

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR

**Óxido-Hidróxido de Ferro Nanoestruturado em Argilas
Montmorilonitas**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Juan Carlo Villalba

GUARAPUAVA-PR

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Juan Carlo Villalba

Óxido-Hidróxido de Ferro Nanoestruturado em Argilas Montmorilonitas

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, para a obtenção do título de Mestre.

Prof(a). Dr(a). Fauze Jacó Anaissi
Orientador(a)

GUARAPUAVA-PR
2009

Juan Carlo Villalba

Óxido-Hidróxido de Ferro Nanoestruturado em Argilas Montmorilonitas

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovada em de de

Prof(a). Dr(a). Nome Completo do Membro da Banca – Sigla da Instituição onde atua

Prof(a). Dr(a). Nome Completo do Membro da Banca – Sigla da Instituição onde atua

Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi
Orientador

GUARAPUAVA-PR
2009

Ignorar... o que aconteceu antes de termos
nascido equivale a ser sempre criança.

Cícero

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela vida. A minha amada esposa Bethany e meu filho Caleb, pelo carinho e paciência durante todo o processo de elaboração deste trabalho.

A meus pais por todo o esforço em me darem sempre as melhores condições de estudo a seu alcance.

Aos meus avós, em especial meu Opa Franz Keller, que desde pequenino sempre foi meu maior incentivador em busca do conhecimento e incansável contador de histórias.

Ao amigo Marcelo Marques Tusi e Michele Brandalise por sua grande disposição em sempre estarem prontos a ajudar.

A todos os professores e amigos que de alguma forma ou outra contribuíram, seja com seu conhecimento ou com suas palavras de apoio nos momentos difíceis.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	v
Resumo	vi
Abstract	vii
1. Introdução	1
2. Objetivos	3
3. Referencial Teórico	4
3.1. No início	4
3.2. Ferro na História	5
3.3. Argilas na História	9
3.4. Um pouco de ciência	11
3.4.1. Argilas	12
3.4.2. Intercalação e Pilarização	13
3.4.3. Compostos Ferro-Oxigênio	16
3.4.4. Associação de Fases	17
3.4.5. Voltametria Cíclica	18
3.4.5.1. Eletrodos Quimicamente Modificados	19
3.4.6. Perspectivas	20
4. Materiais e Métodos	23
4.1. Local do Experimento	23
4.2. Material Experimental	23
4.3. Síntese dos Materiais	24
4.3.1. Preparação das Suspensões de Argilas	24

4.3.2. Ferro coloidal	25
4.3.3. Preparação dos materiais mistos	25
4.4. Equipamentos	26
5. Resultados e Discussão	28
5.1. Difractometria de RaiosX (DRX)	28
5.2. Espectroscopia vibracional (FTIR)	32
5.3. Espectroscopia eletrônica (UV-Vis)	38
5.4. Análise térmica (TGA/DTA).....	40
5.5. Voltametria cíclica (VC)	44
5.5.1. Comportamento eletroquímico para o β -FeOOH e materiais mistos	44
5.6. Aplicações	46
5.6.1. Sensor de glicose	46
5.6.2. Degradação de corantes por processo Fenton	48
6. Conclusões	49
7. Perspectivas	50
8. Anexos	51
9. Referências Bibliográficas	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração do <i>big bang</i> e formação dos primeiros átomos.....	4
Figura 2. Ilustração de algumas formas de Fe que existem na crosta terrestre e como elas interagem.....	5
Figura 3. Principais eventos e eras históricas.....	6
Figura 4. Punhal de ferro com cabo de ouro encontrado por Howard Carter em Novembro de 1920 na tumba de Tutancâmon; Monumento de ferro em Nova Delhi.	7
Figura 5. Sala dos bisontes na gruta de Altamira na Espanha.....	7
Figura 6. Pintura rupestre da gruta dos Genoveses em Levanzo.....	7
Figura 7. Diferentes colorações de solo devido a diferentes tipos de óxidos de ferro	8
Figura 8. Máscara colorida com óxido de ferro.	8
Figura 9. Uso dos óxidos de ferro como pigmentos	9
Figura 10. Pigmentos naturais de óxidos de ferro	9
Figura 11. Vaso em terracota III-II milênio a.C. Museu Nacional de Tóquio	10
Figura 12. Tábua de argila ilustrando um recibo pago ao rei babilônico Nabucodonosor ...	10
Figura 13. Estrutura lamelar da Argila smectita e micrografia de montmorilonita sódica....	12
Figura 14. Estrutura cristalina da Akaganeíta	17
Figura 15. Esquema de modificação de eletrodo.....	22
Figura 16. Difratoformas das argilas utilizadas	28
Figura 17. Difratoforma dos óxidos de ferro obtidos pelos dois métodos	29
Figura 18. Difratoforma dos materiais misto obtidos por termohidrólise (MMT)	31
Figura 19. Difratoforma dos materiais mistos obtidos por mistura do oxihidróxido preparado via precipitação em meio básico com suspensão de argila (MMB)	31
Figura 20. Espectros FTIR para os oxihidróxidos.....	32
Figura 21. Espectros FTIR para materiais mistos argila Sódica Importada.....	33
Figura 22. Espectros FTIR para materiais mistos argila Brasgel	33
Figura 23. Espectros FTIR para materiais mistos argila Chocolate	33
Figura 24. Espectros FTIR para materiais mistos argila Verde Lodo	34
Figura 25. Espectros FTIR para os oxihidróxidos.....	35
Figura 26. Espectros FTIR para MM com argila Brasgel com suas respectivas bandas de absorção.....	36
Figura 27. Espectros FTIR para MM com argila Chocolate com suas respectivas bandas de	

absorção.....	36
Figura 28. Espectros FTIR para MM com argila Sódica Importada com suas respectivas bandas de absorção	37
Figura 29. Espectros FTIR para MM com argila Verde Lodo com suas respectivas bandas de absorção.....	37
Figura 30. Eletrônicos dos oxihidróxidos de ferro	39
Figura 31. Espectro eletrônico das argilas puras	39
Figura 32. Curvas termogravimétricas TGA/DTA obtidas para os materiais de partida (Argilas)	40
Figura 33. Curvas termogravimétricas TGA/DTA obtidas para os materiais de partida (oxihidróxidos)	41
Figura 34. Curvas termogravimétricas TGA/DTA obtidas para os materiais mistos.....	42
Figura 35. Voltamogramas para os oxihidróxidos de ferro e materiais mistos em NaOH	45
Figura 36. Voltamogramas para oxihidróxidos de ferro e materiais mistos. Efeito da concentração de glicose.....	47
Figura 37. Teste na degradação de corante azul e vermelho astrazon.....	48
Figura 38. FeOOHPMB e outras possíveis fases	51
Figura 39. FeOOH T e outras possíveis fases	52
Figura 40. BRFeM e outras possíveis fases	53
Figura 41. BRFeT e outras possíveis fases	54
Figura 42. CFeM e outras possíveis fases.....	55
Figura 43. CFeT e outras possíveis fases.....	56
Figura 44. SIFeM e outras possíveis fases	58
Figura 45. SIFeT e outras possíveis fases	59
Figura 46. VLFeM e outras possíveis fases	60
Figura 47. VLFeT e outras possíveis fases	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estrutura dos corantes utilizados no teste de degradação foto Fenton	24
Tabela 2. Relações volumétricas utilizadas na preparação dos MM	26
Tabela 3. Variação do pico d(001) das argilas puras e modificadas.....	30
Tabela 4. Principais dados relevantes às perdas de massa dos materiais.....	43
Tabela 5. Dados de DRX para FeOOH PMB.....	51
Tabela 6. Dados de DRX para FeOOH T.....	52
Tabela 7. Dados de DRX para BRFeM.....	53
Tabela 8. Dados de DRX para BRFeT.....	54
Tabela 9. Dados de DRX para CFeM	55
Tabela 10. Dados de DRX para CFeT	57
Tabela 11. Dados de DRX para SIFeM	58
Tabela 12. Dados de DRX para SIFeT.....	59
Tabela 13. Dados de DRX para VLFeM.....	60
Tabela 14. Dados de DRX para VLFeT	61

RESUMO

A akaganeita é um oxihidróxido de ferro comumente encontrado em ambientes de corrosão contendo alto teor de íon cloreto. Nesse trabalho foi sintetizada a akaganeita por duas rotas, a primeira por precipitação em meio básico, a segunda por termohidrólise. Esses materiais foram incorporados em matrizes inorgânicas de argilas do tipo bentonita. Essas fases foram caracterizadas por DRX, Espectroscopia UV-Vis e FTIR e análise termogravimétrica (TG). Resultados de DRX mostram que temos mais de uma fase de oxihidróxidos de ferro, principalmente para o material após interagir com a argila e que a cristalinidade dos materiais é diferente de acordo com a metodologia de síntese utilizada. O material obtido por termohidrólise é mais cristalino. FTIR comprova a existência da fase akaganeita, mas não é possível identificar as demais fases no caso dos óxidos puros sendo que o FTIR para os materiais mistos é bem distinto daquele dos óxidos puros. A análise de espectroscopia eletrônica UV-Vis também ressalta essas mudanças de fase devido a novos processos que ocorrem nos materiais após a incorporação com argila. TG mostra que ocorre um perda de massa maior para o material mais cristalino, enquanto que para os materiais mistos o comportamento é muito similar, o que indica uma melhor estabilidade térmica do material após a incorporação na argila.

Os processos eletroquímicos para ambos os materiais é basicamente o mesmo, com pequenas alterações para velocidades maiores de varredura para o material obtido por precipitação. Esses processos eletroquímicos são independentes da presença de O₂.

Estudos na degradação de corantes mostraram que esses materiais mistos são catalisadores promissores no processo Fenton. A cor de uma solução desaparece em tempo muito inferior a muitos outros materiais citados na literatura.

Testes qualitativos como sensor de glicose mostraram que o material apresenta boa resposta eletroquímica para essa molécula orgânica, podendo ser utilizado como sensor.

Palavras-Chave: Oxi-Hidróxido de Ferro, Argilas Montmorilonitas, Sensores, Processo Fenton.

ABSTRACT

Akaganeite is an iron oxyhydroxide commonly found in corrosion environments containing high levels of chloride ion. In this project, akaganeite was synthesized by two methods: 1) precipitation in a basic medium, and 2) thermohydrolysis. The products were incorporated in inorganic matrices of bentonite clay. These phases were characterized by XRD, UV-Vis and FTIR spectroscopy and thermal analysis (TG). The XRD results show the existence of more than one phase of iron oxyhydroxide, especially for the material after interacting with the clay, and also show that the crystallinity of the materials differs according to the method of synthesis. The material obtained by thermohydrolysis is more crystalline. FTIR proves the existence of the akaganeite phase, but it is not possible to identify the other phases in the case of pure oxides, since the FTIR for the mixed materials is quite distinct from that of the pure oxides. The analysis by UV-Vis electronic spectroscopy also highlights these changes in phase due to the new processes that occur in the materials after the incorporation with clay. TG shows a greater loss of mass for the more crystalline material, while for the mixed materials the behavior is very similar, which indicates better thermal stability of the material after incorporation in the clay.

The electrochemical process for both materials is basically the same, with minimal alterations for higher scanning rates for the material obtained by precipitation. These electrochemical processes are independent of the presence of O₂.

Studies of the degradation of dyes show that these mixed materials are promising catalysts in the Fenton process. The color of a solution disappears in a much shorter time than with many other materials cited in the literature.

Qualitative tests of the mixed materials as glucose sensors show that they have good electrochemical responses to this organic molecule, and thus can be used as sensors.

Keywords: Iron oxyhydroxide, montmorillonite clays, sensors, Fenton process.

1. INTRODUÇÃO

Por bilhões de anos, o ferro foi mais valioso do que o ouro [1]. Isso se deve ao fato de sua importância para o desenvolvimento da vida primitiva, e mesmo hoje, virtualmente toda forma de vida na terra requer ferro (apenas algumas bactérias não o necessitam) [1,2].

O núcleo de ferro é muito estável, dando-lhe uma abundância cósmica relativamente grande. Nas rochas que compõem a crosta terrestre, está presente na concentração de até 6,2%; é o quarto elemento mais abundante (após o oxigênio, silício e alumínio) e o segundo metal mais abundante. Está distribuído na forma de óxidos e carbonatos, dos quais os principais são a hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), limonita ($\sim 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e siderita (FeCO_3), além de sulfetos e sulfatos (de menor valor industrial devido à dificuldade em se extrair o enxofre) [2].

O silício (tão abundante quanto ferro) encontra-se largamente distribuído na natureza, dando origem a uma classe de minerais chamados silicatos, que por sua vez se divide em várias subclasses [3].

As argilas são aluminossilicatos formados por camadas tetraédricas e octaédricas, sendo por isso classificadas em uma subclasse chamada filossilicatos. A camada tetraédrica consiste de óxido de silício. A camada octaédrica consiste de íons oxigênio e hidróxidos ligados a um centro de íons alumínio ou magnésio (podendo ser ferro também). As argilas podem ser classificadas em 3 grupos dependendo da quantidade de camadas que compõem sua estrutura. Esses grupos por sua vez são divididos em subgrupos com base no tipo de íon da camada octaédrica. A terceira divisão é feita de acordo com seu grau de expansão quando em suspensão aquosa [3].

Dada à abundância e distribuição dos compostos de ferro e silício, não deveria ser uma surpresa se encontrássemos ferro associado às argilas. Isso é um fato de extrema importância em muitos processos que ocorrem em diferentes tipos de ecossistemas [4].

O teor de ferro estrutural pode variar de argila para argila, podendo chegar a 20% para a nontronita e de 3% no máximo para montmorilonitas. O ferro pode estar presente tanto nos sítios octaédricos ou tetraédricos de argilas 1:1 (tetraedro-octaedro - TO) ou 2:1 (tetraedro-octaedro-tetraedro - TOT). O ferro pode existir como um cátion compensador (balanço de carga) em complexos de troca iônica das argilas. Nos solos naturais, oxihidróxidos de ferro (geralmente Fe^{+3}) são comumente precipitados ou adsorvidos na superfície de argilominerais ou admitidos como uma fase separada [4]. Algumas dessas fases podem ser inclusive estabilizadas pelas argilas [5]. Há ainda uma forma de ferro mista ($\text{Fe}^{+2}\text{-Fe}^{+3}$), denominada

Green rust que tem atraído muito a atenção dos cientistas, pois parece ser uma fase altamente reativa em alguns solos e sedimentos [4].

Neste trabalho foram preparados, por duas rotas diferentes, materiais mistos ferro-argila. Estes foram caracterizados por difratometria de raios X, espectroscopia eletrônica e vibracional, comportamento eletroquímico. Em seguida esses materiais foram empregados como sensor eletroquímico e agente catalisador na degradação de azo-corantes.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é a preparação e caracterização de materiais mistos formados pela interação de oxihidróxido de ferro obtido por precipitação em meio básico e por método térmico com argilas do tipo montmorilonita e avaliação dos materiais obtidos na degradação de azo-corantes, bem como possível uso como sensor eletroquímico.

2.2. Objetivos Específicos

- Preparação dos óxidos de ferro coloidais;
- Intercalação dos óxidos nas argilas bentonita;
- Caracterização estrutural dos materiais, utilizando técnicas tais como: difratometria de raios X, espectroscopia UV-Vis, FTIR e análise térmica;
- Caracterização eletroquímica;
- Testes na degradação de corantes;
- Teste como sensor eletroquímico.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. No Início

A cerca de 15 bilhões de anos um grande evento cosmológico ocorreu dando início ao universo e a tudo que conhecemos hoje. A esse acontecimento dá-se o nome de *big-bang*. Teoria desenvolvida pelo físico George Gamow (1904-1969) sobre a origem do universo [6].

Nos primeiros microsegundos após o big bang, todas as forças se tornaram distinguíveis (forte, eletromagnética, fracas e gravitacionais) conforme ilustrado na figura 1. O universo nesse momento se encontrava cheio de partículas elementares, quarks, antiquarks, léptons, antiléptons e fótons [7]. Com a distinção das forças físicas e o esfriamento do universo, a matéria e radiação que antes estavam em equilíbrio passam agora a ser alvo das forças fortes, formando assim os primeiros núcleos atômicos (H e He) [6]. À medida que esses eventos foram evoluindo, estrelas foram sendo formadas, e a partir das complexas reações nucleares que ocorrem nestas, muitos outros elementos, incluindo o ferro foram formados [8].

O núcleo de ferro é o núcleo mais estável que existe no universo, seguido do níquel [8-10], não sendo ao acaso se pensar que estes são os constituintes principais do núcleo da terra. A figura 2 traz um breve resumo das diversas formas de ferro encontrado na crosta terrestre.

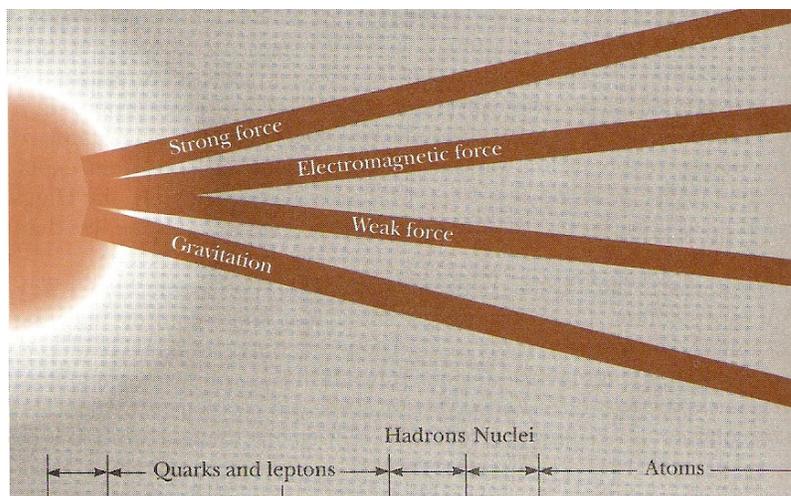


Figura 1. Ilustração do *big bang* e formação dos primeiros átomos [7].

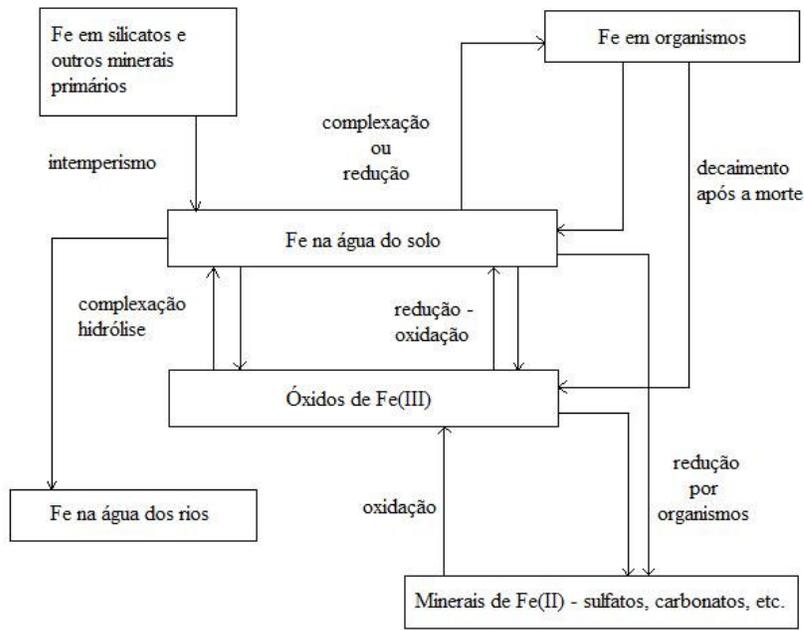


Figura 2. Ilustração de algumas formas de Fe que existem na crosta terrestre e como elas interagem, adaptado da referência [4].

3.2. Ferro na História

O ferro é encontrado preferencialmente na forma de óxidos. Estes óxidos correspondem aos materiais mais antigos utilizados pelo homem [11]. Talvez nenhum outro elemento tenha causado tanto impacto na história quanto este. Se olharmos atentamente nossa história, veremos que há determinados fatos ou eventos que ficaram marcados numa época em que determinado tipo de material dominava. Esse material poderia ser uma rocha lascada ou polida, que é o que conhecemos como idade da pedra lascada e polida, respectivamente. Temos ainda uma era em que cobre dominou (idade do cobre) seguido da idade do bronze. Pouco mais tarde temos a era predominante do ferro, conhecida como idade do ferro (embora haja certa polêmica sobre essa data (900 a.C). A figura 3 ilustra essas datas históricas e outros pontos relevantes [12].

O ferro elementar passa a ser utilizado em diversas culturas em épocas diferentes, e com valor diferente [13,14]. Durante muito tempo foi tido como metal precioso, o qual era trocado por ouro e prata. Era considerado, também, como uma espécie de presente dos deuses, já que todo ele era de origem meteorítica (o céu era tido como lar das divindades). Sua

metalurgia era complicada nesse tempo, e apenas poucos povos a dominavam, sendo o povo Hitita um deles. Os segredos de sua metalurgia foram abertos a muitos outros povos com a ascensão do império romano, mas seu maior impacto ainda estava por vir. Com o advento dos altos fornos, passou-se a extrair ferro de minérios. Inicia-se aí a revolução industrial (século XIX) [15,16]. Nessa época, com o intuito de melhorar a eficiência das máquinas a vapor, foram desenvolvidos também os pilares da termodinâmica através dos estudos de Black, Rumford, Hess, Carnot, Mayer, Joule, Clausius, Kelvin, e Helmholtz, que estabeleceram os princípios básicos da teoria de energia [17]. A partir daí é gerada uma vasta literatura sobre sua metalurgia, corrosão, entre outros. No entanto ainda existiam alguns segredos que persistiam em desafiar a ciência no que se refere a sua metalurgia. Talvez o maior deles se encontrasse em Nova Delhi (Índia), onde há um monumento de ferro construído a mais de 1600 anos por indús, e que apresenta apenas leves deteriorações devido à corrosão (figura 4). A técnica para se obter ferro com tamanha resistência à corrosão foi desvendada recentemente [15]. As figuras 5-10 ilustram um pouco a função do ferro na cor do solo, seus usos na antiguidade, e sua evolução com o passar dos anos.



Figura 3. Principais eventos e eras históricas [12].



b



Figura 4. A) Punhal de ferro com cabo de ouro. Encontrado por Howard Carter em Novembro de 1920 na tumba de Tutancâmon [12]. B) Monumento de ferro em Nova Delhi [15].

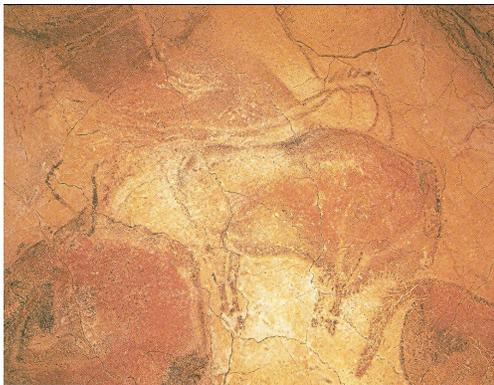


Figura 5. Sala dos bisontes na gruta de Altamira na Espanha. Ilustra o uso dos óxidos de ferro como pigmentos (ainda em uso nos dias de hoje). A pintura data do período Paleolítico Superior [12].

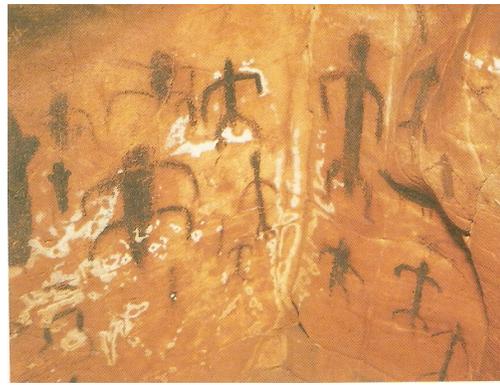


Figura 6. Pintura rupestre da gruta dos Genoveses em Levanzo [12].



Figura 7. Diferentes colorações de solo devido a: a) Goetita (Ochrept, França), b) Hematita (Ultisol, Brasil), lepidocrocita (Aquept, África do Sul), d) Formação de Ferrihidrita pela oxidação de ferro II em uma nascente de água [5].

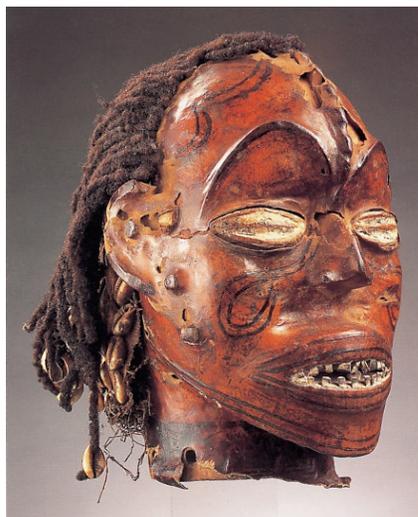


Figura 8. Máscara colorida com óxido de ferro (Ekoi, Nigéria) [5].



a)



b)

Figura 9. Uso dos óxidos de ferro como pigmentos. A) Casa de verão de C. F. Lunne próximo de Upsala, Suécia, pintada com hematita produzida a partir da calcinação da pirita. B) Casa da galeria de arte de Lenbach, Munich, pintado com goetita [5].



Figura 10. Pigmentos naturais de óxidos de ferro [5].

3.3.Argilas na História

Durante muito tempo o homem foi um ser nômade. Estava sempre à procura de locais onde houvesse fartura de água, caça, pescados e ervas. À medida que esses recursos se tornavam escassos, era necessário mudar novamente. Foi assim até que uma grande descoberta fora feita. Tal descoberta foi à semente. Juntamente com a agricultura surge agora à pecuária, ou seja, o homem passa agora a um estágio de produção de seus principais

alimentos. Mas ainda faltava algo para se armazenar essas sementes, água, entre outros. O homem passa agora a moldar diferentes tipos de barro e secá-los ao sol ou fogo. Inicia-se agora a fabricação e aprimoramento das cerâmicas. Isso ainda gera um pouco de controvérsia entre historiadores, pois muitos povos que continuaram nômades preferiam coisas mais leves feitas de bambu ou pele de animais. A cerâmica mais antiga encontrada até hoje data de 10.000 a.C, feita pelos jomons no Japão. Na América ela surge somente por volta do IV e III milênio a.C [12].

As figuras 11 e 12 ilustram dois exemplos de usos corriqueiros das argilas na antiguidade.

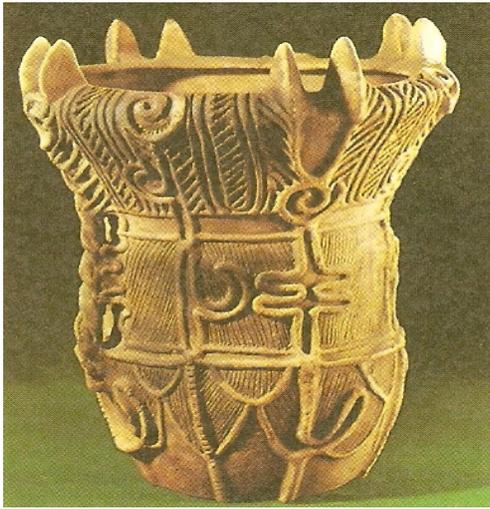


Figura 11. Vaso em terracota III-II milênio a.C. Museu Nacional de Tóquio [12].

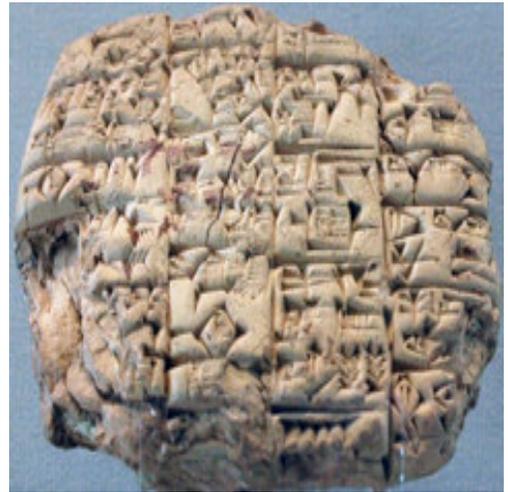


Figura 12. Recibo pago ao rei babilônico Nabucodonosor [18]

3.4. Um pouco de ciência

A síntese de novos materiais com desempenho e propriedades otimizadas constitui uma área em constante expansão nas ciências dos materiais. Compósitos formados pela combinação de argilominerais com outros materiais têm sido muito estudados, principalmente pelos argilominerais não agredirem o meio ambiente, pois se degradam naturalmente. De uma maneira geral, pode-se considerar um compósito como sendo qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que seja obtida uma melhor combinação de propriedades (concreto, por exemplo)[19]. De acordo com esse princípio da ação combinada, esses materiais apresentam propriedades únicas que seriam de obtenção impossível a partir de seus componentes individuais. As propriedades dos compósitos são, muitas vezes, uma combinação sinérgica ou totalmente nova em relação a seus componentes individuais. Muitos materiais compósitos são compostos por apenas duas fases; uma é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada, frequentemente de fase dispersa. Quando uma das fases apresenta-se em escala nanométrica, este passa a ser denominada nanocompósito [19].

3.4.1. Argilas

As argilas pertencem à classe dos minerais chamados de argilominerais, que se originam das rochas ou de sedimentos rochosos, como resultado do intemperismo [20]. Os argilominerais são constituídos por partículas muito pequenas de silicatos de alumínio hidratado, com a presença de outros elementos. Devido à sua estrutura peculiar, esses silicatos são chamados mais precisamente de filossilicatos, uma vez que sua estrutura é formada pelo empilhamento de folhas de óxido de silício e tetraedros de alumínio (ou outro metal). O empilhamento dessas folhas tetraédricas com octaédricas forma as camadas [20]. O empilhamento dessas folhas por sua vez, dá origem ao que hoje se chama de lamelas [20]. A maneira como as folhas estão empilhadas difere para os vários tipos de argilominerais e vários tipos de seqüências regulares e irregulares podem existir [21]. As ligações fracas entre as camadas são responsáveis pela fácil clivagem paralela às direções perpendiculares ao eixo c , isto é, paralela aos planos basais, de onde resulta a forma, morfologia ou hábito lamelar de grande parte dos argilominerais [20]. Nas montmorilonitas especificamente, as folhas são contínuas nas direções dos eixos a e b e estão empilhadas ao acaso umas sobre as outras, em alguns tipos, enquanto em outros pode apresentar alguma ordem [4].

As interações que mantêm as lamelas dos argilominerais unidas umas as outras ocorrem por forças de van der Waals ou eletrostática. O que define o tipo de interação existente no argilomineral é a natureza elétrica das lamelas. Estas podem ser neutras, predominando assim as forças de van der Waals, ou ainda carregadas positivamente (muito rara) ou negativamente. Essas cargas fazem com que a interação seja do tipo eletrostática, sendo necessário um contra íon para estabilização da estrutura lamelar [4]. Por serem fracas, essas ligações se rompem facilmente sob determinadas circunstâncias, produzindo uma série de folhas. Esse processo é conhecido como exfoliação. No caso das montmorilonitas, isso ocorre com um aumento da distância basal de até 40 ângstrons [20].

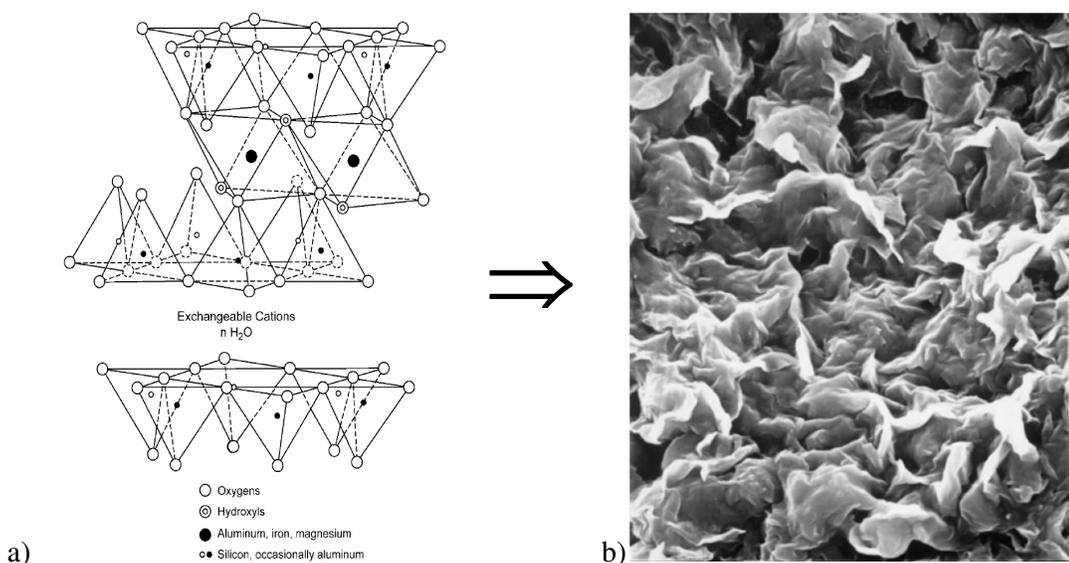


Figura 13. a) Estrutura lamelar da Argila smectita, b) micrografia de montmorilonita sódica [21].

Dentre os minerais de argila, é de especial interesse o grupo da Bentonita, no qual encontram-se as argilas do tipo montmorilonita, que apresentam as menores partículas encontradas em um argilomineral. Ela é constituída por partículas cristalinas e lamelares, descritas como placas ou lâminas de perfil irregular, muito finas, dispostas em um arranjo T–O–T (2:1), indicando que se repetem duas camadas tetraédricas alternadas por uma octaédrica de metais (que pode ser Fe, Mg entre outros, porém, mais comumente, alumínio, Al) como mostrado na Fig 13 [21].

A camada tetraédrica de silício e a camada octaédrica estão fortemente ligadas de forma covalente e, portanto, são bastante estáveis. No espaço interlamelar, há água e cátions

livres como Na^+ , Ca^{+2} , K^+ , os quais são os responsáveis pelo empilhamento da estrutura lamelar e são passíveis à troca. Na verdade, a natureza dos cátions presentes, pode determinar o comportamento da argila em uma variedade de situações; por exemplo, se na estrutura estiverem presentes cátions Na^+ a argila pode expandir-se e absorver água, enquanto que, se o cátion for Ca^{+2} , a quantidade de água que penetra entre as lamelas é limitada, de modo que essas não se expandam e permanecem unidas umas as outras por atrações eletrostáticas, que são muito mais fortes do que interações do tipo van der Waals [22].

As argilas possuem propriedades de troca iônica, que pode ocorrer por duas vias. A primeira é a adsorção na superfície, e a segunda, é o que se chama de troca iônica verdadeira, que é a troca de íons através da camada basal (lamelas) [23]. A isso se dá o nome de intercalação. Outra propriedade importante, com inúmeros trabalhos publicados, é com relação a seu potencial catalítico [24]. Isso se deve à sua natureza ácido-base [24]. Muitos estudos têm sido realizados com argilas na área de catálise, principalmente na indústria petrolífera, onde é utilizada como catalisador ácido [24]. Outra característica muito interessante dos argilominerais, é que eles provocam uma reestruturação no material intercalado. Estudos indicam que a água contida no espaço interlamelar não se apresenta com a estrutura típica da água no estado líquido, mas sim num estado cristalino similar ao gelo [21].

3.4.2. Intercalação e Pilarização

O termo intercalação refere-se, literalmente, ao ato de inserção de espécies hóspedes dentro de uma matriz hospedeira cristalina, que contém um sistema interconectado de sítios reticulares vazios [25]. A matriz hospedeira provê um sistema interconectado de sítios desocupados [26]. Sendo assim podemos representar esquematicamente a reação como sendo:



Onde: G = *guest* (hóspede), H = *host* (hospedeiro), S= sítios disponíveis.

Deve-se notar que essa é uma reação reversível conforme ilustrado pela equação 1. Essa reação é considerada como sendo topotática, pois, a matriz hospedeira mantém sua integridade estrutural e composição química no decorrer da intercalação e desintercalação [26]. A primeira reação de intercalação foi notificada por Schaufautl em 1841, mas foi

apenas em 1961 que a química de intercalação recebeu maior atenção, devida a uma série de problemas técnicos importantes como a dos eletrodos para baterias de alta densidade energética, supercondutividade e catálise. Embora a intercalação esteja, tradicionalmente ligada a matrizes lamelares, hoje ela se estende também a interações em que a matriz não é lamelar [26]. Convém ressaltar que argila e grafite (primeiro composto utilizado) não são os únicos materiais hospedeiros que se conhecem e são utilizados, existe, uma grande variedade de compostos inorgânicos como óxidos de materiais de transição, calcogenetos, haletos, oxihaleto e até mesmo ligas metálicas. Já os “hóspedes” variam desde simples espécies atômicas como hidrogênio até complexos organometálicos como cobaltoceno, cromoceno e cromo dibenzeno [26].

Quando os materiais intercalados são tratados termicamente, temos o que se conhece hoje como pilarizados [4]. No caso das argilas também são conhecidos como PILC's (do inglês, Pillared Interlayered Clays) [4]. Esse termo é comumente associado com a formação e preparação de materiais microporosos cataliticamente ativos [4].

Segundo Bergaya et al, três critérios devem ser seguidos para uma pilarização [4].

- i- Intercalação de quase-reversibilidade de várias espécies (carregadas ou não carregadas, orgânicas e inorgânicas) que causem um aumento considerável no espaçamento basal (d_{001}) do argilomineral, o que é identificado por DRX.
- ii- Após o aquecimento, a alta temperatura, esse espaçamento pode decrescer um pouco, mas a estrutura não pode colapsar.
- iii- O último e mais importante critério é que esse produto deve possuir certa porosidade, isto é, a espécie intercalada não deve preencher totalmente o espaço interlamelar (isso ocorre com a argila clorita).

No entanto, estudos posteriores, com diferentes materiais lamelares levaram Bergaya a modificar um pouco esses critérios. Hoje os três novos critérios são [4]:

- i- Intercalação, geralmente por troca dos cátions inorgânicos presente no espaço basal por pilares catiônicos seguido de um aumento de, no mínimo, 0,7 nm (levando a um material cuja estrutura é similar àquela apresentada pela zeólita em suas aplicações).
- ii- Uma “altura livre” (associada à altura do material e porosidade, mas que nem sempre é corretamente avaliada por medidas de porosidade).
- iii- O espaçamento basal e “altura livre” não devem variar quando o material é aquecido a 200 °C ou, em alguns casos até 700-800 °C em atmosferas anidras ou hidrotermais, ou quando o pH é variado.

Segundo a IUPAC, “pilarização é um processo pelo qual um composto lamelar é transformado, termicamente, em um material micro e/ou mesoporoso com retenção da estrutura do material hospedeiro”[27].

Agora podemos definir que um composto pilarizado é um composto que deve possuir estabilidade térmica e química, com alguma organização do espaço lamelar que permita a identificação do espaçamento basal (d_{001}) e acessibilidade do espaço interlamelar por moléculas que possuam, no mínimo, o tamanho o N_2 .

Os principais fatores que influenciam o processo de intercalação/pilarização estão diretamente relacionados à natureza da argila, ao material a ser intercalado e as condições experimentais [4].

No que se refere ao uso das argilas como matriz hospedeira, a natureza da argila é muito importante, pois isso determina a composição e carga das lamelas, bem como os sítios de substituição isomórfica (na camada octaédrica e/ou tetraédrica). A dimensão e a forma das camadas da argila e os diferentes arranjos de partículas e agregados também é importante. Esses arranjos estão relacionados à concentração inicial da dispersão em meio aquoso da argila [4]. Monocamadas e partículas podem ocorrer em dispersões diluídas, enquanto agregados podem se formar em dispersões concentradas. A expansão (inchamento) da argila natural (montmorilonita, hectorita, beidelita, saponita) e esmectitas sintéticas (saponita e laponita) quando em solução, faz destas as argilas mais utilizadas como matrizes hospedeiras. Isso é devido ao fato do primeiro passo na síntese do pilarizado ser a intercalação do agente pilarizante por troca iônica (outros argilo-minerais também são utilizados, porém, esses são os mais importantes) [4].

A natureza do cátion trocável também é importante. Esmectitas sódicas são utilizadas na maioria dos casos, pois, essas argilas são dispersíveis em água, o que facilita a intercalação do agente pilarizante por troca iônica. Em alguns casos, as argilas são purificadas, ou organicamente modificadas antes da intercalação do pilarizante [4].

As impurezas associadas às argilas naturais podem originar uma distribuição não homogênea de partículas, e tal purificação pode ser muito trabalhosa e consumir muito tempo. Sendo por esse motivo preferível a utilização de argilas sintéticas de alta pureza como matrizes [4]. Logo, a síntese direta de argilas pilarizadas a partir de silicatos lamelares sintéticos tem sido uma alternativa para se obter tais materiais (PILC's) [4].

O interesse pela intercalação (não somente por pilarizados) tem aumentado consideravelmente por diversas razões, dentre as quais se podem destacar a possibilidade de alterações nas propriedades ópticas, químicas e eletrônicas do material composto [28-30].

3.4.3. Compostos Ferro-Oxigênio

A literatura apresenta cerca de 17 óxidos de ferro, muitos deles obtidos sinteticamente [5]. De todos esses óxidos, hematita (Fe_2O_3), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e magnetita (Fe_3O_4), são os óxidos puros mais conhecidos, os demais são chamados de oxihidróxidos [11].

De maneira geral, os óxidos e hidróxidos de ferro coloidal sempre foram objetos de estudo, o que fez com que algumas de suas fases fossem identificadas e caracterizadas. Essas fases compreendem um amplo grupo de compostos amorfos e cristalinos que podem ser obtidos por vários métodos na forma de “óxidos férricos hidratados” ou “hidróxidos férricos” [11]. Todos os óxidos, de uma maneira geral, apresentam uma área superficial muito grande, e podem ser usados como agentes adsorventes e como catalisadores [5,31,32]. Outros usos incluem, a indústria de pigmentos, semicondutores, entre outros [33]. Neste trabalho é dada atenção especial a akaganeíta.

A akaganeíta é encontrada como um produto natural da corrosão do ferro em meios contendo ânions Cl^- . O composto é largamente empregado na indústria de pigmentos como um catalisador ou adsorvente. Akaganeíta ou $\beta\text{-FeOOH}$ possui importância industrial na fabricação de materiais ferromagnéticos, como $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Akaganeíta possui estrutura de túnel (figura 14) é um material com capacidades catalíticas promissoras em síntese química. O band-gap de energia do material é de 2,12 eV, tornando a akaganeíta um semicondutor. Essa propriedade faz dela um material apropriado na catálise de reações redox, e suas propriedades anfotéricas permitem seu uso como catalisador ácido/base [33]. Sua fórmula química idealizada é $\text{FeOOH}_{1-x}\text{Cl}_x$. O túnel é parcialmente ocupado por ânions cloreto que parecem ser essenciais para a manutenção da estrutura. Os ânions cloreto podem ser trocados por F^- , íons Br^- e I^- são grandes demais e não favorecem sua formação. Existe um composto similar a akaganeíta formado a partir de nitrato de ferro III, denominado nitrato de oxihidróxido de ferro III. Um outro composto provavelmente produzido a partir do intemperismo sobre a pirita (FeS_2) e denominado schwertmanita, também possui a mesma estrutura de túnel e sua fórmula idealizada é $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_5(\text{SO}_4)_{1,5}$ [34].

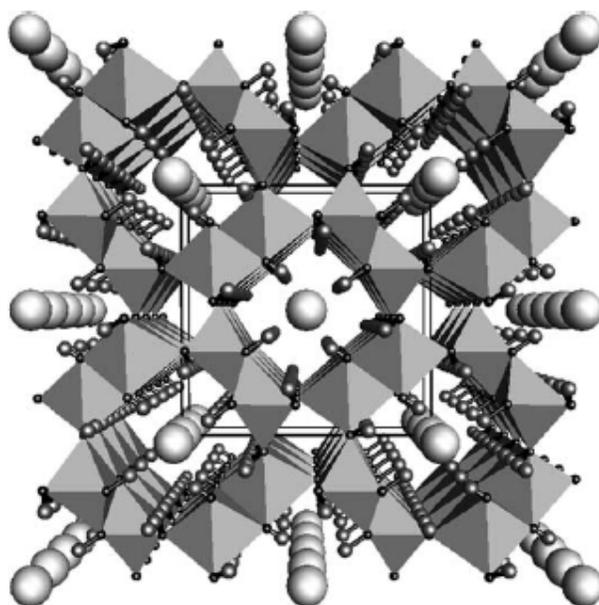


Figura 14. Estrutura cristalina da Akaganeíta. As esferas grandes representam os íons cloreto, e as pequenas hidrogênio [35].

As principais rotas de síntese para obtenção dos óxidos e oxihidróxidos de ferro descritas na literatura são: hidrólise de soluções acídicas de sais de Fe^{+3} , decomposição de quelatos metálicos, métodos sol-gel, transformações de fase, hidrólise oxidativa de sais de Fe^{+2} , transformação da ferrihidrita e precipitação hidrotérmica [5,36-37].

3.4.4. Associação de Fases

As argilas encontram-se, na maioria das vezes (quando não, temos as jazidas), associadas aos oxihidróxidos, juntamente com oxihidróxidos de alumínio, manganês e ácidos húmicos (resultante da decomposição de matéria orgânica), e são responsáveis pela limpeza pesada dos solos [38]. Em outras palavras, aquilo que as bactérias e fungos não conseguem degradar, são degradados por esse compósito. Isso se deve a fatores como sinergismo, mas, principalmente ao fato dos oxihidróxidos de ferro e demais (oxihidróxidos de alumínio e manganês) possuírem OH^- na superfície, que são grupos altamente reativos [39].

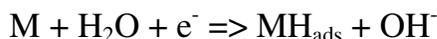
3.4.5. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica tem sido utilizada por pesquisadores das mais diversas áreas devido a sua facilidade de aquisição de informações e aplicabilidade. Podemos utilizá-la, tanto para quantificar, quanto para realizar estudos cinéticos e/ou termodinâmicos. A eficiência da técnica se deve, em grande parte, à sua habilidade para descrever o comportamento redox de espécies eletroativas dentro de uma extensa faixa de potencial [40-42].

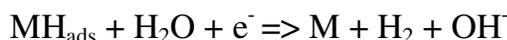
A voltametria é uma técnica muito utilizada no estudo dos processos de corrosão do ferro. Isto é de grande importância tecnológica, principalmente no quesito acumulador de carga alcalino, neste caso ferro/hidróxido devido à hidrólise de água e com a corrosão em álcalis fortes [43,44]. A variedade de fases de compostos oxigênio-Fe geradas nesses processos é grande, e não existe nada de definitivo com relação a isso, pois podem ser diferentes dependendo do tipo de álcalis utilizado bem como da concentração, número de ciclos voltamétricos e forma do voltamograma [43-45].

Os processos catódicos em solução alcalina podem ser uma fonte de hidrogênio. No entanto, esses parâmetros foram estabelecidos somente para cátodos de ferro [46]. A entrada de hidrogênio em meio alcalino é significativamente menor que aquela que ocorre em meio ácido [46]. Isso se deve à diferença de mecanismos da reação de evolução de hidrogênio (REH) e diferentes estados de superfície. Estes, por sua vez, são determinados geralmente por filmes na superfície (óxidos ou oxihidróxidos de ferro nesse caso) [46]. Três são os passos conhecidos da REH, conhecidos como Volmer, Heyrovsky e Tafel [46]. Em meio alcalino as reações são:

Volmer (descarga)



Heyrovsky (dessorção eletroquímica)



Tafel (dessorção química)



Além da dessorção de hidrogênio na forma de gás, alguns dos átomos adsorvidos

MHads entram na fase metálica (MHabs) [45]. Essa transferência interfacial é dada por:



Tais processos também ocorrem na superfície dos materiais aderidos a superfície do eletrodo.

Esse hidrogênio gerado pode reduzir Fe^{+3} a Fe^{+2} [45]. Os mecanismos da REH em óxidos e hidróxidos de ferro podem diferir daquelas do ferro metálico [46]. Tsuru e colaboradores sugeriram que a cobertura por hidrogênio na superfície de Fe_3O_4 é maior; de fato, nesse estudo de Tsuru foi observado um máximo de permeação de hidrogênio no potencial de redução de Fe_3O_4 [46].

Esses parâmetros citados acima são de extrema importância para o entendimento dos fenômenos eletroquímicos que regem os óxidos e oxihidróxidos de ferro. A principal dificuldade é que a maioria dos estudos é feito com Fe_3O_4 , e pouco, ou quase nada se conhece da eletroquímica dos demais óxidos e oxihidróxidos de ferro.

3.4.5.1 Eletrodos Quimicamente Modificados

Um eletrodo pode ser quimicamente modificado pela imobilização de uma camada de material em sua superfície. O eletrodo modificado possui em sua superfície o caráter do material imobilizado e pode ser utilizado para realizar experimentos eletroquímicos. Os eletrodos modificados são encontrados em uma grande variedade de aplicações, pois oferecem novas propriedades, como a habilidade de armazenar carga (como em uma bateria), induzir novas e específicas reações químicas, atuar como semicondutor orgânico e catalisar reações [42].

Os eletrodos modificados podem ser classificados de acordo com o método de ligação do filme ao eletrodo (fisiosorção, quimiosorção, e ligado covalentemente) e composição do filme (argilas, zeólitas, sol-gels, polímeros e DNA) [47].

Eletrodos modificados com argila possuem muitas propriedades que tornam seu uso na modificação de eletrodos muito interessante. Esses feitos incluem abundância, baixo custo, diversidade, alta estabilidade química, baixa toxicidade e pliability [47-52]. A diversidade provém das diferenças na composição química, carga, tamanho e principalmente íons [50]. As argilas podem também suportar ambientes altamente oxidantes e altas temperaturas [52]. Portanto, argilas são muito empregadas como agentes modificadores de eletrodos quando se necessita de um agente de proteção para outras substâncias presentes no eletrodo, cuja integridade seria comprometida [47].

Eletrodos modificados com argilas são usados em estudos fundamentais de transferência eletrônica e na construção de sensores [47]. A natureza iônica da água na região interlamelar favorece tais processos eletroquímicos. Além disso, essa propriedade é controlável e mais ou menos inócua, permitindo que muitas espécies diferentes retenham suas atividades [47]. A aplicação desses dispositivos envolve reconhecimento molecular, catálise química, eletrocatalise e pré-concentração de moléculas de analito [47]. As propriedades de troca iônica das argilas também possuem muitas aplicações práticas [47].

Eletrodos modificados com materiais sol-gel, também possuem larga aplicação. O termo sol-gel é usado para descrever uma larga classe de estruturas sólidas obtidas a partir da gelificação de uma solução coloidal [47]. Os materiais comumente utilizados na modificação dessa classe de eletrodos são: pentóxido de vanádio, óxido de manganês, óxido de tungstênio, dentre outros [47]. Esses por sua vez também podem ser utilizados em conjunto com as argilas, produzindo compósitos. Estes compósitos podem ser utilizados como agentes modificadores de eletrodo [53].

3.4.6. Perspectivas

No passado, calculava-se o índice de desenvolvimento de um país em função da quantidade de ácido sulfúrico que ele utilizava [54]. Mas esse composto gera sérias complicações ambientais. Hoje esta substância está sendo substituída por catalisadores ácidos sólidos, que são as argilas naturais ou tratadas, ou as zeólitas naturais ou sintéticas [4]. Nos catalisadores ácidos sólidos a acidez está associada aos poros estruturais do cristal, podendo ser maior do que a acidez do ácido sulfúrico concentrado, pois o H^+ está ligado à superfície [38]. Uma argila pilarizada com óxido de alumínio é um exemplo de uma argila superácida [4,38]. Outro fato importante é que muitas vezes é possível controlar a reatividade da superfície, mediante seu tratamento com ácido ou base ou simplesmente através do controle do tamanho da partícula, no caso dos óxidos.

Oxi-hidróxidos de ferro são utilizados em diversas áreas do conhecimento, que variam desde, sua função nos solos, até aplicações medicinais [5]. São excelentes adsorventes de cátions e ânions tais como: Zn^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} , Cu^{+2} , Ag^+ , Ni^{+2} , Co^{+2} , Cr^{+3} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , PO_4^{-3} , AsO_4^{-3} , VO_4^{-3} , $H_2AsO_3^-$, $H_2BO_3^-$, SO_4^{-2} , SeO_4^{-2} , SeO_3^{-2} , $S_2O_3^{-2}$ e CrO_4^{-2} , todos com faixas de pH bem definidas, o que pode ser utilizado para selecionar o cátion ou ânion de interesse [36].

Nos últimos anos, está ocorrendo uma grande revolução no que se refere à síntese de

novos materiais, decorrente do grande apelo ambiental por novos materiais sintetizados. Antigamente gastava-se dinheiro para produzir, gerando uma quantidade imensa de resíduos. Hoje se gasta muito mais para tratar tais resíduos, ou seja, todo ganho do passado, agora é, em parte prejuízo. Não é suficiente se ter um excelente material, se isso trouxer grandes complicações ambientais. Hoje temos a necessidade de aumentar, tanto a eficiência, quanto a aceitabilidade ambiental dos processos industriais, e isso, por sua vez, está levando ao desenvolvimento de catalisadores heterogêneos na indústria química [55].

Muitas indústrias se utilizam de algo que é de extrema importância na conservação da vida. A água. Mas nem sempre ela tem o devido tratamento antes de ir para o leito de um rio. Dependendo do tipo de indústria, pode-se “contaminar as massas”, pois muitos são os produtos ou elementos cumulativos nos organismos e que se distribuem através da cadeia alimentar [56]. Podemos citar como exemplo, a contaminação por mercúrio nos garimpos de ouro no Rio Amazonas. Exemplos de indústrias que utilizam grandes volumes de água, são a indústria papelreira e a indústria de tecidos (no tingimento), e lançam no leito dos rios grande quantidade de compostos fenólicos (papelreira) e principalmente azo-corantes (indústria de tecidos), ambos de grande impacto ambiental [57-64]. Devido à situação atual das reservas hídricas (água doce), há muita pesquisa para a purificação dessas águas. Outra saída seria a dessalinização de água do mar para consumo animal, mas tal processo, ainda é inviável [65]. O surgimento de uma nova área de pesquisa chamada de POAS (processos oxidativos avançados) dos quais o processo Fenton é um dos mais antigos, é muito utilizado nos processos de purificação de água contaminada por diferentes compostos [66]. O processo Fenton foi observado pela primeira vez em 1876. No entanto, pelo fato de se utilizar ferro de valência zero, a reação cessava à medida que o ferro era consumido, e a metodologia ficou esquecida por muitos anos [56]. Hoje existem diversas variantes desse processo, chamados de processos “like-Fenton”, que se utiliza de fontes menos energéticas [67-69]. A reação base do processo Fenton é:



Tanto a akaganeíta quanto as argilas já são de conhecido interesse comercial, principalmente pela indústria petrolífera (como catalisadores). A akaganeíta pode ser utilizada para obtenção de materiais magnéticos, pois seu tratamento térmico leva a formação de maghemita, bem como de hematita, caso as condições sejam mudadas [5]. Esses materiais magnéticos podem, por sua vez, ser aplicados, desde um simples imã até as modernas técnicas medicinais de tratamento de câncer [5]. A akaganeíta pode ser utilizada como catalisador

ácido-base em outras áreas, além da indústria petrolífera. O processo Fenton é uma delas. No entanto, sabe-se que a formação de muitas substâncias orgânicas pode ser realizada utilizando ferro, ou seus óxidos como catalisadores, sendo seu uso, portanto, muito mais abrangente [5]. Isso provém de sua natureza anfótera e da natureza da superfície de seus óxidos e oxihidróxidos!

Dada à importância de muitos processos biológicos dependentes de ferro, a akaganeíta pode ser utilizada como sensor eletroquímico de espécies orgânicas, pois é muito estável em solução aquosa e orgânica. A glicose, por exemplo, é uma delas [70]. A akaganeíta é, também, um semicondutor, podendo ser utilizado na indústria eletrônica [5]. Pode ser utilizado também como adsorvente de diversos metais, e é, portanto, um material promissor no tratamento de efluentes [36].

Os MMs (materiais mistos) aqui apresentados possuem boa estabilidade em solução aquosa, característica esta, bastante interessante, já que os mesmos serão utilizados como modificadores de eletrodos. Desta maneira, para a caracterização eletroquímica dos MMs um eletrodo de platina ou outro metal, bem como carbono, pode ser modificado pela deposição direta de alíquotas das suspensões dos colóides e evaporação do solvente, obtendo-se um filme do material na superfície do eletrodo. O tipo de adesão é física. O processo de modificação do eletrodo é ilustrado na figura 15.

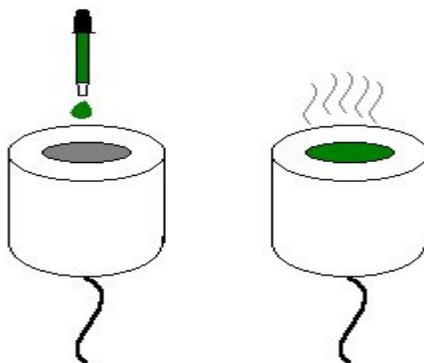


Figura 15. Esquema de modificação de eletrodo.

As argilas, além de excelentes catalisadores em muitas reações, são excelentes matrizes inorgânicas, capazes de estabilizar a fase akaganeíta. Também são conhecidas pela reatividade que possuem quando associadas, formando compósitos naturais de oxihidróxidos de ferro-argila [39]. Esses materiais podem vir a ser úteis nos estudos de otimização dos acumuladores de carga ferro/OH, já que a evolução de hidrogênio é um dos principais problemas nos acumuladores. No caso da akaganeíta todos os processos são independentes da presença de oxigênio.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Local do experimento

Os colóides de partida (ferro e argila) e os materiais mistos foram preparados no Laboratório de Materiais e Compostos Inorgânicos da UNICENTRO, LabMat. Para caracterizá-los foram feitas análise de difração de raios-X e espectroscopia no UV-Vis e Infravermelho Próximo, sendo estes dados obtidos no Instituto de Química da USP-SP. Voltametria cíclica, espectroscopia UV-Vis por refletância difusa, análise térmica (TG-DTA), testes de degradação de corantes e como sensor eletroquímico foram realizados no próprio LabMat.

4.2. Material experimental

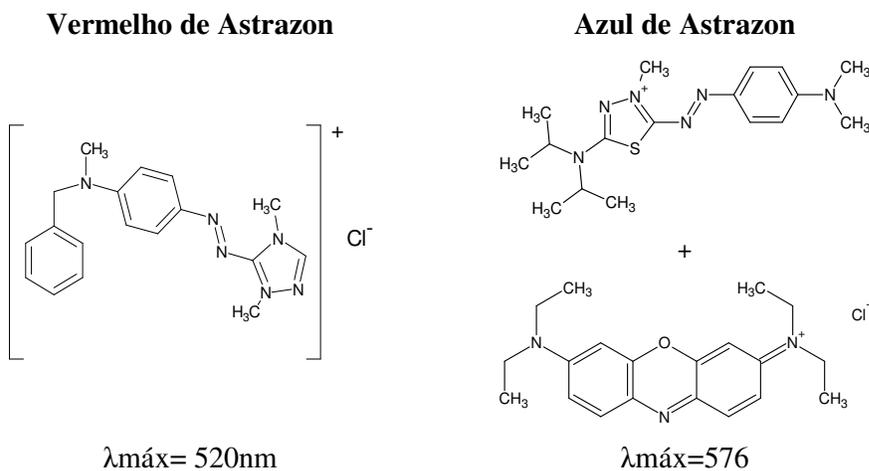
As argilas utilizadas são denominadas Bentonita, composta predominantemente pelo argilomineral montmorilonita, do grupo da esmectita. As amostras foram enviadas por um grupo de pesquisa da Universidade Federal de Campina Grande, e nomeadas como: Brasgel (Br), Chocolate (Ch), Sódica Importada (SI) e Verde Lodo (VL). Dessas, sabe-se que Br e SI são argilas sódicas, enquanto que Ch e VL são cálcicas.

Além das argilas, utilizou-se para a realização de todas as etapas do trabalho os reagentes listados abaixo:

- Cloreto férrico hexa hidratado- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CRQ)
- Perclorato de Sódio- NaClO_4 (Vetec)
- Hidróxido de Amônio- NH_4OH (Synth)
- Hidróxido de Lítio- LiOH (Fisher)
- Hidróxido de Potássio- KOH (Synth)
- Hidróxido de Sódio- NaOH (Synth)
- Ácido Clorídrico- HCl (Biotec)
- Água destilada de grau nanopura
- Glicose PA- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (Merck)
- Peróxido de Hidrogênio de comercial 10 volumes
- Corante Azul e Vermelho de Astrazon

O corante azul de astrazon é uma mistura de duas substâncias. Sua estrutura é dada na tabela 1:

Tabela 1: Estrutura dos corantes utilizados no teste de degradação foto Fenton.



4.3. Síntese dos materiais

Neste trabalho utilizou-se as técnicas de termohidrólise de sais de ferro (hidrólise forçada), e precipitação em meio básico. O sal utilizado na obtenção dos óxidos nesse trabalho foi o cloreto férrico hexahidratado. A precipitação em meio básico classicamente descrita na literatura é relativamente demorada, leva-se cerca de 12 dias para obtenção da akaganeíta. Ambas as rotas estão bem descritas na literatura [5,37]. A precipitação em meio básico utilizada para obtenção da akaganeíta nesse trabalho, é uma adaptação das metodologias clássicas para determinação de ferro por gravimetria [71, 72]. Sabe-se que o produto resultante da precipitação básica de algum sal de ferro, gera um composto completamente amorfo (nas temperaturas entre 20-30 °C), que, em alguns casos pode apresentar alguns picos no DRX. Os padrões de DRX obtidos para esses materiais são muito parecido com os da ferrihidrita natural (precipitação em meio básico) [36].

4.3.1. Preparação das suspensões das argilas

As argilas foram utilizadas na forma de suspensão coloidal 2% (m/V) preparadas pela dispersão do material em água e mantidas sob agitação por 24h. Após uma semana de repouso, a suspensão foi previamente agitada e mantida em repouso por 30 minutos antes de

retirada da alíquota a ser utilizada na para preparação dos materiais mistos.

4.3.2. Oxihidróxido de Ferro Coloidal

- *Precipitação em meio básico (FeB)*: Em 300 mL de água foram dissolvidos 23,15g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Nessa solução foram adicionados 10 mL de HCl. Aqueceu-se essa solução até 80 °C e adicionou-se 42 mL de NH_4OH (concentrado). Todo o processo fora feito sob agitação constante. O pH da solução sobrenadante final foi de ~11. O sistema foi lavado para remoção de excesso de OH^- . O pH desse gel demora para se estabilizar. Possivelmente ainda ocorre algum processo de hidrólise (devido ao NH_4Cl que possa estar adsorvido na superfície do óxido), pois esse pH decaiu um pouco.

- *Termohidrólise (FeT)*: Em 200 mL de água deionizada foi adicionado 5,41 gramas $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MM 270.30 g/mol). Essa mistura ficou sob agitação por 4 horas. Em seguida foi deixada em estufa por 48 horas a 70°C. O pH final da solução sobrenadante foi de, aproximadamente, 1. Após a retirada da estufa e resfriamento a temperatura ambiente o precipitado foi lavado com água deionizada até que o pH se estabilizasse.

4.3.3. Preparação dos materiais mistos

Os materiais mistos foram preparados empregando alíquotas de solução de argila e gel de oxihidróxido de ferro preparados previamente. Essas dispersões (tanto de argila quanto de oxihidróxido) foram agitadas mecanicamente por alguns minutos e deixadas em repouso por 30 minutos. Dessa forma trabalha-se com a fração que contém partículas de menor tamanho.

A tabela 2, mostra, as relações volumétricas utilizadas de suspensão de argila e de gel de oxihidróxido de ferro na preparação dos materiais mistos (MM).

Tabela 2. Relações volumétricas utilizadas na preparação dos MM.

Argila	Volume da suspensão de argila (mL)	Volume da suspensão de gel de oxihidróxido de ferro (mL)
SI	100	700
Br	100	100
Ch	100	100
Vl	100	100

Para o material misto obtido por termohidrólise o seguinte procedimento foi realizado.

Em 200 mL de uma suspensão de argila 2% foi adicionado 5,41gramas de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Essa mistura ficou sob agitação por 4 horas, depois disso, repousou em estufa por 48 horas a 70°C , e o pH da solução sobrenadante final foi de aproximadamente 1. Após a retirada da estufa e resfriado a temperatura ambiente o precipitado foi lavado com água deionizada até que o pH se estabilizasse.

Aos MM obtidos por precipitação em meio básico atribuiu-se a sigla MMB e aos obtidos por termohidrólise MMT.

4.4. Equipamentos

Difratometria de RaiosX (DRX):

As medidas de difração de raios X para as argilas foram realizadas em um difratômetro de raios-X da Shimadzu, modelo XDR6000, equipado com tubo de cobre ($\text{Cu K}\alpha = 1,55418 \text{ \AA}$) operado em 40 kV e 40 mA e um monocromador de carbono. As medidas de difração de raios X para os óxidos e materiais mistos foram realizadas num difratômetro Rigaku Miniflex com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($1,55418 \text{ \AA}$, 30 kV, 15 mA, passo de $0,03^\circ$, no intervalo de valores de 2θ de 3 a 70°). As amostras pulverizadas foram prensadas sobre placas de quartzo.

Espectroscopia Vibracional (FTIR):

Os espectros vibracionais no infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro FTIR ABB Bomem, mod. 120, com resolução de 4 cm^{-1} por refletância difusa empregando-se dispersão dos compostos em KBr. Foram obtidos espectros na região de 400 a 4000 cm^{-1} .

Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis):

Os espectros eletrônicos de reflectância difusa foram obtidos em um espectrofotômetro de fibra óptica da Ocean Optics, modelo USB 2000, equipado com lâmpada de tungstênio-halogênio e detectores de silício (UV/Vis, 350-720 nm) e de germânio (IV próximo, 720-1050 nm). Foi utilizado um acessório com feixe múltiplo de fibras ópticas apontadas para a superfície da amostra.

Voltametria Cíclica (VC):

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em um potenciostato/galvanostato da BAS modelo EPSILON. A célula eletroquímica utilizada é da BAS modelo Cell Stand C3, na configuração convencional de três eletrodos: Ag/AgCl (0,1 mol KCl) como referência; um fio de platina como eletrodo auxiliar e um disco de platina (com área de $\sim 28 \text{ mm}^2$) modificado, com os materiais mistos, como eletrodo de trabalho. Um eletrodo de ouro foi empregado para comparação dos voltamogramas.

Análise Termogravimétrica (TGA/DTA):

A análise térmica foi realizada em um equipamento da Seiko, modelo 6300, de análise simultânea TGA/DTA com rampa de aquecimento na faixa de temperatura entre 50-1200°C, e variação de 10°C/minuto, em atmosfera de nitrogênio (N₂).

Degradação Química:

Os testes de degradação foram realizados empregando um reator de vidro resfriado à água. Foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio (125W) como fonte de radiação UV. Testes também foram realizados utilizando apenas luz solar durante no período compreendido entre 10:00 - 16:00 horas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Difratomia de raios X

Os difratogramas de raios X das argilas de partida apresentam padrão típico da Bentonita, indicando a presença de argilominerais do grupo das esmectitas, com distância interplanar (d_{001}) entre 14,0-15,0 Å, Figura 16. Observa-se picos relativos à presença de outras espécies cristalinas como quartzo, caulinita, ilita que compõem os argilominerais do grupo das esmectitas. As argilas brasileiras já haviam sido caracterizadas por Amorin e colaboradores [70].

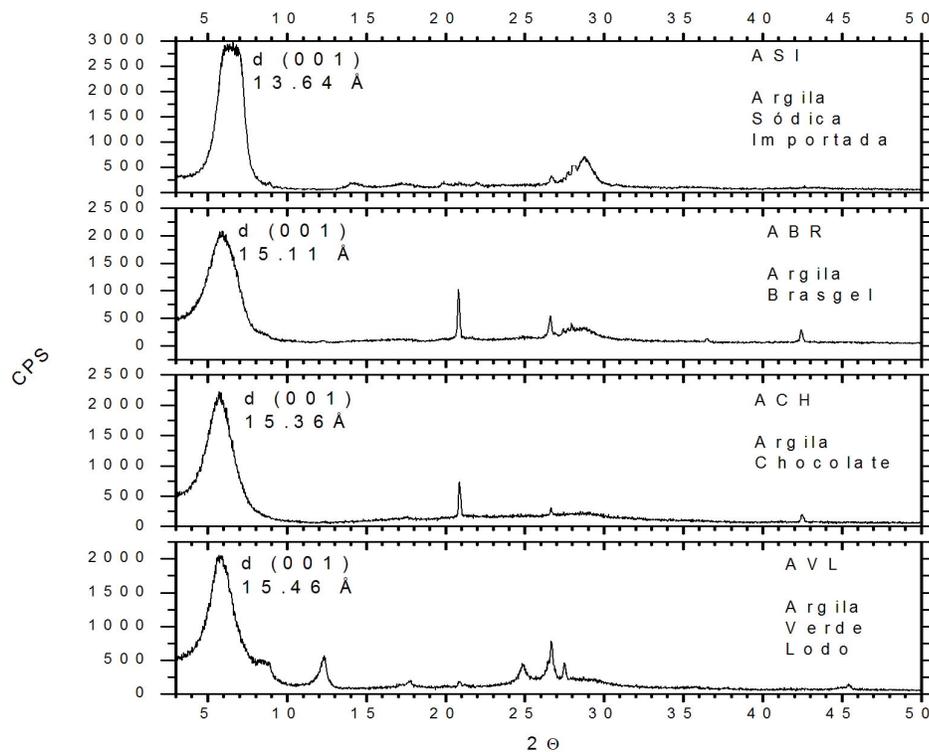


Figura 16. Difratomogramas das argilas utilizadas.

Os difratogramas dos óxidos são mostrados na Figura 17. Tanto para o FeB, quanto para o FeT, o perfil é típico da fase akaganeíta (β -FeOOH) [5]. Contudo, destaca-se o perfil mais cristalino (picos finos e mais intensos) para o FeT e com os picos adicionais em 33,85°, 42,76°, 64,25° e 67,62° (picos de akaganeíta) que não são encontrados para o FeB. Este perfil indica que, independentemente do método utilizado, o óxido de ferro formado apresenta uma mesma fase, porem com o fator de maior cristalinidade a favor do método térmico, para a formação do FeT.

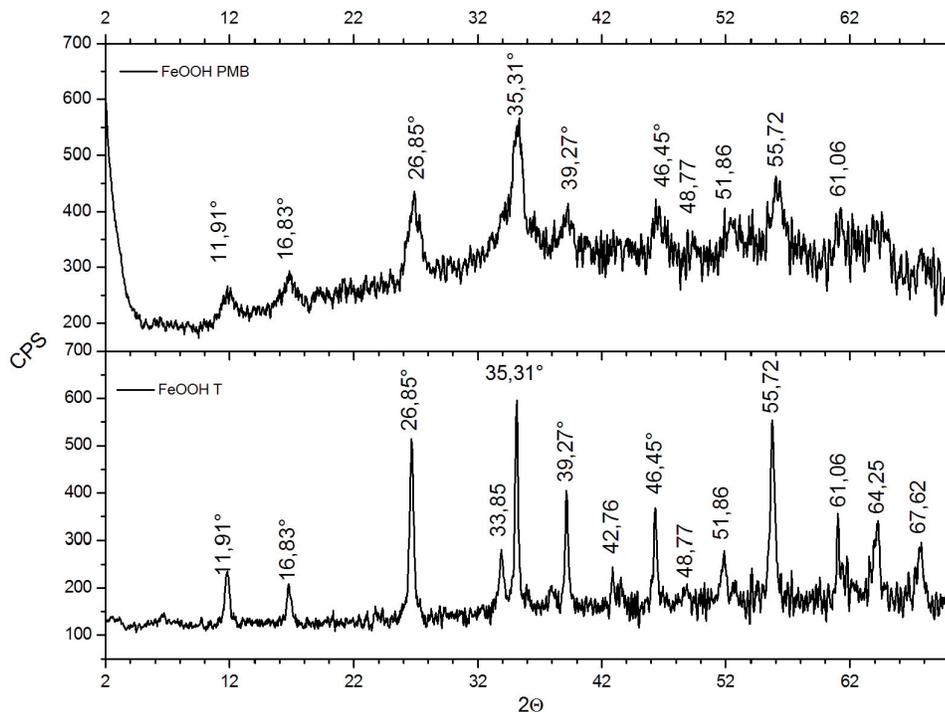


Figura 17. Difratoograma dos óxidos de ferro obtidos pelos dois métodos.

Os difratogramas dos materiais mistos (MM) são apresentados nas figuras 18 e 19. O que está representado em vermelho corresponde às argilas, em azul pode ser tanto das argilas quanto dos óxidos, e em preto corresponde somente ao(s) óxido(s) de ferro. Para os MM a distância interplanar, ($d(001)$) diferem quando comparados com $d(001)$ das argilas puras, indicando a ocorrência da intercalação entre as lamelas das argilas. As variações nas $d(001)$ para as argilas e MM são mostradas na tabela 3. O grau de cristalinidade dos materiais também difere de acordo com o método de síntese utilizado. Os materiais obtidos por termohidrólise são mais cristalinos. Se prepararmos o oxihidróxido apenas em meio básico, teremos um material amorfo e não akaganeita.

A maior parte do material parece estar distribuída sobre a superfície da argila, no entanto, testes por microscopia eletrônica seriam necessários para confirmação dessa suposição.

Tabela 3. Variação do pico $d(001)$ das argilas puras e modificadas.

Argilas	$d(001)$ Argilas	$d(001)$ MMB	$d(001)$ MMT	Δ_{d001} MMB	Δ_{d001} MMT
Sódica Imp.	13.64201 Å	14.52058 Å	12.38627 Å	+ 0.87857 Å	- 1.25574 Å
Brasgel	15.10561 Å	14.61973 Å	14.69081 Å	- 0.41480 Å	- 0.41480 Å
Chocolate	15.36623 Å	14.91306 Å	14.6765 Å	- 0.45317 Å	- 0.68973 Å
Verde Lodo	15.45760 Å	14.62738 Å	13.88430 Å	- 0.83022 Å	- 1.57330 Å

Os MMB parecem apresentar melhor uniformidade que os MMT, provavelmente devido ao fato de nos materiais MMB a síntese ser feita somente por uma mistura das fases, enquanto que para os MMT haver intercalação do sal de ferro para posterior formação do óxido. Já o poder de intercalação é inerente de cada argila e isso, além da natureza das moléculas de água interlamelar pode influenciar e muito na síntese e natureza dos materiais [4]. Isso, de certa forma pode ser visto para as argilas SI e VL que possuem um comportamento anômalo das demais, porque o $d(001)$ das argilas BR e Ch apresentam um comportamento similar nos dois métodos. Para essas duas últimas argilas, os valores de $d(001)$ variaram muito pouco nos dois métodos de síntese, enquanto o mesmo não é observado para MMB e MMT das argilas SI e VL.

As argilas parecem ainda induzir e controlar a cristalinidade dos materiais, isso é mais evidente para a argila chocolate (ver dados de DRX em anexo).

Para a argila SI ocorre o surgimento de novas fases identificadas pelos picos em $\sim 19.8^\circ$, $\sim 21.91^\circ$ e $\sim 23.65^\circ$, correspondendo às distâncias de $\sim 4,46$ Å, $\sim 4,03$ Å e $\sim 3,73$ Å, para a argila SI enquanto para as demais os mesmos podem estar deslocado para ângulos maiores e menores. Esses picos podem corresponder, provavelmente, às fases δ -FeOOH, Green Rust I e bernalita ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) [5]. Um pico em aproximadamente 21° está presente nas argilas Br e Ch, enquanto que nas argilas SI e VL ele encontra-se deslocado para ângulos menores, podendo ser característico de uma difração de ordem diferente e não de óxido ou oxihidróxido de ferro. As duas últimas fases (Green Rust I e bernalita) estão presentes somente no método térmico. Os ângulos apresentados nos difratogramas são todos ângulos aproximados, bem como as distâncias interlamelares.

Com o tratamento dos dados de raios-X, pode-se constatar a presença dessas fases, bem como alguns picos de hematita e goetita, que são as fases termodinamicamente mais estáveis [5]. Nota-se ainda, picos adicionais aos aqui apresentados e de difícil detecção no difratograma.

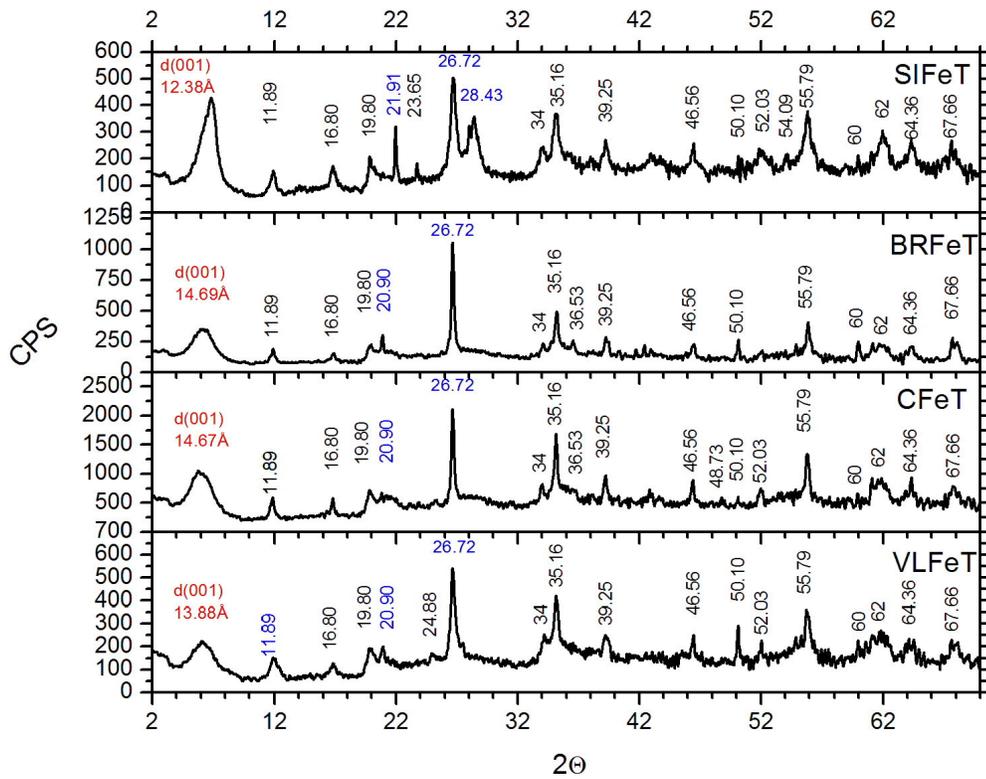


Figura 18. Difratoograma dos materiais misto obtidos por termohidrólise (MMT).

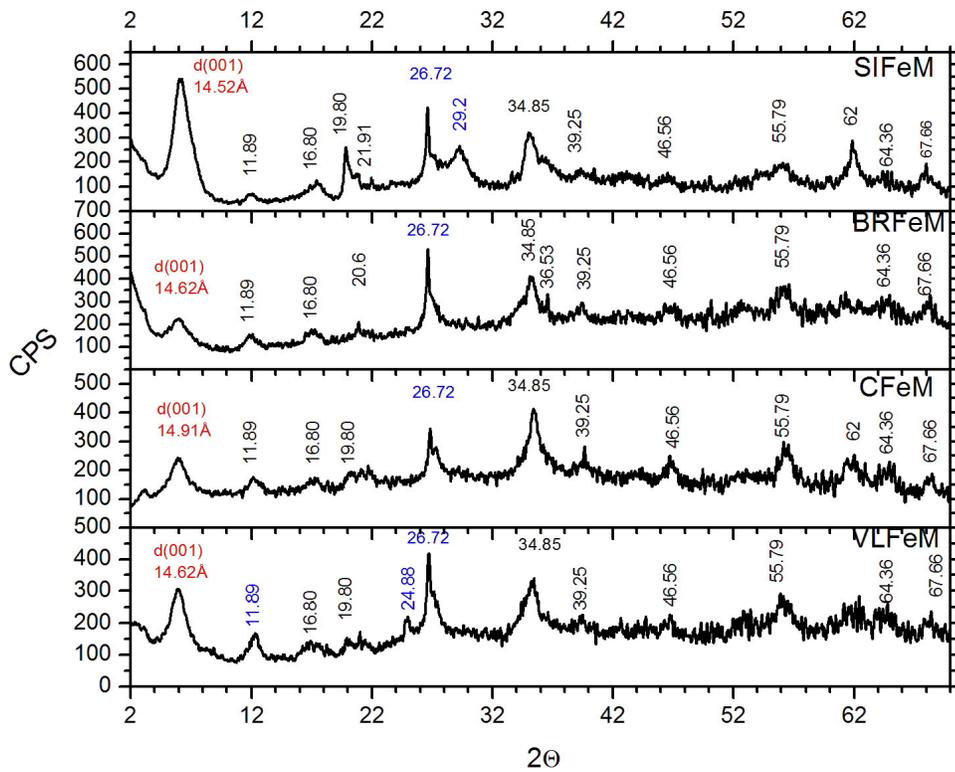


Figura 19. Difratoograma dos materiais mistos obtidos por mistura do oxihidróxido preparado via precipitação em meio básico com suspensão de argila (MMB).

5.2. Espectroscopia Vibracional (FTIR)

Na Figura 20 são mostrados os espectros para os óxidos de ferro. Os modos vibracionais são correspondentes nos dois espectros, assim como no DRX, e as atribuições dos modos vibracionais e a forma dos espectros foi encontrada na literatura [5]. Em aproximadamente 1630 cm^{-1} corresponde à deformação da ligação OH tanto na argila quanto no oxihidróxido, enquanto aquele em 680 cm^{-1} é tido como artefato, devido ao KBr [5]. Os picos em 630 e 490 cm^{-1} , correspondem ao estiramento Fe-O. Esses parâmetros são característicos da fase akaganeíta [5]. A diferenciação do método de síntese também provoca diferenciações na posição do pico de estiramento OH ($3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$).

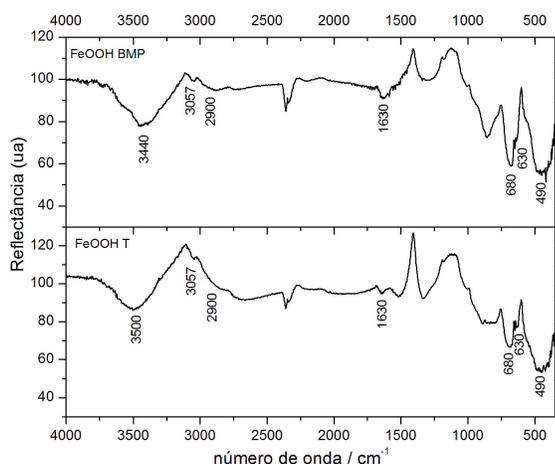


Figura 20. Espectros FTIR para os oxihidróxidos.

Os espectros vibracionais para os materiais mistos juntamente com os espectros vibracionais das argilas (Figura 21 a Figura 24) são bastante distintos daquele dos materiais de partida, principalmente na região que compreende a vibração dos óxidos ($400\text{-}1000\text{cm}^{-1}$). Isso corresponde à formação das novas fases apresentadas por DRX, e ambas as fases ocorrem possuem picos bastante distintos, porém muito próximos. O surgimento de um ombro no pico de absorção da hidroxila na região de 3500cm^{-1} também pode indicar que há uma reestruturação no material. Essa pode ser uma indicação de que há uma diferenciação entre OH de superfície (OH livre) daquela do *bulk* do material (estiramento OH)[5]. Para os MM com argila VL, ocorre um pequeno pico de absorção em aproximadamente 3700 cm^{-1} (estiramento OH), referente à OH da superfície da argila (OH livre) [5].

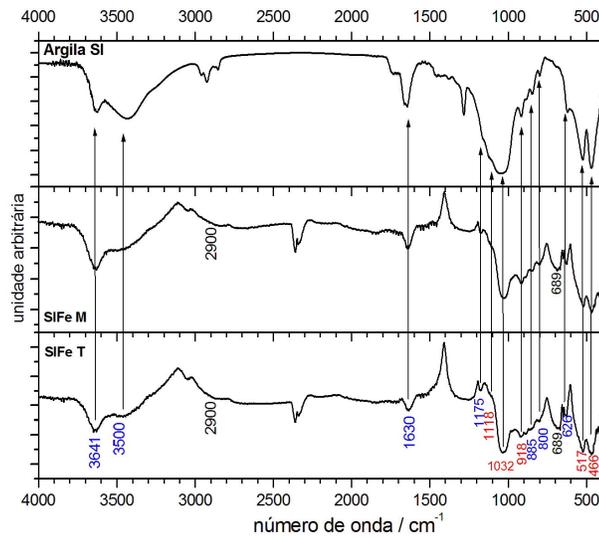


Figura 21. Espectros FTIR para materiais mistos argila Sódica Importada.

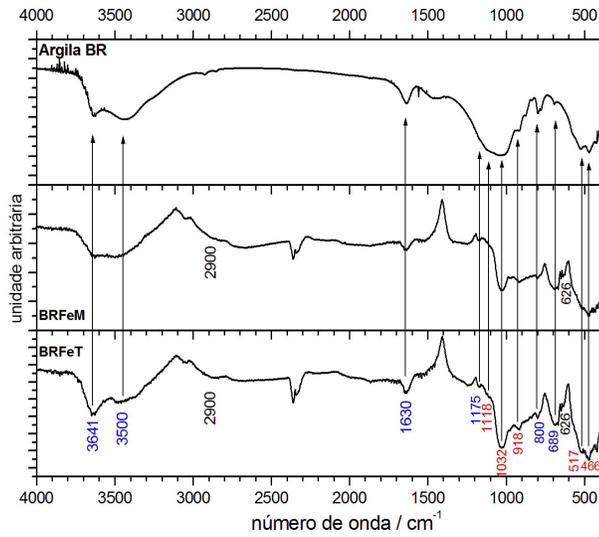


Figura 22. Espectros FTIR para materiais mistos argila Brasgel.

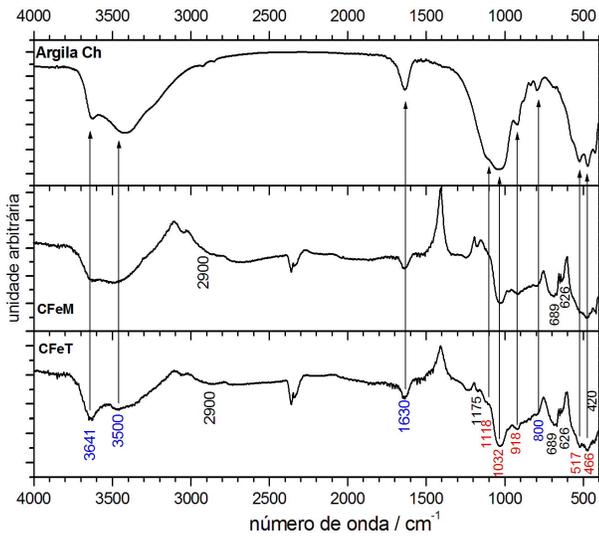


Figura 23. Espectros FTIR para materiais mistos argila Chocolate.

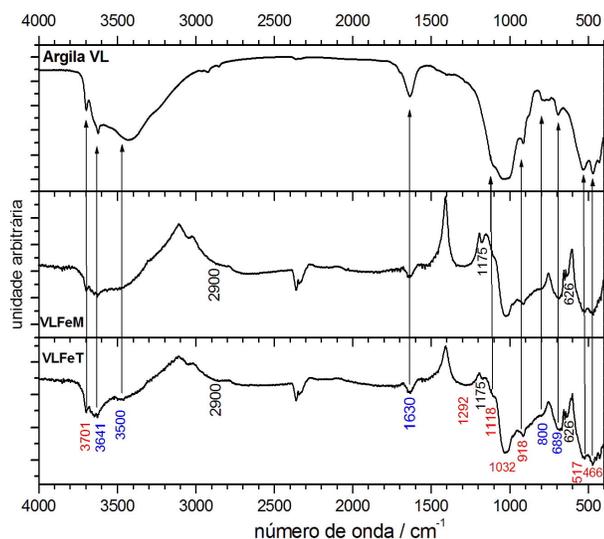


Figura 24. Espectros FTIR para materiais mistos argila Verde Lodo.

As figuras 25-29 ilustram o espectro vibracional para os materiais na região de absorção dos óxidos ($400-1100\text{ cm}^{-1}$). A interação argila-oxihidróxido também provoca alterações no espectro vibracional dos óxidos ($400-1100\text{ cm}^{-1}$), com grande diferenciação da dos materiais de partida. O que está representado em preto corresponde ao oxihidróxido de ferro, em vermelho às argilas e em azul podem corresponder a ambos os materiais.

Para os óxidos (fig 25), temos basicamente os mesmos processos em ambas as rotas de síntese, com uma pequena diferenciação na região compreendida entre $790-900\text{cm}^{-1}$ (deformação OH). Para o material sintetizado por precipitação em meio básico, ocorrem pequenos ombros nessa região. Esses ombros também devem corresponder a deformações OH, mas de natureza diferente. Em $\sim 790\text{cm}^{-1}$ temos uma banda de absorção referente a uma deformação do tipo $\gamma\text{-OH}$ que ocorre fora do plano, e em 885cm^{-1} temos uma banda de absorção referente a uma deformação do tipo $\delta\text{-OH}$ que ocorre sobre o plano [5]. Esses mesmos processos parecem ocorrer com pequenos deslocamentos para os materiais mistos feitos com as argilas Brasgel e Sódica Importada (fig, 26 e 28 respectivamente), aparecendo agora em 786 cm^{-1} [5].

Para as figuras 26-29, em aproximadamente 670 cm^{-1} temos uma banda de absorção referente ao estiramento Fe-O seguido de uma deformação de OH em 800 cm^{-1} , que são característicos da fase Green Rust I [5]. Essa fase parece estar presente somente no método térmico de síntese (segundo a DRX). Deformações na região de $810-900\text{ cm}^{-1}$, correspondem a deformação de OH. O que ocorre em 885 cm^{-1} pode ser característico de ferroxihita (não apresentado na DRX), juntamente com um pequeno ombro próximo a 810 cm^{-1} . Em 448 cm^{-1}

e 650 cm^{-1} , temos uma deformação de OH estrutural, mas essa deformação é característica de ferrihidrita (também não está presente na DRX) [5]. Em 1032 cm^{-1} , vemos que ocorre um estreitamento, além de uma menor transmitância. Esse processo parece estar relacionado ao aumento de Fe^{+2} na argila [4]. Tal processo realmente parece estar ocorrendo, já que temos tanto por DRX quanto por FTIR a possível presença de *Green rust I*, e que tal oxihidróxido possui Fe^{+2} , podendo estar ligado a camada octaédrica da argila.

Uma pequena observação que pode ser dada, é que muitos desses picos podem estar deslocados em função do Si e do Al das argilas, no entanto, esses padrões ainda não foram estabelecidos para grande parte dos óxidos (estabelecido somente para hematita, goetita e ferrihidrita).

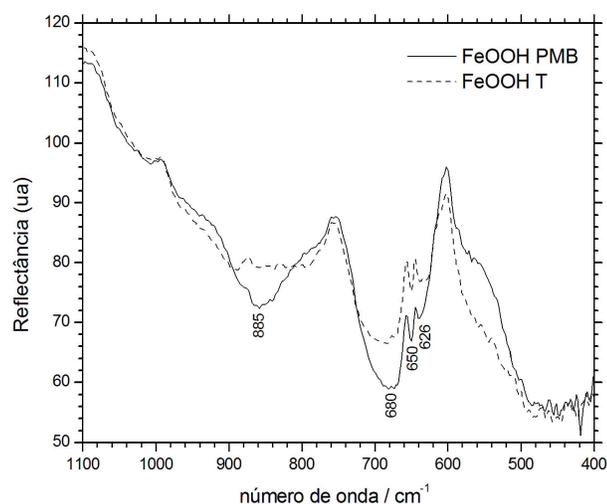


Figura 25. Espectros FTIR para os oxihidróxidos.

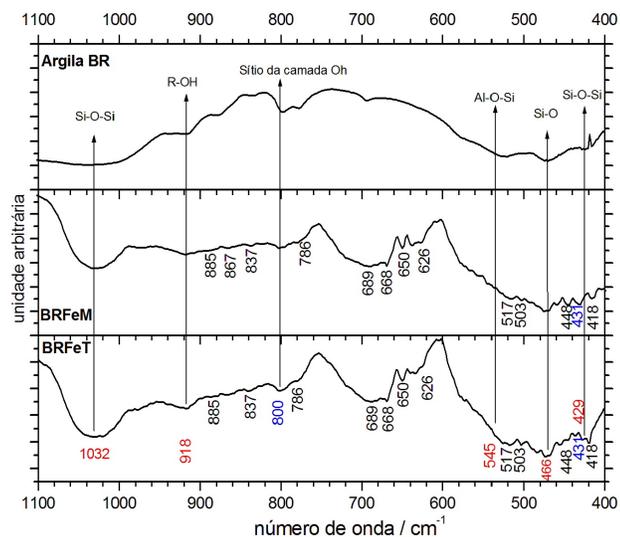


Figura 26. Espectros FTIR para MM com argila Brasgel com suas respectivas bandas de absorção.

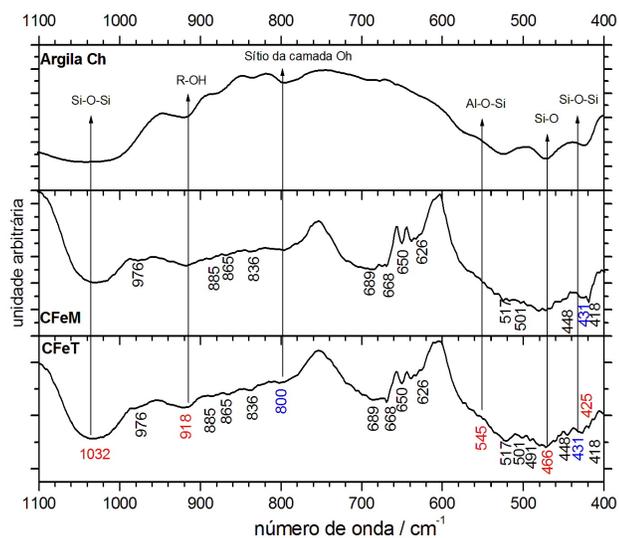


Figura 27. Espectros FTIR para MM com argila Chocolate com suas respectivas bandas de absorção .

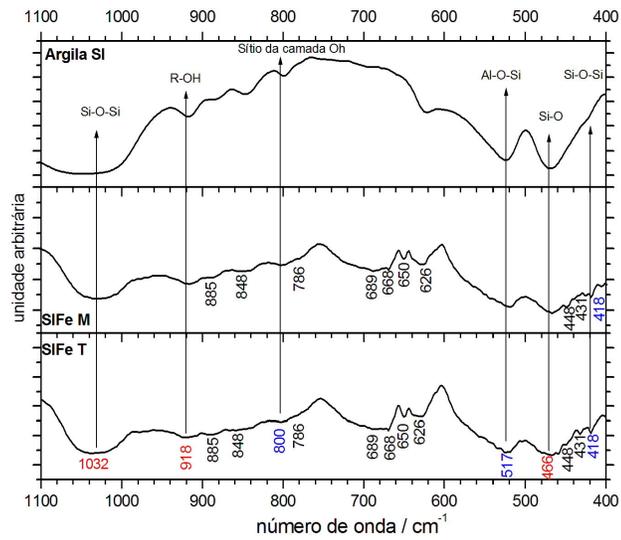


Figura 28. Espectros FTIR para MM com argila Sódica Importada com suas respectivas bandas de absorção.

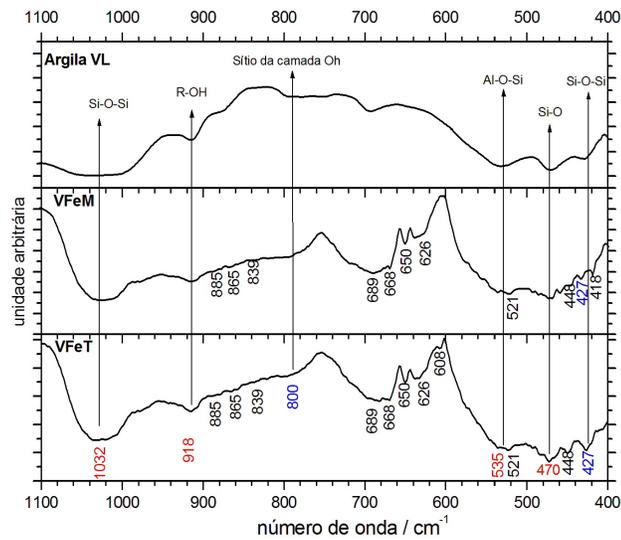


Figura 29. Espectros FTIR para MM com argila Verde Lodo com suas respectivas bandas de absorção.

5.3. Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis)

Géis inorgânicos de metais de transição apresentam bandas características na região de absorção que abrange de 350 a 900 nm. Essa faixa espectral compreende toda a região do visível e parte do infravermelho próximo. As bandas de absorção nessa região são típicas de transições d-d, transferência de carga, de intervalência e de absorção por moléculas de água (normalmente acima de 900 nm).

Na Figura 30 são mostrados os espectros eletrônicos obtidos para os oxihidróxidos e para os materiais mistos depositados sobre uma lâmina de microscopia óptica. No espectro do oxihidróxido obtido por precipitação básica não ocorre nenhuma transição (para o filme), mas para o oxihidróxido obtido por método térmico destacam-se duas bandas, uma em cerca de 500nm e outra banda entre 750-900 nm. Ambas as bandas são atribuídas as transição d-d (${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$) [5].

As argilas, de um modo geral, podem apresentar pequenas regiões de absorção devido à presença de impurezas como ferro (III), conforme mostra a figura 31. Com exceção da argila SI, as demais apresentam uma transição na região de 500nm. Isso ocorre provavelmente devido a impurezas de ferro, atribuindo-lhes coloração característica, enquanto a argila SI é praticamente branca [70]. A natureza dessa transição (d-d ou TC (transferência de carga)) dependerá do tipo de óxido ao qual a argila se encontra combinada.

Para os materiais mistos, a argila parece promover uma reorganização no material. No caso do material misto obtido pela mistura do oxihidróxido obtido por precipitação em meio básico, surgem duas bandas: uma em 500 nm e a segunda entre 800-900 nm. No caso do material obtido por meio térmico, a mudança é mais drástica, a banda em 500 assume uma forma muito bem definida e surge uma banda entre 600-700 nm, relativa a uma transição d-d (${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$) [5]. Uma terceira banda muito larga surge a partir de 700nm, também característica de transições d-d, que para ambas as fases é ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$. Os espectros dos demais materiais são similares, sendo a única diferença, uma maior absorbância devido a cor dessas argilas [5].

A reorganização sugerida pode ser também um mero efeito de superfície similar ao que ocorre no SERS, e por isso essas bandas se tornam tão intensas [74]. Transferências de carga só ocorrem entre 200nm-300nm para os oxihidróxidos de ferro [5].

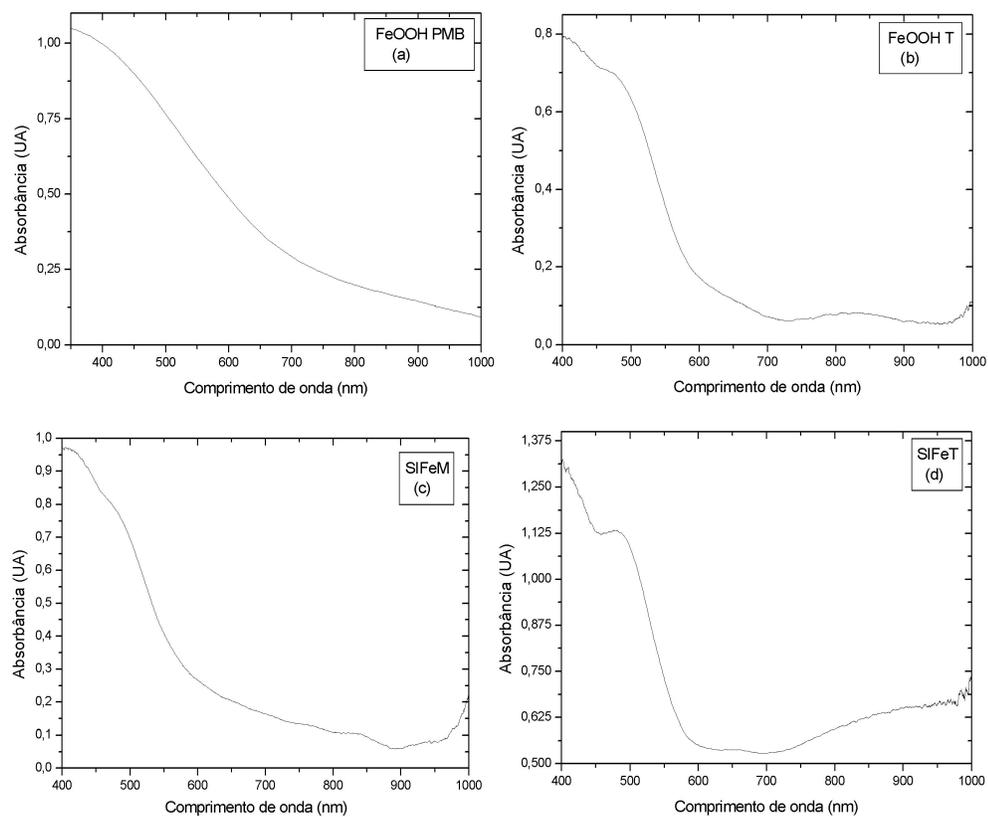


Figura 30. Eletrônicos dos oxi-hidróxidos de ferro (a) precipitação em meio básico, (b) método térmico; e dos materiais mistos (c) obtido por mistura, (d) obtido por método térmico.

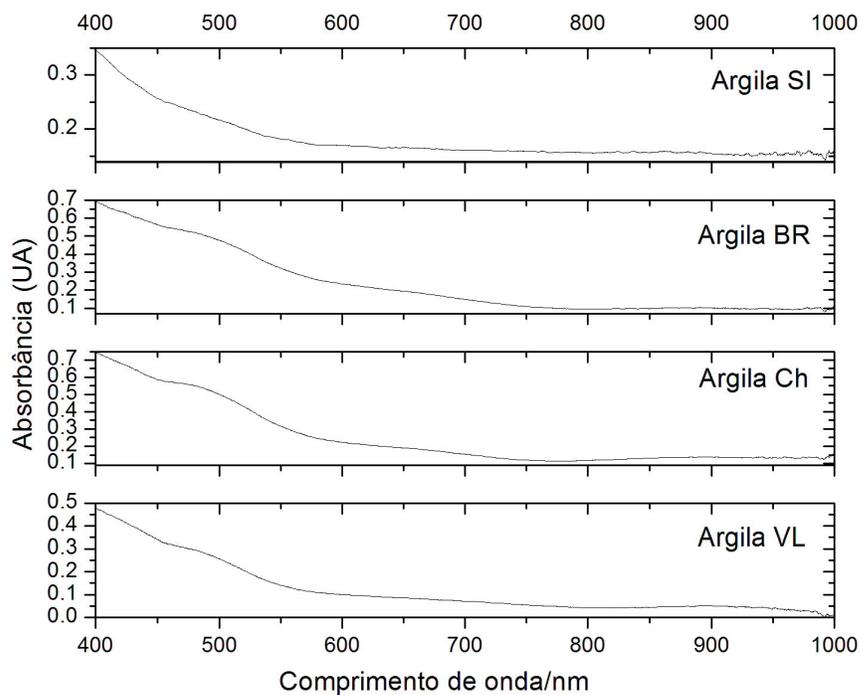


Figura 31. Espectro eletrônico das argilas puras.

5.4. Análise térmica

A análise térmica nos permite determinar a quantidade e o tipo de água presente nas argilas, bem como analisar a estabilidade térmica dos materiais e suas respectivas transições de fase. As figura 32 e 33 mostram as curvas termogravimétricas obtidas para os materiais de partida (argilas e colóides de ferro).

Para as argilas (Figura 32), ocorre uma primeira saída de água entre 60 °C e 120 °C, que é devido a água fracamente adsorvida. Em aproximadamente 250 °C ocorre a saída de água que está fortemente ligada [20,73]. Nas temperaturas de 464°C, 455°C e 462°C, para as argilas Brasgel, Chocolate e Verde Lodo respectivamente, ocorre ruptura das hidroxilas estruturais, fazendo com que o número de coordenação do Al^{+3} varie de 6 para 5. A ocorrência de processos bem discretos entre 800-950 °C, está associada a quebra do retículo cristalino da argila seguida da formação de quartzo alfa ou de beta mulita dependendo do tipo de esmectita [20]. Para a argila Sódica Importada a dehidroxilação ocorre somente em 687°C, sendo o processo seguinte similar as demais argilas.

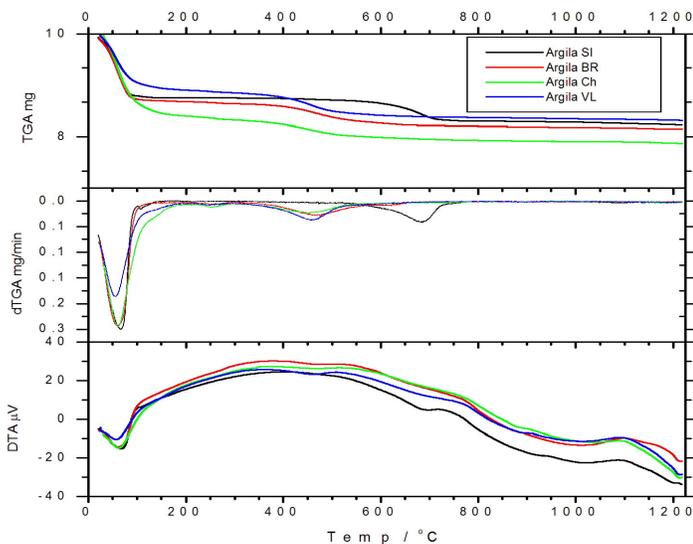


Figura 32. Curvas termogravimétricas TGA/DTA obtidas para os materiais de partida, em atmosfera de N_2 , rampa de aquecimento de 10 °C/min até 1200 °C.

Para os óxidos de ferro (Figura 33), a primeira perda de massa é atribuída a moléculas de água de hidratação (adsorvidas) entre 50 e 120°C. Em seguida é observado um pico endotérmico discreto em 230°C (dehidroxilação), com um ombro em 260°C, corresponde a um processo exotérmico [5, 73]. O processo de dehidroxilação da akaganeita não é um

processo contínuo. Algumas mudanças de fase ocorrem aí, como provável a formação de hematita hidratada e pouco cristalina, processo em 260 °C, até chegar a hematita de melhor cristalinidade, que é o outro processo ocorrendo mais adiante em 450°C. Nesta região também ocorre a sublimação de algum FeCl₃ [5, 73]. Ainda há divergências na literatura se a transição akaganeita-hematita é direta ou não [5]. Na região compreendida entre 500-600 °C, ocorre um leve processo exotérmico, que pode ser atribuído à saída de Cl (na forma de HCl) e conseqüentemente, uma ruptura total da estrutura da akaganeita [5]. Para os processos ocorrendo em maiores temperaturas podem ser atribuídas transições de fase de hematita (Fe₂O₃) para maghemita (pois é utilizada atmosfera de N₂). O ferro na conformação γ (γ -Fe₂O₃ (maghemita)), só é formado em temperaturas de 906-1401 °C[10]. A maghemita é uma magnetita totalmente oxidada.

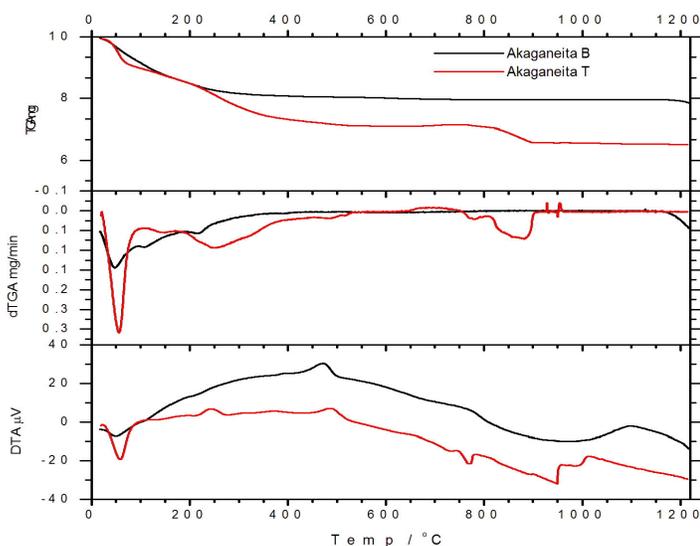


Figura 33. Curvas termogravimétricas TGA/DTA obtidas para os materiais de partida, em atmosfera de N₂, rampa de aquecimento de 10 °C/min até 1200 °C.

Para os materiais mistos os processos continuam ocorrendo nas mesmas faixas de temperatura, (Figura 33). Os oxihidróxidos adquirem melhor estabilidade térmica quando incorporados nas argilas, principalmente o óxido preparado por termohidrólise. A perda de massa total foi próximo de 20% para as argilas e materiais mistos, bem como para o FeB.

Por outro lado, para o FeT a perda de massa total foi de aproximadamente 35%. Provavelmente a proporção de cloro necessária para estabilizar os túneis da akaganeita no material obtido por termohidrólise seja muito pequena (a fórmula mínima é dada como: **FeOOH_{1-x}Cl_x**), o que faz com que grandes quantidades de água fiquem adsorvidas (OH

estrutural). Logo, podemos concluir, que a relação OH-Cl, é responsável por essa estabilidade adicional do material obtido por precipitação.

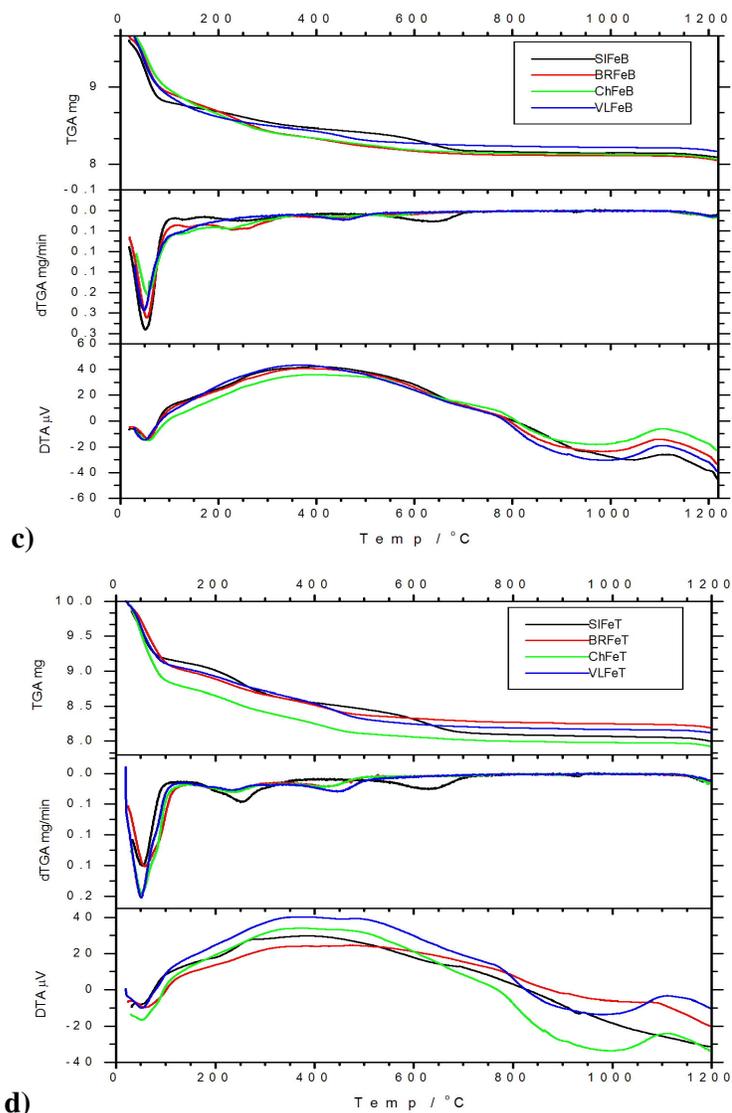


Figura 34. Curvas termogravimétricas TGA/DTA obtidas para os materiais mistos, em atmosfera de N_2 com rampa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $1200\text{ }^\circ\text{C}$: a) MMB; b) MMT.

A tabela 3 sumariza os dados mais relevantes com relação à análise térmica dos materiais puros (argilas e óxidos) e dos materiais mistos obtido por mistura e por termohidrólise.

Para melhor atribuição dos dados obtidos, seria necessária uma análise simultânea de Massas ou mesmo FTIR. Para as transições de fase seria necessária uma análise de DRX para os materiais após varredura do TG/DTA nas diferentes temperaturas onde ocorrem os processos.

Tabela 4. Principais dados relevantes às perdas de massa dos materiais.

Material	Perda Massa ate 150 °C (%)	Perda de Massa até 550 °C (%)	Acima de 550 °C. (%)	Perda de Massa Total (%)	Massa final (mg)
(FeOOH) _B	0,59 mols de água (11,5)	?	FeCl ₃ e /ou HCl 9,7	21,20	7,80
(FeOOH) _T	0,12 mols de água (2,4)	?	FeCl ₃ e /ou HCl 32,06	34,45	6,55
Argila Brasgel (Br)	4,84 mols de água (12,07)	0,65	H ₂ O (OH da camada Oh) 4,96	17,70	8,23
Argila Sódica Importada (SI)	4,72 mols de água 11,78	0,23	H ₂ O (OH da camada Oh) 4,99	17,00	8,30
Argila Chocolate (Ch)	6,28 mols de água 15,68	0,87	H ₂ O (OH da camada Oh) 4,56	21,10	7,89
Argila Verde Lodo (VL)	4,20 mols de água 10,51	0,65	H ₂ O (OH da camada Oh) 4,35	16,50	8,35
SIFeB	5,30 mols de água 11,82	4,71	H ₂ O (OH da camada Oh); FeCl ₃ e /ou HCl 5,91	22,40	7,76
BrFeB	5,12 mols de água 11,14	7,01	H ₂ O (OH da camada Oh); FeCl ₃ e /ou HCl 5,13	23,30	7,67
ChFeB	4,85 mols de água 10,77	4,05	H ₂ O (OH da camada Oh); FeCl ₃ e /ou HCl 9,01	23,83	7,62
VLFEB	5,80 mols de água 12,95	?	H ₂ O (OH da camada Oh); FeCl ₃ e /ou HCl 6,16	19,11	8,09
SIFeT	3,22 mols de água 7,16	5,89	H ₂ O (OH da camada Oh); FeCl ₃ e /ou HCl 5,75	18,80	8,12
BrFeT	3,96 mols de água 8,70	3,33	H ₂ O (OH da camada Oh); FeCl ₃ e /ou HCl 8,12	20,15	7,99
ChFeT	4,94 mols de água 10,96	3,80	H ₂ O (OH da camada Oh); FeCl ₃ e /ou HCl 4,39	19,15	8,09
VLFET	4,22 mols de água 9,43	3,04	H ₂ O (OH da camada Oh); FeCl ₃ e /ou HCl 3,91	16,38	8,37

Massa inicial = todas as amostras foram corrigidas para 10,0 mg; Massa final = relativa a 10,0 mg

Número de mols de água idealizado utilizando a fórmula ideal $Al_4Si_8O_{20}(OH)_8$ [3] para as argilas e MM como contendo apenas 1 mol de $FeOOH_{(B \text{ ou } T)}$

B = precipitação em meio básico; T = termohidrólise

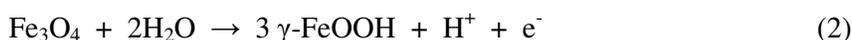
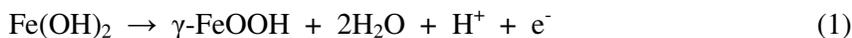
5.5. Voltametria Cíclica (VC)

Para propósitos de comparação e melhor compreensão do comportamento eletroquímico dos MMs, o óxido de ferro utilizado na preparação dos materiais mistos foi previamente estudado, seguindo o mesmo procedimento, ou seja a superfície do eletrodo de trabalho foi modificado com alíquotas de oxihidróxido de ferro e seco ao ar ambiente.

As VC foram realizadas em diferentes eletrólitos suporte (LiOH, NaOH, KOH e NaClO₄), porém discutiremos apenas os resultados para a solução de NaOH (0,5 M), por ser o eletrólito mais comumente utilizado nos estudos eletroquímicos do ferro.

5.5.1. Comportamento eletroquímico para o β -FeOOH e materiais mistos

Na figura 35 é mostrada a série de VC para os eletrodos modificados com β -FeOOH e com os materiais mistos. Para o eletrodo modificado com β -FeOOH, indiferentemente do método utilizado na síntese, os materiais apresentam um par redox reversível com $p_c = -0,320$ V e um $p_a = -0,260$ V. Há também um processo ocorrendo com $p_a = -0,722$ V e $p_c = -0,810$ V, correspondendo possivelmente a formação e degradação de γ -FeOOH (eq.1).



No entanto esse processo é muito similar ao processo de adsorção-dessorção de H^+ nos eletrodos de platina em meio ácido. Embora o meio seja alcalino, para que o processo redox ocorra nos materiais, há saída e entrada de prótons proveniente dos óxihidroxidos e materiais mistos. Esses prótons podem estar interagindo com a superfície de platina dando origem a esses picos característicos. No entanto, não se observa a formação de gás H_2 e conseqüente desprendimento do filme dos materiais nessas condições, ou ainda, esse hidrogênio formado deve estar reagindo novamente com a superfície da akaganeita e/ou se difundindo para o interior da platina [73].

Contudo, a formação do γ -FeOOH pode ocorrer tanto pela reação 1 quanto pela reação 2, assim será necessário, para melhor atribuição, fazer medidas espectroeletroquímicas, ou seja, monitorar o processo eletroquímico por espectroscopia eletrônica.

No MMB ocorre um processo anódico com $p_a = 0,280$ mV nas velocidades de $0,150$ V.s⁻¹ e $0,200$ V.s⁻¹ com considerável aumento de corrente (~ 70 μ A), provavelmente

relacionada à uma mudança de fase do filme, ou ao fato do material ser menos cristalino e portanto possuir mais defeitos estruturais que promovam essa transição, após vários ciclos voltamétricos.

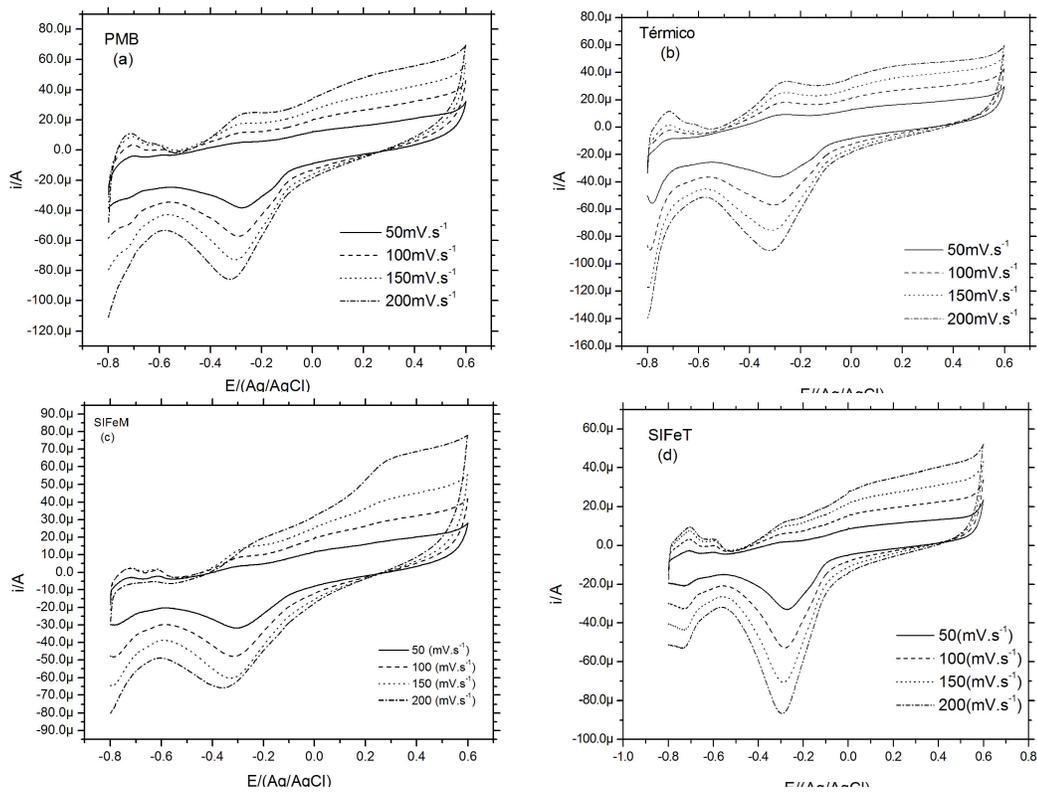


Figura 35. Voltamogramas para os oxihidróxidos de ferro e materiais mistos, obtidos em solução de NaOH 0,5M: (a) FeB, (b) FeT, (c) MMFeB e (d) MMFeT.

Para os demais materiais mistos, segue-se o mesmo padrão, ou seja, a argila faz com que a corrente no comportamento eletroquímico dos materiais mistos tenda a se igualar, mas para várias ciclagens esse efeito de estabilidade é perdido, resultando no pico $p_a = 0,280$ V nas velocidades de $0,150 \text{ V.s}^{-1}$ e $0,200 \text{ V.s}^{-1}$, enquanto as correntes são bem diferentes nos oxihidróxidos puros.

Os processos são bastante complexos e difíceis de elucidar, pois há muita divergência no que se trata de eletroquímica do ferro. Seus processos não possuem um padrão na forma e o número de picos ainda é questionável. Sem levar em conta que várias ciclagens com o mesmo filme podem fazer com que novos processos (transformações) venham a ocorrer [69]. Outro problema, é que a maioria dos processos encontrados na literatura foi determinada utilizando eletrodos de ferro em soluções alcalinas e ácidas para estudo de corrosão, e não dos óxidos [42, 43, 46,79].

5.6. Aplicações

Muitas têm sido as aplicações dos materiais de partida (argila e ferro), quer seja individualmente ou em conjunto, descritos na literatura [5]. Dada a grande importância e abundância do ferro para a manutenção da vida, seu uso como sensor de moléculas biológicas também seria possível e viável. Outro uso muito comum do ferro é como catalisador em reações de degradação de corantes e outras moléculas orgânicas de importância medicinal [74-76]. No entanto, para esse segundo ponto, a akaganeita não tem sido muito utilizada, e sim hematita, pois o principal objetivo nesses casos é conseguir materiais pilarizados, sendo assim, os óxidos obtidos durante a síntese precisam então ser tratados termicamente [74-76]. Isso pode reduzir um pouco a eficiência do material, já que o número de hidroxilas de superfície é baixo ou simplesmente não existe [5].

Desta forma, estudo de casos visando a aplicação dos MM foram realizados. Tais como sensor de glicose ou degradação de azo-corantes. Os resultados qualitativos mostraram certa eficiência e indicam que os MM podem ser promissores nesses campos de aplicação.

5.6.1. Sensor de glicose

A Figura 36 apresenta os resultados obtidos para teste como sensor de glicose. Com o aumento da concentração de glicose (0,0 até $7,20 \times 10^{-3}$ M), começa a ocorrer um deslocamento dos picos redox característico do íon férrico (discutidos no item 5.5), seguido do surgimento de um pico redox em 0,100 V atribuído ao processo de oxidação da glicose. O controle reacional realizado pela argila é muito mais evidente para o material obtido por mistura (figura 34c). Outro efeito é a intensificação da corrente de pico em 0,600 V para os materiais mistos.

O pico característico da glicose é o que aparece em aproximadamente 0,100V. Os materiais PMB e SIFeT são os que apresentam melhores resultados (figura 36a e 36d, respectivamente), pois para o MM SIFeM, há um decréscimo na corrente de pico se comparado com o oxihidróxido puro. Para os materiais obtidos por termohidrólise (figura 346b e 36d), o óxido apresenta boa resposta ao analito, mas com a imobilização do mesmo na argila a resposta melhora (aumenta a corrente de pico). O comportamento do analito frente ao oxihidróxido obtido por precipitação em meio básico e ao material misto obtido por termohidrólise são semelhantes.

O limite de detecção foi de $2,79 \times 10^{-3}$ M para ambos os materiais. A análise foi

realizada em velocidade de $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em NaOH 0,5M. A literatura apresenta diversos materiais para tal finalidade em diferentes meios, mas, quando se trata de análise em meio básico, as concentrações de base citadas são bem altas (geralmente 1M) [80,81]. O material não foi saturado com o analito, o que o torna um bom sensor para elevadas concentrações de glicose em alimentos, por exemplo. Convém ressaltar, que a glicose é um açúcar redutor, e que a mesma é completamente oxidada, por isso não há um pico de redução da mesma.

Serão necessários estudos posteriores e complementares a VC para melhor entendimento dos processos que aqui ocorrem, bem como ao ambiente reacional conferido pela argila e diferença dos oxihidróxidos.

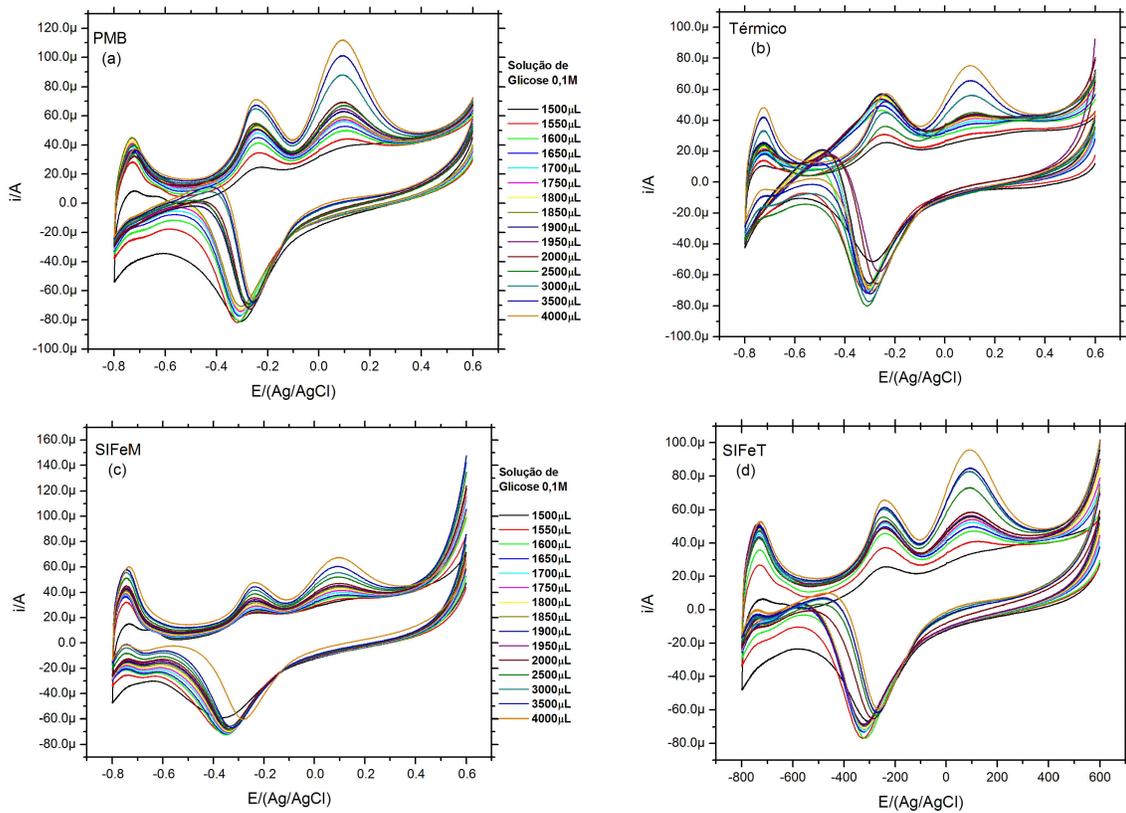


Figura 36. Voltamogramas para oxihidróxidos de ferro e materiais mistos, obtidos em solução de NaOH 0,5M, demonstrando o efeito da concentração de glicose no comportamento redox da akaganeita. (a) FeB, (b) FeT, (c) MMFeB e (d) MMFeT

5.6.2. Degradação de corantes por processo Fenton

Foram realizados testes qualitativos para avaliar o possível uso dos materiais como catalisadores para o processo Fenton, a Figura 37 ilustra o teste realizado. Esses testes foram realizados utilizando-se peróxido de hidrogênio comercial (água oxigenada 10 volumes), sob exposição à luz solar e lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo de vidro. Os materiais funcionam em ambos os casos, sendo que para a luz solar leva-se várias horas para que o processo ocorra, enquanto que sob a lâmpada em aproximadamente 15 minutos toda coloração desapareceu. O material se encontra na média de tempo de muitos outros materiais citados na literatura [74-76]. Para melhor avaliação do material seria necessário fazer uma avaliação do tempo para mineralização total dos corantes (COT (carbono orgânico total)). O monitoramento via espectro UV-Vis para o óxido e da solução mostra que não é adsorvido nada de material, e sim que ele é degradado.

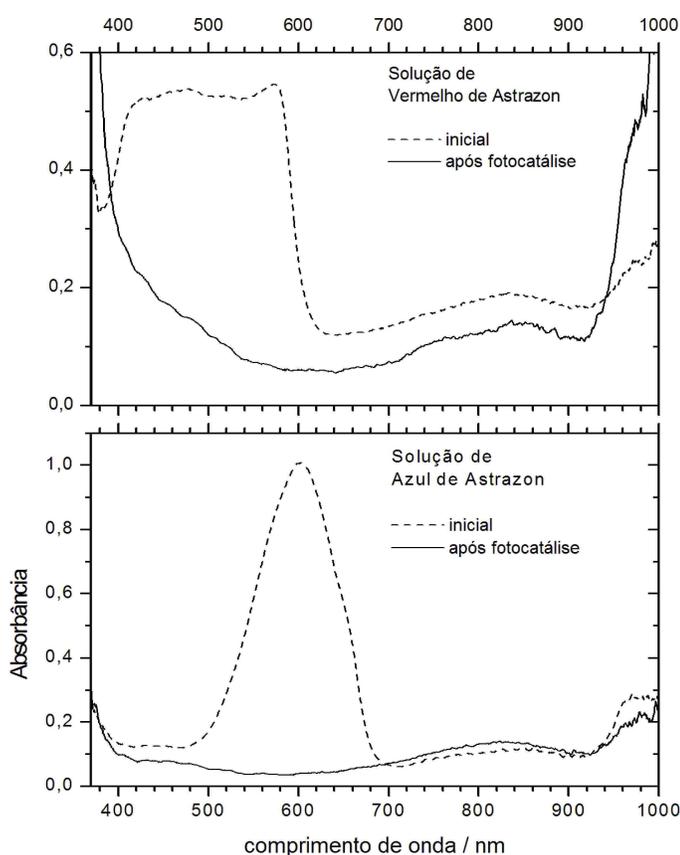


Figura 37. Teste na degradação de corante azul e vermelho astrazon.

6. CONCLUSÕES

Pôde-se sintetizar akaganeíta por uma rota diferente das propostas na literatura.

Os dados de DRX mostram que a cristalinidade dos oxihidróxidos obtidos por termohidrólise são mais cristalinos que os obtidos por precipitação em meio básico. O mesmo ocorre para os materiais mistos. Na DRX, podemos concluir também que a natureza do material final é regida pela natureza da argila utilizada e que a mesma induz a formação de fases diferentes de oxihidróxidos de ferro bem como sua cristalinidade. Isso é mais evidente para os materiais obtidos por mistura, que acabam sofrendo transformações químicas e físicas após a interação com as argilas; a possível presença da fase *Green Rust I* também comprova tal fato, pois de alguma maneira ocorre a redução de algum ferro durante o processo.

A espectroscopia FTIR confirma os dados de DRX quanto as fases de oxihidróxidos de ferro presentes nos materiais preparados; muitos dos processos referentes a deformação e estiramento OH das argilas e oxihidróxidos ocorrem na mesma região; o espectro dos materiais mistos e puros é totalmente diferente. O estreitamento de picos de absorção das argilas em 1032 cm^{-1} parece comprovar a presença de Fe^{+2} nos materiais finais.

Espectroscopia eletrônica nos mostra a presença de transições d-d para os materiais; a interação com as argilas promove a intensificação das bandas de transição evidenciando ainda a presença de novos picos de absorção, o que também comprova a participação da argila na formação de diferentes fases de oxihidróxidos de ferro.

A estabilidade térmica da akaganeíta depende da quantidade de átomos de cloro presente em seus túneis. Embora o material obtido por precipitação em meio básico (FeB) não seja tão cristalino quanto o obtido por termohidrólise (FeT), o FeB é mais estável possivelmente em virtude de conter mais átomos de cloro que estabilizam a estrutura. A interação argila-oxihidróxido de ferro resulta num material com melhor estabilidade térmica.

Os materiais mistos obtidos se mostraram eficientes como sensores para glicose e na degradação de azo-corantes. O grau de adsorção desses materiais não é significativa na degradação desses corantes e por isso pode ser desprezada. A degradação também ocorre na presença de luz solar.

A interação entre as argilas e oxihidróxidos deu origem a novos materiais mistos, bem como promoveu a formação de novas fases de oxihidróxidos de ferro, proporcionando estabilidade térmica, estrutural e química adicional aos materiais de partida.

7. PERSPECTIVAS

Como os materiais apresentaram boa resposta como sensores e na degradação de corantes, serão realizados testes posteriores visando a otimização na aplicação de tais materiais com os mesmos substratos bem como outros; óxidos e oxihidróxidos de ferro são muito utilizados como catalisadores ou pré-catalisadores em reações de síntese orgânica, sendo assim, esses materiais poderiam ser testados para tal finalidade.

Quanto aos estudos estruturais, ainda existem inúmeras questões a serem respondidas quanto à estabilidade térmica da akaganeíta. A interação de óxidos de ferro ou oxihidróxidos ainda que muito comum na natureza é pouco compreendida, pois é regida por uma série de fenômenos complexos, que ao menor estímulo mudam novamente. Tais estudos, visando um melhor entendimento estrutural desses materiais serão realizados posteriormente.

Estudos eletroquímicos serão realizados, visando um melhor entendimento do comportamento de tais materiais. A literatura sobre modificação de eletrodos com nanopartículas de óxidos e oxihidróxidos de ferro ainda é escassa. Tais materiais podem vir a ser úteis no desenvolvimento de diferentes tipos de sensores eletroquímicos, aplicações em eletrocatalise bem como no entendimento de processos eletroquímicos complexos nos acumuladores de carga de Fe/hidróxido e processos de corrosão do ferro.

8. ANEXOS

Observações: São apresentados apenas os dados experimentais de DRX comparados com as cartas cristalográficas mais relevantes para os materiais mistos e óxidos. Para as argilas nada é demonstrado. Linhas que estão em branco nas tabelas, podem ser tanto das argilas quanto de outros padrões obtidos para os mesmos e/ou diferentes óxidos e oxihidróxidos de ferro.

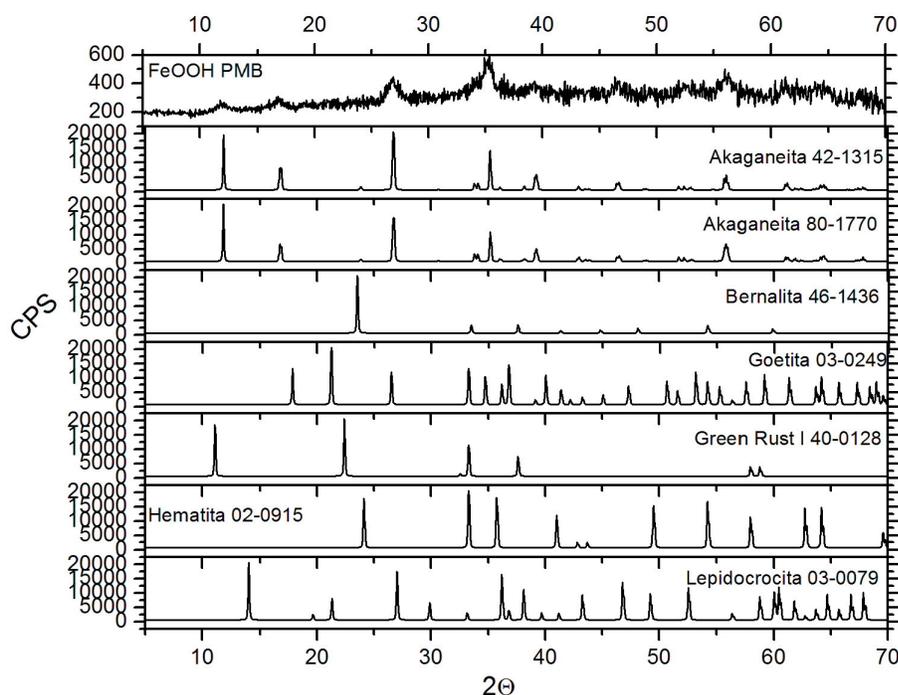


Figura 38. FeOOHPMB e outras possíveis fases

Tabela 5. Dados de DRX para FeOOH PMB

Pico Número	Posição (2θ)	d-(espaçamento[Å])	Intensidade rel. [%]	Confere com o padrão
1	11.8536	7.46612	26.69	42-1315; 80-1770
2	16.8534	5.26078	34.81	42-1315; 80-1770
3	26.7814	3.32889	96.54	03-0079; 03-0249; 42-1315; 80-1770
4	35.4116	2.53489	100	02-0915; 42-1315; 80-1770
5	39.2303	2.2965	39.51	03-0249; 42-1315; 80-1770
6	42.1843	2.14227	42.43	03-0249
7	42.4272	2.13057	43	02-0915; 03-0249; 80-1770
8	46.4619	1.95452	50.06	03-0079; 42-1315; 80-1770
9	47.3278	1.92076	62.03	03-0249
10	48.2087	1.8877	37.19	42-1315; 46-1436; 80-1770
11	48.9349	1.86137	53.7	03-0079; 42-1315; 80-1770
12	51.934	1.75926	65.19	03-0249; 42-1315; 80-1770
13	56.1164	1.63901	69.1	03-0079; 03-0249; 42-1315; 80-1770
14	57.2812	1.60709	68.53	03-0249
15	59.923	1.54367	26.44	03-0079; 46-1436
16	61.3161	1.5119	46.76	03-0249; 42-1315; 80-1770
17	64.4379	1.44599	39.06	02-0915; 03-0079; 03-0249; 42-1315; 80-1770
18	66.6031	1.40414	41.88	03-0079; 42-1315; 80-1770
19	67.9403	1.37973	26.37	03-0079; 03-0249; 42-1315; 80-1770
20	68.7711	1.36507	57.8	03-0249
21	69.1637	1.35716	48.27	02-0915; 03-0249; 80-1770

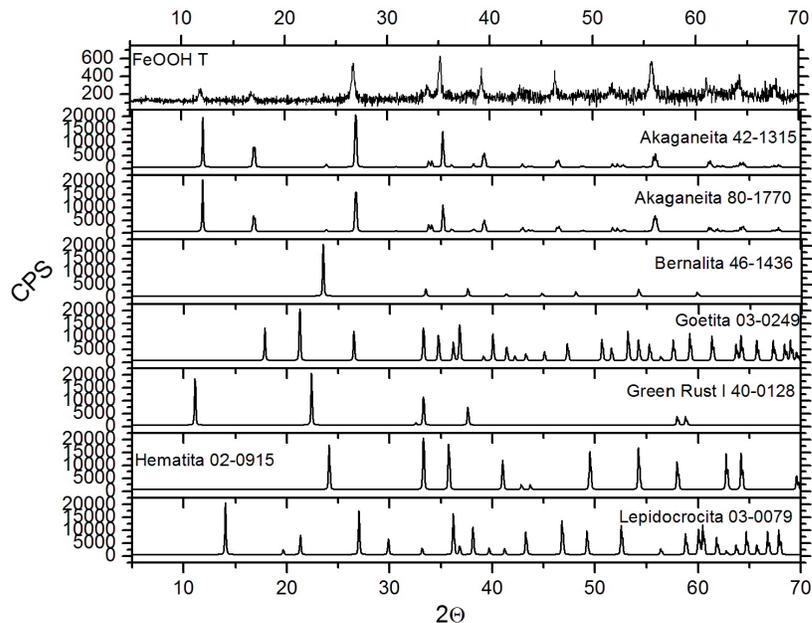


Figura 39. FeOOH T e outras possíveis fases

Tabela 6. Dados de DRX para FeOOH T

Pico Número	Posição (2θ)	d-(espaçamento[Å])	Intensidade rel. [%]	Confere com o padrão
1	11.7802	7.51252	22.51	42-1315; 80-1770
2	16.7703	5.28666	16.56	42-1315; 80-1770
3	26.7091	3.33774	82.77	42-1315; 80-1770
4	32.9037	2.72214	13.07	
5	33.905	2.64401	24.98	42-1315; 80-1770
6	35.1388	2.55395	100	42-1315; 80-1770
7	39.1478	2.30115	58.23	03-0249; 42-1315; 80-1770
8	42.8489	2.11057	17.33	02-0915; 42-1315; 80-1770
9	43.267	2.09114	17.32	03-0079; 03-0249
10	44.4077	2.04004	13.57	
11	44.8783	2.01974	17.7	46-1436
12	46.292	1.96129	53.01	42-1315; 80-1770
13	48.7628	1.86754	9.49	42-1315; 80-1770
14	49.5945	1.83815	13.77	02-0915
15	50.0667	1.82041	15.8	80-1770
16	50.2866	1.81297	18.05	80-1770
17	50.5337	1.80617	12.72	03-0249; 80-1770
18	51.8891	1.76214	27.12	42-1315; 80-1770
19	53.7794	1.70317	6.64	
20	54.0591	1.69501	25.09	02-0915; 03-0249; 46-1436
21	54.5064	1.68355	9.18	42-1315; 80-1770
22	55.714	1.64989	84.44	42-1315; 80-1770
23	56.3772	1.63204	23.23	03-0079; 03-0249
24	56.9799	1.61487	14.18	
25	57.2685	1.60874	15.94	
26	59.2236	1.55893	6.37	03-0249
27	59.5359	1.55278	15.13	
28	59.9476	1.54182	17.48	03-0079; 46-1436
29	61.019	1.51855	49.73	42-1315; 80-1770
30	61.7574	1.50215	29.2	03-0079; 42-1315; 80-1770
31	63.2611	1.4688	19.6	80-1770
32	63.5386	1.46427	19.83	03-0079; 03-0249; 42-1315; 80-1770
33	64.3001	1.44875	36.52	02-0915; 03-0249; 42-1315; 80-1770
34	65.762	1.41887	18.63	03-0079; 03-0249
35	66.0691	1.41302	15.05	
36	66.7583	1.40009	26.74	03-0079; 80-1770
37	67.6344	1.38522	26.45	42-1315; 80-1770
38	68.938	1.36105	13.86	03-0249

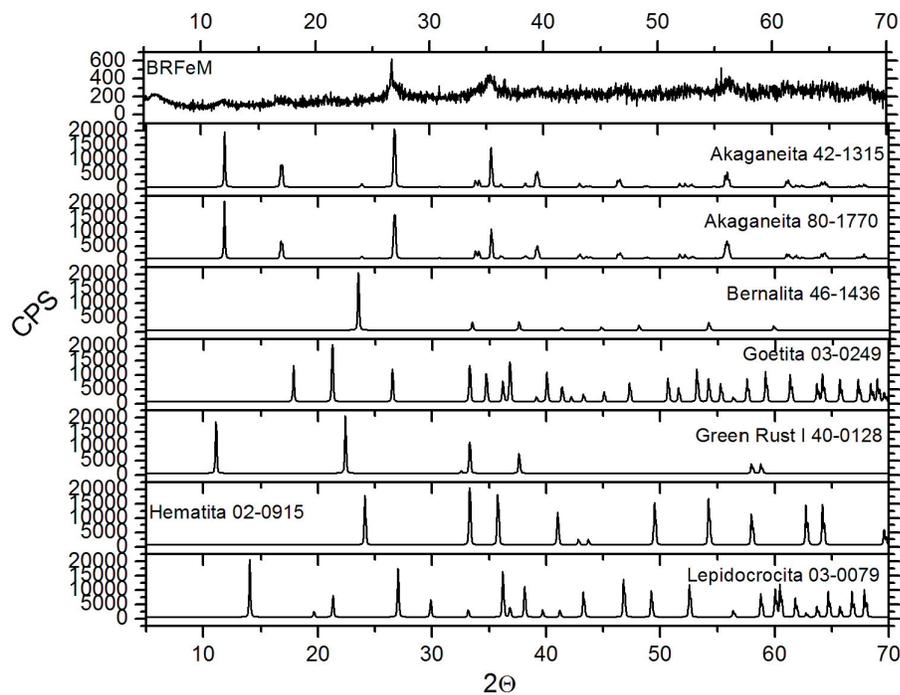


Figura 40. BRFEM e outras possíveis fases

Tabela 7. Dados de DRX para BRFEM

Pico Número	Posição (2θ)	d-(espaçamento[Å])	Intensidade rel. [%]	Confere com o padrão
1	6.0455	14.61973	19.69	
2	11.9221	7.42338	11.65	42-1315; 80-1770
3	16.8914	5.24905	10.55	42-1315; 80-1770
4	20.8503	4.26048	13.84	
5	26.6675	3.34284	100	03-0249; 42-1315; 80-1770
6	27.5249	3.24063	26.96	
7	30.8219	2.90109	20.15	42-1315; 80-1770
8	33.3427	2.6873	16.5	02-0915; 03-0079; 03-0249; 40-0128; 46-1436
9	35.2038	2.54938	37.94	42-1315; 80-1770
10	39.3984	2.28709	12.27	42-1315; 80-1770
11	42.0834	2.14717	14.02	03-0249
12	47.376	1.91892	21.55	03-0249
13	47.6315	1.90922	17.33	
14	49.6445	1.8349	10.48	02-0915
15	49.884	1.82816	17.01	
16	50.1854	1.81789	25.66	80-1770
17	51.1657	1.78386	18.3	
18	51.4241	1.77697	17.65	03-0249
19	52.3996	1.74472	24.24	03-0079; 42-1315; 80-1770
20	52.6165	1.73948	26.13	03-0079; 42-1315; 80-1770
21	55.1078	1.66521	28.43	03-0249; 80-1770
22	55.5857	1.65202	43.31	42-1315; 80-1770
23	56.5694	1.62695	41.51	03-0079; 03-0249
24	57.8326	1.59439	29.28	02-0915; 40-0128
25	58.8902	1.56696	23.85	03-0079; 40-0128
26	59.8907	1.54443	19.2	03-0079; 46-1436
27	60.9045	1.52112	28.5	42-1315; 80-1770
28	61.3026	1.512	38.87	03-0249; 42-1315; 80-1770
29	64.2869	1.44902	32.81	02-0915; 03-0249; 42-1315; 80-1770
30	66.0206	1.41394	21.72	
31	68.3506	1.37131	43.37	03-0249
32	68.7139	1.36494	22.08	

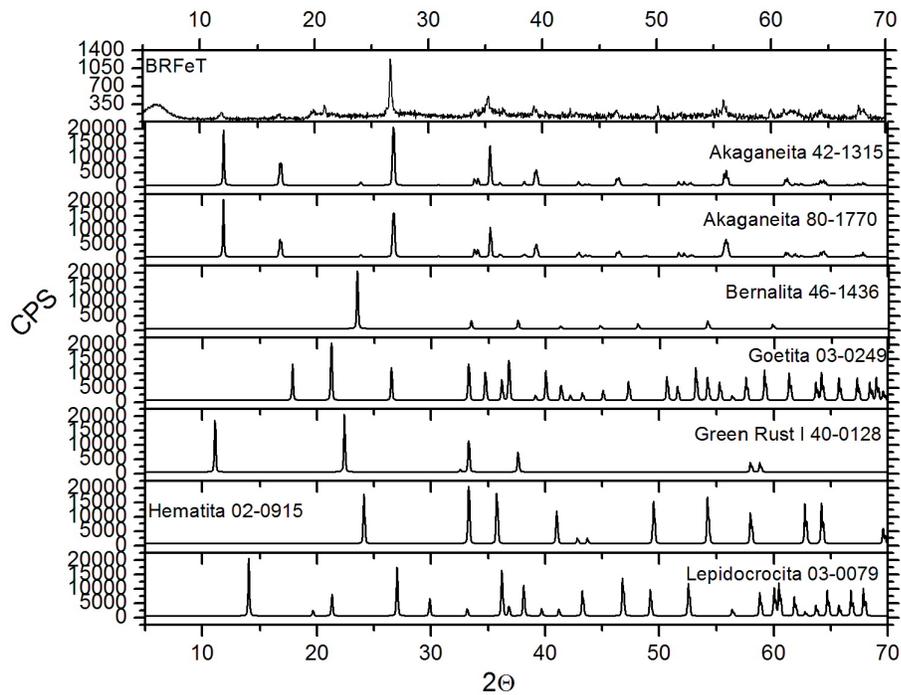


Figura 41. BRFET e outras possíveis fases

Tabela 8. Dados de DRX para BRFET

Pico Número	Posição (2 θ)	d-(espaçamento[Å])	Intensidade rel. [%]	Confere com o padrão
1	6.0162	14.69081	19.41	
2	11.8744	7.45309	11.79	42-1315; 80-1770
3	16.8614	5.2583	6.85	42-1315; 80-1770
4	19.8435	4.47432	11.32	
5	20.8924	4.25198	21.06	
6	26.6704	3.34249	100	03-0249; 42-1315; 80-1770
7	34.1146	2.62825	11.73	42-1315; 80-1770
8	35.2635	2.54521	39.11	42-1315; 80-1770
9	36.5992	2.45532	11.03	
10	39.2357	2.2962	19.35	03-0249; 42-1315; 80-1770
11	40.4364	2.23075	6.11	
12	41.7352	2.16428	8.34	
13	42.4557	2.1292	11.89	
14	45.4516	1.99558	5.92	
15	46.5138	1.95246	11.94	42-1315; 80-1770
16	50.1613	1.8187	18.22	80-1770
17	51.9008	1.76177	5.62	42-1315; 80-1770
18	53.3197	1.71818	8.34	03-0249
19	54.0244	1.69743	8.31	02-0915; 03-0249; 46-1436
20	54.9088	1.67216	12.08	42-1315; 80-1770
21	55.2516	1.66122	12.97	03-0249; 80-1770
22	55.5388	1.65331	13.5	42-1315; 80-1770
23	55.8801	1.64538	32.19	42-1315; 80-1770
24	57.2498	1.60923	5.9	
25	57.566	1.59981	5.86	03-0249
26	58.4187	1.57848	3.46	
27	59.9419	1.54323	14.68	03-0079; 46-1436
28	61.1424	1.51578	12.98	03-0249; 42-1315; 80-1770
29	61.8319	1.50052	10.99	03-0079; 42-1315; 80-1770
30	62.4257	1.48644	14.2	42-1315; 80-1770
31	63.4543	1.46601	8.17	03-0079; 03-0249; 42-1315; 80-1770
32	63.8068	1.45876	5.54	03-0079; 03-0249; 42-1315; 80-1770
33	64.4312	1.44612	11.63	42-1315; 80-1770
34	67.6377	1.38516	17.23	03-0079; 42-1315; 80-1770
35	68.0648	1.37637	13.93	03-0079; 42-1315; 80-1770

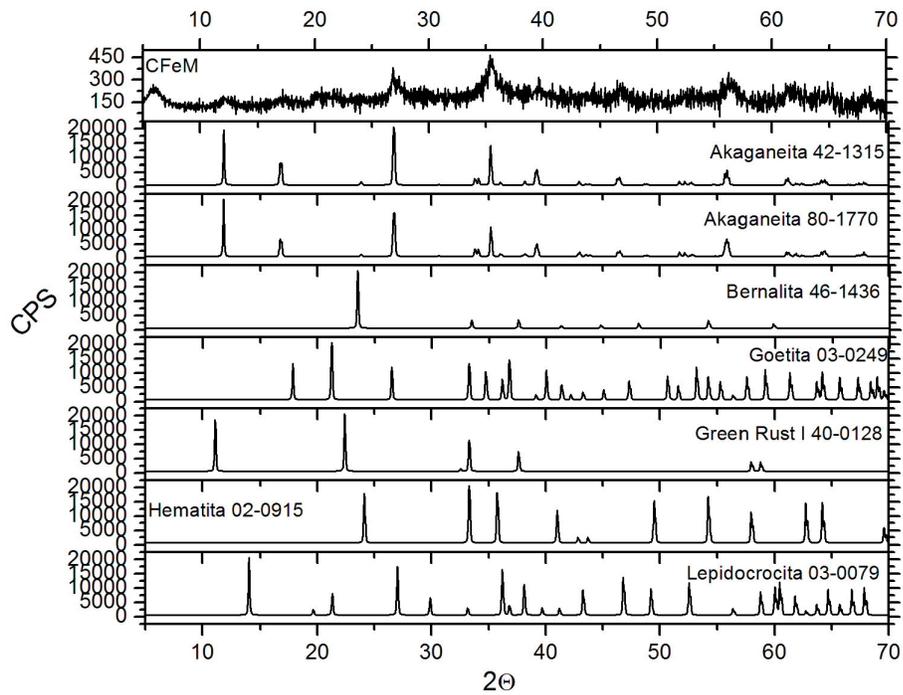


Figura 42. CFeM e outras possíveis fases

Tabela 9. Dados de DRX para CFeM

Pico Número	Posição (2 θ)	d-(espaçamento[Å])	Intensidade rel. [%]	Confere com o padrão
1	5.9265	14.91306	49.39	
2	12.176	7.26914	21.36	42-1315
3	17.1721	5.16387	11.52	42-1315; 80-1770
4	20.1103	4.41554	17.8	
5	21.6524	4.10443	15.76	
6	26.7758	3.32957	60.94	03-0079; 03-0249; 42-1315; 80-1770
7	34.6161	2.59131	61.47	03-0249
8	35.4614	2.53145	100	02-0915; 42-1315; 80-1770
9	37.0443	2.42684	37.72	03-0079; 03-0249
10	39.6638	2.2724	50.31	03-0079
11	40.8301	2.21014	27.05	02-0915
12	41.5588	2.17306	25.3	03-0249; 46-1436
13	43.0823	2.09968	26.45	02-0915; 03-0079; 03-0249; 42-1315; 80-1770
14	45.4242	1.99507	28.28	03-0249
15	45.6279	1.99157	18.31	
16	46.4637	1.95283	37.72	03-0079; 42-1315; 80-1770
17	46.8472	1.93773	31.18	03-0079; 80-1770
18	49.5087	1.83961	30.35	02-0915; 03-0079
19	50.9646	1.79043	27.31	03-0249
20	56.4029	1.63001	41.36	03-0079; 03-0249
21	57.1512	1.61043	33.14	
22	57.5134	1.60115	20.46	03-0249
23	59.3506	1.5559	27.36	03-0249
24	60.1313	1.53755	22.69	03-0079; 46-1436
25	60.5015	1.52902	24.93	03-0079
26	61.3172	1.51062	38.36	03-0249; 42-1315; 80-1770
27	62.8873	1.47663	41.58	02-0915; 03-0079; 80-1770
28	63.7427	1.45886	26.96	03-0079; 03-0249; 42-1315; 80-1770
29	64.1091	1.45141	39.23	02-0915; 03-0249; 42-1315; 80-1770
30	64.4622	1.44789	29.45	
31	64.9098	1.43542	41.11	03-0079
32	65.2767	1.42824	42.48	
33	68.4748	1.36912	22.99	03-0249
34	69.7396	1.34735	18.91	02-0915; 03-0249; 80-1770

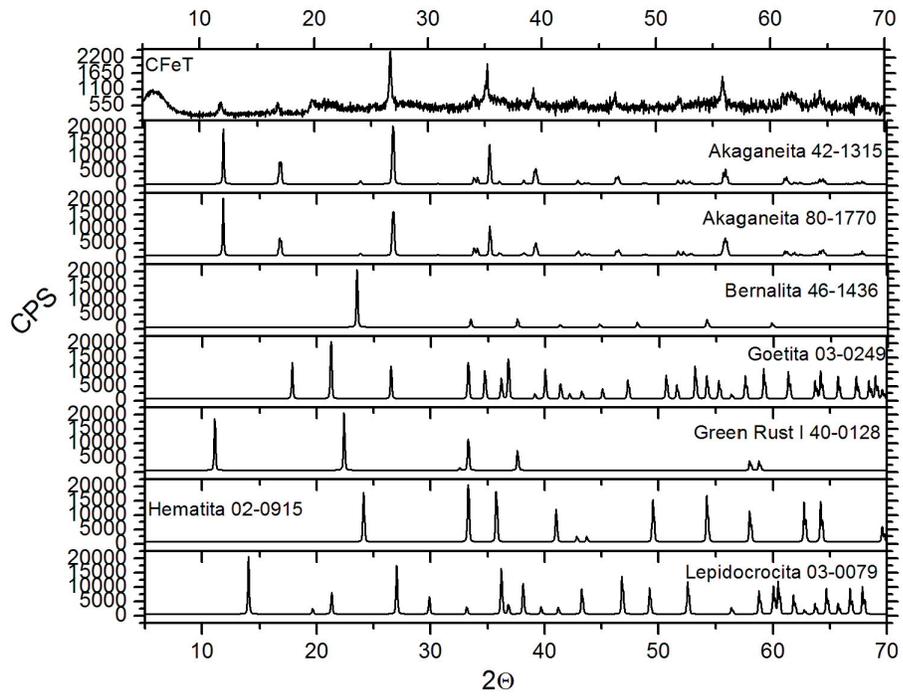


Figura 43. CFeT e outras possíveis fases

Tabela 10. Dados de DRX para CFeT

Pico Número	Posição (2 θ)	d-(espaçamento[Å])	Intensidade rel. [%]	Confere com o padrão
1	6.0221	14.67653	47.44	
2	11.8496	7.46863	21.58	42-1315; 80-1770
3	16.8024	5.27663	15.65	42-1315; 80-1770
4	19.8097	4.48186	22.8	03-0079
5	21.8896	4.06049	9.8	
6	23.8417	3.73226	3.88	42-1315; 80-1770
7	24.6308	3.61445	3.3	
8	25.1642	3.53903	2.77	
9	26.6571	3.34413	100	03-0249; 42-1315; 80-1770
10	29.719	3.00619	3.76	03-0079
11	30.976	2.88701	1.94	
12	31.4872	2.8413	2.16	
13	33.9855	2.63793	19.48	42-1315; 80-1770
14	35.1892	2.55041	79.53	42-1315; 80-1770
15	37.3498	2.40769	10.95	
16	37.5607	2.39465	8.8	40-0128; 46-1436
17	37.7989	2.38011	18.55	40-0128; 80-1770
18	38.1083	2.36149	9.6	03-0079; 42-1315; 80-1770
19	38.6587	2.32913	15.85	
20	39.2479	2.29551	33.6	03-0249; 42-1315; 80-1770
21	39.9175	2.25853	9.02	03-0249
22	40.3005	2.23796	14.04	
23	41.051	2.19876	8.7	02-0915; 03-0079
24	41.2686	2.18766	9.56	03-0079; 03-0249; 46-1436
25	42.1235	2.14522	13.08	03-0249
26	42.5616	2.12415	11.3	
27	42.8071	2.11254	18.44	02-0915; 42-1315; 80-1770
28	43.1119	2.0983	12.98	03-0079; 03-0249; 80-1770
29	44.5683	2.03306	6.9	
30	44.8704	2.02007	7	46-1436
31	46.4147	1.9564	28.98	42-1315; 80-1770
32	47.1895	1.92607	7.81	03-0249
33	47.9986	1.89547	9.56	46-1436
34	48.7853	1.86673	8.88	42-1315; 80-1770
35	50.1451	1.81925	9.85	80-1770
36	51.139	1.78473	8.03	
37	52.1619	1.75211	19.05	42-1315; 80-1770
38	52.4995	1.74163	9.33	03-0079; 42-1315; 80-1770
39	53.4213	1.71374	14.78	
40	53.7004	1.7069	18.13	
41	54.5041	1.68361	14.96	42-1315; 80-1770
42	54.8416	1.67405	18.57	42-1315; 80-1770
43	55.7831	1.64801	49.69	42-1315; 80-1770
44	56.3166	1.63365	13	03-0079; 03-0249
45	56.8935	1.61845	7.7	
46	57.6081	1.60007	10.71	03-0249
47	58.2898	1.58166	14.53	
48	58.7166	1.57117	14.26	03-0079; 40-0128
49	59.0792	1.56369	13.23	03-0249
50	59.8993	1.54422	16.02	03-0079; 46-1436
51	60.2492	1.53609	14.12	
52	61.0866	1.51703	29.1	42-1315; 80-1770
53	61.7081	1.50323	23.77	03-0079; 42-1315; 80-1770
54	63.8502	1.45787	18.78	03-0079; 03-0249; 42-1315; 80-1770
55	64.3227	1.4483	29.89	02-0915; 03-0249; 42-1315; 80-1770
56	64.6967	1.43964	15.92	03-0079
57	65.0443	1.43278	9.99	
58	65.6979	1.42128	8.37	03-0079; 03-0249
59	66.1263	1.41193	9.87	
60	66.8463	1.39846	9.23	03-0079; 80-1770
61	67.0941	1.3939	19.27	42-1315; 80-1770
62	67.4099	1.38813	16.72	03-0249; 42-1315; 80-1770
63	67.8185	1.38191	19.08	03-0079; 42-1315; 80-1770
64	69.0135	1.36087	9.82	03-0249
65	69.4028	1.35306	9.92	02-0915; 03-0249; 80-1770

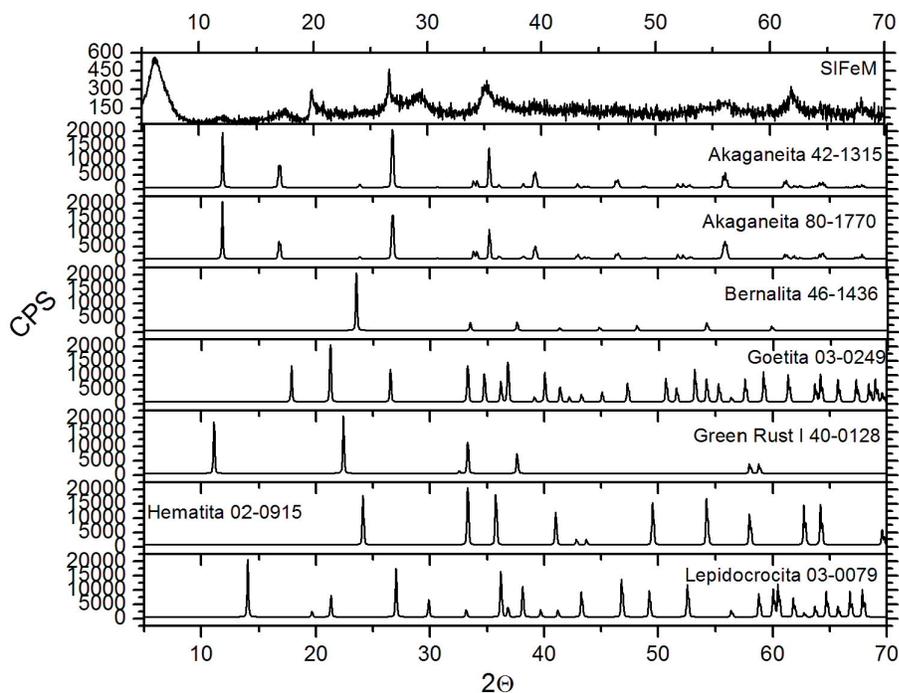


Figura 44. SIFeM e outras possíveis fases

Tabela 11. Dados de DRX para SIFeM

Pico Número	Posição (2 θ)	d-(espaçamento[Å])	Intensidade rel. [%]	Confere com o padrão
1	6.0868	14.52058	100	
2	11.9148	7.42794	8.46	42-1315; 80-1770
3	17.5206	5.06192	16.03	
4	19.8232	4.47885	48.34	03-0079
5	26.6296	3.34751	91.77	03-0249; 42-1315; 80-1770
6	29.3042	3.0478	32.21	
7	32.4521	2.75898	7.8	40-0128
8	33.6189	2.66585	21.32	42-1315; 46-1436; 80-1770
9	34.9571	2.56681	40.99	03-0249; 42-1315; 80-1770
10	40.4659	2.22919	21.42	
11	42.727	2.11631	16.84	02-0915; 42-1315; 80-1770
12	43.13	2.09747	21.29	02-0915; 03-0079; 03-0249; 42-1315; 80-1770
13	44.1742	2.05028	21.95	80-1770
14	44.9319	2.01745	10.42	03-0249; 46-1436
15	46.5652	1.95042	23.29	03-0079; 42-1315; 80-1770
16	47.7671	1.90254	11.24	46-1436
17	47.9843	1.896	9.69	46-1436
18	49.6259	1.83706	10.98	02-0915
19	50.0821	1.8214	12.98	80-1770
20	56.1074	1.63925	14.29	03-0079; 03-0249; 42-1315; 80-1770
21	61.8122	1.50095	49.7	03-0079; 42-1315; 80-1770
22	64.3999	1.44555	19.01	02-0915; 03-0079; 03-0249; 42-1315; 80-1770
23	64.7225	1.4427	18.33	
24	65.0849	1.43198	16.98	
25	66.631	1.40246	8.11	03-0079; 42-1315; 80-1770
26	66.9138	1.40069	8.94	
27	67.994	1.37763	27.43	03-0079; 42-1315; 80-1770

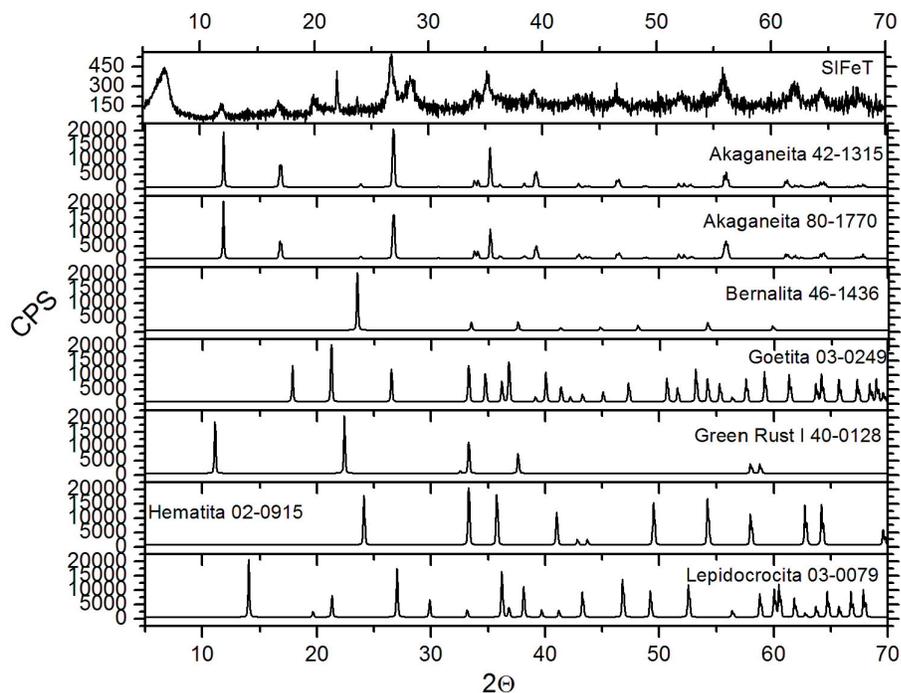


Figura 45. SIFeT e outras possíveis fases

Tabela 12. Dados de DRX para SIFeT

Pico Número	Posição (2θ)	d-(espaçamento[Å])	Intensidade rel. [%]	Confere com o padrão
1	7.1369	12.38627	60.21	
2	11.9452	7.40909	20.96	42-1315; 80-1770
3	16.7506	5.29284	20.11	42-1315; 80-1770
4	19.8643	4.46968	30.98	03-0079
5	21.9539	4.04874	81.41	
6	23.7483	3.74672	24.18	42-1315; 46-1436; 80-1770
7	26.7039	3.33838	100	03-0079; 03-0249; 42-1315; 80-1770
8	28.4845	3.13361	55.24	
9	34.049	2.63316	29.32	42-1315; 80-1770
10	35.1843	2.55075	54.1	42-1315; 80-1770
11	37.1182	2.42218	21.95	03-0079; 03-0249
12	39.2614	2.29475	30.98	03-0249; 42-1315; 80-1770
13	44.5551	2.03363	14.19	46-1436
14	46.4453	1.95518	23.8	42-1315; 80-1770
15	50.1663	1.81703	26.45	80-1770
16	50.3926	1.8139	18.45	
17	50.8527	1.7941	14.98	03-0249; 80-1770
18	52.0414	1.75588	17.46	42-1315; 80-1770
19	55.9242	1.64282	46.19	42-1315; 80-1770
20	59.9784	1.5411	16.84	03-0079; 46-1436
21	61.8979	1.49784	34.67	03-0079; 42-1315; 80-1770
22	64.3793	1.44596	28.1	02-0915; 03-0079; 03-0249; 42-1315; 80-1770
23	65.6791	1.42046	17.46	03-0079; 03-0249
24	66.2063	1.41042	18.43	42-1315; 80-1770
25	66.5077	1.40476	14.56	03-0079; 42-1315; 80-1770
26	67.6083	1.38454	39.78	03-0079; 03-0249; 42-1315; 80-1770
27	68.7619	1.3641	17.72	03-0249
28	69.1355	1.35764	11.29	03-0249; 80-1770

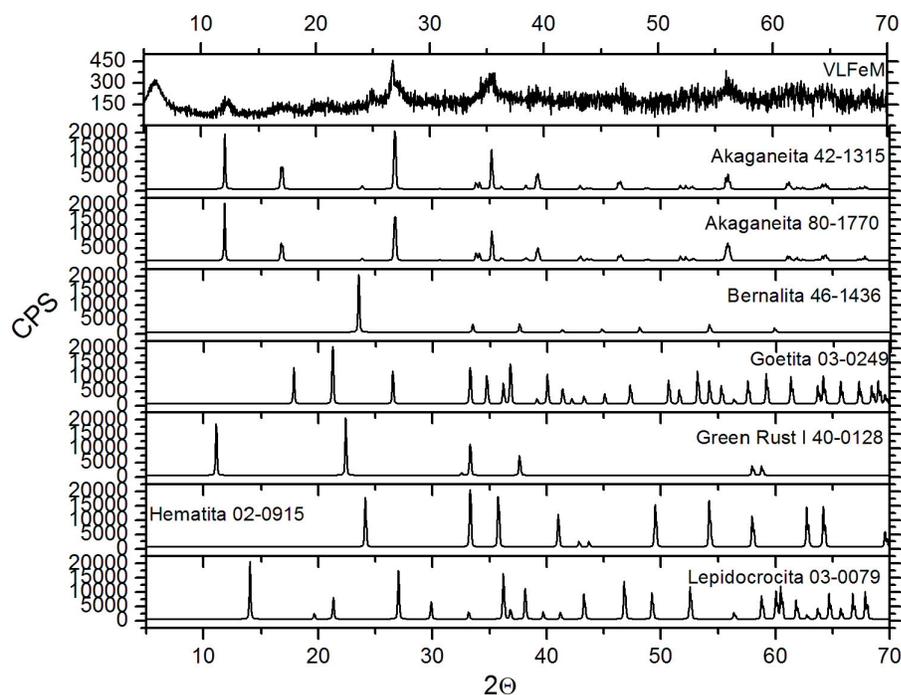


Figura 46. VLFem e outras possíveis fases

Tabela 13. Dados de DRX para VLFem

Pico Número	Posição (2θ)	d-(espaçamento[Å])	Intensidade rel. [%]	Confere com o padrão
1	6.0424	14.62738	60.87	
2	12.4165	7.12889	26.53	
3	20.6632	4.29862	8.97	
4	24.9157	3.57376	22.16	
5	26.7356	3.33449	100	03-0079; 03-0249; 42-1315; 80-1770
6	35.3992	2.53576	45.85	02-0915; 42-1315; 80-1770
7	39.4545	2.28397	15.49	03-0079; 03-0249; 42-1315; 80-1770
8	40.7108	2.21634	17.13	02-0915
9	46.6131	1.94853	13.25	03-0079; 42-1315; 80-1770
10	49.3145	1.84793	28.05	02-0915; 03-0079
11	49.8261	1.83015	26.29	02-0915; 80-1770
12	53.2118	1.71999	41.4	03-0249; 80-1770
13	53.4506	1.71287	40.32	03-0249
14	55.9606	1.6432	45.1	42-1315; 80-1770
15	57.6526	1.59894	23.09	02-0915; 03-0249; 40-0128
16	60.1584	1.53819	16.84	03-0079; 46-1436
17	62.4281	1.48762	47.11	02-0915; 03-0079; 42-1315; 80-1770
18	64.1106	1.45258	35.05	02-0915; 03-0079; 03-0249; 42-1315; 80-1770
19	66.502	1.40487	20.88	03-0079; 42-1315; 80-1770
20	69.5332	1.35085	8.83	02-0915; 03-0249; 80-1770

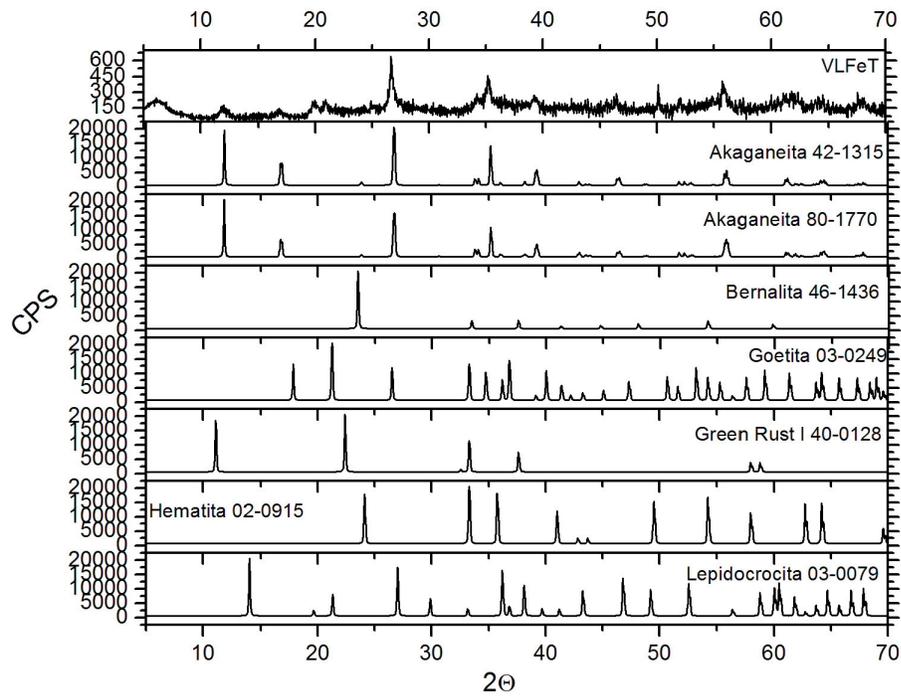


Figura 47. VLFET e outras possíveis fases

Tabela 14. Dados de DRX para VLFET

Pico Número	Posição (2θ)	d-(espaçamento[Å])	Intensidade rel. [%]	Confere com o padrão
1	6.3661	13.8843	15.77	
2	11.8876	7.44485	19.63	42-1315; 80-1770
3	16.9266	5.2382	9.84	42-1315; 80-1770
4	19.8898	4.46399	23.23	
5	20.9441	4.24161	22.03	
6	26.6621	3.34352	100	03-0249; 42-1315; 80-1770
7	34.1703	2.62408	25.14	42-1315; 80-1770
8	35.2002	2.54964	60.2	42-1315; 80-1770
9	37.6501	2.38917	17.9	40-0128; 46-1436
10	39.1576	2.3006	21.53	03-0249; 42-1315; 80-1770
11	44.5388	2.03434	6.42	46-1436
12	44.7843	2.02375	8.32	46-1436
13	45.0708	2.01156	12.81	03-0249
14	46.4753	1.95399	28.8	42-1315; 80-1770
15	47.9624	1.89682	12.59	46-1436
16	50.1313	1.81972	46.21	80-1770
17	50.9038	1.79391	9	03-0249
18	51.21	1.78242	8.94	
19	52.0661	1.75511	23.13	42-1315; 80-1770
20	55.3483	1.65855	25.66	03-0249; 80-1770
21	55.7251	1.64822	46.98	42-1315; 80-1770
22	56.8859	1.61865	13.63	
23	57.2383	1.60819	15.77	
24	57.4986	1.60285	12.76	03-0249
25	59.9237	1.54365	12.09	03-0079; 46-1436
26	60.5849	1.52838	8.97	03-0079
27	64.5957	1.44284	15.65	03-0079; 42-1315; 80-1770
28	64.9824	1.43518	16.96	
29	65.3844	1.42733	9.28	
30	67.5959	1.38477	24.15	42-1315; 80-1770

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MIELCZAREK, E.V.; McGrayne, S.B. **Iron, Nature's Universal Element: Why people need Iron and Animals make Magnets**. New Brunswick, NJ: Rutgers University Press, 2000. 205 p.
2. GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**, 2nd edition, Butterworth-Heinemann, 2006. 1341 p.
3. BROWNLOW, A. H. **Geochemistry**, Prentice Hall, 1975, 498 p.
4. BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**, Elsevier, 2006. 1224 p.
5. SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R.M. **The Iron Oxides**, 2nd edition, Weinheim Germany: VCH, 2003. 664 p.
6. KRANE, K. **Modern Physics**, Wiley Interscience, 1983. 512 p.
7. SERWAY, R. A.; MOSES, C. L.; MOYER, C. A. **Modern Physics**, 2nd edition, Thomson Learning, 1997. 608 p.
8. COX, P. A. **The Elements: Their origin, abundance and distribution**, Oxford, 1990. 207 p.
9. HOUSECROFT, C.E.; SHARPE, A. G. **Química Inorgânica**, 2^a edição, Prentice Hall, 2006. 953 p.
10. HOLLEMANN, A. F.; WIBERG, E. **Lehrbuch der Anorganischen Chemie**, Walter de Gruyter, 91-100 Auflage, 1985, 1451 p.
11. SENNA, M. **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, Marcel Dekker, 2004.
12. RIGHETTI, G., EGIDATI, B. **Grande História Universal: O princípio da civilização**, Folio, 2006. 118 p.
13. COE, M.; SNOW, D.; BENSON, E. **Grandes Civilizações do Passado: A América Antiga**, Folio, 2006. 240 p.
14. PHILLIPS, C. **Grandes Civilizações do Passado: O Mundo Asteca e Maia**, Folio, 2006. 260 p.
15. **Portal Terra**. Disponível em: <<http://noticias.terra.com.br/ciencia/interna/0,,OI1986634-EI238,00.html>>. Acesso em: 23 mar. 2009.
16. FRANCO, L.; ZUANAZZI, G. **Grande História Universal: O século XIX**, Folio, 2006. 118 p.

17. LEWIS, N. G.; RANDALL, M. **Thermodynamics**, 2nd edition, McGraw Hill, 1961. 723 p.
18. **Creation on the Web**. Disponível em: <<http://creationontheweb.com/content/view/5255/>> . Acesso em: 04 dez. 2008.
19. CALLISTER, Jr., W. D. Chapter 17 of **Materials Science and Engineering: An Introduction**, 3rd Edition, John Wiley & Sons, Inc., 1994.
20. SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas, Volume 1**, 2^a Edição, Editora Edgard Blücher Ltda, 1989.
21. MURRAY, H. H. **Applied clay mineralogy: Occurences, processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and common clays**, Elsevier, 2007. 180 p.
22. de LIRA, L. F. B. **Nanocompósito Montmorilonita/Polipirrol: Preparação, Caracterização e Aplicação como sensores de Voláteis**. 2006. 97p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco.
23. WINGRAVE, J. A. **Oxide Surfaces**, Marcel Dekker, 2001. 524 p.
24. KURIAN , M.; SUGUNAN, S. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 83, p. 25–34, 2005.
25. BRUCE, D. W.; O’HARE, D. **Inorganic Materials**, 2nd Edition, New York: John Wiley, 1997.
26. RAO, C. N. R.; GOPALAKRISHNAN, J. **New Directions in Solid State Chemistry**, 2nd Edition, Cambridge, 1997, 549 p.
27. OGAWA, M.; KURODA, K. **Chemical Review**, v. 95, p.399, 1995.
28. **IUPAC**. Disponível em: < <http://www.iupac.org/publications/pac/1999/pdf/7112x2367.pdf>>. Acesso em: 23 mar. 2009.
29. DINES, M. B. **J. Chem. Educ.**, v.51, p.221, 1974.
30. BLUMENFELD, A. L. **Solid State Ionics**, v.68, p.105, 1994.
31. TOWE, K. E.; BRADLEY, W. F. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.24, p.384-392, 1967.
32. MAZEINA, L.; SURAJ, D.; NAVROTSKY, A. **Chemical Materials**, v.18, p.1830-1838, 2006.
33. CAI, J.; LIU, J.; GAO, Z.; NAVROTSKY, A.; SUIB, S. L. **Chemical Materials**, v.13, p.4595-4602, 2001.
34. SCHWERTMANN, U.; FRIEDL, J.; PFAB, G. **Journal of Solid State Chemistry**, v.126, p.336, 1996.

35. STAHL, K.; NIELSEN, K.; JIANG, J.; LEBECH, B.; HANSON, J. C.; NORBY, P.; van LANSHOT, J. **Corrosion Science**, v.45, p.2563–2575, 2003.
36. DZOMBAK, D. A.; MOREL, F. M. M. **Surface complexation Modeling, hydrous ferric oxides**, Wiley Interscience, 1990. 393 p.
37. SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M.; **Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization**, 2nd edition, Wiley-VCH, 2000. 188 p.
38. MOORE, D. M.; REYNOLDS, Jr., R. C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**, 2nd edition, Oxford, 1997. 378 p.
39. NOGUERA, C. **Physics and chemistry at oxide interfaces**, Cambridge, 1996. 223 p.
40. COMPTON, R. G.; BANKS, C. **Understanding Voltammetry**, World Scientific, 2007. 371 p.
41. GOSSER, Jr., D. K. **Cyclic Voltammetry**, Wiley, 1993. 154 p.
42. FISHER, A. C. **Electrode Dynamics**, Oxford, 2006. 84 p.
43. CERNI, J.; MICKA, K. **Journal of Power Sources**, v.25, p.111-122, 1989.
44. FLIS, J.; Le GOFF, A. H.; WILLINSKI, J. **Journal of Electrochemistry Society**, v.137, n.9, p.2684-2690, 1990.
45. AMARAL, S. T.; MÜLLER, I. L. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.10, n.3, p.214-221, 1999.
46. KABULSKA, I. F.; FLIS, J.; ZAKROCZYMSKI, T. **Electrochimica Acta**, v.52, p.2966-2977, 2007.
47. EDWARDS, G. A.; BERGREN, A. J.; PORTER, M. D. Chemically Modified Electrodes. In: GOSKI, C. G. **Handbook of Electrochemistry**, Elsevier, 2007, p.295-326.
48. FITCH, A. **Clays and Clay Minerals**, v.38, p.391-400, 1990.
49. MACHA, S. M.; FITCH, A. **Mikrochim. Acta**, v.128, p.1-18, 1998.
50. BARD, A. J.; MALLOUK, T. Electrodes Modified with Clays, Zeolites, and Related Microporous Solids. In: Murray, R. W. **Molecular Design of Electrode Surfaces**, John Wiley & Sons, V.XXII, p.271-312, 1992.
51. NAVRÁTILOVÁ, Z.; KULA P. **Electroanalysis**, v.15, p.837-846, 2003.
52. ZEN, J.-M.; KUMAR, A. S. **Anal. Chem.**, v.76, p.205A-211A, 2004.
53. ANAISSI, F. J.; DEMETS, G. J.-F.; TOMA, H. E.; COELHO, A. C. V. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.464, p.48-53, 1999.
54. SHREVE, R. N., BRINK, Jr., J. A. **Indústrias de processos químicos**, 4^a edição, Guanabara Koogan, 1977. 717 p.

55. SHERRINGTON, D. C.; KYBBET, A. P. **Supported catalysts and their applications**, Royal Society of Chemistry, United Kingdom, 2001. 270 p.
56. COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Advanced Inorganic Chemistry**, New York:John Wiley and Sons, 1980. 1396 p.
57. ARSLAN, I. A. B. **Chemosphere**, v.39, p. 2767, 1999.
58. SEDLAK, D.L.; ANDREN, A.W. **Environ. Sci. Technol.**, v.29, p.1419, 1995.
59. ARNOLD, S.M.; HICKE, W.J.; HARRIS, R.F. **Environ. Sci. Technol.**, v.29, p.2083, 1995.
60. XIE, Y.; C. F.; HE, J.; ZHAO, J.; WANG, H. J. **Photochem. Photobiol. A**, v.136, p.235, 2000.
61. GERNJAK, W.; KRUTZLER, T.; GLASER, A.; MALATO, S.; CACERES, J.; BAUER, R.; FERNANDEZ-ALBA, A.R. **Chemosphere**, v.50, p.71, 2003.
62. GOI, A.; TRAPIDO, M. **Chemosphere**, v.46, p.913, 2002.
63. SUN, Y.; PIGNATELLO, J. J. **Environ. Sci. Technol.**, v.27, p.304, 1999.
64. LU, M. C.; CHEN, J. N.; HUANG, H. H. **Chemosphere**, v.46, p.131, 2002.
65. ZUMDAHL, S. **Chemistry**, 3rd Edition, Heath, 1993. 1123 p.
66. MAGALHÃES, F.D.; MADEIRA, M.; ALVES, M. **Tratamento de efluentes por oxidação química com reagente de Fenton**. Faculdade de Engenharia Química, Universidade do Porto, 2004.
67. CHAO, W. L.; LEE, S. L. **World J.Microbiol.Biotechnol.**, v.67, p.556, 1994.
68. BROWN, M. A.; De VITO, S. C. **Environ. Sci. Technol.**, v.23, p.249, 1993.
69. FENG, J.; Hu, X.; YUE, P. L.; ZHU, H.; LU, G. Q. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.42, p.679-685,2003.
70. AMORIM, L. V.; GOMES, C. M.; LIRA, H. L.; FRANÇA, K.B.; FERREIRA, H.C. Bentonites from Boa Vista, Brazil: Physical, Mineralogical and Rheological Properties. **Materials Research**, v.7, n. 4, p.583-593, 2004.
71. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Analytical Chemistry: An Introduction**, 5th edition, Saunders College Publishing, 1990. 642 p.
72. HARRIS, D. C. **Quantitative Chemical Analysis**, 3rd edition, W. H. Freeman and Co., 1991. 782 p.
73. MEUNIER, A. **Clays**, Springer Verlag, 2005. 472 p.
74. BORDO, V. G.; RUBAHN, H.-G. **Optics and Spectroscopy at Surfaces and Interfaces**, Wiley-VCH, 2005. 272 p.

75. FENG, J.; HU, X.; YUE, P. L.; ZHU, H. Y.; LU, G. Q. **Chemical Engineering Science**, v.58, p.679-685, 2003.
76. UDDIN, M. A.; TSUDA, H.; WU, S.; SASAOKA, E. **Fuel**, v.87, p.451-459, 2008.
77. SUM, O. S. N.; FENG, J.; HU, X.; YUE, P. L. **Chemical Engineering Science**, v.59, p.5269-5275, 2004.
78. MUSIC, S.; KREHULA, S.; POPOVIC, S. **Materials letter**, v.58, p.444-448, 2004.
79. KABULSKA, I. F.; FLIS, J.; ZAKROCZYMSKI, T. **Electrochimica Acta**, v.52, p.7158-7165, 2007.
80. QUINTINO, M. S. M.; WINNISCHOFER, H.; NAKAMURA, M.; ARAKI, K.; TOMA, H.; ANGNES, L. **Analitica Quimica Acta**, v.539, p.215-222, 2005.
81. PARK, S.; BOO, H.; CHUNG, T. D. **Analytica Chimica Acta**, v.556, p.46-57, 2006.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)