011; KINEMUCHI et al., 2002).

Segundo a literatura, a quadratura da curva de histerese, representada pela razão entre M_r e M_s ($R = M_r/M_s$), reflete o tipo de domínios magnéticos presentes no material e nos indica o tipo de interação entre os momentos magnéticos presentes no mesmo. O valor de $R > 0,5$, indica que o material é formado por monodomínios, onde a interação de troca prevalece sobre todas as outras interações. No caso de $R = 0$, as nanopartículas não interagem entre si, estando orientadas aleatoriamente. Valores de $R < 0,5$, indicam que o material é formado por multidomínios, constituídos por regiões que possuem magnetização uniforme, separadas por paredes de domínio. Nestes sistemas as interações são atribuídas às interações magnetostáticas, resultado das interações dipolares magnéticas (GHARAGOZLOU et al., 2009; ZAN et al. 2013; O' HANDLEY, 2000).

No caso das nossas amostras, o valor de M_r/M_s calculado em todos os casos encontra-se abaixo de 0,5, confirmando que as amostras são formadas por multidomínios magnéticos, cuja interação magnética é de origem magnetostática. No entanto, podemos observar que R diminui nas amostras tratadas com temperaturas maiores. Este resultado sugere que à medida que aumenta a temperatura de calcinação nas amostras, aumenta também o tamanho médio das partículas. Conseqüentemente, haveria a formação de um maior número de domínios

interagindo entre si, diminuindo a energia do sistema e, portanto, alterando suas propriedades magnéticas intrínsecas (CHIU et al., 2008; GOPALAN et al., 2009).

4.3.2 Medidas M em função de H dos nanocompósitos PANI/CoFe₂O₄.

Como mostrado anteriormente, a amostra de ferrita de cobalto sintetizada utilizando-se a temperatura de calcinação de 900°C não apresentou boas propriedades magnéticas. Com base neste resultado, não foram feitos nanocompósitos utilizando-se as amostras PCo4. Portanto, a seguir será apresentada a análise das propriedades dos nanocompósitos PCo1, PCo2 e PCo3.

Nas figuras 31, 32 e 33 são mostradas as curvas de histerese dos nanocompósitos PCo1, PCo2 e PCo3, medidas à temperatura ambiente e, na tabela 11 são apresentados os dados referentes a M_s , M_r , H_c e R, retirados a partir das curvas de histerese dos gráficos M vs. H.

Tabela 11: Dados referentes a H_c , M_s , M_r e R, dos nanocompósitos de PANI/CoFe₂O₄.

Amostra	H_c (kOe)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	M_r/M_s
Co-1	1,407	80,7689	39,5628	0,49
PCo1-1	0,997	39,8682	16,0264	0,41
PCo1-2	1,261	55,8436	19,8626	0,36
PCo1-3	1,265	56,4189	27,7643	0,49
Co-2	1,158	81,1826	36,5623	0,45
PCo2-1	0,231	33,3747	10,5231	0,32
PCo2-2	0,691	37,1935	14,0756	0,38
PCo2-3	0,567	42,3696	15,0238	0,35
Co-3	1,027	80,5948	35,1336	0,43
PCo3-1	0,297	33,9356	12,3742	0,36
PCo3-2	0,208	43,0371	9,9352	0,23
PCo3-3	0,591	49,4472	16,5143	0,33

Fonte: Do autor (2017).

Figura 31: Curvas de histerese comparativas dos nanocompósitos PCo1 em diferentes concentrações, a temperatura ambiente (300K)

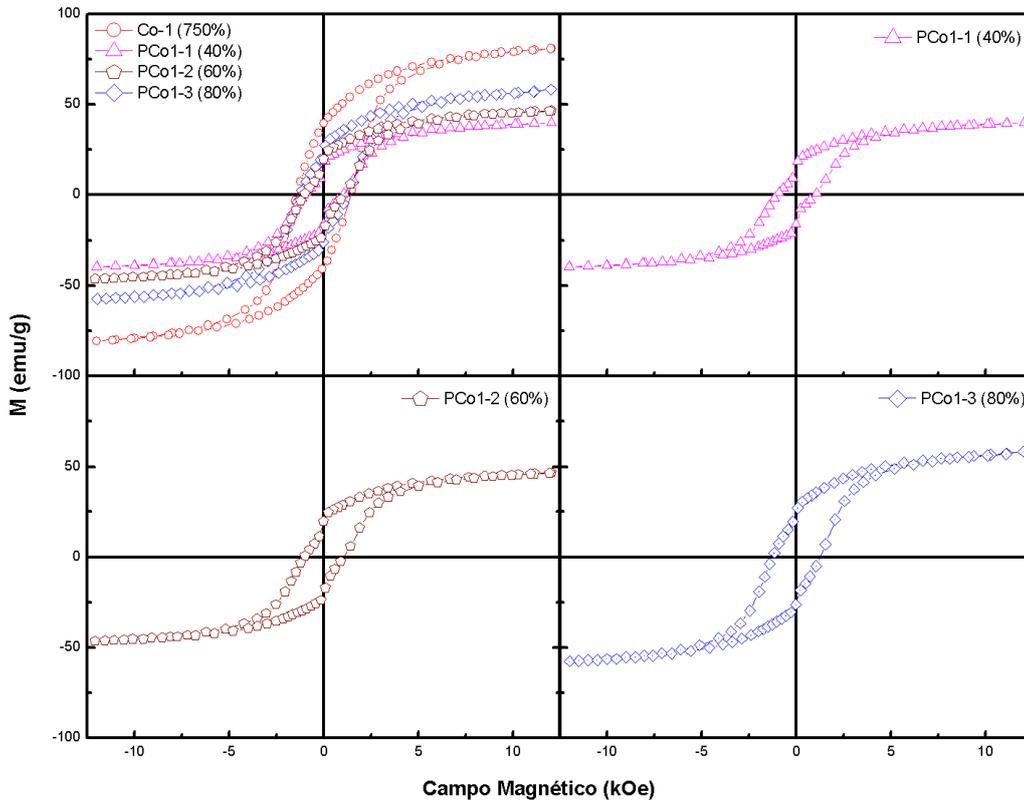


Figura 32: Curvas de histerese comparativas dos nanocompósitos PCo2 em diferentes concentrações, a temperatura ambiente (300K).

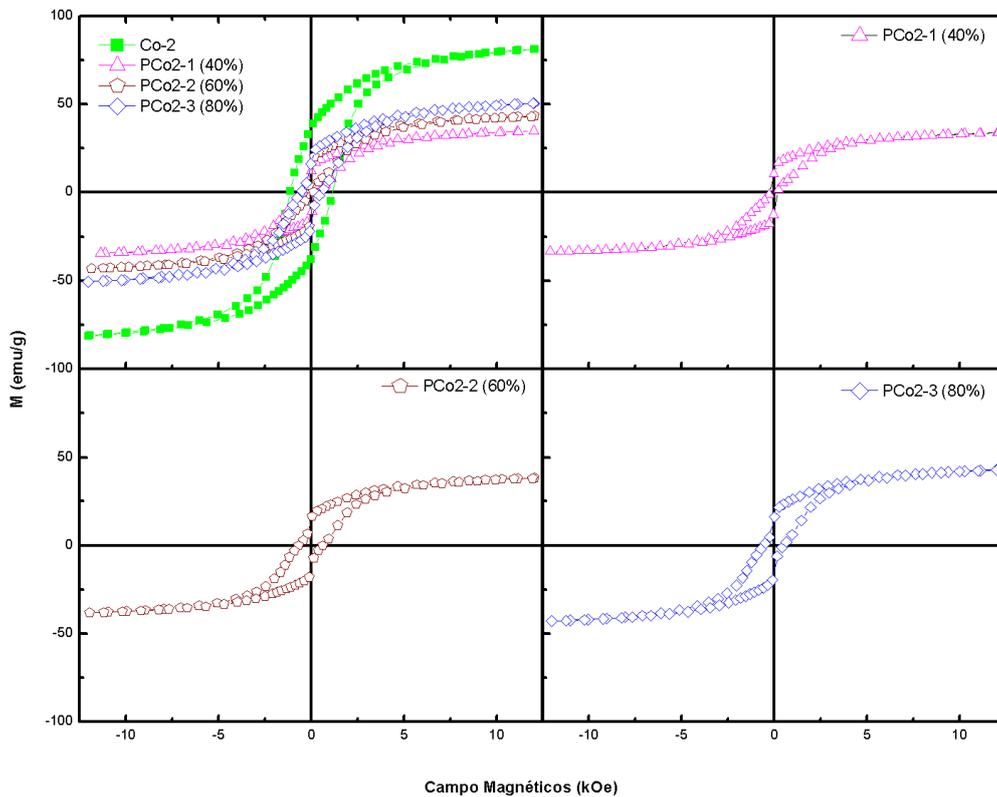
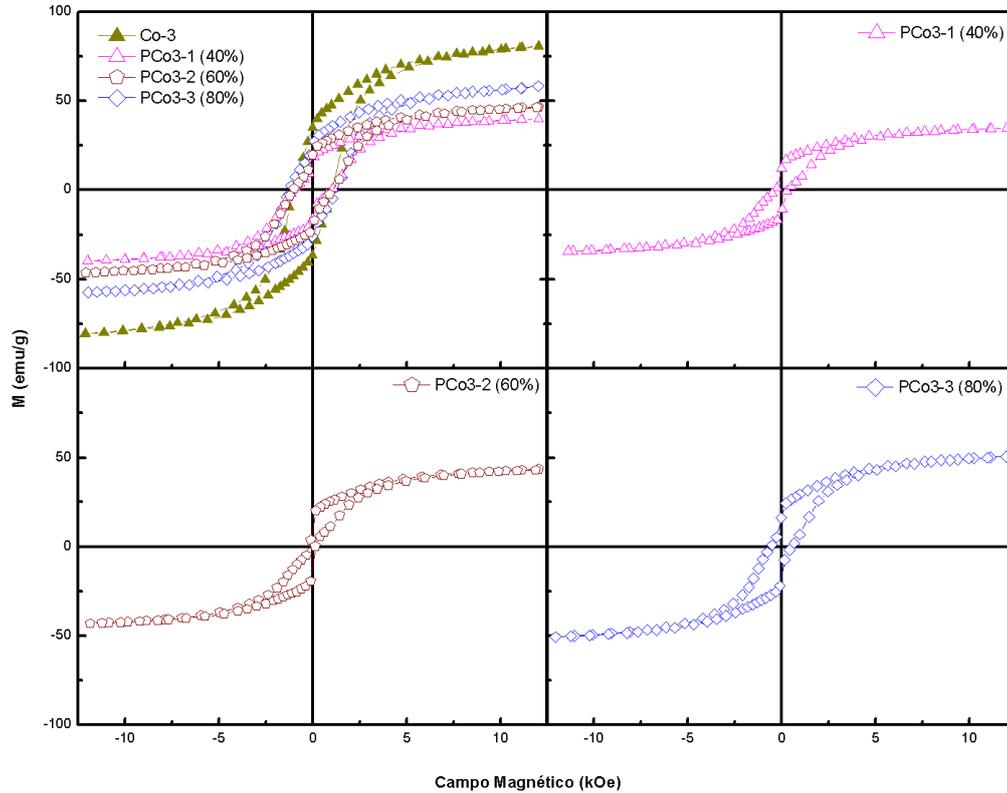


Figura 34: Curvas de histerese comparativas dos nanocompósitos PCo3 em diferentes concentrações, a temperatura ambiente (300K).



Nas figuras 32, 33, e 34 observa-se que, em todos os casos, a magnetização de saturação dos nanocompósitos é menor quando comparada aos valores de M_s da ferrita de cobalto pura, sendo esta diminuição de até 60% do valor de M_s encontrado nas amostras de ferrita de cobalto pura. O menor valor de M_s foi registrado para as amostras PCo2 e PCo3, contendo 40% de concentração de ferrita de cobalto e os maiores valores de M_s foram encontrados nas amostras PCo1, constituídas com diferentes concentrações de ferrita e cobalto, como pode ser verificado na tabela 11. Quando analisamos o valor da coercividade, observamos que, no caso das amostras PCo2 e PCo3 o valor de H_c diminui drasticamente e também vemos a redução do valor de R .

Sabe-se que a quadratura da curva de histerese reflete a ordem ferro/ferrimagnética de um material, resultado de arranjos colineares dos seus momentos magnéticos. No entanto, parâmetros como: distribuição dos momentos magnéticos, interações de troca, anisotropias magnetocristalinas e distâncias interatômicas induzem o surgimento de regiões dentro da estrutura, onde os momentos magnéticos de cada íon apontam em direções aleatórias (O'HANDLY, 2000). Este último ordenamento é não-colinear, e portanto, a interação do

sistema como um todo é afetada. No caso dos nanocompósitos de ferrita de cobalto, arranjos não colineares de momentos magnéticos surgiriam devido à presença do polímero não magnético no sistema (ANTONEL et al., 2015). Assim sendo, o resultado seria a transformação da ordem ferrimagnética colinear típica da ferrita em uma disposição não colinear refletida na quadratura da curva de histerese (valor de R) e na diminuição das propriedades magnéticas do material, como a magnetização de saturação e a coercividade. Nesse trabalho ambos os efeitos são observados, porém estes são mais visíveis nas amostras PCo2 e PCo3.

Segundo Salunke et al. (2013), durante a síntese química a cadeia polimérica da polianilina envolveria as nanopartículas de ferrita de cobalto ocasionando a separação entre as partículas. Esta separação reduziria a interação entre as partículas e, conseqüentemente, a interação de troca entre elas.

No caso da amostra PCo1, observa-se que a coercividade decresce aproximadamente 10% quando comparado ao valor de H_c das amostras de ferrita pura. No entanto, os valores de M_s tiveram uma diminuição maior de até 40% quando comparado ao valor de M_s das amostras de ferrita pura. Este resultado é refletido no valor de R. Entretanto, no caso da amostra PCo1 as interações entre as nanopartículas e a polianilina não provocariam mudanças na ordem magnética do material.

5. CONCLUSÃO

Como mencionado anteriormente, o presente trabalho teve por objetivo a síntese e caracterização de nanopartículas de ferrita de cobalto e nanocompósitos à base de PANI e CoFe_2O_4 .

As nanopartículas de ferrita de cobalto foram sintetizadas pelo método Pechini modificado, utilizando-se diferentes temperaturas de calcinação e os nanocompósitos foram obtidos usando a metodologia de polimerização *in situ*. No caso das nanopartículas de ferrita de cobalto estudamos a influência da temperatura de calcinação nas suas propriedades estruturais, térmicas e magnéticas. Nos nanocompósitos investigamos a influência das diferentes concentrações de ferrita de cobalto no sistema. Esses estudos foram baseados na caracterização morfológica, estrutural, térmica e magnética das amostras.

A partir das medidas de difração de raios X das amostras de ferrita de cobalto sintetizadas com diferentes temperaturas de calcinação observou-se que todas elas apresentam uma única fase correspondente à ferrita de cobalto com estrutura espinélio cúbica, como identificadas na ficha cristalográfica JCPDS 22-1086. Este resultado nos indica que o método de síntese desenvolvido nas condições experimentais descritas neste trabalho foi satisfatório para a obtenção de nanopartículas de ferrita de cobalto monofásicas. Também foi possível observar que a temperatura de calcinação interfere diretamente no tamanho médio das partículas das amostras. Temperatura de calcinação acima de 800°C propicia a coalescência dos nanocristais, resultando no aumento do tamanho médio das partículas do sistema. Pela análise de DRX da amostra da polianilina pura observou-se que a PANI encontra-se em seu estado semi-cristalino com picos característicos do polímero protonado. Analisando os difratogramas dos nanocompósitos foi possível constatar a presença de ambos componentes no material e que a matriz polimérica não influenciou de maneira significativa a estrutura cristalina da ferrita de cobalto.

Pelas curvas do FTIR foram identificadas as bandas características da ferrita de cobalto e da polianilina. Os modos de vibração referentes à PANI são modos característicos da polianilina dopada, no estado condutor (sal esmeraldina).

Analisando os espectros FTIR dos nanocompósitos observaram-se pequenos desvios nas bandas características das ligações C-N e N-H da polianilina e da ligação Me-O das ferritas de cobalto. Este resultado sugere que houve uma interação fraca entre as nanopartículas e as cadeias de polianilina. A partir destes espectros não foram observadas

bandas de absorção devido a presença de outras fases magnéticas, indicando que as nanopartículas sintetizadas são monofásicas.

Através de medidas realizadas no MEV, observou-se que as nanopartículas de ferrita de cobalto apresentam uma morfologia não homogênea, formada por grãos de diversos tamanhos, em função da temperatura de calcinação usada no processo de síntese. Isso corrobora que a temperatura de calcinação favorece a coalescência das nanopartículas. A caracterização morfológica da polianilina indicou uma superfície irregular formada com granulações características da polianilina oxidada. Nas micrografias dos nanocompósitos observa-se uma morfologia formada por aglomerados de grãos de forma arredondada, os quais encontram-se empilhados.

As análises térmicas mostram que as nanopartículas magnéticas apresentaram estabilidade térmica, com mínima variação de massa. As curvas TGA da amostra da polianilina indicam que ela sofreu maior degradação na região entre 250°C e 600°C, em concordância com a literatura. As análises térmicas dos nanocompósitos indicam que eles apresentam maior resistência térmica quando comparados à polianilina pura. Este resultado sugere que a interação entre a polianilina e a ferrita de cobalto impede a vibração das cadeias poliméricas, dificultando sua degradação.

A partir das medidas de M vs. H observa-se que as nanopartículas de ferrita de cobalto apresentaram curvas de histerese bem definidas, típicas de materiais duros com características ferrimagnéticas. Valores de H_c , M_r e M_s das propriedades magnéticas das nanopartículas de ferrita de cobalto obtidas com temperaturas de calcinação entre 750 e 850°C encontram-se em concordância com os valores da ferrita de cobalto na forma *bulk*. Todavia, a amostra calcinada à temperatura de 900°C apresentou uma magnetização de saturação 45% menor em comparação às amostras obtidas com temperaturas de calcinação menores. Essa diminuição foi associada a possível mudança dos íons Co^{2+} e Fe^{3+} entre os sítios tetraédricos e octaédricos devido à alta temperatura de calcinação que a amostra foi submetida. Por outro lado, a coercividade nas nanopartículas diminuiu em função do aumento do tamanho médio das partículas dos nanocompósitos. A quadratura das curvas de histerese das nanopartículas foi analisada através do valor de R ($R=M_r/M_s$). Este valor foi menor que 0,50, indicando que as nanopartículas estão formadas por regiões de multidomínios magnéticos.

A análise das curvas de histerese dos nanocompósitos indicou uma diminuição no valor da magnetização de saturação de até 60%, quando comparados com os valores de M_s da

ferrita de cobalto pura. Os valores de coercividade dos nanocompósitos também diminuiram em relação a CoFe_2O_4 pura, todavia, esta diminuição foi drástica nas amostras PCo2 e PCo3. Nestas últimas amostras o decréscimo no valor de H_c foi associado à transformação da ordem ferrimagnética colinear para arranjos não colineares. No caso das amostras PCo1, a presença da polianilina causaria uma redução da interação entre as partículas mas não a perda da ordem ferrimagnética das amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADHIKARI, B. et al.; **Polymers in sensor applications**. *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 699 (2004).
- AMIRI, S. et al.; **The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science**. *Materials Science and Engineering*, **C 33**, 1 (2013).
- ALCANTRA, G. B. et. al; **Dielectric properties of cobalt ferrite nanoparticles in ultrathin nanocomposite films**. *Phys. Chem.Chem. Phys.*, **15**, 19853(2013).
- AMIRI, S.; SHOKROLLAHI, H.; **The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science**. *Materials Science and Engineering*, **C 33**, 1 (2013).
- ANDRADE, P. L et. al; **Preparation and characterization of cobalt ferrite nanoparticles coated with fucan and oleic acid**. *Hyperfine Interact*, **224**, 217 (2014).
- ANSARI, M. et. al; **Syntesis and characterization of $\text{Cu}_{0.3}\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles as a magnetic drug delivery system**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **439**, 67 (2017).
- ANTONEL, P. S. et al.; **Magnetic composites of CoFe_2O_4 nanoparticles in a poly(aniline) matrix: Enhancement of remanence ratio and coercivity**. *Synthetic Metals*, **199**, 292 (2015).
- ARUL, K. T. et al.; **Enhanced magnetic properties of polymer-magnetic nanostructures synthesized by ultrasonication**. *Journal of Alloys and Compounds*, **720**, 395 (2017).
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. *Sounders College*, p. 96-97, 1976.
- BAGADE, A. A. et al.; **Assessment of structural, morphological, magnetic and gas sensing properties of CoFe_2O_4 thin films**. *Journal of Colloid and Interface Science*, **497**, 181 (2017).
- BAI, Hua; Shi, Gaoquan; **Gas Sensors Based on Conducting Polymers**. *Sensors*, **7**, 267(2007).
- BASAVAIHAH, K. et al.; **A facile one-pot synthesis of polyaniline/magnetite nanocompósitos by micelles-assisted method**. *Appl Nanosci*, **3**, 409 (2013).
- BAYRAKDAR, H.; **Fabrication, magnetic and microwave absorbing properties of $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Cr}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ hexagonal ferrites**. *Journal of Alloys and Compounds*, **674**, 185(2016).
- BRICEÑO, S. et al.; **Solvothermal synthesis of cobalt ferrite hollow spheres with chitosan**. *Materials Science and Engineering*, **C 78**, 842 (2017).
- CALLISTER, W. D.; **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 9. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- CHIANG, C. K et al.; **Electrial Conductivity in Doped Polyacetylene**. *Physical Review Letters*, **39**, 1098 (1977).

- CHINNASAMY, C. N. et al.; **Synthesis of size-controlled cobalt ferrite particles with high coercivity and squareness ratio.** *Journal of Colloid and Interface Science*, **263**, 80 (2003).
- CHITRA, P. et al.; **Structural, magnetic and dielectric properties of polyaniline/MnCoFe₂O₄ nanocomposites.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **396**, 113 (2015).
- CHIU, W.S. et al; **Tunable coercivity of CoFe₂O₄ nanoparticles via thermal annealing treatment.** *Journal of Alloys and Compounds*, **459**, 291 (2008).
- CULLITY, B. D; **Introduction to Magnetic Materials.** 2 ed. New Jersey: WILEY, 2009.
- DANKS, A. E. et al.; **The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis.** *Mater. Horiz.*, **3**, 91 (2016).
- DAS, M. et al.; **Effect of oxidizing agent on ammonia sensing of DBSA doped polyaniline nanocomposite thin film.** *J Mater Sci: Mater Electron*, **27**, 4109 (2016).
- DEDAVID, B. A.; **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras.** Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- DEY, C. et al.; **Improvement of drug delivery by hyperthermia treatment using magnetic cubic cobalt ferrite nanoparticles.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **427**, 168 (2017).
- DING, J. et. al; **Magnetic properties of mechanically alloyed CoFe₂O₄.** *Solid State Communications*, **95**, 31(1995).
- DONESCU, D. et al.; **Synthesis and magnetic properties of inverted core-shell polyaniline-ferrite composite.** *Applied Surface Science*, **414**, 8 (2017).
- DONG, Na. et. al; **Magnetic and electrochemical properties of PANI-CoFe₂O₄ nanocomposites synthesized via a novel one-step solvothermal method.** *Journal of Alloys and Compounds*, **660**, 382 (2016).
- EL-OKR, M. M. et al.; **Synthesis of cobalt ferrite nano-particles and their magnetic characterization.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **323**, 920 (2011).
- ESTEVEZ, A. C. C. et.al.; **Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos.** *Química Nova*, **27**, 798 (2004).
- FAEZ, R. et. al; **Polímeros Condutores.** *Química Nova na Escola*, **11**, 13(2000).
- FABRIS, F. et al.; **Effects of postdeposition heat treatment on the structural and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles produced by pulsed laser deposition.** *Journal of Applied Physics*, **122**, 063901 (2017);
- FONTANIVE, V. C. P. et.al.; **Aspectos físicos e biológicos de nanopartículas de ferritas magnéticas.** *Rev. Ciênc. Farm. Básica Apl.*, **35**, 549(2014).
- GAO, H. et al.; **Hierarchically porous CoFe₂O₄ nanosheets supported on Ni foam with excellent electrochemical properties for asymmetric supercapacitors.** *Applied Surface Science*, **413**, 351 (2017).

GAVGANI, J. N. et al.; **Highly sensitive and flexible ammonia sensor based on based on S and N co-doped grapheme quantum dots/polyaniline hybrid at room temperature.** *Sensors and Actuators B*, **229**, 239(2016).

GEERTSMA, W. et al.; **Influence of side groups on 90° superexchange: A modification of the Goodenough-Kanamori-Anderson rules.** *PHYSICAL REVIEW B*, **54**, 3011 (1996).

GHAMDI, AA. Al- et. al.; **On the prospects of conducting polyaniline/natural rubber composites for electromagnetic shielding effectiveness applications.** *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, **27**, 765(2014).

GHARAGOZLOU, M.; **Synthesis, characterization and influence of calcination temperature on magnetic properties of nanocrystalline spinel Co-ferrite prepared by polymeric precursor method.** *Journal of Alloys and Compounds*, **486**, 660 (2009).

GOMES, Rafael Cabreira; **Dispersions of core-shell magnetic nanoparticles : magnetic properties and thermomodifusion.** Quantum Physics [quant-ph]. Université Pierre et Marie Curie – Paris, VI, 2014.

GONÇALVES, R. V. et al.; **Pristine cardanol as biobased dopant for polyaniline.** *Materials Letters*, **185**, 327 (2016).

GOPALAN, E. V et al.; **On the structural, magnetic and electrical properties of sol-gel derived nanosized cobalt ferrite.** *Journal of Alloys and Compounds*, **485**, 711 (2009).

GRIFFITHS, David J.; **Eletrodinâmica.** 3 ed. São Paulo: Pearson Addison Wesley, 2011.

GUZIK, M. N. et al.; **Influence of ultra-short cryomilling on the microstructural and magnetic properties of cobalt ferrite.** *Journal of Alloys and Compounds*, **721**, 440 (2017).

HASHIM, Mohd et al.; **Study of strutral and magnetic properties of (Co-Cu)Fe₂O₄/PANI composites.** *Materials Chemistry and Physics*, **141**, 406 (2013).

HEEGER, Alan J.; **Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials.** *Reviews of modern physics*, **73**, 681(2001).

HO, Ko-Shan; **Effect of phenolic based polymeric secondary dopants on polyaniline.** *Synthetic Metals*, **126**, 151 (2002).

HOUSHIAR. M. et al.; **Synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **371**, 43 (2014).

HUANG, Q. et al.; **In situ generation of inverse spinel CoFe₂O₄ nanoparticles onto nitrogendoped activated carbon for an effective cathode electrocatalyst of microbial fuel cells.** *Chemical Engineering Journal*, **325**, 466 (2017).

JAUHAR, Sheenu et.al; **Tuning the properties of cobalt ferrite: a Road towards diverse applications.** *RSC Adv.*, **6**, 97694 (2016).

KAKIHANA, M.; "Sol-gel" Preparations of high Temperature Superconducting Oxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **6**, 7 (1996).

KANGO, S. et al.; **Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites—A review.** *Progress in Polymer Science*, **38**, 1232 (2013).

KEFENI, K. K. et. al.; **Magnetite and cobalt ferrite nanoparticles used as seeds for acid mine drainage treatment.** *Journal of Hazardous Materials*, **333**, 308 (2017).

KHAN, Javed A. et. al; **Polyaniline/CoFe₂O₄ nanocomposite inhibits the growth of *Candida albicans* 077 by ROS production.** *C.R. Chimie*, **17**, 91 (2014).

KINEMUCHI, Y. et al.; **Magnetic properties of nanosize NiFe₂O₄ particles synthesized by pulsed wire discharge.** *Thin Solid Films*, **407**, 109 (2002).

KIM, Kyung N. et. al; **Hollow cobalt ferrite-polyaniline nanofibers as magnetically separable visible-light photocatalyst for photodegradation of methyl orange.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, **321**, 257(2016).

KITTEL, Charles; **Introdução à física do estado sólido.** Reimpr 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

KNOBEL, M. et. al.; **Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems.** *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **8**, 2836 (2008).

KOOTI, M. et. al; **Preparation, characterization, and antibacterial activity of CoFe₂O₄/polyaniline/Ag nanocomposite.** *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **45**, 2698 (2014).

KURTAN, U. et. al; **The Electrical Properties of Polyaniline (PANI)-Co_{0.5}Mn_{0.5}Fe₂O₄ Nanocomposite.** *J Inorg. Organomet. Polym.*, **23**, 1089 (2013).

LENG, Chunjiang et. al; **Facile synthesis of PANI-modified CoFe₂O₄-TiO₂ hierarchical flower-like nanoarchitectures with high photocatalytic activity.** *J. Nanopart. Res.*, **15**, 1643 (2013).

LI, L. et al.; **Synthesis and significantly enhanced microwave absorption properties of cobalt ferrite hollow microspheres with protrusions/polythiophene composites.** *Journal of Alloys and Compounds*, **722**, 158 (2017).

LIN, Ying. et. al; **Synthesis and characterizations of CoFe₂O₄/Y₃Fe₅O₁₂ composites based on polyaniline.** *J Mater. Sci.*, **27**, 4833(2016).

MAAZ, K. et al.; **Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles prepared by wet chemical route.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **308**, 289 (2007).

MAAZ, K. et al.; **Magnetic response of core-shell cobalt ferrite nanoparticles at low temperature.** *Journal of Applied Physics*, **105**, 113917 (2009).

MANIGANDAN, R. et al.; **Cobalt Oxide Nanoparticles: Characterization and its Electrocatalytic Activity towards Nitrobenzene.** *Chem Sci Trans.*, **2(S1)**, S47 (2013).

MANO, Eloisa Biasotto. **Introdução a polímeros.** 2 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2004.

MARTINS, Manuel A.; Trindade, Tito; **Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico.** *Química Nova*, **35**, 1434(2012).

MATHEW, Daliya S. et al.; **An overview of the structure and magnetismo of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions.** *Chemical Engineering Journal*, **129**, 51(2007).

MATTOSO, Luiz H. C.; **Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades.** *Química Nova*, **19**, 388(1996).

MEDEIROS, P. N. et al.; **Influence of variables on the synthesis of CoFe₂O₄ pigment by the complex polymerization method.** *Journal of Advanced Ceramics*, **4**, 135 (2015).

MEDEIROS, I. A. F. et al.; **Effect of synthesis parameters on the size of cobalt ferrite crystallite.** *Ceramics International*, **43**, 3962 (2017).

MEHRABI, F. et al.; **Ultrasound assisted extraction of Maxilon Red GRL dye from water samples using cobalt ferrite nanoparticles loaded on activated carbon as sorbent: Optimization and modeling.** *Ultrasonics Sonochemistry*, **38**, 672 (2017).

MOHAIDEEN, K. K. et al.; **Influence of initial particle size on the magnetostriction of sintered cobalt ferrite derived from nanocrystalline powders.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **346**, 96 (2013).

MOHANRAJU, Karuppanan et al.; **Enhanced electrocatalytic activity of PANI and CoFe₂O₄ composite supported on graphene for fuel cell applications.** *Journal of Power Sources*, **284**, 384 (2015).

MOOSAVI, S. et al.; **Hydrothermal synthesis, magnetic properties and characterization of CoFe₂O₄ nanocrystals.** *Ceramics International*, **43**, 7889 (2017).

MUMTAZ, A. et al.; **Exchange bias and vertical shift in CoFe₂O₄ nanoparticles.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **313**, 266 (2007).

MUSHTAG, M. W. et al.; **Polymer-coated CoFe₂O₄ nanoassemblies as biocompatible magnetic nanocarriers for anticancer drug delivery.** *J Mater Sci*, **52**, 9282 (2017).

NASCIMENTO, C. K. et al.; **Máxima absorção ressonante em espectroscopia Mössbauer.** *Revista Brasileira de Ensino de Física*, **35**, 4308 (2013).

NASERI, M. G. et al.; **Simple Synthesis and Characterization of Cobalt Ferrite Nanoparticles by a Thermal Treatment Method.** *Journal of Nanomaterials*, Vol. **2010**, 1 (2010).

NASSAR, M. Y. et al.; **Hydrothermally Synthesized Co₃O₄, α -Fe₂O₃, and CoFe₂O₄ Nanostructures: Efficient Nano-adsorbents for the Removal of Orange G Textile Dye from Aqueous Media.** *J Inorg Organomet Polym*, **27**, 1526 (2017).

- NÉEL, L; **Propriétés magnétiques des ferrites: ferrimagnétisme et antiferromagnétisme.** *Ann. Phys.*, **3**, 137 (1948).
- O'HANDLEY, R. C.; **Modern Magnetic Materials.** [S.l.]: John Wiley e sons, INC., 2000.
- OLSSON, R. T. et al.; **Nanocomposites: Composite Homogeneity and Mechanical and Magnetic Properties.** *Polymer Engineering and Science*, **51**, 862 (2011).
- PANKHURST, Q. A. et. al; **Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine.** *J. Phys. D:Appl. Phys*, **42**, 1(2009).
- PAOLI, Marco-A; MENESCAL, Rogério K.; **Polímeros orgânicos Condutores de corrente elétrica: uma revisão.** *Química Nova*, **9**, 133(1988).
- PAOLI, Marco-A; **Plásticos Inteligentes.** *Química Nova, Ed. Esp.*, 9 (2001)
- PECHINI, M.P.; Method of preparing lead and alkaline earth titanates and nionates and coating method using the same form a capacitor. U.S. Patent No.3 330,697, July 11 (1967).
- PEIXOTO, E. B. et al.; **Analysis of zero field and field cooled magnetization curves of CoFe₂O₄ nanoparticles with a T-dependence on the saturation magnetization.** *Journal of Alloys and Compounds*, **721**, 525 (2017).
- PILLAI, V. ; Shah, D.O.; **Synthesis of hight-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **163**, 243(1996).
- PINA, Cristina D. et al; **A Green approach to magnetically-hard electrically-conducting polyaniline/CoFe₂O₄ nanocomposites.** *Composites Science and Technology*, **110**, 138(2015).
- PIRES, M. J. M. **Espectroscopia Mossbauer: da Fisica Nuclear a verificacao de efeitos relativisticos.** *Gazeta de Física*, **37**, 10 (2014).
- PRABHAKARAN, T. et al.; **The effect of calcination temperature on the structural and magnetic properties of co-precipitated CoFe₂O₄ nanoparticles.** *Journal of Alloys and Compounds*, **716**, 171 (2017).
- PRASANNA, G. D et al.; **Polyaniline/CoFe₂O₄ nanocomposites: A novel synthesis, characterization and magnetic properties.** *Synthetic Metals*, **161**, 2306 (2011).
- PRAKASH, J.; et al.; **Study on synthesis of magnetic nanocomposite (Ni-Teflon) by swift heavy ion beam mixing.** *Adv. Mat. Lett.*, **2**, 71 (2011).
- RIECK, G. D; et al.; **The cation distribution in CoFe₂O₄.** *Acta Cryst*, **B24**, 982(1968).
- RISTIC, M.; et al.; **Synthesis and properties of precipitated cobalt ferrite nanoparticles.** *Journal of Molecular Structure*, **1140**, 32 (2017).
- SABET, Mohammad; et al.; **Improving microwave absorption of the polyaniline by carbon nanotube and needle-like magnetic nanostructures.** *Synthetic Metals*, **224**, 18(2017).

- SALAVATI-NIASARI, M.; et al.; **Synthesis and characterization of cobalt oxide nanoparticles by thermal treatment process.** *Inorganica Chimica Acta*, **362**, 4937 (2009).
- SALUNKHE, A. B. et al.; **Polyvinyl alcohol functionalized cobalt ferrite nanoparticles for biomedical applications.** *Applied Surface Science*, **264**, 598 (2013).
- SARICIFTCI, Niyazi S.; **Plastic photovoltaic devices.** *Materials Today*, **7**, 66(2004).
- SAWATZKY, G. A; et al.; **Cation Distributions in Octahedral and Tetrahedral Sites of the Ferrimagnetic Spinel CoFe_2O_4 .** *Journal of Applied Physics*, **39**, 1204 (1968).
- SHAHNAVAZ, Z. et al.; **Polypyrrole- ZnFe_2O_4 magnetic nano-composite with core-shell structure for glucose sensing.** *Applied Surface Science*, **317**, 622 (2014).
- SHARIFI, Ibrahim et al.; **Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **324**, 903(2012).
- SHUKLA, S. K. et al.; **A resistive type humidity sensor based on crystalline tin oxide nanoparticles encapsulated in polyaniline matrix.** *Microchim Acta*, **183**, 573 (2016).
- SI, C. et al.; **Mesoporous nanostructured spinel-type MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) oxides as efficient bi-functional electrocatalysts towards oxygen reduction and oxygen evolution.** *Electrochimica Acta*, **245**, 829 (2017).
- SONG, Edward; Choi, Jin-Woo; **Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing.** *Nanomaterials*, **3**, 498 (2013).
- STUART, Barbara H.; **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications.** 9. Ed. Sydney, Austrália: John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- SUGIMOTTO, Mitsuo; **The past, present, and future of ferrites.** *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 269(1999).
- SUNDARARAJAN, M. et al; **Visible light driven photocatalytic degradation of rhodamine B using Mg doped cobalt ferrite spinel nanoparticles synthesized by microwave combustion method.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **108**, 61 (2017).
- SUTKA, Andris; GROSS, Karlis A.; **Spinel ferrite oxide semiconductor gás sensors.** *Sensors and Actuators B*, **222**, 95(2016).
- TAMBURRI, E. et al.; **Nanodiamond-mediated crystallization in fibers of PANI nanocompósitos produced by template-free polymerization: Conductive and thermal properties.** *Polymer*, **53**, 4045 (2012).
- TANRIVERDI, E.E et al; **Conductivity Study of Polyaniline-Cobalt Ferrite ($\text{PANI-CoFe}_2\text{O}_4$) Nanocomposite.** *Nan-Micro Lett.*, **3**, 99(2011).
- TIGGEMANN, Lída et al.; **Low-cost gás sensors with polyaniline film for aroma detection.** *Journal of Food Engineering*, **180**, 16 (2016).
- VALADARES, M. et al.; **BEHP-PPV and P3HT blends for light emitting devices.** *Materials Science and Engineering C*, **29**, 571(2009).

- VARMA, P. C. R et al.; **Magnetic properties of CoFe₂O₄ synthesized by solid state, citrate precursor and polymerized complex methods: A comparative study.** *Journal of Alloys and Compounds*, **453**, 298 (2008).
- VASUKI, K. et al.; **Amperometric hydrogen peroxide sensor based on the use of CoFe₂O₄ hollow nanostructures.** *Microchim Acta*, **184**, 2579 (2017).
- VIRDEN, A. et al.; **Physical and magnetic properties of highly anisotropic cobalt ferrite particles.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **316**, 768 (2007).
- XIONG, Pan et al.; **Cobalt ferrite-polyaniline heteroarchitecture: a magnetically recyclable photocatalyst with highly enhanced performances.** *J. Mater. Chem*, **22**, 17485 (2012).
- XIONG, Pan et al.; **Ternary Titania-Cobalt Ferrite- Polyaniline Nanocomposite: A Magnetically Recyclable Hybrid for Adsorption and Photodegradation of Dyes under Visible Light.** *Ind. Chem. Res.*, **52**, 10105 (2013).
- XIONG, Pan et al.; **Design and synthesis of ternary cobalt ferrite/graphene/polyaniline hierarchical nanocomposites for high-performance supercapacitors.** *Journal of Power Sources*, **245**, 937 (2014).
- XU, Y et al.; **Double-layer microwave absorber based on nanocrystalline CoFe₂O₄ and CoFe₂O₄/PANI multi-core/shell composites.** *Materials Science-Poland*, **35(1)**, 94 (2017).
- WANG, Chao et al.; **Probing effective photocorrosion inhibition and highly improved photocatalytic hydrogen production on monodisperse PANI@CdS core-shell nanosphere.** *Applied Catalysis B*, **188**, 351(2016).
- WANG, Yan et al.; **Synthesis and electromagnetic absorption properties of Ag-coated reduced graphene oxide with MnFe₂O₄ particles.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **404**, 58(2016).
- YANG, Haibo et al.; **Enhanced microwave absorbing properties of PANI/CoFe₂O₄/PVDF.** *RSC Adv.*, **6**, 100585 (2016).
- YANG, Haibo et al.; **Synthesis and microwave absorbing properties of polyaniline/CoFe₂O₄/Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO composites.** *J. Mater. Sci: Mater Electron*, **27**, 10849 (2016).
- YANG, H. et al.; **Synthesis and microwave absorption property of ternary composites: polyaniline/CoFe₂O₄/Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁.** *J Mater Sci: Mater Electron*, **28**, 10853(2017).
- ZAN, F. L; MA, Y.Q. et al.; **Giant exchange bias and exchange enhancement observed in CoFe₂O₄-based composites.** *Journal of Alloys and Compounds*, **581**, 263 (2013).
- ZENG, T. et al.; **In situ synthesis of cobalt ferrites-embedded hollow N-doped carbon as an outstanding catalyst for elimination of organic pollutants.** *Science of the Total Environment*, **593–594**, 286 (2017).
- ZHANG, Xinai et al.; **Optimized dendrimer-encapsulated gold nanoparticles and enhanced carbon nanotube nanoprobe for amplified electrochemical immunoassay of**

***E. coli* in dairy product based on enzymatically induced deposition of polyaniline. *Biosensors and Bioelectronics*, **80**, 666(2016).**

ZHANG, Z. et al.; Fabrication of Au nanoparticles supported on CoFe₂O₄nanotubes by polyaniline assisted self-assembly strategy and their magnetically recoverable catalytic properties. *Applied Surface Science*, **363, 578 (2016).**

ZHANG, K. et al.; Preparation and microwave absorption properties of asphalt carbon coated reduced graphene oxide/magnetic CoFe₂O₄ hollow particles modified multi-wall carbon nanotube composites. *Journal of Alloys and Compounds*, **723, 912 (2017).**

ZOPPI, Rita A.; PAOLI, Marco-A; Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais . *Química Nova*, **16, 560 (1993).**