



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ADANNY FILIPE NOGUEIRA MARTINS

REAÇÃO ENTRE Fe^{3+} E ANILINA NA SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS
 $PANI - \gamma Fe_2O_3$ E $PANI - Fe_3O_4$

Recife

2025

ADANNY FILIPE NOGUEIRA MARTINS

REAÇÃO ENTRE Fe^{3+} E ANILINA NA SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS
 $PANI - \gamma Fe_2O_3$ E $PANI - Fe_3O_4$

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada e de Materiais.

Orientador (a): Prof.Dr. Alexandre Ricalde Rodrigues

Recife

2025

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Martins, Adanny Filipe Nogueira.

Reação entre Fe³⁺ e anilina na síntese de nanocompósitos
Pani-gammaFe₂O₃ e Pani-Fe₃O₄ / Adanny Filipe Nogueira Martins. -
Recife, 2025.

134f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro
de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em
Física, 2025.

Orientação: Alexandre Ricalde Rodrigues.

Inclui referências.

1. Maghemita; 2. Magnetita; 3. Polianilina. I. Rodrigues,
Alexandre Ricalde. II. Título.

UFPE-Biblioteca Central

ADANNY FILIPE NOGUEIRA MARTINS

**REAÇÃO ENTRE Fe^{+3} E ANILINA NA SÍNTESE DE
NANOCOMPOSTOS $PANI-\gamma Fe_2O_3$ E $PANI-Fe_3O_4$**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor
Doutora em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada e de Materiais

Data de aprovação: 25/07/2025.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alexandre Ricalde Rodrigues
Orientador
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández
Examinador Interno
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Renê Rodrigues Montenegro Filho
Examinador Interno
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. João Maria Soares
Examinador Externo
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Luiz Carlos Camargo Miranda Nagamine
Examinador Externo
Universidade de São Paulo

Dedico à Deus, à Nossa Senhora, à minha noiva, ao meu filho, aos meus pais, aos meus amigos e familiares.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por permitir que tudo isso seja possível. À Nossa Senhora, Maria santíssima por sua intercessão e ao Espírito Santo por guiar e iluminar meus caminhos.

À minha noiva, Ana Letícia Amora Alves, por todo o amor, dedicação, paciência e companheirismo ao longo dessa jornada, sempre me incentivando a alcançar meus objetivos, que também são nossos. Mesmo tendo que muitas vezes enfrentar a distância e a saudade, sempre esteve presente em todos os momentos. Sou muito grato por tudo que vivemos até aqui e por tudo que ainda viveremos.

Ao meu filho de quatro patas, Sirius, pelo seu amor, carinho e companheirismo, sempre estando presente, deixando os dias mais leves e felizes, com muita alegria e amor.

Aos meus avós, Lúcia de Fátima Nogueira Barbosa e Antônio Magalhães Barbosa, por todo amor e cuidado comigo desde sempre, por todos os ensinamentos que levarei comigo para vida inteira, pelas orações e por me ensinar a permanecer no caminho da fé e do amor.

À minha mãe, Sheyla Maria Nogueira Barbosa, por todo amor e dedicação desde o dia que eu nasci, pelos ensinamentos e orações. Nada disso seria possível se não fosse ela na minha vida, que sempre foi a maior incentivadora da minha carreira acadêmica.

Aos meus irmãos, Davi e Tiago, pela amizade, parceira de vida e por todos os momentos que passamos juntos.

À minha sogra Marlene Amora e ao meu sogro Mário Amora, por me acolherem tão bem na família deles, onde sinto que estou em casa. Agradeço por todo amor, carinho e dedicação à Letícia e ao Sirius, principalmente nos momentos em que não pude estar presente devido à distância.

Ao meu orientador, Alexandre Ricalde Rodrigues, pela amizade, paciência, dedicação ao projeto, disponibilidade em todo os momentos, oferecendo toda a estrutura necessária para o desenvolvimento da pesquisa e principalmente, por sua exímia orientação durante todo esse período de pós-graduação.

Aos colaboradores do Departamento de Química Fundamental da UFPE, prof. Dr. Flamarion Diniz, por todo suporte dado na realização e análises das medidas de potenciometria e Ítalo Macêdo, do Laboratório Integrado de Nanoestruturas e Compostos de Coordenação, pela realização de todas as medidas de difração de Raios X.

Ao prof. Dr. Eduardo Padrón, pela disponibilidade na realização das medidas de Microscopia

Eletrônica de Varredura e Transmissão.

Aos meus amigos Igor, Ítalo, Allan e Filipe, pelo companheirismo e amizade. Sou muito grato por compartilharem comigo tantos ótimos momentos acadêmicos e sociais durante esse período no qual estudamos e moramos juntos.

Aos meus amigos do Departamento de Física e Química Fundamental da UFPE.

Aos funcionários do Departamento de Física e Química Fundamental da UFPE.

Ao CNPq e à FACEP por todo o apoio financeiro durante o doutorado, propiciando o pleno desenvolvimento do projeto.

À todos os integrantes, professores e alunos, do NUMAG.

Aos meus amigos da Paróquia Nossa Senhora da Boa Viagem em Recife e da Comunidade Católica Missionária Mariana Um Novo Caminho, em Fortaleza, pela vida em comunidade, pelas orações e pela caminhada rumo ao céu.

Aos meus amigos e familiares.

RESUMO

Este trabalho apresenta uma investigação detalhada sobre a síntese, caracterização e os mecanismos redox associados à formação de nanocompósitos de polianilina com óxidos de ferro, notadamente $PANI - \gamma Fe_2O_3$ e $PANI - Fe_3O_4$. As amostras foram sintetizadas em meio ácido a 40°C sob radiação UV ($\lambda = 400$ nm), utilizando maghemita e magnetita comerciais. O objetivo central da pesquisa consiste na compreensão das transformações estruturais e eletrônicas entre as fases cristalinas dos óxidos de ferro e sua interação com a matriz condutora de polianilina, com vistas ao controle reacional de suas propriedades físico-químicas para aplicações tecnológicas e ambientais. A caracterização dos nanocompósitos foi realizada por meio de técnicas complementares, incluindo difração de raios X com refinamento de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura (SEM) acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), magnetometria por amostra vibrante (VSM) e medidas potenciométricas em células eletroquímicas. Os resultados demonstraram que o processo de polimerização da anilina induz reações redox oscilatórias entre os íons Fe^{3+} e Fe^{2+} , promovendo a conversão reversível entre as fases de magnetita e magemita. A dinâmica dessas transformações é modulada pela presença de radiação UV e pela disponibilidade de oxigênio dissolvido, resultando em variações cíclicas tanto na composição cristalina quanto nas propriedades magnéticas do material. Observou-se que a polianilina atua como agente redutor de Fe^{3+} , iniciando simultaneamente sua própria polimerização, enquanto a radiação UV favorece a reoxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} , estabelecendo um equilíbrio redox dinâmico. Tais interações conferem ao sistema um comportamento análogo ao de reações químicas oscilatórias do tipo Belousov-Zhabotinsky. As oscilações registradas nas curvas de magnetização corroboram as alterações nas proporções de fase identificadas pelas análises de difração de raios X. As medidas eletroquímicas, conduzidas sob diferentes atmosferas (com e sem presença de O_2) e na ausência ou presença de radiação UV, confirmaram o papel determinante das condições reacionais na modulação do potencial eletroquímico e na estabilidade do sistema. Verificou-se que a ausência de UV ou de oxigênio compromete significativamente a reversibilidade e a eficiência do ciclo redox, resultando em maior tempo de estabilização e menor amplitude nas oscilações observadas. As análises morfológicas por SEM e TEM evidenciaram a formação de agregados e o crescimento parcial da camada de PANI sobre as nanopartículas ao longo do tempo de reação, especialmente em tempos intermediários. As variações nas razões elementares Fe/O/C, observadas por EDS, reforçam a influência do meio ácido e da radiação UV na estabilidade

estrutural e composicional dos nanocompósitos. Em conjunto, os resultados obtidos fornecem uma compreensão aprofundada dos mecanismos redox reversíveis entre as fases $\gamma - Fe_2O_3$ e Fe_3O_4 , bem como da interação entre estas e a polianilina. Enquanto trabalhos anteriores apresentavam apenas evidências indiretas do fenômeno, o presente estudo fornece evidências diretas e conclusivas. Essa compreensão permite o planejamento de novos nanomateriais funcionais com propriedades ajustáveis, com potencial para aplicação em sensores eletroquímicos, dispositivos de armazenamento de energia, sistemas de remediação ambiental e tecnologias baseadas em processos redox oscilatórios. A abordagem metodológica aqui adotada constitui uma contribuição relevante ao campo dos materiais híbridos condutores-magnéticos.

Palavras-chaves: Maghemita. Magnetita. Polianilina. Magnetização. Polimerização.

ABSTRACT

This work presents a detailed investigation into the synthesis, characterization and redox mechanisms associated with the formation of polyaniline nanocomposites with iron oxides, notably $PANI-\gamma Fe_2O_3$ and $PANI-Fe_3O_4$. The samples were synthesized in an acidic medium at 40°C under UV radiation ($\lambda = 400$ nm), using commercial maghemite and magnetite. The main objective of the research is to understand the structural and electronic transformations between the crystalline phases of the iron oxides and their interaction with the polyaniline conductive matrix, with a view to reaction control of their physicochemical properties for technological and environmental applications. The nanocomposites were characterized using complementary techniques, including X-ray diffraction with Rietveld refinement, scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive spectroscopy (EDS), transmission electron microscopy (TEM), vibrating sample magnetometry (VSM) and potentiometric measurements in electrochemical cells. The results showed that the aniline polymerization process induces oscillatory redox reactions between Fe^{3+} and Fe^{2+} ions, promoting reversible conversion between the magnetite and maghemite phases. The dynamics of these transformations are modulated by the presence of UV radiation and the availability of dissolved oxygen, resulting in cyclical variations in both the crystalline composition and the magnetic properties of the material. It was observed that polyaniline acts as a reducing agent for Fe^{3+} , simultaneously initiating its own polymerization, while UV radiation favors the reoxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} , establishing a dynamic redox balance. These interactions give the system a behavior analogous to that of oscillatory chemical reactions of the Belousov-Zhabotinsky type. The oscillations recorded in the magnetization curves corroborate the changes in phase proportions identified by the X-ray diffraction analyses. The electrochemical measurements, carried out in different atmospheres (with and without the presence of O_2) and in the absence or presence of UV radiation, confirmed the determining role of the reaction conditions in modulating the electrochemical potential and the stability of the system. It was found that the absence of UV or oxygen significantly compromises the reversibility and efficiency of the redox cycle, resulting in a longer stabilization time and lower amplitude in the oscillations observed. Morphological analysis by SEM and TEM showed the formation of aggregates and partial growth of the PANI layer on the nanoparticles over the reaction time, especially at intermediate times. The variations in the Fe/O/C elemental ratios observed by EDS reinforce the influence of the acidic environment and UV radiation on the structural and compositional stability of the nanocomposites.

Taken together, the results obtained provide an in-depth understanding of the reversible redox mechanisms between the $\gamma - Fe_2O_3$ and Fe_3O_4 phases, as well as their interaction with polyaniline. While previous studies only presented indirect evidence of the phenomenon, this study provides direct and conclusive evidence. This understanding enables the design of new functional nanomaterials with adjustable properties, with potential for application in electrochemical sensors, energy storage devices, environmental remediation systems and technologies based on oscillatory redox processes. The methodological approach adopted here constitutes a relevant contribution to the field of conductive-magnetic hybrid materials.

Keywords: Maghemite. Magnetite. Polyaniline. Magnetization. Polymerization.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Padrões de Difração de Raios X dos nanocompósitos $PANI - Fe_3O_4$ para diferentes tempos de reação em meios ácidos distintos. 22
- Figura 2 – MET das amostras de Fe_3O_4 antes (a) e depois (b) da adição de anilina. . . 23
- Figura 3 – Curvas de condutividade para nanocompósitos de Fe_3O_4 puro e ($PANI - Fe_3O_4$) sintetizados em HCl , sob irradiação UV de 1, 2, 3 e 4 horas. . . . 23
- Figura 4 – Curvas de magnetização à temperatura ambiente para as amostras do nanocompósito ($PANI - Fe_3O_4$) preparadas em solução ácida de sulfato de anilínio e irradiadas com luz UV por vários tempos de exposição. 25
- Figura 5 – Padrões de XRD de nanocompósitos de (Fe_3O_4) puro (a) e ($PANI - Fe_3O_4$) obtidos com uma solução de anilina em ácido sulfúrico após 120 min (b) e após 240 min de exposição UV (c) a 60 °C. 25
- Figura 6 – (a) Os símbolos representam a magnetização medida no nanocompósito PANI- Fe_3O_4 tratado com a reação UV + RT em intervalos de tempo de 10 min. A curva representa $M = E(x + 0,6y)$ calculado com a solução numérica da equação de Lotka-Volterra. (b) Variação temporal das concentrações de magnetita e maghemita calculada com os mesmos parâmetros. 26
- Figura 7 – Curvas de magnetização para nanocompósitos ($PANI - \gamma Fe_2O_3$) preparados em uma solução ácida de sulfato de anilina sob UV (365 nm) para diferentes tempos de síntese e temperaturas. (a) Síntese a 40°C, (b) 60°C, (c) 80°C 26
- Figura 8 – Transição de Morin da amostra ($PANI - \gamma Fe_2O_3$) sintetizada a 60°C. . . 27
- Figura 9 – Difração de Raios X do óxido puro (a) γFe_2O_3 e dos nanocompósitos ($PANI - \gamma Fe_2O_3$) sintetizados em temperaturas de 40,60 e 80°C para diferentes tempos de reação. 27
- Figura 10 – Termogramas para compostos de nanopartículas sintetizados a 60°C. (a) ($PANI - Fe_3O_4$)(b) ($PANI - \gamma Fe_2O_3$). 28
- Figura 11 – Medições de DSC para nanocompósitos sob UV a 60°C. (a)($PANI - Fe_3O_4$); (b)($PANI - \gamma Fe_2O_3$). 28

Figura 12 – (a) mostra o ajuste dos dados experimentais ao modelo de LotkaVolterra aplicado à magnetização da solução líquida da síntese, a 40°C, por tempo de reação, e b) mostra a variação temporal das concentrações de magnetita e maghemita obtidas a partir do ajuste dos dados experimentais.	29
Figura 13 – Alterações periódicas na razão Fe(III)/Fe(II) (representadas pelo potencial) na presença de vários DOM, medidas pelo método do potencial in situ.	30
Figura 14 – Estrutura cristalográfica da magnetita (a). Ordenamento dos spins na célula unitária da magnetita (b).	32
Figura 15 – Padrão de Difração de Raios X da fase cristalina de magnetita.	32
Figura 16 – Padrão de Difração de Raios X da fase cristalina de maghemita.	34
Figura 17 – Estrutura geral da Polianilina sem dopagem.	35
Figura 18 – Diferentes estados de oxidação da PANI.	35
Figura 19 – Ciclos de Histerese simulados para diferentes regimes magnéticos.	65
Figura 20 – Simulação da variação do potencial eletroquímico em função da temperatura, utilizando a equação de Nernst com razão constante $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 5$	68
Figura 21 – Variação simulada da diferença de potencial eletroquímico (em mV) em função da razão entre as concentrações dos íons Fe^{3+}/Fe^{2+} , demonstrando que variações na razão entre os íons resultam em alterações mensuráveis na diferença de potencial.	68
Figura 22 – Condição para interferência construtiva da difração de raios X.	71
Figura 23 – Simulação de um pico de difração de raios X com formato gaussiano, ilustrando os parâmetros utilizados na equação de Scherrer.	74
Figura 24 – Representação esquemática de um magnetômetro de amostra vibrante.	78
Figura 25 – Representação esquemática de uma célula potenciométrica.	79
Figura 26 – Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura.	81
Figura 27 – Simulação de espectro de Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (EDS) representando a emissão característica dos elementos carbono (C), oxigênio (O) e ferro (Fe).	83
Figura 28 – Esquematização de um microscópio eletrônico de transmissão.	85
Figura 29 – Aparato experimental para síntese dos nanocompósitos.	88
Figura 30 – Evolução da coloração da solução precursora com tempo de reação, de 30 a 210 minutos (da esquerda para direita).	89
Figura 31 – Etapas de preparação da célula eletroquímica.	91

Figura 32 – Representação esquemática da célula eletroquímica.	92
Figura 33 – Espectro de emissão da lâmpada UV.	93
Figura 34 – Aparato experimental para a medidas de potenciometria da solução de ferro (III) sob luz UV. À esquerda: lâmpada UV, eletrodos e béquer com solução. À direita: medidor de PH Digimed e sistema de fluxo contínuo de N_2	94
Figura 35 – Difratorômetro <i>BRUKER D8 ADVANCE</i>	96
Figura 36 – Magnetômetro de amostra vibrante <i>Microsense EV7</i>	97
Figura 37 – Microscópio Eletrônico de Varredura <i>TESCAN MIRA 3 LMH</i>	98
Figura 38 – Microscópio Eletrônico de Transmissão <i>Talos F200i</i>	99
Figura 39 – Termometria da solução de Fe^{3+} com a fonte de UV ligada e desligada. As setas verticais indicam quando a anilina é adicionada à solução. Curva preta: a radiação UV foi ligada, com a primeira adição de anilina ocorrendo após 4 horas. A temperatura variou 12 °C e a adição de anilina causou apenas uma leve perturbação na evolução da temperatura. Curva azul: A radiação permaneceu desligada durante todo o experimento.	102
Figura 40 – Cronopotenciometria da solução de Fe^{3+} com adição periódica de anilina sob luz UV em atmosfera ambiente. As seta indicam o momento em que a anilina é adicionada à solução. (a) Com luz UV e atmosfera ambiente, (b) sem UV e atmosfera ambiente, (c) com UV e fluxo contínuo de N_2 , (d) sem UV e fluxo contínuo de N_2	103
Figura 41 – Padrões de difração do óxido puro (a) $\gamma - Fe_2O_3$ com os seus respectivos nanocompósitos sintetizados à 40°C sob luz UV para diferentes tempos de síntese: (b) 30 minutos, (c) 60 minutos, (d) 90 minutos, (e) 120 minutos, (f) 150 minutos, (g) 180 minutos, (h) 210 minutos.	106
Figura 42 – Padrões de difração do óxido puro (a) Fe_3O_4 com os seus respectivos nanocompósitos sintetizados à 40°C sob luz UV para diferentes tempos de síntese: (b) 30 minutos, (c) 60 minutos, (d) 90 minutos, (e) 120 minutos, (f) 150 minutos, (g) 180 minutos, (h) 210 minutos.	107
Figura 43 – Padrões de difração do óxido puro (a) $Fe_3O_4/\gamma - Fe_2O_3$ com os seus respectivos nanocompósitos sintetizados à 40°C sob luz UV para diferentes tempos de síntese: (b) 30 minutos, (c) 60 minutos, (d) 90 minutos, (e) 120 minutos, (f) 150 minutos, (g) 180 minutos, (h) 210 minutos.	108

Figura 44 – Quantificação das fases cristalinas das amostras (a) γFe_2O_3 , (b) Fe_3O_4 e (c) $Fe_3O_4/\gamma Fe_2O_3$ submetidas ao processo de polimerização pela adição de anilina sob luz UV por 210 minutos.	109
Figura 45 – Variação do tamanho de cristalito ($\pm 1nm$) das amostras (a) γFe_2O_3 , (b) Fe_3O_4 e (c) $Fe_3O_4/\gamma Fe_2O_3$ submetidas ao processo de polimerização pela adição de anilina sob luz UV por 210 minutos.	110
Figura 46 – Curvas de magnetização das amostras de $PANI - \gamma Fe_2O_3$ para diferentes tempos de reação.	112
Figura 47 – Curvas de magnetização das amostras de $PANI - Fe_3O_4$ para diferentes tempos de reação.	113
Figura 48 – Curvas de magnetização das amostras de $PANI - \gamma Fe_2O_3/Fe_3O_4$ para diferentes tempos de reação.	114
Figura 49 – Micrografia das amostras de maghemita pura (a) e após 60 (b) e 120 (c) minutos de reação - 175000X.	116
Figura 50 – Micrografia das amostras de magnetita pura (a) e após 60 (b) e 180 (c) minutos de reação - 115000X.	116
Figura 51 – Micrografia das amostras de magnetita/maghemita pura (a) e após 60 (b) e 180 (c) minutos de reação - 115000X.	117
Figura 52 – Microscopia eletrônica de transmissão da amostra pura de maghemita com escala de 100 nm	119
Figura 53 – Microscopia eletrônica de transmissão da amostra pura de maghemita com escala de 50 nm	120
Figura 54 – Microscopia eletrônica de transmissão da amostra pura de maghemita com escala de 10 nm	120
Figura 55 – Histograma normalizado da distribuição de tamanho dos agregados do óxido puro γFe_2O_3	121
Figura 56 – Microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito $PANI - \gamma Fe_2O_3$ com escala de 100 nm	122
Figura 57 – Microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito $PANI - \gamma Fe_2O_3$ com escala de 50 nm	122
Figura 58 – Microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito $PANI - \gamma Fe_2O_3$ com escala de 10 nm	123

Figura 59 – Histograma normalizado da distribuição de tamanho dos agregados do nanocompósito $PANI - \gamma Fe_2O_3$ com 120 minutos de reação. 124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de M_{\max} , H_C e M_R das amostras de $PANI-\gamma Fe_2O_3$	112
Tabela 2 – Valores de M_{\max} , H_C e M_R das amostras de $PANI-Fe_3O_4$	114
Tabela 3 – Valores de M_{\max} , H_C e M_R das amostras de $PANI-\gamma Fe_2O_3/Fe_3O_4$	115
Tabela 4 – Análise química de EDS para as amostras $PANI - \gamma Fe_2O_3$	118
Tabela 5 – Análise química de EDS para as amostras $PANI - Fe_3O_4$	118
Tabela 6 – Análise química de EDS para as amostras $PANI - \gamma Fe_2O_3/Fe_3O_4$	118

LISTA DE SÍMBOLOS

\AA	Angstrom
μ	micro = 10^{-6}
λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo de difração
A	Ampere
$atm\%$	Porcentagem
emu	Unidade de Susceptibilidade Magnética
g	Grama (unidade de massa)
H_c	Campo Coercivo
K	Kelvin
k	Kilo = 10^{-3}
L	Litro
M_s	Magnetização de Saturação
$M_{m\acute{a}x}$	Magnetização Máxima
m	mili = 10^{-3}
M_r	Magnetização Remanente
n	nano = 10^{-9}
Oe	Oersted (unidade de campo magnético externo)
RPM	Rotações por minuto (unidade de velocidade angular)
T	Tesla (unidade de campo magnético)
V	Volt (unidade de diferença de potencial)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	REVISÃO DA LITERATURA	22
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	31
3.1	ÓXIDOS DE FERRO	31
3.1.1	Magnetita - Fe_3O_4	31
3.1.2	Maghemita - γFe_2O_3	33
3.2	POLIANILINA (PANI)	34
3.2.1	Estrutura e Estados de Oxidação	35
3.2.2	Propriedades Elétricas e Redox	35
3.2.3	Interações com Óxidos Metálicos	36
3.3	FUNDAMENTOS DO MAGNETISMO	36
3.3.1	História	36
3.3.2	Momento Magnético	39
3.3.3	Magnetização	41
3.3.3.1	<i>Lei de Ampère com Materiais Magnetizados</i>	42
3.3.3.2	<i>Distinção entre Magnetita e Maghemita</i>	42
3.3.4	Susceptibilidade Magnética	43
3.3.5	Materiais Magnéticos	45
3.3.5.1	<i>Diamagnetismo</i>	45
3.3.5.2	<i>Paramagnetismo</i>	48
3.3.5.3	<i>Ferromagnetismo</i>	50
3.3.5.4	<i>Antiferromagnetismo</i>	54
3.3.5.5	<i>Ferrimagnetismo</i>	56
3.3.5.6	<i>Superparamagnetismo</i>	59
3.3.6	Curvas de Magnetização e Ciclos de Histerese	61
3.4	ELETROQUÍMICA GERAL E A EQUAÇÃO DE NERNST	65
4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	70
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	70
4.1.1	Equação de Scherrer	72
4.1.2	Método Rietveld de refinamento estrutural	74

4.2	MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM)	76
4.3	POTENCIOMETRIA	78
4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	80
4.5	ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS X (EDS)	82
4.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	84
5	MATERIAIS E MÉTODOS	87
5.1	PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE <i>PANI</i> – γ <i>Fe₂O₃</i>	88
5.1.1	Características da síntese de nanocompósitos	89
5.2	PREPARAÇÃO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA	90
5.2.1	Características da reação na célula eletroquímica	94
5.3	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA	95
5.3.1	Difração de Raios X	95
5.3.2	Medidas de Magnetização	97
5.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)	97
5.3.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	98
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	100
6.1	ELETROQUÍMICA - MONITORAMENTO DA REAÇÃO DA ANILINA COM <i>Fe²⁺/Fe³⁺</i>	100
6.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	105
6.3	MAGNETIZAÇÃO	110
6.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) ACOPLADO COM UM SISTEMA DE ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA	115
6.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	118
7	CONCLUSÃO	125
	REFERÊNCIAS	127

1 INTRODUÇÃO

A combinação entre materiais poliméricos condutores e óxidos metálicos tem se consolidado como uma abordagem promissora na engenharia de materiais funcionais, permitindo a integração de propriedades elétricas, magnéticas e catalíticas em sistemas híbridos com alto grau de versatilidade. Dentre os polímeros condutores, a polianilina (PANI) destaca-se pela sua elevada estabilidade química, facilidade de síntese, diferentes estados redox e possibilidade de interação com uma ampla gama de espécies metálicas. Estas características tornam a PANI um componente central no desenvolvimento de nanocompósitos voltados para aplicações tecnológicas e ambientais. (1) (2) (3).

Paralelamente, os óxidos de ferro, especialmente a maghemita $\gamma - Fe_2O_3$ e a magnetita Fe_3O_4 , apresentam notáveis propriedades magnéticas, estabilidade térmica e compatibilidade ambiental, o que os torna atrativos para a fabricação de sensores, dispositivos de armazenamento de energia, sistemas catalíticos e plataformas para remediação ambiental. (4) (5) (6). A associação sinérgica entre a PANI e esses óxidos metálicos resulta em nanocompósitos com propriedades otimizadas, oriundas da interação entre as fases orgânica e inorgânica. Tais materiais têm despertado crescente interesse científico e tecnológico, principalmente em virtude de sua capacidade de responder a estímulos externos e de modular propriedades eletrônicas e magnéticas em função de sua microestrutura. (7) (8) (5).

Nos últimos anos, diversos estudos têm explorado a síntese de nanocompósitos $PANI - \gamma - Fe_2O_3$ e $PANI - Fe_3O_4$ em diferentes condições experimentais, incluindo variações de pH, temperatura, tempo de reação e presença de radiação UV. Essas variáveis influenciam diretamente o processo de polimerização da anilina, a morfologia das partículas, as transições de fase entre os óxidos de ferro e a composição final do material. Entre os fenômenos observados nessas sínteses, destacam-se os mecanismos redox que envolvem a conversão reversível entre Fe^{3+} e Fe^{2+} , promovendo transformações estruturais entre maghemita e magnetita e influenciando diretamente as propriedades magnéticas do sistema. (9) (10) (11).

A literatura aponta que a PANI não atua apenas como uma matriz condutora passiva, mas participa ativamente do processo de transformação das fases cristalinas dos óxidos de ferro. A anilina, ao oxidar-se e iniciar a polimerização, contribui simultaneamente para a redução de íons Fe^{3+} a Fe^{2+} . Por outro lado, a radiação UV e o oxigênio dissolvido favorecem a reação inversa, oxidando Fe^{2+} novamente a Fe^{3+} . (12) (13). Essa dinâmica estabelece um equilíbrio

redox oscilatório entre as fases magnéticas, cuja natureza remete às clássicas reações químicas oscilatórias, como a Belousov-Zhabotinsky (14), e que se manifesta em oscilações observáveis na magnetização das amostras e nas propriedades eletroquímicas dos sistemas.

A compreensão detalhada dessas interações dinâmicas e dos fatores que controlam a estabilidade estrutural e funcional dos nanocompósitos é fundamental para o desenvolvimento de materiais com desempenho ajustável, voltados para aplicações específicas. Neste contexto, esta tese tem como objetivo investigar, de forma aprofundada, os mecanismos físico-químicos que regem a síntese e transformação de nanocompósitos de PANI com óxidos de ferro sob irradiação UV, em meio ácido, utilizando abordagens experimentais integradas e técnicas analíticas complementares. Para tanto, foram empregadas análises por difração de raios X (DRX) com refinamento de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura (MEV), de transmissão (MET) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), que permitiram a observação direta das transformações de fase relacionadas ao processo redox do íons de ferro, magnetometria por amostra vibrante (VSM), que indicou oscilações na magnetização dos nanocompósitos conforme ocorriam as transformações de fase entre os óxidos de ferro e estudos eletroquímicos em célula potenciométrica, que mostraram a influência da adição de anilina sob luz UV na relação Fe^{2+}/Fe^{3+} , de acordo com Song e seus colaboradores. (15). Contudo, esses experimentos com anilina foram realizados de forma eficiente e a um custo menor.

O presente estudo propõe ainda um modelo para a compreensão das reações redox oscilatórias envolvidas na transformação reversível entre maghemita e magnetita, considerando os efeitos sinérgicos entre os parâmetros experimentais e a presença da matriz polimérica. Adicionalmente, são discutidas as implicações desses mecanismos na modulação das propriedades magnéticas, estruturais e morfológicas dos nanocompósitos, bem como seu potencial de aplicação em dispositivos de armazenamento de energia, sensores eletroquímicos e processos de remediação ambiental.

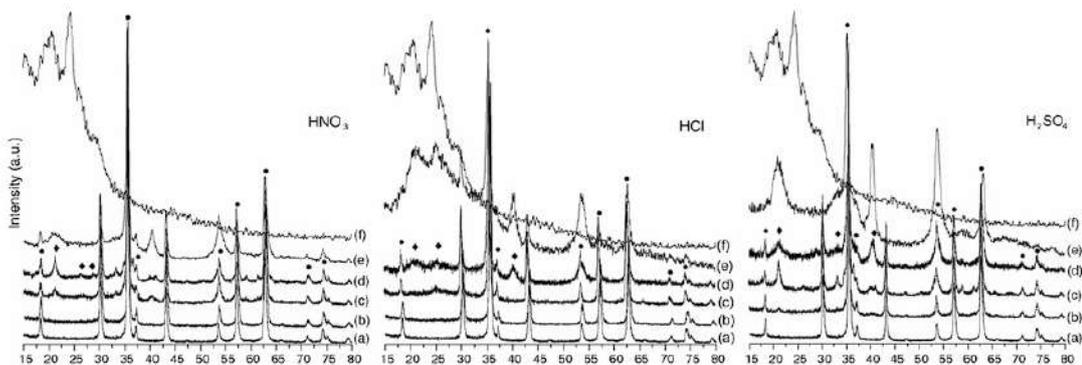
Ao lançar luz sobre as complexas interações entre espécies metálicas e polímeros condutores em ambiente fotocatalítico, esta tese contribui para o avanço do conhecimento na área de materiais híbridos e funcionalizados, além de estabelecer fundamentos experimentais sólidos para a síntese controlada de nanocompósitos com desempenho otimizado.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Em 2010, Araújo e seus colaboradores propuseram um método direto e eficiente para a síntese de nanocompósitos magnéticos de polianilina com magnetita ($PANI - Fe_3O_4$), em empregando nanopartículas de Fe_3O_4 como agente oxidante assistido por irradiação UV. O estudo demonstrou que essa abordagem dispensa o uso de oxidantes convencionais adicionais, sendo aplicada com sucesso em diferentes meios ácidos (HCl , HNO_3 , H_2SO_4). A caracterização estrutural e morfológica revelou que o processo de síntese resulta na formação de polianilina na forma de sal de emeraldina e promove uma redução significativa no diâmetro médio das nanopartículas, evidenciado pelas análises de DRX (Figura 1) e MET (Figura 2). Além disso, a presença de feroxita como fase secundária, foi identificada nas amostras após longos tempos de reação. (10).

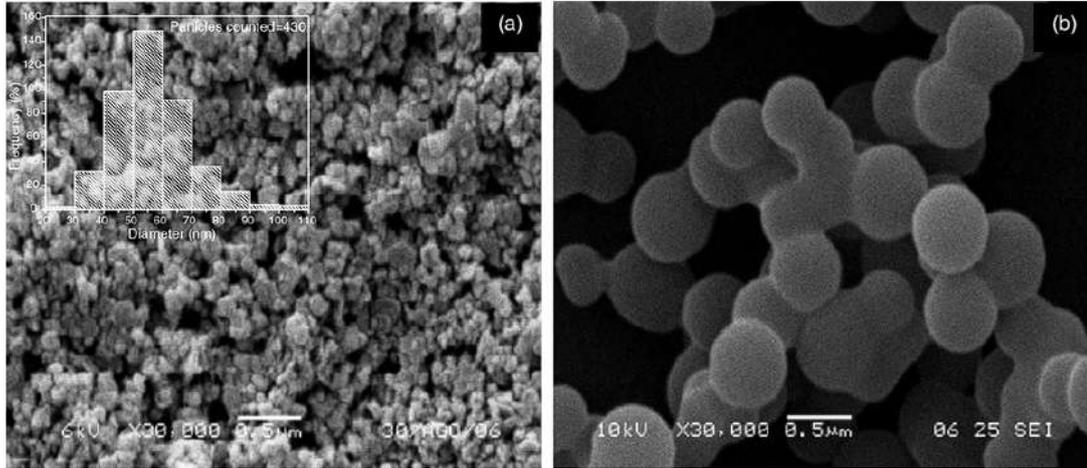
Do ponto de vista eletroquímico, observou-se um aumento expressivo na condutividade dos nanocompósitos em comparação com a magnetita pura, alcançando valores da ordem de $10^{-5} S \cdot cm^{-1}$ (Figura 3). Este ganho foi atribuído à incorporação progressiva da PANI e à formação de caminhos condutores de longo alcance. Medidas de magnetização evidenciaram comportamento ferromagnético com magnetização de saturação elevada ($M_S = 74,12 emu \cdot g^{-1}$ para 1 hora de reação em HCl), que decresce com o aumento do tempo de irradiação UV, devido à diminuição relativa da fase de Fe_3O_4 e à possível formação de feroxita. Os autores ressaltam que a resposta magnética e condutora dos nanocompósitos pode ser controlada por meio da modulação das condições de síntese, oferecendo potencial para aplicações em sensores, dispositivos eletroquímicos e tecnologias magnetoativas. (10).

Figura 1 – Padrões de Difração de Raios X dos nanocompósitos $PANI - Fe_3O_4$ para diferentes tempos de reação em meios ácidos distintos.



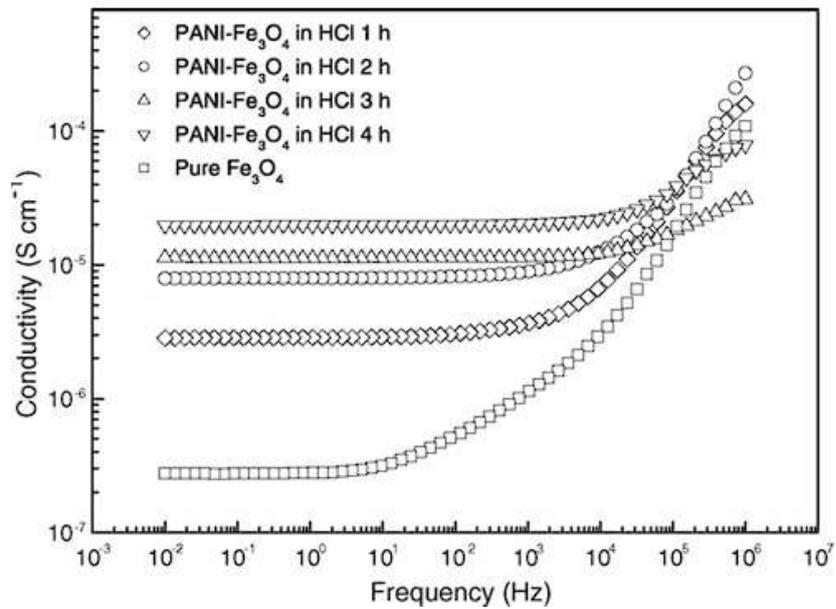
Fonte: Araújo et al.(10) (2010)

Figura 2 – MET das amostras de Fe_3O_4 antes (a) e depois (b) da adição de anilina.



Fonte: Araújo et al.(10) (2010)

Figura 3 – Curvas de condutividade para nanocompósitos de Fe_3O_4 puro e $(PANI - Fe_3O_4)$ sintetizados em HCl , sob irradiação UV de 1, 2, 3 e 4 horas.



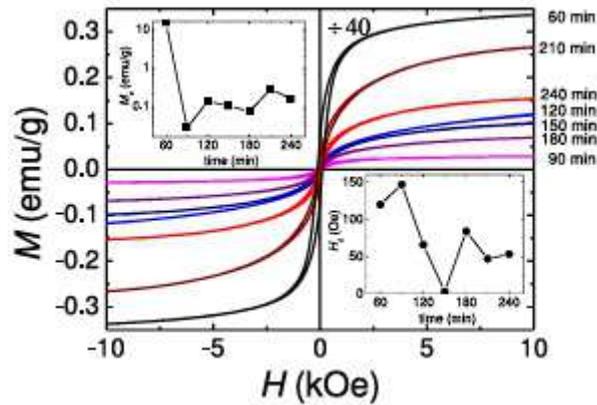
Fonte: Araújo et al.(10) (2010)

No ano de 2015, Araújo e seus colaboradores realizaram um estudo aprofundado sobre as propriedades magnéticas de nanocompósitos de polianilina com magnetita ($PANI - Fe_3O_4$), sintetizados sob diferentes condições experimentais. Um dos principais achados foi a observação de oscilações sustentadas de magnetização com período de aproximadamente 25 minutos, atribuídas a uma reação química oscilatória envolvendo transformações reversíveis entre as fases de magnetita (Fe_3O_4) e maghemita (γFe_2O_3). Essas transformações são mediadas pela irradiação UV, que oxida Fe^{2+} em Fe^{3+} , convertendo magnetita em maghemita, enquanto o processo de polimerização da anilina reduz novamente Fe^{3+} em Fe^{2+} , promovendo a reação inversa. (11).

As medidas de magnetização (Figura 4) realizadas em pó e em solução indicaram que o comportamento oscilatório é sensível à temperatura e à presença de luz UV. A análise por difração de raios X (Figura 5) confirmou a diminuição do tamanho cristalino com o aumento do tempo de irradiação UV, além de sugerir a formação de hematita (αFe_2O_3) sob condições térmicas mais intensas. Os autores interpretaram as oscilações de magnetização utilizando o modelo matemático de Lotka-Volterra (Figura 6), tradicionalmente aplicado a reações químicas e populações biológicas. Esse modelo reproduziu com boa concordância os dados experimentais, associando as concentrações relativas de magnetita e maghemita às variações periódicas de magnetização observadas. (11).

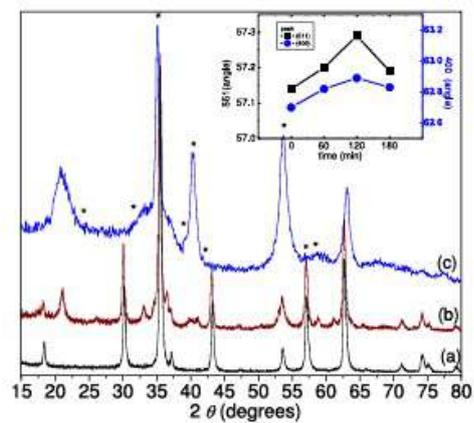
O estudo contribui significativamente para a compreensão de sistemas híbridos condutor-magnéticos e demonstra que reações redox oscilatórias podem ser monitoradas diretamente por medidas de magnetização, constituindo uma abordagem inovadora na caracterização de nanocompósitos. (11).

Figura 4 – Curvas de magnetização à temperatura ambiente para as amostras do nanocompósito ($PANI - Fe_3O_4$) preparadas em solução ácida de sulfato de anilínio e irradiadas com luz UV por vários tempos de exposição.



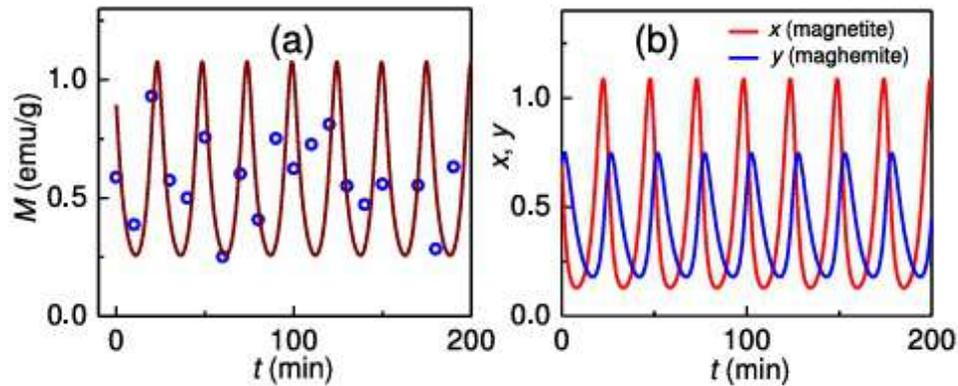
Fonte: Araújo et al.(11) (2015)

Figura 5 – Padrões de XRD de nanocompósitos de (Fe_3O_4) puro (a) e ($PANI - Fe_3O_4$) obtidos com uma solução de anilina em ácido sulfúrico após 120 min (b) e após 240 min de exposição UV (c) a 60 °C.



Fonte: Araújo et al.(11) (2015)

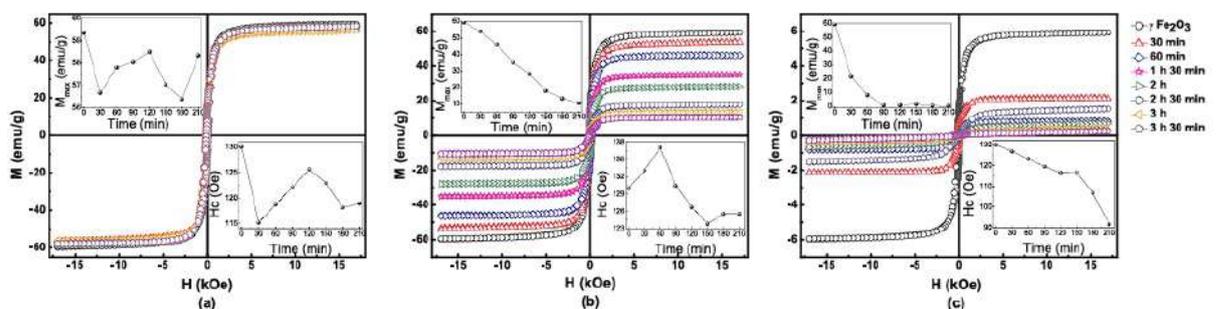
Figura 6 – (a) Os símbolos representam a magnetização medida no nanocompósito PANI-Fe₃O₄ tratado com a reação UV + RT em intervalos de tempo de 10 min. A curva representa $M = E(x+0, 6y)$ calculado com a solução numérica da equação de Lotka-Volterra. (b) Variação temporal das concentrações de magnetita e maghemita calculada com os mesmos parâmetros.



Fonte: Araújo et al.(11) (2015)

Em 2019, Monsalve e seus colaboradores investigaram a síntese e o comportamento magnético de nanocompósitos de polianilina com maghemita ($PANI - \gamma Fe_2O_3$), sintetizados sob irradiação ultravioleta ($\lambda = 365nm$) em diferentes temperaturas. Os autores observaram que a interação entre a polianilina e os óxidos de ferro promove transformações redox cíclicas entre as fases γFe_2O_3 e Fe_3O_4 resultando em oscilações sustentadas na magnetização do sistema (Figura 7). Essas oscilações foram mais evidentes em temperaturas de 30 a 40°C, onde as transformações são reversíveis e atribuídas à redução de Fe^{3+} (pela polimerização da anilina) e à reoxidação de Fe^{2+} (pela ação da radiação UV). (12).

Figura 7 – Curvas de magnetização para nanocompósitos ($PANI - \gamma Fe_2O_3$) preparados em uma solução ácida de sulfato de anilina sob UV (365 nm) para diferentes tempos de síntese e temperaturas. (a) Síntese a 40°C, (b) 60°C, (c) 80°C .

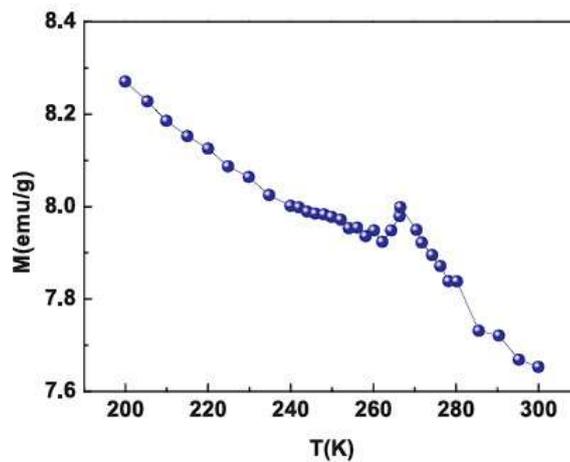


Fonte: Monsalve et al.(12) (2019)

As amostras sintetizadas a 60°C apresentaram uma diminuição acentuada da magnetização, atribuída à transformação de γFe_2O_3 em hematita (αFe_2O_3), corroborada pela transição

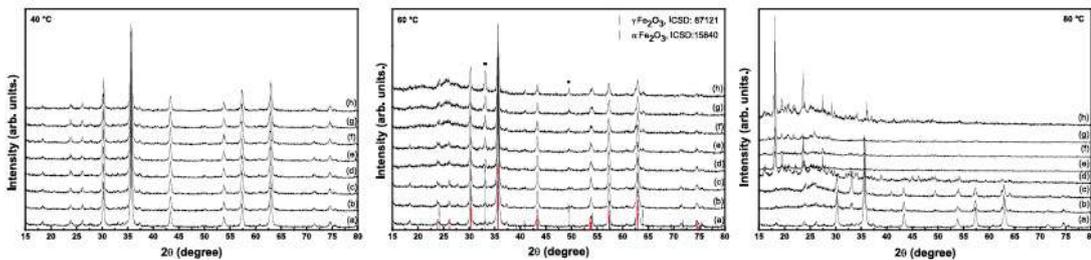
de Morin (Figura8) e por análise de difração de raios X (Figura9). A 80°C, verificou-se a dissolução total dos óxidos de ferro e formação de sulfato ferroso $FeSO_4$ confirmando que a temperatura tem papel decisivo na estabilidade das fases magnéticas. A análise térmica (TGA/DSC) (Figuras 10 e 11) revelou que a polimerização da anilina foi mais pronunciada no sistema ($PANI - \gamma Fe_2O_3$) em comparação com o ($PANI - Fe_3O_4$), com maior perda de massa orgânica ao longo do tempo de síntese. (12).

Figura 8 – Transição de Morin da amostra ($PANI - \gamma Fe_2O_3$) sintetizada a 60°C.



Fonte: Monsalve et al.(12) (2019)

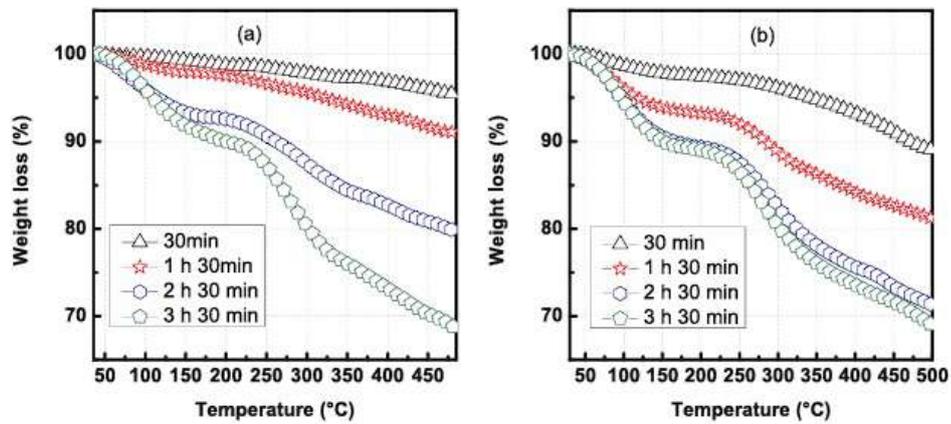
Figura 9 – Difração de Raios X do óxido puro (a) γFe_2O_3 e dos nanocompósitos ($PANI - \gamma Fe_2O_3$) sintetizados em temperaturas de 40,60 e 80°C para diferentes tempos de reação.



Fonte: Monsalve et al.(12) (2019)

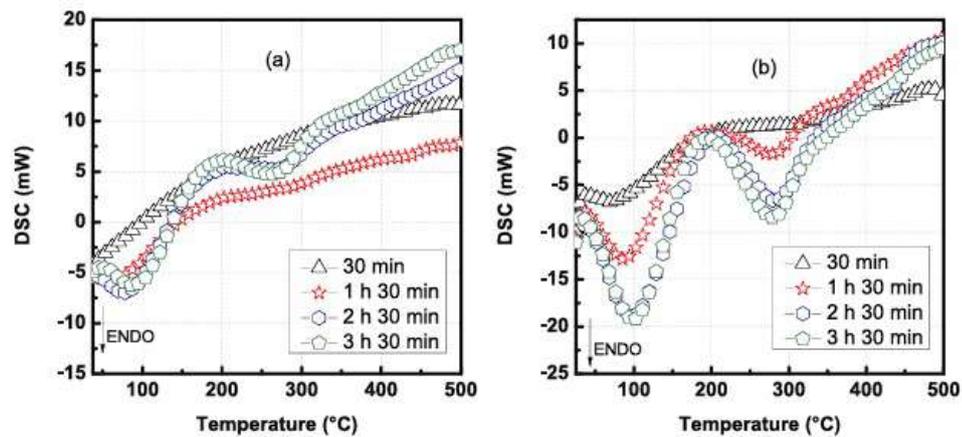
Os autores aplicaram o modelo de Lotka-Volterra (predador-presa) (Figura 12) para descrever matematicamente as oscilações de magnetização observadas, atribuindo à γFe_2O_3 o papel de “presa” e à Fe_3O_4 o papel de “predador”. O modelo ajustou-se bem aos dados experimentais, permitindo inferências quantitativas sobre a influência de parâmetros como temperatura e concentração de ácido na dinâmica da reação redox. A pesquisa confirma a existência de um sistema redox oscilatório envolvendo Fe^{3+}/Fe^{2+} em presença de uma substância orgânica. (12).

Figura 10 – Termogramas para compostos de nanopartículas sintetizados a 60°C. (a) ($PANI - Fe_3O_4$)(b) ($PANI - \gamma Fe_2O_3$).



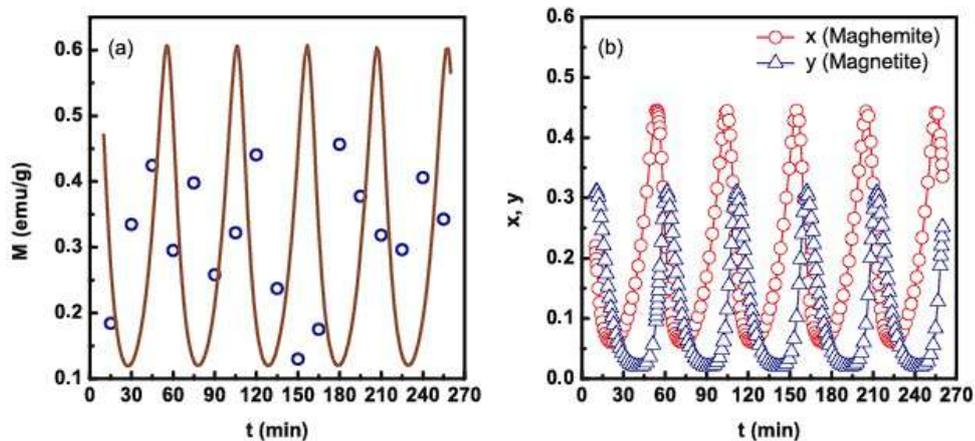
Fonte: Monsalve et al.(12) (2019)

Figura 11 – Medições de DSC para nanocompósitos sob UV a 60°C. (a)($PANI - Fe_3O_4$); (b)($PANI - \gamma Fe_2O_3$).



Fonte: Monsalve et al.(12) (2019)

Figura 12 – (a) mostra o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Lotka-Volterra aplicado à magnetização da solução líquida da síntese, a 40°C, por tempo de reação, e b) mostra a variação temporal das concentrações de magnetita e maghemita obtidas a partir do ajuste dos dados experimentais.



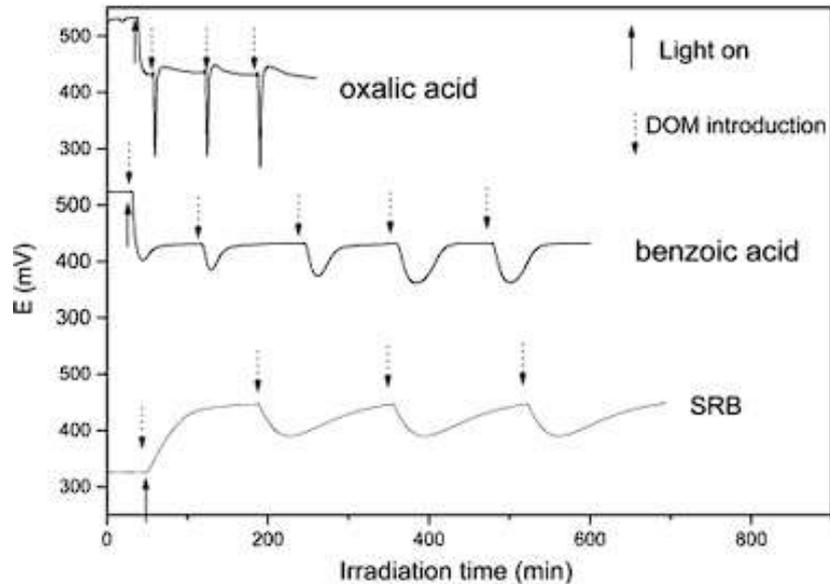
Fonte: Monsalve et al.(12) (2019)

Song e seus colaboradores, em 2005, investigaram as oscilações no sistema redox Fe^{2+}/Fe^{3+} sob irradiação UV contínua, com foco especial nos efeitos provocados pela adição periódica de matéria orgânica dissolvida (DOM). As medidas eletroquímicas mostraram que, na presença de DOM, a razão $Fe(II)/Fe(\text{total})$ sofre oscilações regulares, inicialmente com aumento, seguido por queda gradual, comportamento diretamente relacionado à mineralização progressiva da matéria orgânica. Essas oscilações foram monitoradas por técnicas potenciométricas in situ, evidenciando que o ciclo redox era fortemente dependente da estrutura química da DOM, de sua concentração inicial e da fotoreatividade do complexo $Fe(III)$ -DOM formado. As oscilações foram observadas não apenas com Sulfrodamina B (SRB), mas também com outros compostos orgânicos, como ácido oxálico, ácido benzóico, ácido salicílico e citrato, todos resultando em padrões distintos de amplitude e período nas curvas de $Fe(II)/Fe(t)$, como mostrado na figura 13. (16).

Além disso, as medições mostraram que, após a completa mineralização da DOM, a oscilação cessava e o sistema atingia um estado fotodinâmico estável, no qual a taxa de fotoredução de $Fe(III)$ se igualava à taxa de fotooxidação de $Fe(II)$ pelo oxigênio dissolvido. Em sistemas livres de DOM, esse estado estacionário era atingido diretamente, sem oscilação. A presença de oxigênio molecular foi confirmada como componente essencial para a oxidação de $Fe(II)$, como verificado experimentalmente por medidas eletroquímicas em soluções oxigenadas e desoxigenadas. Portanto, as medidas eletroquímicas realizadas ao longo do estudo foram cruciais

para demonstrar que a oscilação observada na razão $\text{Fe(II)}/\text{Fe(t)}$ resulta da perturbação cíclica imposta pela DOM no equilíbrio entre os processos de fotoredução de Fe(III) e fotooxidação de Fe(II) , representando um fenômeno redox oscilatório com potencial relevância ambiental e química. (16).

Figura 13 – Alterações periódicas na razão $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ (representadas pelo potencial) na presença de vários DOM, medidas pelo método do potencial in situ.



Fonte: Song et al.(16) (2005)

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 ÓXIDOS DE FERRO

Os óxidos de ferro constituem uma classe de compostos inorgânicos de ampla ocorrência natural e elevado interesse científico e tecnológico, em razão de suas propriedades físico-químicas singulares. Esses materiais estão presentes em diversos ambientes geológicos, biológicos e industriais, sendo aplicados em áreas que vão desde a catálise heterogênea, eletrônica e armazenamento de energia, até a remediação ambiental e sistemas biomédicos. Suas propriedades magnéticas, estruturais, eletrônicas e superficiais variam significativamente conforme a estequiometria, a estrutura cristalina e o estado de oxidação do ferro presente na rede cristalina. (17) (18) (19).

Dentre os diversos óxidos de ferro existentes, dois deles se destacam particularmente em aplicações envolvendo nanomateriais magnéticos e sistemas híbridos com polímeros condutores: a magnetita (Fe_3O_4) e a maghemita (γFe_2O_3). A magnetita é um óxido misto de ferro contendo íons Fe^{2+} e Fe^{3+} distribuídos em uma estrutura cristalina do tipo espinélio inverso, enquanto a maghemita é uma forma de óxido de ferro(III) resultante da oxidação parcial da magnetita, mantendo estrutura semelhante porém com vacâncias na sub-rede catiônica. (20) (21) (22).

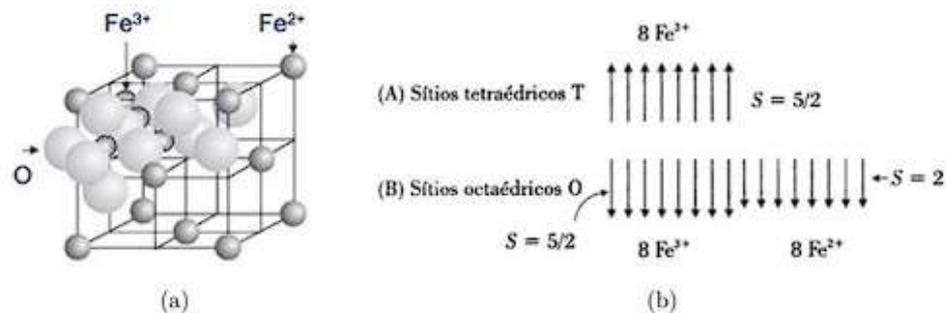
Neste trabalho, o foco será direcionado especificamente à investigação das propriedades, mecanismos de conversão e interações redox entre magnetita e maghemita, sobretudo no contexto de sua incorporação em matrizes poliméricas condutoras sob condições controladas de irradiação e meio ácido. A compreensão detalhada desses dois óxidos é essencial para a interpretação dos fenômenos oscilatórios, estruturais e magnéticos observados nos nanocompósitos analisados.

3.1.1 Magnetita - Fe_3O_4

A magnetita é um dos óxidos de ferro mais estudados e aplicados em sistemas tecnológicos e ambientais devido à sua combinação única de propriedades magnéticas, estruturais e eletrônicas. Sua fórmula química, Fe_3O_4 , representa um óxido misto de ferro onde os cátions estão distribuídos entre os estados de oxidação +2 e +3, conferindo ao material características peculiares de condução elétrica e comportamento magnético. (23) (24).

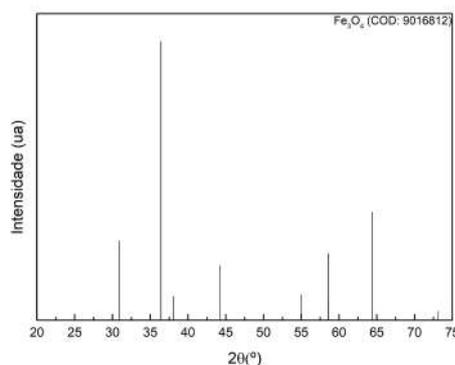
A magnetita cristaliza no sistema cúbico, grupo espacial **Fd-3m**, com estrutura do tipo espinélio inverso. A célula unitária é composta por 32 íons oxigênio, 8 íons Fe^{2+} e 16 íons Fe^{3+} , estes últimos estão distribuídos igualmente entre os sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B), enquanto os íons Fe^{2+} ocupam exclusivamente os sítios octaédricos. Esse arranjo permite a ocorrência de transferência eletrônica entre os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} nos sítios octaédricos, resultando em condutividade eletrônica moderada, mesmo em temperatura ambiente, o que torna a magnetita um semicondutor do tipo **n** com comportamento de tipo metálico a baixas temperaturas. (23). A figura 14 ilustra a célula unitária da magnetita e a figura 15 mostra o padrão de difração utilizado para identificação da fase cristalina de magnetita nas amostras obtidas neste estudo. (25) (26).

Figura 14 – Estrutura cristalográfica da magnetita (a). Ordenamento dos spins na célula unitária da magnetita (b).



Fonte: Rezende(25) (2004)

Figura 15 – Padrão de Difração de Raios X da fase cristalina de magnetita.



Fonte: Glazyrin et al.(26) (2012)

3.1.2 Maghemita - γFe_2O_3

A maghemita é um óxido de ferro trivalente, com fórmula nominal γFe_2O_3 , e constitui uma fase de grande interesse tecnológico e científico, principalmente devido às suas propriedades magnéticas, estabilidade química e biocompatibilidade. Estruturalmente, ela compartilha muitas semelhanças com a magnetita, o que dificulta sua distinção por métodos tradicionais. No entanto, importantes diferenças de composição eletrônica, magnetização e estabilidade termodinâmica permitem classificá-la como uma fase distinta. (23) (27).

A maghemita cristaliza no sistema cúbico, grupo espacial **Fd-3m**, a mesma simetria do espinélio inverso da magnetita. Entretanto, enquanto a magnetita apresenta íons de ferro nos estados de oxidação +2 e +3, a maghemita é composta exclusivamente por íons Fe^{3+} . Para manter a neutralidade de carga em sua estrutura espinelar, a ausência de Fe^{2+} é compensada pela introdução de vacância catiônicas (geralmente nos sítios octaédricos), o que gera uma estrutura ligeiramente desordenada em relação à magnetita. (27) (28).

Apesar da semelhança estrutural, a maghemita apresenta magnetização de saturação menor que a magnetita. Em geral, os valores típicos de magnetização de saturação (M_s) para maghemita variam entre 60 e 80 emu/g, enquanto para magnetita são superiores a 85 emu/g. A maghemita é também ferrimagnética à temperatura ambiente, e exibe comportamento superparamagnético quando sintetizada em tamanhos nanométricos inferiores a 15 nm. A maghemita é mais estável termodinamicamente que a magnetita em ambientes oxidantes e apresenta maior resistência à oxidação química e dissolução ácida. Sua estabilidade e ausência de Fe^{2+} a tornam atraente para aplicações biomédicas e catalíticas. (27) (29).

A principal dificuldade na distinção entre maghemita e magnetita reside no fato de ambas compartilharem a mesma estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio, com constantes de rede muito semelhantes ($a \approx 8,33 \text{ \AA}$ para a magnetita e $a \approx 8,34 \text{ \AA}$ para a maghemita). Essa similaridade torna técnicas como a difração de raios X (DRX) pouco resolutivas para a diferenciação entre as duas fases, especialmente quando se tratam de nanopartículas com ampla largura de pico. (12) (13).

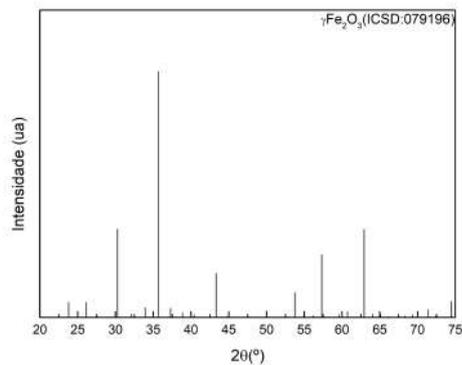
Para diferenciar as duas fases de forma eficaz, métodos complementares são comumente utilizados:

- **Espectroscopia Mössbauer:** permite distinguir os estados de oxidação dos íons de ferro e detectar a presença de Fe^{2+} , característico da magnetita. (29).

- **Análise da transição de Verwey:** a magnetita apresenta essa transição em torno de 120 K, ausente na maghemita. (12).
- **Magnetometria:** a análise da curva de histerese, valor de magnetização de saturação (Ms) e coercividade permite estimar a proporção relativa de cada fase. (12) (13).
- **Espectroscopia de dispersão de raios X :** sensível à valência e à coordenação local dos íons de ferro. (13).
- **Refinamento de Rietveld (XRD):** com modelagem estrutural incluindo vacâncias, pode fornecer indícios da predominância de maghemita. (13).

A figura 16 ilustra o padrão de difração da fase cristalina de maghemita utilizado para identificação das fases cristalinas pela medida de DRX e Refinamento Rietveld. (30).

Figura 16 – Padrão de Difração de Raios X da fase cristalina de maghemita.

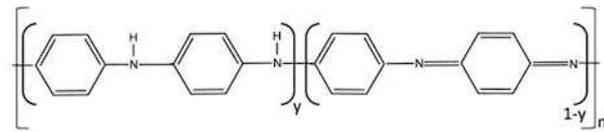


Fonte: Shmakov et al.(30) (1995)

3.2 POLIANILINA (PANI)

A polianilina (PANI) é um dos polímeros condutores mais estudados nas últimas décadas, em virtude de sua elevada estabilidade química, fácil processabilidade, baixo custo e capacidade de apresentar diferentes estados redox. É obtida pela polimerização oxidativa do monômero anilina, geralmente em meio ácido, resultando em uma cadeia polimérica com unidades repetitivas baseadas no anel aromático benzênico com grupos imínicos e amínicos alternados. A figura 17 ilustra a estrutura química da polianilina em seu estado não dopado. (31)

Figura 17 – Estrutura geral da Polianilina sem dopagem.



Fonte: BRANDÃO(31) (2016)

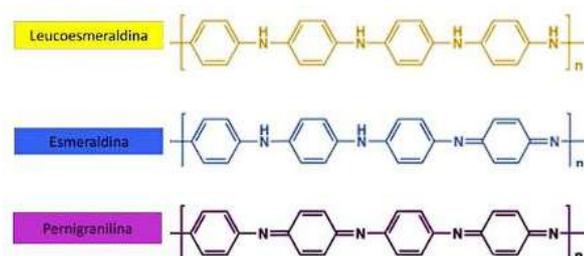
3.2.1 Estrutura e Estados de Oxidação

A PANI pode existir em três formas principais (figura 18 , dependendo do grau de oxidação da cadeia:

- **Leucoemeraldina** (forma totalmente reduzida),
- **Emeraldina** (forma semicondutora, parcialmente oxidada),
- **Pernigranilina** (forma totalmente oxidada).

Dentre essas, a forma *emeraldina salina (ES)* é a mais estudada por apresentar condutividade elétrica significativa, especialmente quando dopada com ácidos protônicos. (32) (33).

Figura 18 – Diferentes estados de oxidação da PANI.



Fonte: BRANDÃO(31) (2016)

3.2.2 Propriedades Elétricas e Redox

A condutividade elétrica da PANI depende fortemente do seu estado de oxidação e do nível de dopagem. Na forma emeraldina dopada, a condutividade pode atingir valores entre 10^{-2} a

$10^1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Essa característica a torna útil em sensores, dispositivos eletroquímicos, células solares e baterias recarregáveis. A PANI também exibe reversibilidade redox, podendo alternar entre diferentes estados de oxidação mediante estímulo eletroquímico ou químico. (34) (35).

3.2.3 Interações com Óxidos Metálicos

A polianilina interage fortemente com óxidos metálicos, como Fe_3O_4 e $\gamma - Fe_2O_3$, podendo atuar simultaneamente como agente redutor e como matriz condutora. Essas interações promovem a formação de nanocompósitos híbridos com propriedades magnéticas, elétricas e estruturais ajustáveis. Em meio ácido e sob irradiação UV, por exemplo, a PANI pode contribuir para a redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} , ao mesmo tempo em que sofre oxidação e polimerização. (13) (12) (10) (11).

3.3 FUNDAMENTOS DO MAGNETISMO

3.3.1 História

O magnetismo é um dos fenômenos físicos fundamentais mais antigos observados pela humanidade. Seu estudo remonta à Antiguidade, quando se conheciam os efeitos de certas pedras naturais, como a magnetita, capazes de atrair pedaços de ferro. Registros históricos indicam que os gregos antigos já conheciam as propriedades magnéticas de pedras encontradas na região da Magnésia, na Ásia Menor, que posteriormente deram origem ao termo “magnetismo”. (36) (37).

Na China antiga, há relatos do uso de minerais magnéticos para orientação, originando os primeiros protótipos de bússolas por volta do século III a.C., muito antes da sistematização do fenômeno no Ocidente. No entanto, foi apenas na Idade Média europeia que o estudo dos ímãs começou a assumir caráter mais científico, culminando na obra “De Magnete” (1600), de William Gilbert, que estabeleceu a distinção entre eletricidade estática e magnetismo e defendeu que a Terra era, ela própria, um grande ímã. (38).

O desenvolvimento da eletrodinâmica no século XIX marcou um ponto de virada fundamental na compreensão do magnetismo. Em 1820, Hans Christian Ørsted (39) demonstrou que uma corrente elétrica era capaz de desviar uma agulha magnética, estabelecendo a relação entre eletricidade e magnetismo. Esse experimento motivou os trabalhos subsequentes

de André-Marie Ampère, Carl Friedrich Gauss, Michael Faraday e James Clerk Maxwell. (40) (41) (42) (43).

A síntese teórica dos avanços experimentais do século XIX foi realizada por James Clerk Maxwell, que formulou, entre 1861 e 1865, as famosas equações de Maxwell, um conjunto de quatro equações diferenciais que unificam os fenômenos elétricos e magnéticos em uma teoria consistente do eletromagnetismo clássico. Essas equações preveem, entre outros resultados, a existência das ondas eletromagnéticas e sua propagação à velocidade da luz, sendo uma das realizações teóricas mais importantes da física. (43).

As equações de Maxwell, na forma diferencial e no Sistema Internacional de Unidades (SI), são apresentadas a seguir:

Lei de Gauss para o campo elétrico: Esta equação expressa que o divergente do campo elétrico \vec{E} é proporcional à densidade de carga elétrica ρ . O termo ϵ_0 representa a permissividade elétrica do vácuo. Essa é a lei que descreve como as cargas elétricas são fontes (ou sumidouros) do campo elétrico. (44) (45).

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (3.1)$$

Lei de Gauss para o magnetismo: Esta equação afirma que o divergente do campo magnético \vec{B} é zero, o que implica na inexistência de monopólos magnéticos. Em outras palavras, as linhas de campo magnético são sempre fechadas — não existem "fontes" ou "cargas magnéticas" análogas às cargas elétricas. (44) (45).

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (3.2)$$

Lei de Faraday da indução eletromagnética: Esta equação relaciona o rotacional do campo elétrico com a variação temporal do campo magnético. Ela expressa o fenômeno da indução eletromagnética: um campo magnético variável no tempo gera um campo elétrico. (44) (45).

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.3)$$

Lei de Ampère-Maxwell: Esta equação representa a generalização da lei de Ampère, introduzida por Maxwell, incluindo o termo de deslocamento elétrico $\frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$, que é essencial para a consistência da equação na ausência de corrente condutora. Aqui, \vec{J} é a densidade de corrente elétrica, μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, e ϵ_0 é a permitividade elétrica do vácuo. (44) (45).

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (3.4)$$

Essas quatro equações constituem o arcabouço teórico do eletromagnetismo clássico, descrevendo completamente como campos elétricos e magnéticos se originam, interagem com cargas e correntes e propagam-se no espaço. A unificação promovida por Maxwell revelou que a luz é uma onda eletromagnética, conectando definitivamente os fenômenos ópticos, elétricos e magnéticos em uma única estrutura teórica. (43).

No século XX, o magnetismo foi aprofundado com o surgimento da mecânica quântica e da física do estado sólido. A compreensão do momento magnético associado ao spin eletrônico e ao momento orbital foi essencial para explicar o comportamento magnético dos materiais. Modelos como o de Heisenberg (46), Ising (47), Hubbard (48) e outros foram desenvolvidos para descrever os diferentes tipos de ordenamento magnético em sólidos, como ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo. (49).

Nas últimas décadas, avanços significativos na síntese de nanomateriais e na instrumentação científica permitiram o estudo do magnetismo em escala nanométrica. O surgimento de materiais com comportamento superparamagnético, utilizados em medicina (como no contraste por ressonância magnética), e o desenvolvimento de dispositivos com base em magnetorresistência gigante (GMR) (50) (51) e efeitos de spintrônica, como o efeito Hall quântico (52) (53), têm impulsionado novas tecnologias em computação, armazenamento de dados e sensores magnéticos. (49) (54).

Mais recentemente, áreas emergentes como os isolantes topológicos (55), os materiais 2D magnéticos (56) e os ímãs quânticos frustrados (57) vêm abrindo novos horizontes para a física do magnetismo, desafiando modelos clássicos e sugerindo propriedades exóticas com aplicações potenciais em informação quântica (58), computação neuromórfica (59) e dispositivos spintrônicos avançados (60).

Assim, a história do magnetismo revela uma trajetória rica, que percorre desde observações

empíricas antigas até formulações matemáticas rigorosas e aplicações tecnológicas de fronteira, consolidando-se como um dos pilares fundamentais da física moderna.

3.3.2 Momento Magnético

O momento magnético é uma grandeza vetorial fundamental na descrição do magnetismo em escala atômica, molecular e macroscópica. Ele está associado à circulação de cargas elétricas, podendo ter origem tanto no **movimento orbital dos elétrons em torno do núcleo** quanto no **momento angular intrínseco** dos elétrons, conhecido como *spin*. Em unidades do Sistema Internacional, o momento magnético é medido em *ampère metro quadrado* ($A \cdot m^2$), mas no contexto da física atômica é usualmente expresso em termos do **magneton de Bohr** (μ_B). (54) (44) (45).

O **magneton de Bohr** é definido pela seguinte expressão:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (3.5)$$

onde e é a carga do elétron, \hbar é a constante reduzida de Planck, e m_e é a massa do elétron (54) (61). Seu valor numérico é:

$$\mu_B \approx 9,274 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2 \quad (3.6)$$

Do ponto de vista microscópico, cada elétron contribui com um momento magnético total resultante da soma vetorial de seu momento orbital (\vec{L}) e seu momento de spin (\vec{S}) (54) (61). O momento magnético orbital de um elétron é dado por:

$$\vec{\mu}_L = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} = -\mu_B \frac{\vec{L}}{\hbar} \quad (3.7)$$

e o momento magnético de *spin* é descrito por:

$$\vec{\mu}_s = -g_s \mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar} \quad (3.8)$$

onde $g_s \approx 2,0023$ é o fator de g do elétron. Os sinais negativos indicam que o momento magnético está orientado em direção oposta ao momento angular, devido à carga negativa do elétron (54) (61).

O momento magnético orbital está relacionado ao movimento do elétron em torno do núcleo atômico, enquanto o momento de spin é uma propriedade quântica intrínseca, sem análogo clássico. O momento magnético total de um átomo ou íon pode ser fortemente influenciado pelo ambiente cristalino, pelo acoplamento spin-órbita e pelas interações de troca com vizinhos próximos. (44) (45) (54) .

Em materiais sólidos, a organização dos momentos magnéticos individuais resulta em diferentes formas de ordenamento magnético, como o ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo. No ferromagnetismo, os momentos magnéticos tendem a se alinhar paralelamente, produzindo uma magnetização macroscópica espontânea. Já no antiferromagnetismo, os momentos vizinhos alinham-se de forma antiparalela, anulando-se mutuamente. No ferrimagnetismo, ocorre um alinhamento antiparalelo entre momentos de magnitudes diferentes, o que resulta em uma magnetização líquida. (54) (61).

O momento magnético também está no cerne dos fenômenos descritos por modelos fundamentais como os de Heisenberg (46), Ising (47) e Hubbard (48), frequentemente utilizados para descrever os efeitos coletivos e a dinâmica magnética em sistemas quânticos correlacionados. Esses modelos tratam a interação entre momentos magnéticos localizados e explicam, por exemplo, a emergência de fases magnéticas ordenadas e o surgimento de estados quânticos não triviais, como os líquidos de spin.

No contexto da nanociência, o momento magnético assume importância adicional. Em partículas magnéticas nanométricas, como aquelas compostas por magnetita ou maghemita, o número reduzido de átomos e a superfície dominante podem alterar drasticamente a magnitude, a estabilidade e o comportamento coletivo dos momentos magnéticos (62) (63). Isso leva a fenômenos como o superparamagnetismo, no qual os momentos flutuam termicamente, impedindo a retenção de magnetização na ausência de campo externo (64).

Além disso, o momento magnético é a base dos efeitos explorados em tecnologias de spintrônica, nas quais o grau de liberdade de spin (e, portanto, seu momento magnético associado) é utilizado para transportar e processar informação (60) (65). Dispositivos como válvulas de spin, memórias magnéticas e sensores baseiam-se na manipulação de correntes

polarizadas em spin, diretamente ligadas à orientação e controle dos momentos magnéticos em escala nanométrica. (66) (67).

Assim, a compreensão profunda do conceito de momento magnético e de suas manifestações nos diferentes regimes — clássico e quântico — é essencial para a análise e o desenvolvimento de materiais magnéticos avançados, sistemas quânticos correlacionados e dispositivos funcionais na fronteira entre a física fundamental e a tecnologia aplicada.

3.3.3 Magnetização

A magnetização, representada pelo vetor \vec{M} , é uma grandeza vetorial que descreve o momento magnético por unidade de volume de um material. Em um sistema composto por diversas partículas magnéticas (átomos ou íons com momentos magnéticos), a magnetização representa o resultado coletivo da orientação e magnitude desses momentos elementares. Sua unidade no Sistema Internacional é ampère por metro (A/m). (44) (45).

Fisicamente, a magnetização pode ser interpretada como a origem de correntes microscópicas equivalentes no interior da matéria. Essas correntes não correspondem a fluxos reais de carga livre, mas sim a correntes associadas ao movimento dos elétrons nos orbitais atômicos, podendo ser modeladas como correntes de magnetização (44) (45), as quais se dividem em:

- **Corrente volumétrica de magnetização:**

$$\vec{J}_m = \nabla \times \vec{M} \quad (3.9)$$

- **Corrente superficial de magnetização:**

$$\vec{K}_m = \vec{M} \times \hat{n} \quad (3.10)$$

Essas correntes são denominadas correntes ligadas, em oposição às correntes livres (\vec{J}_{livre}), que circulam por condutores externos ou fontes de corrente reais (44) (45)..

3.3.3.1 Lei de Ampère com Materiais Magnetizados

A lei de Ampère-Maxwell na forma macroscópica (desconsiderando o termo de deslocamento, no regime quase-estático) é expressa por:

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 (\vec{J}_{\text{livre}} + \vec{J}_m) \quad (3.11)$$

Substituindo a expressão da corrente de magnetização (equação (3.9)):

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 (\vec{J}_{\text{livre}} + \nabla \times \vec{M}) \quad (3.12)$$

Aplicando a identidade vetorial inversa:

$$\nabla \times (\vec{B} - \mu_0 \vec{M}) = \mu_0 \vec{J}_{\text{livre}} \quad (3.13)$$

Define-se então o campo magnético auxiliar \vec{H} como:

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M} \quad (3.14)$$

Substituindo essa definição na equação (3.13), obtém-se a forma macroscópica da lei de Ampère:

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J}_{\text{livre}} \quad (3.15)$$

3.3.3.2 Distinção entre Magnetita e Maghemita

No contexto deste trabalho, a análise da magnetização é essencial para a diferenciação entre as fases de *magnetita* (Fe_3O_4) e *maghemita* ($\gamma - Fe_2O_3$). Apesar de apresentarem

estrutura cristalina semelhante, essas fases possuem comportamentos magnéticos distintos, em especial na **magnetização de saturação** (M_s) e no formato das curvas de histerese magnética.

- A **magnetita**, rica em íons Fe^{2+} , exibe magnetização de saturação elevada (tipicamente entre 85–92 emu/g). (27) (29).
- A **maghemita**, composta exclusivamente por íons Fe^{3+} com vacâncias catiônicas, apresenta menor magnetização de saturação (geralmente entre 60–80 emu/g). (27) (29).

A análise experimental das curvas $\vec{M}(H)$, obtidas por técnicas como Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM), permite identificar essas diferenças quantitativamente. Além disso, a modelagem do comportamento das correntes ligadas, descritas pela magnetização, fornece informações importantes sobre a homogeneidade magnética e a presença de múltiplas fases no material. (12) (13)

Dessa forma, a compreensão e análise detalhada da magnetização não apenas fundamentam os efeitos magnéticos observados, como também oferecem uma ferramenta robusta para distinguir entre as fases investigadas nesta tese.

3.3.4 Susceptibilidade Magnética

A susceptibilidade magnética, denotada por χ_m , é uma grandeza adimensional que quantifica a capacidade de um material de se magnetizar em resposta a um campo magnético externo \vec{H} . Em outras palavras, expressa o grau de indução magnética interna gerada pela orientação dos momentos magnéticos do material sob a ação de um campo aplicado. (44) (54) (68).

Em termos formais, a magnetização \vec{M} do material é proporcional ao campo \vec{H} nos materiais lineares e isotrópicos, sendo escrita como:

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \quad (3.16)$$

Essa equação é válida na aproximação linear, geralmente adequada para campos de baixa intensidade ou materiais com resposta magnética fraca. O sinal e a magnitude de χ_m permitem classificar os materiais (54) (68):

- $\chi_m > 0$: materiais **paramagnéticos** ou **ferromagnéticos**;
- $\chi_m < 0$: materiais **diamagnéticos**;
- $\chi_m \gg 1$: resposta magnética intensa (ferromagnetismo);
- $\chi_m \approx 0$: materiais quase não afetados por campos externos.

A densidade de fluxo magnético \vec{B} , também chamada de indução magnética, relaciona-se com os campos \vec{H} e \vec{M} por meio da seguinte identidade:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (3.17)$$

Substituindo a equação (3.16) na equação (3.17), obtemos:

$$\vec{B} = \mu_0 (1 + \chi_m) \vec{H} \quad (3.18)$$

Define-se então a permeabilidade magnética absoluta μ e a permeabilidade relativa μ_r do meio como:

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi_m) = \mu_0 \mu_r \quad (3.19)$$

Logo, a relação final entre \vec{B} e \vec{H} pode ser escrita de forma compacta como:

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (3.20)$$

Essa equação resume o comportamento magnético linear de materiais homogêneos. Nos materiais ferromagnéticos, essa relação se torna não linear e dependente da história do material (histerese), exigindo modelos mais complexos. (54) (68).

Neste trabalho, a susceptibilidade magnética e as grandezas associadas são fundamentais para caracterizar e diferenciar fases magnéticas como magnetita e maghemita. Essas fases apresentam diferenças significativas na forma como respondem a campos magnéticos externos,

o que se reflete nos valores experimentais de magnetização e no comportamento das curvas $\vec{M}(H)$. (12) (13).

Através da análise experimental da susceptibilidade (obtida a partir da derivada de \vec{M} em função de \vec{H}), pode-se inferir o grau de ordenamento magnético, a presença de anisotropias, a natureza das interações magnéticas e a ocorrência de processos irreversíveis (68). Dessa forma, a susceptibilidade magnética, juntamente com a magnetização de saturação e a coercividade, constitui um parâmetro chave para identificar e distinguir entre as fases presentes nos nanocompósitos sintetizados e investigados nesta tese.

3.3.5 Materiais Magnéticos

3.3.5.1 Diamagnetismo

O diamagnetismo é uma forma de magnetismo que aparece em todos os materiais, mas que é geralmente fraca e só se torna evidente na ausência de outras formas de ordenamento magnético, como o ferromagnetismo ou o paramagnetismo. Ele resulta da resposta orbital dos elétrons ao campo magnético externo aplicado. (49) (54) (68) .

Quando um campo magnético \vec{B} é aplicado a um átomo ou molécula, gera-se uma corrente de elétrons que cria um momento magnético induzido oposto ao campo aplicado. Portanto, materiais diamagnéticos sempre desenvolvem uma magnetização \vec{M} na direção oposta ao campo externo. (49) (54) (68) .

A característica fundamental do diamagnetismo é que sua susceptibilidade magnética χ_m é:

- Negativa: $\chi_m < 0$;
- Pequena em módulo: geralmente da ordem de 10^{-6} a 10^{-5} ;
- Linear: $\vec{M} \propto \vec{H}$.

A relação fundamental entre magnetização \vec{M} e o campo aplicado \vec{H} em materiais diamagnéticos é:

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \quad (3.21)$$

Além disso, o vetor densidade de fluxo magnético \vec{B} pode ser expresso como:

$$\vec{B} = \mu_0(1 + \chi_m)\vec{H} \quad (3.22)$$

Em materiais diamagnéticos típicos, dado que χ_m é pequeno, podemos fazer a aproximação:

$$\vec{B} \approx \mu_0\vec{H} \quad (3.23)$$

A explicação clássica para o diamagnetismo foi fornecida por Langevin, que modelou o fenômeno considerando o efeito do campo magnético sobre o movimento orbital dos elétrons ligados nos átomos. No modelo de Langevin, o campo magnético \vec{B} altera o movimento dos elétrons através da força de Lorentz, levando a uma variação no momento angular e, conseqüentemente, a um momento magnético induzido. (69). Se considerarmos um elétron de carga $-e$ e massa m_e movendo-se em um campo magnético uniforme \vec{B} , o momento magnético induzido para uma órbita de raio médio r é:

$$\mu_{\text{ind}} = -\frac{e^2 r^2}{4m_e} B \quad (3.24)$$

A magnetização total M (momento magnético por unidade de volume) é obtida multiplicando μ_{ind} pelo número de portadores por unidade de volume n :

$$M = n\mu_{\text{ind}} \quad (3.25)$$

Substituindo a equação (3.24) em (3.25), temos:

$$M = -n\frac{e^2 r^2}{4m_e} B \quad (3.26)$$

A susceptibilidade magnética χ_m é definida como:

$$\chi_m = \frac{M}{H} \quad (3.27)$$

Considerando que, para pequenos χ_m , $B \approx \mu_0 H$, podemos substituir na equação (3.26) e obter:

$$\chi_m = -\frac{ne^2 r^2 \mu_0}{4m_e} \quad (3.28)$$

Essa expressão final mostra que a susceptibilidade diamagnética é proporcional ao número de portadores n , ao quadrado do raio médio das órbitas r , à permeabilidade do vácuo μ_0 , e é inversamente proporcional à massa do elétron m_e .

Além da formulação teórica, é importante destacar exemplos típicos de materiais diamagnéticos. Entre eles, podem-se citar substâncias como o bismuto (Bi), cobre (Cu), ouro (Au), prata (Ag), chumbo (Pb) e mercúrio (Hg), bem como compostos moleculares como a água (H₂O) e a maioria dos materiais orgânicos. Em todos esses casos, a resposta magnética é caracterizada por uma magnetização pequena e oposta ao campo aplicado. (54)(68).

Embora o modelo clássico de Langevin forneça uma explicação intuitiva para o diamagnetismo, sua aplicabilidade é limitada. A teoria clássica trata os elétrons como partículas orbitando em trajetórias bem definidas ao redor do núcleo, o que é inadequado para descrever corretamente o comportamento eletrônico em átomos e sólidos, especialmente a quantização de níveis de energia. A descrição moderna, baseada na mecânica quântica, introduz a resposta diamagnética como uma consequência direta da quantização dos estados orbitais eletrônicos, utilizando a equação de Schrödinger na presença de campos magnéticos. Na teoria quântica, o diamagnetismo surge naturalmente como uma propriedade associada ao segundo termo da expansão da energia em função do campo magnético (termo quadrático), sem a necessidade de suposições sobre órbitas definidas. Além disso, a teoria quântica prediz corretamente a coexistência do diamagnetismo com outros efeitos magnéticos (como o paramagnetismo de Pauli em metais), algo que a teoria clássica não consegue explicar. Assim, embora o modelo de Langevin seja útil para uma descrição qualitativa e para sistemas isolados simples, ele falha ao prever comportamentos magnéticos quantitativos em sólidos complexos e deve ser complementado por uma abordagem quântica mais rigorosa. (61) (70).

3.3.5.2 Paramagnetismo

O paramagnetismo é um tipo de resposta magnética observada em materiais que possuem momentos magnéticos permanentes, geralmente oriundos de elétrons desemparelhados nos átomos ou íons constituintes. Na ausência de campo magnético externo, esses momentos estão orientados aleatoriamente devido à agitação térmica, resultando em uma magnetização líquida nula. Contudo, na presença de um campo magnético aplicado \vec{H} , esses momentos tendem a se alinhar parcialmente na direção do campo, gerando uma magnetização líquida positiva. (49) (54) (68) .

A característica principal dos materiais paramagnéticos é a existência de uma susceptibilidade magnética χ_m positiva e pequena ($\chi_m > 0$). A relação fundamental entre a magnetização \vec{M} e o campo aplicado \vec{H} é dada por:

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \quad \text{com} \quad \chi_m > 0 \quad (3.29)$$

A teoria clássica do paramagnetismo foi desenvolvida por Paul Langevin e descreve o comportamento dos momentos magnéticos em termos da distribuição estatística de orientações no campo aplicado. (69). Segundo o modelo de Langevin, a magnetização M é dada por:

$$M = n\mu L(\alpha) \quad (3.30)$$

onde:

- n é o número de momentos magnéticos por unidade de volume,
- μ é o momento magnético de cada dipolo,
- $L(\alpha)$ é a função de Langevin,
- $\alpha = \frac{\mu\mu_0 H}{k_B T}$ é o parâmetro adimensional,

com k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

A função de Langevin é definida como:

$$L(\alpha) = \coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha} \quad (3.31)$$

Para campos magnéticos fracos ou temperaturas elevadas ($\alpha \ll 1$), pode-se expandir $L(\alpha)$ em série de Taylor, obtendo-se a aproximação:

$$L(\alpha) \approx \frac{\alpha}{3} \quad (3.32)$$

Substituindo a equação (3.32) em (3.52), obtemos:

$$M = n\mu \left(\frac{\mu\mu_0 H}{3k_B T} \right) = \left(\frac{n\mu^2\mu_0}{3k_B T} \right) H \quad (3.33)$$

Comparando com a expressão $M = \chi_m H$, identificamos que a susceptibilidade é dada pela **lei de Curie**:

$$\chi_m = \frac{n\mu^2\mu_0}{3k_B T} \quad (3.34)$$

Essa expressão mostra que a susceptibilidade paramagnética é inversamente proporcional à temperatura.

Exemplos de Materiais Paramagnéticos

Alguns exemplos de materiais tipicamente paramagnéticos são citados abaixo. (54).

- Íons metálicos com elétrons desemparelhados: Mn^{2+} , Fe^{3+} , Gd^{3+} ;
- Elementos como alumínio (Al), platina (Pt) e sódio (Na);
- Moléculas com radicais livres não compensados.

Limitações da Teoria Clássica e Correções Quânticas

Apesar de fornecer uma descrição qualitativa útil, a teoria clássica de Langevin apresenta limitações, que são descritas abaixo. (49).

- Não considera a quantização do momento magnético (valores discretos permitidos de orientação);
- Supõe que o momento pode assumir qualquer orientação contínua, o que não é verdadeiro no regime quântico;
- Não descreve corretamente sistemas a baixas temperaturas ou sob campos magnéticos intensos.

Na abordagem quântica, reconhece-se que os momentos magnéticos possuem valores discretos de projeção em relação ao campo externo. Essa teoria leva à formulação da função de Brillouin, que substitui a função de Langevin para descrever o comportamento dos momentos de spin quantizados. (61) (70).

Assim, enquanto a teoria clássica é adequada para altas temperaturas e campos fracos, a teoria quântica do paramagnetismo é essencial para descrever materiais em regimes de baixa temperatura, campos intensos e sistemas com grande número quântico de spin. (61) (70).

3.3.5.3 Ferromagnetismo

O ferromagnetismo é um fenômeno magnético caracterizado pela presença de uma magnetização espontânea mesmo na ausência de campo magnético externo. Em materiais ferromagnéticos, os momentos magnéticos atômicos tendem a se alinhar paralelamente devido a interações internas, resultando em uma forte magnetização líquida. (49) (54) (68) .

No regime clássico, o ferromagnetismo foi inicialmente modelado pela introdução do conceito de campo molecular interno, proposto por Pierre Weiss em 1907. Weiss postulou que, além do campo aplicado externamente, cada momento magnético atômico experimenta um campo efetivo proporcional à magnetização do próprio material. (71).

$$\vec{H}_{\text{efetivo}} = \vec{H} + \lambda \vec{M} \quad (3.35)$$

onde λ é a constante do campo molecular (ou constante de Weiss).

Aplicando a teoria clássica de Langevin (69) para esse campo efetivo, a magnetização pode ser escrita como:

$$M = n\mu L\left(\frac{\mu\mu_0(H + \lambda M)}{k_B T}\right) \quad (3.36)$$

onde n é o número de momentos magnéticos por unidade de volume, μ é o momento magnético atômico, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, e $L(\alpha)$ é a função de Langevin.

Para $\alpha \ll 1$, utilizando a expansão $L(\alpha) \approx \alpha/3$, chega-se à relação:

$$M = \left(\frac{n\mu^2\mu_0}{3k_B T}\right) (H + \lambda M) \quad (3.37)$$

Rearranjando a equação (3.37), obtemos a lei de Curie-Weiss para a susceptibilidade:

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta} \quad (3.38)$$

onde C é a constante de Curie e θ é a temperatura de Weiss, relacionada à intensidade das interações internas.

Essa lei prevê que a susceptibilidade diverge para $T \rightarrow \theta$, comportamento associado à temperatura crítica ou temperatura de Curie (T_C), acima da qual o material se torna paramagnético.

Apesar de ser uma formulação clássica e fenomenológica, a teoria de Weiss representa um modelo extremamente eficaz para a compreensão do comportamento ferromagnético. O postulado central de Weiss — a existência de um campo molecular interno proporcional à magnetização — é capaz de reproduzir com precisão diversas características experimentais dos materiais ferromagnéticos, como a existência de uma magnetização espontânea, a transição de fase na temperatura de Curie e a forma geral da curva de susceptibilidade magnética. Embora a teoria original de Weiss tenha sido proposta antes da aceitação ampla da mecânica quântica, e sem uma fundamentação microscópica para o campo molecular (posteriormente atribuída à

interação de troca quântica de Heisenberg), ela introduziu um conceito fundamental para o entendimento da ordem magnética coletiva.

Além disso, Weiss postulou a existência dos domínios magnéticos, regiões internas do material onde os momentos magnéticos encontram-se fortemente alinhados. A formação desses domínios, proposta para minimizar a energia magnetostática global do sistema, é fundamental para explicar propriedades ferromagnéticas observadas em macroescala, como a histerese e a magnetização remanente. (71). O conceito de domínios permite compreender porque, em ausência de campo aplicado, a magnetização líquida de um material ferromagnético pode ser nula (domínios desorientados), e como a aplicação de um campo externo pode causar o crescimento e a orientação preferencial de domínios, resultando em magnetização macroscópica. Dessa forma, a teoria de Weiss, complementada pelos conceitos de interação de troca e estrutura de domínios, continua sendo a base essencial para a descrição dos sistemas ferromagnéticos, oferecendo um modelo robusto e intuitivo para a análise experimental e teórica do fenômeno. (49) (54) (68) .

Exemplos de Materiais Ferromagnéticos

Alguns exemplos clássicos de materiais ferromagnéticos são citados abaixo. (54).

- Ferro (Fe)
- Cobalto (Co)
- Níquel (Ni)
- Gadolínio (Gd) e ligas como FeCo, FeNi

Esses materiais exibem fortes magnetizações espontâneas e apresentam curvas de histerese características abaixo da temperatura de Curie.

Fundamentos Quânticos do Ferromagnetismo

Apesar de útil, a teoria clássica de Weiss não explica a origem microscópica do campo molecular. A compreensão completa do ferromagnetismo só foi possível com o desenvolvimento da mecânica quântica.

Em 1928, Werner Heisenberg propôs que o ferromagnetismo resulta de uma interação de troca quântica entre os spins dos elétrons, como consequência direta do princípio de exclusão de Pauli. O campo molecular é, portanto, a manifestação macroscópica dessa tendência quântica dos spins vizinhos a se alinharem paralelamente. (46).

A interação de troca pode ser descrita pela energia de Heisenberg:

$$E = -2J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (3.39)$$

onde J é a constante de troca (positiva para ferromagnetismo) e \vec{S}_i, \vec{S}_j são os operadores de spin dos átomos i e j .

Além disso, a natureza do ferromagnetismo como fenômeno associado ao spin eletrônico foi evidenciada experimentalmente através de efeitos giromagnéticos.

O efeito Einstein–de Haas demonstrou que a mudança na magnetização de um corpo ferromagnético suspenso gera uma rotação mecânica, provando que o magnetismo está associado ao momento angular intrínseco (spin) dos elétrons. (72).

Esse experimento indicou que a razão giromagnética observada (γ) dos ferromagnetos é muito próxima da razão giromagnética do spin do elétron:

$$\gamma \approx \frac{e}{m_e} \quad (3.40)$$

confirmando que o ferromagnetismo é dominado pelos spins eletrônicos, e não pelo movimento orbital.

Assim, a descrição moderna do ferromagnetismo envolve os aspectos abaixo. (61) (70) (73).

- O alinhamento espontâneo de spins devido à interação de troca;
- O momento magnético intrínseco dos elétrons (spin);
- A formação de domínios magnéticos para minimizar a energia do sistema.

3.3.5.4 Antiferromagnetismo

O antiferromagnetismo é um tipo de ordenamento magnético caracterizado pelo alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos atômicos vizinhos, resultando em uma magnetização líquida nula no estado fundamental. Esse fenômeno foi previsto teoricamente por Louis Néel em 1932, que propôs que, em certos materiais, as interações entre spins favorecem o alinhamento oposto em sub-redes cristalinas distintas. (74).

Em um material antiferromagnético, o sólido pode ser descrito como composto de duas sub-redes (A e B), nas quais os momentos magnéticos estão alinhados de forma antiparalela:

$$\vec{M}_A = -\vec{M}_B \quad (3.41)$$

O resultado macroscópico é que a soma vetorial dos momentos magnéticos se anula:

$$\vec{M}_{\text{total}} = \vec{M}_A + \vec{M}_B = 0 \quad (3.42)$$

No entanto, na presença de um campo magnético externo ou em temperaturas próximas à temperatura crítica, pequenas contribuições de magnetização podem ser observadas. (49) (68).

Modelo de Néel e Temperatura de Néel

Analogamente ao campo molecular de Weiss para ferromagnetismo, Louis Néel introduziu o conceito de um campo molecular negativo para descrever a interação antiferromagnética. (74). Assim, a lei de susceptibilidade para um material antiferromagnético acima da temperatura crítica (regime paramagnético) pode ser expressa pela lei de Curie-Weiss modificada:

$$\chi_m = \frac{C}{T + \theta} \quad (3.43)$$

onde C é a constante de Curie e θ é o parâmetro de Weiss negativo, associado à intensidade da interação antiferromagnética.

A temperatura característica T_N , chamada temperatura de Néel, é o ponto onde ocorre a transição de fase do estado antiferromagnético para o estado paramagnético. Abaixo de T_N , o material apresenta ordenamento antiparalelo; acima de T_N , a agitação térmica destrói esse ordenamento.

Exemplos de Materiais Antiferromagnéticos

Alguns exemplos clássicos de materiais antiferromagnéticos incluem:

- Óxido de manganês (MnO)
- Óxido de ferro (FeO)
- Óxido de níquel (NiO)
- Hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) abaixo de uma certa temperatura
- Compostos complexos como La_2CuO_4 (importante para supercondutores de alta temperatura crítica)

Fundamentos Quânticos do Antiferromagnetismo

O entendimento moderno do antiferromagnetismo também baseia-se na teoria quântica de Heisenberg. (46) Quando a constante de troca J é negativa no modelo de Heisenberg, as interações entre spins vizinhos favorecem o alinhamento antiparalelo.

A energia de troca para o sistema é escrita como:

$$E = -2J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad \text{com} \quad J < 0 \quad (3.44)$$

Nesse caso, minimizar a energia implica que os spins \vec{S}_i e \vec{S}_j sejam antiparalelos.

Além disso, fenômenos quânticos como as ondas de spin (magnons) são importantes para descrever as excitações de baixa energia em antiferromagnetos. Diferentemente dos ferromag-

netos, as ondas de spin em antiferromagnetos envolvem duas sub-redes acopladas dinamicamente. (49).

O comportamento da susceptibilidade em antiferromagnetos também apresenta características peculiares:

- Para $T > T_N$, a susceptibilidade segue uma dependência Curie-Weiss com $\theta < 0$.
- Para $T < T_N$, a susceptibilidade diminui à medida que o ordenamento antiferromagnético se estabelece.

3.3.5.5 Ferrimagnetismo

O ferrimagnetismo é uma forma de ordenamento magnético que compartilha características tanto do ferromagnetismo quanto do antiferromagnetismo. Nos materiais ferrimagnéticos, os momentos magnéticos de átomos ou íons vizinhos alinham-se em direções opostas (como no antiferromagnetismo), mas com magnitudes diferentes, de forma que existe uma magnetização líquida resultante não nula. (49) (54) (68)

Esse tipo de ordenamento foi identificado experimentalmente em materiais como a magnetita (Fe_3O_4), e a teoria foi formalizada por Louis Néel em sua expansão do modelo de sub-redes magnéticas. (74).

Modelo de Sub-redes Ferrimagnéticas

Em um ferrimagneto, o cristal pode ser descrito como composto de pelo menos duas sub-redes (A e B) com momentos magnéticos \vec{M}_A e \vec{M}_B , orientados antiparalelamente. (68).

$$\vec{M}_A = -\vec{M}_B \quad (3.45)$$

Entretanto, os módulos dos momentos magnéticos não são iguais:

$$|\vec{M}_A| \neq |\vec{M}_B| \quad (3.46)$$

Como consequência, a magnetização líquida macroscópica é diferente de zero:

$$\vec{M}_{\text{total}} = \vec{M}_A + \vec{M}_B \neq 0 \quad (3.47)$$

Na magnetita, a estrutura cristalina é do tipo espinélio inverso. Os íons de ferro Fe^{3+} ocupam tanto os sítios tetraédricos (A) quanto os octaédricos (B), enquanto os íons Fe^{2+} ocupam apenas os sítios octaédricos. (75). A configuração é:

- Sub-rede A: Fe^{3+} (tetraédrico)
- Sub-rede B: $Fe^{2+} + Fe^{3+}$ (octaédrico)

Como os momentos dos Fe^{3+} em A e B se cancelam parcialmente, a magnetização líquida é determinada principalmente pelos íons Fe^{2+} em B. (75).

Temperatura de Curie e Comportamento Térmico

Os materiais ferrimagnéticos apresentam uma temperatura de Curie (T_C) acima da qual o ordenamento magnético desaparece, e o material se torna paramagnético. Em ferrimagnéticos complexos, pode ocorrer também uma temperatura de compensação (T_{comp}), na qual as contribuições das sub-redes se anulam exatamente, levando a uma magnetização líquida nula mesmo abaixo de T_C . (68).

Lei de Curie-Weiss Modificada para Ferrimagnetismo

Acima da temperatura de Curie, o comportamento da susceptibilidade pode ser descrito por uma lei de Curie-Weiss adaptada:

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta} \quad (3.48)$$

onde θ é positivo, indicando que a interação líquida favorece o alinhamento.

Fundamentação Quântica do Ferrimagnetismo

O ferrimagnetismo é explicado quânticamente em termos da interação de troca entre spins em diferentes sub-redes. A energia de troca geral para o sistema é escrita abaixo. (49).

$$E = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (3.49)$$

onde:

- J_{ij} é a constante de troca entre spins i e j ,
- \vec{S}_i e \vec{S}_j são os operadores de spin.

Nos ferrimagnéticos:

- As constantes de troca intra-sub-rede (A–A ou B–B) podem diferir das interações inter-sub-rede (A–B). (49).
- A interação A–B é geralmente forte e antiferromagnética (alinhamento antiparalelo). (49).

Características Específicas de Magnetita e Maghemita

- **Magnetita** (Fe_3O_4): apresenta ferrimagnetismo forte até $T_C \approx 858$ K; exibe também a transição de Verwey (~ 120 K), associada à ordenação de Fe^{2+} e Fe^{3+} nos sítios octaédricos. (75) (76).
- **Maghemita** (γFe_2O_3): é derivada da magnetita, onde a maioria dos íons Fe^{2+} são oxidados a Fe^{3+} , e a estrutura acomoda vacâncias catiônicas. Isso reduz a magnetização líquida em comparação à magnetita. (75) (76).

A análise da magnetização de saturação, susceptibilidade magnética e comportamento térmico é crucial para diferenciar maghemita e magnetita, o que é essencial no contexto desta tese.

3.3.5.6 Superparamagnetismo

O superparamagnetismo é um fenômeno magnético observado em partículas ferromagnéticas ou ferrimagnéticas de dimensões nanométricas, nas quais a energia térmica é suficiente para superar a barreira de anisotropia magnética, permitindo que a magnetização da partícula flutue livremente em escalas de tempo experimentais. Apesar de cada nanopartícula manter o forte ordenamento interno dos momentos magnéticos (domínio único), o conjunto de partículas exibe comportamento análogo ao de um sistema paramagnético: não há magnetização remanente nem coercividade na ausência de campo. Em partículas superparamagnéticas, cada nanopartícula se comporta como um "supermomento magnético" único. A energia de anisotropia que tende a manter a direção da magnetização é da ordem da energia térmica $k_B T$, o que permite que a magnetização inverta espontaneamente sua direção devido à agitação térmica. O tempo característico de relaxação térmica é dado pela equação de Néel-Arrhenius. (77) (78).

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.50)$$

onde:

- τ é o tempo de relaxação,
- τ_0 é o tempo de tentativa (tipicamente 10^{-9} a 10^{-12} s),
- E_a é a energia de anisotropia,
- k_B é a constante de Boltzmann,
- T é a temperatura absoluta.

A energia de anisotropia E_a é expressa como:

$$E_a = KV \quad (3.51)$$

onde K é a constante de anisotropia e V é o volume da nanopartícula.

O comportamento superparamagnético é observado em nanopartículas que possuem dimensões suficientemente pequenas para se comportarem como domínios únicos, ou seja, onde toda a magnetização interna gira de maneira coerente como um único momento magnético. Para que o superparamagnetismo se manifeste, é necessário que a energia térmica, expressa por $k_B T$, seja comparável ou maior que a energia de anisotropia magnética E_a da partícula. Nessas condições, a barreira de energia que separa os estados de magnetização opostos pode ser superada pela agitação térmica. Além disso, é fundamental que o tempo característico de relaxação térmica τ seja menor do que o tempo de medição experimental, tipicamente da ordem de segundos. Caso τ seja muito maior que o tempo de observação, o sistema exibirá comportamento de bloqueio magnético típico de ferromagnetos; por outro lado, se τ for muito menor que o tempo de medição, a magnetização média da amostra tenderá a zero na ausência de campo, caracterizando o regime superparamagnético. (77) (78).

A curva de magnetização $M(H)$ em função do campo magnético para nanopartículas superparamagnéticas segue a função de Langevin:

$$M(H) = n\mu L\left(\frac{\mu\mu_0 H}{k_B T}\right) \quad (3.52)$$

onde:

- n é o número de partículas por unidade de volume,
- μ é o momento magnético de cada nanopartícula,
- μ_0 é a permeabilidade do vácuo,
- $L(\alpha)$ é a função de Langevin definida por:

$$L(\alpha) = \coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha} \quad (3.53)$$

com $\alpha = \frac{\mu\mu_0 H}{k_B T}$.

O modelo de Stoner-Wohlfarth descreve o comportamento de partículas de domínio único assumindo anisotropia uniaxial, ausência de interações entre partículas e magnetização rígida,

ou seja, todos os spins rotacionam conjuntamente. A energia magnética total de uma partícula neste modelo é dada pela equação 3.54. (79).

$$E = KV \sin^2 \theta - \mu_0 \mu H \cos(\theta - \phi) \quad (3.54)$$

onde θ é o ângulo entre a direção da magnetização e o eixo fácil, e ϕ é o ângulo entre o campo aplicado e o eixo fácil de magnetização. Este modelo prevê que, para sistemas de partículas bloqueadas, haverá histerese perfeita, enquanto para temperaturas suficientemente altas, onde a energia térmica supera a barreira de anisotropia, o comportamento superparamagnético é observado.

Do ponto de vista quântico, as nanopartículas superparamagnéticas podem ser vistas como sistemas com dois estados fundamentais separados por uma barreira de energia associada à anisotropia magnética. A reversão da magnetização pode ocorrer por relaxação térmica sobre a barreira ou, em temperaturas muito baixas, por tunelamento quântico de magnetização (Quantum Tunneling of Magnetization - QTM). (80). Em sistemas como moléculas magnéticas individuais (Single-Molecule Magnets), o tunelamento se torna dominante e revela a natureza intrinsecamente quântica do fenômeno. (81) (82). Portanto, o superparamagnetismo combina aspectos clássicos de relaxação térmica com transições quânticas entre estados de magnetização. (77) (78).

3.3.6 Curvas de Magnetização e Ciclos de Histerese

A curva de magnetização descreve o comportamento da magnetização M de um material em resposta a um campo magnético aplicado H . Esse comportamento depende fortemente da natureza do material (diamagnético, paramagnético, ferromagnético, ferrimagnético ou antiferromagnético). Em materiais *ferromagnéticos* ou *ferrimagnéticos*, a resposta $M(H)$ é altamente não linear e exibe fenômenos como saturação magnética, histerese e remanência. (49) (68)

Inicialmente, com o aumento de H a partir do zero, a magnetização M cresce rapidamente devido à rotação e crescimento de domínios magnéticos alinhados com o campo aplicado. À medida que o campo H aumenta, a magnetização tende a um valor máximo denominado magnetização de saturação M_s , que é formalmente descrito por:

$$M \rightarrow M_s \quad \text{quando} \quad H \rightarrow \infty \quad (3.55)$$

O caminho de magnetização não é linear, refletindo processos internos de nucleação e movimentação de domínios. Se o campo magnético é reduzido após atingir a saturação, a magnetização do material não retorna imediatamente a zero. Existe uma magnetização remanente M_r no ponto em que o campo H é nulo, caracterizando que o material retém parte da magnetização adquirida. (83) (84). A magnetização remanente é definida por:

$$M_r = M(H = 0) \quad \text{após saturação} \quad (3.56)$$

Para anular completamente a magnetização M , é necessário aplicar um campo magnético oposto chamado **campo coercitivo** H_c , cuja definição matemática é:

$$M(H = H_c) = 0 \quad (3.57)$$

O gráfico da magnetização M em função do campo aplicado H forma um ciclo de histerese fechado, cuja área representa a energia perdida devido a processos irreversíveis durante a aplicação cíclica do campo magnético. (83) (84). A energia dissipada por unidade de volume em um ciclo completo é dada por:

$$W = \oint H \, dM \quad (3.58)$$

onde W corresponde à energia convertida em calor. Esse fenômeno reflete a movimentação de paredes de domínios, reorientação de spins e outras perdas associadas à microestrutura interna do material. (83) (84).

A densidade de energia armazenada em um campo magnético é expressa pela integral:

$$u = \int_0^B H \, dB \quad (3.59)$$

e, considerando que $B = \mu_0(H + M)$ para materiais ferromagnéticos, obtém-se:

$$u = \mu_0 \int_0^H (H' + M(H')) dH' \quad (3.60)$$

Nessa expressão, o comportamento não linear de $M(H)$ é crucial para determinar a energia efetivamente armazenada versus a energia dissipada em processos irreversíveis. (83) (84).

As curvas de magnetização simuladas estão ilustradas na figura(19) foram obtidas utilizando a função hiperbólica tangente, $M(H) = \tanh(k(H - H_0))$, que captura a saturação magnética típica observada experimentalmente em materiais magnéticos. A escolha da função hiperbólica tangente na simulação das curvas de magnetização (Fig. 19) deve-se à sua capacidade de descrever qualitativamente o comportamento de saturação típico de sistemas magnéticos. (61) (68) (73). A função adotada tem a forma geral:

$$M(H) = M_s \tanh\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (3.61)$$

onde $M(H)$ representa a magnetização em função do campo aplicado H , M_s é a magnetização de saturação, μ é o momento magnético efetivo por partícula, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Essa equação deriva de modelos estatísticos simples, como o modelo de Langevin ou o formalismo de Brillouin em regimes limite, e é especialmente útil para representar sistemas paramagnéticos ou superparamagnéticos em que os momentos magnéticos se orientam com o campo. Sua forma simétrica e assintótica permite representar com boa aproximação o comportamento das curvas de magnetização simuladas neste trabalho. (68) (73).

Embora a função \tanh não inclua histerese de forma natural, essa característica foi incorporada ao modelo de forma artificial para fins exclusivamente ilustrativos. Para isso, foram geradas duas curvas distintas: uma para o ramo de magnetização crescente e outra para o ramo decrescente, com deslocamento horizontal no eixo do campo magnético equivalente ao valor da coercividade (H_c). Esse procedimento empírico resultou em uma abertura no ciclo de magnetização, simulando qualitativamente um ciclo de histerese típico de materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos, ainda que sem base em modelagens micromagnéticas rigorosas.

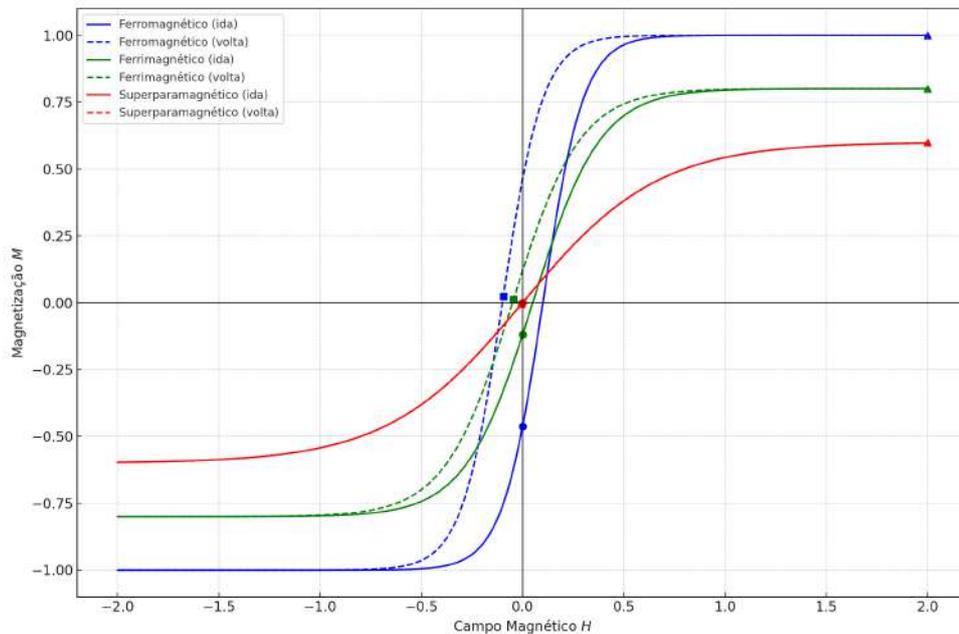
Optou-se por essa abordagem simplificada devido ao caráter demonstrativo da simulação e ao foco qualitativo da análise. Modelos micromagnéticos mais sofisticados, como os de *Stoner–Wohlfarth* (baseado em reversão coerente de magnetização em partículas monodomínio) ou *Jiles–Atherton* (fundamentado em processos de movimentação de paredes de domínio com perdas), exigiriam a introdução de parâmetros adicionais específicos do material e ajustes experimentais precisos que extrapolam os objetivos desta tese. A adoção da função \tanh com histerese simulada permitiu, assim, representar visualmente a presença de ciclos magnéticos nos nanocompósitos estudados de maneira compatível com os resultados obtidos por magnetometria.

Para simular o ciclo completo de histerese, foi calculada a magnetização tanto para o aumento quanto para a diminuição do campo magnético, introduzindo pequenos deslocamentos H_0 nos argumentos da função \tanh para criar uma separação entre os ramos de ida e volta, refletindo o fenômeno da histerese. No caso do material ferromagnético (curva azul), utilizou-se um fator de saturação mais acentuado, simulando uma histerese larga e uma magnetização de saturação elevada. Para o ferrimagnético (curva verde), foi aplicado um fator intermediário, refletindo uma saturação progressiva e um ciclo de histerese moderado. Já para o superparamagnético (curva vermelha), foi utilizado um fator de inclinação ainda menor, produzindo uma curva quase sem histerese e uma saturação mais suave. Os pontos correspondentes à saturação magnética (M_S) (Δ), à magnetização remanente (M_r) (\circ) e ao campo coercitivo (H_c) (\square) foram destacados em cada ciclo, ilustrando as principais características magnéticas de cada regime.

Fisicamente, o ciclo de histerese magnética representa os processos irreversíveis associados à dinâmica dos domínios magnéticos em um material. À medida que o campo magnético externo é aplicado, removido ou revertido, os domínios reorientam-se de forma não instantânea e não elástica, devido a barreiras de energia internas como defeitos, tensões e anisotropias cristalinas. A existência de magnetização remanente evidencia que o material mantém uma memória da aplicação do campo, enquanto o campo coercitivo reflete a resistência do sistema à inversão de seus domínios magnéticos. A área encerrada no ciclo é proporcional à energia dissipada como calor durante cada ciclo completo de magnetização e desmagnetização, sendo um parâmetro crítico para aplicações tecnológicas que envolvem ciclos magnéticos repetidos, como núcleos de transformadores, mídias de gravação e dispositivos magnéticos avançados.

(83) (84).

Figura 19 – Ciclos de Histerese simulados para diferentes regimes magnéticos.



Conclui-se, portanto, que a análise das curvas de magnetização e dos ciclos de histerese fornece informações profundas sobre a estrutura interna dos materiais magnéticos, sua resposta às variações de campo e suas perdas energéticas. Essas ferramentas são essenciais não apenas para a caracterização fundamental dos materiais, mas também para a otimização de suas aplicações tecnológicas em diversos setores da ciência e da engenharia. (12) (13).

3.4 ELETROQUÍMICA GERAL E A EQUAÇÃO DE NERNST

A eletroquímica estuda os processos químicos nos quais há transferência de elétrons entre espécies químicas, geralmente associados a reações de oxirredução. Esses processos ocorrem em sistemas eletroquímicos, como células galvânicas ou eletrolíticas, onde as reações redox são separadas espacialmente por eletrodos, permitindo a conversão de energia química em elétrica ou vice-versa. (85) (86). Em uma reação genérica de oxirredução:



A espécie oxidada (Ox) recebe elétrons, transformando-se na espécie reduzida (Red). O potencial elétrico associado a essa semirreação, chamado de potencial de eletrodo, depende

da concentração das espécies envolvidas e pode ser descrito quantitativamente pela equação de Nernst. (87).

A equação de Nernst é derivada da relação entre a variação da energia livre de Gibbs e o potencial eletroquímico de uma célula. A energia livre de uma reação redox pode ser expressa como:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (3.63)$$

e também, pela definição de energia livre elétrica:

$$\Delta G = -nFE \quad \text{e} \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (3.64)$$

Combinando as equações (3.63) e (3.64), tem-se:

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q \quad (3.65)$$

Dividindo ambos os lados por $-nF$, obtém-se a equação de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (3.66)$$

onde:

- E é o potencial do eletrodo nas condições reais,
- E° é o potencial padrão do eletrodo,
- R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),
- T é a temperatura absoluta em Kelvin,
- F é a constante de Faraday ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$),
- n é o número de elétrons transferidos,

- Q é o quociente da reação, dado pelas atividades ou concentrações das espécies.

Para o caso específico do par redox Fe^{3+}/Fe^{2+} , a equação de Nernst assume a forma:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right) \quad (3.67)$$

Essa equação mostra que o potencial eletroquímico pode ser monitorado em função da razão entre as concentrações dos íons envolvidos, permitindo interpretar e quantificar processos redox em tempo real. (88) (89).

Com o objetivo de aprofundar a compreensão dos fatores que influenciam a diferença de potencial eletroquímico no sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} foram realizadas simulações baseadas na equação de Nernst (3.67). As análises buscaram esclarecer o papel da temperatura e da razão entre as espécies redox sobre a ddp observada, especialmente no contexto dos experimentos potenciométricos realizados nesta tese.

Inicialmente, foi simulada a variação do potencial eletroquímico em função da temperatura, mantendo constante a razão entre as concentrações dos íons, com $[Fe^{3+}/Fe^{2+}] = 5$. Os parâmetros utilizados foram $E^{\circ} = 0,77V$, que representa o potencial padrão do par redox e $n = 1$ o número de elétrons envolvidos. A simulação foi realizada para temperaturas entre 298 e 363 K, com destaque visual para o intervalo de 298 a 313 K que representa a faixa térmica observada no experimento. Os resultados indicados na figura 20 demonstraram que, embora a diferença de potencial aumente com a temperatura, esse crescimento é muito sutil; no intervalo experimental, o impacto térmico sobre a diferença de potencial foi inferior a 2 mV. Essa observação corrobora os dados experimentais, indicando que a temperatura não exerce influência significativa sobre as oscilações de potencial observadas nas análises potenciométricas.

Em seguida, foi realizada uma simulação para estudar a variação da diferença de potencial em função da razão $[Fe^{3+}/Fe^{2+}] = 5$, considerando uma temperatura constante de 298 K. Nesse caso, o objetivo foi evidenciar a sensibilidade do sistema eletroquímico a variações químicas. O resultado indicado na figura 21 evidencia que mesmo variações moderadas nessa razão provocam alterações mensuráveis no potencial eletroquímico do sistema. Considerando uma faixa de razão entre 1 e 6, a diferença de potencial (em milivolts) apresentou variações contínuas e significativas, refletindo diretamente a sensibilidade do eletrodo às mudanças nas concentrações dos íons de ferro. Esse comportamento confirma que as oscilações observadas

experimentalmente na diferença de potencial durante os processos de oxidação e redução do par redox $[Fe^{3+}/Fe^{2+}]$ são atribuídas, de fato, às alterações na razão entre essas espécies. Assim, a simulação reforça que o sistema responde de forma clara e quantificável às modificações no equilíbrio redox.

Figura 20 – Simulação da variação do potencial eletroquímico em função da temperatura, utilizando a equação de Nernst com razão constante $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 5$.

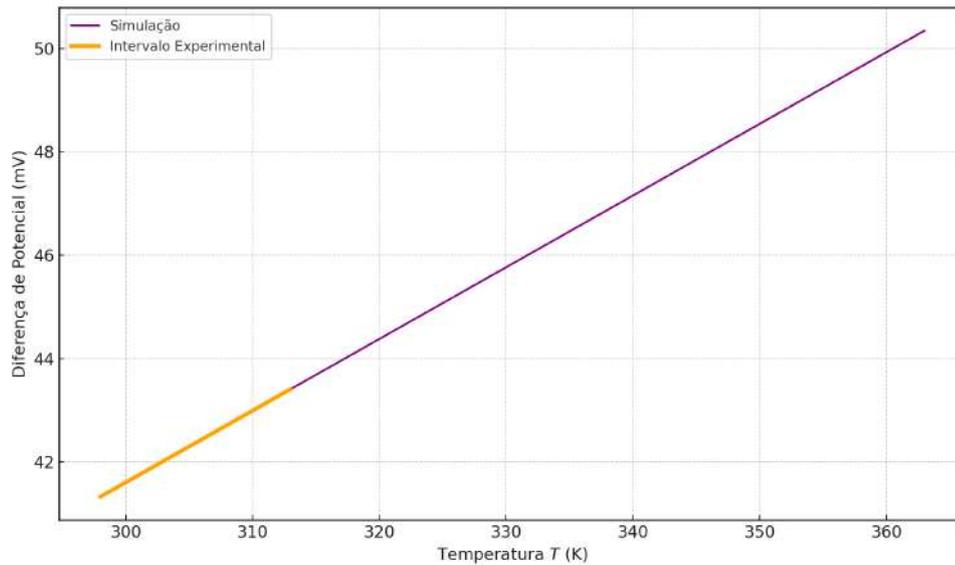
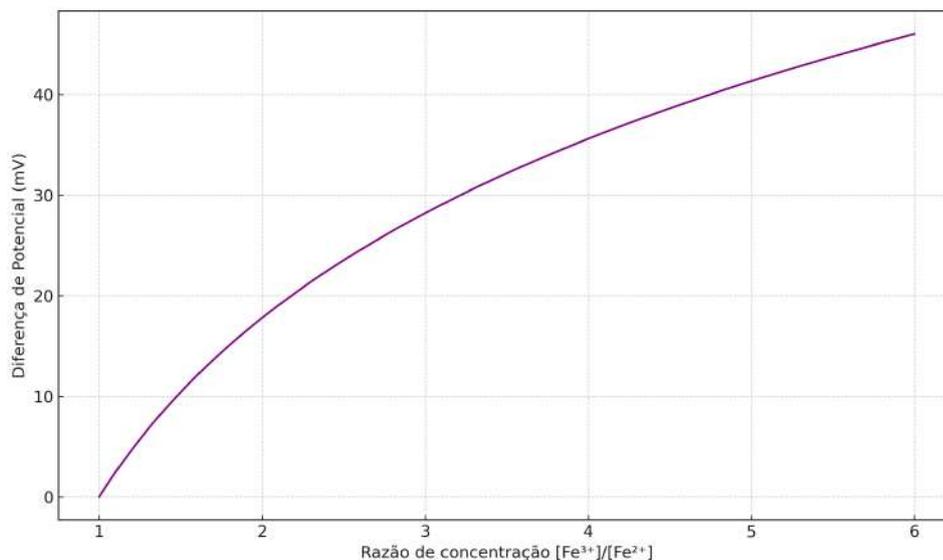


Figura 21 – Variação simulada da diferença de potencial eletroquímico (em mV) em função da razão entre as concentrações dos íons Fe^{3+}/Fe^{2+} , demonstrando que variações na razão entre os íons resultam em alterações mensuráveis na diferença de potencial.



As simulações foram implementadas utilizando a linguagem de programação Python, com o auxílio das bibliotecas NumPy e Matplotlib para cálculos numéricos e geração dos gráficos, respectivamente. As equações foram resolvidas de forma analítica direta, dada a natureza da equação de Nernst. Os eixos verticais dos gráficos foram expressos em milivolts (mV) para facilitar a comparação direta com os dados experimentais obtidos durante as análises potenciométricas. As escolhas dos parâmetros foram baseadas nos dados das medições experimentais reais e visam ilustrar com fidelidade os efeitos físicos e químicos do sistema investigado

Portanto, essas simulações demonstram de forma clara que variações na razão $[Fe^{3+}/Fe^{2+}]$ têm efeito direto e mensurável sobre o potencial eletroquímico, enquanto variações de temperatura dentro da faixa experimental não são suficientes para justificar as oscilações de ddp observadas. Isso reforça o papel dominante da dinâmica redox nas alterações de potencial e valida as interpretações feitas com base nos experimentos realizados.

4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Para a compreensão aprofundada das propriedades físico-químicas e estruturais dos materiais sintetizados, foi empregada uma abordagem multifacetada de caracterização experimental. A seleção das técnicas utilizadas visou abranger aspectos estruturais, morfológicos, magnéticos, eletroquímicos e composicionais, assegurando uma análise robusta dos nanocompósitos obtidos. As metodologias incluíram Difração de Raios X (DRX), utilizada para identificação de fases cristalinas e estimativa de parâmetros estruturais; Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM), aplicada na avaliação das propriedades magnéticas; Potenciometria, para monitoramento em tempo real de processos redox; Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), empregadas na análise morfológica e de distribuição de tamanho de partículas; além da Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS), para determinação qualitativa e semi-quantitativa da composição elementar. A integração dos resultados provenientes dessas técnicas permitiu uma interpretação detalhada dos efeitos promovidos pela polimerização da anilina sob radiação UV, em presença dos óxidos de ferro, sobre as propriedades estruturais, magnéticas e eletroquímicas dos materiais sintetizados.

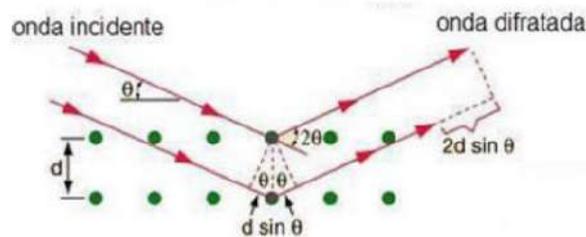
4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica amplamente empregada para a caracterização estrutural de materiais cristalinos, fundamentada na interação entre ondas eletromagnéticas de alta energia (raios X) e os planos atômicos periodicamente distribuídos em um cristal. Quando um feixe de raios X incide sobre um sólido com estrutura ordenada, parte da radiação é espalhada elasticamente pelos elétrons dos átomos que compõem a rede cristalina. Sob certas condições geométricas, essas ondas espalhadas interferem construtivamente, produzindo máximos de intensidade detectáveis — um fenômeno denominado difração. (90) (91).

O critério para a ocorrência da difração construtiva é descrito pela lei de Bragg, cuja dedução pode ser realizada a partir da análise geométrica do espalhamento de ondas por planos cristalinos paralelos. Suponha-se um feixe de raios X incidente sobre uma rede cristalina composta por planos atômicos igualmente espaçados, com distância interplanar d . Considere dois raios incidindo paralelamente sobre dois planos sucessivos e sendo refletidos com o mesmo

ângulo θ em relação ao plano. O raio que penetra até o segundo plano percorre uma distância extra correspondente ao caminho $2d \sin \theta$ em relação ao raio refletido no plano superior, conforme indica a figura 22. (90) (91).

Figura 22 – Condição para interferência construtiva da difração de raios X.



Fonte: Cullity e Smoluchowski(90) (1957)

Para que haja interferência construtiva, essa diferença de percurso deve ser igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ . Assim, temos:

$$\Delta s = 2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.1)$$

onde:

- Δs é a diferença de caminho óptico entre os raios,
- θ é o ângulo de incidência/reflexão (ângulo de Bragg),
- n é a ordem da difração (um número inteiro),
- λ é o comprimento de onda da radiação.

Essa expressão define a condição de Bragg, segundo a qual a difração ocorre quando a radiação incidente é coerentemente refletida pelos planos cristalinos com diferença de fase compatível com interferência construtiva. (90) (91).

Além da identificação qualitativa das fases cristalinas presentes em uma amostra — por comparação com padrões de difração em bancos de dados como o PDF (Powder Diffraction File) do ICDD — a técnica também permite uma análise quantitativa e refinada da estrutura. Parâmetros como constante de rede, tamanho médio dos cristalitos (via equação de Scherrer), tensão de deformação, e ocupação atômica podem ser extraídos por meio de métodos como o refinamento de Rietveld, que consiste em ajustar teoricamente o padrão de difração com base na estrutura cristalina conhecida. (92) (93).

A técnica de DRX é particularmente sensível a variações de simetria, substituições iônicas, desordens estruturais e à presença de fases secundárias, sendo, portanto, essencial para materiais multicomponentes e nanocristalinos. Quando aplicada a amostras em pó, como os materiais estudados neste trabalho, a difração de raios X permite uma avaliação estatisticamente representativa da estrutura global do sistema. (94).

No contexto deste trabalho, a difração de raios X foi empregada como ferramenta fundamental para a identificação e análise estrutural dos óxidos de ferro e de suas transformações ao longo do processo de polimerização da anilina sob diferentes condições experimentais. Sua aplicação forneceu subsídios essenciais para a determinação das fases cristalinas predominantes, bem como para a estimativa do tamanho dos cristalitos e eventuais modificações estruturais induzidas pelo processo sintético.

4.1.1 Equação de Scherrer

A equação de Scherrer é uma das ferramentas mais utilizadas na análise de difração de raios X para a estimativa do tamanho médio de cristalitos em materiais policristalinos, especialmente na escala nanométrica. Essa equação correlaciona o alargamento dos picos de difração com a dimensão das regiões cristalinas coerentemente difratantes, assumindo que esse alargamento é causado primariamente pela finitude dos domínios cristalinos. (90) (95).

Quando um cristal perfeito e infinitamente grande é irradiado por raios X, os picos de difração obtidos são idealmente finos e bem definidos. No entanto, à medida que o tamanho do cristalito diminui, os picos tornam-se mais largos — um efeito descrito pela teoria de difração de ondas de frente finita. Essa relação foi formulada empiricamente por Paul Scherrer em 1918, e é expressa na equação 4.2. (96) (95).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.2)$$

onde:

- D é o tamanho médio do cristalito (em nm ou Å),
- K é o fator de forma ou constante de Scherrer (adimensional),
- λ é o comprimento de onda da radiação utilizada (em Å),

- β é a largura total do pico à meia altura (FWHM), em radianos, corrigida para o alargamento instrumental,
- θ é o ângulo de Bragg (em radianos).

A constante K , conhecida como fator de forma, depende da geometria dos cristalitos e do perfil do pico; seu valor típico varia entre 0,8 e 1,0, sendo frequentemente adotado como $K = 0,9$ para cristalitos aproximadamente esféricos com distribuição isotrópica.

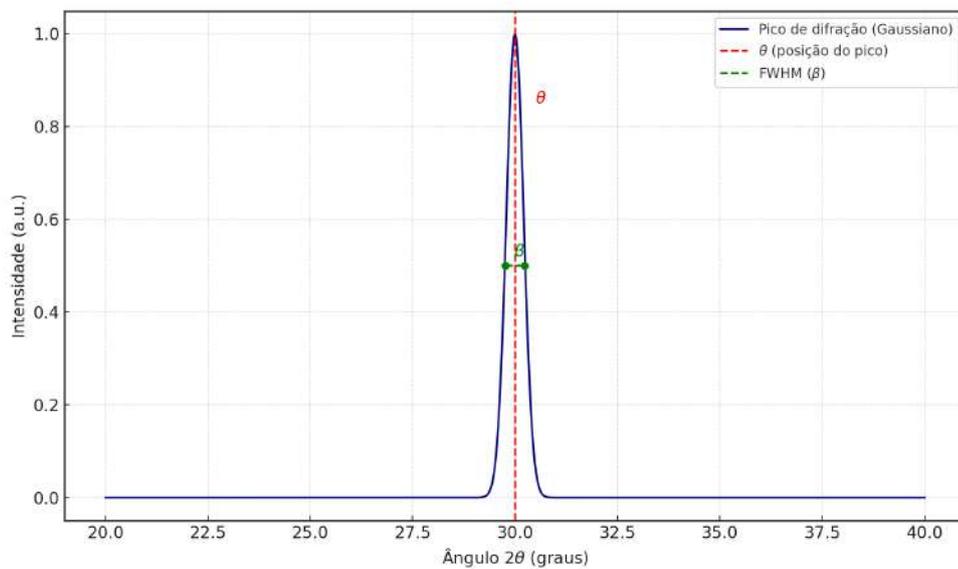
A largura do pico β deve ser obtida com precisão, em unidades de radiano, e representa o alargamento puro devido ao tamanho de cristalito. Para isso, é necessário corrigir a largura observada (β_{obs}) pela contribuição instrumental (β_{inst}) por meio da relação:

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{obs}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2} \quad (4.3)$$

A Figura 23 apresenta uma simulação de um pico de difração de raios X com formato gaussiano, utilizada para ilustrar os parâmetros envolvidos na aplicação da equação de Scherrer para a estimativa do tamanho médio de cristalitos. A linha vermelha tracejada indica a posição angular do máximo de intensidade, correspondente ao ângulo de Bragg (θ), enquanto a linha verde tracejada representa a largura do pico à meia altura (β), também conhecida como FWHM (Full Width at Half Maximum). Esta largura é medida entre os dois pontos onde a intensidade atinge metade do valor máximo, sinalizados por marcadores verdes. A equação de Scherrer relaciona diretamente essa largura angular com a dimensão média das regiões cristalinas coerentemente difratantes. A simulação evidencia a importância de se obter com precisão os valores de θ e β , os quais, juntamente com o comprimento de onda da radiação, determinam o valor estimado de D , o tamanho médio do cristalito. Tal representação visual é especialmente útil na análise de materiais nanocristalinos, nos quais o alargamento dos picos torna-se pronunciado e significativo.

A equação de Scherrer é aplicável de forma mais confiável em sistemas onde o alargamento por deformações da rede cristalina (como microtensões e falhas de empilhamento) é desprezível ou pode ser separado por métodos complementares, como a análise de Williamson-Hall ou o refinamento de Rietveld com modelagem apropriada. (90) (91).

Figura 23 – Simulação de um pico de difração de raios X com formato gaussiano, ilustrando os parâmetros utilizados na equação de Scherrer.



É importante ressaltar que a equação de Scherrer fornece uma estimativa média do tamanho dos domínios coerentemente difratantes, o que não necessariamente coincide com o diâmetro das partículas observadas por técnicas como microscopia eletrônica. Em materiais nanocristalinos, onde cada partícula pode conter múltiplos domínios, essa distinção torna-se crucial para uma interpretação adequada dos resultados. (13).

A aplicação da equação de Scherrer é particularmente relevante no presente trabalho, dada a natureza nanométrica dos óxidos de ferro sintetizados e sua evolução estrutural ao longo do processo de polimerização com anilina. A análise do alargamento dos picos de difração forneceu informações quantitativas importantes sobre o crescimento ou redução dos domínios cristalinos em função das condições experimentais.

4.1.2 Método Rietveld de refinamento estrutural

O método de Rietveld é uma técnica de análise quantitativa e refinamento estrutural baseada no ajuste dos perfis completos de difração de raios X. Diferente da abordagem clássica que considera apenas a posição e intensidade dos picos isoladamente, o método de Rietveld analisa o padrão completo de difração — incluindo sobreposições, largura de picos e ruído de fundo — permitindo um ajuste robusto entre os dados experimentais e um modelo cristalográfico teórico. Desenvolvido por Hugo Rietveld em 1969, inicialmente para dados de difração

de nêutrons, o método foi posteriormente adaptado para difração de raios X em amostras policristalinas. (92) (97).

O princípio fundamental do método é o ajuste não linear por mínimos quadrados, no qual uma função de erro, baseada na diferença entre o padrão observado e o calculado, é minimizada. A função objetivo, conhecida como soma ponderada dos resíduos quadráticos, é dada por:

$$S = \sum_i w_i (y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}})^2 \quad (4.4)$$

onde:

- y_i^{obs} é a intensidade experimental no ponto i ,
- y_i^{calc} é a intensidade calculada pelo modelo teórico,
- w_i é o peso estatístico, geralmente definido como $1/y_i^{\text{obs}}$.

A intensidade calculada y_i^{calc} é composta por múltiplos fatores, incluindo parâmetros estruturais, fatores de forma atômicos, funções de perfil, correções por absorção, ocupação atômica e orientação preferencial. A equação geral pode ser expressa como:

$$y_i^{\text{calc}} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k + y_i^{\text{bg}} \quad (4.5)$$

onde:

- s é o fator de escala,
- L_k é o fator de Lorentz-polarização,
- F_k é o fator de estrutura,
- ϕ é a função de forma do pico (por exemplo, pseudo-Voigt),
- P_k representa efeitos de orientação preferencial,
- y_i^{bg} é a contribuição do fundo no ponto i .

Durante o refinamento, os parâmetros do modelo são ajustados iterativamente para minimizar S . A qualidade do ajuste é avaliada por índices como o fator de R de Bragg (R_{Bragg}), o fator de qualidade (χ^2), e o fator de R ponderado:

$$R_{\text{wp}} = \left[\frac{\sum w_i (y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}})^2}{\sum w_i (y_i^{\text{obs}})^2} \right]^{1/2} \times 100\% \quad (4.6)$$

O método de Rietveld destaca-se por sua confiabilidade e robustez, pois considera simultaneamente todas as informações do difratograma. Isso o torna altamente sensível a pequenas variações estruturais, substituições atômicas, vacâncias e diferenças de simetria que seriam de difícil detecção por métodos convencionais. Sua capacidade de quantificar múltiplas fases cristalinas presentes em uma amostra — mesmo que parcialmente sobrepostas — é fundamental em sistemas complexos e nanocristalinos. (98).

No contexto do presente trabalho, a distinção entre magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) apresenta um desafio notável, uma vez que ambas compartilham a mesma estrutura cristalina tipo espinélio cúbico, com constantes de rede muito próximas (aproximadamente 8,33 Å para a magnetita e 8,34 Å para a maghemita). Tal similaridade dificulta a diferenciação com base apenas na posição dos picos de difração. Além disso, em materiais nanométricos, o alargamento dos picos compromete ainda mais a resolução da técnica. Nesse cenário, o refinamento de Rietveld torna-se uma ferramenta essencial, pois permite a introdução de modelos estruturais diferenciados — incluindo vacâncias nos sítios catiónicos da maghemita — que afetam o fator de estrutura e, portanto, o perfil calculado. (99). Essa abordagem fornece indícios quantitativos e qualitativos valiosos sobre a predominância de uma fase em relação à outra, contribuindo decisivamente para a interpretação estrutural dos materiais sintetizados nesta tese.

4.2 MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM)

A magnetometria de amostra vibrante (do inglês, Vibrating Sample Magnetometry – VSM) é uma técnica amplamente empregada na caracterização de materiais magnéticos, permitindo a determinação precisa da magnetização em função do campo aplicado, da temperatura e de outros parâmetros externos. Sua aplicação abrange desde metais ferromagnéticos até materiais moleculares e nanocompósitos magnéticos, fornecendo informações fundamentais sobre a natureza das interações magnéticas presentes no sistema estudado. (54) (68).

O princípio de funcionamento da VSM baseia-se na indução eletromagnética descrita pela lei de Faraday, segundo a qual uma variação temporal do fluxo magnético através de uma espira gera uma força eletromotriz. Na prática, a amostra é acoplada a um suporte rígido que

vibra harmonicamente em torno de uma posição central, dentro de um conjunto de bobinas receptoras colocadas em configuração de detecção diferencial. Quando a amostra está magnetizada por um campo externo aplicado, sua vibração periódica gera uma variação do fluxo magnético nas bobinas receptoras, induzindo uma tensão proporcional à sua magnetização. (100) (101).

A força eletromotriz induzida (ε) nas bobinas é dada por:

$$\varepsilon(t) = -\frac{d\Phi(t)}{dt} = -\frac{d}{dt} [\mu_0 M(t) A] \quad (4.7)$$

onde:

- $\Phi(t)$ é o fluxo magnético variável,
- μ_0 é a permeabilidade do vácuo,
- $M(t)$ é a magnetização da amostra no instante t ,
- A é a área efetiva da espira sensora.

Como a amostra vibra em movimento harmônico simples (normalmente em torno de 85 Hz), a tensão induzida possui uma forma senoidal cuja amplitude está diretamente relacionada ao valor instantâneo da magnetização. O sinal é então amplificado, tratado por eletrônica de detecção sensível e calibrado com padrões magnéticos conhecidos. (100) (101). A figura 24 ilustra de forma esquemática um magnetômetro de amostras vibrante. (102).

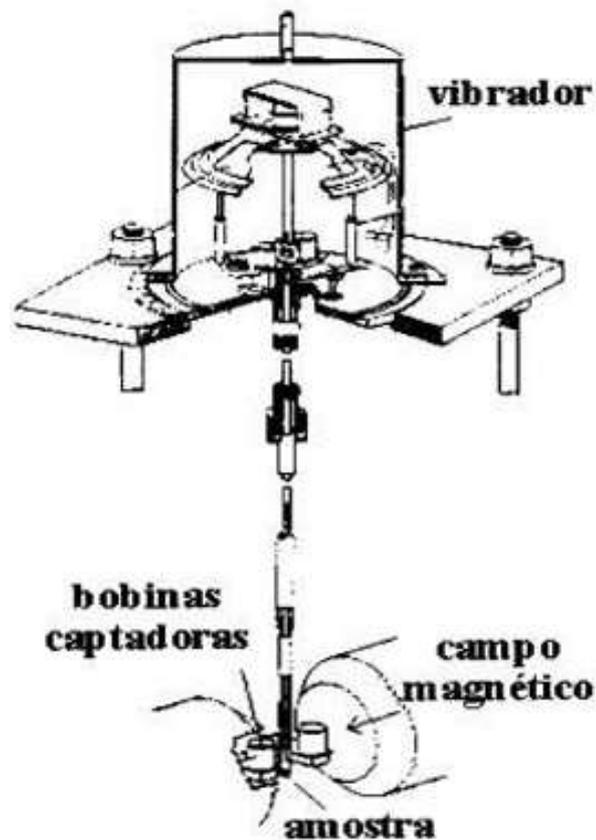
A técnica VSM permite a aquisição de curvas de magnetização $M(H)$, também conhecidas como ciclos de histerese, a partir das quais são extraídos diversos parâmetros magnéticos de interesse, tais como:

- M_s : magnetização de saturação;
- M_r : magnetização remanente;
- H_c : campo coercitivo.

Essas grandezas são cruciais para a identificação do regime magnético (ferromagnético, ferrimagnético, superparamagnético, etc.) e a análise das transições magnéticas. Em materiais nanométricos, por exemplo, a ausência ou redução significativa de histerese pode indicar comportamento superparamagnético, enquanto alterações em H_c e M_r podem refletir variações estruturais, anisotropias ou distribuição de tamanho de partículas. (101).

No contexto desta tese, a magnetometria de amostra vibrante foi empregada como ferramenta essencial para a caracterização dos regimes magnéticos predominantes nos nanocompósitos sintetizados com óxidos de ferro e polianilina. Sua alta sensibilidade e precisão permitiram uma análise quantitativa da evolução da resposta magnética em função do tempo de polimerização e das condições experimentais adotadas, oferecendo subsídios diretos para a correlação entre estrutura e propriedades magnéticas.

Figura 24 – Representação esquemática de um magnetômetro de amostra vibrante.



Fonte: Sampaio et al.(102) (2000)

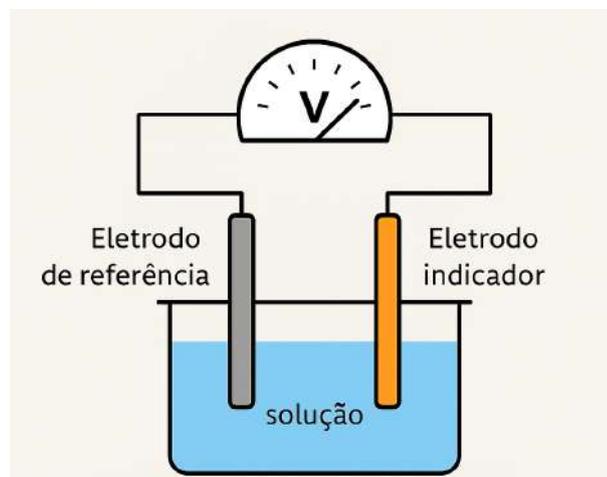
4.3 POTENCIOMETRIA

A potenciometria é uma técnica eletroquímica clássica baseada na medida do potencial elétrico de uma célula eletroquímica em circuito aberto, ou seja, na ausência de corrente elétrica significativa. Esse potencial está diretamente relacionado à atividade (ou concentração efetiva) dos íons envolvidos em reações redox, sendo amplamente utilizado para investigar processos

de oxidação e redução, equilíbrio químico, acidez, complexação e, particularmente, para o monitoramento de transformações químicas em meio líquido. (85) (103).

Em sua forma mais comum, a célula potenciométrica é composta por um eletrodo de referência (com potencial constante e conhecido, como o eletrodo de calomelano ou o eletrodo de prata-cloreto de prata) e um eletrodo indicador, cuja resposta é sensível à concentração do íon de interesse. A diferença de potencial entre os dois eletrodos, medida por um voltímetro de alta impedância, reflete a composição química do meio em equilíbrio. (103) (104). Uma representação esquemática da célula potenciométrica é ilustrada na figura 25.

Figura 25 – Representação esquemática de uma célula potenciométrica.



A descrição quantitativa do potencial de eletrodo é fornecida pela equação de Nernst (3.67), que estabelece a dependência do potencial eletroquímico com a razão entre as concentrações das espécies oxidada e reduzida envolvidas. (87). Para sistemas envolvendo íons metálicos em diferentes estados de oxidação, como o par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, a potenciometria permite o monitoramento preciso da evolução das espécies ao longo do tempo, o que é especialmente útil em estudos cinéticos e em condições de oscilação redox. (13) (16).

Por ser uma técnica não destrutiva, sensível e de fácil implementação, a potenciometria é frequentemente combinada a outras análises eletroquímicas e espectroscópicas. Além disso, sua resposta contínua e em tempo real torna-a uma ferramenta ideal para o estudo de sistemas dinâmicos e processos dependentes de variáveis como pH, temperatura, irradiação luminosa e presença de espécies complexantes. (85) (103) (104).

Neste estudo, a potenciometria foi utilizada para acompanhar a evolução do potencial redox das soluções contendo íons de ferro durante os processos de polimerização da anilina

sob irradiação ultravioleta. A análise do potencial em função do tempo forneceu indícios quantitativos sobre a dinâmica de oxidação-redução no sistema, auxiliando na compreensão da influência das condições experimentais na estabilidade e transformação das espécies ativas.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, ou SEM do inglês *Scanning Electron Microscopy*) é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização morfológica de superfícies, especialmente em materiais sólidos. Sua principal aplicação consiste na obtenção de imagens de alta resolução da topografia da amostra, possibilitando a análise de forma, tamanho, distribuição de partículas, rugosidade, porosidade, entre outras características estruturais. (105) (106).

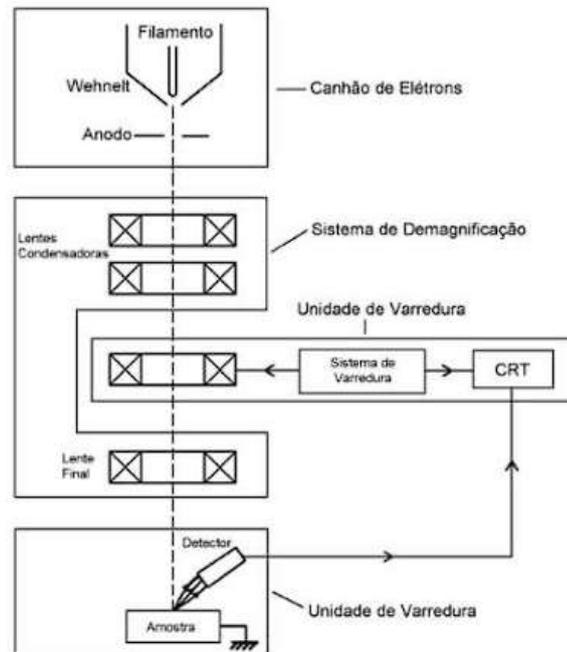
O princípio básico do MEV envolve a varredura da superfície da amostra com um feixe de elétrons focalizado, geralmente com energia entre 1 e 30 keV, gerado por um canhão eletrônico. Este feixe é focalizado por lentes eletromagnéticas e desviado por bobinas de varredura para percorrer ponto a ponto a região de interesse. À medida que os elétrons interagem com os átomos da amostra, vários sinais são produzidos, sendo os mais relevantes para a formação de imagem os elétrons secundários (SE) e os elétrons retroespalhados (BSE). A figura ilustra a representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura. (105) (107).

Os elétrons secundários, com energia inferior a 50 eV, são gerados próximos à superfície e fornecem imagens com forte contraste topográfico, sensíveis à inclinação e às variações morfológicas. Já os elétrons retroespalhados, com maior energia, originam-se de regiões mais profundas da amostra e são sensíveis ao número atômico médio local, sendo úteis para contraste de composição. O sinal coletado é transformado em imagem digital, mapeando a intensidade dos elétrons detectados em função da posição do feixe na amostra. Além dos detectores de SE e BSE, o MEV pode ser acoplado a sistemas analíticos como a Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS), que permite a identificação qualitativa e quantitativa dos elementos presentes na região analisada. (105) (107).

A preparação da amostra para MEV requer condutividade elétrica adequada para evitar o acúmulo de carga eletrostática na superfície durante a exposição ao feixe de elétrons. Para materiais não condutores, como polímeros ou óxidos cerâmicos, é comum a realização de um processo conhecido como *sputtering*, no qual uma fina camada metálica (geralmente ouro, platina ou carbono) é depositada sobre a amostra. O *sputtering* consiste no bombardeamento

de um alvo metálico com íons energéticos em uma câmara de vácuo, causando a ejeção de átomos metálicos que se depositam uniformemente sobre a superfície da amostra, formando uma película condutora ideal para análise microscópica. (105) (107).

Figura 26 – Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: Maliska(108) (2004)

Entre as principais vantagens da técnica estão a elevada profundidade de campo, resolução na faixa de poucos nanômetros, rapidez na aquisição de dados e versatilidade analítica. Essas características tornam o MEV indispensável na caracterização de nanomateriais, especialmente para o estudo da morfologia de nanopartículas, agregados, filmes finos e compósitos híbridos. (105) (107).

Neste trabalho, a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada como ferramenta essencial para a investigação morfológica das amostras sintetizadas contendo óxidos de ferro e polianilina. As imagens obtidas permitiram identificar variações na distribuição e aglomeração das partículas, bem como alterações na superfície dos materiais relacionadas ao tempo de polimerização e à exposição à radiação UV. Esses dados complementaram as análises estruturais e magnéticas, oferecendo uma visão integrada das mudanças induzidas pelas diferentes condições experimentais.

4.5 ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS X (EDS)

A Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (EDS, do inglês *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) é uma técnica analítica acoplada a sistemas de microscopia eletrônica, utilizada para determinar a composição química elementar de materiais sólidos. O princípio da técnica baseia-se na geração de raios X característicos a partir da interação do feixe de elétrons com os átomos da amostra, permitindo a identificação dos elementos presentes e, em muitos casos, a estimativa de suas concentrações relativas. (105) (107).

Durante a análise por MEV ou MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão), o feixe de elétrons incidente interage com os átomos da amostra, promovendo a ejeção de elétrons de camadas internas (geralmente a camada K ou L). Esse processo de ionização cria uma vacância eletrônica, que é imediatamente preenchida por elétrons de camadas mais externas. A transição eletrônica resulta na emissão de raios X cuja energia é característica do elemento ao qual pertence o átomo excitado. (105) (107).

Esses raios X são detectados por um sensor semicondutor (geralmente de silício dopado com lítio, Si(Li), ou por detectores modernos de estado sólido com dispersão eletrônica), que converte a energia do fóton incidente em um pulso elétrico proporcional. A análise do espectro resultante — um gráfico de contagem por energia — permite a identificação qualitativa dos elementos com base em seus picos característicos e, por meio de calibração e modelos adequados, a quantificação semiquantitativa de suas proporções. (105) (107).

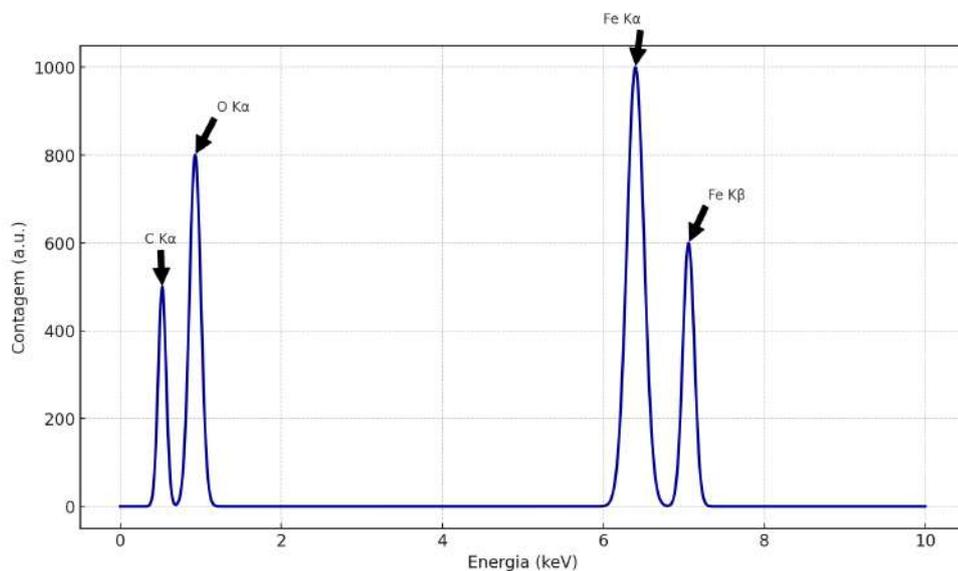
A EDS é capaz de detectar elementos com número atômico acima de 5 (a partir do boro), sendo menos sensível para elementos leves devido à baixa eficiência de excitação e detecção dos raios X de baixa energia. Ainda assim, apresenta diversas vantagens, como a aquisição rápida de espectros, compatibilidade com vácuo alto ou baixo e possibilidade de mapeamento elemental em áreas definidas da amostra (modo de mapeamento por EDS). (109).

O método é particularmente valioso na caracterização de nanomateriais, pois possibilita a análise local da composição de nanopartículas, interfaces, domínios e regiões específicas observadas em imagens de microscopia. A resolução espacial da técnica depende da profundidade de interação do feixe de elétrons e da geometria do detector, variando de centenas de nanômetros a poucos micrômetros. (109).

A figura 27 apresenta uma simulação representativa de um espectro obtido por Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (EDS), técnica amplamente utilizada em conjunto com a microscopia eletrônica de varredura para análise elementar de materiais sólidos. O grá-

fico mostra a contagem de fótons em função da energia dos raios X emitidos pela amostra após ser excitada por um feixe de elétrons. Os picos presentes no espectro correspondem às transições eletrônicas características dos elementos químicos, como o Carbono (C), Oxigênio (O) e Ferro (Fe). No caso do ferro, destacam-se as linhas $K\alpha$ e $K\beta$, que resultam de transições eletrônicas entre camadas internas do átomo: a linha $K\alpha$ é gerada quando um elétron da camada L preenche uma vacância na camada K, enquanto a linha $K\beta$ ocorre devido à transição de um elétron da camada M para a camada K. Essas transições liberam fótons com energias bem definidas, funcionando como uma assinatura espectral de cada elemento.

Figura 27 – Simulação de espectro de Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (EDS) representando a emissão característica dos elementos carbono (C), oxigênio (O) e ferro (Fe).



A simulação foi realizada por meio da superposição de funções gaussianas para representar cada pico de emissão, com valores típicos de energia central e largura relacionados aos elementos de interesse. As intensidades relativas foram ajustadas de forma qualitativa para refletir a presença esperada dos elementos em materiais compostos por óxidos de ferro e carbono polimérico. Esse tipo de modelagem permite ilustrar a estrutura geral de um espectro EDS e reforçar sua importância na caracterização química de nanomateriais, especialmente na identificação de variações composicionais associadas a processos de polimerização e tratamentos físico-químicos aplicados aos sistemas estudados.

Neste estudo, a espectroscopia EDS foi empregada de forma complementar à microscopia eletrônica de varredura para investigar a composição química das amostras contendo óxidos de ferro e polianilina. As análises permitiram identificar a presença e distribuição dos principais

elementos constituintes, além de monitorar variações na proporção relativa de ferro, oxigênio e carbono, fornecendo informações cruciais sobre o grau de polimerização, adesão superficial da polianilina e possíveis alterações químicas induzidas por irradiação UV.

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET, ou TEM do inglês *Transmission Electron Microscopy*) é uma técnica de caracterização estrutural que permite a observação direta da morfologia, estrutura cristalina, defeitos e interfaces em materiais com resolução espacial da ordem de angströms. Diferentemente da microscopia óptica, que utiliza luz visível, o MET emprega um feixe de elétrons altamente energético (geralmente entre 100 e 300 keV), que atravessa amostras ultrafinas e interage com sua estrutura interna. (110) (111).

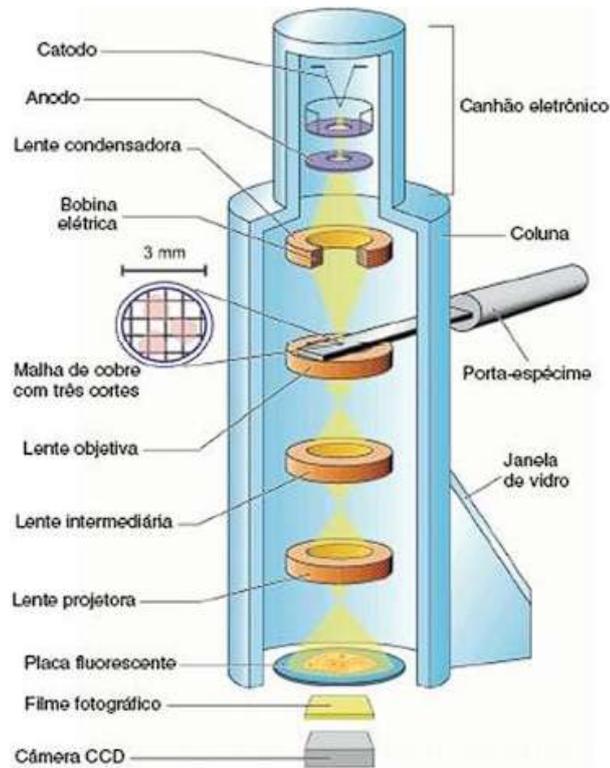
O funcionamento do MET baseia-se na transmissão de elétrons através de uma amostra suficientemente delgada, geralmente com espessura inferior a 100 nm. O feixe de elétrons é gerado por uma fonte (como um filamento de tungstênio, uma ponta de LaB₆ ou uma fonte de emissão por campo), acelerado por um potencial elevado e focalizado por um conjunto de lentes eletromagnéticas. Ao interagir com a amostra, os elétrons sofrem espalhamentos elásticos e inelásticos, formando um padrão de contraste de intensidade no plano de imagem. Esse padrão é ampliado e projetado sobre uma tela fluorescente, filme fotográfico ou, mais modernamente, sobre sensores digitais como câmeras CCD ou CMOS. A figura 28 representa um modelo esquemático de um microscópio eletrônico de transmissão. (110) (111).

Esses sensores digitais têm papel fundamental na aquisição de imagens de alta resolução e substituem os antigos sistemas baseados em filmes. As câmeras CCD (*Charge-Coupled Device*) consistem em uma matriz de pixels que acumulam carga elétrica proporcional à intensidade de elétrons incidentes. Após a exposição, essas cargas são transferidas sequencialmente para fora do chip e convertidas em sinais digitais. Já as câmeras CMOS (*Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*) operam de forma semelhante, mas cada pixel possui seu próprio circuito de leitura, permitindo aquisição de imagens com maior velocidade, menor consumo de energia e menor custo de fabricação. Ambas oferecem excelente sensibilidade, mas as CCDs tradicionalmente apresentam menor ruído eletrônico, sendo preferidas em aplicações que exigem altíssima precisão na detecção de contraste. (112) (113).

O contraste da imagem no MET pode ser controlado por diferentes modos operacionais, como o modo de campo claro (*bright field*), campo escuro (*dark field*) ou imagem de alta

resolução (HRTEM). Além disso, padrões de difração eletrônica (como SAED – *Selected Area Electron Diffraction*) podem ser obtidos na mesma sessão de análise, permitindo identificar a estrutura cristalina e a orientação dos grãos, mesmo em materiais nanocristalinos. (110) (111).

Figura 28 – Esquemática de um microscópio eletrônico de transmissão.



Fonte: Universidade Federal de Santa Maria.

A alta resolução espacial do MET decorre do pequeno comprimento de onda dos elétrons, que é da ordem de picômetros, permitindo visualizar planos atômicos, defeitos cristalinos e até mesmo interfaces entre fases com clareza. No entanto, a preparação da amostra para MET é mais complexa do que para técnicas como MEV, exigindo cortes ultrafinos por ultramicrotomo, polimento iônico ou deposição em grades de suporte adequadas. (110) (111).

A escolha entre MET e MEV depende fortemente da natureza da análise desejada. Enquanto o MET fornece informações internas e de alta resolução estrutural, o MEV é mais adequado para observação de topografia e morfologia de superfície com preparo de amostra mais simples. Em situações em que a análise exige resolução atômica ou observação de estruturas internas de nanopartículas, como planos cristalinos ou heterogeneidades na distribuição de fases, o MET é mais indicado. Por outro lado, quando o objetivo é avaliar a distribuição

superficial, agregação ou rugosidade de materiais particulados ou filmes, o MEV apresenta vantagens operacionais e maior profundidade de campo. (114).

Ambas as técnicas são complementares, e sua escolha deve considerar a natureza do material, o tipo de informação desejada e as limitações práticas envolvidas na preparação da amostra. Em contextos de pesquisa em nanomateriais, como o presente estudo, o uso conjunto de MEV e MET amplia significativamente a capacidade de análise, permitindo uma compreensão mais completa da estrutura e da morfologia das amostras investigadas.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

A condução deste trabalho envolveu a elaboração e execução de um conjunto sistemático de procedimentos experimentais voltados à síntese, modificação e caracterização de nanocompósitos formados por óxidos de ferro e polianilina. A escolha metodológica adotada foi fundamentada na busca por correlações entre os parâmetros de preparação, as propriedades estruturais e morfológicas dos materiais obtidos e seu comportamento eletroquímico frente à irradiação por luz ultravioleta.

Inicialmente, são descritas as etapas relativas à preparação dos nanocompósitos, com ênfase nos reagentes utilizados, nas condições de polimerização da anilina, na formação dos óxidos de ferro e nos tempos de reação controlados. Em seguida, são discutidas as principais características da metodologia de síntese adotada, incluindo os aspectos físico-químicos associados à interação entre as fases inorgânica e orgânica.

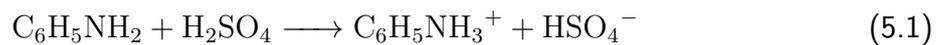
Na sequência, detalha-se o processo de montagem da célula eletroquímica empregada nas análises potenciométricas, bem como as condições de funcionamento e os fenômenos redox observados durante os experimentos de oscilação eletroquímica. São apresentadas também as estratégias utilizadas para monitorar as variações de potencial em função do tempo e da composição química dos eletrólitos. Toda a parte experimental relacionada às medidas de eletroquímica — incluindo o design da célula, os circuitos de medição e os procedimentos de operação — foi integralmente projetada e construída durante a realização deste trabalho. Destaca-se ainda que o aparato experimental construído permitiu não apenas o monitoramento preciso do potencial eletroquímico, mas também o controle da composição atmosférica no interior da célula. Com o uso de fluxo contínuo de gás nitrogênio (N_2), foi possível reduzir significativamente a disponibilidade de oxigênio dissolvido no sistema, possibilitando a investigação do papel do O_2 nas reações redox. Essa funcionalidade foi essencial para avaliar o impacto da presença (ou ausência) de oxigênio na dinâmica eletroquímica observada, ampliando o alcance dos experimentos conduzidos.

Por fim, o capítulo contempla uma descrição das técnicas de caracterização aplicadas ao longo do projeto: difração de raios X (DRX), com ênfase no método de refinamento de Rietveld e na determinação do tamanho de cristalito pela equação de Scherrer; magnetometria de amostra vibrante (VSM); microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectroscopia de dispersão de energia (EDS); e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A combinação dessas técnicas permitiu uma análise abrangente das propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas e composicionais dos materiais produzidos, contribuindo para uma compreensão aprofundada dos efeitos induzidos pelos tratamentos experimentais realizados.

5.1 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE $PANI - \gamma Fe_2O_3$

Os nanocompósitos de polianilina (PANI) com maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$) foram obtidos por meio da polimerização da anilina em meio ácido sob irradiação ultravioleta. A preparação teve início com a dissolução da anilina ($0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) em solução aquosa de ácido sulfúrico ($1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), formando um meio altamente ácido propício à protonação do monômero. A reação entre a anilina ($C_6H_5NH_2$) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4) pode ser representada pela seguinte equação:



Após a preparação da solução ácida, nanopartículas de maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$), previamente sintetizadas, foram adicionadas à mistura e homogeneizadas. A solução resultante foi mantida sob agitação magnética (utilizando um agitador modelo IKA) constante (1000 RPM) por 3 horas e 30 minutos, à temperatura controlada de 40°C , sendo simultaneamente irradiada com radiação ultravioleta de comprimento de onda de 400 nm. O aparato experimental pode ser observado na figura 29. Durante o processo de polimerização, a coloração da solução evoluiu de verde claro para um tom verde escuro, indicando a progressiva formação da polianilina dopada, conforme indica a figura 30

Figura 29 – Aparato experimental para síntese dos nanocompósitos.



Figura 30 – Evolução da coloração da solução precursora com tempo de reação, de 30 a 210 minutos (da esquerda para direita).



Alíquotas da solução reacional foram coletadas a cada 30 minutos, perfazendo um total de oito amostras, com tempo máximo de reação de 210 minutos. Cada amostra foi submetida a um processo de separação por centrifugação, seguida de múltiplas lavagens com água destilada e acetonitrila para remoção de subprodutos, resíduos de reagentes e excessos de dopante. O material final foi seco em estufa a 60°C por 3 horas, resultando nos nanocompósitos PANI- γ - Fe_2O_3 em diferentes estágios de polimerização. Este método é semelhante ao usado para a síntese de nanocompósitos PANI- Fe_3O_4 . (7) (10) (11) (12).

5.1.1 Características da síntese de nanocompósitos

A estabilidade relativa das fases cristalinas de magnetita (Fe_3O_4) e maghemita (γ - Fe_2O_3) durante o processo de polimerização é determinada por uma complexa interação entre fatores termodinâmicos e cinéticos, que controlam as transformações entre essas duas estruturas. Do ponto de vista termodinâmico, a conversão de maghemita em magnetita é favorecida em condições redutoras, nas quais a anilina atua como agente redutor, promovendo a redução de íons Fe^{3+} para Fe^{2+} . Em contrapartida, a presença de radiação ultravioleta e de oxigênio dissolvido no meio ácido favorece a oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} , induzindo a transformação reversa, de magnetita para maghemita. Essas duas vias reacionais coexistem ao longo da polimerização, estabelecendo um equilíbrio dinâmico entre as fases.

Sob o aspecto cinético, as velocidades dessas transformações são influenciadas tanto pela

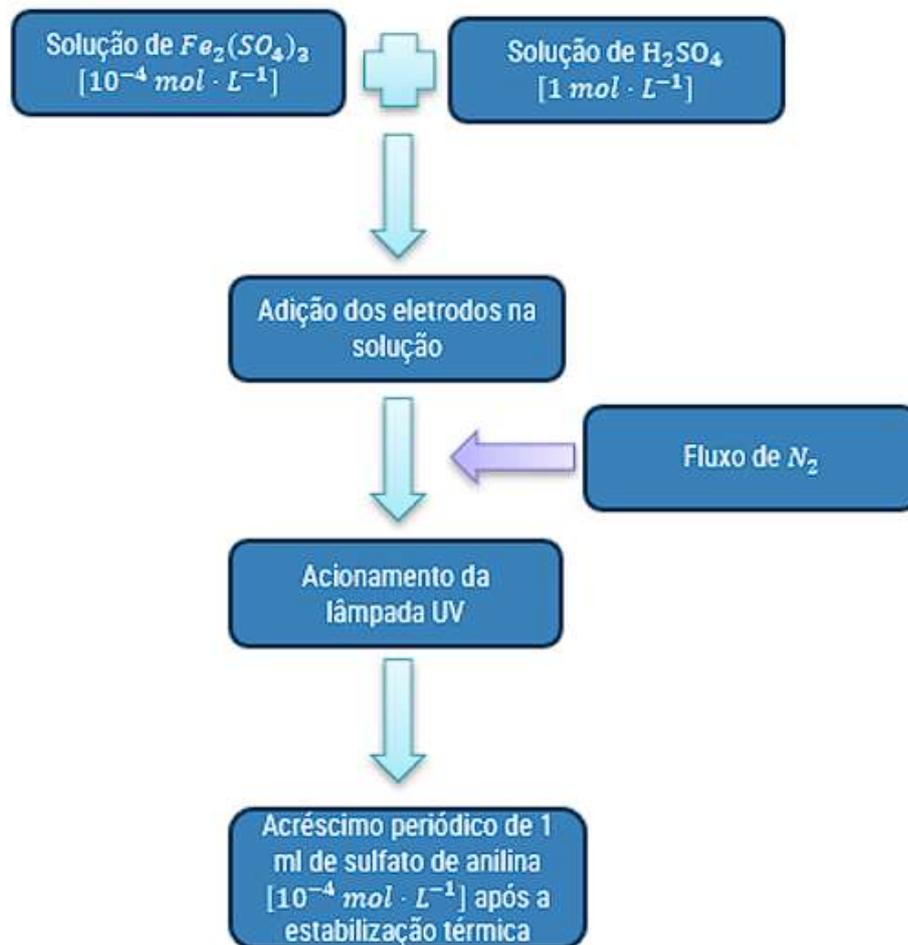
disponibilidade de reagentes quanto pela área superficial específica das nanopartículas. Nos estágios iniciais da reação, a alta concentração de anilina favorece uma taxa mais elevada de redução de Fe^{3+} , contribuindo para a formação predominante de magnetita. No entanto, à medida que a anilina é consumida e a concentração de Fe^{2+} diminui, o processo de oxidação tende a se sobressair, promovendo a reconversão parcial da fase para maghemita. Esse comportamento cíclico está refletido nas oscilações de magnetização observadas experimentalmente, as quais evidenciam a dinâmica das reações redox envolvidas.

Adicionalmente, as oscilações detectadas no sistema resultam da interação entre os processos de oxidação e redução, modulados pela ação da radiação UV e pela composição química do meio reacional. Tais oscilações sugerem a presença de um mecanismo auto-organizado de reações redox, análogo ao comportamento típico de sistemas oscilatórios estudados na química não linear. A influência simultânea de fatores químicos e físicos sobre a estabilidade das fases cristalinas ressalta a complexidade do sistema investigado e reforça a importância do controle rigoroso das condições experimentais para a obtenção de nanocompósitos com propriedades ajustáveis e reprodutíveis.

5.2 PREPARAÇÃO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA

Duas soluções de sulfato ferroso ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) e sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$) foram preparadas, ambas com concentração de $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, utilizando-se como meio reacional uma solução de ácido sulfúrico a $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Cada uma das soluções de Fe^{2+} e Fe^{3+} foi transferida para um béquer de vidro e submetida à irradiação por luz ultravioleta. Após a estabilização térmica do sistema, volumes distintos de sulfato de anilina preparados no mesmo meio ácido ($10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) foram adicionados periodicamente: 1 mL foi incorporado à solução contendo Fe^{3+} e 10 mL à solução contendo Fe^{2+} . Em algumas séries de amostras foi utilizado um fluxo contínuo de N_2 de forma a diminuir a disponibilidade de oxigênio na solução. A figura 31 indica cada etapa do processo descrito.

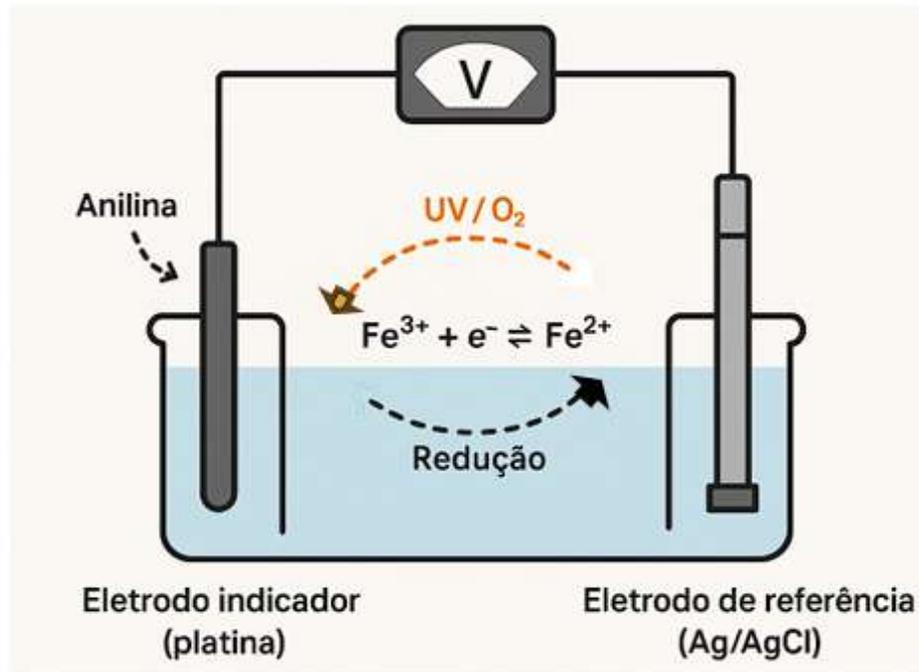
Figura 31 – Etapas de preparação da célula eletroquímica.



A medição da diferença de potencial (ddp) em uma solução eletroquímica contendo íons de ferro baseia-se nos princípios da equação de Nernst, que estabelece uma relação direta entre o potencial eletroquímico e a razão entre as concentrações das espécies redox em equilíbrio, no caso, os íons Fe^{3+} e Fe^{2+} . O sistema experimental é constituído por dois eletrodos: um eletrodo de referência (Ag/AgCl), que mantém um potencial constante, e um eletrodo indicador de platina, sensível à atividade das espécies redox na solução. À medida que ocorrem transformações entre Fe^{3+} e Fe^{2+} — promovidas pela polimerização da anilina e pela ação da radiação UV — a concentração relativa desses íons se altera, modificando a razão $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$. Essa variação é imediatamente refletida na diferença de potencial medida entre os eletrodos, pois o eletrodo indicador responde à variação do potencial redox da solução, enquanto o eletrodo de referência permanece inalterado. O potencial registrado (E) pode ser descrito pela equação de Nernst (3.67). Assim, a ddp observada no voltímetro é um reflexo

direto das oscilações na razão de concentração entre Fe^{3+} e Fe^{2+} , permitindo monitorar em tempo real a dinâmica redox da solução e as transformações estruturais associadas ao processo de polimerização dos nanocompósitos. A figura 32 mostra uma representação esquemática da célula eletroquímica.

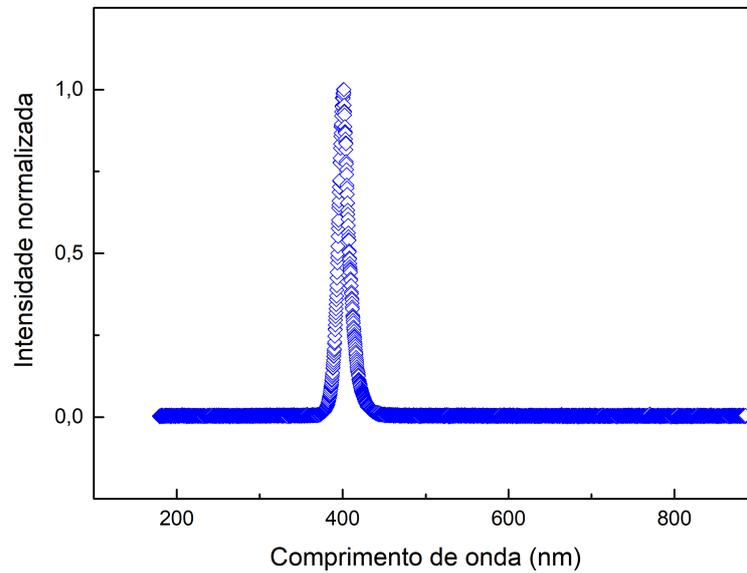
Figura 32 – Representação esquemática da célula eletroquímica.



A temperatura do sistema foi monitorada continuamente por meio de um termopar acoplado ao dispositivo NI USB-TC01, com imersão direta na solução. A variação de potencial eletroquímico foi registrada utilizando um eletrodo indicador de platina e um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). As medições foram feitas com auxílio de um potenciômetro Digimed, conectado a uma interface de aquisição de dados da Measurements Computing, modelo USB-1208FS, responsável pela conversão do sinal analógico em digital. O sinal resultante foi monitorado em tempo real utilizando o software Tracer-DAQ.

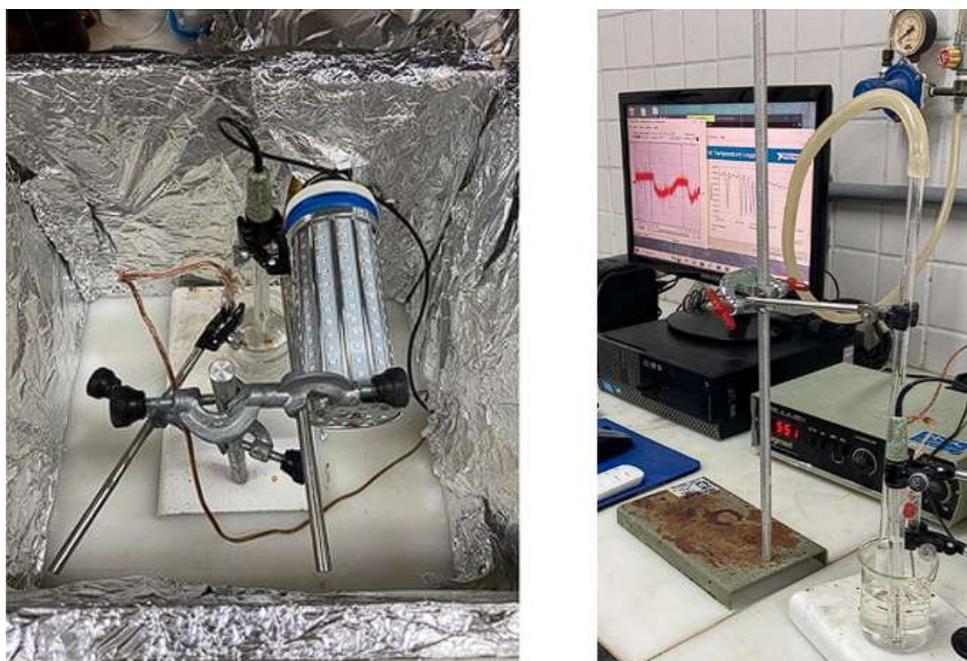
A fonte de luz ultravioleta utilizada foi uma lâmpada LED monocromática de 100 W, com comprimento de onda central de 400,69 nm. O espectro de emissão dessa fonte foi caracterizado por espectroscopia óptica, utilizando o equipamento da Ocean Optics, modelo USB4F02582. Os resultados referentes à caracterização espectral estão apresentados na Figura 33.

Figura 33 – Espectro de emissão da lâmpada UV.



O aparato experimental, ilustrado na Figura 34, foi construído no próprio laboratório. Embora sua configuração seja mais simples em comparação com a descrita por Song (16), o sistema foi capaz de reproduzir os resultados por ele apresentados, além de possibilitar a condução das medições eletroquímicas de interesse para este estudo. Todos os dispositivos de medição foram instalados em uma câmara fechada, internamente revestida com folhas de alumínio, com o objetivo de minimizar interferências externas e melhorar a eficiência da irradiação.

Figura 34 – Aparato experimental para a medidas de potenciometria da solução de ferro (III) sob luz UV. À esquerda: lâmpada UV, eletrodos e béquer com solução. À direita: medidor de PH Digimed e sistema de fluxo contínuo de N_2 .



5.2.1 Características da reação na célula eletroquímica

A temperatura, a concentração de anilina e a molaridade do ácido sulfúrico (H_2SO_4) são fatores determinantes no rendimento e nas propriedades finais dos nanocompósitos obtidos. A temperatura influencia diretamente a cinética das reações redox envolvidas, bem como a taxa de polimerização da anilina. (31). Em geral, temperaturas mais elevadas aceleram a conversão entre as fases de magnetita e maghemita, além de favorecerem a difusão iônica no meio reacional. No entanto, temperaturas excessivamente altas podem comprometer a estabilidade estrutural do nanocompósito e provocar degradação do polímero condutor. (32) (33).

A concentração de anilina também exerce papel crítico, uma vez que regula os processos de nucleação e crescimento da polianilina sobre a superfície das nanopartículas de óxido de ferro. Concentrações mais elevadas tendem a favorecer a formação de camadas poliméricas mais espessas, o que pode modificar significativamente as propriedades magnéticas e elétricas do material final. Além disso, a anilina atua diretamente no equilíbrio redox entre Fe^{2+} e Fe^{3+} , influenciando as oscilações eletroquímicas e estruturais observadas no nanocompósito. (32) (33).

A molaridade do H_2SO_4 constitui outro parâmetro essencial, pois afeta a estabilidade química do sistema e a eficiência da polimerização. Em meios altamente ácidos, a condutividade da polianilina é favorecida pela sua protonação, o que contribui para melhorar a interação com as partículas de óxido de ferro. Por outro lado, concentrações excessivas de ácido podem induzir processos de degradação e comprometer a reversibilidade das reações redox, afetando negativamente a funcionalidade do material. (32) (33).

Dessa forma, a otimização desses parâmetros experimentais é fundamental para a obtenção de nanocompósitos com propriedades ajustáveis, aptos a aplicações tecnológicas e ambientais específicas. O controle preciso dessas variáveis permite direcionar a síntese de materiais com características adaptadas às exigências de cada aplicação.

5.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA

5.3.1 Difração de Raios X

A caracterização estrutural das amostras foi realizada por meio da técnica de difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro modelo *BRUKER D8 ADVANCE* (figura 35), especialmente projetado para a análise de materiais policristalinos. A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras foi feita com o auxílio do software *XPert HighScore* (Panalytical), utilizando como base os bancos de dados *JCPDS-ICDD* (versão 2004) e *Crystallography Open Database* (versão 2024).

As medidas foram conduzidas com varredura angular no intervalo de 25 a 75°, com passo de 0,02° e tempo de contagem de 1,79 segundos por passo. A fonte de radiação utilizada foi um tubo de cobre operando a temperatura ambiente (25 °C). A quantificação das fases cristalinas e a estimativa do tamanho médio dos cristalitos foram obtidas por meio do refinamento de Rietveld, sendo este último complementado pelo uso da equação de Scherrer.

O método de Rietveld é amplamente reconhecido como uma ferramenta robusta para a análise estrutural de materiais cristalinos e para a quantificação de fases em sistemas policristalinos.(92) (97) (115). Neste trabalho, sua aplicação revelou-se eficaz e coerente com os resultados esperados, permitindo o ajuste dos parâmetros cristalográficos e a determinação da proporção entre as fases com base na intensidade dos picos de difração. No caso específico da maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$) e da magnetita (Fe_3O_4), a semelhança estrutural entre essas fases dificulta sua diferenciação, exigindo dados experimentais de alta resolução e longos tempos de

aquisição para garantir uma separação confiável.

Figura 35 – Difratômetro *BRUKER D8 ADVANCE*.



Fonte: Bruker

A confiabilidade dos resultados obtidos foi assegurada pelo controle rigoroso dos parâmetros experimentais, incluindo a intensidade do feixe de raios X, o tempo de aquisição e a calibração adequada do equipamento. A aplicação da equação de Scherrer forneceu estimativas do tamanho dos cristalitos compatíveis com as fases identificadas nos difratogramas. (95). Cabe destacar, contudo, que o método de Rietveld apresenta limitações na detecção de fases amorfas ou de frações de fase inferiores a 5 %, as quais podem não ser identificáveis nos padrões de difração. Além disso, a sobreposição de picos em materiais com estruturas cristalinas muito semelhantes pode comprometer a precisão da quantificação. (92)

Para validar os resultados obtidos por DRX, os dados de proporção de fases calculados via refinamento de Rietveld foram comparados com os resultados das oscilações magnéticas medidas por magnetometria de amostra vibrante (VSM) e com as análises morfológicas e composicionais realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (EDS), evidenciando a consistência entre os dados estruturais, magnéticos e composicionais dos nanocompósitos sintetizados.

5.3.2 Medidas de Magnetização

Para a caracterização magnética dos nanocompósitos foi utilizado um magnetômetro de amostra vibrante modelo *Microsense EV7* (figura 36), com sensibilidade da ordem de 10^{-6} emu e com a aplicação de um campo máximo de 17 kOe. As medições realizadas permitiram estimar, de forma indireta, a proporção relativa entre as fases cristalinas presentes, uma vez que a magnetita e a maghemita apresentam valores distintos de magnetização de saturação. A análise conjunta dos resultados de VSM com os dados obtidos por difração de raios X (DRX) possibilitou a validação das proporções estimadas entre as fases, conferindo maior robustez à interpretação estrutural e magnética dos nanocompósitos estudados.

Figura 36 – Magnetômetro de amostra vibrante *Microsense EV7*.



Fonte: Bruker

5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

A morfologia das partículas e a distribuição de tamanhos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o equipamento *TESCAN MIRA 3 LMH* (figura 37,

acoplado a um sistema de espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Para os nanocompósitos derivados da maghemita, as imagens foram obtidas com aumento de 175.000 vezes, enquanto para os demais nanocompósitos utilizou-se ampliação de 115.000 vezes. A técnica permitiu a observação direta da forma, dimensão e organização das partículas, confirmando a consistência dos tamanhos de cristalitos estimados previamente pelo refinamento de Rietveld.

Além disso, as imagens obtidas evidenciaram a presença de agregados ou aglomerados, cuja formação pode impactar a interpretação dos dados de difração de raios X. A associação com o sistema EDS possibilitou a análise pontual e mapeada da composição química, identificando variações locais e confirmando a presença dos elementos detectados na análise estrutural. Essa abordagem combinada reforçou a correlação entre as características morfológicas, químicas e estruturais dos nanocompósitos estudados.

Figura 37 – Microscópio Eletrônico de Varredura *TESCAN MIRA 3 LMH* .



Fonte: Tescan

5.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada utilizando o microscópio de alta resolução *Talos F200i* (figura 38), que permite a observação detalhada da morfologia e da estrutura interna das nanopartículas. As imagens foram obtidas em diferentes escalas (100 nm,

50 nm e 10 nm), possibilitando a análise da distribuição de tamanhos, do grau de agregação e das possíveis interações entre as nanopartículas e a matriz polimérica.

Para essa caracterização, foram utilizadas amostras da série sintetizada a partir da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como óxido inicial, uma vez que as transformações de fase são mais pronunciadas nessa composição, permitindo uma investigação mais aprofundada das modificações estruturais promovidas pelo processo de polimerização. A técnica de MET forneceu informações complementares às obtidas por difração de raios X, sendo particularmente eficaz na distinção entre partículas isoladas e aglomerados, além de evidenciar eventuais variações estruturais decorrentes da incorporação da polianilina.

Figura 38 – Microscópio Eletrônico de Transmissão *Talos F200i* .



Fonte: Tescan

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, apresentam-se os principais resultados obtidos ao longo da investigação experimental desenvolvida neste trabalho, acompanhados de uma análise crítica fundamentada em literatura especializada. A síntese de nanocompósitos baseados em óxidos de ferro e polianilina, conduzida sob irradiação UV em meio ácido, permitiu a observação de transformações estruturais e magnéticas dinâmicas, que foram exploradas com o auxílio de diferentes técnicas de caracterização físico-química, morfológica, magnética e eletroquímica.

Os dados discutidos a seguir são oriundos de medidas de difração de raios X (DRX), refinamento estrutural pelo método de Rietveld, estimativas de tamanho de cristalito via equação de Scherrer, análises de magnetometria de amostra vibrante (VSM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia por dispersão de energia (EDS), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e medidas potenciométricas. Cada uma dessas técnicas forneceu contribuições específicas, que, integradas, possibilitaram uma compreensão abrangente da estrutura, composição, propriedades magnéticas e comportamento redox dos materiais produzidos.

Os resultados são apresentados em uma sequência que destaca inicialmente a essência do fenômeno investigado: os processos redox entre os íons de ferro mediados pela ação da anilina e da radiação UV. Assim, as análises eletroquímicas são discutidas primeiramente, evidenciando a dinâmica redox oscilatória que fundamenta as transformações estruturais e magnéticas do sistema. Em seguida, são apresentados os resultados das caracterizações estruturais, magnéticas e morfológicas, que corroboram e detalham as mudanças promovidas pela interação entre a matriz polimérica e os óxidos de ferro. A discussão busca estabelecer uma correlação clara entre as observações experimentais e os mecanismos físico-químicos subjacentes, ressaltando como os parâmetros experimentais controlam as propriedades finais dos nanocompósitos obtidos.

6.1 ELETROQUÍMICA - MONITORAMENTO DA REAÇÃO DA ANILINA COM Fe^{2+}/Fe^{3+}

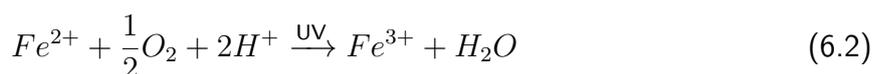
A dinâmica redox entre os íons ferro (Fe^{2+}/Fe^{3+}), fundamental para a conversão entre magnetita e maghemita, foi investigada por meio de experimentos potenciométricos. Para isso, utilizaram-se células eletroquímicas contendo soluções de sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$),

expostas à radiação ultravioleta (UV) com comprimento de onda de 400 nm. A anilina, atuando como agente redutor e precursor da polimerização, foi adicionada em intervalos regulares ao sistema. Sob irradiação UV, estabelece-se um equilíbrio dinâmico entre as concentrações de Fe^{3+} e Fe^{2+} , modulado pela oxidação de Fe^{2+} (favorecida pela presença de O_2) e pela redução de Fe^{3+} , segundo a equação:



A introdução de anilina perturba esse equilíbrio, provocando variações no potencial eletroquímico. Quando toda a anilina é consumida, o sistema tende a retornar ao estado inicial de equilíbrio. Essa abordagem foi inspirada em trabalhos anteriores, como o de Song e seus colaboradores. (16).

A adição de anilina foi iniciada cerca de 4 horas após o início da exposição à luz UV, momento em que o sistema atingia também a estabilização térmica. Durante esse período, observou-se um aumento de aproximadamente 12 °C na temperatura do meio (figura 39). De acordo com a equação de Nernst, esse incremento térmico contribuiria com uma variação de apenas 1 mV no potencial. No entanto, o aumento observado foi superior a 41 mV, indicando que o principal fator responsável por essa alteração foi o crescimento da concentração de Fe^{3+} , resultante da oxidação fotoinduzida de Fe^{2+} :

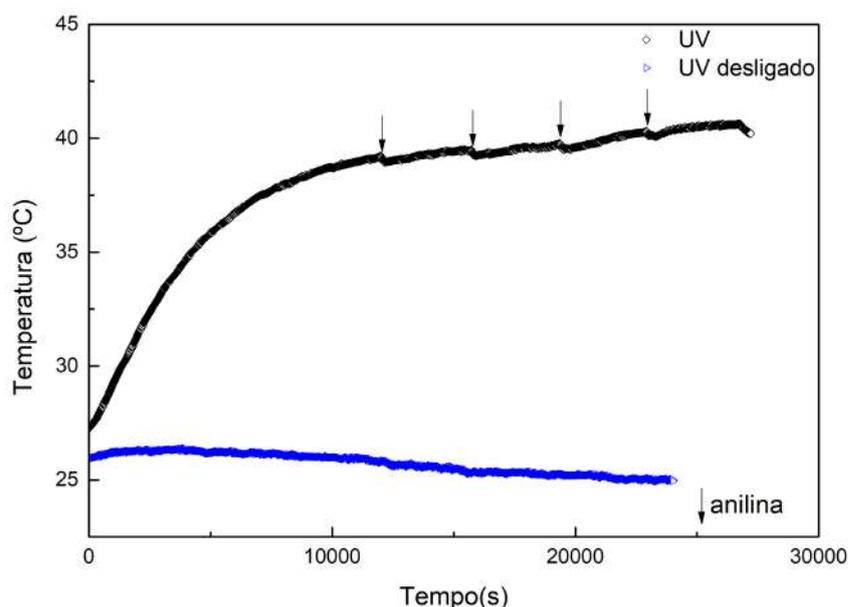


A radiação UV promove a formação de pares elétron-lacuna, cuja energia é suficiente para impulsionar as reações redox envolvidas na conversão de Fe^{3+} em Fe^{2+} e vice-versa. Além disso, a anilina contribui com a redução de Fe^{3+} durante sua oxidação a radicais catiônicos, que iniciam a formação da cadeia polimérica. Dessa forma, a polimerização ocorre em paralelo à modulação do equilíbrio redox.

O potencial eletroquímico E medido durante as experiências reflete a razão entre as concentrações de Fe^{3+} e Fe^{2+} , conforme descrito pela equação de Nernst (3.67)

Durante os experimentos, oscilações significativas no potencial foram observadas após cada adição de anilina, refletindo a alteração na razão Fe^{3+}/Fe^{2+} . Em meio ácido (H_2SO_4 1 mol·L⁻¹), essas oscilações são intensificadas, pois o ambiente favorece as transferências

Figura 39 – Termometria da solução de Fe^{3+} com a fonte de UV ligada e desligada. As setas verticais indicam quando a anilina é adicionada à solução. **Curva preta:** a radiação UV foi ligada, com a primeira adição de anilina ocorrendo após 4 horas. A temperatura variou 12 °C e a adição de anilina causou apenas uma leve perturbação na evolução da temperatura. **Curva azul:** A radiação permaneceu desligada durante todo o experimento.

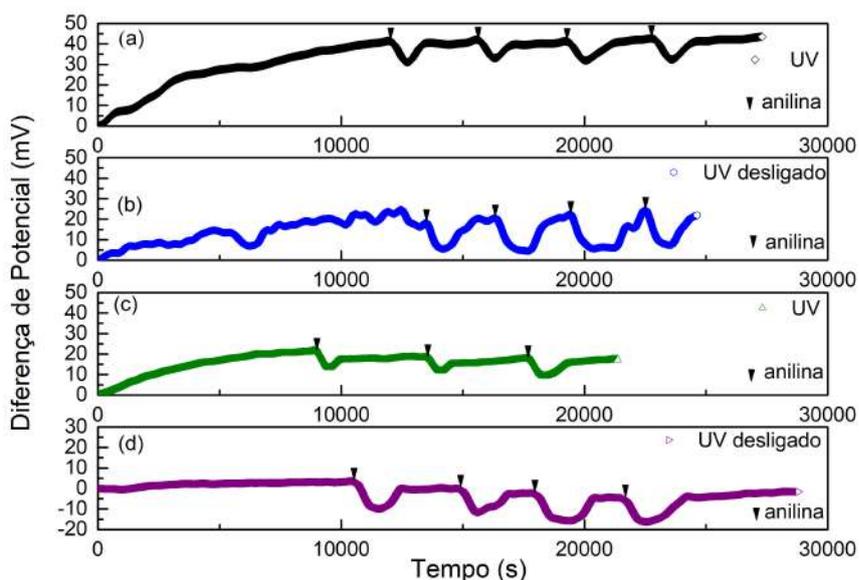


eletrônicas e estabiliza as espécies redox. A figura 40 mostra a cronopotenciometria da solução de Fe^{3+} com adição periódica de anilina sob luz UV em atmosfera ambiente.

A Figura 40 (a) mostra que, na presença de luz UV e oxigênio, a adição de anilina causa uma queda acentuada no potencial, indicando aumento na concentração de Fe^{2+} . Com o consumo progressivo da anilina, o potencial se eleva novamente devido à regeneração de Fe^{3+} pela oxidação de Fe^{2+} . Já a figura 40 (b), obtida na ausência de UV, revela que o sistema responde de forma semelhante, porém com menor amplitude e maior tempo para restabelecimento do equilíbrio, sugerindo uma menor eficiência na dinâmica redox, portanto o sistema tem maior dificuldade para atingir os estados fotoestáveis. (116) (117) (118).

A figura 40 (c) apresenta os resultados sob radiação UV, porém em atmosfera de N_2 , com baixo teor de O_2 . Observa-se que, com menor disponibilidade de oxigênio, o potencial tende a se estabilizar em valores mais baixos após cada adição de anilina. Isso evidencia a limitação na conversão de Fe^{2+} em Fe^{3+} devido à menor presença de agentes oxidantes. A figura 40 (d), realizada na ausência de UV e em atmosfera de N_2 , confirma essa tendência: o sistema torna-se ainda mais lento em retornar ao equilíbrio, com oscilações de menor intensidade e potencial estabilizado em níveis mais redutores. (119) (120) (121).

Figura 40 – Cronopotenciometria da solução de Fe^{3+} com adição periódica de anilina sob luz UV em atmosfera ambiente. As seta indicam o momento em que a anilina é adicionada à solução. (a) Com luz UV e atmosfera ambiente, (b) sem UV e atmosfera ambiente, (c) com UV e fluxo contínuo de N_2 , (d) sem UV e fluxo contínuo de N_2 .



Os resultados obtidos evidenciam que a ausência de radiação UV altera significativamente a dinâmica redox entre os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . Nessa condição, a oxidação do Fe^{2+} ocorre unicamente pela ação do oxigênio dissolvido no meio ácido, o que representa um processo notoriamente mais lento e menos eficiente. Como consequência, o caráter oscilatório típico do sistema irradiado é perdido, e observa-se uma estabilização do potencial eletroquímico em níveis mais redutores, indicando maior concentração de Fe^{2+} em equilíbrio. Essa mudança repercute diretamente na amplitude das variações redox, impactando as propriedades magnéticas e eletroquímicas dos nanocompósitos formados. (11) (12).

Além disso, o tempo necessário para o reestabelecimento do equilíbrio após a adição de anilina aumenta consideravelmente, como mostrado nas curvas da figura 40. Esse comportamento indica que, sem o estímulo fotoquímico, o sistema se torna menos eficiente na resposta às perturbações externas. A estabilidade passa a depender exclusivamente de fatores químicos, como a concentração de anilina e a disponibilidade de oxigênio, dificultando a manutenção de um equilíbrio dinâmico ativo. A menor taxa de oxidação do Fe^{2+} favorece sua acumulação, tornando o sistema mais sensível a variações de composição química e temperatura, o que pode comprometer a estabilidade das fases cristalinas e das propriedades funcionais do

material. (122) (123).

A ausência de radiação UV também compromete a formação de Fe^{3+} , o que prejudica a eficiência do processo de polimerização da anilina, já que a oxidação de Fe^{2+} é essencial para a regeneração contínua do Fe^{3+} no ciclo redox. Isso limita a formação de radicais catiônicos, essenciais para o crescimento das cadeias de polianilina. (124) (125).

Por outro lado, a presença de oxigênio dissolvido (O_2) exerce papel fundamental na conversão de Fe^{2+} em Fe^{3+} , funcionando como agente oxidante no sistema. A sua redução impacta diretamente a eficiência das reações redox e, portanto, as propriedades estruturais e eletroquímicas do material. Em condições normais de O_2 , especialmente na presença de radiação UV, a oxidação de Fe^{2+} ocorre a taxas elevadas devido à geração de espécies reativas de oxigênio (ROS), que aumentam a eficiência do processo. O oxigênio dissolvido permite a regeneração constante do Fe^{3+} consumido na interação com a anilina, mantendo o equilíbrio dinâmico do sistema. (116) (117) (118).

Em contraste, quando a experiência é realizada sob fluxo contínuo de N_2 , de modo a minimizar a presença de O_2 , observa-se um retardo expressivo na oxidação do Fe^{2+} . Isso resulta em maior acúmulo desse íon no equilíbrio e em uma queda significativa na amplitude das oscilações do potencial eletroquímico. Ainda que a radiação UV continue a promover a oxidação de Fe^{2+} , a escassez de espécies oxidantes limita a eficácia do processo. Os dados potenciométricos obtidos nessas condições mostram que o potencial estabiliza-se em valores mais baixos, o que reflete diretamente a menor conversão de Fe^{2+} em Fe^{3+} .

Sob a condição combinada de ausência de UV e baixa disponibilidade de O_2 , o comportamento do sistema é alterado de maneira ainda mais intensa. O retorno ao equilíbrio após a adição de anilina é significativamente mais lento, quando comparado às outras condições experimentais. Nessa situação, a regeneração de Fe^{3+} depende exclusivamente da ação do oxigênio dissolvido no meio ácido e, com sua concentração reduzida, a taxa de conversão torna-se muito limitada. O balanço redox é restabelecido de forma lenta, devido à baixa disponibilidade de agentes oxidantes e à ausência de excitação adicional promovida pela radiação UV.

Os dados potenciométricos indicam que, nessas condições, o tempo necessário para que o sistema recupere o equilíbrio é significativamente maior. Isso evidencia que tanto a radiação UV quanto o oxigênio são fatores essenciais para a regeneração eficiente do Fe^{3+} e, conseqüentemente, para a sustentação do ciclo redox. Além disso, a recuperação do equilíbrio ocorre de forma mais estável, porém com oscilações de menor intensidade, refletindo a

limitação imposta à dinâmica redox na ausência desses estímulos.

Esses resultados destacam o papel crucial da radiação UV e do oxigênio dissolvido na sustentação do ciclo redox Fe^{3+}/Fe^{2+} . Em sua ausência, a regeneração de Fe^{3+} torna-se dependente unicamente do oxigênio presente na solução, tornando o sistema menos responsivo e mais susceptível a acumular Fe^{2+} . Isso, por sua vez, pode comprometer a estabilidade estrutural e magnética das fases formadas.

De maneira geral, foi possível estabelecer quatro regimes distintos:

- UV + O_2 : Equilíbrio rapidamente restabelecido e oscilações evidentes, indicando um ciclo redox ativo.
- UV + N_2 : Recuperação moderada e oscilações menos intensas, limitadas pela baixa disponibilidade de O_2 .
- Sem UV + O_2 : Redox mais lento, mas ainda eficaz, com recuperação mais prolongada e menor amplitude de variação.
- Sem UV + N_2 : Sistema com dinâmica redox comprometida, estabilidade em níveis mais redutores e tempo de recuperação significativamente maior.

Esses dados reforçam que tanto o oxigênio quanto a radiação UV são determinantes para a eficiência das reações redox no sistema estudado. A ausência de um ou ambos os fatores reduz a taxa de regeneração do Fe^{3+} e limita a capacidade do sistema em responder a perturbações externas como a adição de anilina, afetando diretamente a formação e estabilidade dos nanocompósitos poliméricos.

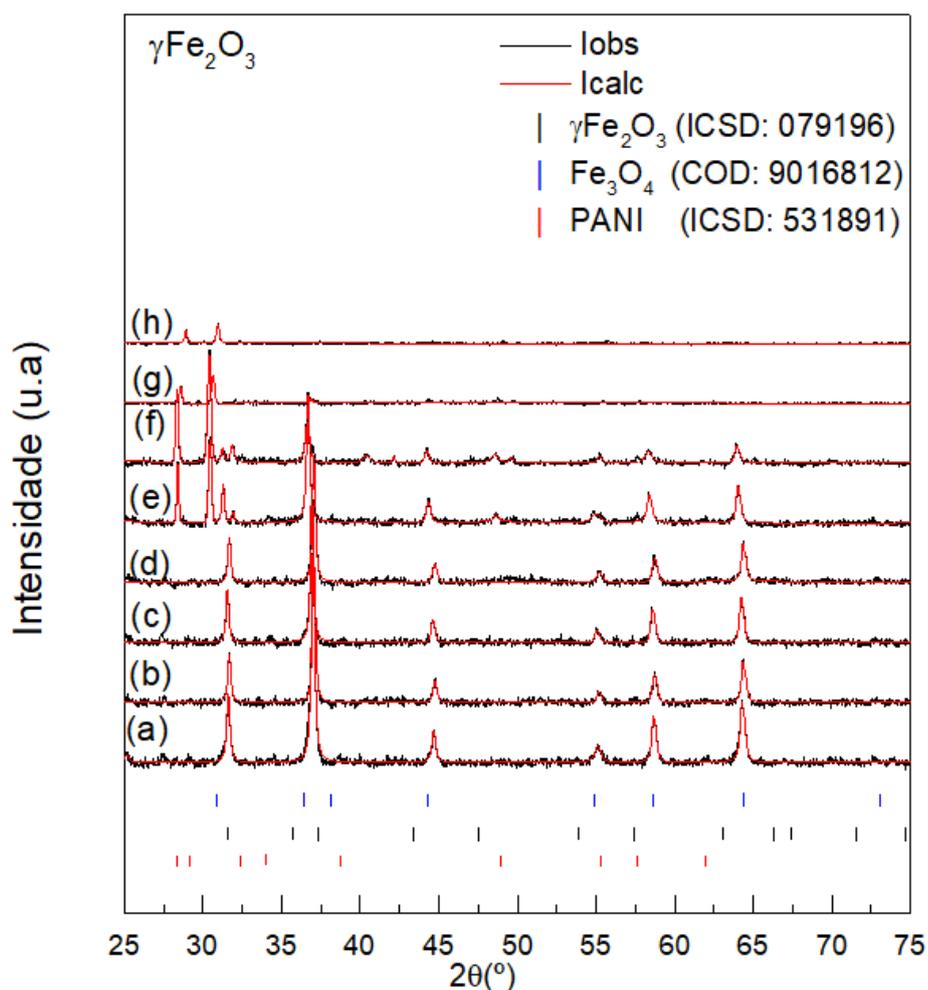
6.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas característicos da maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$), da magnetita (Fe_3O_4) e de uma mistura contendo ambas as fases em proporções iguais, obtidos durante o processo de polimerização conduzido a 40 °C sob irradiação UV são ilustrados nas figuras 41, 42 e 43, respectivamente. Os padrões de difração evidenciam a presença exclusiva dessas duas fases cristalinas (com exceção de uma pequena porção da fase de PANI nos nanocompósitos iniciados com maghemita), cujas proporções variam ao longo do tempo de reação.

A partir de 120 minutos de reação, observa-se um comportamento típico de saturação da polimerização da anilina, identificado exclusivamente na série de amostras derivadas do

óxido puro de maghemita. Esse efeito ocorre quando a superfície disponível das nanopartículas torna-se progressivamente recoberta pela matriz de polianilina (PANI), limitando a deposição de novas cadeias poliméricas. Nos tempos iniciais, a polimerização se dá de forma homogênea, mas, à medida que a cobertura superficial aumenta, surgem regiões com espessura variável e formação de aglomerados, reduzindo a uniformidade do recobrimento. Essa saturação é evidenciada nos difratogramas de raios X pelo alargamento dos picos principais e pela redução da intensidade da maghemita, indicando desordem superficial e aumento da fração de PANI. Além disso, a saturação pode afetar a dinâmica redox do sistema, pois o excesso de PANI sobre as nanopartículas dificulta o acesso de reagentes às superfícies ativas, modulando a conversão entre maghemita e magnetita.

Figura 41 – Padrões de difração do óxido puro (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com os seus respectivos nanocompósitos sintetizados à 40°C sob luz UV para diferentes tempos de síntese: (b) 30 minutos, (c) 60 minutos, (d) 90 minutos, (e) 120 minutos, (f) 150 minutos, (g) 180 minutos, (h) 210 minutos.

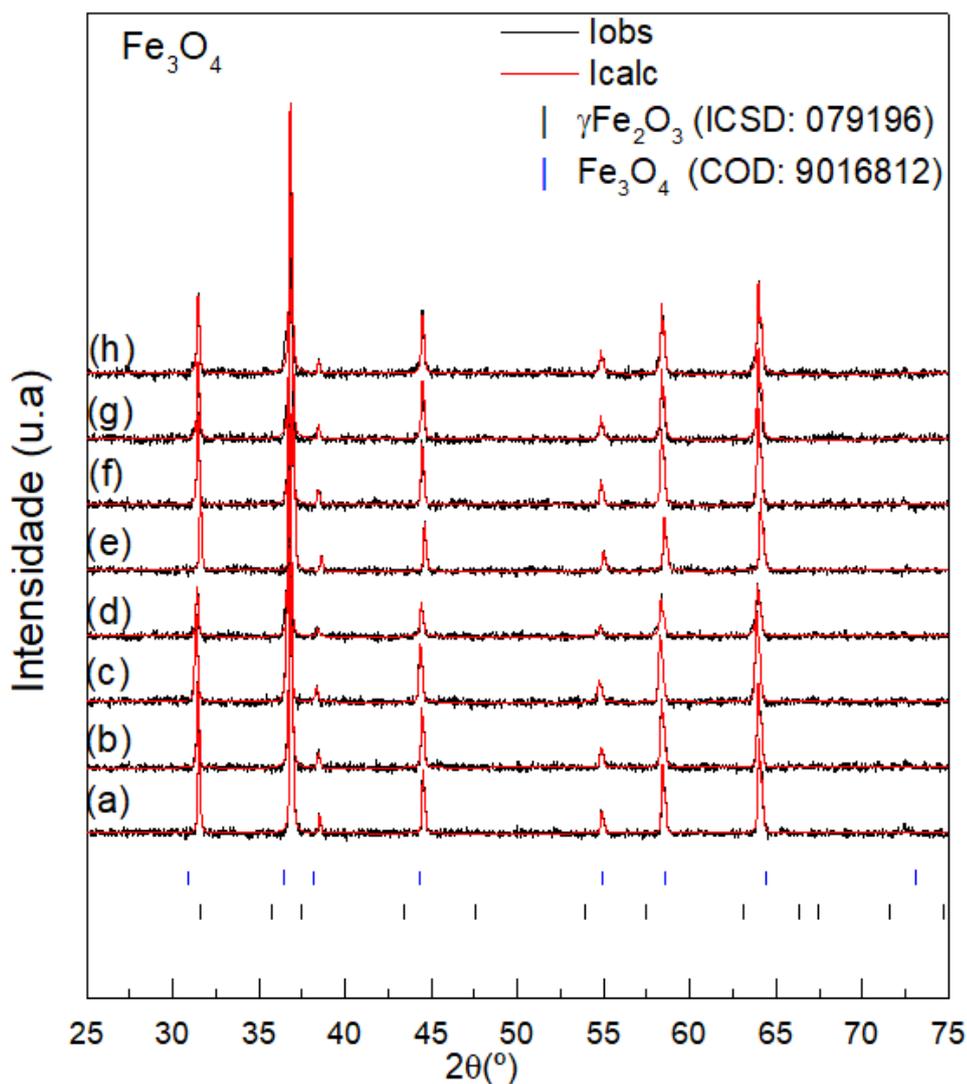


Embora ambas possuam estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio, a magnetita apresenta

uma estrutura cúbica invertida, enquanto a maghemita possui vacâncias catiônicas nos sítios do ferro. Essas diferenças estruturais resultam em variações na posição e intensidade relativa dos picos de difração, permitindo sua distinção em análises mais refinadas. A identificação e quantificação precisas foram possíveis por meio do refinamento de Rietveld, que indicou variações significativas nas frações de fase ao longo do processo.

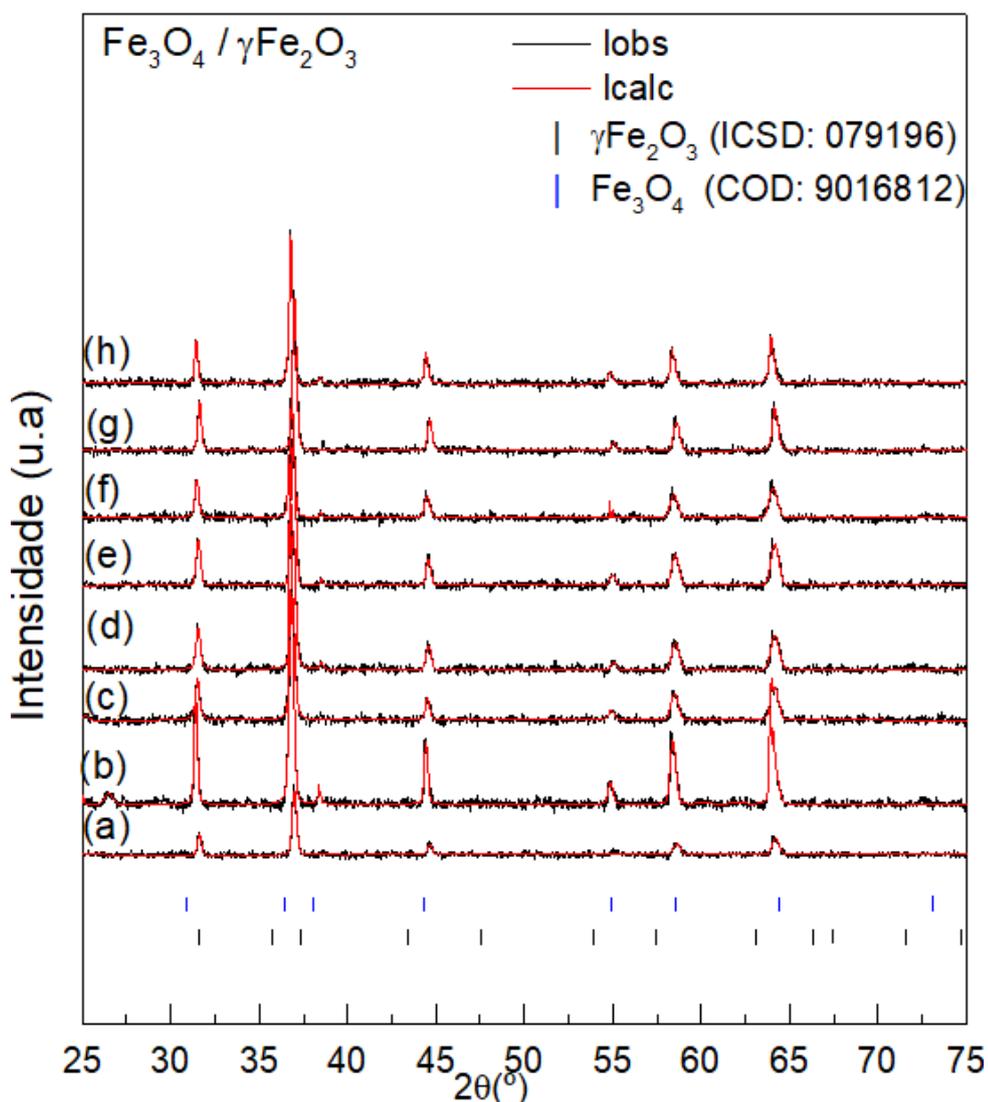
Observou-se que a taxa de transformação entre as fases é mais acentuada nas amostras que inicialmente continham maior proporção de maghemita, apesar dessa fase ser termodinamicamente mais estável. Esse comportamento está associado à elevada concentração de íons Fe^{3+} presentes na maghemita, os quais atuam na oxidação da anilina, promovendo sua polimerização.

Figura 42 – Padrões de difração do óxido puro (a) Fe_3O_4 com os seus respectivos nanocompósitos sintetizados à 40°C sob luz UV para diferentes tempos de síntese: (b) 30 minutos, (c) 60 minutos, (d) 90 minutos, (e) 120 minutos, (f) 150 minutos, (g) 180 minutos, (h) 210 minutos.



A hipótese de que o Fe^{3+} é reduzido a Fe^{2+} durante esse processo, favorecendo a formação de magnetita, já havia sido corroborada no estudo de Monsalve (12), em que se observou, por meio de análises termoanalíticas, uma taxa de polimerização mais elevada para o sistema $PANI - \gamma Fe_2O_3$ em comparação ao sistema $PANI - Fe_3O_4$.

Figura 43 – Padrões de difração do óxido puro (a) $Fe_3O_4/\gamma - Fe_2O_3$ com os seus respectivos nanocompósitos sintetizados à 40°C sob luz UV para diferentes tempos de síntese: (b) 30 minutos, (c) 60 minutos, (d) 90 minutos, (e) 120 minutos, (f) 150 minutos, (g) 180 minutos, (h) 210 minutos.



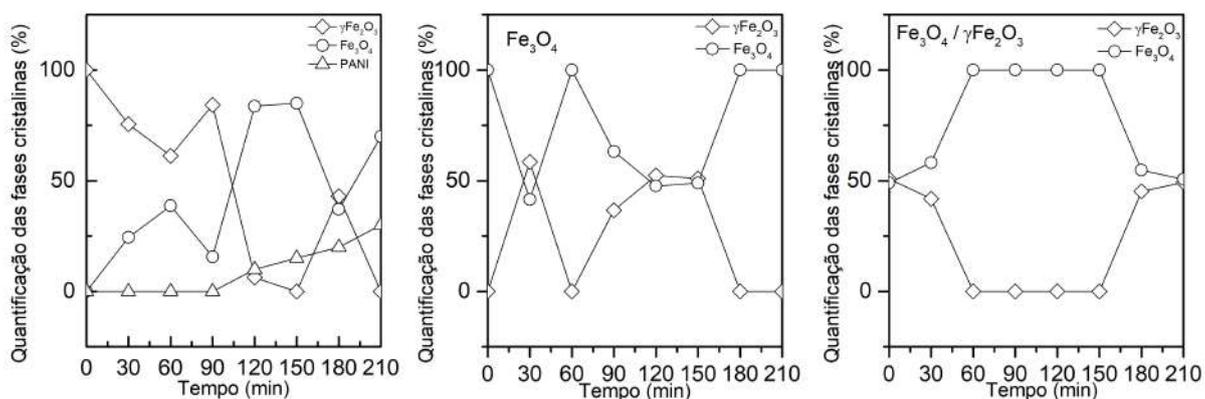
O tempo de reação mostrou-se um fator decisivo tanto para a eficiência da polimerização quanto para a dinâmica das transformações estruturais entre as fases. Durante a reação, as trocas redox entre Fe^{3+} e Fe^{2+} ocorrem de forma cíclica: a anilina promove a redução de Fe^{3+} e a consequente formação de magnetita, enquanto a radiação UV estimula a oxidação de Fe^{2+} ,

reconvertendo a magnetita em maghemita. Esse equilíbrio dinâmico resulta em oscilações nas proporções das fases cristalinas, detectadas por meio do refinamento de Rietveld aplicado aos padrões de DRX.

O refinamento permitiu extrair com precisão parâmetros estruturais, como frações de fase, constantes de rede e tamanho médio de cristalitos. Os valores de χ^2 médio obtidos foram 0,70 para a série derivada da maghemita, 0,64 para a magnetita e 0,68 para a mistura em proporções iguais, todos inferiores a 1, indicando boa qualidade dos ajustes realizados.

A Figura 44 mostra a variação nas frações de maghemita e magnetita ao longo do tempo de reação, evidenciando o comportamento oscilatório gerado pelas reações redox dos íons de ferro. À medida que a anilina reduz o Fe^{3+} presente na maghemita, há formação de magnetita; em contrapartida, a exposição contínua à radiação UV reoxida o Fe^{2+} , promovendo a regeneração da maghemita. Esses resultados corroboram com os dados previamente relatados na literatura. (7)(10) (11) (12).

Figura 44 – Quantificação das fases cristalinas das amostras (a) γFe_2O_3 , (b) Fe_3O_4 e (c) $Fe_3O_4/\gamma Fe_2O_3$ submetidas ao processo de polimerização pela adição de anilina sob luz UV por 210 minutos.

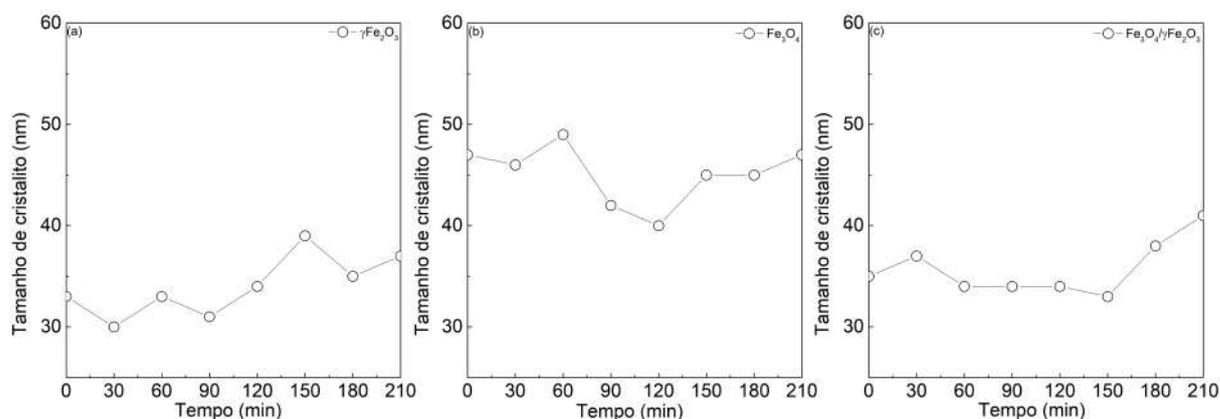


A aplicação da equação de Scherrer (equação 4.2) ao refinamento revelou que os tamanhos médios dos cristalitos variam ao longo do processo, seguindo padrões distintos conforme a composição inicial. A Figura 45 ilustra a evolução do tamanho dos cristalitos ao longo do tempo de reação para diferentes séries. A variação do tamanho de cristalito ao longo do tempo de reação para as três séries de amostras — iniciadas com γFe_2O_3 (Figura 45-a), Fe_3O_4 (Figura 45-b) e mistura equimolar de $Fe_3O_4/\gamma Fe_2O_3$ (Figura 45-c) — revela comportamentos distintos associados à natureza do óxido inicial e às transformações estruturais subsequentes. Para a série γFe_2O_3 , observa-se um crescimento moderado, com oscilações atribuídas a etapas

concorrentes de nucleação e reorganização cristalina, compatíveis com as mudanças de fase identificadas por DRX. Na série Fe_3O_4 , o tamanho de cristalito inicial é maior, com redução inicial seguida de um leve crescimento e posterior recristalização. Já a série $Fe_3O_4/\gamma Fe_2O_3$, apresenta valores iniciais intermediários e crescimento mais expressivo em tempos mais longos, possivelmente devido a um sinergismo entre as rotas de transformação observadas nas séries puras. Esses resultados, aliados aos dados de caracterização estrutural e magnética, indicam que a cinética de crescimento cristalino é fortemente influenciada pela composição inicial e pelas reações redox Fe^{3+}/Fe^{2+} induzidas durante a síntese.

Quanto à eficiência da polimerização, verificou-se que esta é mais pronunciada nos primeiros estágios da reação (entre 30 e 90 minutos), período em que há maior disponibilidade de Fe^{3+} para oxidar a anilina. À medida que a formação de magnetita se intensifica, o sistema tende à estabilização, reduzindo a taxa de polimerização. As transformações periódicas entre as fases cristalinas observadas via DRX mostram uma forte correlação com as oscilações magnéticas identificadas por VSM, que será discutida na seção seguinte.

Figura 45 – Variação do tamanho de cristalito ($\pm 1nm$) das amostras (a) γFe_2O_3 , (b) Fe_3O_4 e (c) $Fe_3O_4/\gamma Fe_2O_3$ submetidas ao processo de polimerização pela adição de anilina sob luz UV por 210 minutos.



6.3 MAGNETIZAÇÃO

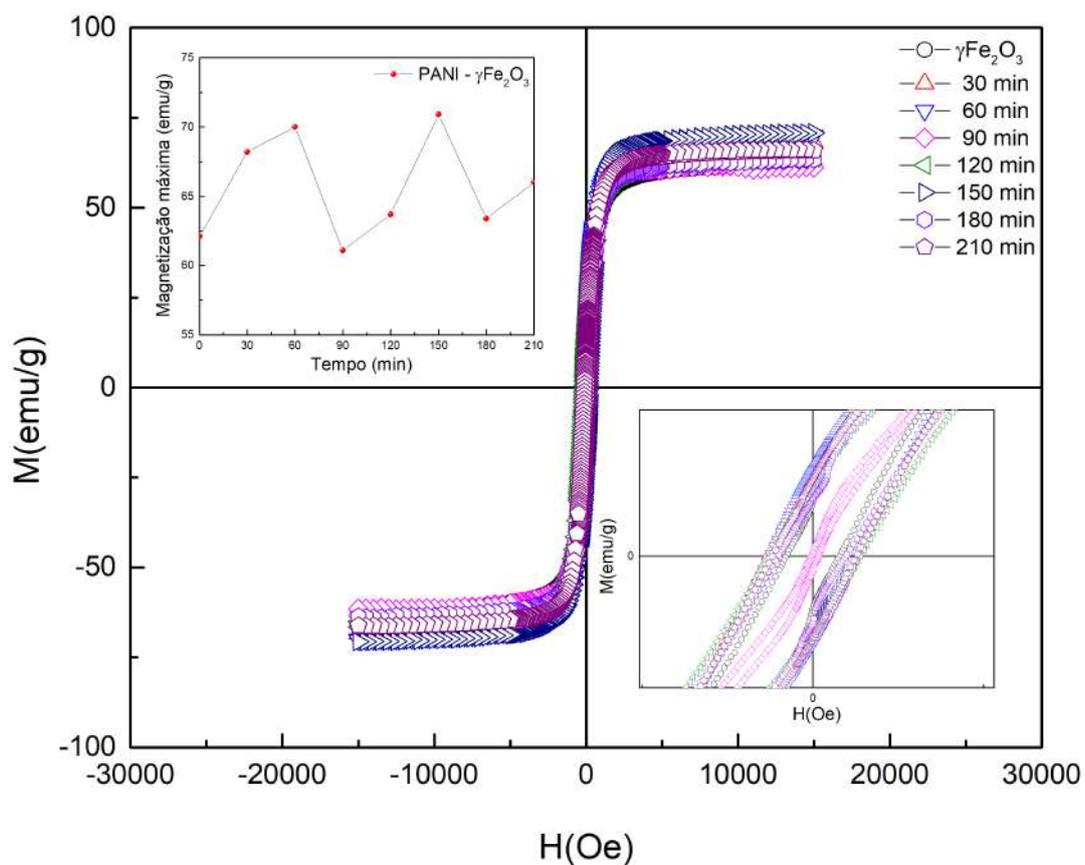
A magnetização dos nanocompósitos foi investigada em função do tempo de reação para as amostras obtidas a partir de maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$), magnetita (Fe_3O_4) e da mistura equimolar entre ambas, durante o processo de polimerização realizado a $40^\circ C$ sob irradiação UV. Foram observadas oscilações na magnetização em todas as amostras, comportamento

que acompanha as variações nas proporções das fases cristalinas quantificadas por difração de raios X e apresentadas na Figura 44. Tais oscilações estão relacionadas à diferença entre os valores de magnetização de saturação das fases envolvidas — aproximadamente 76 emu/g para a maghemita e 92 emu/g para a magnetita em materiais massivos —, o que implica que aumentos na fração de magnetita elevam a magnetização total do sistema, ao passo que o predomínio de maghemita reduz esse valor.

Estudos anteriores propõem que esse comportamento se deve à ocorrência de um processo redox oscilatório durante a síntese, com características análogas à reação de Belousov-Zhabotinsky (BZ) (14), conhecida por exibir oscilações temporais na concentração de espécies redox em meio ácido. (10) (11) (12). De forma semelhante, nas sínteses aqui estudadas, a alternância entre os estados de oxidação Fe^{3+} e Fe^{2+} , promovida pela interação entre a anilina e os íons de ferro em meio ácido sob irradiação UV, resulta em transformações cíclicas entre as fases de maghemita e magnetita, cujas concentrações são refletidas diretamente nas medidas de magnetização.

As curvas de magnetização das amostras sintetizadas a partir de maghemita estão ilustradas na Figura 46, com os valores correspondentes de magnetização máxima (M_{max}), campo coercivo (H_C) e magnetização remanente (M_R) apresentados na Tabela 1. Observou-se uma queda acentuada na magnetização até cerca de 90 minutos, seguida por uma recuperação gradual. Essa variação é atribuída às transformações estruturais entre as fases, moduladas por reações redox: inicialmente, a anilina reduz Fe^{3+} a Fe^{2+} , promovendo a formação de magnetita e o aumento da magnetização; com o avanço da reação, a radiação UV favorece a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} , revertendo a formação de magnetita e, conseqüentemente, reduzindo a magnetização. A partir de 90 minutos, a ação redutora da anilina volta a predominar, reestabelecendo gradualmente a fração de magnetita e elevando novamente os valores de magnetização. Esse comportamento evidencia a natureza cíclica dos processos redox, com conseqüente alternância nas proporções das fases magnéticas.

As curvas de magnetização para as amostras sintetizadas a partir de magnetita pura e da mistura equimolar entre magnetita e maghemita são apresentadas nas Figuras 47 e 48, respectivamente. Embora essas séries também apresentem oscilações nos valores de magnetização ao longo do tempo de reação, tais oscilações ocorrem com menor amplitude quando comparadas às amostras derivadas de maghemita pura. Essa diferença pode ser atribuída à menor taxa de variação das fases, uma vez que a presença inicial de magnetita já favorece maiores valores de magnetização.

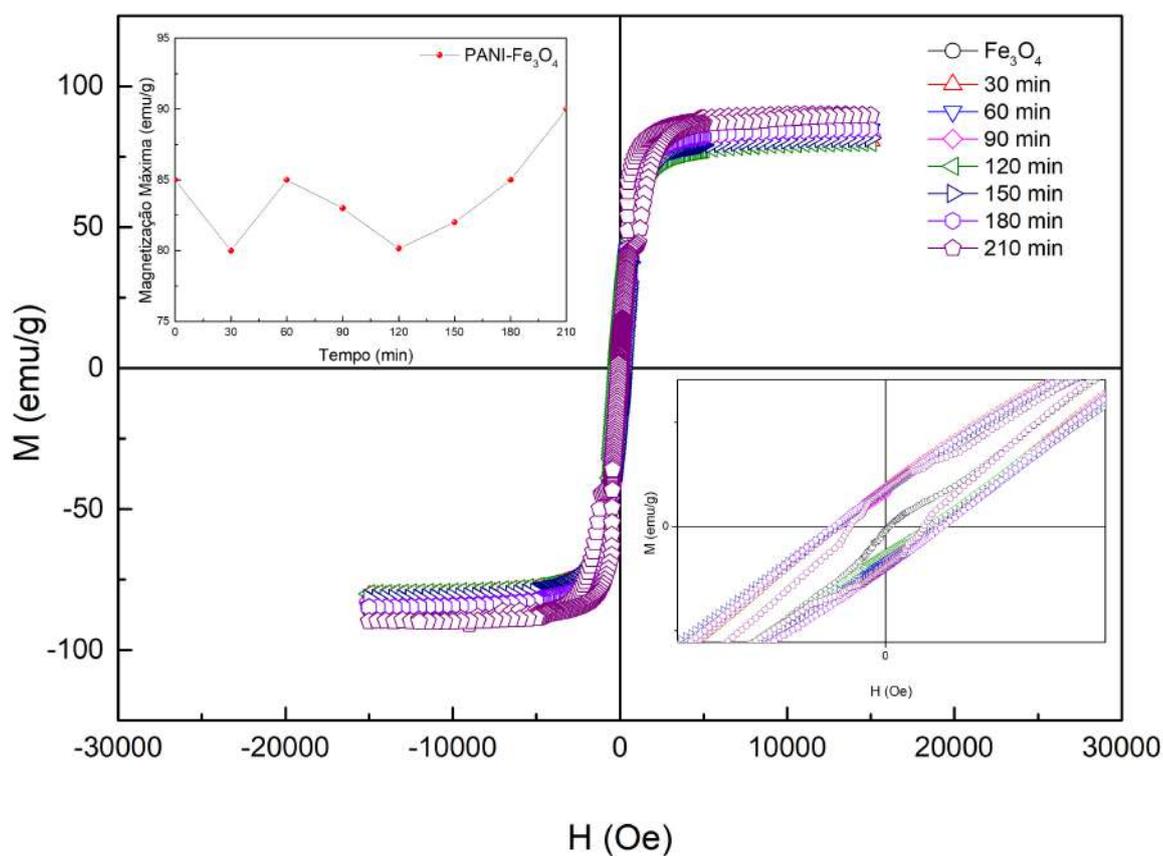
Figura 46 – Curvas de magnetização das amostras de $PANI - \gamma Fe_2O_3$ para diferentes tempos de reação.Tabela 1 – Valores de M_{\max} , H_C e M_R das amostras de $PANI-\gamma Fe_2O_3$.

Tempo de Reação (min)	$M_{\max}(\pm 1)$ (emu/g)	$H_C(\pm 1)$ (Oe)	$M_R(\pm 1)$ (emu/g)
0	62	77	9
30	68	138	15
60	70	135	15
90	61	3	1
120	64	127	12
150	71	101	12
180	63	102	10
210	66	119	13

De maneira geral, os resultados indicam que os aumentos nos valores de magnetização estão relacionados à formação de magnetita, enquanto as reduções sugerem a conversão inversa, ou seja, a transformação da magnetita em maghemita. A polimerização da anilina, portanto, atua

como um motor redox que desencadeia essas transformações, promovendo variações estruturais cíclicas que são refletidas diretamente nas propriedades magnéticas do sistema. Os picos e vales observados nas curvas de magnetização correspondem a momentos de predominância de uma das fases, refletindo o equilíbrio dinâmico estabelecido entre os estados de oxidação do ferro.

Figura 47 – Curvas de magnetização das amostras de $PANI - Fe_3O_4$ para diferentes tempos de reação.



Além disso, os dados também evidenciam a influência da polianilina sobre a estabilidade magnética do sistema. A maghemita, por possuir menor densidade de magnetização, contribui para uma resposta magnética mais estável, enquanto a magnetita, com maior densidade de magnetização, apresenta respostas mais intensas, porém mais sensíveis a variações estruturais. Essa diferença foi confirmada pelos valores de H_C e M_R , analisados nas Tabelas 1, 2 e 3, cujas variações refletem a evolução da interação entre os óxidos e a matriz polimérica ao longo do tempo.

Figura 48 – Curvas de magnetização das amostras de $PANI - \gamma Fe_2O_3/Fe_3O_4$ para diferentes tempos de reação.

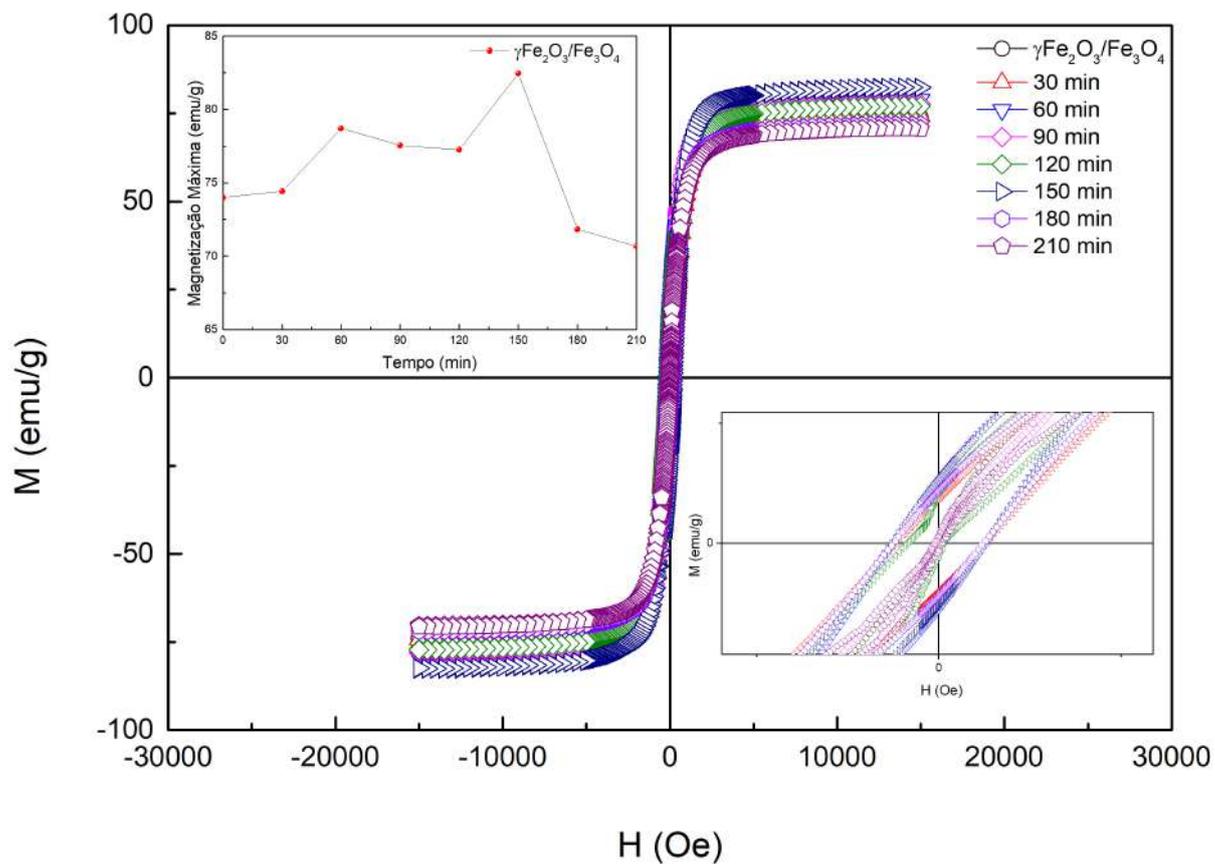


Tabela 2 – Valores de M_{max} , H_C e M_R das amostras de $PANI-Fe_3O_4$.

Tempo de Reação (min)	$M_{max}(\pm 1)$ (emu/g)	$H_C(\pm 1)$ (Oe)	$M_R(\pm 1)$ (emu/g)
0	85	6	1
30	80	119	9
60	85	124	13
90	83	10	1
120	80	87	11
150	82	129	13
180	85	123	11
210	90	7	1

Tabela 3 – Valores de M_{\max} , H_C e M_R das amostras de PANI- γ -Fe₂O₃/Fe₃O₄

Tempo de Reação (min)	$M_{\max}(\pm 1)$ (emu/g)	$H_C(\pm 1)$ (Oe)	$M_R(\pm 1)$ (emu/g)
0	74	97	8
30	74	110	10
60	79	107	9
90	78	100	8
120	77	111	9
150	82	108	8
180	72	112	9
210	71	76	9

A queda acentuada da magnetização observada entre 60 e 90 minutos e entre 150 e 180 minutos nas amostras derivadas de maghemita indica um momento em que a taxa de oxidação promovida pela radiação UV supera temporariamente a taxa de redução induzida pela anilina. Essa condição pode ser modulada por variáveis como concentração dos reagentes, temperatura e intensidade da irradiação. Os resultados de DRX corroboram essa análise ao indicar uma redução temporária na fração de magnetita nesse mesmo intervalo de tempo, com posterior recuperação. Dessa forma, a correspondência entre os dados de difração de raios X e magnetização reforça a hipótese de que o comportamento magnético oscilatório observado é consequência direta das transformações estruturais cíclicas entre magnetita e maghemita, induzidas por processos redox controlados experimentalmente. Portanto, os resultados combinados de magnetização e difração, sugerem uma explicação clara para este comportamento oscilatório, que anteriormente era sustentado apenas por evidências indiretas.

6.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) ACOPLADO COM UM SISTEMA DE ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas com o objetivo de acompanhar a evolução morfológica das amostras ao longo do processo de polimerização da anilina. Para isso, foram selecionados três estágios representativos: óxido puro (estado inicial), após 60 minutos (fase intermediária) e após 120 ou 180 minutos de reação (fase final). Essa abordagem permitiu uma observação detalhada das transformações estruturais promovidas pela interação entre os óxidos de ferro e a matriz polimérica.

A figura 49 mostra as micrografias dos nanocompósitos de maghemita pura (a) e após

tempo de reação de 60 (b) e 120 (c) minutos. As figuras 50 e 51 mostram as micrografias dos nanocompósitos de magnetita pura e uma composição inicial contendo 50% de magnetita e 50% de maghemita, respectivamente, com tempos de reação de zero (óxido puro) (a), 60 (b) e 180 (c) minutos.

Figura 49 – Micrografia das amostras de maghemita pura (a) e após 60 (b) e 120 (c) minutos de reação - 175000X.

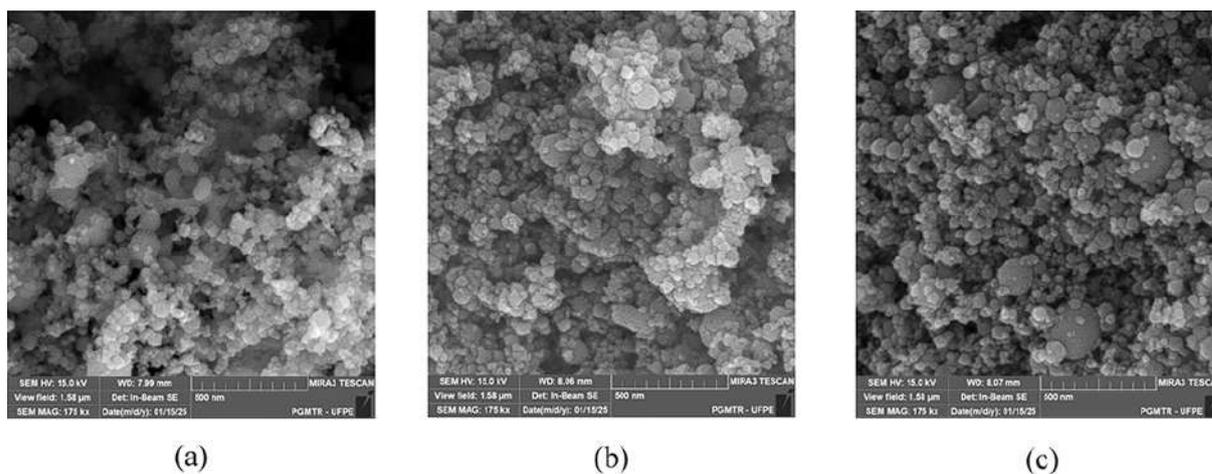


Figura 50 – Micrografia das amostras de magnetita pura (a) e após 60 (b) e 180 (c) minutos de reação - 115000X.

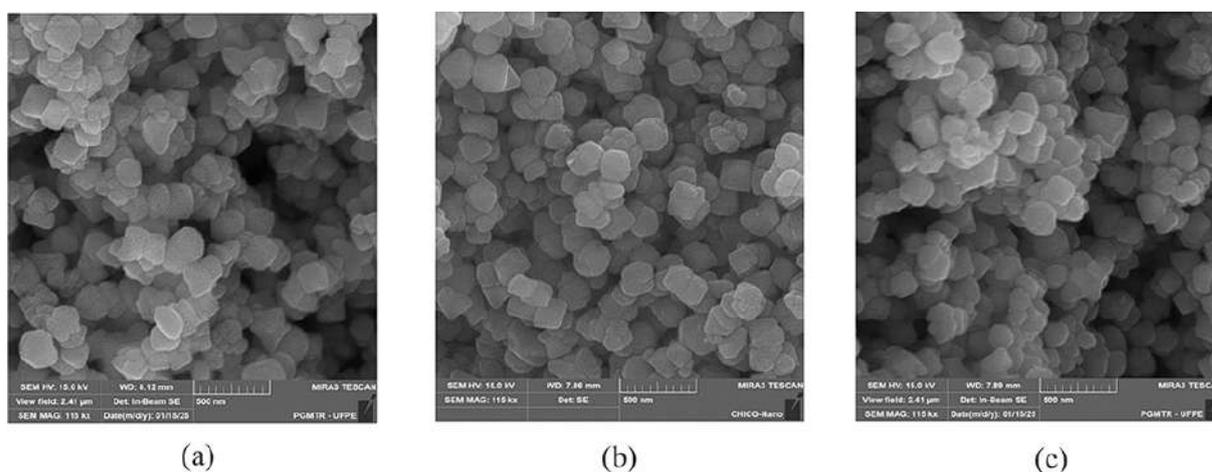
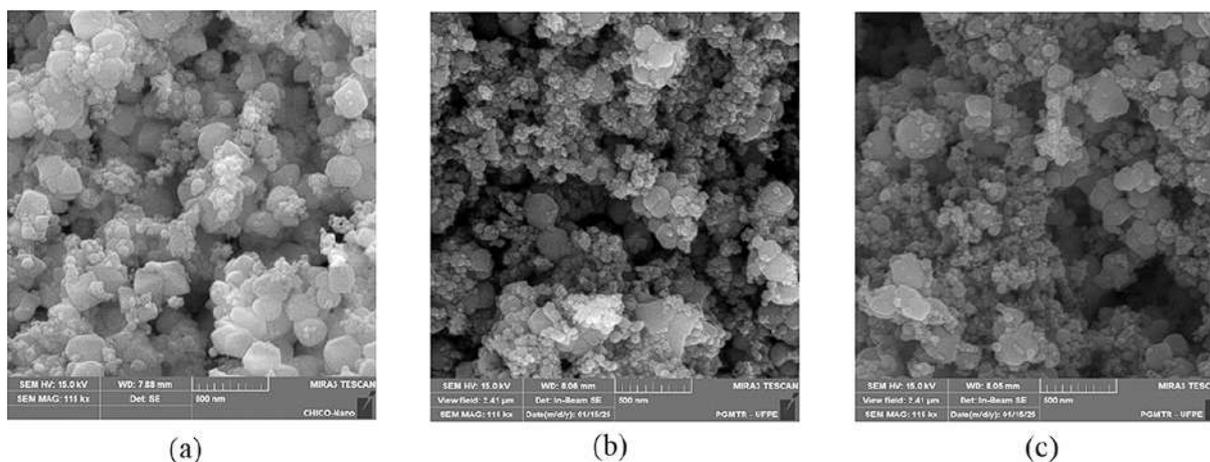


Figura 51 – Micrografia das amostras de magnetita/maghemita pura (a) e após 60 (b) e 180 (c) minutos de reação - 115000X.



As imagens obtidas revelaram que, nas fases iniciais, as nanopartículas de óxido de ferro apresentavam-se bem dispersas, com morfologia predominantemente esférica e tamanhos relativamente homogêneos. À medida que a polimerização progredia, observou-se uma tendência crescente à aglomeração das partículas, resultante da deposição e crescimento da camada de polianilina (PANI) sobre suas superfícies. Esse fenômeno é atribuído à interação entre as cadeias poliméricas em formação e as nanopartículas, que promove alterações na superfície das partículas e favorece a formação de estruturas agregadas, impactando diretamente a uniformidade da cobertura polimérica.

Nos estágios iniciais, a deposição da PANI ocorre de forma mais regular, proporcionando uma cobertura relativamente homogênea sobre as partículas isoladas. No entanto, com o avanço do processo e a formação de aglomerados, a deposição torna-se progressivamente irregular, originando regiões com espessura variável de PANI e áreas com menor cobertura superficial.

As análises por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) evidenciaram variações significativas na composição química das amostras ao longo do processo. Houve um aumento no teor de carbono em tempos intermediários, associado à fase ativa de polimerização. Em tempos mais longos, observou-se uma diminuição da concentração de carbono, indicando processos de degradação do polímero, possivelmente induzidos pela irradiação UV e pelo meio ácido, levando à fragmentação e à perda parcial da camada de PANI. Além disso, a adesão frágil do polímero e sua distribuição heterogênea sobre as nanopartículas explicam as flutuações nos teores detectados. As composições químicas correspondentes, obtidas por meio do EDS,

estão listadas na tabelas 4, 5 e 6.

Tabela 4 – Análise química de EDS para as amostras *PANI* – $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Tempo de reação (min)	Fe (% at.)	O (% at.)	C (% at.)
0 (Óxido puro)	50	41	8
60	62	28	9
120	58	34	8

Tabela 5 – Análise química de EDS para as amostras *PANI* – Fe_3O_4 .

Tempo de reação (min)	Fe (% at.)	O (% at.)	C (% at.)
0 (Óxido puro)	66	28	5
60	61	27	11
180	55	38	7

Tabela 6 – Análise química de EDS para as amostras *PANI* – $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Tempo de Reação (min)	Fe (% at.)	O (% at.)	C (% at.)
0 (Óxido Puro)	64	27	9
60	64	28	7
180	66	26	8

As variações na proporção de ferro detectadas nas análises EDS refletem fatores estruturais e experimentais, como reorganização das fases cristalinas, cobertura parcial pelas cadeias de PANI, processos redox e aglomeração das nanopartículas. Esses fatores afetam a detecção dos elementos e, por isso, os dados de EDS devem ser interpretados em conjunto com outras técnicas, como DRX e magnetometria, para uma análise mais completa. Por fim, a variação nos teores de oxigênio acompanha os processos redox do sistema: aumentos no conteúdo de oxigênio estão associados à formação de maghemita (oxidação), enquanto a redução deste teor indica a conversão para magnetita (redução).

6.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) permitiu investigar com maior precisão a morfologia e a distribuição de tamanho das nanopartículas de maghemita

($\gamma - Fe_2O_3$), tanto antes quanto após a polimerização com polianilina (PANI). As imagens de microscopia apresentam as amostras de maghemita pura obtidas em três escalas distintas 100 nm (figura 52), 50 nm (figura 53) e 10 nm (figura 54), nas quais se observa uma morfologia predominantemente esférica das partículas. Além disso, é possível identificar a presença de aglomerações, comportamento típico de materiais magnéticos em virtude das interações dipolo-dipolo.

A ampliação para 50 nm (figura 53) revela, com maior nitidez, as interfaces entre partículas e a presença de estruturas policristalinas, evidenciadas pelas diferenças de contraste e orientação cristalina. Já na micrografia obtida em alta resolução (10 nm) (figura 54), observam-se planos cristalinos bem definidos e o contorno nítido das nanopartículas, indicando elevado grau de cristalinidade. Não há presença visível de recobrimento superficial, como camadas de polímero ou impurezas.

Essas observações reforçam que a amostra de maghemita pura apresenta partículas com morfologia regular, estrutura cristalina bem definida e tendência à agregação, o que está em consonância com os dados obtidos por difração de raios X e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), discutidos em seções anteriores. A ausência de recobrimentos ou camadas orgânicas nas superfícies confirma o caráter puro da amostra.

Figura 52 – Microscopia eletrônica de transmissão da amostra pura de maghemita com escala de 100 nm .

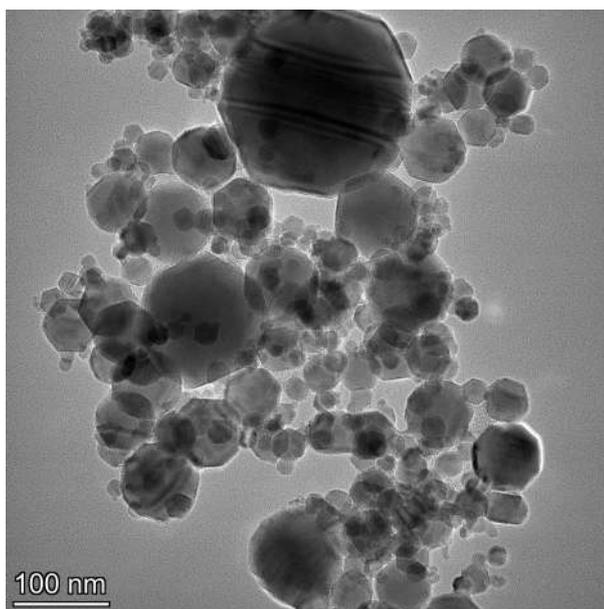


Figura 53 – Microscopia eletrônica de transmissão da amostra pura de maghemita com escala de 50 nm .

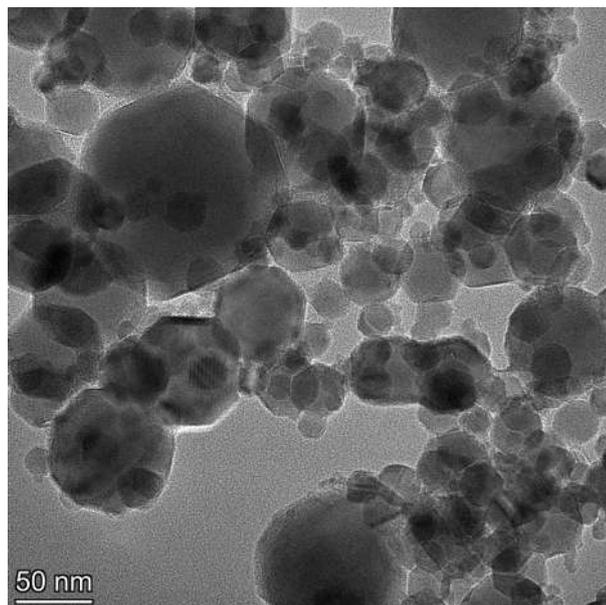
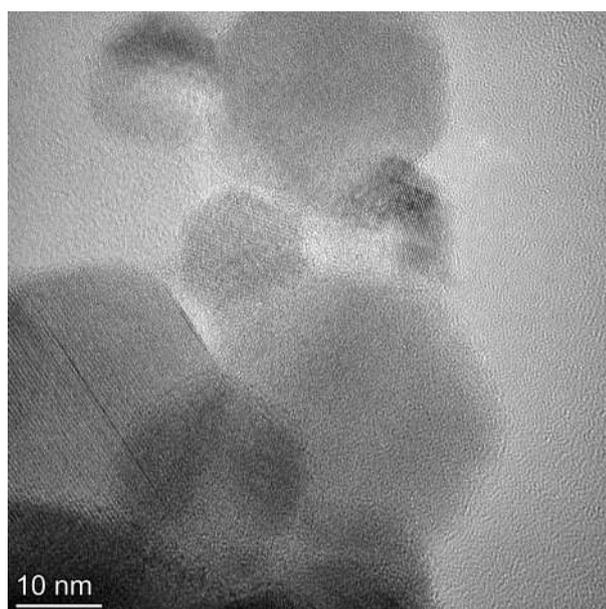
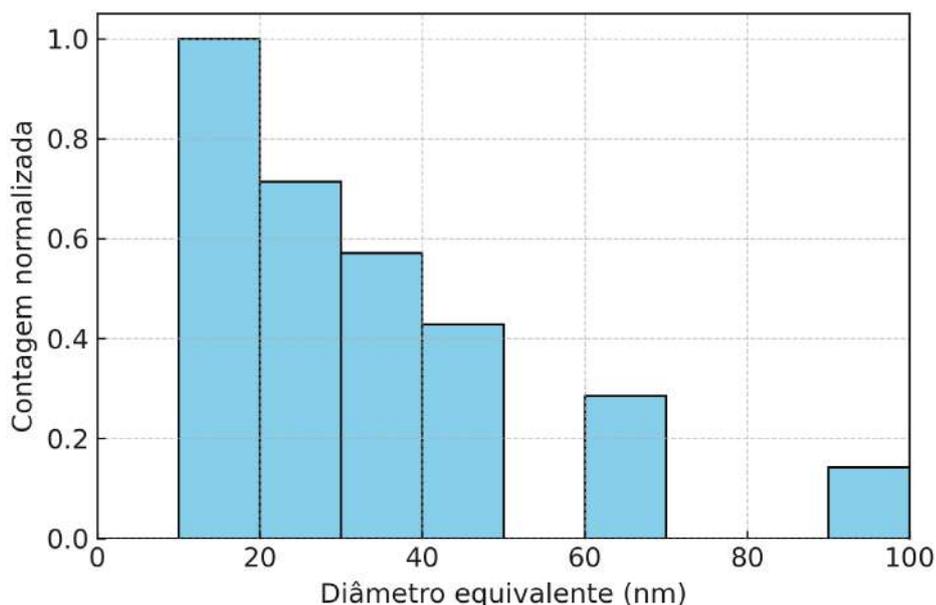


Figura 54 – Microscopia eletrônica de transmissão da amostra pura de maghemita com escala de 10 nm .



A figura 55 indica o histograma da distribuição de tamanho dos grãos da maghemita pura. A distribuição apresentou formato assimétrico, com grande concentração de agregados na faixa de 10 a 50 nm e média de diâmetro equivalente de aproximadamente 40 nm. Apesar da maioria dos agregados se situar na faixa nanométrica intermediária, observou-se a presença de aglomerados maiores, atingindo até cerca de 210 nm. A largura da distribuição indica que, mesmo sem recobrimento polimérico, ocorre formação de agregados de múltiplas escalas.

Figura 55 – Histograma normalizado da distribuição de tamanho dos agregados do óxido puro $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$.



As Figuras 56, 57 e 58 ilustram as imagens MET da amostra de maghemita polimerizada com PANI após 120 minutos de reação, nas mesmas escalas.

A Figura 56 revela uma maior densidade de partículas e maior grau de aglomeração, com morfologia majoritariamente esférica. Observa-se uma distribuição de tamanhos mais ampla, indicando a coexistência de partículas pequenas e domínios maiores, possivelmente formados pela coalescência induzida durante o processo de polimerização.

Na Figura 57, nota-se o contorno de diversas partículas apresentando leve espessamento na interface com o meio, sugerindo a presença de uma camada superficial amorfa — atribuída ao recobrimento parcial das nanopartículas pela matriz de polianilina.

A imagem em alta resolução (58) evidencia com maior clareza os planos cristalinos das nanopartículas, indicando que a estrutura interna do material permanece cristalina mesmo após o recobrimento com PANI. Em diversas regiões, pode-se identificar a interface entre o óxido e a camada polimérica, cuja espessura média é estimada em torno de 2,6 nm, com variações típicas de 1 a 5 nm. Essa deposição parcial confirma que a polimerização foi heterogênea, resultando em uma cobertura incompleta e irregular.

Figura 56 – Microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito $PANI - \gamma Fe_2O_3$ com escala de 100 nm .

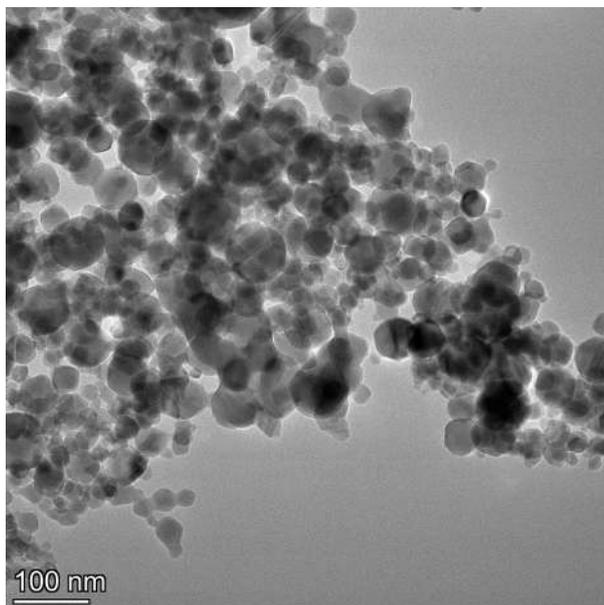
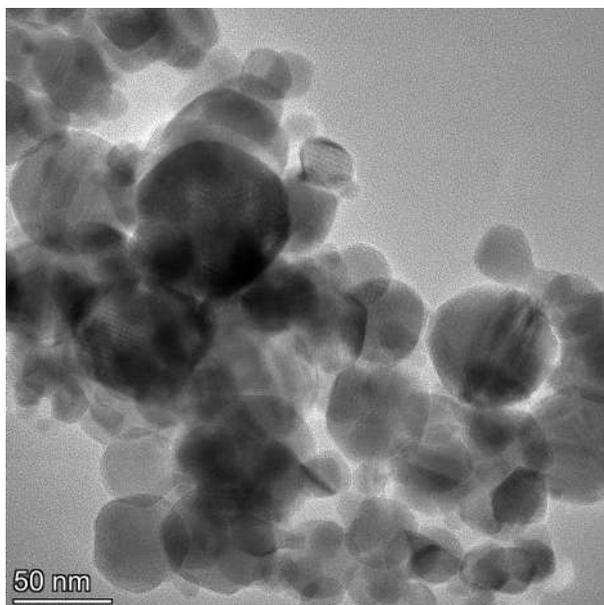


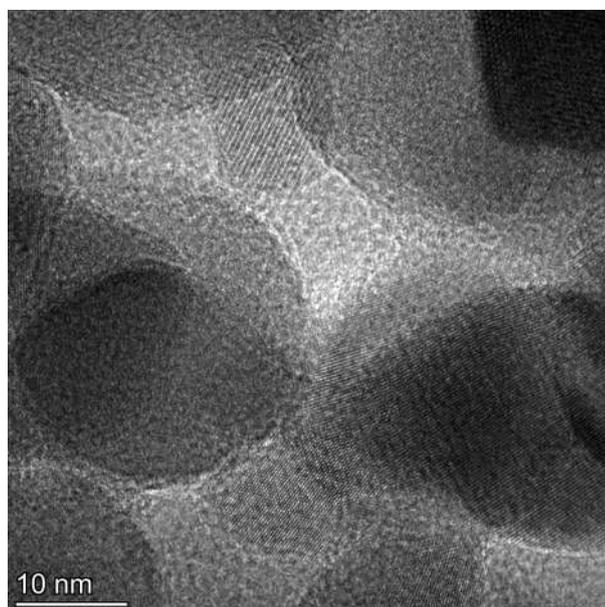
Figura 57 – Microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito $PANI - \gamma Fe_2O_3$ com escala de 50 nm



A presença da polianilina associada às superfícies das nanopartículas pode explicar o aumento da agregação observado, além de estar diretamente relacionada à alteração nas propriedades magnéticas do sistema, como discutido em seções anteriores. Os resultados obtidos por MET corroboram os dados estruturais e magnéticos previamente discutidos, reforçando que,

após 120 minutos de reação, o sistema alcança um estágio intermediário de recobrimento, com formação parcial da matriz condutora e preservação da estrutura cristalina das nanopartículas.

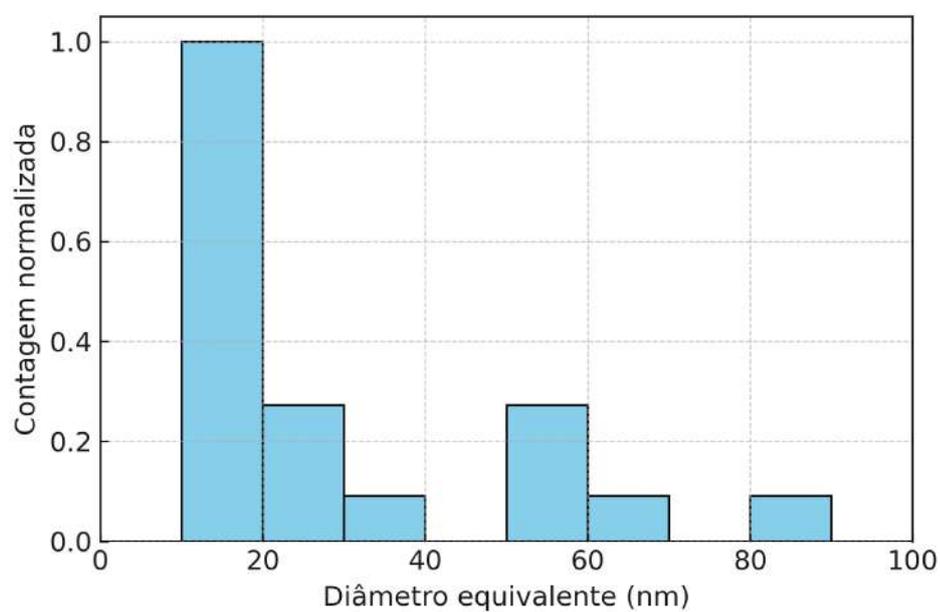
Figura 58 – Microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito $PANI-\gamma Fe_2O_3$ com escala de 10 nm



Comparativamente à amostra pura, observa-se um leve aumento no tamanho médio das partículas, atingindo aproximadamente 50 nm, além de um crescimento na proporção de partículas aglomeradas, conforme indica o histograma observado na figura 59. Esses resultados sugerem a ocorrência de interações entre a polianilina e as nanopartículas, favorecendo a coesão entre elas e a deposição do polímero sobre suas superfícies.

Por fim, a correlação entre os resultados obtidos por MET e as demais técnicas de caracterização permite uma compreensão mais abrangente da estrutura e composição dos materiais. Os dados de DRX confirmaram a preservação da estrutura espinela cúbica típica da magnetita e da magnetita, indicando que a polimerização não promoveu alterações estruturais significativas. No entanto, a MET revelou alterações morfológicas sutis, como o aumento na aglomeração e no tamanho médio das partículas após a polimerização, atribuíveis à formação da camada polimérica e às interações físico-químicas induzidas pelo processo.

Figura 59 – Histograma normalizado da distribuição de tamanho dos agregados do nanocompósito *PANI* – $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ com 120 minutos de reação.



7 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi conduzido um estudo abrangente sobre a síntese, caracterização e comportamento dinâmico de nanocompósitos formados a partir da polimerização de anilina em presença de óxidos de ferro, especificamente maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e magnetita (Fe_3O_4). As reações foram realizadas em meio ácido a 40 °C, sob irradiação ultravioleta com comprimento de onda de 400 nm, buscando investigar os mecanismos redox entre os íons ferro ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) e sua influência nas propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas e eletroquímicas dos materiais obtidos.

Estudos anteriores apontaram, de forma indireta, a ocorrência de transformações reversíveis entre ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e (Fe_3O_4) durante a síntese de nanocompósitos condutores. (10) (11) (12). Essa reversibilidade, associada a mecanismos típicos de reações químicas oscilantes, foi refletida nas propriedades magnéticas, estruturais e eletroquímicas dos materiais, evidenciando um comportamento dinâmico coerente com os modelos redox discutidos ao longo deste trabalho.

Enquanto trabalhos anteriores basearam-se principalmente em técnicas indiretas, como magnetometria, análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC), nesta tese as transformações de fase entre os óxidos foram confirmadas de maneira direta. Utilizou-se para isso a difração de raios X (DRX) com refinamento de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS), fornecendo evidências consistentes da dinâmica de conversão estrutural entre as fases. Esses dados foram ainda reforçados por experimentos potenciométricos realizados em uma célula fotoquímica especialmente projetada e construída no laboratório, a qual permitiu observar diretamente a reação entre anilina e Fe^{3+} em meio ácido sob irradiação UV, evidenciando o papel desses parâmetros na indução do ciclo redox oscilatório.

A síntese dos nanocompósitos evidenciou a ocorrência de um ciclo redox reversível entre ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e (Fe_3O_4), com transformações cíclicas associadas à oxidação de Fe^{2+} em Fe^{3+} (favorecida pela radiação UV e pela presença de O_2) e à redução inversa de Fe^{3+} para Fe^{2+} , promovida pela anilina. Esses processos dinâmicos, característicos de reações químicas oscilantes, foram confirmados por múltiplas técnicas de caracterização: difração de raios X (com refinamento de Rietveld), magnetometria de amostra vibrante (VSM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (EDS), microscopia ele-

trônica de transmissão (MET) e medidas potenciométricas.

As análises de DRX mostraram oscilações nas proporções das fases ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e (Fe_3O_4) ao longo do tempo de reação, com variações no tamanho de cristalito correlacionadas ao comportamento redox. Os dados de magnetização revelaram que a formação de magnetita, de maior magnetização de saturação, está associada ao aumento do sinal magnético, enquanto a conversão em maghemita gera redução da resposta magnética. As imagens de MEV e MET confirmaram a evolução morfológica das amostras e a formação de uma camada polimérica de PANI, com espessura média de aproximadamente 2,6 nm.

As medidas potenciométricas realizadas em uma célula eletroquímica especialmente projetada demonstraram claramente o efeito da radiação UV e do oxigênio na dinâmica redox do sistema. Em presença de UV e O_2 , foram observadas oscilações eletroquímicas intensas e equilíbrio rapidamente restabelecido após a adição de anilina. Por outro lado, na ausência desses fatores, o sistema tornou-se menos responsivo, com estabilização do potencial em níveis mais redutores e tempo prolongado para retorno ao equilíbrio.

Esses resultados confirmam o modelo proposto de transformações reversíveis entre ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e (Fe_3O_4), envolvendo a redistribuição superficial dos íons de ferro e a participação ativa da anilina como agente redutor e iniciador da polimerização. Tais transformações, além de elucidarem a complexidade da interação entre os componentes, apontam para o potencial desses nanocompósitos em aplicações tecnológicas e ambientais. A dinâmica redox observada neste estudo, com transformações estruturais, magnéticas e eletroquímicas reversíveis, abre caminho para o design de materiais funcionais com propriedades ajustáveis e comportamento controlado, viabilizando novas abordagens para a síntese e aplicação de nanocompósitos orgânico-inorgânicos.

REFERÊNCIAS

- 1 DHAWAN, S.; SINGH, N.; RODRIGUES, D. Electromagnetic shielding behaviour of conducting polyaniline composites. *Science and technology of Advanced Materials*, IOP Publishing, v. 4, n. 2, p. 105, 2003.
- 2 LARANJEIRA, J. et al. Polyaniline nanofilms as a sensing device for ionizing radiation. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 17, p. 666–667, 2003.
- 3 PACHECO, A. P. L.; ARAUJO, E. S.; AZEVEDO, W. M. de. Polyaniline/poly acid acrylic thin film composites: a new gamma radiation detector. *Materials characterization*, Elsevier, v. 50, n. 2-3, p. 245–248, 2003.
- 4 ZHAO, D.-L. et al. Inductive heat property of fe₃o₄/polymer composite nanoparticles in an ac magnetic field for localized hyperthermia. *Biomedical Materials*, IOP Publishing, v. 1, n. 4, p. 198, 2006.
- 5 WANG, Y. et al. Ultrasound-assisted catalytic degradation of methyl orange with fe₃o₄/polyaniline in near neutral solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS Publications, v. 54, n. 8, p. 2279–2289, 2015.
- 6 WAN, M.; ZHOU, W.; LI, J. Composite of polyaniline containing iron oxides with nanometer size. *Synthetic metals*, Elsevier, v. 78, n. 1, p. 27–31, 1996.
- 7 MARTINS, A. F. N. Oscilação da magnetização magnetita/maghemita revestida com polianilina. 2019.
- 8 APHESTEGUY, J. C.; JACOBO, S. E. Composite of polyaniline containing iron oxides. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier, v. 354, n. 1-4, p. 224–227, 2004.
- 9 UMARE, S.; SHAMBHARKAR, B.; NINGTHOUJAM, R. Synthesis and characterization of polyaniline–fe₃o₄ nanocomposite: Electrical conductivity, magnetic, electrochemical studies. *Synthetic Metals*, Elsevier, v. 160, n. 17-18, p. 1815–1821, 2010.
- 10 ARAÚJO, A. D. et al. Synthesis, characterization and magnetic properties of polyaniline-magnetite nanocomposites. *Synthetic Metals*, Elsevier, v. 160, n. 7-8, p. 685–690, 2010.
- 11 ARAÚJO, A. de et al. Sustained magnetization oscillations in polyaniline-fe₃o₄ nanocomposites. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 143, n. 12, 2015.
- 12 MONSALVE, J. et al. Magnetization oscillations in polyaniline- γ fe₂o₃ nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 487, p. 165312, 2019.
- 13 MARTINS, A.; DINIZ, F.; RODRIGUES, A. Reaction between fe³ and aniline in the synthesis of pani- γ feo and pani-feo nanocomposites: Mechanistic studies and evaluation of parameters. *Nano-Structures & Nano-Objects*, Elsevier, v. 42, p. 101477, 2025.
- 14 ZHABOTINSKY, A. M. A history of chemical oscillations and waves. *Chaos (Woodbury, NY)*, v. 1, n. 4, p. 379–386, 1991.
- 15 SONG, E.; CHOI, J.-W. Conducting polyaniline nanowire and its applications in chemiresistive sensing. *Nanomaterials*, MDPI, v. 3, n. 3, p. 498–523, 2013.

-
- 16 SONG, W. et al. Photochemical oscillation of Fe (ii)/Fe (iii) ratio induced by periodic flux of dissolved organic matter. *Environmental science & technology*, ACS Publications, v. 39, n. 9, p. 3121–3127, 2005.
- 17 AZEVEDO, R. et al. Combining mesoporous silica–magnetite and thermally-sensitive polymers for applications in hyperthermia. *Journal of sol-gel science and technology*, Springer, v. 72, p. 208–218, 2014.
- 18 SOUZA, K. C.; MOHALLEM, N. D.; SOUSA, E. M. Mesoporous silica-magnetite nanocomposite: facile synthesis route for application in hyperthermia. *Journal of sol-gel science and technology*, Springer, v. 53, p. 418–427, 2010.
- 19 BERGAMINI, F. R. et al. Nanopartículas de óxido de ferro para aplicações biomédicas.
- 20 BRAGG, W. The structure of magnetite and the spinels. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 95, n. 2386, p. 561–561, 1915.
- 21 NADOLL, P. et al. The chemistry of hydrothermal magnetite: A review. *Ore geology reviews*, Elsevier, v. 61, p. 1–32, 2014.
- 22 SHOKROLLAHI, H. A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 426, p. 74–81, 2017.
- 23 CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. et al. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses*. [S.l.]: Wiley-vch Weinheim, 2003. v. 664.
- 24 GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *biomaterials*, Elsevier, v. 26, n. 18, p. 3995–4021, 2005.
- 25 REZENDE, S. M. *Materiais e dispositivos eletrônicos*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2004.
- 26 GLAZYRIN, K. et al. Effect of high pressure on the crystal structure and electronic properties of magnetite below 25 gpa. *American Mineralogist*, Mineralogical Society of America, v. 97, n. 1, p. 128–133, 2012.
- 27 SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008.
- 28 MØRUP, S.; HANSEN, M. F.; FRANDSEN, C. 1.04 magnetic nanoparticles. *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology*, Elsevier Amsterdam, The Netherlands, v. 1, p. 89–140, 2019.
- 29 KIM, W. et al. A new method for the identification and quantification of magnetite–maghemite mixture using conventional x-ray diffraction technique. *Talanta*, Elsevier, v. 94, p. 348–352, 2012.
- 30 SHMAKOV, A. et al. Vacancy ordering in γ -Fe₂O₃: Synchrotron x-ray powder diffraction and high-resolution electron microscopy studies. *Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 28, n. 2, p. 141–145, 1995.
- 31 BRANDÃO, W. Q. Membranas compostas de poliestireno/polianilina para a extração de dna de meios aquosos. 2016.

- 32 STEJSKAL, J.; GILBERT, R. Polyaniline. preparation of a conducting polymer (iupac technical report). *Pure and applied chemistry*, De Gruyter, v. 74, n. 5, p. 857–867, 2002.
- 33 GUPTA, A. P.; VERMA, D. K. Synthesis and characterization of carboxymethyl guar gum nanoparticles stabilized polyaniline/carboxymethyl guar gum nanocomposites. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, Springer, v. 5, n. 4, p. 405–412, 2015.
- 34 ZIADAN, K. M. Conducting polymers application. *New polymers for special applications*, InTech: Rijeka, p. 3–24, 2012.
- 35 MACDIARMID, A. G. “synthetic metals”: a novel role for organic polymers. *Current applied physics*, Elsevier, v. 1, n. 4-5, p. 269–279, 2001.
- 36 BLUNDELL, S. *Magnetism: a very short introduction*. [S.I.]: Oxford University Press, 2012. v. 317.
- 37 A, T. P.; GENE, M. et al. *PHYSICS for Scientists and Engineers with Modern Physics 6th edition*. [S.I.]: WH Freeman and Company, 2008.
- 38 GILBERT, W. De magnete. peter short, london (1600). *On the Loadstone and Magnetic Bodies (English translation)*. Wiley, New York, 1893.
- 39 OERSTED, H. C. Experiments on the effect of a current of electricity on the magnetic needle. *Annals of Philosophy*, Baldwin, Craddock, Joy London, v. 16, n. 1820, p. 273–276, 1820.
- 40 AMPÈRE, A.-M. Théorie mathématique des phénomènes électro-dynamiques, uniquement déduite de l'expérience. 2me, 1883 edn. *Paris: A. Hermmann, Librairie Scientifique*, 1826.
- 41 GAUSS, C. F. Allgemeine theorie des erdmagnetismus, in resultate aus den beobachtungen des magnetischen vereins im yahr 1838. *Sci. Mem. Select. Trans. Foreign Acad. Learned Soc. Foreign J.*, v. 2, p. 184–251, 1841.
- 42 FARADAY, M. *Experimental researches in electricity*. [S.I.]: Library of Alexandria, 2020. v. 1.
- 43 MAXWELL, J. C. *A treatise on electricity and magnetism*. [S.I.]: Clarendon press, 1873. v. 1.
- 44 GRIFFITHS, D. J. *Introduction to electrodynamics*. [S.I.]: Cambridge University Press, 2023.
- 45 JACKSON, J. D. *Classical electrodynamics*. [S.I.]: John Wiley & Sons, 1998.
- 46 HEISENBERG, W. *Zur theorie des ferromagnetismus*. [S.I.]: Springer, 1985.
- 47 ISING, E. Beitrag zur theorie des ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik*, Springer, v. 31, n. 1, p. 253–258, 1925.
- 48 HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 276, n. 1365, p. 238–257, 1963.
- 49 BLUNDELL, S. *Magnetism in condensed matter*. [S.I.]: OUP Oxford, 2001.

-
- 50 BAIBICH, M. N. et al. Giant magnetoresistance of (001) fe/(001) cr magnetic superlattices. *Physical review letters*, APS, v. 61, n. 21, p. 2472, 1988.
- 51 BINASCH, G. et al. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical review B*, APS, v. 39, n. 7, p. 4828, 1989.
- 52 KLITZING, K. v.; DORDA, G.; PEPPER, M. New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance. *Physical review letters*, APS, v. 45, n. 6, p. 494, 1980.
- 53 MURAKAMI, S.; NAGAOSA, N.; ZHANG, S.-C. Dissipationless quantum spin current at room temperature. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 301, n. 5638, p. 1348–1351, 2003.
- 54 COEY, J. M. *Magnetism and magnetic materials*. [S.l.]: Cambridge university press, 2010.
- 55 HASAN, M. Z.; KANE, C. L. Colloquium: topological insulators. *Reviews of modern physics*, APS, v. 82, n. 4, p. 3045–3067, 2010.
- 56 GONG, C.; ZHANG, X. Two-dimensional magnetic crystals and emergent heterostructure devices. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 363, n. 6428, p. eaav4450, 2019.
- 57 BALENTS, L. Spin liquids in frustrated magnets. *nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 464, n. 7286, p. 199–208, 2010.
- 58 NIELSEN, M. A.; CHUANG, I. L. *Quantum computation and quantum information*. [S.l.]: Cambridge university press, 2010.
- 59 GROLLIER, J.; QUERLIOZ, D.; STILES, M. D. Spintronic nanodevices for bioinspired computing. *Proceedings of the IEEE*, IEEE, v. 104, n. 10, p. 2024–2039, 2016.
- 60 ŽUTIĆ, I.; FABIAN, J.; SARMA, S. D. Spintronics: Fundamentals and applications. *Reviews of modern physics*, APS, v. 76, n. 2, p. 323, 2004.
- 61 KITTEL, C.; MCEUEN, P. *Introduction to solid state physics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2018.
- 62 VAJTAI, R. *Springer handbook of nanomaterials*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013.
- 63 BINNS, C. *Introduction to nanoscience and nanotechnology*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2021.
- 64 GUBIN, S. Magnetic nanoparticles wiley-vch. *Technology & Engineering*, 2009.
- 65 FELSER, C.; FECHER, G. H.; BALKE, B. Spintronics: a challenge for materials science and solid-state chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 46, n. 5, p. 668–699, 2007.
- 66 CHAPPERT, C.; FERT, A.; DAU, F. N. V. The emergence of spin electronics in data storage. *Nature materials*, Nature Publishing Group UK London, v. 6, n. 11, p. 813–823, 2007.

-
- 67 PARKIN, S. S.; HAYASHI, M.; THOMAS, L. Magnetic domain-wall racetrack memory. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 320, n. 5873, p. 190–194, 2008.
- 68 CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to magnetic materials*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.
- 69 LANGEVIN, P. Magnétisme et théorie des électrons. *Ann. chim. et phys.*, n. 8, p. 203, 1905.
- 70 ASHCROFT, N.; MERMIN, N. Solid state physics (brooks cole, 1976). *Cited on*, v. 26, p. 44, 1993.
- 71 WEISS, P. L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. *J. Phys. Theor. Appl.*, v. 6, n. 1, p. 661–690, 1907.
- 72 EINSTEIN, A. Experimenteller nachweis der ampèreschen molekularströme. *Naturwissenschaften*, Springer, v. 3, n. 19, p. 237–238, 1915.
- 73 BOZORTH, R. M. *Ferromagnetism*. [S.l.: s.n.], 1993.
- 74 NÉEL, L. Propriétés magnétiques des ferrites; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. In: *Annales de physique*. [S.l.: s.n.], 1948. v. 12, n. 3, p. 137–198.
- 75 DUNLOP, D. J.; ÖZDEMİR, Ö. *Rock magnetism: fundamentals and frontiers*. [S.l.]: Cambridge university press, 1997.
- 76 WALZ, F. The verwey transition—a topical review. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 14, n. 12, p. R285, 2002.
- 77 BEAN, C.; LIVINGSTON, u. D. Superparamagnetism. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 30, n. 4, p. S120–S129, 1959.
- 78 DORMANN, J.-L.; FIORANI, D.; TRONC, E. Magnetic relaxation in fine-particle systems. *Advances in chemical physics*, Wiley Online Library, v. 98, p. 283–494, 1997.
- 79 STONER, E. C.; WOHLFARTH, E. P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 240, n. 826, p. 599–642, 1948.
- 80 THOMAS, L. et al. Macroscopic quantum tunnelling of magnetization in a single crystal of nanomagnets. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 383, n. 6596, p. 145–147, 1996.
- 81 FRIEDMAN, J. R. et al. Macroscopic measurement of resonant magnetization tunneling in high-spin molecules. *Physical review letters*, APS, v. 76, n. 20, p. 3830, 1996.
- 82 GATTESCHI, D.; SESSOLI, R.; VILLAIN, J. *Molecular nanomagnets*. [S.l.]: Oxford University Press, 2006. v. 5.
- 83 O'HANDLEY, R. C. *Modern magnetic materials: principles and applications*. [S.l.: s.n.], 1999.

-
- 84 CHIKAZUMI, S.; GRAHAM, C. D. *Physics of ferromagnetism*. [S.l.]: Oxford university press, 1997.
- 85 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; WHITE, H. S. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2022.
- 86 ATKINS, P. W.; PAULA, J. D.; KEELER, J. *Atkins' physical chemistry*. [S.l.]: Oxford university press, 2023.
- 87 NERNST, W. Zur kinetik der in lösung befindlichen körper. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, De Gruyter (O), v. 2, n. 1, p. 613–637, 1888.
- 88 SKOOG, D. A. et al. *Princípios de análise instrumental*. [S.l.: s.n.], 2002.
- 89 PLETCHER, D.; WALSH, F. C. *Industrial electrochemistry*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012.
- 90 CULLITY, B. D.; SMOLUCHOWSKI, R. Elements of x-ray diffraction. *Physics Today*, American Institute of Physics, v. 10, n. 3, p. 50–50, 1957.
- 91 WARREN, B. X-ray diffraction, dover publications, inc., new york 1990.
- 92 YOUNG, R. Introduction to the rietveld method. *The rietveld method*, Oxford University PressOxford, p. 1–38, 1993.
- 93 ALBINATI, A.; WILLIS, B. The rietveld method. Wiley Online Library, 2006.
- 94 KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. *X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials*. [S.l.: s.n.], 1974.
- 95 SCHERRER, P. Bestimmung der grosse und inneren struktur von kolloidteilchen mittels rontgenstrahlen. *Nach Ges Wiss Gottingen*, v. 2, p. 8–100, 1918.
- 96 PATTERSON, A. The scherrer formula for x-ray particle size determination. *Physical review*, APS, v. 56, n. 10, p. 978, 1939.
- 97 RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.
- 98 TOBY, B. H. R factors in rietveld analysis: How good is good enough? *Powder diffraction*, Cambridge University Press, v. 21, n. 1, p. 67–70, 2006.
- 99 RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier, v. 192, n. 1-2, p. 55–69, 1993.
- 100 FONER, S. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, American Institute of Physics, v. 30, n. 7, p. 548–557, 1959.
- 101 PANKHURST, Q. et al. Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 42, n. 22, p. 224001, 2009.
- 102 SAMPAIO, L. C. et al. Técnicas de magnetometria. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n. 3, 2000.

-
- 103 SKOOG, D. A. et al. *Fundamentals of analytical chemistry*. [S.l.]: Saunders College Pub. Fort Worth, 1996. v. 33.
- 104 PT, K.; WR, H. *Laboratory techniques in electroanalytical chemistry*. [S.l.: s.n.], 1984.
- 105 GOLDSTEIN, J. I. et al. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. [S.l.]: springer, 2017.
- 106 EGERTON, R. F. et al. *Physical principles of electron microscopy*. [S.l.]: Springer, 2005. v. 56.
- 107 REIMER, L. Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis. *Measurement Science and Technology*, v. 11, n. 12, p. 1826–1826, 2000.
- 108 MALISKA, A. Apostila de microscopia eletrônica de varredura. *UFSC, Santa Catarina*, p. 13–15, 2004.
- 109 POUCHOU, J.-L.; PICHOR, F. Quantitative analysis of homogeneous or stratified microvolumes applying the model “pap”. In: *Electron probe quantitation*. [S.l.]: Springer, 1991. p. 31–75.
- 110 CARTER, D. B. W. C. B. *Transmission electron microscopy A textbook for materials science*. [S.l.: s.n.], 2009.
- 111 REIMER, L. *Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. [S.l.]: Springer, 2013. v. 36.
- 112 BOZZOLA, J. J.; RUSSELL, L. D. *Electron microscopy: principles and techniques for biologists*. [S.l.]: Jones & Bartlett Learning, 1999.
- 113 JANESICK, J. R. et al. Scientific charge-coupled devices. *Optical Engineering*, SPIE, v. 26, n. 8, p. 692–714, 1987.
- 114 ZHOU, W.; WANG, Z. L. *Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications*. [S.l.]: Springer science & business media, 2007.
- 115 SANTOS, C. M. D. et al. Synthesis of feni alloy nanomaterials by proteic sol-gel method: Crystallographic, morphological, and magnetic properties. *Journal of Nanomaterials*, Wiley Online Library, v. 2016, n. 1, p. 1637091, 2016.
- 116 KOCAR, B. D.; INSKEEP, W. P. Photochemical oxidation of as (iii) in ferrioxalate solutions. *Environmental science & technology*, ACS Publications, v. 37, n. 8, p. 1581–1588, 2003.
- 117 ZUO, Y.; ZHAN, J.; WU, T. Effects of monochromatic uv-visible light and sunlight on fe (iii)-catalyzed oxidation of dissolved sulfur dioxide. *Journal of atmospheric chemistry*, Springer, v. 50, p. 195–210, 2005.
- 118 BELAIDI, S. et al. Uv and solar light induced natural iron oxide activation: characterization and photocatalytic degradation of organic compounds. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, De Gruyter, v. 17, n. 1, p. 20180027, 2019.
- 119 LIANG, X. et al. Factors influencing aqueous perfluorooctanoic acid (pfoa) photodecomposition by vuv irradiation in the presence of ferric ions. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 298, p. 291–299, 2016.

-
- 120 JIN, L. et al. Ferric ion mediated photodecomposition of aqueous perfluorooctane sulfonate (pfos) under uv irradiation and its mechanism. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 271, p. 9–15, 2014.
- 121 ZHANG, S.-W. et al. Dielectric and piezoelectric properties of (ba_{0.95}ca_{0.05})(ti_{0.88}zr_{0.12})o₃ ceramics sintered in a protective atmosphere. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 29, n. 15, p. 3235–3242, 2009.
- 122 BONFIO, C. et al. Uv-light-driven prebiotic synthesis of iron–sulfur clusters. *Nature Chemistry*, Nature Publishing Group UK London, v. 9, n. 12, p. 1229–1234, 2017.
- 123 HORI, H. et al. Photochemical decomposition of environmentally persistent short-chain perfluorocarboxylic acids in water mediated by iron (ii)/(iii) redox reactions. *Chemosphere*, Elsevier, v. 68, n. 3, p. 572–578, 2007.
- 124 RABINOWITCH, E. The photogalvanic effect i. the photochemical properties of the thionine-iron system. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 8, n. 7, p. 551–559, 1940.
- 125 WANG, Y. et al. Ferric ion mediated photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid (pfoa) by 254 nm uv light. *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier, v. 160, n. 1, p. 181–186, 2008.