

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR.

**ARGILAS ESMECTITAS MODIFICADAS COM
COBALTO COLOIDAL UTILIZADAS COMO
CATALISADORES NA DESTILAÇÃO CATALÍTICA
DE GLICEROL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

FILIPE QUADROS MARIANI

GUARAPUAVA-PR

2011

FILIFE QUADROS MARIANI

**ARGILAS ESMECTITAS MODIFICADAS COM COBALTO COLOIDAL
UTILIZADAS COMO CATALISADORES NA DESTILAÇÃO CATALÍTICA DE
GLICEROL**

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

Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi

Orientador

GUARAPUAVA-PR

2011

AGRADECIMENTOS

Nesse trabalho contei com o apoio de várias pessoas, sem as quais não conseguiria desenvolver e concluir essa pesquisa. Deixo registrada a minha gratidão por terem me apoiado e orientado naquilo que necessitei. Se esquecer de mencionar alguma colaboração peço que não interpretem como exclusão, uma vez que meus agradecimentos são para todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento dessa pesquisa.

Agradeço primeiramente ao meu Orientador e Professor Fauze Jacó Anaissi grande incentivador da ciência, por mostrar diferentes pontos de vista dentro da Química, pela orientação desde a graduação, pela atenção, calma e amizade.

Ao Professor Koiti Araki e Professora Eryza Guimarães pela participação na banca examinadora e pelas sugestões para o aperfeiçoamento desse trabalho.

Aos professores e funcionários da graduação e pós-graduação do departamento de Química, principal estrutura.

Um agradecimento especial para meus amigos Juan e Marins, pelos conselhos, incentivo e companheirismo e as pessoas com quem tive convívio no LabMat e no Laboratório de Síntese Química do Laboratório Nacional de Luz Síctron.

A CAPES e a FUNDAÇÃO ARAUCÁRIA, pelo auxílio financeiro através da bolsa de estudos. Ao CNPQ pelo financiamento do projeto. À UNICENTRO e ao LNLS, pela infra-estrutura cedida.

Aos colegas de mestrado, passamos momentos ótimos que ficarão lembrados e aos amigos que conquistei na química, aos distantes e aos próximos, Giancarlo, Ellen, Cícero, João Paulo, Fernando, Andressa, Pilonetto, Guilherme, Bagú, PM, Nicolas, Gabriel, Eduardo, José e Paulo. Aos amigos de longa data Daniel Massuqueto, Clébio, Fio, Marcelo, Angélica, Leonardo e Elton.

A toda minha família, estrutura principal do caráter de uma pessoa, tios, tias, primos e primas. Minha nova família, Marcos, Joselya, Luana, Sara e família.

Aos avós que ganhei vó Dete, vó João, vó Linda e vó *Juca (in memorian.)*

Meus grandes irmãos e amigos Bruno, Diego e minhas cunhadas Carol e Lú.

Meus pais, Álvaro e Marisa, pedras fundamentais da minha vida.

Minha amada Renata, por tudo que representa para mim.

E principalmente a Deus por todas as coisas maravilhosas na minha vida.

Muito Obrigado.

Ora, lege, lege, relege, labora et invenier
(Ore, lê, lê, relê, trabalhe e encontrarás)

Autor Anônimo

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE ABREVIACÕES	iv
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivos Gerais.....	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
3. REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1 Óxidos de Cobalto.....	4
3.2 Processo Sol-Gel.....	6
3.3 Argilas.....	7
3.4 Estrutura dos Silicatos.....	7
3.5 Argilominerais	9
3.6 Montmorilonita	10
3.7 Bentonita.....	13
3.8 Materiais mistos nanomodificados.....	14
3.9 Química de Intercalação.....	15
3.10 Biodiesel	15
3.10.1 Obtenção do biodiesel	17
3.11 Técnicas de Caracterização e Determinação da Composição	19
3.11.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, EDS).....	19
3.11.2 Análise termogravimétrica simultânea TG/DTA.....	21
3.11.3 Espectrometria vibracional no infravermelho (FTIR)	21
3.11.4 Difração de raios X.....	22
3.11.5 Espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS).....	23
3.11.6 Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis)	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 Reagentes	25
4.2 Preparação dos Materiais Mistos:	25
4.3 Processo de Digestão da Amostra:	26
4.4 Caracterização:.....	26
4.5 Análise Indireta – FAAS (com amostra digerida previamente)	26
4.6 Análise Direta (com amostras do material seco).....	27
4.6.1 Análise térmica TG e análise térmica diferencial DTA	27
4.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva(EDS).....	28
4.6.3 Espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR).....	28

4.6.4	Difratometria de raios X	28
4.6.5	Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis).....	29
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.1	Espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS)	30
5.2	Análise termogravimétrica simultânea TG/DTA	30
5.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	40
5.4	Comparação da composição elementar utilizando as técnicas TG/DTA, FAAS e EDS	44
5.5	Espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR).....	44
5.6	Difração de raios X	50
5.7	Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis).....	57
6.	TESTE APLICADO DOS MM'S COMO CATALISADORES.....	59
7.	CONCLUSÃO	63
8.	BIBLIOGRAFIA	64
9.	ANEXO I.....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (A) Geometria de coordenação tetraédrica de Co (II), (B) Geometria de coordenação octaédrica distorcida de Co (III), (C) Geometria de coordenação tetraédrica distorcida de oxigênio.....	5
Figura 2 – Tetraóxido de tricobalto Co_3O_4	5
Figura 3 - Esquema da transição sol-gel (a) formação de gel particulado (b) formação de gel polimérico.....	6
Figura 4 – Estrutura dos filossilicatos do tipo: 2:1.....	8
Figura 5 - Demonstração de distribuição de cargas em uma argila.....	10
Figura 6 – Representação esquemática da estrutura da esmectita (argilomineral 2:1).....	11
Figura 7 - MET de microcristais lamelares de (1) Caulinita (2) Ilita (3) Montmorilonita em (a) sedimentação em água destilada e em (b) solução 0,5 mol de NaOH; são placas de perfil irregular, muito finas, com superfície ondulada e flexível. Adaptada da ref. [37].....	12
Figura 8 - argilas (a) Brasgel (b) Chocolate (c) Verde-Lodo (d) Sódica Importada.	14
Figura 9 – Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais.....	17
Figura 10 – Rota industrial de produção de glicerina a partir do propeno.....	18
Figura 11 – Principais setores industriais de utilização da glicerina.	18
Figura 12: Esquema de um microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	20
Figura 13: Difração de raios X e a Lei de Bragg.....	22
Figura 14 – Esquema do detector FAAS e da chama.....	24
Figura 15 - Espectro FTIR (a) CoOOH (b) Co_3O_4 (c) CoO	33
Figura 16 – Espectros FTIR pós queima TG/DTA em diferentes temperaturas em meio (a) N_2 e (b) Ar Comprimido.	34
Figura 17 – Curvas TG/DTA do gel de Cobalto, obtidas na faixa da temperatura ambiente até 1200°C , com rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em (a) atmosfera inerte (N_2) (b) ar comprimido. Tendo como material de referência a alumina.....	35
Figura 18 - Curvas TG/DTA da argila SI, obtidas na faixa da temperatura ambiente até 1200°C , com rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em (a) atmosfera inerte (N_2) (b) ar comprimido. Tendo como material de referência a alumina.....	36
Figura 19 – Curvas TG/DTA do MM- SiCo , obtidas na faixa da temperatura ambiente até 1200°C , com rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em (a) atmosfera inerte (N_2) (b) ar comprimido. Tendo como material de referência a alumina.....	36

Figura 20 – Curvas TG/DTA da argila BR, obtidas na faixa da temperatura ambiente até 1200 °C, com rampa de 10°C/min em atmosfera (a) inerte (N ₂) e em (b) ar comprimido. Tendo como material de referência a alumina.....	37
Figura 21 – Curvas TG/DTA do MM-BRCo, obtidas na faixa da temperatura ambiente até 1200 °C, com rampa de 10°C/min em atmosfera (a) inerte (N ₂) (b) ar comprimido. Tendo como material de referência a alumina.....	37
Figura 22 – Curvas TG/DTA do MM-CHCo, obtidas na faixa da temperatura ambiente até 1200 °C, com rampa de 10°C/min em atmosfera (a) inerte (N ₂) (b) ar comprimido. Tendo como material de referência a alumina.....	38
Figura 23 – Curvas TG/DTA do MM-CHCo, obtidas na faixa da temperatura ambiente até 1200 °C, com rampa de 10°C/min em atmosfera (a) inerte (N ₂) (b) ar comprimido. Tendo como material de referência a alumina.....	38
Figura 24 – Curvas TG/DTA da argila VL, obtidas na faixa da temperatura ambiente até 1200 °C, com rampa de 10°C/min em atmosfera (a) inerte (N ₂) (b) ar comprimido. Tendo como material de referência a alumina.....	39
Figura 25 – - Curvas TG/DTA do MM-VLCo, obtidas na faixa da temperatura ambiente até 1200 °C, com rampa de 10°C/min em atmosfera (a) inerte (N ₂) e (b) ar comprimido. Tendo como material de referência à alumina.....	39
Figura 26 – Micrografia (MEV) da argila Brasgel à 1.000x e 10.000x e do BRCo à 1.000x e 10.000x.....	41
Figura 27 – Micrografia (MEV) da argila Sódica Importada à 1.000x e 10.000x e do SICo à 1.000x e 10.000x.....	41
Figura 28 – Micrografia (MEV) da argila Chocolate à 1.000x e 10.000x e do CHCo à 1.000x e 10.000x.....	42
Figura 29 – Micrografia (MEV) da argila Verde Lodo à 1.000x e 10.000x e do VLCo à 1.000x e 10.000x.....	42
Figura 30 – Micrografias (MEV-EDS) com até 5 pontos de análise (a) argila SI (b) material misto SICo (c) argila BR (d) material misto BRCo (e) argila VL (f) material misto VLCo (g) argila CH (h) material misto CHCo.....	43
Figura 31 – Espectros FTIR do gel de Cobalto, argila Brasgel e MM BrCo nas regiões (a) 4000-2600 cm ⁻¹ e (b) 1750-400 cm ⁻¹	46
Figura 32 – Espectros FTIR do gel de Cobalto, argila Sódica Importada e MM SICo nas	

regiões (a) 4000-2600 cm^{-1} e (b) 1750-400 cm^{-1}	47
Figura 33 – Espectros FTIR do gel de Cobalto, argila Verde-Lodo e MM VLCo nas regiões (a) 4000-2600 cm^{-1} e (b) 1750-400 cm^{-1}	48
Figura 34 – Espectros FTIR do gel de Cobalto, argila Chocolate e MM CHCo nas regiões (a) 4000-2600 cm^{-1} e (b) 1750-400 cm^{-1}	49
Figura 35: DRX para as argilas: (a) Sódica Importada, (b) Brasgel, (c) Verde-Lodo, e (d) Chocolate.....	52
Figura 36: DRX para as argilas: (a) Sódica Importada, (b) Brasgel, (c) Verde-Lodo, e (d) Chocolate, usando escala logarítmica para os valores de contagem.	52
Figura 37: DRX para argila Sódica Importada e material misto SICo.....	53
Figura 38: DRX para argila Brasgel e material misto BrCo.	53
Figura 39: DRX para argila Verde Lodo e material misto VLCo.	54
Figura 40: DRX para argila Chocolate e material misto CHCo.....	54
Figura 41: Mapa de isolinhas entre DRX da argila Sódica Importada e o material misto SICo.	55
Figura 42: Mapa de isolinhas entre DRX da argila Brasgel e o material misto BrCo.....	55
Figura 43: Mapa de isolinhas entre DRX da argila Verde Lodo e o material misto VLCo.	56
Figura 44: Mapa de isolinhas entre DRX da argila Chocolate e o material misto ChCo.....	56
Figura 45 – Eletrônicos por reflectância difusa do gel de cobalto, argilas e materiais mistos.	58
Figura 46 – reação de desidratação do glicerol. Adaptado da ref. [73].....	59
Figura 47 – Esquema da destilação catalítica.....	59
Figura 48 – Esquema usado na catálise de acetol com diferentes MM's.....	60
Figura 49 – Comparativo da reação de catálise do glicerol utilizando Rutênio carvão ativado (Ru_At) e o MM que apresentou maior atividade catalítica SICo.	62
Figura 50 – Comparativo da reação de catálise do glicerol utilizando 3 tipos de MM (BrCo, SICo e VLCo).....	62

LISTA DE ABREVIACOES

CoO(OH)	xihidrxido de Cobalto
SI	Argila sódica importada
Ch	Argila chocolate
Br	Argila brasgel
VL	Argila Verde-lodo
SICo	Material misto à base de cobalto coloidal e dispersão de argila Sódica Importada
ChCo	Material misto à base de cobalto coloidal e dispersão de argila Chocolate
BrCo	Material misto à base de cobalto coloidal e dispersão de argila Brasgel
VLCo	Material misto à base de cobalto coloidal e dispersão de argila Verde-lodo
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
FAAS	Espectrometria de absorção atômica em chama
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TGA/DTA	Análise termogravimétrica simultânea
FTIR	Espectroscopia vibracional no infravermelho
UV-Vis	Espectroscopia eletrônica
DRX	Difração de raios X
MM	Material misto
FAME	Fatty acid methyl ester
α	fase alfa
β	fase beta
CNATP	Condições normais ambiente de temperatura e pressão
	ngstrm
nm	Nanmetro
(K)	Argila caulinita
(I)	Argila ilita
(Q)	Quartzo

(F)	Feldspato
(P)	Pirita
(Ca)	Caucita
TO ₄	T representa um cátion em coordenação tetraédrica
g	Gramas
CTC	Capacidade de troca catiônica
grau USP	United states pharmacopoeia
µm	Micrômetros
I	Intensidade da luz depois de passar pela amostra
I ₀	Intensidade da luz antes de passar pela amostra
LABMAT	Laboratório de Materiais e compostos inorgânicos
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
C2Nano	Centro Nacional de Nanociência e Nanotecnologia Cesar Lattes
eV	Elétron volts
XRD	X-ray diffraction
FWHM	Full width at half maximum
gly	Glicerol
ICDD	The International Centre for Diffraction Data
Ru_C	Rutênio-carvão
Ru_At	Rutênio-carvão-ativado
FID	Flame ionization detector

RESUMO

Filipe Quadros Mariani. ARGILAS ESMECTITAS MODIFICADAS COM COBALTO COLOIDAL UTILIZADAS COMO CATALISADORES NA DESTILAÇÃO CATALÍTICA DE GLICEROL

Neste trabalho foram utilizados quatro argilas esmectitas (Sódica Importada, Chocolate, Brasgel e Verde Lodo) modificadas com cobalto coloidal [CoO(OH)], gerando materiais mistos nanoestruturados, denominados de SICO, ChCo, BrCo e VLCo. Os materiais de partida e mistos tiveram sua composição química determinada por espectrometria de energia dispersiva (EDS) e espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS). Para a caracterização morfológica e estrutural foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica simultânea (TGA/DTA), espectroscopia vibracional (FTIR) e eletrônica (UV-Vis) e difratometria de raios X (DRX). Como aplicação dos materiais mistos foi realizado testes como catalisador na hidrogenólise do glicerol, um subproduto da produção de biodiesel. Os resultados demonstram aplicação promissora quando comparados com o catalisador comercial a base de rutênio ativado, conduzindo a conversão em produtos específicos, por exemplo, quando utilizado SICO o rendimento foi maior para a formação de acetol, enquanto que a BrCo conduz a formação de alcoóis secundários.

Palavras-Chave: Destilação do Glicerol, Argila Bentonita, Óxihidróxido de Cobalto.

ABSTRACT

Filipe Quadros Mariani. SMECTITES CLAYS MODIFIED WITH COLLOIDAL COBALT USED AS CATALYSTS IN CATALYTIC DISTILLATION OF GLYCEROL.

In this work, we used four smectite clays (Sodium Imported, Bragel, Chocolate and Green Loam) modified with colloidal cobalt [CoO(OH)], generating mixed nanostructured materials, known as SICo, BrCo, ChCo and VLCo. The starting materials and mixed were their chemical composition determined by energy dispersive spectroscopy (EDS) and flame atomic absorption spectrometry (FAAS). For the morphological characterization and structural techniques has been used for scanning electron microscopy (SEM), simultaneous thermogravimetric analysis (TGA/DTA), vibrational spectroscopy (FTIR), electronic spectroscopy (UV-Vis) and X-ray diffraction (XRD). As an application of mixed materials testing was conducted as catalyst in the hydrogenolysis of glycerol, a product of biodiesel production. The results show promising application when compared with the commercial catalyst based on ruthenium activated, leading to conversion to specific products, for example, when used SICo income was higher for the formation of acetol, while BrCo leads to formation of secondary alcohols.

Keywords: Catalysis, Glycerol, Bentonite Clay, Cobalt Oxyhydroxide.

1. INTRODUÇÃO

As atuais tecnologias, de um modo geral, solicitam materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. As combinações de componentes inorgânicos e argilas em escala nanométrica constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, conhecidos como materiais mistos nanomodificados (MM), com uma larga faixa de aplicações potenciais [1].

Materiais mistos são sistemas formados por dois ou mais constituintes que podem ser moléculas, oligômeros, agregados e partículas. Em razão da interação entre as fases de seus componentes esses materiais exibem propriedades mecânica, óptica, térmica e físico-química notavelmente diferenciadas quando comparados com os compostos de partida isolados .

Entre os potenciais precursores de materiais mistos estão às argilas [1,2], que possuem uma química de intercalação bastante rica e os géis inorgânicos de metais de transição, que apresentam propriedades de condução ou semicondução e podem ser facilmente preparados pelo método sol-gel [3].

A interação entre uma suspensão de argila Bentonita e géis inorgânicos gera novos materiais mistos nanoestruturados [1,4]. Esses materiais foram estudados quanto ao seu comportamento espectroscópico (eletrônico e vibracional), estrutural e morfológico (raios-X e microscopia). Desta forma a determinação da composição dos materiais mistos é visto como fundamental para a reprodutibilidade e confiabilidade do método de modificação de materiais isolantes (argilas) com condutores iônicos e/ou eletrônico (géis inorgânicos) [5].

Dentre as formas de determinação da composição de sólidos, a digestão ácida e quantificação via espectrometria de absorção atômica por chama foi a escolhida (método indireto), devido à versatilidade e disponibilidade da técnica. Como comparação foi usado para quantificação por método direto (amostra sólida) as técnicas de TG/DTA, EDS.

Esses novos materiais podem ser considerados possíveis catalisadores na conversão de glicerol em subprodutos com maior utilidade química/comercial como o biodiesel.

A reação para produção de biodiesel de óleos vegetais com metanol para criar ésteres metílicos de ácidos graxos (*FAME - fatty acid methyl ester*) tem recebido considerável atenção, pois é derivado de fontes renováveis.

Assim, a relevância da preparação e caracterização desses novos materiais mistos e sua aplicação se devem às implicações científicas desses novos materiais mistos como

potencial catalisador na conversão de glicerol [1,4].

O glicerol já foi um subproduto da fabricação de sabão e oleoquímicos, no entanto, hoje perto de dois terços da produção mundial de glicerol vem de biodiesel. A produção de glicerol como subproduto nos Estados Unidos e na Europa foram, ano passado, o triplo de 2004. Isso torna a molécula de glicerol particularmente interessante para a síntese de outros produtos químicos [6].

Recentemente, existe uma série de artigos publicada considerando a conversão de glicerol em diversos produtos químicos [6,7]. Conversão catalítica de glicerol por hidrogenólise de 1,2-propanodiol (ou propilenoglicol) poderia ser uma das rotas industriais mais importante para a utilização de recursos glicerol e poderia oferecer uma alternativa sustentável para a atual produção de 1,2 propanodiol [6,7].

O propilenoglicol não é só um produto químico valioso, mas também um composto de partida para a produção de polímeros. A hidrogenólise de glicerol a 1,2-propanodiol geralmente procede através de duas etapas; primeiro de glicerol para 1-hidroxipropan-2-ona (acetol) e na segunda etapa hidrogenação do acetol de 1,2-propanodiol [7]. No entanto, estes processos são inadequados para a comercialização devido a inconvenientes comuns das tecnologias existentes, tais como altas temperaturas e altas pressões necessárias para reação, a baixa eficiência da reação devido ao uso de solução diluída de glicerol e baixa seletividade para o 1,2-propanodiol [8]. Portanto, esses problemas seriam superados se o glicerol pudesse ser convertido para acetol na primeira etapa, e em seguida a hidrogenação do acetol para produzir 1,2-propanodiol.

No entanto, a conversão de glicerol para acetol não tem recebido atenção adequada e poucos estudos relataram a síntese de acetol usando novos catalisadores [9].

Neste trabalho, relatamos um processo de baixo custo para converter o glicerol em acetol usando materiais mistos compostos por argilas esmectitas e gel de cobalto. Não há correlatos na literatura sobre utilização de esmectitas modificadas com gel de cobalto para converter o glicerol em acetol ou outro subproduto comercialmente viável.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Preparar novos materiais mistos a partir de diferentes argilas esmectitas modificadas com o gel inorgânico de cobalto(III), para serem aplicados como catalisadores heterogêneos.

2.2 Objetivos Específicos

- Preparar via método sol-gel o gel inorgânico.
- Preparar dispersões aquosas das diversas argilas bentoníticas.
- Preparar materiais mistos (MM) pela combinação entre o gel inorgânico e as suspensões de argilas.
- Obter os MM em forma de pó.
- Caracterizar quanto ao seu comportamento espectroscópico, estrutural e morfológico.
- Quantificar os principais elementos dos MM por técnicas diretas e indiretas.
- Testar os diferentes MM como catalisadores.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Óxidos de Cobalto

O cobalto é um elemento que pertence à série de metais de transição, com número atômico 27 e aparência similar à prata. O metal cobalto foi isolado em 1735 por George Brandt, na Suécia e estabelecido como elemento em 1780 por Bergman [10]. Foi utilizado como agente corante por artesões egípcios em aproximadamente 2000 a.C. durante a dinastia Ming, os compostos de cobalto foram utilizados na produção de vidros coloridos com o nome de Azul de Mohammedan [10,11].

É um metal duro, quebradiço. Tende a ser uma mistura de dois alótropos¹ e, por isso, suas propriedades físicas variam consideravelmente. A forma beta (β), de estrutura hexagonal, predomina abaixo de aproximadamente 417°C. Acima dessa temperatura e até o ponto de fusão, predomina o polimorfo alfa (α), de estrutura cúbica. É diamagnético e a sua permeabilidade magnética é cerca de 2/3 da do ferro e cinco vezes a do níquel [12,13].

Os óxidos de cobalto estão presentes na indústria aplicados em diversos setores como por exemplo, na fabricação de baterias recarregáveis (Lítio/Cobalto), catalisador da redução das emissões de monóxido de carbono, material magnético e sensores de monóxido de carbono [11]. Cinco espécies de óxido de cobalto já foram relatadas (CoO_2 , Co_2O_3 , CoOOH , Co_3O_4 e CoO). No entanto, óxido de cobalto com valência acima de três é instável nas condições normais ambiente de temperatura e pressão (CNATP) [14,15].

Os óxidos de cobalto (Co_3O_4 e CoO) são mais estáveis e úteis na indústria. Óxihidróxidos de Cobalto, CoOOH , apresentam uma estrutura hexagonal na qual um cátion bivalente do metal está localizado em um sítio octaédrico que é coordenado por seis OH^- (hidroxilas) [16,17].

O óxido de cobalto (II) é um material antiferromagnético cujas características magnéticas e aplicações em sensores de gás têm sido extensivamente estudadas. O tetróxido de tricobalto (Co_3O_4), ou óxido salino de cobalto, tem um band-gap de 1,4-1,8 eV que pode ser usado como um semicondutor do tipo p^* e como material antiferromagnético [16,17,18].

A distribuição dos cátions no Co_3O_4 é apresentada como $\text{Co}^{2+}[\text{Co}_2^{3+}]_2\text{O}_4$ ou $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$. Os cátions Co^{2+} apresentam geometria tetraédrica (Figura 1.a), os cátions Co^{3+}

¹ Alótropo - sistemas cristalinos diferentes

* Tipo p – receptores de elétrons, respondem a compostos oxidantes

geometria octaédrica distorcida (Figura 1.b) e o oxigênio geometria tetraédrica distorcida (Figura 1.c) resultando no tetraóxido de tricobalto. O complexo é estável até 800 °C e se decompõe a CoO acima de 900 °C. Filmes de óxidos de cobalto são propostos como detectores de gás, como o Co_3O_4 que apresenta alta atividade catalítica na oxidação de CO [14,17,19].

Os óxidos de cobalto possuem múltiplos estados de oxidação, o estado de oxidação 3^+ é muito conhecido na fase óxido-hidróxido. O hidróxido de cobalto (II) $[\text{Co}(\text{OH})_2]$ (cor rosa) e o hidróxido de cobalto (III) $[\text{CoO}(\text{OH})]$ (marrom) possuem estruturas cristalográficas hexagonais, com parâmetros de rede igual a $a_0=2,885 \text{ \AA}$ e $c_0=13,156 \text{ \AA}$, respectivamente [20,21].

Devido a algumas propriedades dos óxidos de cobalto como alotropia, semicondução, propriedades magnéticas, entre outras, o CoOOH foi o escolhido para modificar 4 materiais nesse trabalho.

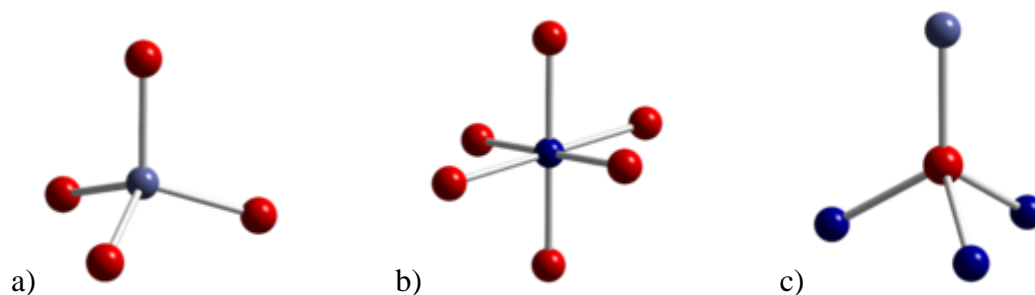


Figura 1 – (A) Geometria de coordenação tetraédrica de Co (II), (B) Geometria de coordenação octaédrica distorcida de Co (III), (C) Geometria de coordenação tetraédrica distorcida de oxigênio.

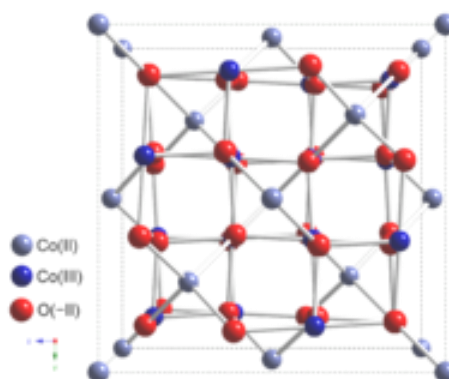


Figura 2 – Tetraóxido de tricobalto Co_3O_4 .

3.2 Processo Sol-Gel

O processo sol-gel é uma metodologia usada na preparação de diversos materiais, como por exemplo, vidros, pós-cerâmicos, peças cerâmicas densas ou maciças, filmes finos, recobrimentos e compósitos [22]. É um método eficaz, pois facilita o controle estequiométrico, da porosidade, da estrutura cristalina e até o tamanho das partículas. Por isso os materiais obtidos por esse método possuem alta pureza, homogeneidade e temperaturas de processamento inferiores quando comparadas com aqueles formados por métodos tradicionais. Esses fatores são importantes, pois influenciam as propriedades ópticas, mecânicas, magnéticas e catalíticas do produto final [23].

O termo sol é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto o termo gel pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias (Figura 3.a.), que só pode ocorrer pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão [24].

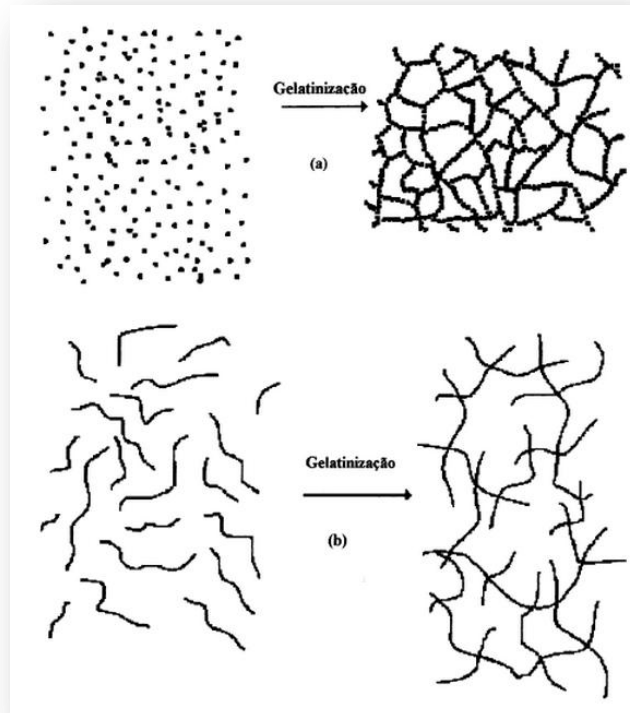


Figura 3 - Esquema da transição sol-gel (a) formação de gel particulado (b) formação de gel polimérico.

3.3 Argilas

As argilas estudadas nesse trabalho são do tipo Bentonita, um argilomineral da classe dos filossilicatos, composta predominantemente pela montmorilonita do grupo das esmectitas, podendo conter com maior ou menor proporção outras argilas como caulinita (K), ilita (I), quartzo (Q), feldspato (F), pirita (P) ou calcita (Ca), que possuem grande importância comercial, natural e tecnológica [25].

3.4 Estrutura dos Silicatos

A classe dos minerais silicatos é a mais importante, superando todas as outras, pois cerca de 25% dos minerais conhecidos e quase 40% dos minerais comuns são silicatos e óxidos, cujas propriedades dependem das condições físicas e químicas de sua formação [26].

As estruturas dos silicatos são baseadas em unidades tetraédricas $[\text{SiO}_4]^{4-}$ com diferentes números de cargas negativas e de átomos de oxigênio compartilhados [27].

Com isso, os tetraedros representados por $[\text{SiO}_4]^{4-}$ que, dependendo do tipo de envolvido, podem originar diferentes grupos de compostos. Dessa forma, os silicatos formam diferentes arranjos organizados em tetraedros independentes, como arranjos de grupos tetraédricos múltiplos, cadeias simples, cadeias duplas ou faixas, folhas ou armações tridimensionais [26,27].

Assim, conforme o arranjo, os silicatos podem ser agrupados em classes, como mostra a Tabela 1. Dentre as diversas classes, a dos filossilicatos é a que possui maior participação dentro da química de materiais.

Tabela 1 – Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos grupos tetraédricos SiO_4 .

Classe	Arranjo dos Tetraedros SiO_4
Nesosilicatos	Isolados
Sorossilicatos	Duplos
Ciclossilicatos	Anéis
Inossilicatos	Cadeias simples ou duplas
Filossilicatos	Folhas
Tectossilicatos	Estruturas tridimensionais

Do ponto de vista químico, esses minerais são silicatos que contêm, basicamente, alumínio e magnésio (podendo conter outros elementos, como ferro, cálcio, sódio, potássio e outros), sendo que na composição geral, invariavelmente acompanham moléculas de água [28].

Compõe a estrutura desses minerais grupos de composição TO_4 , sendo que T representa um cátion em coordenação tetraédrica, normalmente, Si^{4+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} , que estão unidos entre si formando uma camada ou folha tetraédrica. A camada tetraédrica está constituída por hexágonos formados de seis tetraedros unidos entre si, contendo em seus vértices oxigênios com valências livres [28].

Cada uma dessas camadas poderá unir-se uma a outra, como, por exemplo, unidades octaédricas de hidróxidos metálicos que tenham valências livres apontando em sentido oposto em relação à camada tetraédrica, formando uma estrutura do tipo 1:1 [25,28].

Outro arranjo poderá ser obtido pela união de duas camadas tetraédricas com uma octaédrica originando as estruturas denominadas 2:1, como são observado na Figura 4, essas camadas também chamadas de folhas [29].

Filossilicatos podem ser encontrados em porções consideráveis dos argilominerais.

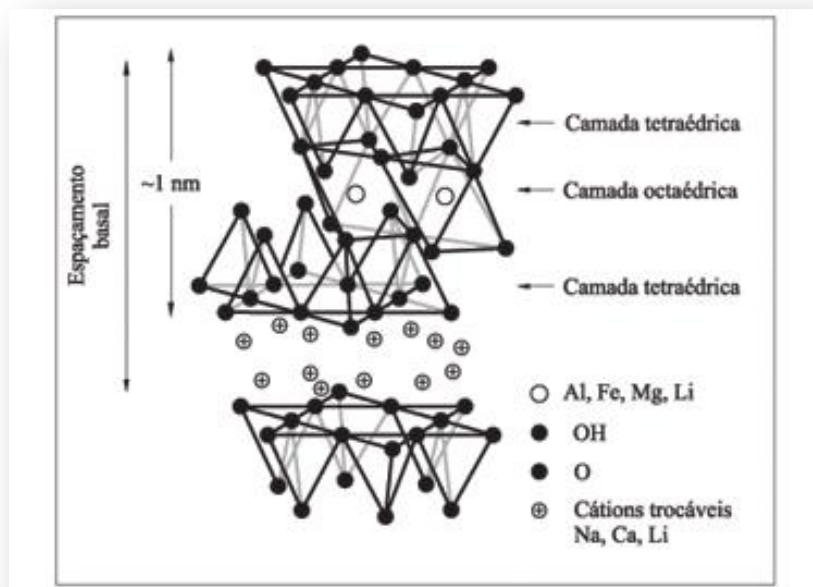


Figura 4 – Estrutura dos filossilicatos do tipo: 2:1.

3.5 Argilominerais

Os argilominerais são minerais secundários, formados a partir da intemperização dos silicatos constituintes das rochas. São encontrados em rochas sedimentares e em solos. Apresenta uma estrutura cristalina em camadas características dos filossilicatos, formadas por lâminas tetraédricas unidas a lâminas octaédricas. A importância dos argilominerais reside no fato de que fazem parte da fração coloidal do solo, a qual se constitui no componente de maior importância nas propriedades físicas e químicas do solo [30,31].

A folha tetraédrica é formada pela união de tetraedros de SiO_4^{-4} , enquanto a folha octaédrica é formada pela união de octaedros de AlO_4^{-5} [26].

A união entre a folha tetraédrica e a octaédrica dá-se através dos oxigênios apicais² dos tetraedros, que são compartilhados com os octaedros da folha octaédrica. Esta ligação muito forte entre lâminas tetraédricas e octaédricas forma camadas, em geral 10 a 20 sobrepostas, constituindo o argilomineral [2].

Como já descrito anteriormente, quando as camadas são compostas por uma lâmina tetraedral unida a uma folha octaédrica, os argilominerais são denominados de 1:1. Quando as camadas são constituídas de duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica situada no meio destas, o argilomineral é chamado de 2:1. Em outros casos, a ligação entre as camadas não é tão rígida, permitindo o maior ou menor afastamento das camadas entre si, constituído os argilominerais expansíveis [32,33].

A classificação dos argilominerais está, portanto, baseada no arranjo dessas camadas tetraédricas e octaédricas, no espaçamento entre elas e nos elementos químicos envolvidos. Os principais argilominerais expansíveis, usados na química de intercalação, são a montmorilonita e a caulinita [32].

² Relativo ao ápice; que termina em ápice.

3.6 Montmorilonita

A montmorilonita é um dos argilominerais mais abundantes e investigados. Ele foi encontrado, primeiramente em Montmorillon na França em 1874. Este argilomineral faz parte da família das esmectitas que são dioctaédricas, sendo um filossilicato do tipo 2:1 com estrutura lamelar apresentando duas camadas tetraédricas e uma camada octaédrica central, ambas contínuas. O tipo de argila usado no trabalho é a Bentonita, argila que consiste principalmente de montmorilonita (60 a 80%) [34].

A composição química da cela unitária da montmorilonita "teórica" é $(Al_{3,33}Mg_{0,67})Si_8O_{20}(OH)_4.M^{+1}_{0,67}$, onde M^{+1} é um cátion monovalente.

Essa fórmula mostra que a cela unitária tem carga elétrica negativa, figura 5, devido à substituição isomórfica do Al^{3+} por Mg^{2+} . O cátion M^{+} que balanceia a carga negativa é chamado cátion trocável, uma vez que pode ser trocado, de forma reversível, por outros cátions [35].

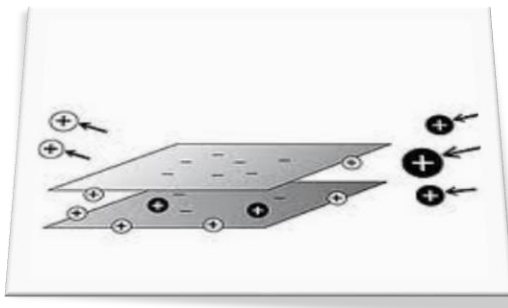


Figura 5 - Demonstração de distribuição de cargas em uma argila

O teor do cátion trocável, expresso em miliequivalentes do cátion por 100 g de argila, é chamado CTC – capacidade de troca de cátions. A Figura 6 mostra, lateralmente, duas camadas sucessivas 2:1 de montmorilonita; a distância interlamelar é da ordem de 15,4 Å, e a espessura da camada 2:1 é da ordem de 8,97 Å [35].

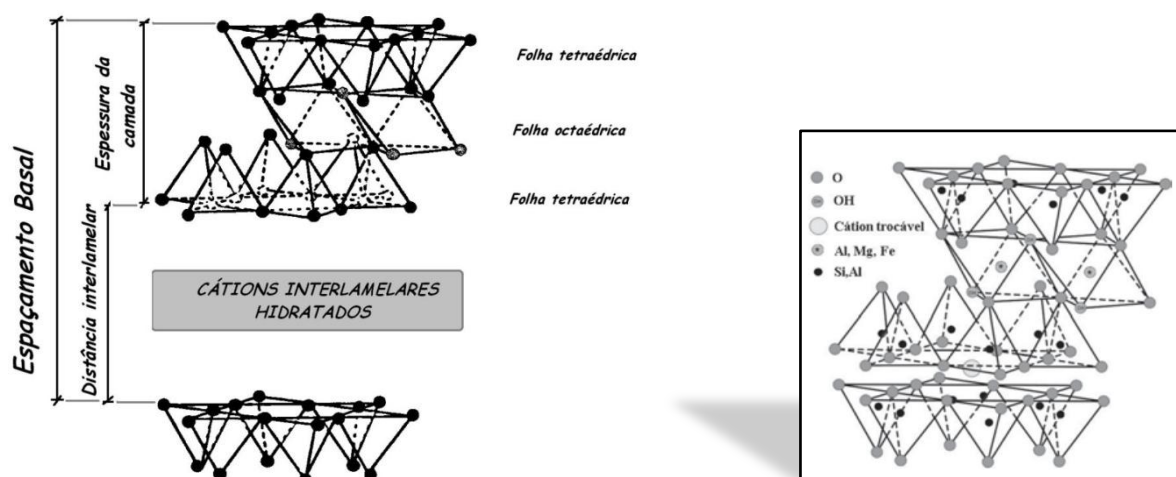


Figura 6 – Representação esquemática da estrutura da esmectita (argilomineral 2:1).
Adaptada da ref. [35]

O cátion M^+ ocupa o espaço interplanar das camadas 2:1 e pode estar anidro ou hidratado. Conforme a dimensão do cátion anidro e o número de camadas de moléculas de água coordenadas ao cátion (e, portanto, também intercaladas), pode-se ter valores diferentes da distância interlamelar. A Figura 7 mostra microcristais de montmorilonita sódica, com o formato de placas muito finas, flexíveis e onduladas, com perfil irregular. A argila (bentonita) é utilizada para diferentes finalidades industriais [36]. A Tabela 2 mostra os valores da distância interplanar basal para montmorilonita saturada por vários cátions e com diferentes teores de água intercalada [37].

Tabela 2 - Distância interlamelar de montmorilonita saturada com diversos cátions e diferentes números de moléculas de água.

Número de camadas de H ₂ O (teórico)	Distância Interlamelar (Å)				
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺	Ca ⁺
0 (9,5 Å)	9,5	9,5	10,0	9,5	9,5
1 (12,4 Å)	12,4	12,4	12,4	n.d.	n.d.
2 (15,4 Å)	15,4	15,4	15,0	15,4	15,4
3 (18,2 Å)	19,0	19,0	n.d.	19,2	19,2
4 (21,1 Å)	22,5	22,5	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. – não definido.

Devido à possibilidade de variar a distância interlamelar, seja pela intercalação de moléculas de água, seja pela contração na secagem (com a perda de moléculas de água), a

montmorilonita e demais argilominerais do grupo da esmectita são comumente chamados de “argilominerais com distância basal expansível reversivelmente”. Dessa propriedade decorre um grande número de aplicações dos argilominerais do grupo da esmectita, tais como a montmorilonita e a hectorita, em particular para produção de algumas Argilas Especiais [37].

A montmorilonita propriamente dita, contendo apenas os íons Si, Al, Mg, O e H, incolores, possui uma cela unitária incolor; se o cátion trocável M for incolor, como os da Tabela 2, o cristal é incolor, e o respectivo pó ou argila (bentonita) é branco. Por outro lado, se houver substituições isomórficas na camada 2:1 por cátions coloridos, tais como Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} e Ni^{2+} , ou algum desses cátions for o cátion trocável M, a bentonita se torna colorida [17,37].

Obviamente, matéria orgânica e minerais associados presentes como impurezas também podem colorir as bentonitas.

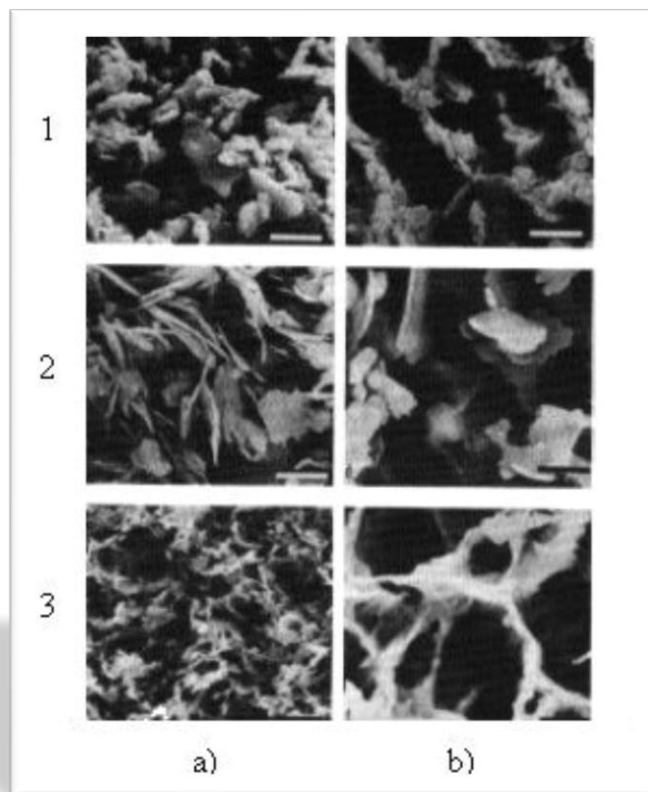


Figura 7 - MET de microcristais lamelares de (1) Caulinita (2) Illita (3) Montmorilonita em (a) sedimentação em água destilada e em (b) solução 0,5 mol de NaOH; são placas de perfil irregular, muito finas, com superfície ondulada e flexível. Adaptada da ref. [37]

3.7 Bentonita

Bentonita é uma argila plástica constituída principalmente do argilomineral esmectita (anteriormente denominada montmorilonita), resultante da alteração "in situ" de cinzas residuais ou tufos vulcânicos ácidos, de granulometria muitíssimo fina que, geralmente, aumenta de volume de modo substancial em meio aquoso, apresentam cor variada e baixa refratividade.

O nome bentonita deriva de Forte Benton, situado no estado de Wyoming, U.S.A., local em que foi descoberta pela primeira vez em 1888 uma argila que apresentava propriedades de inchamento e de alta tixotropia³, semelhante às utilizadas atualmente [2].

As esmectitas possuem como características principais o alto poder de intumescimento, até 20 vezes seu volume inicial, atingindo espaços interplanares de até 100 Å, alta área superficial (até 800 m²/g), capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100g [38].

As folhas apresentam continuidade nas direções dos eixos a e b e geralmente possuem orientação aproximadamente paralela nos planos (001) dos cristais, o que confere a estrutura lamelar [2]. Bentonita pode ser definida como uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmectítico), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea⁴, usualmente uma turfa ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água [5].

Dois tipos de Bentonita são geralmente identificados: um é chamado de Bentonita Sódica que possui a particularidade de “entumecer” na presença de água, essa argila possui o íon Na⁺ intercalado; o outro tipo chamado Bentonita Cálcica que possui como propriedade duplas camadas com o íon Ca⁺⁺ intercalado ou íon trocável [25,39].

Estas características conferem à bentonita propriedades bastante específicas que têm justificado um grande número de aplicações como na catálise, na remoção de poluentes de água, e em cosméticos [2,38].

As reservas brasileiras de bentonita totalizavam 39,3 milhões de toneladas em 1999, das quais 80% são reservas. Deste total, 62% ficam na Paraíba, 28% em São Paulo e 10% na Bahia, Minas Gerais e Paraná [40].

³ Tixotropia – fenômeno no qual um colóide muda sua viscosidade, seu estado de gel para sol ou sol para gel.

⁴ Ígnea – rochas magmáticas.

A bentonita que ocorre na Paraíba é encontrada numa variedade de cores que levou à denominação dos tipos conhecidos localmente como chocolate Figura 8.b., bofe, chocobofe e verde-lodo Figura 8.c.. Normalmente, ocorre interestratificação⁵ entre membros da família das esmectitas e outros filossilicatos (ilita, clorita e, eventualmente, caulinita). As argilas Brasgel e Sódica Importada são argilas sódicas beneficiadas e disponíveis comercialmente [2,40].

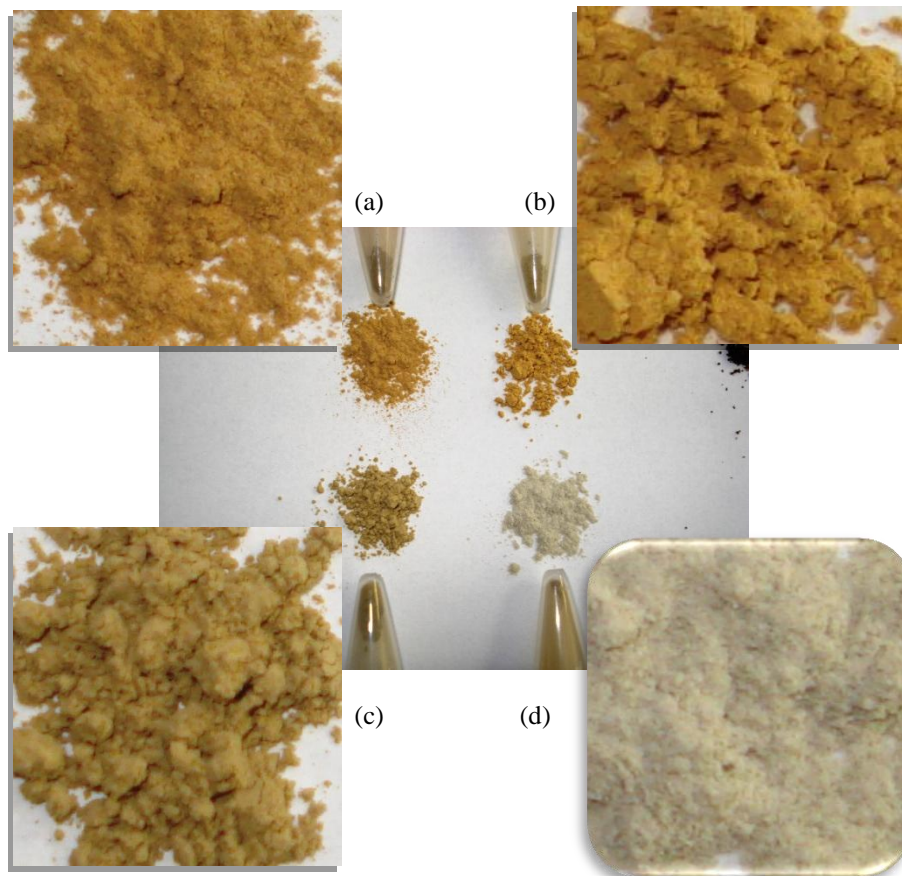


Figura 8 - argilas (a) Brasgel (b) Chocolate (c) Verde-Lodo (d) Sódica Importada.

3.8 Materiais mistos nanomodificados

O termo material misto pode ser definido como um “novo” material formado de dois ou mais constituintes que combinados apresentam, ou não, propriedades diferentes dos materiais de partida [41].

Um material misto nanomodificado (MM), por outro lado, constitui uma nova classe de materiais, onde uma das fases possui dimensões em escala nanométrica. Desta maneira, as propriedades destes materiais, que podem ser moléculas, oligômeros ou partículas, poderão apresentar propriedades (ópticas, mecânicas, térmicas e físico-químicas) notavelmente

⁵ Interestratificado – minério estratificado, intercalado com camadas de diversos metais.

melhores quando comparados com os compostos de partida isolados e não são resultantes da soma das propriedades individuais dos componentes de cada fase [41,22].

Uma das formas de se obter materiais mistos nanomodificados é a partir da química de intercalação das argilas utilizando cobalto coloidal, uma vez que o material fica confinado nas dimensões nanométricas do espaço interlamelar.

3.9 Química de Intercalação

A modificação química das características da bentonita tem recebido muita atenção, usualmente envolvendo a adição de substâncias inorgânicas e/ou orgânicas. Um método alternativo de modificação, que tem se mostrado bastante promissor é a intercalação da bentonita com géis inorgânicos obtidos pelo processo sol-gel buscando melhorar as propriedades dos materiais de partida [42].

Intercalação é o processo no qual as moléculas inorgânicas penetram nos interstícios existentes entre as camadas 2:1 dos cristais de bentonita, provocando um afastamento ou uma separação [25].

3.10 Biodiesel

O século XX pode ser caracterizado como o século do petróleo. A sociedade moderna acostumou-se a desfrutar do conforto oferecido por esta matéria-prima não renovável, na forma de combustíveis e produtos químicos de uso diário, como os plásticos. Derivados do petróleo, esta nova classe de materiais tem sido largamente utilizada desde meados do século passado, substituindo a madeira, os metais e até mesmo o concreto, dando início ao que chamamos de petroquímica [9,7].

No entanto, o constante aumento da demanda por fontes de energia, as mudanças climáticas causadas pelo aquecimento da atmosfera e o esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração, aliado a um desenvolvimento socioeconômico mais intenso, sobretudo nos países em desenvolvimento, têm incentivado a utilização de insumos renováveis, que possam substituir, ao menos parcialmente, os combustíveis de origem fóssil como petróleo, carvão e gás natural. O limite ao uso dos combustíveis fósseis não vai se dar somente pelo esgotamento das reservas, mas também pela redução da capacidade ambiental do planeta de absorver os

gases oriundos de sua combustão [7,8].

O transporte é um dos maiores responsáveis pela emissão de poluentes atmosféricos, uma vez que depende da combustão de derivados do petróleo como gasolina e óleo diesel. De toda energia primária consumida no mundo em 1999, 43% veio do petróleo, e desta parcela, 58% destinou-se ao setor de transporte [8].

Em 2003, cerca de 50% da energia consumida no país proveio de fontes fósseis, como óleo e seus derivados.

As crescentes emissões de dióxido de carbono oriundas da queima de combustíveis fósseis estão alterando o clima global. Se nada for feito para conter o aquecimento da atmosfera, até o fim do século XXI teremos mudanças significativas no nível dos mares, que irá afetar toda a vida na Terra. Uma das alternativas mais rápidas para minimizar este problema são os biocombustíveis. Por terem origem vegetal, eles contribuem para o ciclo do carbono na atmosfera e por isto são considerados renováveis, já que o CO₂ emitido durante a queima é reabsorvido pelas plantas que irão produzi-lo, causando um impacto muito menor no aquecimento do planeta, pois no balanço total diminuem as emissões de CO₂ [43].

O Brasil é um dos pioneiros no uso deste tipo de combustível já utilizando o álcool etílico, oriundo da fermentação da cana, desde a década de 1970.

Além das questões globais, os biocombustíveis apresentam vantagens relativas ao meio ambiente local. Por não possuírem enxofre em sua composição, sua queima não provoca emissão de óxidos de enxofre (SO₂ e SO₃), poluentes danosos à qualidade do ar e responsáveis pela chamada chuva ácida [44].

O uso de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal como combustível remonta ao fim do século XIX, quando Rudolph Diesel, inventor do motor à combustão interna que leva seu nome, utilizou em seus ensaios petróleo cru e óleo de amendoim. Devido ao baixo custo e alta disponibilidade do petróleo à época, este passou a ser o combustível largamente usado nestes motores.

Com o passar do tempo, tanto o motor quanto o combustível foram ajustados, buscando maior eficiência e menor custo, a tal ponto que, atualmente, não é mais possível utilizar petróleo cru ou óleos vegetais in natura diretamente.

Recentemente, o biodiesel surgiu como uma alternativa viável em termos de combustível renovável [45].

3.10.1 Obtenção do biodiesel

A principal rota de obtenção do biodiesel é a partir da transesterificação de óleos vegetais com álcoois (metanol e etanol), usando catálise básica (Figura 9).

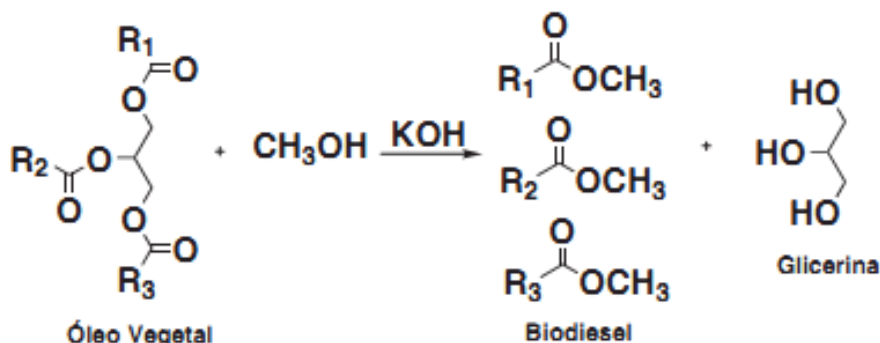


Figura 9 – Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais

Do ponto de vista químico, o óleo vegetal usado na produção de biodiesel é um triglicerídeo, ou seja, um triéster derivado da glicerina. Sob ação de um catalisador básico e na presença de metanol ou etanol, o óleo sofre uma transesterificação formando três moléculas de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos, que constituem o biodiesel em sua essência, e liberando uma molécula de glicerol ou glicerina.

Em 2004, o Governo Federal instituiu o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, que prevê que este biocombustível seja adicionado ao diesel fóssil. Em 2008, o diesel comercializado em todo território nacional passou a conter, obrigatoriamente, 3% de biodiesel (B3). Em 2013 está previsto o aumento deste percentual de 3% para 5% [46].

A rota descrita na figura 9 representa atualmente 25% da capacidade de produção dos EUA e 12,5% da capacidade de produção mundial, mas muitas unidades estão sendo desativadas em virtude da grande oferta de glicerol oriundo da produção de biodiesel. Estima-se que em todo o mundo a produção de glicerol alcançará 1,2 milhões de toneladas por volta de 2012, devido ao aumento da produção de biodiesel [47,48].

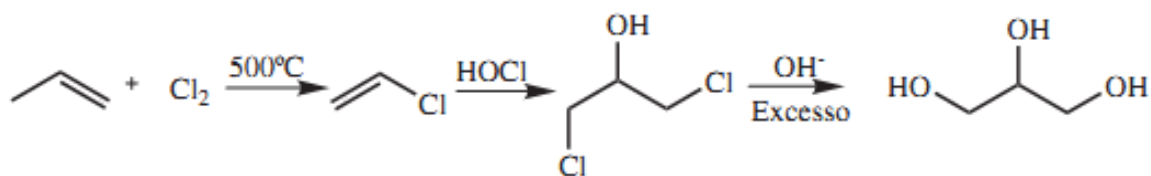


Figura 10 – Rota industrial de produção de glicerina a partir do propeno

O termo glicerol aplica-se somente ao componente químico puro 1,2,3-propanotriol. O termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente, contendo pelo menos 95% de glicerol. Vários níveis e designações de glicerina estão disponíveis comercialmente. Eles diferem um pouco em seu conteúdo de glicerol e em outras características, tais como cor, odor e impurezas.

A chamada glicerina loira é normalmente utilizada para designar a glicerina oriunda dos processos de produção do biodiesel, onde a fase glicerínica sofreu um tratamento ácido para neutralização do catalisador e remoção de ácidos graxos eventualmente formados no processo. Em geral, esta glicerina contém cerca de 80% de glicerol, além de água, metanol e sais dissolvidos.

A glicerina purificada (grau USP ou glicerina farmacêutica) tem grande aplicação nos setores de cosméticos, higiene pessoal, alimentos, medicamentos e fumo. Em termos de transformação química ela ainda apresenta aplicações limitadas, sendo as principais na produção de explosivos, como a nitroglicerina, e na formação de resinas alquílicas. A Figura 11 mostra uma distribuição percentual de aplicações mais usuais da glicerina. [49,50,51].

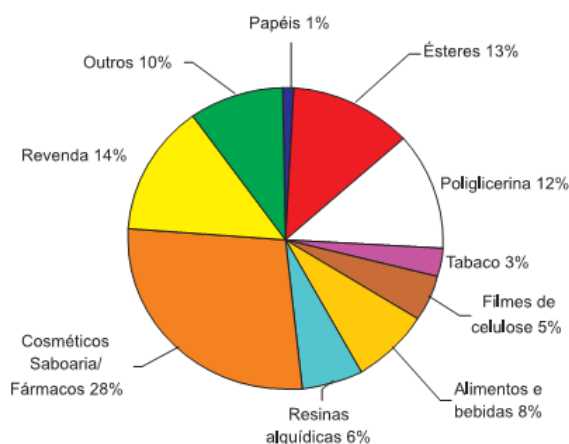


Figura 11 – Principais setores industriais de utilização da glicerina.

3.11 Técnicas de Caracterização e Determinação da Composição

3.11.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, EDS)

Microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um instrumento muito versátil capaz de produzir imagens de alta ampliação (300.000 vezes) e resolução. Usado normalmente para analisar microestruturas de materiais sólidos. Mesmo que as técnicas para obtenção das imagens sejam complexas, o resultado é uma imagem de relativa facilidade de interpretação [52].

A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica. Por exemplo, a observação e análise de fratura tiveram um grande avanço com o uso do microscópio eletrônico de varredura [53].

Entre as funções dos microscópios eletrônicos a função de observar os aspectos morfológicos dos minerais e materiais, com grande aumento e boa resolução espacial utilizando um feixe de elétrons como iluminação é uma das principais. Instrumento dito de microanálise é usado para identificar e quantificar, na escala microscópica, os elementos químicos presentes na amostra.

A técnica apresenta alta resolução espacial, permitindo a determinação (qualitativa, semi-quantitativa e quantitativa) da composição química elementar de partículas com diâmetro da ordem de poucos micrômetros (pontos de até 2 nm de diâmetro). O material pode ser visualizado durante a análise, propiciando assim a correlação entre a composição química e a morfologia da amostra.

O método analítico é de grande eficiência em relação ao tempo de análise de morfologia, tamanho de partícula e dosagem química elementar (principalmente qualitativa). Na atualidade, o uso direto de computadores acoplados ao equipamento, juntamente com softwares, possibilita um emprego seguro e rápido da técnica [15,54,53].

Já a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS - *energy dispersive x-ray*), é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um material/amostra, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição

inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, determinar quais os elementos químicos estão presentes no ponto de incidência do feixe e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos ($<5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual [55]. Pode-se exemplificar o esquema de um microscópio eletrônico de varredura mostrado na Figura 12.

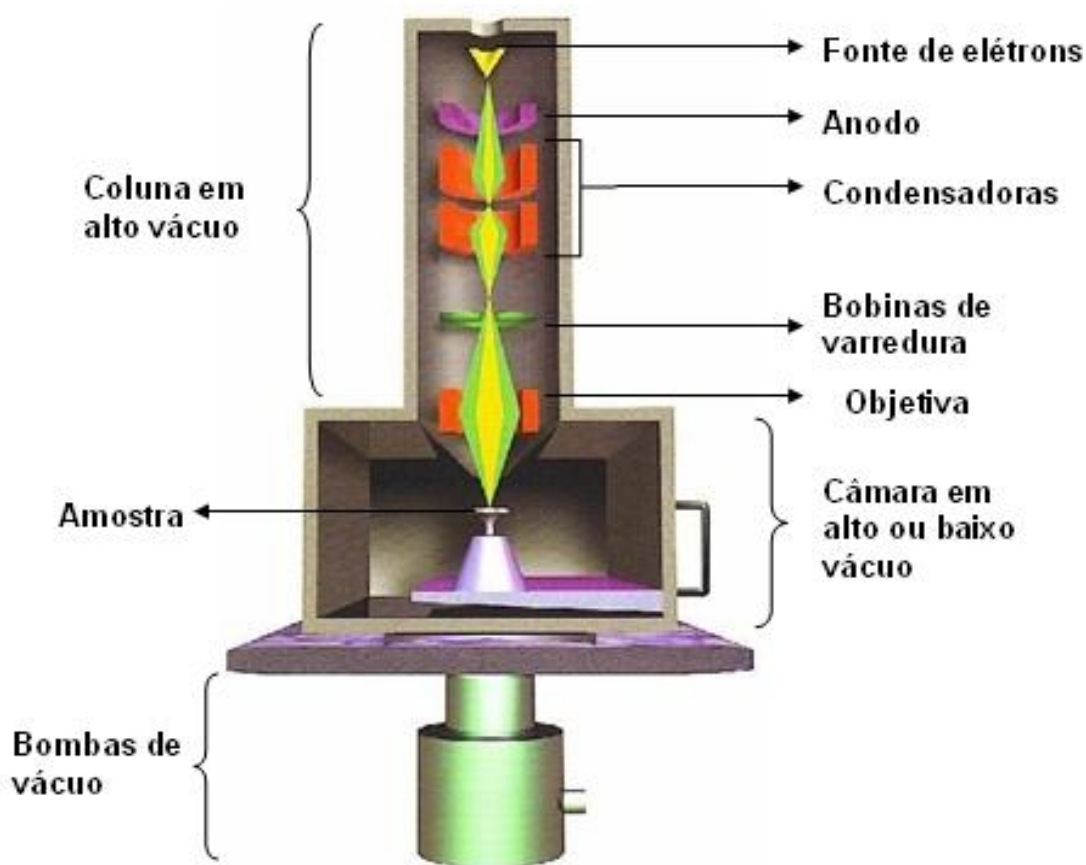


Figura 12: Esquema de um microscópio eletrônico de varredura (MEV).

3.11.2 Análise termogravimétrica simultânea TG/DTA

Análise termogravimétrica (TG) é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma variação de temperatura controlada.

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás.

DTA é a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem [56,57].

3.11.3 Espectrometria vibracional no infravermelho (FTIR)

Para caracterização das argilas e seus materiais mistos é fundamental estudar em níveis moleculares, suas energias vibracionais: estiramento e deformação angular [58]. A técnica usada para analisar essas energias vibracionais nesse trabalho foi à espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier FTIR (*Fourier Transform Infrared*) [58].

As medidas são feitas usando um raio monocromático de luz infravermelha que atravessa a amostra, e a quantidade de energia transmitida é registrada. Repetindo-se esta operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda de interesse (normalmente 4000-400 cm^{-1}) um gráfico pode ser construído, gerando um espectro bem definido para cada substância, com "número de onda" em cm^{-1} no eixo horizontal e transmitância em % no eixo vertical [58,59].

3.11.4 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) tem como principal aplicação a identificação de compostos cristalinos e suas fases [60]. A maioria dos sólidos cristalinos possui uma “impressão digital”, chamada de difratograma, que relaciona seus planos de difração n com seus respectivos espaçamentos interplanares d_{hkl} , o fator espalhamento é influenciado por densidade eletrônica do átomo ao longo do campo cristalino, características que são específicas e únicas [61].

Essas relações são expressas pela lei de Bragg (Equação 1) e conforme Figura 13:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

n = número inteiro (ordem de difração)

λ = comprimento de onda da radiação incidente

d = espaçamento interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller)

θ = ângulo de difração dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos)

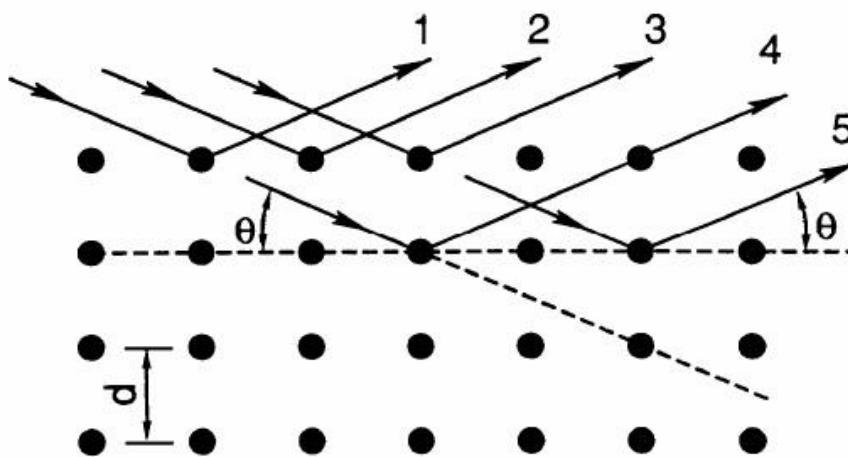


Figura 13: Difração de raios X e a Lei de Bragg.

3.11.5 Espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS)

Espectrometria de absorção atômica, também chamada de espectrofotometria de absorção atômica, é o método de análise usado para determinar qualitativamente e quantitativamente a presença de metais [62].

O método consiste em determinar a presença e quantidade de um determinado metal em uma solução qualquer (embora possam ser usadas amostras sólidas), usando como princípio a absorção de radiação ultravioleta por parte dos elétrons [63].

Os elétrons ao sofrerem um salto quântico depois de devidamente excitados por uma fonte de energia, que pode ser a chama de um gás e um comburente, como o acetileno a 3.000 °C, devolvem a energia recebida para o meio, voltando assim para a sua camada orbital de origem. Como comburente foi usado a mistura ar-acetileno [64].

A energia devolvida na forma de um fóton, por sua vez, absorve a radiação ultravioleta emitida pela fonte específica (lâmpada de cátodo oco) do elemento químico em questão. Dessa forma, elétrons que estão contidos na solução, e que sofrem também um salto quântico e que não pertencem ao mesmo elemento que constitui o cátodo oco que está sendo usado no momento, não serão capazes de causar uma interferência, isso porque eles absorverão apenas radiação com comprimento de onda referente ao elemento químico do qual fazem parte.

Quase todas as interferências encontradas na espectroscopia de absorção atômica podem ser reduzidas ou completamente eliminadas pelos seguintes procedimentos:

- Usar se possível, padrões e amostras de composição semelhante para eliminar os efeitos de matriz (ajuste de matriz).
- Alterar a composição da chama ou sua temperatura para reduzir a formação de compostos estáveis na chama
- Selecionar raias de ressonância que não sofram interferência espectral de outros átomos ou moléculas e de fragmentos moleculares.
- Separar por extração com solventes ou processos de troca iônica o elemento interferente.
- Usar um método de correção de radiação de fundo [62].

O esquema de funcionamento da chama e do detector do FAAS é observado na Figura 14, onde a amostra é sugada pelo capilar de entrada, nebulizada, então mistura-se com ar (oxidante) e acetileno (combustível) e é queimada na chama, a energia liberada na atomização é detectada usando uma lâmpada de cátodo oco como fonte de radiação de referência usando

um modulador, um espelho e um monocromador.

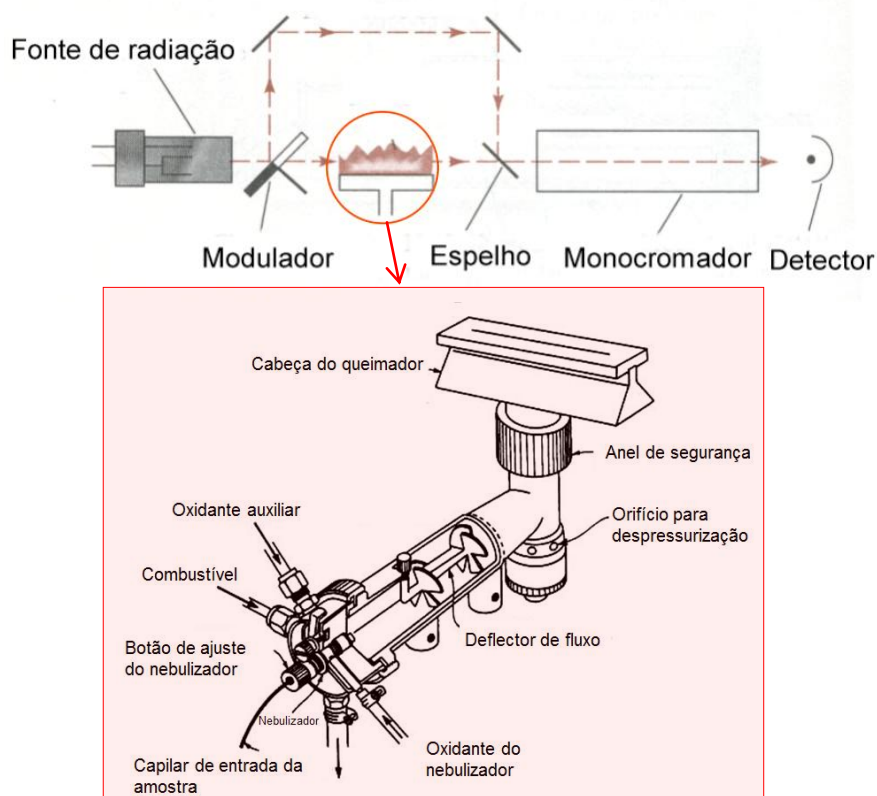


Figura 14 – Esquema do detector FAAS e da chama.

3.11.6 Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis)

O instrumento usado na espectroscopia UV-Vis é chamado de espectrofotômetro. Para se obter informação sobre a absorção de uma amostra, ela é inserida no caminho óptico do aparelho. Então, luz UV e/ou visível em um certo comprimento de onda (ou uma faixa de comprimentos de ondas) é passada pela amostra. O espectrofotômetro mede o quanto de luz foi absorvida pela amostra. A intensidade da luz antes de passar pela amostra é simbolizada por I_0 , e a intensidade da luz depois de passar pela amostra é simbolizada por I .

A transmitância da amostra é definida pela razão (I / I_0) , a qual normalmente é expressa em porcentagem de transmitância (%T). A partir dessa informação, a absorbância de ambos é determinada para esse certo comprimento de onda ou como uma função de uma faixa de comprimentos de onda. Os espectrofotômetros mais sofisticados normalmente fazem isso automaticamente. Existem dois tipos de espectrofotômetros: de feixe simples e de feixe duplo [62].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

As argilas Bentonita utilizadas para a preparação dos materiais mistos (MM) foram doadas ao ~~LABMAT~~ (UNICENTRO), por um grupo de pesquisa da Universidade Estadual de Campina Grande e nomeadas Brasgel (BR), Chocolate (CH), Sódica Importada (SI) e Verde Lodo (VL).

Dessas, características estruturais classificam a Brasgel e Sódica Importada como argilas sódicas naturais, enquanto que Chocolate e Verde Lodo como cálcicas. Além das argilas, os reagentes listados abaixo, foram utilizados na preparação dos MM.

- Acetato de Cobalto (II) (Synth);
- Álcool Etilico (Biotec);
- Glicerina (Synth);
- Hidróxido de Lítio (Fisher);
- Hidróxido de Potássio (Synth);
- Hidróxido de Sódio (Synth);
- Água destilada e desmineralizada de grau nanopura ou ultrapura.

4.2 Preparação dos Materiais Mistos:

Em 400 mL de glicerina foram dissolvidos 16g de acetato de cobalto $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Sob agitação adicionou-se 167 mL de NaOH alcoólico (etanol) e 167 mL adicionais de álcool etílico.

Após aproximadamente três dias obteve-se o gel de cobalto (cor rosa) que foi lavado com água ultrapura com o objetivo de remover íons acetato e sódio, além de impurezas como glicerina (pode-se observar que com o tempo esse gel passou para cor marrom, evento que caracteriza a oxidação do $\text{Co}(\text{OH})_2$ para CoOOH na presença de ar).

Suspensões coloidais das argilas foram preparadas pela adição de 2 g em 1000 ml de água sobre agitação constante. A essa suspensão foram adicionados alíquotas do colóide de cobalto, na proporção de 100 mL para o volume total da suspensão de argila.

Foram utilizadas quatro argilas combinadas com o colóide de cobalto, gerando 4 materiais mistos descritos na Tabela 3. Cada um desses materiais foi caracterizado e quantificado quanto à composição e morfologia. Paralelamente foram analisadas as argilas e o gel inorgânico de cobalto individualmente para propósitos de comparação.

Tabela 3 – Materiais mistos formados pela interação de argila com gel de cobalto.

Argila	Material Misto
Sódica Importada (SI)	SICo
Brasgel (BR)	BRCo
Verde-Lodo (VL)	VLCo
Chocolate (CH)	CHCo

4.3 Processo de Digestão da Amostra:

Duas alíquotas de 4 mL dos materiais mistos e do gel de cobalto foram secos a temperatura ambiente, sob baixo vácuo, pesados e digeridos em solução ácida de [HNO₃] sob aquecimento moderado até 80°C, por 60 minutos, usando um bloco digestor com controle de temperatura.

Nas primeiras alíquotas digeridas a solução sobrenadante foi corrigida para um volume de 250 mL e o pH ajustado próximo a 9,3 com hidróxido de amônio concentrado.

Em contrapartida uma segunda alíquota de 4 mL da solução digerida foi corrigida para 250 mL sem alteração de pH.

4.4 Caracterização:

Os materiais mistos foram caracterizados utilizando as técnicas: espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), análise térmica (TGA/DTA), espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX), espectroscopia eletrônica (UV-Vis).

4.5 Análise Indireta – FAAS (com amostra digerida previamente)

As determinações de cobalto foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica com chama (Varian modelo 220), equipado com lâmpadas de cátodo oco.

Todas as medidas de absorvância foram realizadas no modo integração de área e as

amostras preparadas em triplicatas e descontados os seus respectivos brancos. Para efetuar as análises, utilizou-se a técnica da curva de calibração com padrões conhecidos de todos os metais avaliados.

Os parâmetros instrumentais de análise utilizados, como comprimento de onda, mistura de gases, fenda e corrente, estão descritos na Tabela 4. Para efetuar as análises, utilizou-se curvas analíticas contendo os padrões dos metais avaliados.

Os valores de absorção obtidos das soluções produzidas pela digestão ácida e dos padrões utilizados estão descritos na tabela 4 juntamente com as concentrações dos metais em solução e no sólido dos MM.

Tabela 4 – Parâmetros utilizados no FAAS.

Parâmetros	Cobalto
Comprimento de onda (nm)	346,6
Corrente de lâmpada (mA)	10mA
Fenda (nm)	0,2
Chama	Ar/C ₂ H ₂

4.6 Análise Direta (com amostras do material seco)

Alíquotas de 50 mL dos MM's e do gel de cobalto e 10g das argilas puras foram secas a temperatura ambiente sob baixo vácuo em um dessecador com sílica gel por 96 horas. Foram determinadas as massas desses materiais, catalogados e devidamente armazenados em local seco e ausente de luz.

4.6.1 Análise térmica TG e análise térmica diferencial 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 taxa de variação de temperatura à 10 °C/minuto, em atmosfera inerte (N₂) e oxidante (ar comprimido), ambos com fluxo de 100 mL/min.

4.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva(EDS)

A microscopia eletrônica de varredura e análise química quantitativa por EDS foram realizadas no Centro Nacional de Nanociência e Nanotecnologia Cesar Lattes (C2Nano), junto as instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), sendo as amostras suspensas em álcool isopropílico e gotejadas sobre a superfície de silício para ser utilizado no EDS.

As medidas foram feitas com um microscópio eletrônico de varredura de baixo vácuo, da marca SemTech®, modelo JSM 5900-LV com filamento termo-iônico de Tungstênio (W), voltagem de aceleração de 1 a 30 kV para elétrons secundários.

O EDS (EDS, Noram Voyager) equipado com detector de Si(Li) de 10mm², resolução em energia de 126 eV. O álcool permite uma suspensão rápida e eficiente, seguindo da evaporação do solvente e desidratação da amostra. No MEV utilizaram-se fitas de carbono, com deposição de ouro.

4.6.3 Espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais no infravermelho foram obtidos com um espectrômetro de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) marca Nicolet modelo FTIR-200 com resolução de 4,0 cm⁻¹, usando KBr como suporte para preparo das pastilhas, 32 varreduras. Na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹.

4.6.4 Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando a linha de luz Síncrotron XRD1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A energia utilizada foi de 7,00021 keV, comprimento de onda na borda do ferro 1.77115 Å com monocromadores de cristal de Si com cortes especiais para as faces Si (111) com pico em 16.4163 e FWHM 0.0038 graus e Si (333) com pico em 57.9353 e FWHM 0.0260 graus. A largura do passo utilizado foi de 0.5 graus.

4.6.5 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.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS)

As quantidades de cobalto presentes nas soluções (resultante da digestão ácida das argilas, MM's e do gel de cobalto descritos no item 4.3 estão descritas na Tabela 5.

As medidas foram realizadas utilizando as soluções com pH ácido, sendo que em meio básico o cobalto precipita e dificulta a inserção da amostra no equipamento.

A quantidade de cobalto presente nas amostras será comparada com o resultado de outras técnicas quantitativas.

Tabela 5 – Cálculos de porcentagem de Cobalto nos MM a partir dos dados de FAAS.

MM	Abs [%]	C [ppm]	mCo [mg]	m _o [g]	m [mg/g]	m ₂ [g/g]	C _m [mol/g]	% de Co
BrCo	0,56	25,31	6,33	0,06	110,03	0,11	1,87E-03	11,00
ChCo	0,38	14,50	3,62	0,03	108,18	0,11	1,84E-03	10,82
VLCo	0,47	21,47	5,37	0,04	130,93	0,13	2,22E-03	13,09
SICo	0,47	21,27	5,32	0,04	142,15	0,14	2,41E-03	14,21
Gel de Cobalto	0,44	18,66	4,67	0,02	193,57	0,19	3,28E-03	19,36

Abs – Absorbância

C – Concentração de Cobalto

m Co – Massa de cobalto em 250mL de solução (solução contendo o total digerido de MM)

m_o – Massa inicial pesada do MM em pó

m – massa de cobalto por grama de MM

m₂ – massa de cobalto por grama de MM

C_m – Concentração de cobalto por grama de MM

% de Co – porcentagem de cobalto no MM

5.2 Análise termogravimétrica simultânea TG/DTA

As análises termogravimétricas das argilas SI, Br, Ch e VL apresentaram pouca diferença nos eventos registrados (TG/DTA) usando como gás de arraste ar comprimido (oxidante) e nitrogênio (atmosfera inerte) com pode ser observado da Figura 18 a Figura 24.

O primeiro evento entre 50°C e 120°C, de caráter exotérmico, aparece em todas as amostras de argila (Br, Ch, SI e VL) com perda de massa próximo à 15% e dois picos endotérmicos (DTA), um bem intenso atribuído à perda de água fracamente adsorvida (umidade) e outro de pouca intensidade sugerindo perda de água interlamelar (fortemente adsorvidas) [65,42].

Nas argilas Br, Ch e VL o evento entre 200 °C e 290 °C, com perda de massa próxima a 5%, pode ser associado à desidroxilação de óxihidróxidos de ferro, indicando argilas ricas em ferro, o que não acontece para SI, nesse mesmo intervalo de temperatura a curva DTA mostra a principal diferença entre a queima em ar comprimido e nitrogênio.

A argila SI (Figura 18) mostra o pico de desidroxilação da esmectita entre 670 °C e 690 °C o que leva a concluir que é uma montmorilonita com pouco ou nenhum ferro, e com maior estabilidade térmica frente à Br, Ch, VL (argilas que perdem hidroxilas estruturais na região entre 450 e 490 °C).

Acima de 800°C (pico duplo de energia endo/exotérmico) ocorre colapso na estrutura cristalina das esmectitas. Acima de 900 °C, ultimo evento é possivelmente relacionado à nucleação de fases cristalinas como quartzo e alfa ou beta mulita.

A endoterma relativa à desidroxilação das esmectitas pode ser correlacionada à natureza dos cátions ocupantes dos sítios octaédricos, uma vez que as hidroxilas estruturais estão quimicamente ligadas aos cátions octaédricos. As nontronitas, ricas em Fe_{oct} , apresentam esta endoterma entre 400 °C e 550 °C, as saponitas, ricas em Mg_{oct} , entre 800 °C e 900 °C.

As montmorilonitas, ricas em Al_{oct} , mas possuindo também um pouco de Mg_{oct} e Fe_{oct} , costumam situar-se próximas a 700 °C (podendo admitir menores valores em função da maior presença de Fe). As beidelitas, ricas em Al_{oct} e sem substituição octaédrica, apresentam comportamento intermediário entre a nontronita e a montmorilonita. Desta forma, verificou-se que as bentonitas Br, Ch, VL apresentam comportamento de desidroxilação semelhante ao das nontronitas, em razão de seus elevados teores de ferro presente em sítios octaédricos, enquanto que a SI apresenta o comportamento característico das montmorilonitas.

Todos esses resultados condizem com os encontrados na literatura [2,5,31,35,66,42], sendo assim é possível resumir o comportamento térmico das argilas na Tabela 6.

Tabela 6 – Principais regiões da análise térmica das argilas.

Tipo de energia	Região	Descrição
Endotérmica	até 120 °C	Perda de água de hidratação e intercalada
Endotérmica	até 250 °C	Desidroxilação de óxihidróxidos de ferro
Endotérmica	entre 400 e 700 °C	Desidroxilação da esmectita
Exo- Endotérmica	entre 800 e 950 °C	Colapso da estrutura
Exotérmica	acima de 950 °C	Formação de fases cristalinas

Na Figura 17 são apresentadas as curvas TG/DTA para o gel de cobalto, que apresentam um primeiro pico (DTG) em aproximadamente 90°C com uma perda de massa considerável (TG) e uma energia do tipo endotérmica registrada no (DTA), nessa temperatura ocorre à saída de água. A glicerina apresenta temperatura de ebulição à aproximadamente 176 °C e temperatura de ignição de combustão à aproximadamente 370 °C (CNATP). As curvas registradas entre 220-300 °C seriam associados à saída da glicerina e a sua combustão e ao arraste de outros componentes, sendo registradas energias endotérmicas e exotérmicas respectivamente .

Em aproximadamente 340 °C na queima em ar e aproximadamente 360 °C na queima em atmosfera inerte a energia liberada é relativamente alta devido à desidroxilação do CoOOH, partindo dessa referência pode-se afirmar que em temperaturas acima de 300 °C e em atmosfera de ar comprimido, CoOOH decompõem-se em Co₃O₄ com eliminação de O₂ e H₂O curva registrada na Figura 17.b. em aproximadamente 343 °C, conforme equação 2.



Por outro lado, atribuímos o terceiro processo de perda de massa, com picos em 321°C e 358 °C na Figura 17.a a decomposição do CoOOH em Co₂O₃ e H₂O, na análise termogravimétrica realizada em atmosfera de nitrogênio (N₂), assim propomos a equação 3.



E por último pode-se notar que no processo de queima em nitrogênio a perda de massa total é de 81% já no processo de queima com ar comprimido a perda é de 88,9%, onde se pode deduzir que a redução da massa é significativamente maior seria devida a queima da glicerina e produção de CO₂ já na queima de aerada há produção de carvão, equações 4 e 5.



Os principais eventos térmicos do gel de cobalto podem ser resumidos na Tabela 7.

Tabela 7 – Principais regiões da análise térmica do gel de cobalto.

Tipo de energia	Região	Descrição
Endoterma I	até 100 °C	Perda de água (hidratação)
Endoterma II	Acima de 550 °C	Mudança de fase óxido de cobalto
Exoterma I	Entre 200 e 300 °C	Decomposição de matéria orgânica
Exoterma II	Entre 300 e 400 °C	Desidroxilação do óxido de cobalto

Para uma melhor compreensão do comportamento térmico do gel de cobalto, este foi submetido a cinco programas de aquecimento por TG/DTA até: 25 °C, 180 °C, 300°C, 550 °C e 1200 °C.

Os materiais resultantes de cada processo de queima, tanto em atmosfera inerte quanto em atmosfera de ar, foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier FTIR (*Fourier Transform InfraRed*) os resultados estão descritos na Figura 16.

Tang e colaboradores [14] em 2008 caracterizaram, utilizando técnicas como FTIR e TG/dTA, três óxidos de cobalto (CoOOH, Co₃O₄ e CoO), os espectros FTIR encontrados na literatura podem ser observados na Figura 15, os espectros (a) e (c) mostram uma banda única em 584cm⁻¹ e 507 cm⁻¹ que é associado à íons de cobalto em sítios octaédricos, ou seja, em um ambiente com oxigênios octaédricos. Essa variação pode ser causada pela diferença entre suas

estruturas: hexagonal e cúbico de face centrada.

O espectro da Figura 15 (b) apresenta duas bandas distintas oriundas das vibrações de estiramentos das ligações de metal-oxigênio (Co-O). A primeira banda em 570 cm^{-1} está associada com a vibração OB_3 na rede espinélio, onde B denota Co^{3+} em um sítio octaédrico. A segunda banda em 661 cm^{-1} é atribuída à vibração ABO_3 , onde A denota o Co^{2+} em um sítio tetraédrico.

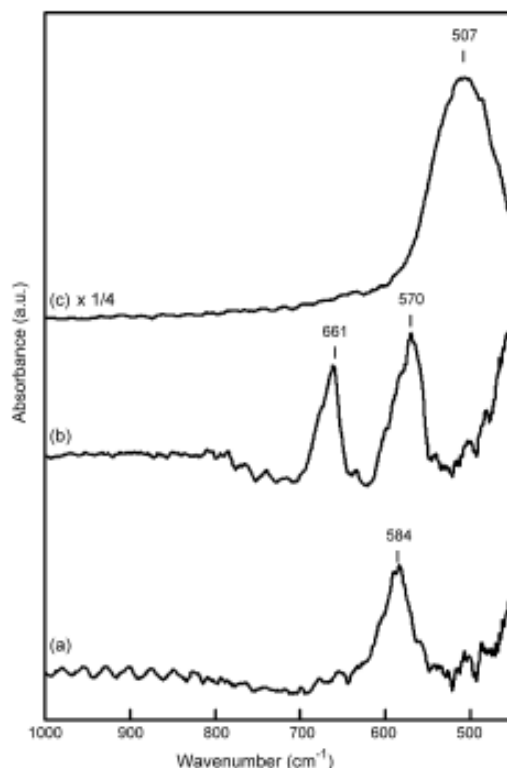
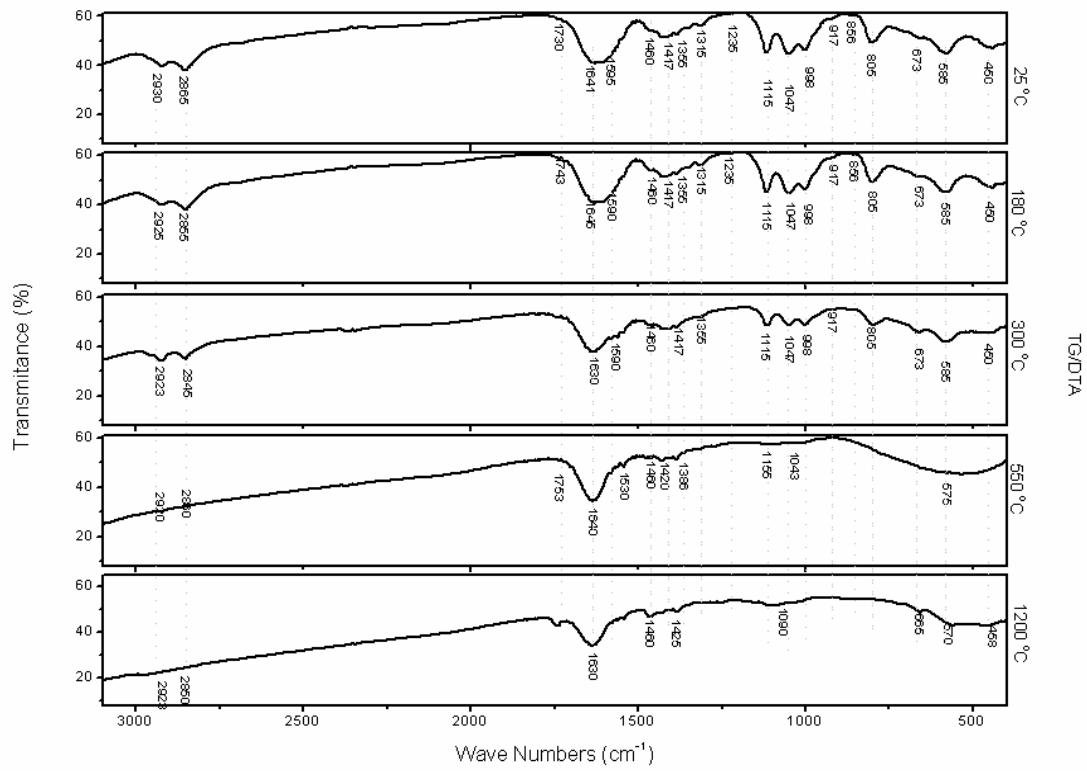


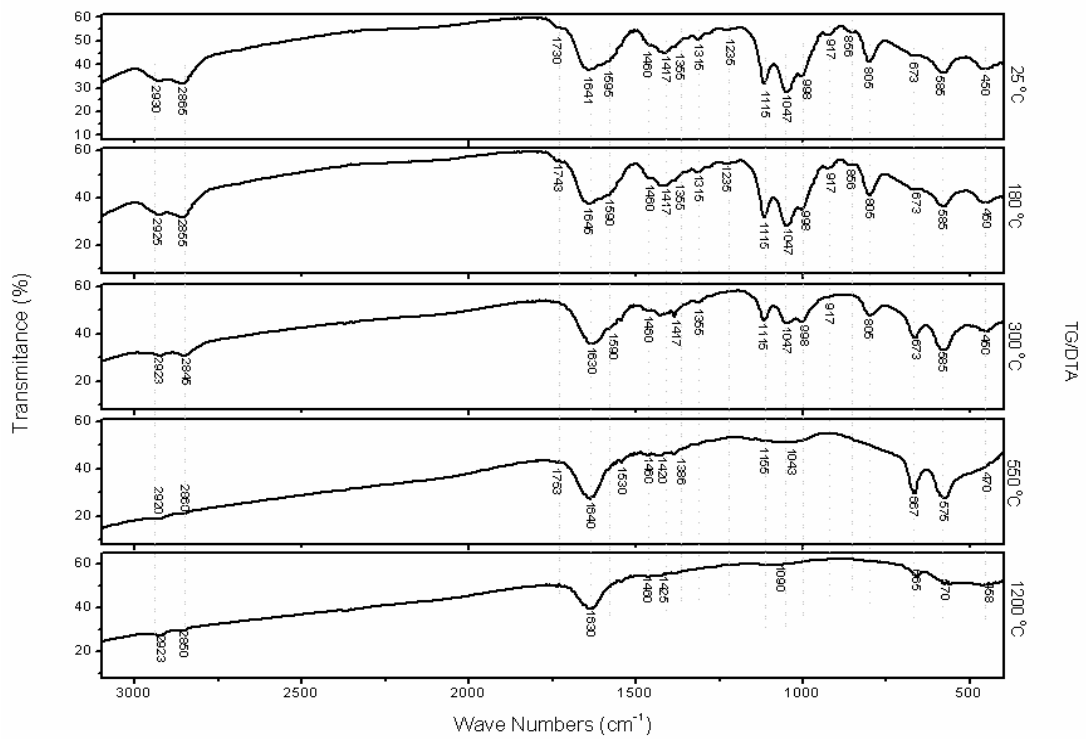
Figura 15 - Espectro FTIR (a) CoOOH (b) Co_3O_4 (c) CoO .
Adaptado da ref. [14]

É possível então afirmar que inicialmente, em temperatura ambiente, o gel de cobalto é predominantemente formado por CoOOH com estrutura hexagonal ou ainda $\beta\text{-CoOOH}$, sendo que na queima até $300\text{ }^\circ\text{C}$ existe em pequena quantidade o espinélio Co_3O_4 , na queima até $500\text{ }^\circ\text{C}$ predomina a fase CoO .

Já em meio (oxidante) há formação de Co_3O_4 muito mais evidente nas queimas de $300\text{ }^\circ\text{C}$ à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ sem indicar a fase CoO .



(a)



(b)

Figura 16 – Espectros FTIR pós queima TG/DTA em diferentes temperaturas em meio (a) N₂ e (b) Ar Comprimido.

Nos espectros da Figura 16 é possível notar a diminuição das áreas das bandas nas regiões $900\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ e $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ confirmando a evaporação de água de hidratação e/ou queima do material orgânico, respectivamente.

As alterações espectrais relativas à transição estrutural do óxihidróxido de cobalto, CoOOH , para óxido de cobalto, Co_3O_4 , podem ser acompanhadas e relacionadas com os espectros dos sólidos na figura 16.

No espectro do sólido CoOOH observa-se uma banda em 585 cm^{-1} associada ao cobalto divalente coordenado ao oxigênio em sítios de simetria octaédrica [67]. O sólido Co_3O_4 , por sua vez, apresenta uma estrutura do tipo espinélio, onde os cátions divalentes e trivalentes ocupam, respectivamente, sítios octaédricos e tetraédricos, originando duas bandas de absorção em 570 cm^{-1} e 661 cm^{-1} [68,69], o mesmo fato ocorre no gel de cobalto.

Da Figura 18 a Figura 24 correspondem as curvas TG/DTA dos MM, onde apresentam os eventos relativos a saída de água, glicerina e formação de óxidos mistos Al.Si.Co.O . Partindo desses eventos foram estimadas as composições mostradas na Tabela 8.

Tabela 8 – Fórmulas Empíricas Estimadas dos Materiais Mistos.

Argila	Atm.	QUANTIDADE (mol)				Fórmula Empírica Aproximada
		Argila	Gel	Glicerina	H ₂ O	
SI	Ar	1	0,19	0,18	2,71	$\text{SI}_{0,19}(\text{CoOOH})_{0,18}(\text{Gly})_{0,18}(\text{H}_2\text{O})_{2,71}$
	N ₂	1	0,19	0,18	2,93	
VL	Ar	1	0,32	0,18	2,09	$\text{VL}_{0,30}(\text{CoOOH})_{0,18}(\text{Gly})_{0,18}(\text{H}_2\text{O})_{2,09}$
	N ₂	1	0,16	0,18	1,80	
Ch	Ar	1	0,31	0,18	1,86	$\text{Ch}_{0,30}(\text{CoOOH})_{0,18}(\text{Gly})_{0,15}(\text{H}_2\text{O})_{1,9}$
	N ₂	1	0,26	0,12	1,91	
Br	Ar	1	0,06	0,20	2,64	$\text{Br}_{0,19}(\text{CoOOH})_{0,20}(\text{Gly})_{0,20}(\text{H}_2\text{O})_{2,7}$
	N ₂	1	0,19	0,20	2,76	

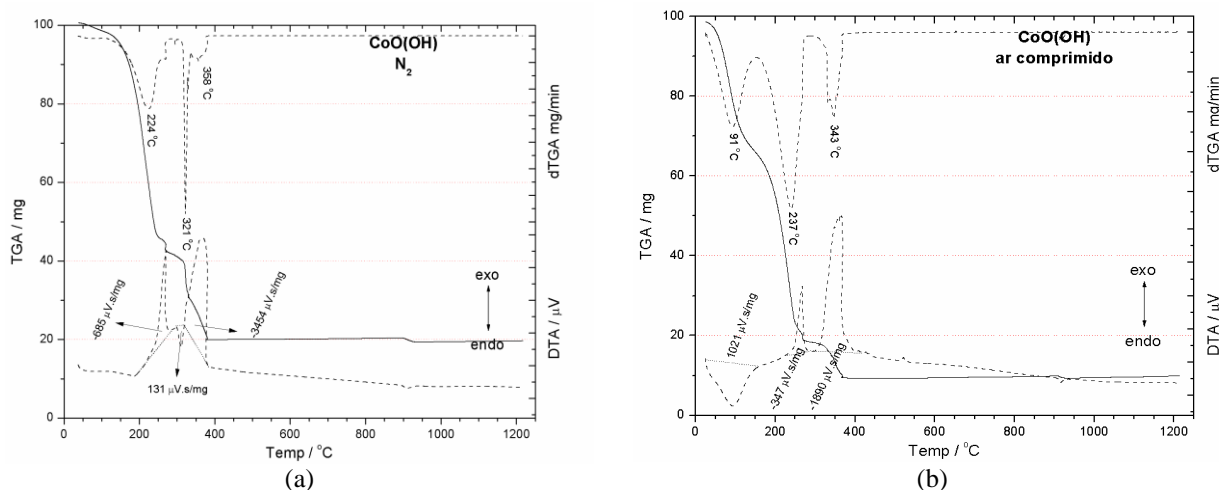


Figura 17 – Curvas TG/DTA do gel de Cobalto, obtidas na faixa da temperatura ambiente até $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, com rampa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em (a) atmosfera inerte (N_2) (b) ar comprimido. Tendo como material de referência a alumina.

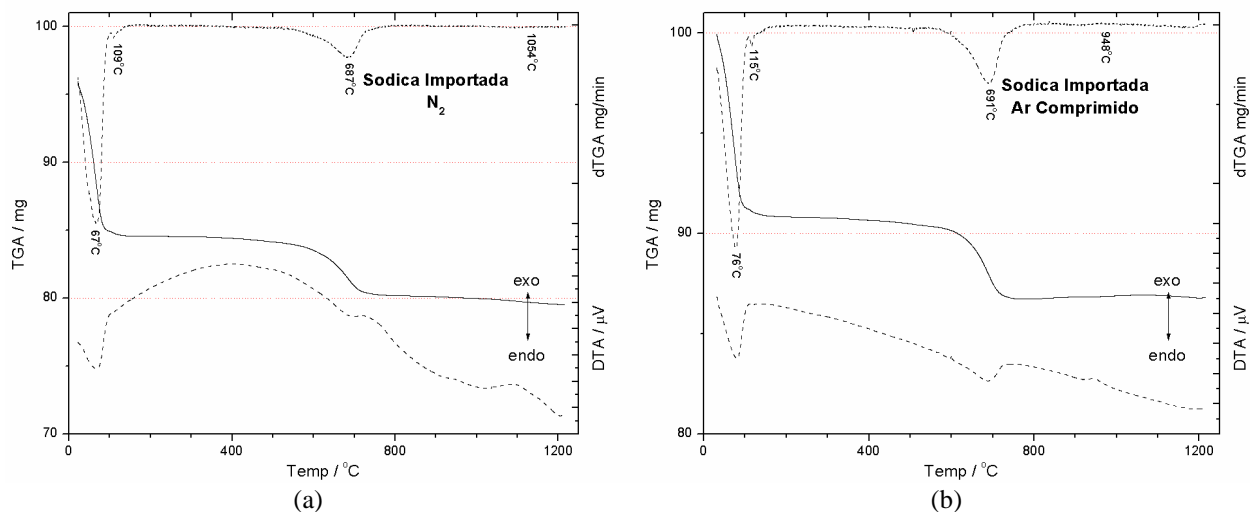


Figura 18 - Curvas TG/DTA da argila SI, obtidas na faixa da temperatura ambiente até 1200 °C, com rampa de 10°C/min em (a) atmosfera inerte (N₂) (b) ar comprimido. Tendo como material de referência a alumina.

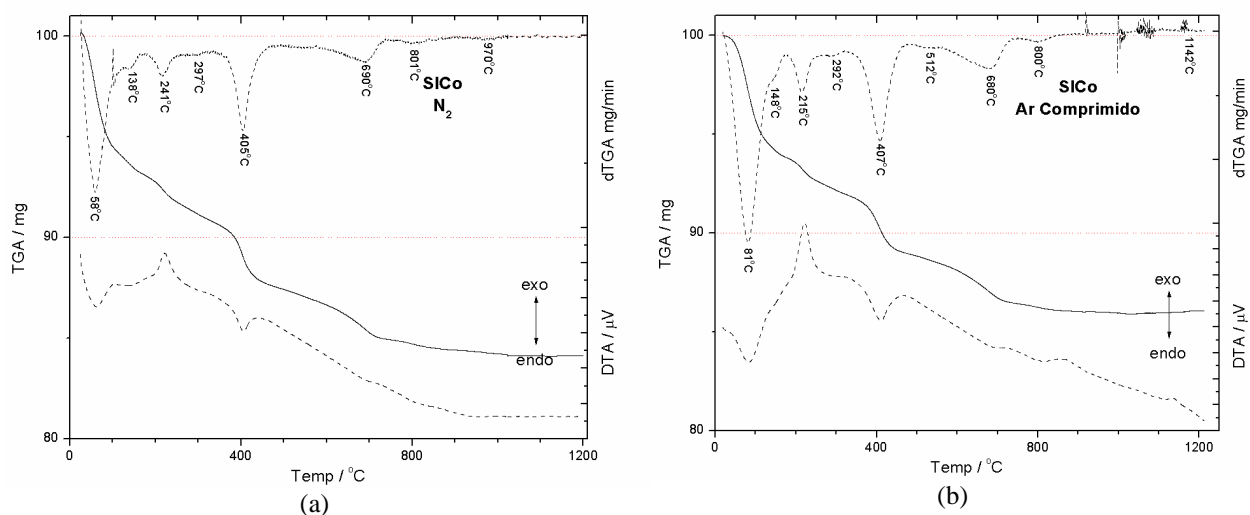


Figura 19 – Curvas TG/DTA do MM- SiCo, obtidas na faixa da temperatura ambiente até 1200 °C, com rampa de 10°C/min em (a) atmosfera inerte (N₂) (b) ar comprimido. Tendo como material de referência a alumina.

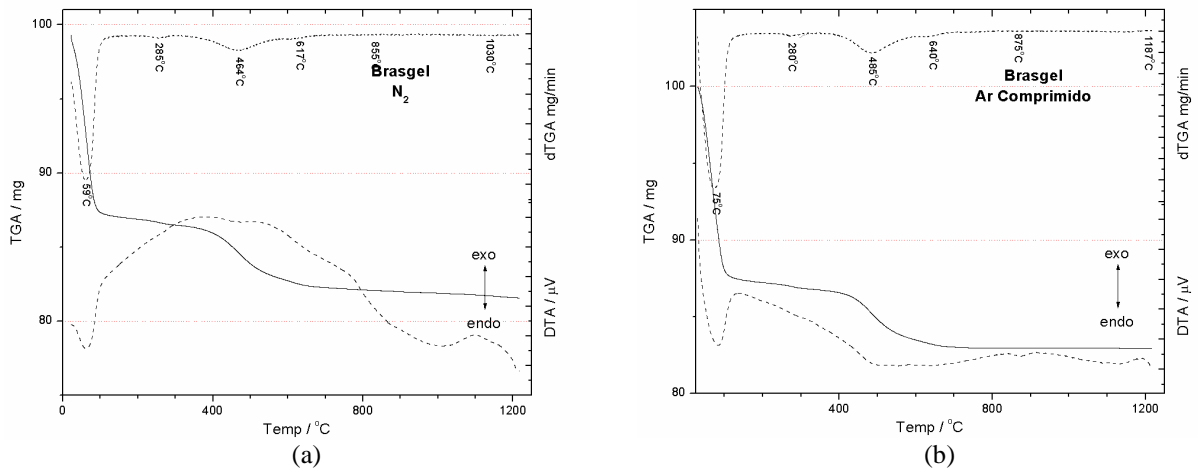


Figura 20 – Curvas TG/DTA da argila BR, obtidas na faixa da temperatura ambiente até 1200 °C, com rampa de 10°C/min em atmosfera (a) inerte (N₂) e em (b) ar comprimido. Tendo como material de referência a alumina.

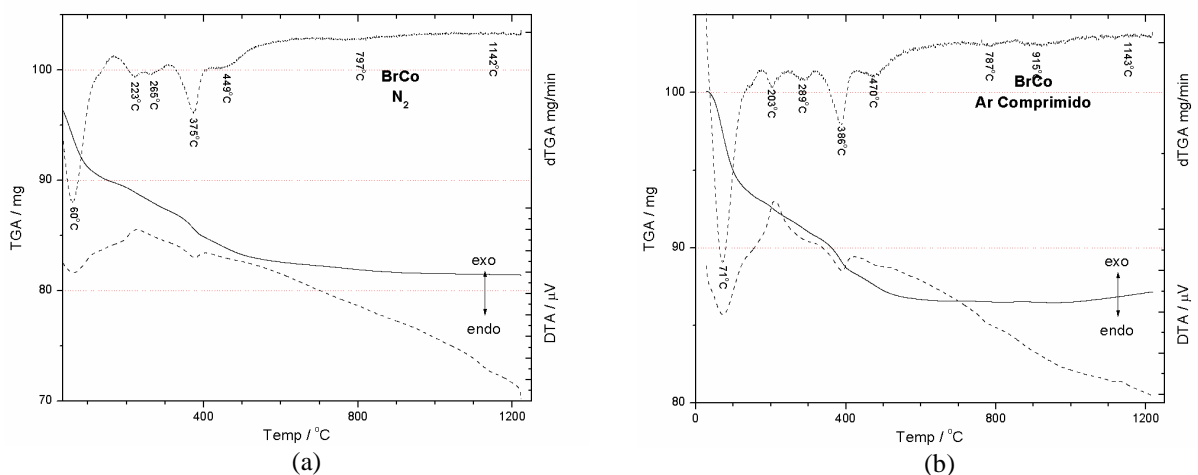


Figura 21 – Curvas TG/DTA do MM-BRCo, obtidas na faixa da temperatura ambiente até 1200 °C, com rampa de 10°C/min em atmosfera (a) inerte (N₂) (b) ar comprimido. Tendo como material de referência a alumina.

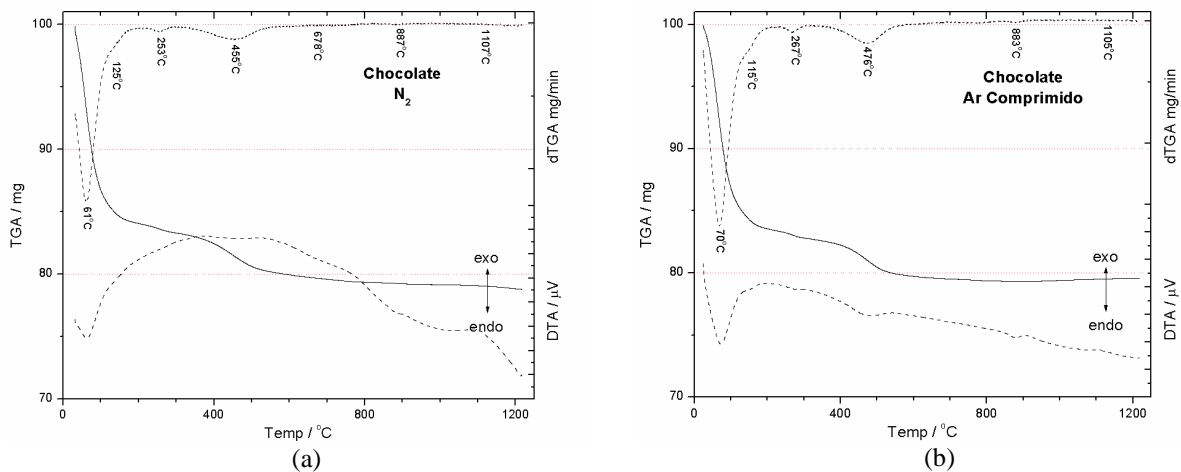


Figura 22 – Curvas TG/DTA do MM-CHCo, obtidas na faixa da temperatura ambiente até 1200 °C, com rampa de 10°C/min em atmosfera (a) inerte (N₂) (b) ar comprimido. Tendo como material de referência a alumina.

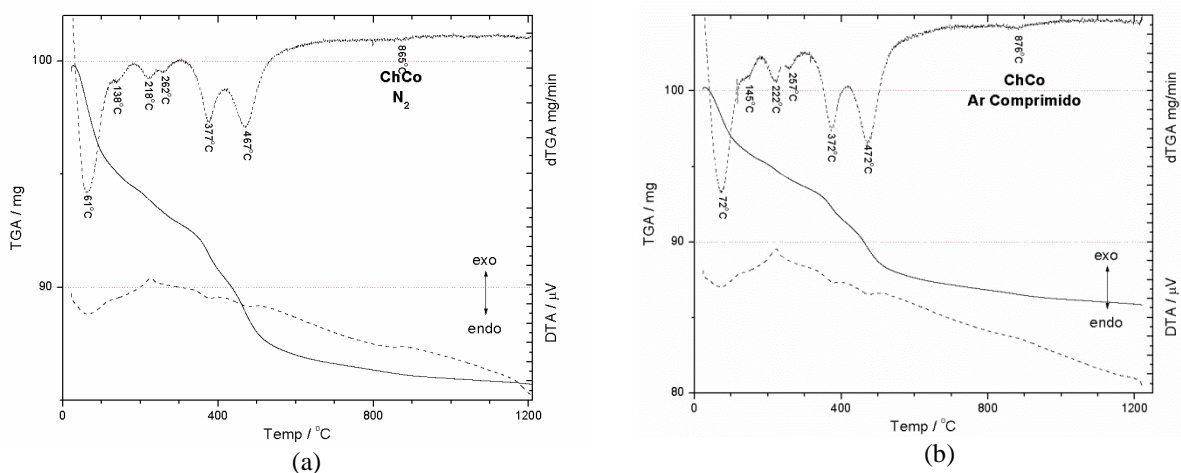


Figura 23 – Curvas TG/DTA do MM-CHCo, obtidas na faixa da temperatura ambiente até 1200 °C, com rampa de 10°C/min em atmosfera (a) inerte (N₂) (b) ar comprimido. Tendo como material de referência a alumina.

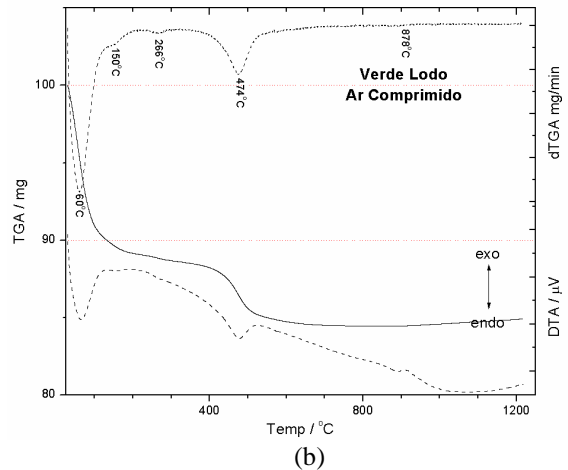
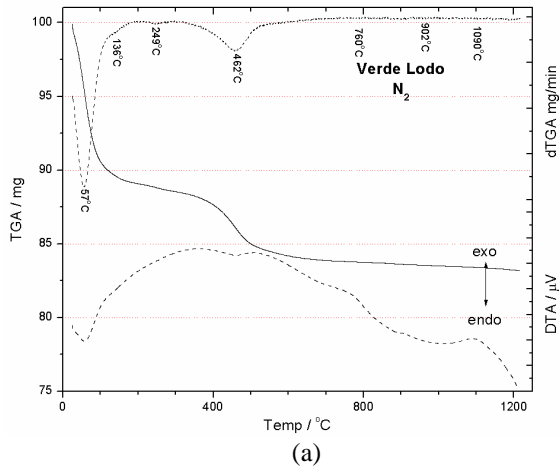


Figura 24 – Curvas TG/DTA da argila VL, obtidas na faixa da temperatura ambiente até 1200 °C, com rampa de 10°C/min em atmosfera (a) inerte (N₂) (b) ar comprimido. Tendo como material de referência a alumina.

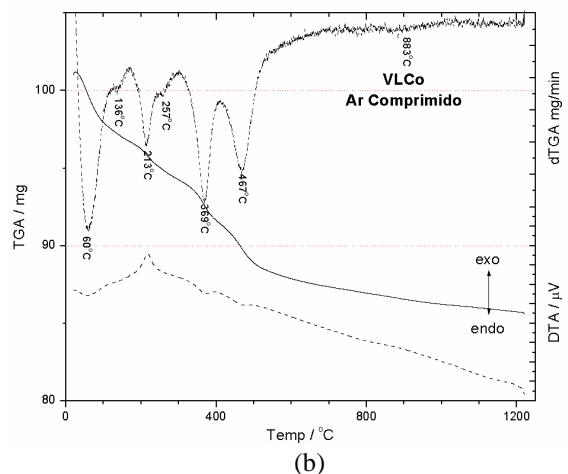
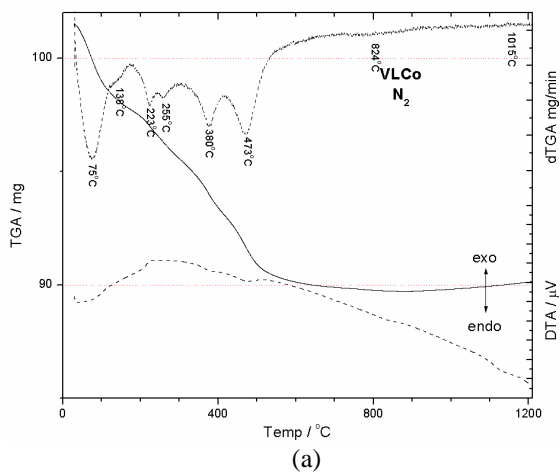


Figura 25 – Curvas TG/DTA do MM-VLCo, obtidas na faixa da temperatura ambiente até 1200 °C, com rampa de 10°C/min em atmosfera (a) inerte (N₂) e (b) ar comprimido. Tendo como material de referência à alumina.

5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Da Figura 26 a Figura 29 estão mostradas as imagens de MEV das argilas sódica importada, brasgel, verde-lodo, chocolate e seus materiais mistos respectivamente.

Todas as imagens foram tratadas usando o software Image-Pro Plus 6.0®, visando melhorar a resolução, calibrar contrastes/brilhos e medir distâncias nas imagens.

Comparando as áreas mais claras nas figuras é possível notar que as argilas Brasgel, Chocolate e Verde-Lodo possuem topologias diferentes da argila Sódica importada, presumindo maior densidade de material que interage com o feixe de elétrons do microscópio eletrônico de varredura (material de caráter metálico). O mesmo acontece quando comparamos os MMs com as argilas puras.

As micrografias apresentam ainda aspectos típicos de minerais de argila do grupo da esmectita, com partículas de perfil irregular de 1 à 20 μm , com forma pouco definida ou predominante com bordas arredondadas, provavelmente devido ao pequeno diâmetro das partículas.

Além disso, agregados irregulares em forma de floco podem ser vistos, formados devido à atração entre as partículas. Na micrografia para as partículas da amostra Verde-Lodo com perfil hexagonal podem ser observadas, destacando a presença de caulinita e ilita, respectivamente, confirmada pelos resultados de raios-X [70], discutidos no item 5.6.

As amostras apresentam-se aglomeradas, com tamanhos de aglomerados superiores a 2 μm , o que indica que as elevadas frações superiores a 2 μm observadas nas micrografias da Figura 26 a Figura 29 podem estar associadas a presença de aglomerados dos argilominerais.

Observa-se uma elevada quantidade de partículas inferiores a 10 μm constituindo os aglomerados, que são provavelmente partículas de argilomineral esmectítico. Observa-se também partículas lamelares de maiores dimensões, possivelmente associadas a partículas de caulinita. Nas micrografias verifica-se também a presença de partículas anisométricas⁶ com arestas vivas, que são provavelmente partículas de quartzo [39].

⁶ sem simetria esférica.

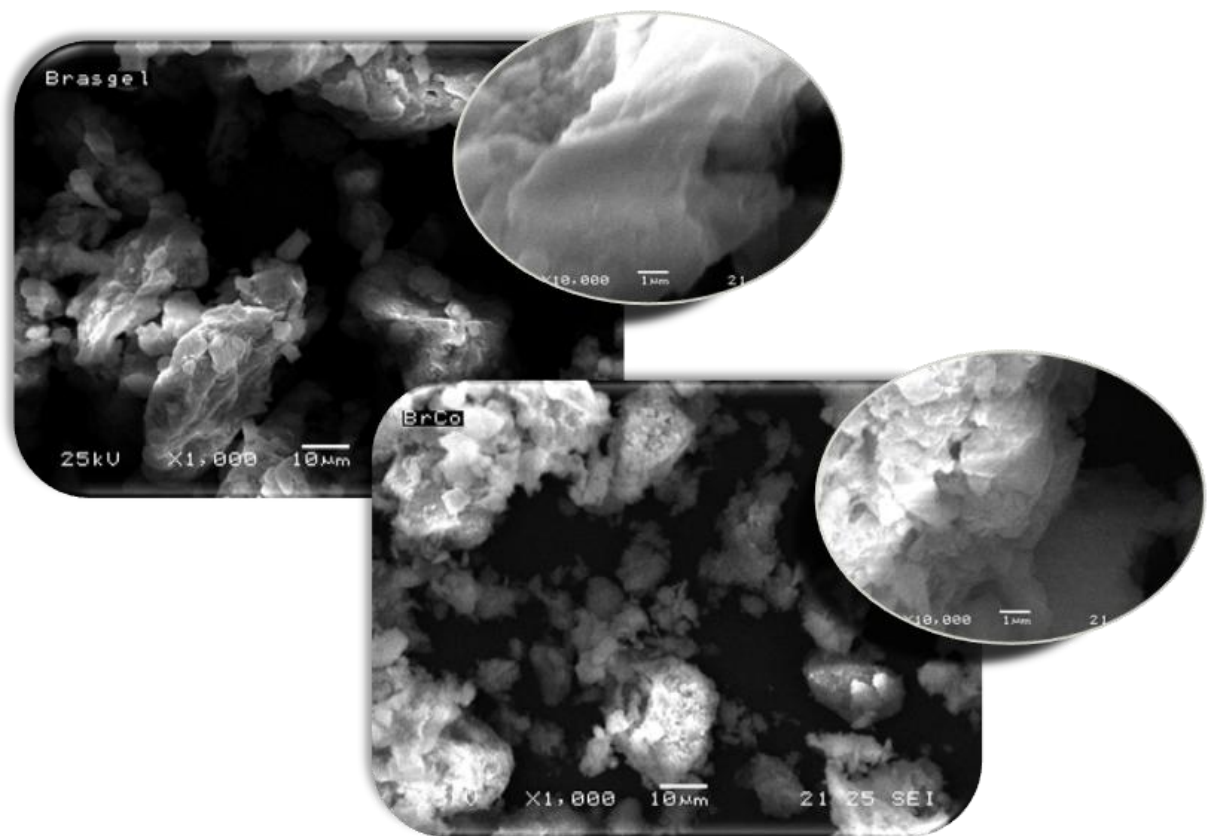


Figura 26 – Micrografia (MEV) da argila Brasgel à 1.000x e 10.000x e do BRCo à 1.000x e 10.000x.

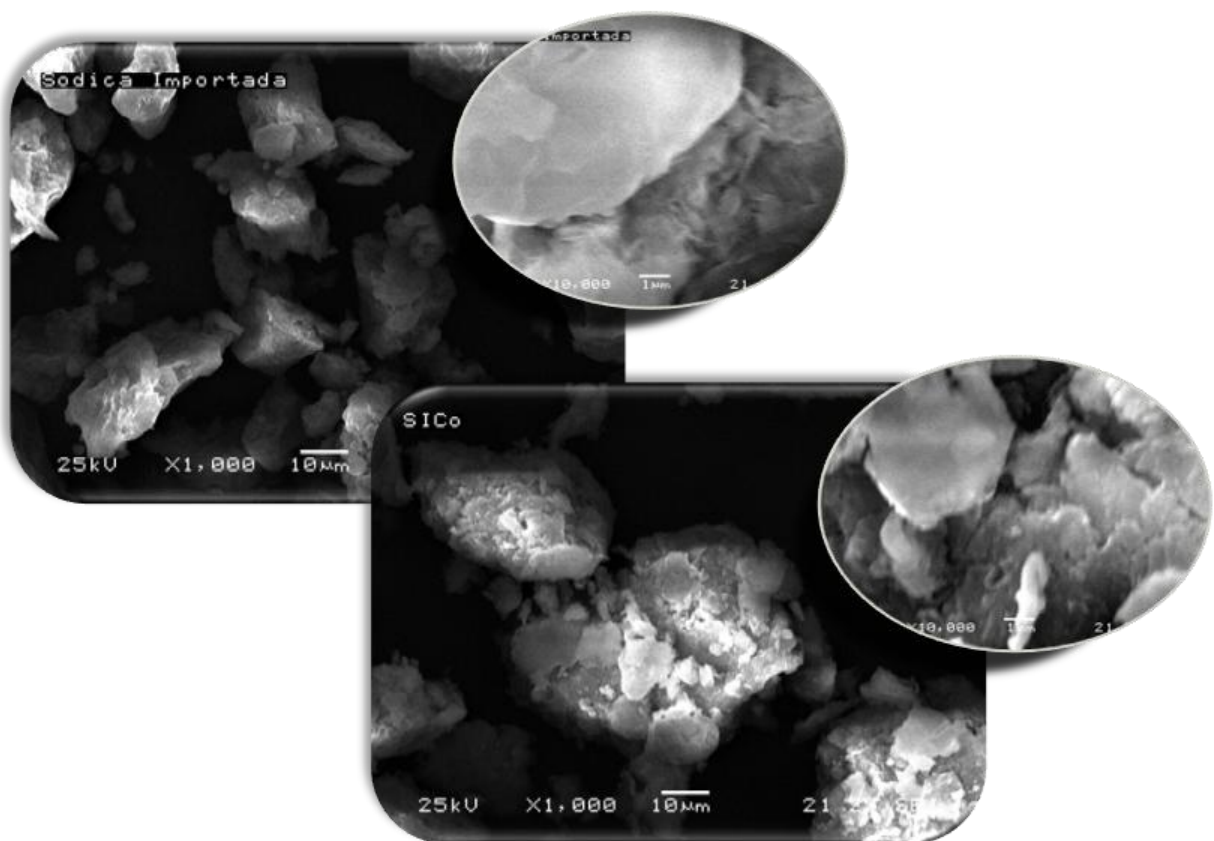


Figura 27 – Micrografia (MEV) da argila Sódica Importada à 1.000x e 10.000x e do SICO à 1.000x e 10.000x.

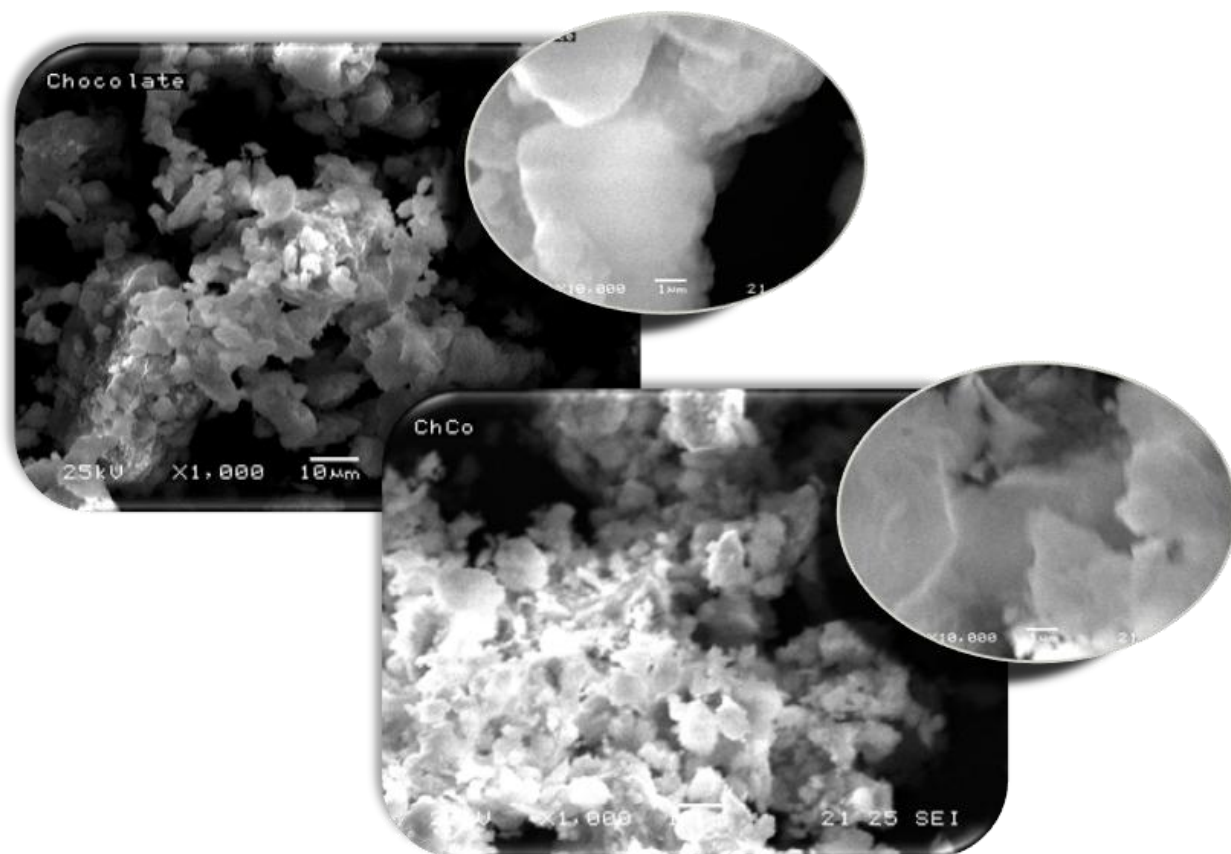


Figura 28 – Micrografia (MEV) da argila Chocolate à 1.000x e 10.000x e do CHCo à 1.000x e 10.000x.

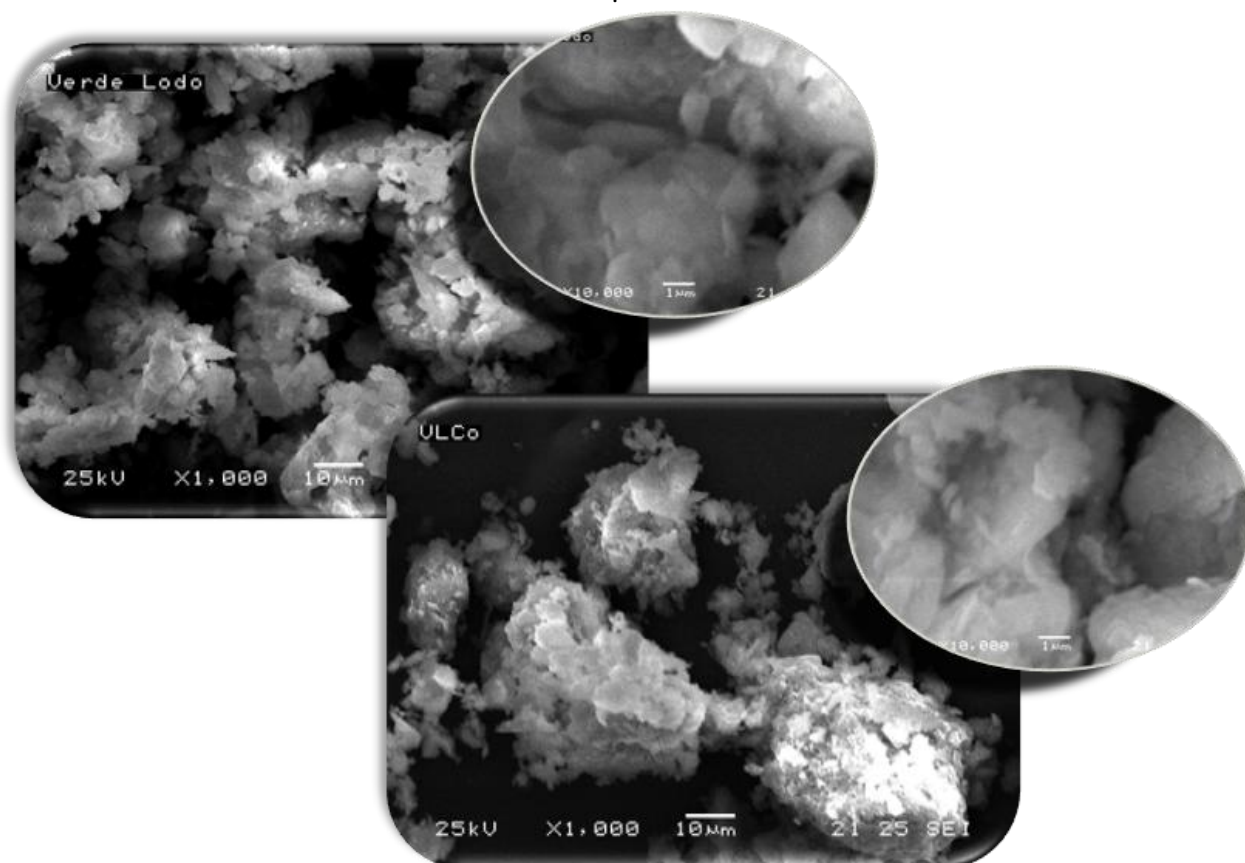


Figura 29 – Micrografia (MEV) da argila Verde Lodo à 1.000x e 10.000x e do VLCo à 1.000x e 10.000x..

A composição química aproximada foi realizada por meio do EDS, como essa técnica atinge apenas as primeiras camadas do composto, não é possível afirmar que o resultado seja o real, para complementar essa análise são utilizadas outras técnicas como TG/dTA e FAAS.

O resultado da análise das micrografias da Figura 30, usando 5 pontos à 25KV com resolução de 1000x podem ser encontrados na Tabela 9.

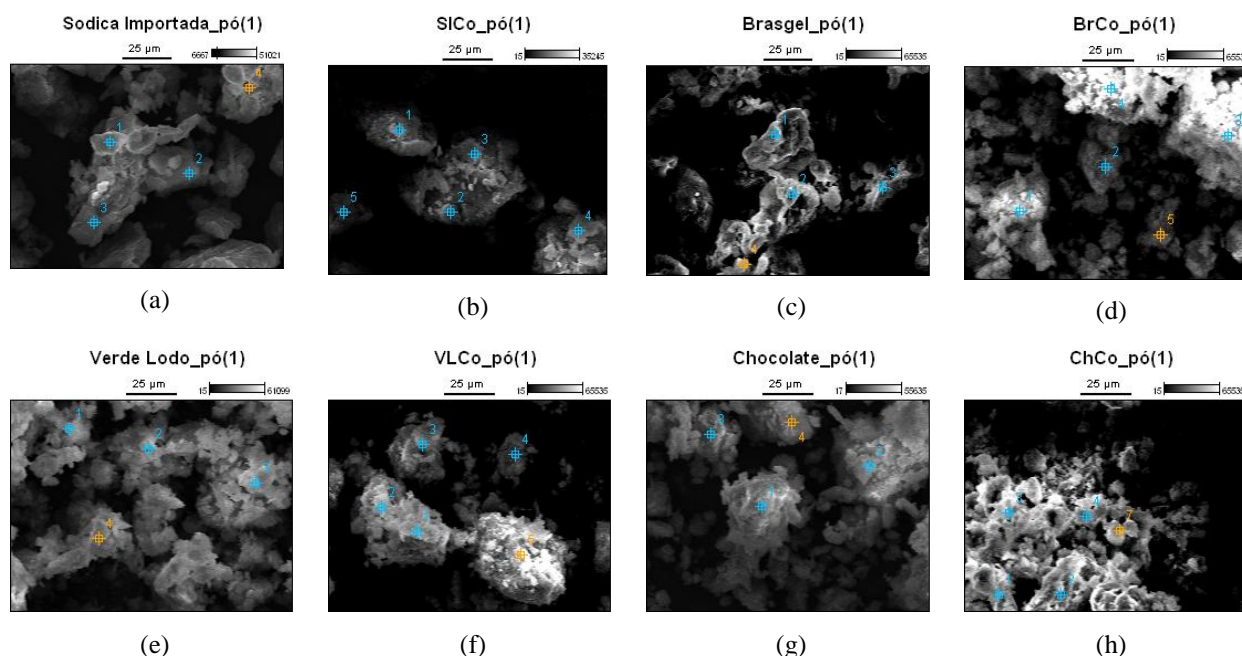


Figura 30 – Micrografias (MEV-EDS) com até 5 pontos de análise (a) argila SI (b) material misto SiCo (c) argila BR (d) material misto BRCo (e) argila VL (f) material misto VLCo (g) argila CH (h) material misto CHCo.

Tabela 9 – Porcentagem estimada de elementos das argilas puras e seus materiais mistos.

Material	% O	% Na	% Al	% Si	% Ca	% Fe	% Co
SI	45,39	1,81	10,46	34,06	0,39	7,60	n.a.
SiCo	44,69	n.a.	8,34	22,07	n.a.	5,75	23,28
BR	45,68	2,35	6,20	34,34	0,58	10,36	n.a.
BRCo	37,38	n.a.	4,93	26,92	n.a.	7,49	18,81
VL	42,25	0,00	13,62	22,25	1,40	20,49	n.a.
VLCo	41,80	n.a.	8,57	23,86	n.a.	6,97	19,16
CH	41,36	1,00	8,43	33,15	2,18	13,88	n.a.
CHCo	39,07	n.a.	9,85	27,25	n.a.	10,83	13,01

n.a. – não apresenta

5.4 Comparação da composição elementar utilizando as técnicas TG/DTA, FAAS e EDS

Como já dito anteriormente, EDS é uma técnica de quantificação superficial, mas pode ser usada para mostrar qual das amostras possui mais cobalto disponível, importante para aplicações dos materiais como catalisador (superfície de contato).

A técnica de TG/DTA é usada para determinar o comportamento térmico da amostra, mas pode muito bem mostrar a quantidade aproximada de cobalto na amostra como mostra a Tabela 10.

As porcentagens encontradas por FAAS foram utilizadas para propor a composição média dos MM apresentadas na Tabela 8.

Os valores da Tabela 10 mostram uma discrepância grande entre os teores de cobalto determinado por EDS com relação às demais técnicas. Quando comparamos os valores por TG/DTA, a atmosfera praticamente não interfere na porcentagem. Por outro lado os valores encontrados por FAAS são considerados mais absolutos, uma vez que é promovida a digestão total das amostras.

Tabela 10 - Quantificação aproximada de Cobalto encontradas por diferentes técnicas

Material	% Cobalto por FAAS	% Cobalto por TG/dTA em Ar	% Cobalto por TG/dTA em N ₂	% Cobalto por EDS
SICo	14,21	13,99	13,85	23,28
BRCo	11,00	14,39	13,91	18,81
VLCo	13,10	13,95	14,65	19,16
CHCo	10,81	14,13	14,41	13,01

5.5 Espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR)

Da Figura 31 até a Figura 34 são apresentados os espectros vibracionais para as argilas e os MM's. É possível identificar picos específicos de ligações já conhecidas na literatura, picos como das argilas caulinita (3695, 1940 e 1825 cm⁻¹) e quartzo (1050, 780, 510 e 470 cm⁻¹) entre outros minerais [70,71].

Para distinguir melhor os picos os espectros vibracionais foram divididos em duas regiões (1750-400 cm⁻¹) e (4000-3000 cm⁻¹) vistos nas figuras.

Nos espectros da Figura 15 (ref.) e da figura 17 do gel de cobalto [CoOOH (gly)] observa-se uma banda entre 560 e 590 cm⁻¹ associada ao cobalto divalente coordenado ao

oxigênio em sítios de simetria octaédrica, esse pico aparece também nos materiais mistos, podendo ser um pico referente ao Co_3O_4 que apresenta uma estrutura do tipo espinélio, onde cátions divalentes e trivalentes ocupam sítios octaédricos e tetraédricos respectivamente mostrando duas bandas de absorção entre 540 e 690 cm^{-1} podendo apresentar também bandas entre 1400 e 1500 cm^{-1} atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação CO^- [68,69].

Em 1150 cm^{-1} observa-se os banda característicos do estiramento da ligação C-O de um álcool terciário (glicerina usada na produção do gel do cobalto).

Pode-se verificar, nos espectros, os banda entre 450 e 470 cm^{-1} a vibração de deformação angular correspondente ao Si-O-Si, em 520 cm^{-1} a vibração Si-O-Al, sendo que o silício está presente no sítio tetraédrico e o alumínio no sítio octaédrico, em 660 cm^{-1} as vibrações Al-O e Si-O fora do plano acopladas; nota-se também entre 770 e 800 cm^{-1} a frequência de vibração das ligações Si-O-Al, mostrando a substituição de silício por alumínio nos tetraedros. Esses e outras bandas são apresentadas na Tabela 11, com a respectiva atribuição do modo vibracional [67].

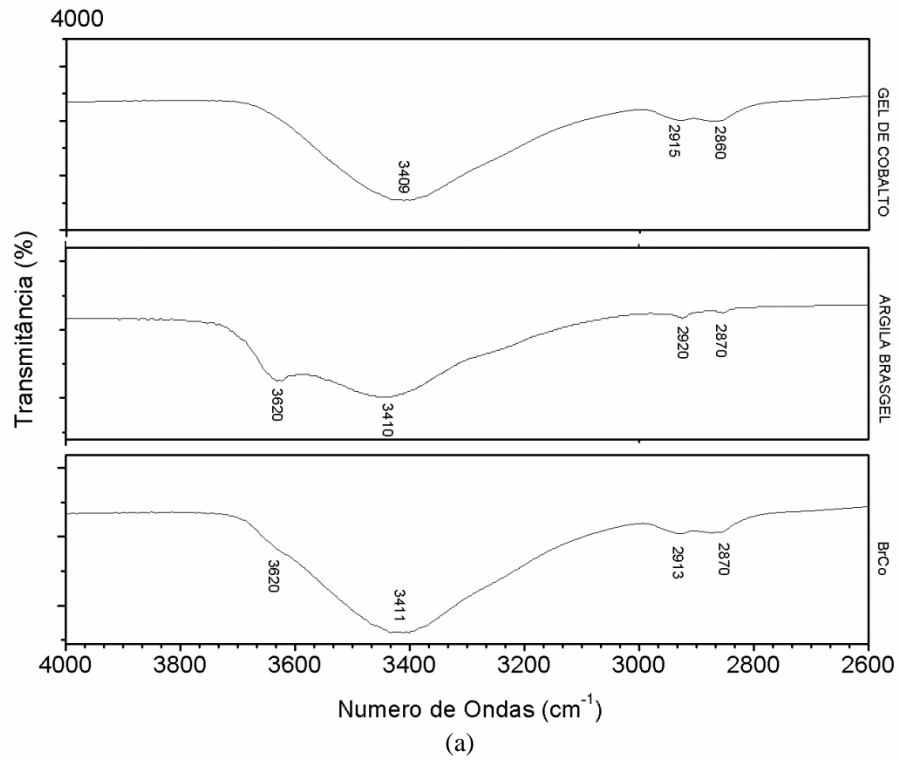
Além dos picos atribuídos na Tabela 11, também são observados picos em 470, 510, 780 e 1050 cm^{-1} que podem ser atribuídas com vibrações Si-O-Si do quartzo.

Tabela 11 - Tabela detalhada das absorções aproximadas das ligações argila e MM.

Banda (cm^{-1})	Modo vibracional	Atribuição
460	Si-O-Si	Deformação angular
510	Si-O-Al	Si no sítio tetraédrico e Al no octaédrico
660	Al-O, Si-O	Fora do plano acopladas
780	Si-O-Al	Troca de Si por Al nos tetraedros
870	Al-OH-M	Hidroxila ligada a alumínio e/ou átomos substituintes no sítio octaédrico
920	Al-OH-Al	Hidroxila ligada a alumínio e/ou átomos substituintes no sítio octaédrico
1050	Si-O-Si	Fora do plano
1115	Si-O-Si	No plano
1640	H-O-H	Deformação angular da água de hidratação
3420	H-O-H	Deformação axial da água de hidratação
3620	O-H	Deformação axial de hidroxila estrutural da bentonita

As principais mudanças nos espectros dos MM estão na faixa de 400 à 650 cm^{-1} apresentando os picos característicos do CoOOH e as bandas em 1640 cm^{-1} referente a mudança de quantidade de água intercalada na argila presente em todas as amostras.

BRASGEL (FTIR)



BRASGEL (FTIR)

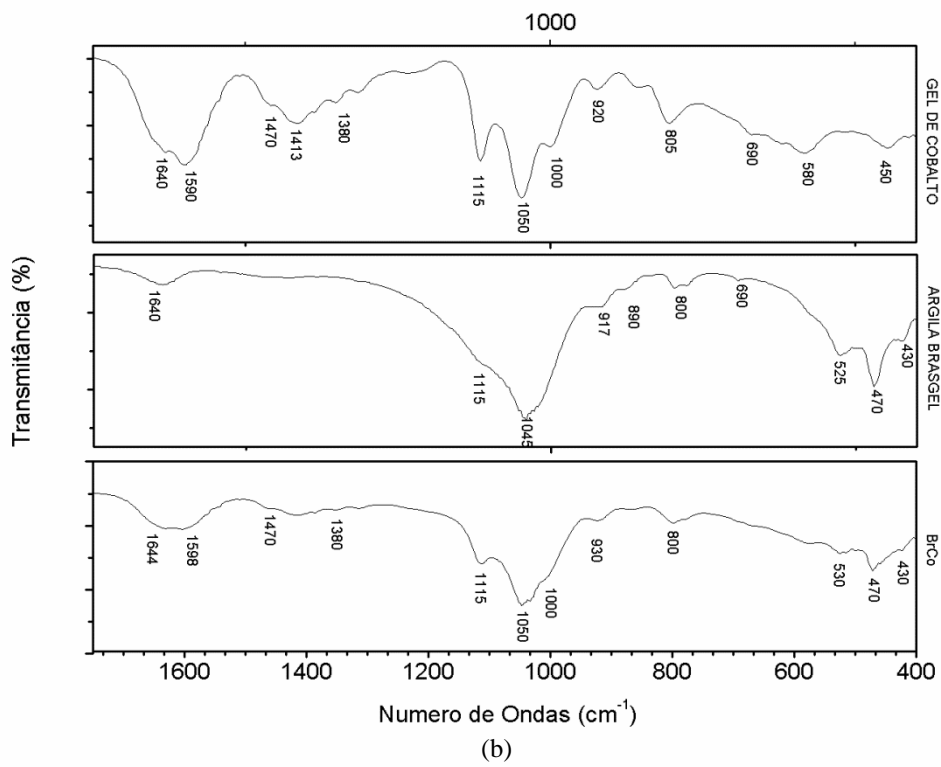


Figura 31 – Espectros FTIR do gel de Cobalto, argila Brasgel e MM BrCo nas regiões (a) 4000-2600 cm⁻¹ e (b) 1750-400 cm⁻¹.

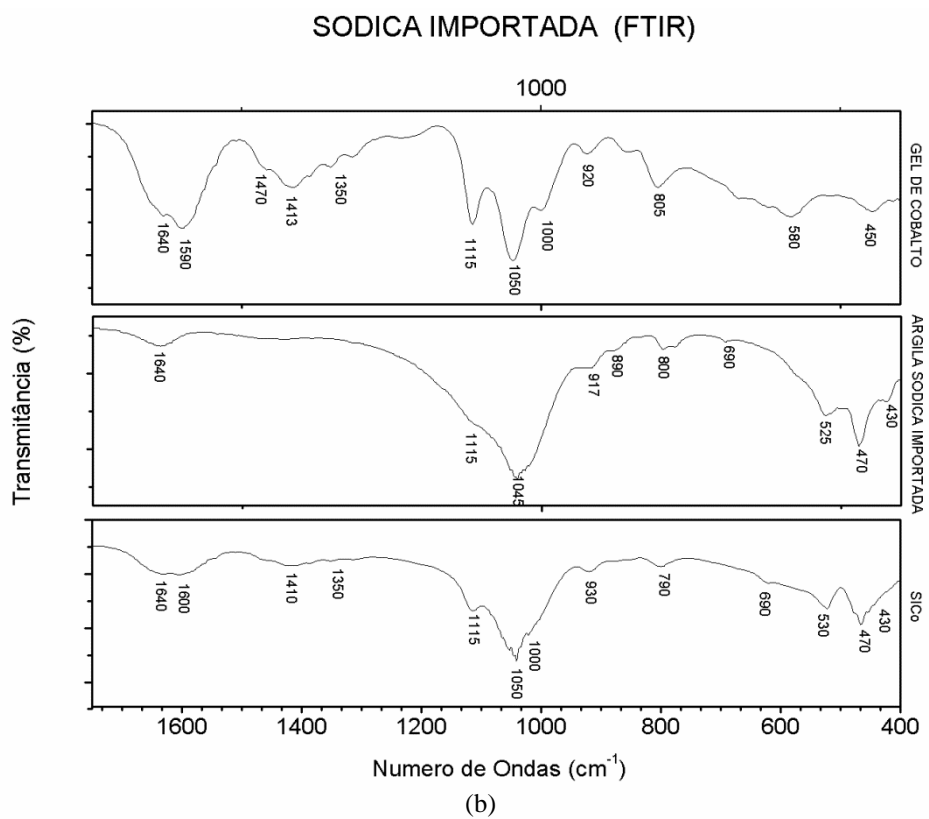
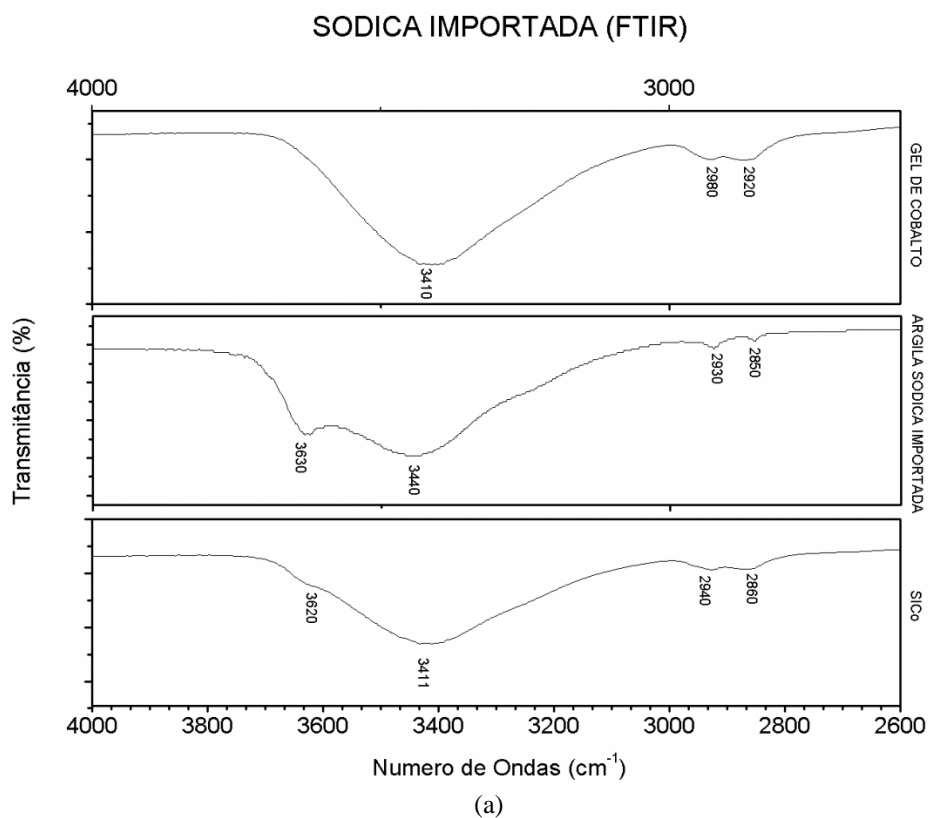


Figura 32 – Espectros FTIR do gel de Cobalto, argila Sódica Importada e MM SICO nas regiões (a) 4000-2600 cm^{-1} e (b) 1750-400 cm^{-1}

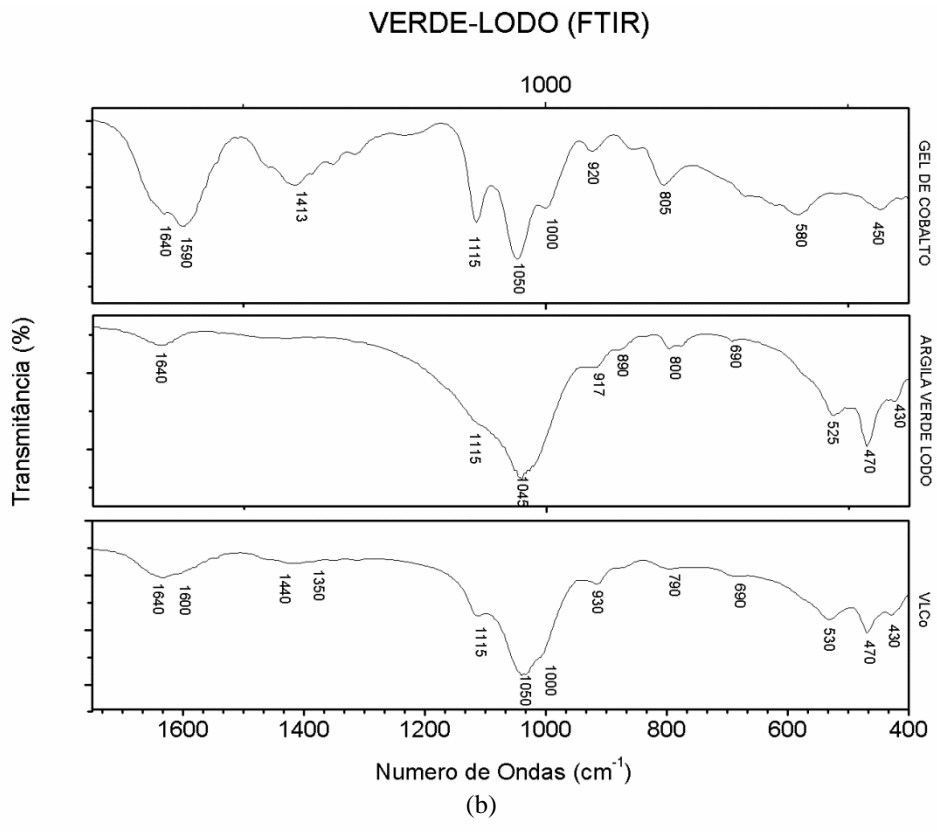
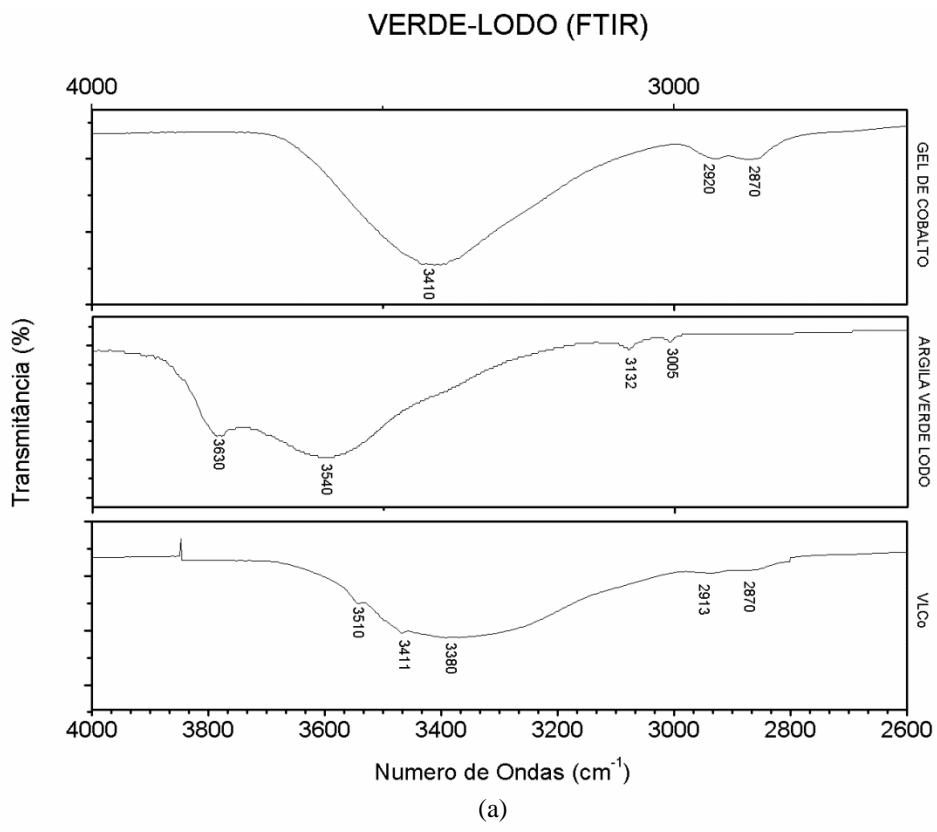


Figura 33 – Espectros FTIR do gel de Cobalto, argila Verde-Lodo e MM VLCo nas regiões (a) 4000-2600 cm⁻¹ e (b) 1750-400 cm⁻¹

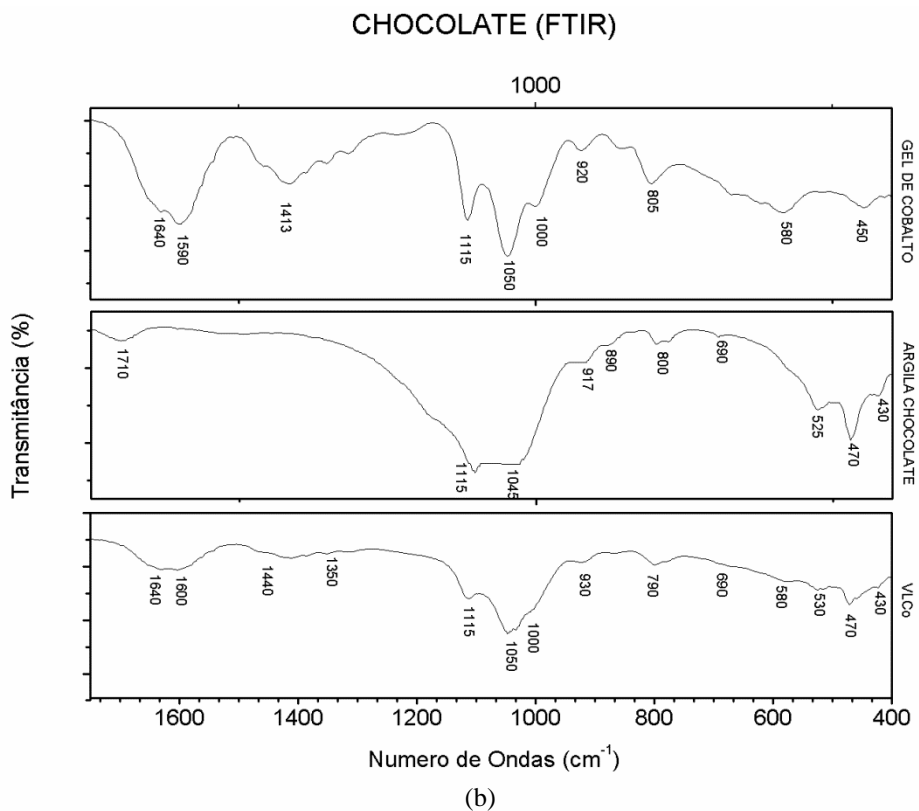
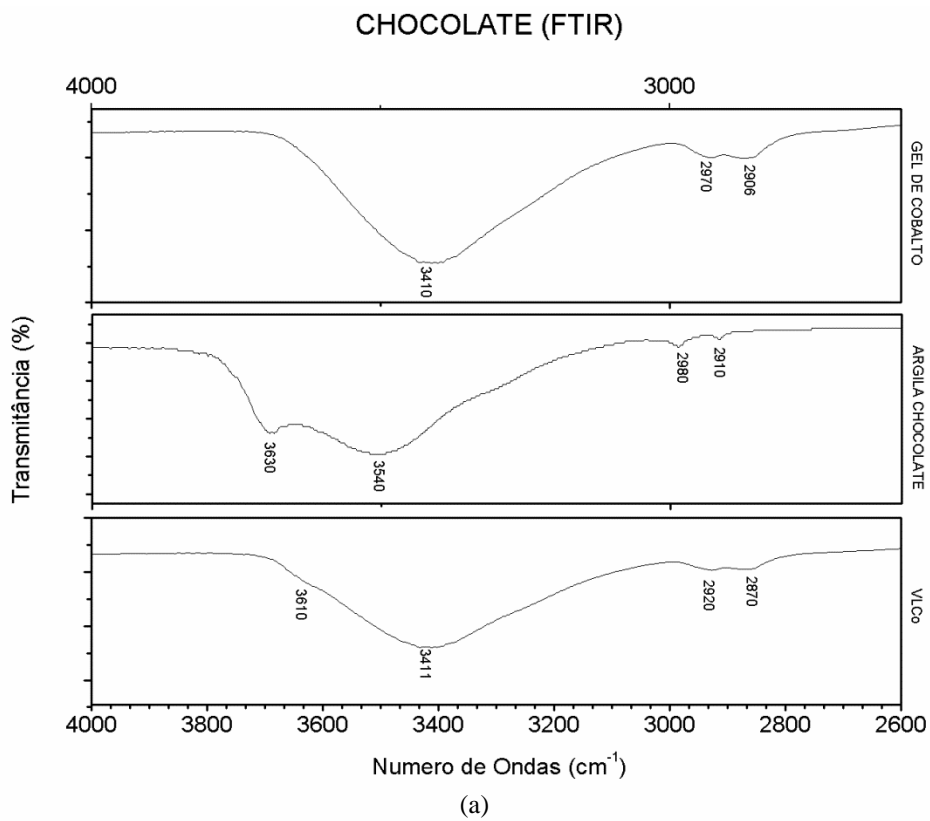


Figura 34 – Espectros FTIR do gel de Cobalto, argila Chocolate e MM CHCo nas regiões (a) 4000-2600 cm⁻¹ e (b) 1750-400 cm⁻¹

5.6 Difração de raios X

Na Figura 35 e Figura 36 são apresentados os difratogramas das argilas, considerando apenas os minerais simples (presentes nas argilas analisadas), os valores da distância interplanar, referente aos planos 001⁷, tanto das argilas quanto dos MM estão listados na Tabela 12 [60].

Todas as argilas apresentam um pico característico em 3,35Å (aproximadamente 30° no eixo 2θ) referente à presença de quartzo (Q), também picos característico da caulinita (C), illita (I) e outros argilominerais do grupo das esmectitas (E) [72].

Os difratogramas das amostras das argilas puras (antes da interação com o gel de cobalto) estão mostrados na Figura 35 sendo representados como o número de contagens por segundo (cts) em função do ângulo (2θ), ambos em escala linear.

A fim de melhorar a interpretação foi plotado também difratogramas contento o logaritmo do número de contagens {log(cts)} vs 2θ,} onde é possível discriminar melhor bandas antes pouco definidas (Figura 36) .

Nas Figura 37 a Figura 40 são apresentados os difratogramas dos materiais mistos SiCo, BrCo, VLCo e ChCo respectivamente.

Podemos observar claramente um deslocamento no pico 001 no MM SiCo e BrCo, os quais foram obtidos partindo-se de argilas sódicas (sódica importada e brasgel) Tabela 12. Esse deslocamento está relacionado com o aumento da distância basal interlamelar (Equação 1), indicando a intercalação do cobalto coloidal entre as lamelas da argila. Entretanto, os difratogramas dos MM obtidos a partir das argilas cálcicas verde-lodo e chocolate (VL e ChCo) não apresentam um deslocamento significativo do pico 001, conforme valores observados na Tabela 12.

Mesmo sem intercalar as argilas cálcicas apresentam picos referentes ao cobalto sugerindo a presença do metal na superfície da argila dados apresentado na Figura 36.

Tabela 12 – Espaçamentos interplanares (d₀₀₁) das argilas puras e seus materiais mistos.

<i>Argila</i>	<i>d₀₀₁ Argila (Å)</i>	<i>MM</i>	<i>d₀₀₁ MM (Å)</i>	<i>Δ d₀₀₁ (Å)</i>
Sódica Importada	12,46	SiCo	15,26	2,80
Brasgel	12,93	BRCO	15,74	2,81
Verde-Lodo	15,15	VLCo	15,26	0,11
Chocolate	15,13	CHCo	15,33	0,20

Além do pico 001 pode-se notar os padrões das argilas puras nos difratogramas dos

⁷ Índice de Miller-Bravais (h,k,l)

materiais mistos Figura 37, Figura 38, Figura 39 e Figura 40 onde aparecem também picos sobrepostos referentes ao cobalto coloidal (C) e compostos orgânicos usados na preparação da suspensão coloidal, sugerindo a presença da fase cristalina CoOOH.

Partindo da análise dos difratogramas pelos programas Search-Match® e X'Pert Highscore®, foi possível identificar as principais fases das argilas e seus materiais mistos, esses softwares possuem acesso ao banco de dados do *The International Centre for Diffraction Data* (ICDD). Logo, foram destacados os principais picos (Tabela 13) nos difratogramas como mostram a Figura 37, Figura 38, Figura 39 e Figura 40 semelhantes aos picos das análises encontradas na literatura [17].

Tabela 13 – Compostos encontrados nos difratogramas.

<i>Composto</i>	<i>Fórmula</i>	<i>ICDD-JCPDS</i>	<i>Ref.</i>
CoOOH	CoOOH	02-0214	(Co)
Montmorilonita	(Na,Ca) _{0,3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ xH ₂ O	03-0015	(E)
Bentonita	Na _ Al _ Si _ O _ OH _ H ₂ O	03-0019	(E)
Caulinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	02-0105	(K)
Ilita	KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	02-0042	(I)
L-Quartzo	SiO ₂	05-0490	(Q)

Ref. – Símbolo usado nos difratogramas para identificação do composto.

L-Quartzo – *Quartz-low* de baixa cristalinidade.

Usando o programa X'Pert Highscore® é possível construir mapas isolineares entre argila pura e seu material misto definindo regiões mais alteradas pelo cobalto coloidal, essas regiões estão destacadas em azul escuro para muito alterada e alaranjado para pouco alterada Figura 41, Figura 42, Figura 43 e Figura 44.

Todos os mapas apresentam áreas afetadas em regiões parecidas (Tabela 14) essas regiões em 2 θ condizem com as regiões d do cobalto coloidal encontrados no (ICDD) na carta de referência 02-0214 em anexo, confirmando a interação entre argila e cobalto coloidal.

Tabela 14 – Regiões mais alteradas pelo cobalto coloidal.

<i>Intervalo 2θ</i>	<i>d CoOOH (Å) – (ICDD)</i>
20-23	20,3; 22,4
39-45	39,7; 42,0; 44,1
50-60	51,9; 57,5
68-80	67,2

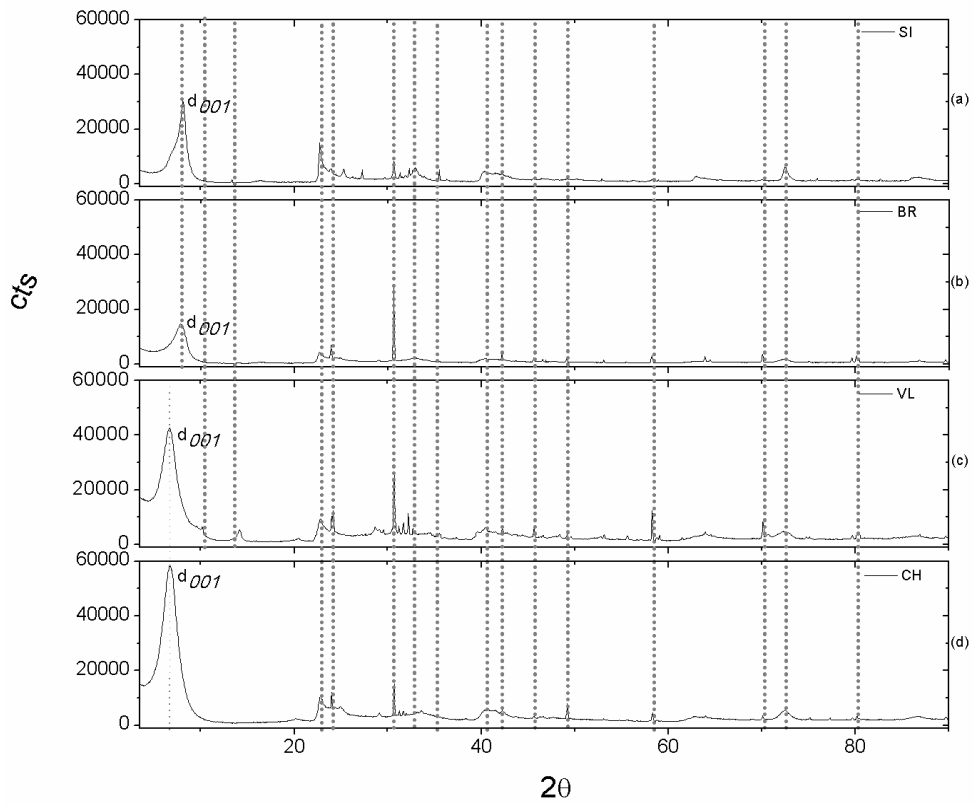


Figura 35: DRX para as argilas: (a) Sódica Importada, (b) Brasgel, (c) Verde-Lodo, e (d) Chocolate.

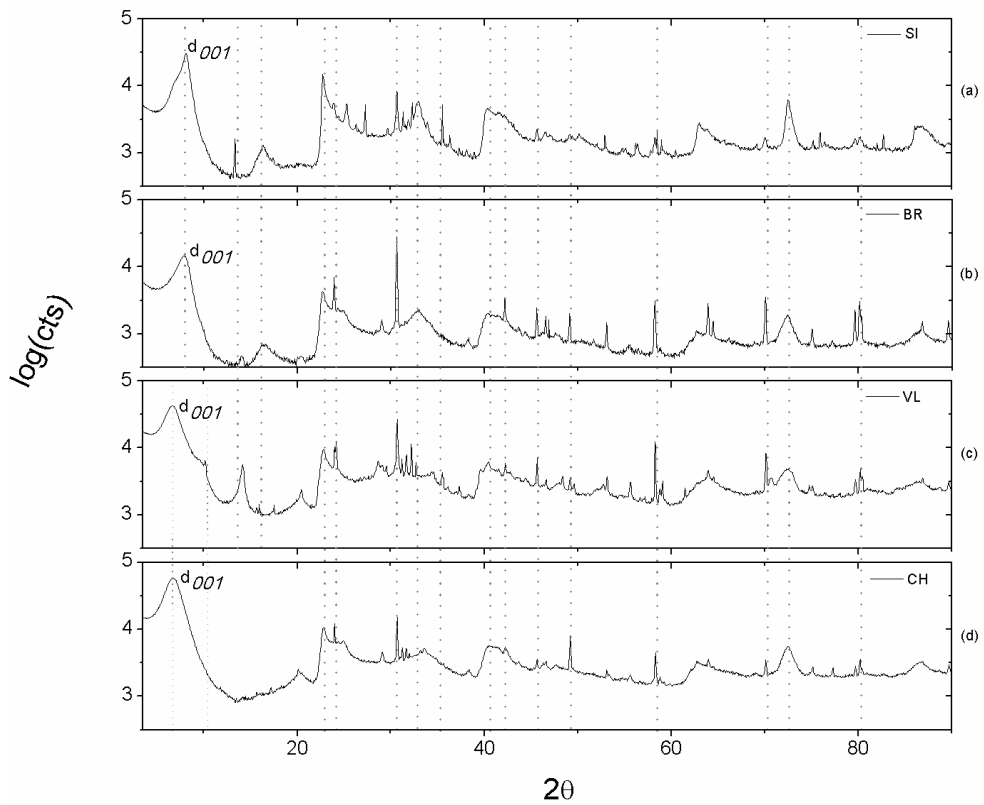


Figura 36: DRX para as argilas: (a) Sódica Importada, (b) Brasgel, (c) Verde-Lodo, e (d) Chocolate, usando escala logarítmica para os valores de contagem.

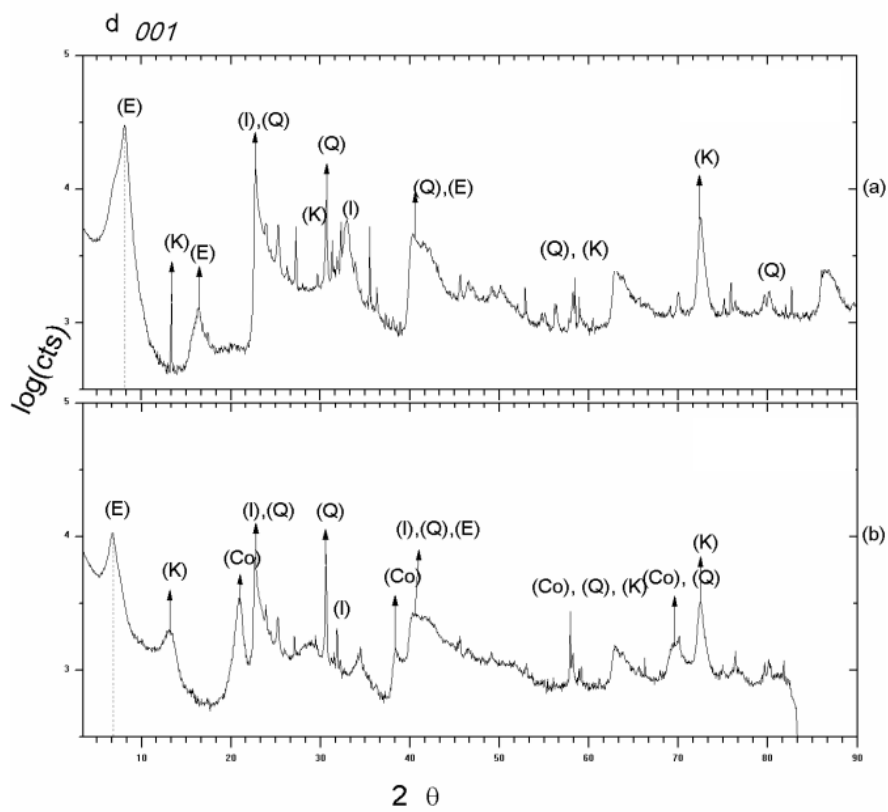


Figura 37: DRX para argila Sódica Importada e material misto SICO.

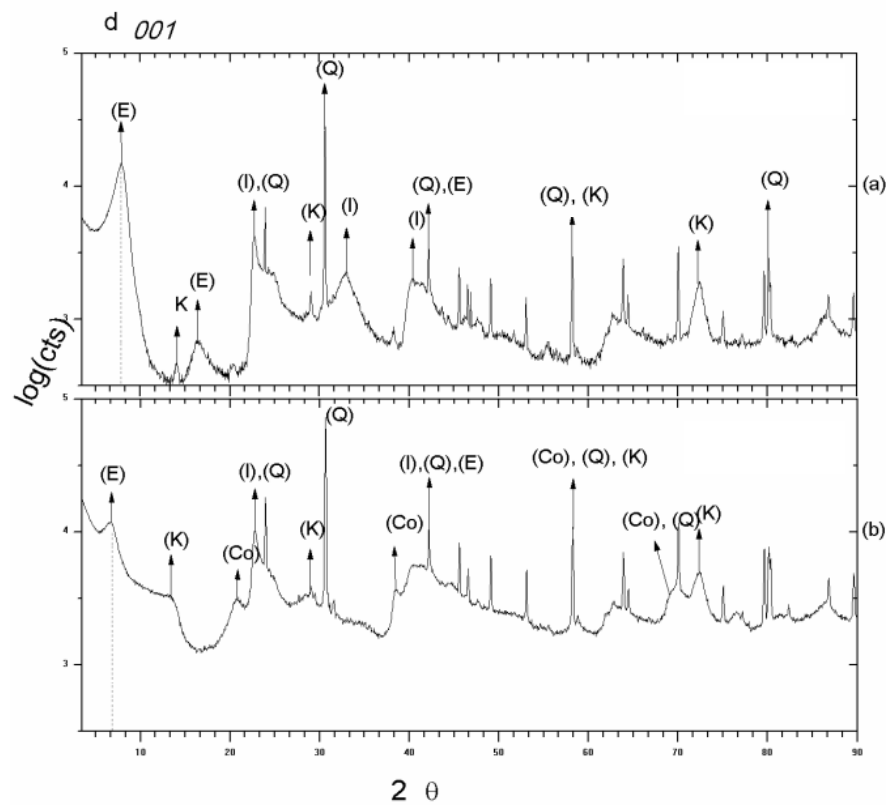


Figura 38: DRX para argila Brasgel e material misto BrCo.

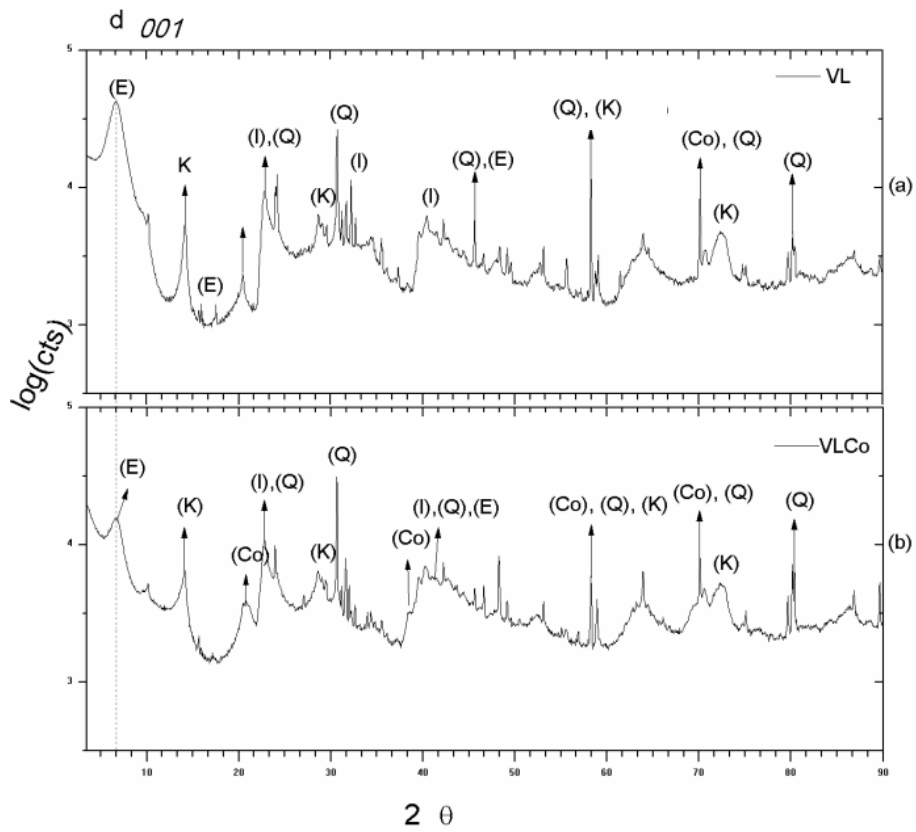


Figura 39: DRX para argila Verde Lodo e material misto VLCo.

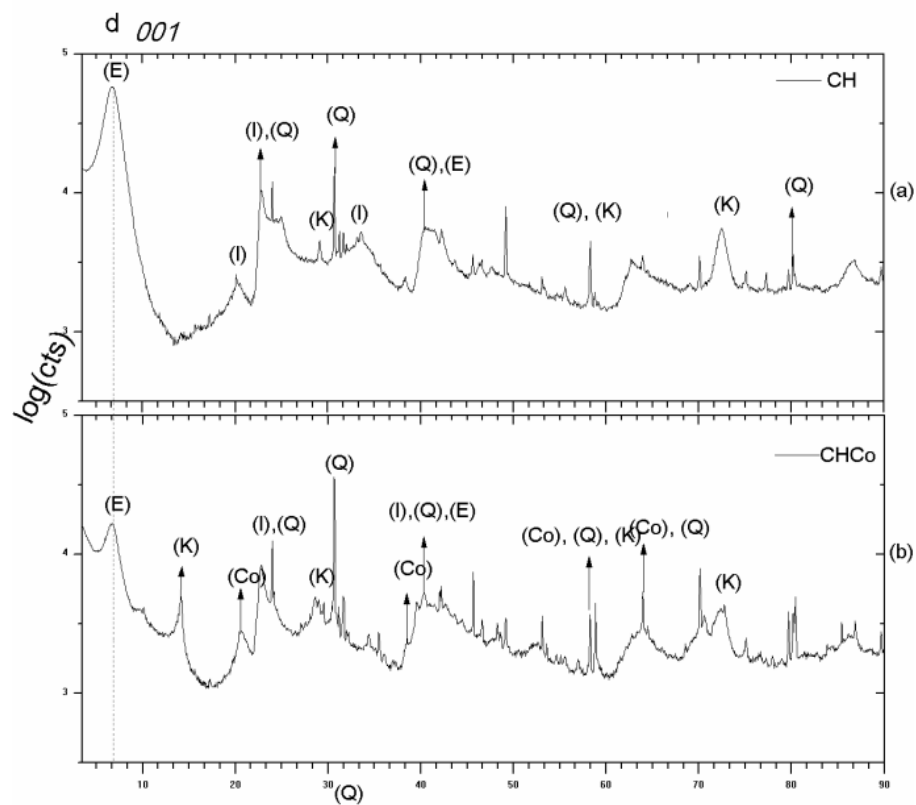


Figura 40: DRX para argila Chocolate e material misto CHCo.

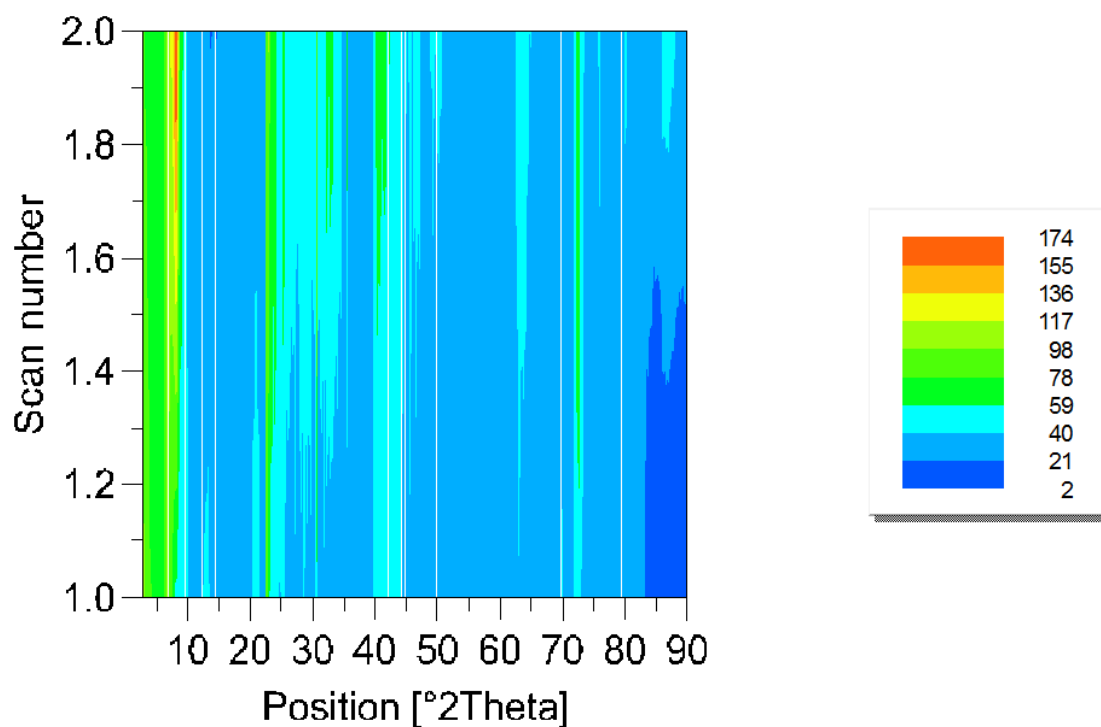


Figura 41: Mapa de isolinhas entre DRX da argila Sódica Importada e o material misto SICo.

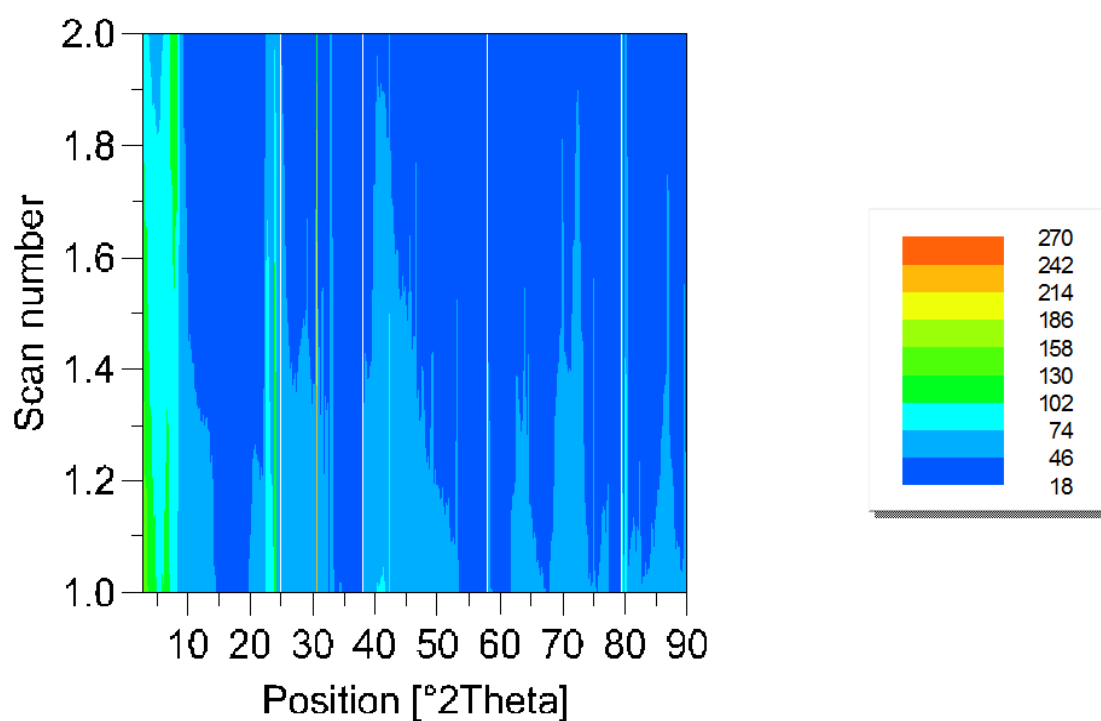


Figura 42: Mapa de isolinhas entre DRX da argila Brasgel e o material misto BrCo.

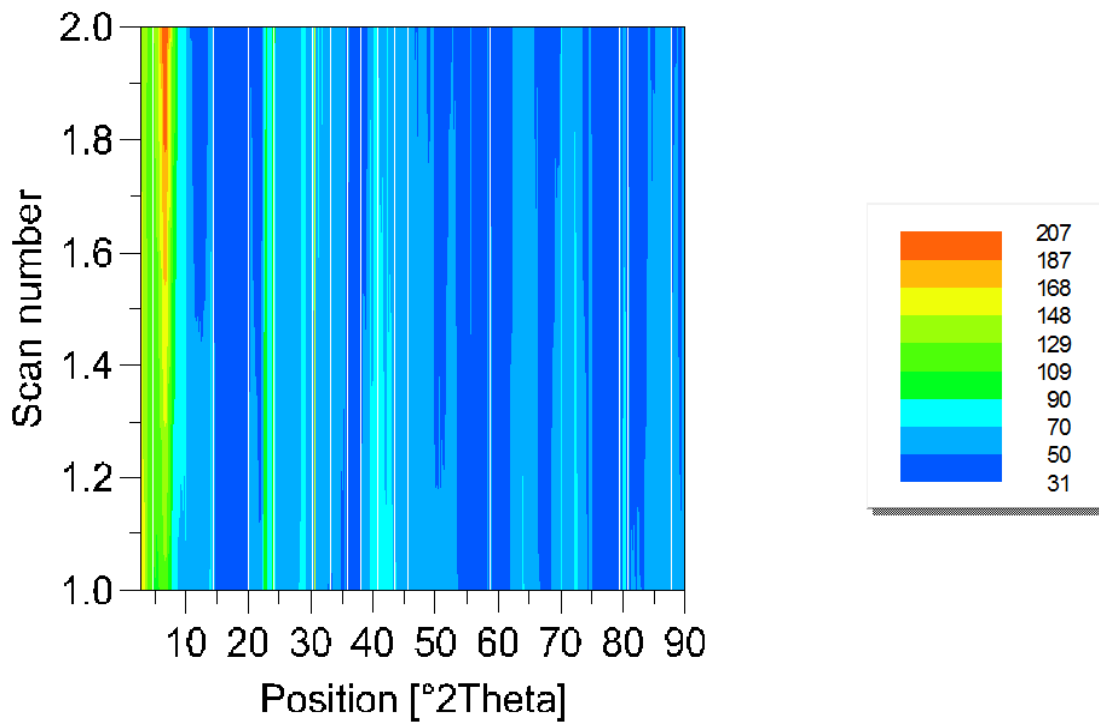


Figura 43: Mapa de isolinhas entre DRX da argila Verde Lodo e o material misto VLCo.

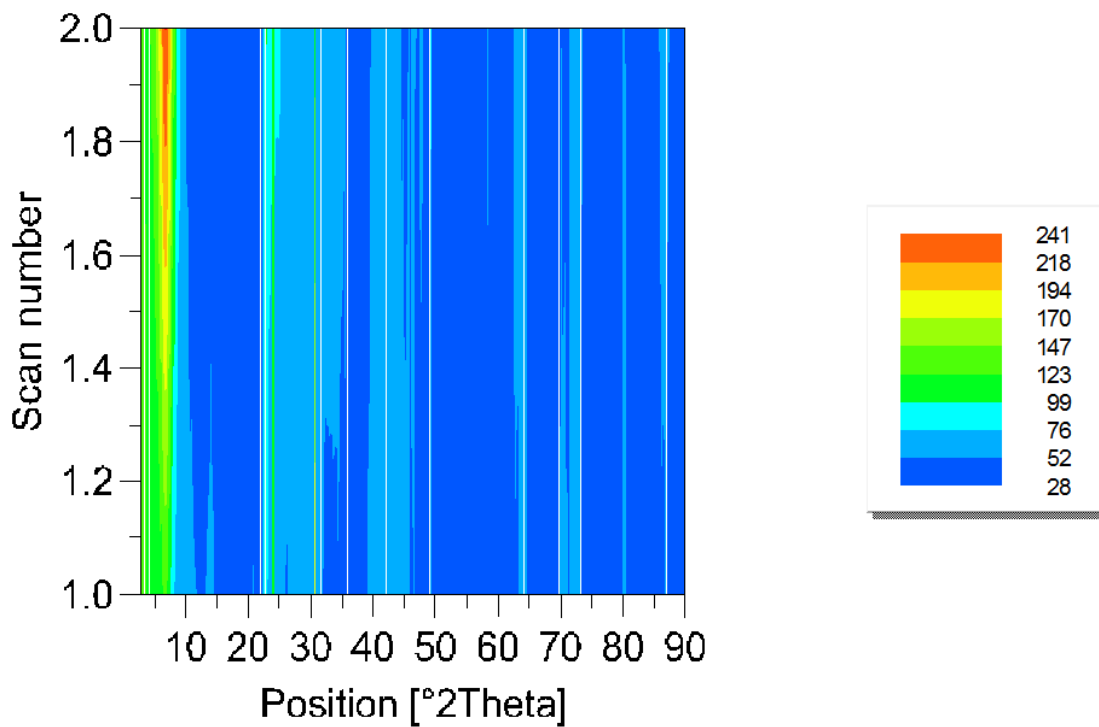


Figura 44: Mapa de isolinhas entre DRX da argila Chocolate e o material misto ChCo.

5.7 Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis)

Géis inorgânicos de metais de transição apresentam bandas características na região de absorção que abrange de 350 à 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 45 são mostrados os espectros eletrônicos para o cobalto coloidal, para os materiais mistos e as respectivas argilas. No espectro do gel de cobalto destacamos 3 bandas características, uma com máximo de absorção em 500 nm atribuída a transição d-d, a segunda em 650 nm devido ao processo de transferência de carga do oxigênio para o Co^{3+} . A terceira banda está situada acima de 850 nm e pode ser devida tanto a absorção de moléculas de água quanto do grupamento OH^- presente no gel coloidal.

As argilas de um modo geral podem apresentar pequenas regiões de absorção devido à presença de impurezas como íon ferro (Fe^{+3}). Os espectros eletrônicos dos MM apresentam as bandas características para a transição d-d e para a transferência de carga, com pequenos deslocamentos, sem consequências redox, ou seja, a interação mantém o estado de oxidação do cobalto (Co^{+3}). Porém, pequena alteração ocorre na natureza alcalina do colóide, pois a banda situada acima de 850 nm não aparece em nenhum dos MM, sugerindo uma interação do tipo Co-O-Si, que esperamos confirmar pela atribuição dos espectros vibracionais obtidos.

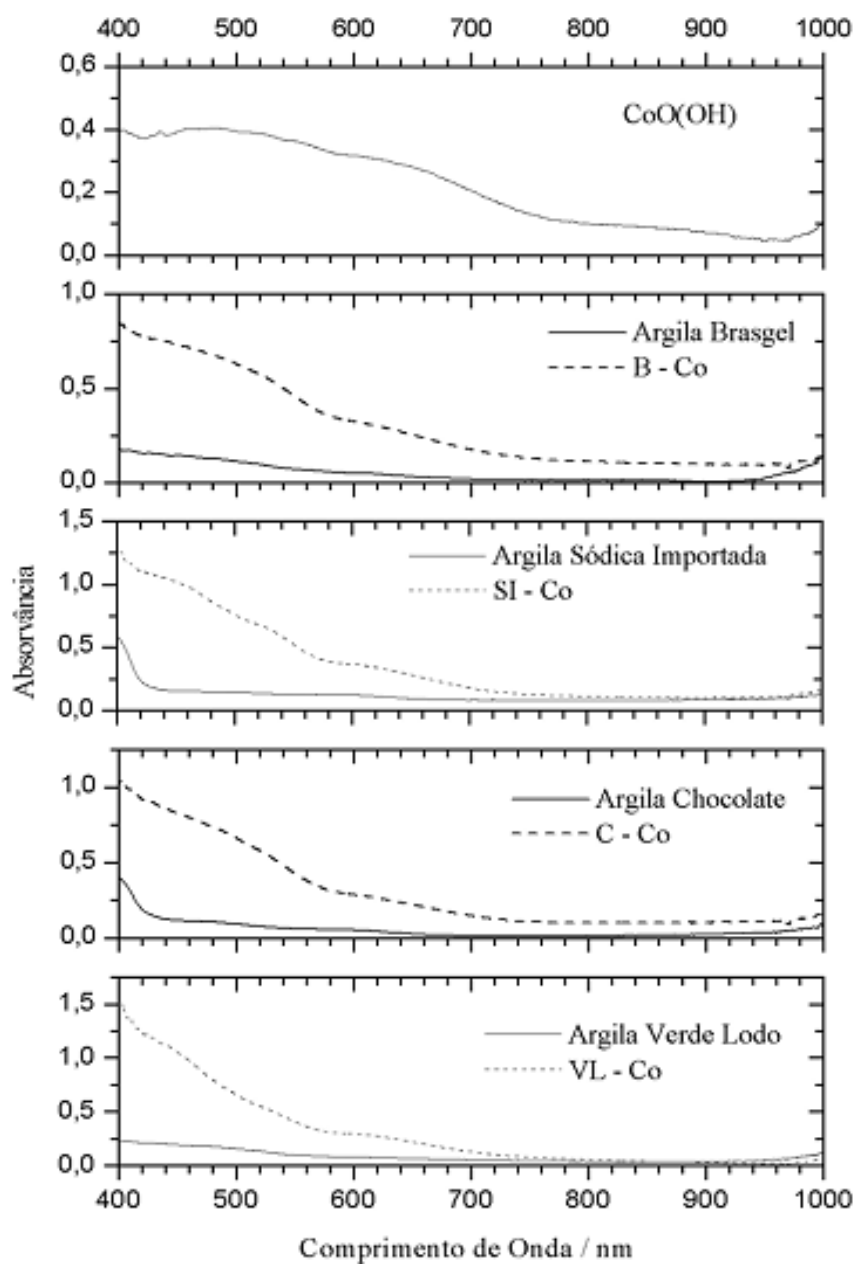


Figura 45 – Eletrônicos por reflectância difusa do gel de cobalto, argilas e materiais mistos.

6. TESTE APLICADO DOS MM'S COMO CATALISADORES

Para realização dos testes dos materiais mistos como catalisador primeiramente foi determinado uma metodologia de destilação catalítica baseada em artigos que descrevem com sucesso a conversão do glicerol em acetol e depois em propilenoglicol usando catalisadores comerciais como o Rutênio-Carvão (Ru_C) e outros [73].

Como comparação foi utilizado, paralelamente sob mesmas condições, o Ru_C diretamente e ativado em leito fixo.

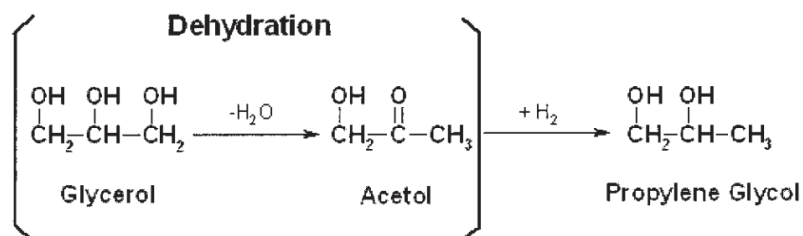


Figura 46 – reação de desidratação do glicerol. Adaptado da ref. [73]

O esquema proposto para testes da destilação catalítica é mostrado na Figura 47.

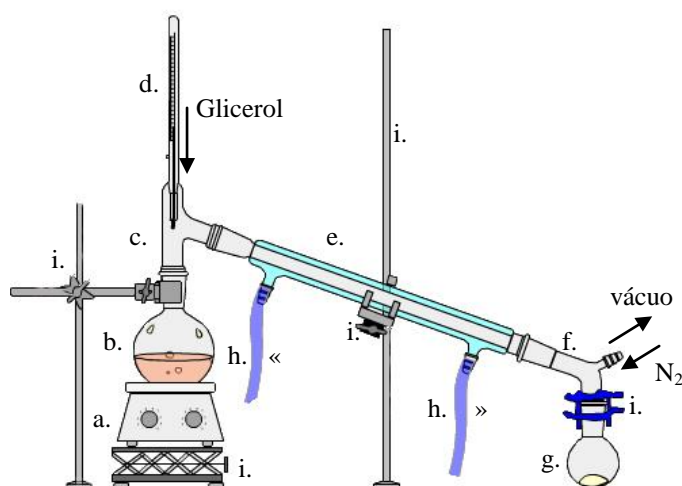


Figura 47 – Esquema da destilação catalítica.

- Chapa de aquecimento, ou manta, com controle de temperatura e agitação.
- Balão de fundo redondo de 25mL REAGENTES
- Tubo conector 3 vias.
- Termômetro para alta temperatura ou termopar.
- Condensador de Liebig tipo liso.
- Tubo conector para destilação com saída para o vácuo, usado para aplicação de vácuo e inserção de nitrogênio.
- Balão de fundo redondo para coleta do produto PRODUTOS
- [Entrada »] e [Saída «] de água no condensador
- Presilha, garras, suportes universais e elevador.

Esse esquema (Figura 48) e as condições iniciais foram propostos por Chuang-Wei *et al.* [73], somente após vários ensaios as condições que levaram a resultados mais promissores foram:

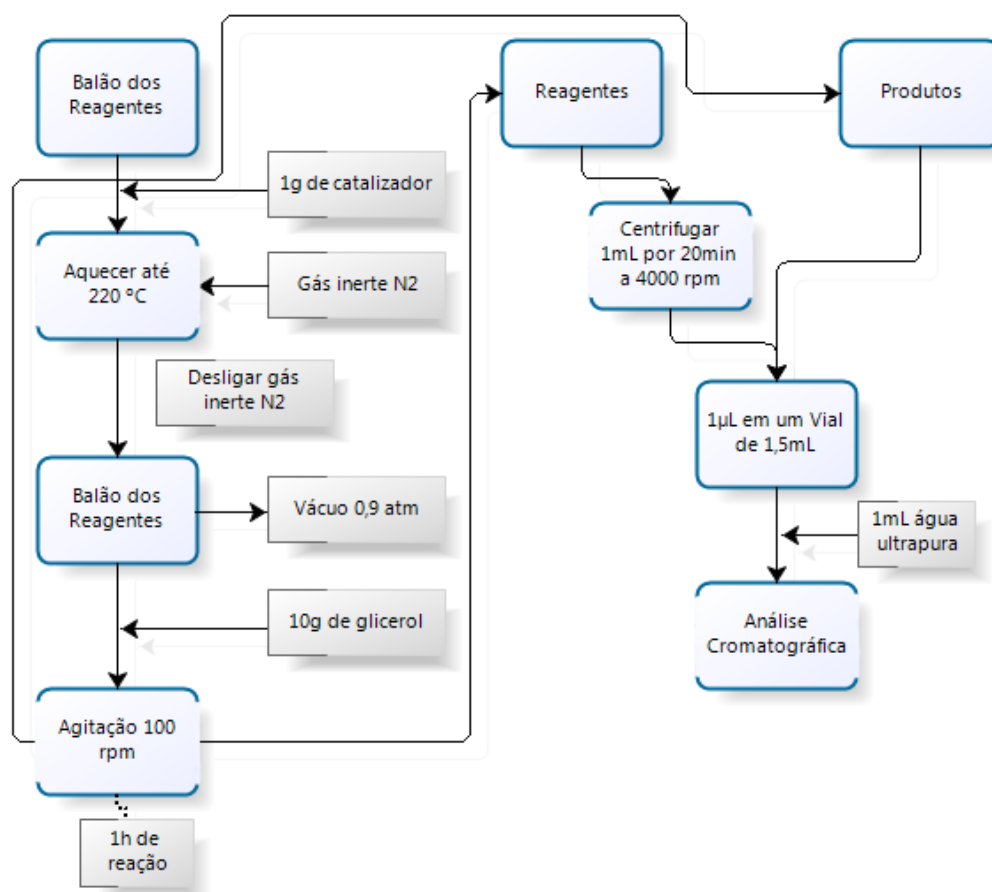


Figura 48 – Esquema usado na catálise de acetol com diferentes MM's.

Foi adicionado ao balão de reagentes (Figura 47.b.) 1g do catalisador descrito na tabela abaixo, em seguida o balão foi aquecido à 220 °C sob fluxo de nitrogênio para evitar a oxidação do glicerol, logo desligando a vazão de nitrogênio foi adicionado 10mL de glicerol ao balão, ligando o vácuo (pressão reduzida 0,8 atm) e agitação (100 rpm), após 1h de reação o produto formado no balão (Figura 47.g.) foi levado para análise em um cromatógrafo da marca HP modelo GC-7890A do tipo FID (*flame ionization detector*) como se pode observar na figura 19. Os dados referentes às massas obtidas são descritos na tabela 4: onde é possível perceber a diferença entre seletividade e rendimento dos quatro catalisadores utilizados, sendo um comercial Rutênio Carvão 50% hidratado, seco a uma temperatura de 110°C por 12h, usado ainda em sua forma ativa pelo aquecimento a 80 °C por 2 horas em atmosfera de H₂/He (5%). E os outros três catalisadores foram os MM (BrCo, SiCo e VLCo). O MM ChCo foi testado também frente aos mesmos métodos e não apresentou nenhum resultado satisfatório, sendo descartada sua aplicação.

Tabela 15 – dados da cromatografia gasosa.

Catalizador	mC [g]	mG [g]	mP [g]	mR [g]
Ru	0,28	12,52	5,92	4,60
Ru_At	0,11	12,56	4,32	9,73
BrCo	0,22	12,64	4,78	6,09
VlCo	0,20	12,49	0,00	12,42
ChCo	0,24	12,63	0,00	12,60
SICo	0,25	12,12	0,10	12,02

mC – Massa do catalizador

mG – Massa de Glicerol

mP – Massa dos produtos no balão (figura 47.g.)

mR – Massa dos reagentes no balão (figura 47.b.)

Para realizar os cálculos de concentração é necessário utilizar a tabela 16 com os coeficientes de calibração do equipamento e a equação abaixo, os resultados obtidos na análise cromatográfica são mostrados na figura 20:

$$C_{mg/g} = \frac{\text{área}}{\text{Coeficiente Calibração}}$$

Tabela 16 – Coeficientes de calibração para cálculo de concentração

Composto	Tempo de Retenção	Coeficiente de Calibração
Metanol	3,31	103,70
Etanol	3,56	166,74
Acetona	3,75	154,76
2-Propanol	3,79	171,00
1-Propanol	4,20	191,95
Acetol	5,19	177,81
1-Butanol	5,28	Imiscível em água
Etilenoglicol	5,50	114,87
1,2-Propanodiol	6,11	121,86
1,3-Propanodiol	7,38	150,02
Gliceraldeído	8,20	26,67
Glicerol	4,78	20,27
CO	2,60	Apenas para consulta do tempo
CH4	3,04	de retenção

Para o esquema proposto o Ru_C e o ChCo não apresentaram resultados significativos como catalisador, sendo omitidos os dados.

O SICo foi capaz de gerar vários tipos de subproduto como acetona, etilenoglicol, 1,3-propanodiol, gliceraldeído e outros subprodutos que não foram calibrados e não puderam ser identificados em tempo hábil.

O BrCo foi mais seletivo produzindo menos quantidade de subprodutos, com eficiência menor.

O VlCo foi o que apresentou menor seletividade e eficiência.

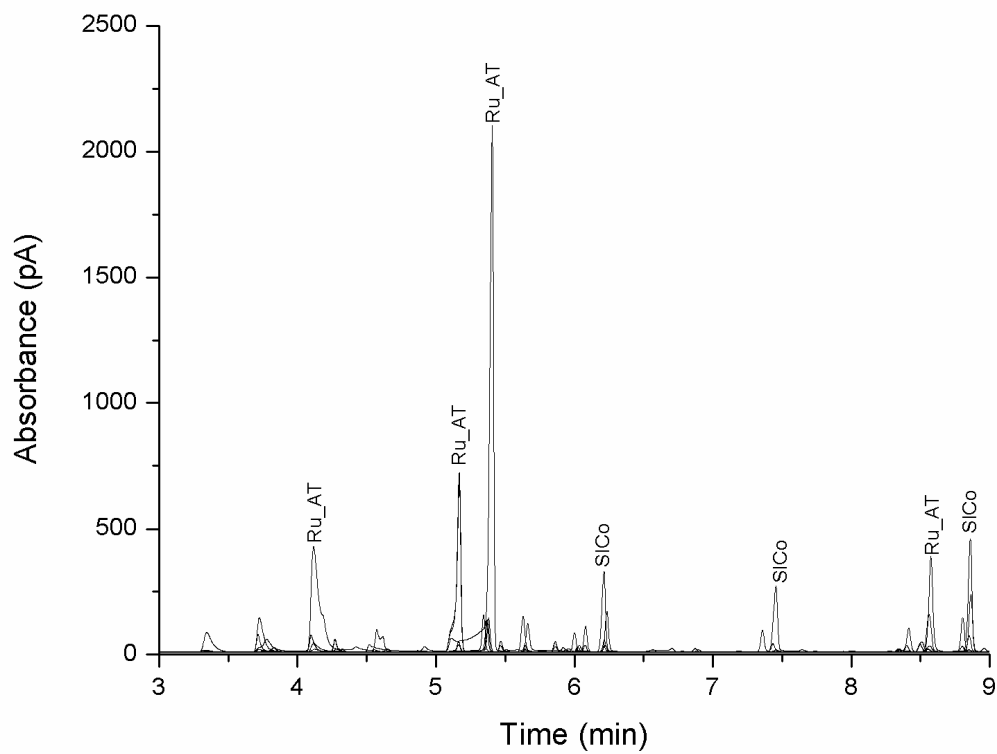


Figura 49 – Comparativo da reação de catálise do glicerol utilizando Rutênio carvão ativado (Ru_At) e o MM que apresentou maior atividade catalítica SiCo.

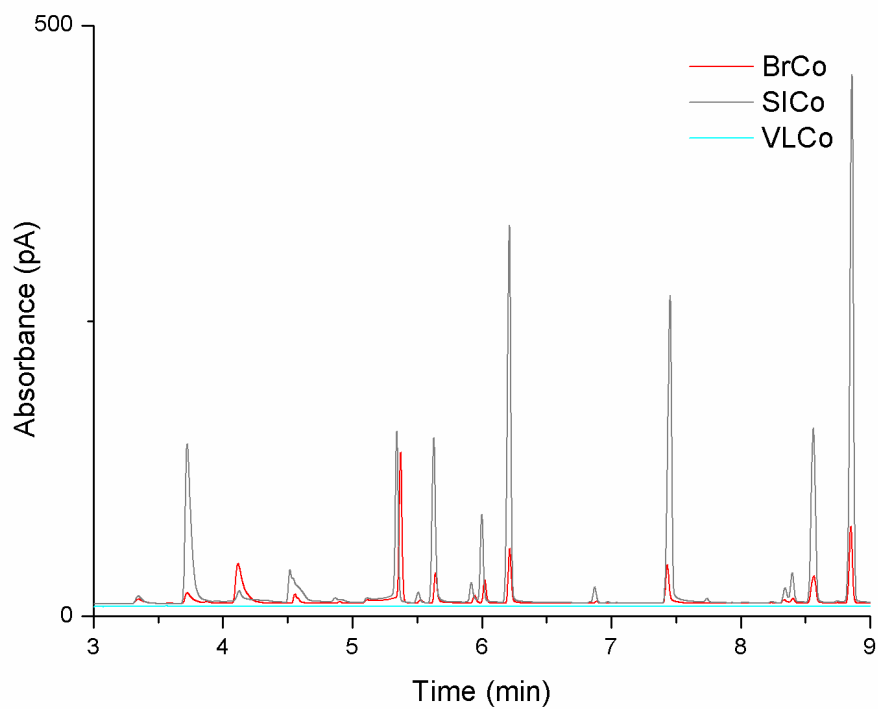


Figura 50 – Comparativo da reação de catálise do glicerol utilizando 3 tipos de MM (BrCo, SiCo e VLCo).

7. CONCLUSÃO

A preparação dos materiais mistos foi realizada com bastante sucesso. Pelos resultados de MEV foi possível notar uma maior quantidade de metais na superfície dos MM's se comparados com as argilas puras. Usando as técnicas diretas TG/DTA e EDS foi possível estimar a composição dos MM's que mostraram a interação do cobalto coloidal com as argilas, resultados comprovados usando a técnica indireta FAAS frente a digestão ácida dos materiais.

Os resultados da análise térmica (TGA/DTA) utilizando duas atmosferas distintas (N_2 e ar comprimido) mostrou que a estabilidade térmica dos diferentes materiais mistos depende do tipo de Bentonita utilizado, mostrou ainda que o comportamento térmico dos materiais é independente do gás utilizado. É possível afirmar que a estabilidade térmica do cobalto coloidal aumentou e algumas propriedades térmicas das argilas foram modificadas.

O DRX comprova a intercalação do cobalto coloidal entre as lamelas da argila devido deslocamento do pico d_{001} para as argilas SI e BR ao contrário das argilas cálcicas VL e CH, todos os materiais mistos apresentaram picos referentes à montmorilonita, quartzito de baixa cristalinidade, illita, caulinita e óxihidróxido de cobalto. Mapas isolineares construídos a partir de um software podem ser muito úteis na identificação de alterações nos espectrogramas, as regiões do cobalto coloidal estão bem destacadas frente às regiões das argilas nos materiais mistos.

Os espectros de infravermelho foram fundamentais para sustentar as informações discutidas nos difratogramas, sendo possível comparar as bandas de vibração das ligações entre as amostras de argila e seus MM que apresentaram banda de vibração referente à ligação Co-O, comprovando a intercalação.

As primeiras aplicações como catalisador na hidrogenólise do glicerol apresentaram resultados promissores, mostram MM's das argilas sódicas são catalisadores potencialmente mais efetivos, tanto em rendimento de diferentes compostos como na seletividade.

Esses primeiros teste indicam um catalisador barato e eficaz se comparado a catalisadores comerciais ativados, sendo que a metodologia e os testes foram realizados em um curto período de tempo e precisariam ser mais detalhados.

8. BIBLIOGRAFIA

1. GÓMEZ-ROMERO, P.; SANCHEZ, C. **Hybrid materials, functional applications. An introduction: functional hybrid materials.** Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
2. COELHO, A. C.; SANTOS, P.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 146-152, Fevereiro 2007. ISSN 0100-4042.
3. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Cobalt and inorganic cobalt compounds.** [S.l.], p. 13-21. 2006.
4. ANAISSI, F. J. et al. Caracterização e propriedades do material coloidal nanoestruturado β -FeOOH/bentonita. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 8, p. 2006-2010, 2009. ISSN 0100-4042.
5. DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, 2008. 8-24.
6. RIVALDI, J. D. et al. Glicerol de biodiesel. **Bio Tecnologia - Ciência e Desenvolvimento**, Brasília, v. 37, n. x, p. 44-50, 2007/2008. ISSN 1414-6347.
7. MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da Glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, mar. 2009. ISSN 0100-4042.
8. RIBEIRO, S. K. Aposta no Biodiesel. **Scientific American Brasil**, Rio de Janeiro, n. 53, p. 20-23, Outubro 2006.
9. SUAREZ, P. A. Z. et al. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007. ISSN 0100-4042.
10. GERHARTZ, W. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.** [S.l.]: New York, v. 4, 1986. 543 p.
11. LEE, J. **Cobalt Industry Report.** Byron Capital Markets. [S.l.], p. 3-13. 2011.
12. LIU, Z. et al. Selective and Controlled Synthesis of α - and β -Cobalt Hydroxides in Highly Developed Hexagonal Platelets. **Journal of the American Chemical Society**, 127, n. 40, 2005. 13869-13874. <http://dx.doi.org/10.1021/ja0523338>.
13. RAMESH, T. N. Investigation on the Oxidation Mechanism of Cobalt Hydroxide to Cobalt Oxyhydroxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 49, n. 4, 2010. 1530-1533.
14. TANG, C.-W.; WANG, C.-B.; CHIEN, S.-H. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. **Thermochimica Acta**, v. 473, n. 1-2, p. 68-73, Julho 2008.
15. BROWNSON, J. R. S.; LEVY-CLEMENT, C. Nanostructured [alpha]- and [beta]- cobalt hydroxide thin films. **Electrochimica Acta - Volume 54**, p. 6637-6644, 2009.
16. JAGRITI, P.; CHAUHAN, P. Study of physical properties of cobalt oxide (Co₃O₄) nanocrystals. **Materials Characterization**, v. 61, n. 5, p. 575-579, Maio 2010.
17. CÓTICA, L. F. et al. Cobalt-modified Brazilian bentonites: Preparation, characterisation and thermal stability. **Applied Clay Science**, 2010.
18. ALI, Z. et al. Chemical sensors for electronic noses systems. **Microchimica Acta**, v. 149, n. 1, p. 1-17, 2005. ISSN 0026-3672.
19. LIU, X. et al. Cobalt Hydroxide Nanosheet and Their Thermal Decomposition to Cobalt Oxide Nanorings. **Chemistry an Asian Journal**, 28 fev. 2008. 732-738.
20. LIDE, D. **CRC Handbook of Chemistry and Physics.** 88. ed. [S.l.]: CRC Press, 2007.
21. WU, R. J. et al. Use of cobalt oxide CoOOH in a carbon monoxide sensor operating at low temperatures. **Sensors and Actuators**, n. B 120, p. 104-109, 2006.
22. ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, Novembro 2007. ISSN 0100-4042.
23. MAURITZ, K. Sol-Gel Chemistry. **School of Polymers and High Performance Materials.** Disponível em: <<http://www.psrc.usm.edu/mauritz/solgel.html>>. Acesso em: 27 abr. 2011.
24. BRINKER, C. J.; SCHERES, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing.** Inc. ed. San Diego: Academic Press, 1990.
25. LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M.; SILVA, S. M. L. Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, p. 303-308, Setembro 2008. ISSN 0366-6913.

26. BOULET, P. et al. Recent advances in understanding the structure and reactivity of clays using electronic structure calculations. **Journal Molecular Structure: THEOCHEM**, 762, n. 1-3, 2006. 33-48.
27. SÁNCHEZ-MARTIN, M. J. et al. Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays. **Journal of Hazardous Materials**, 150, n. 1, 2008. 115-123.
28. FONSECA, M. G.; AIROLDI, C. Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilatos com organossilanos. **Química Nova**, São Paulo, v. 5, p. 699-707, Outubro 2003. ISSN 0100-4042.
29. SUGUIO, K. **Rochas Sedimentares**. São Paulo: [s.n.], 1980. 500 p.
30. POPP, J. H. **Geologia Gera**. São Paulo: São Paulo, 1979. 220 p.
31. FONTES, M. P. **Introdução ao estudo de minerais e rochas**. Viçosa: Imprensa Universitária, 1984. 23 p.
32. DAROS, C. Minerais Formadores de Rochas. **Universidade Federal de Santa Maria**. Disponível em: <www.cesnors.ufsm.br/professores/clovisdaros/Minerais%20formadores%20de%20rochas.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2011.
33. MUGGLER, C. C. et al. Conteúdos Básicos de Geologia e Pedologia. **Museu de Ciências da Terra Alexis Dorofeef**, 2005. Disponível em: <<http://www.mctad.ufv.br/imagens/ed/file/ApostilaGeolPedologiasol213.pdf>>. Acesso em: 20 jan. 2011.
34. ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA. Montmorillonite, 2011. Disponível em: <<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/391037/montmorillonite>>. Acesso em: 10 abr. 2011.
35. SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. São Paulo: Edgard Blücher, v. I, 1989.
36. HOFSTADT, C. E.; FAHN, R. **Industrial Minerals**. International Congress. München: [s.n.]. 1976. p. 95.
37. BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. Identification of Clay Minerals by X-Ray Diffraction Analysis. **Clays and Clay Technology**, Londres, 1980. 120-128.
38. LUZ, A. E.; OLIVEIRA, C. H. Rochas Minerais Industriais: Usos e Especificações, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAA0ykAD/argila-bentonita>>. Acesso em: 10 mar. 2011.
39. MENEZES, R. R. et al. Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, 2008. ISSN 0366-6913.
40. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Sumário Mineral**. [S.l.]. 2000. Disponível em: . Acesso em: 10 mar. 2011.
41. RUBIRA, A. F. et al. Química de Materiais em 25 anos de SBQ. **Química Nova**, v. 25, p. 75-81, 2002. Supl. 1.
42. SILVA, A. R.; FERREIRA, H. C. Esmeclitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campo Grande, v. 3.3, n. (2008)01-11, p. 1-11, jul. 2008. ISSN 1809-879.
43. CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Mercaptans emissions in diesel and biodiesel exhaust. **Atmospheric Environment**, 2008. 6721-6725.
44. SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: Status and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, 4, 1993. 227-242.
45. PINTO, A. C. et al. Biodiesel: an overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, 16, n. 6b, 2005. 1313-1330.
46. JAECKER-VOIROL, A. et al. Glycerin for New Biodiesel Formulation. **Oil Gas Science and Technology**, 63. 395-404.
47. PAULA, A. J. A. et al. Utilização de argilas para purificação de biodiesel. **Química Nova**, São Paulo, 34, n. 1, 2011. 91-95.
48. QUADROS, D. P. C. et al. A simple and fast procedure for the determination of Al, Cu, Fe and Mn in biodiesel using high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 66, n. 5, 2011. 373-377.
49. CUNHA, E. V. et al. Estudo do efeito do cloreto em catalisadores de paládio usando a análise no infravermelho e de fotoelétrons excitados por raios x. **Química Nova**, v. 25, p. 392-395. ISSN 0100-4042.
50. SUAREZ, P. A. Z. et al. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, São Paulo, 2009. 768-775.
51. ZOU, C. H. et al. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable

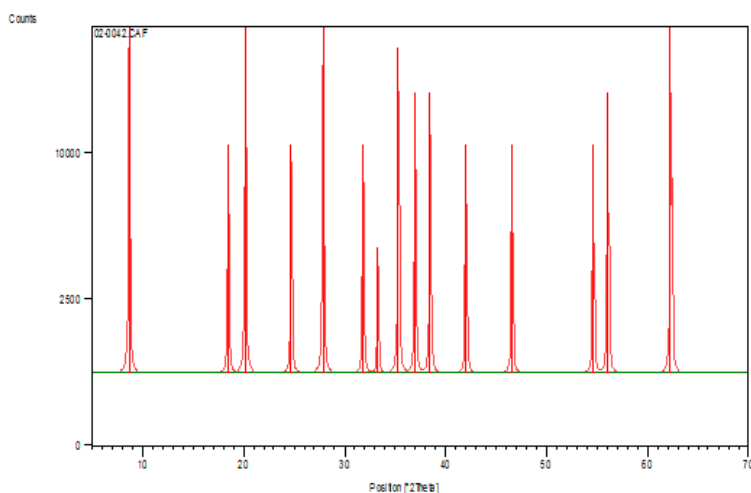
- commodity chemicals. **Chemical Society Reviews**, 37, n. 3. 527-549.
52. KERR, P. F. Montmorillonite or Smectite as Constituents of Fuller's Earth and Bentonite. **Mineralogical Society of America**. Disponível em: <http://www.minsocam.org/ammin/AM17/AM17_192.pdf>. Acesso em: 23 mar. 2011.
 53. DEGEO. Microscopia Eletrônica de Varredura, 2011. Disponível em: <<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>>. Acesso em: 05 abr. 2011.
 54. KESTENBACH, H. J. et al. Resolução Lamelar num novo Microscópio Eletrônico de Varredura. **Polímeros**, São Carlos, v. 7, n. 1, p. 58-66, jan. 1997. ISSN 0104-1428.
 55. BELL, D. C. Energy Dispersive X-ray analysis in the Eletron Microscope. **Garland Science**.
 56. IONASHIRO, M.; GIOLITO, M. **Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2005.
 57. WENDHAUSEN, P. A.; RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. **Análises Térmicas**. Florianópolis: Universidade de Santa Catarina, 1997.
 58. WANG, T. et al. Study On Spectral Characterization Of Infrared Flare Material Combustion With Remote HighResolution Fourier Transform Infrared Spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, 1995.
 59. GRIFFITHS, P. R.; HASETH, J. A. Fourier transform infrared spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Berlin, n. 2, 2008. 01-06.
 60. BISH, D. L.; REYNOLDS, R. C. Sample preparation for X-ray diffraction. In: Modern Powder Diffraction. **Mineralogical Society of America**, Washington, 20, 1989. 73-97. Reviews in Mineralogy.
 61. KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. **Journal of Applied Crystallography**, 8.
 62. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 6. ed. [S.l.]: Saunders college publishing, 1992.
 63. PELKIN ELMER. **Atomic Absorption spectroscopy - Analytical Methods**. [S.l.]: The Pelkin Elmer Corporation, v. Part. nº 0303-0152, 1996.
 64. VAZ, M. C.; BAIÃO, M. Determinação de Arsénio por Espectrofotometria de Absorção Atômica. **Instituto Superior Técnico**. Disponível em: <<http://www.fam.org.pt/web/paulomiranda/Svicente/Djoao VI/DJVI13.htm>>. Acesso em: 16 jan. 2011.
 65. ARANHA, I. A. et al. **Caracterização Mineralógica de Bentonitas Brasileiras**. XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Recife: COAM. 2002. p. 554-561.
 66. SANTOS, C. P. F. et al. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, São Paulo, v. 48, n. 308, p. 178-182, nov. 2002. ISSN 0366-6913.
 67. OKAMOTO, Y. et al. X-ray photoelectron spectroscopic studies of catalysts supported cobalt catalysts. **Bulletin. Chemical Society of Japan**, 48. 1163-1168.
 68. CHRISTOSJOVA, S. G. et al. Preparation and characterization of a higher cobalt oxide. **Materials Chemistry and Physics**, 60, n. 1. 39-43.
 69. SMITH, P. A.; SPENCER, C. D.; STILLWELL, R. P. Co⁵⁷ and Fe⁵⁷ mössbauer studies of the spinels FeCo₂O₄ and Fe_{0.5}Co_{2.5}O₄. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 1978. 107-111.
 70. AMORIN, L. A. et al. Bentonites from Boa Vista, Brazil: physical, mineralogical and rheological properties. **Minerals Research**, São Carlos, v. 7, n. 4, p. 583-593, nov. 2004. ISSN 1516-1439.
 71. GREEN, K. R. The identification of montmorillonites in clays. **Journa of Soil Science**, 4, n. 2, 1953. 19-24.
 72. ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, p. 34-37. ISSN 0366-6913.
 73. CHIU, C. W. et al. Dehydration of glycerol to acetol via catalytic reactive distillation. **AIChE Journal**, Salt Lake City, 2006. 3543-3548.

9. ANEXO I

ICDD – 02-0214

Reference code: 02-0042
Mineral name: Illite, sodian
PDF index name: Sodium Potassium Aluminum Silicate Hydroxide
Empirical formula: $\text{Al}_3\text{H}_2\text{NaO}_{12}\text{Si}_3$
Chemical formula: $(\text{Na}, \text{K})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$

Graphics



Peak List

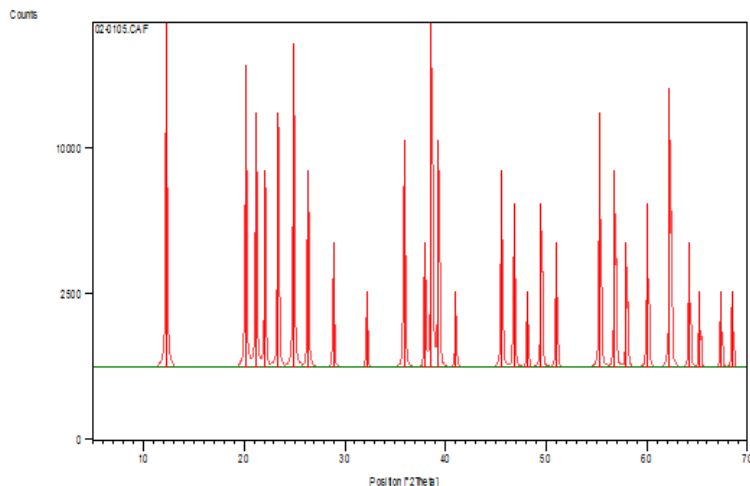
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
8,6621	20000,00	0,1000	10,20000	100,00
18,4694	10000,00	0,1000	4,80000	50,00
20,1652	20000,00	0,1000	4,40000	100,00
24,7104	10000,00	0,1000	3,60000	50,00
27,8579	20000,00	0,1000	3,20000	100,00
31,8201	10000,00	0,1000	2,81000	50,00
33,2799	4000,00	0,1000	2,69000	20,00
35,3079	18000,00	0,1000	2,54000	90,00
36,9626	14000,00	0,1000	2,43000	70,00
38,4390	14000,00	0,1000	2,34000	70,00
41,9890	10000,00	0,1000	2,15000	50,00
46,5351	10000,00	0,1000	1,95000	50,00
54,5822	10000,00	0,1000	1,68000	50,00
56,0289	14000,00	0,1000	1,64000	70,00
62,2597	20000,00	0,1000	1,49000	100,00

ICDD – 03-0015

Reference code: 03-0015
Mineral name: Montmorillonite (bentonite)
PDF index name: Sodium Calcium Magnesium Aluminum Silicate

Chemical formula: **Hydroxide Hydrate**
 $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Graphics



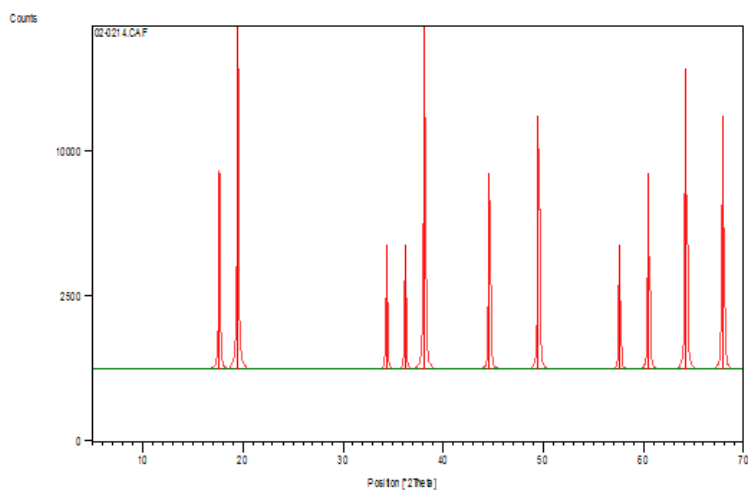
Peak List

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
12,2832	20000,00	0,1000	7,20000	100,00
20,1652	16000,00	0,1000	4,40000	80,00
21,1873	12000,00	0,1000	4,19000	60,00
22,0943	8000,00	0,1000	4,02000	40,00
23,3910	12000,00	0,1000	3,80000	60,00
24,9214	18000,00	0,1000	3,57000	90,00
26,3468	8000,00	0,1000	3,38000	40,00
28,8707	4000,00	0,1000	3,09000	20,00
32,1727	2000,00	0,1000	2,78000	10,00
35,8919	10000,00	0,1000	2,50000	50,00
37,9337	4000,00	0,1000	2,37000	20,00
38,6104	20000,00	0,1000	2,33000	100,00
39,3124	10000,00	0,1000	2,29000	50,00
40,9913	2000,00	0,1000	2,20000	10,00
45,5465	8000,00	0,1000	1,99000	40,00
46,7892	6000,00	0,1000	1,94000	30,00
48,1040	2000,00	0,1000	1,89000	10,00
49,4976	6000,00	0,1000	1,84000	30,00
50,9776	4000,00	0,1000	1,79000	20,00
55,2956	12000,00	0,1000	1,66000	60,00
56,7829	8000,00	0,1000	1,62000	40,00
57,9548	4000,00	0,1000	1,59000	20,00
60,0257	6000,00	0,1000	1,54000	30,00

ICDD – 03-0019

Mineral name: Bentonite
PDF index name: Sodium Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate
Empirical formula: $\text{AlH}_3\text{NaO}_3\text{Si}$
Chemical formula: $\text{Na}_1\text{Al}_1\text{Si}_1\text{O}_5\text{OH}_1\text{H}_2\text{O}$

Graphics



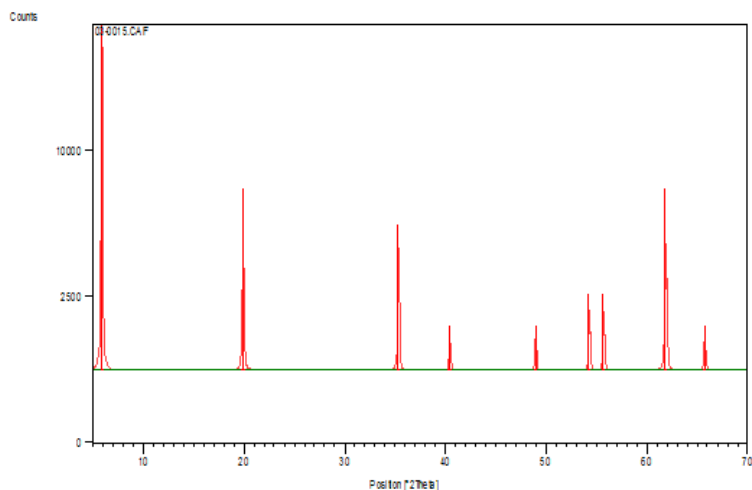
Peak List

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
17,6534	8000,00	0,1000	5,02000	40,00
19,4938	20000,00	0,1000	4,55000	100,00
34,3311	4000,00	0,1000	2,61000	20,00
36,1913	4000,00	0,1000	2,48000	20,00
38,1006	20000,00	0,1000	2,36000	100,00
44,6002	8000,00	0,1000	2,03000	40,00
49,4976	12000,00	0,1000	1,84000	60,00
57,5586	4000,00	0,1000	1,60000	20,00
60,4588	8000,00	0,1000	1,53000	40,00
64,1786	16000,00	0,1000	1,45000	80,00
67,8611	12000,00	0,1000	1,38000	60,00

ICDD – 02-0105

Reference code: 02-0105
Mineral name: Kaolinite
PDF index name: Aluminum Silicate Hydrate
Empirical formula: $\text{Al}_2\text{H}_4\text{O}_9\text{Si}_2$
Chemical formula: $\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$
Second chemical formula: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Graphics



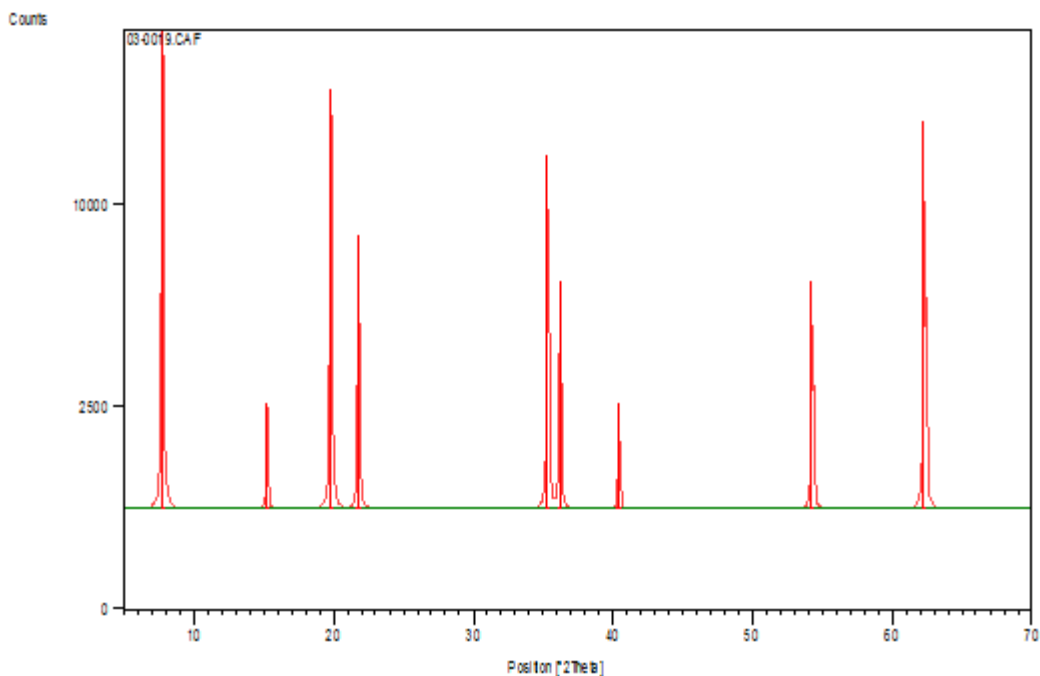
Peak List

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
5,8872	20000,00	0,1000	15,00000	100,00
19,8912	7000,00	0,1000	4,46000	35,00
35,3079	5000,00	0,1000	2,54000	25,00
40,4156	1000,00	0,1000	2,23000	5,00
48,9302	1000,00	0,1000	1,86000	5,00
54,2326	2000,00	0,1000	1,69000	10,00
55,6598	2000,00	0,1000	1,65000	10,00
61,7989	7000,00	0,1000	1,50000	35,00
65,7031	1000,00	0,1000	1,42000	5,00

ICDD – 02-0042

Reference code: 02-0042
Mineral name: Illite, sodian
PDF index name: Sodium Potassium Aluminum Silicate Hydroxide
Empirical formula: $\text{Al}_3\text{H}_2\text{NaO}_{12}\text{Si}_3$
Chemical formula: $(\text{Na}, \text{K})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$

Graphics



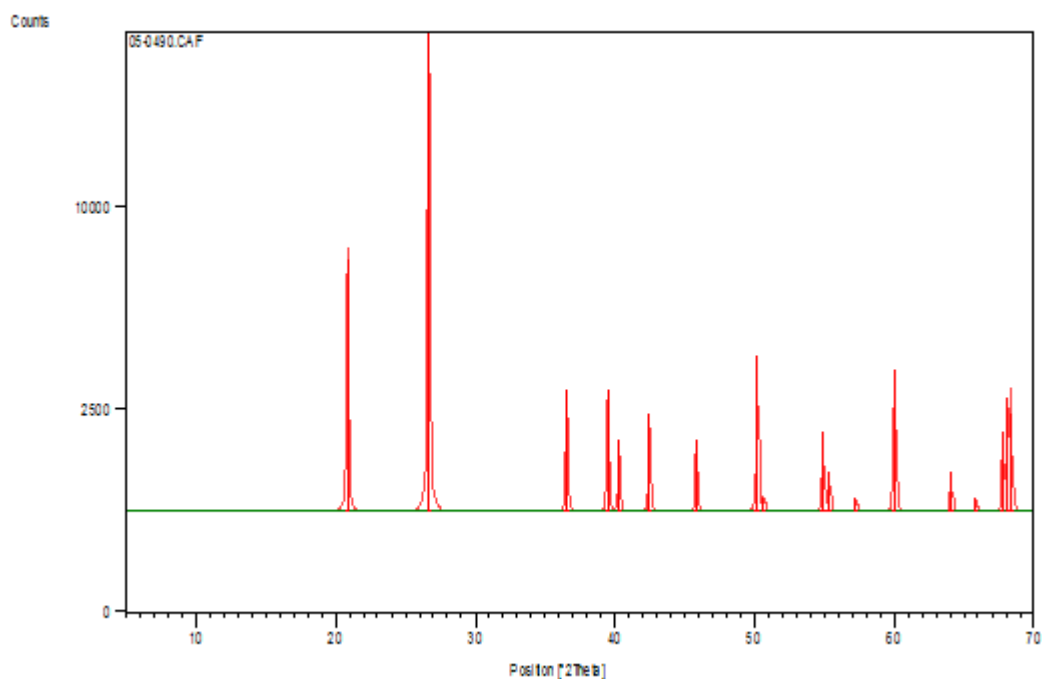
Peak List

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
7,7489	20000,00	0,1000	11,40000	100,00
15,2376	2000,00	0,1000	5,81000	10,00
19,8015	16000,00	0,1000	4,48000	80,00
21,7654	8000,00	0,1000	4,08000	40,00
35,3079	12000,00	0,1000	2,54000	60,00
36,1913	6000,00	0,1000	2,48000	30,00
40,4156	2000,00	0,1000	2,23000	10,00
54,2326	6000,00	0,1000	1,69000	30,00
62,2597	14000,00	0,1000	1,49000	70,00

ICDD – 05-0490

Reference code: 05-0490
Mineral name: Quartz, low
PDF index name: Silicon Oxide
Empirical formula: O₂Si
Chemical formula: SiO₂

Graphics



Peak List

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
20,8352	7000,00	0,1000	4,26000	35,00
26,6438	20000,00	0,1000	3,34300	100,00
36,5266	2400,00	0,1000	2,45800	12,00
39,4559	2400,00	0,1000	2,28200	12,00
40,2836	1200,00	0,1000	2,23700	6,00
42,4440	1800,00	0,1000	2,12800	9,00
45,7895	1200,00	0,1000	1,98000	6,00
50,1672	3400,00	0,1000	1,81700	17,00
50,6442	200,00	0,1000	1,80100	1,00
54,8652	1400,00	0,1000	1,67200	7,00
55,3318	600,00	0,1000	1,65900	3,00
57,2457	200,00	0,1000	1,60800	1,00
59,9827	3000,00	0,1000	1,54100	15,00

Filipe Quadros Mariani

Bolsista de Fixação de Recursos Humanos do CNPq - Nível F

Mestrado em Química Aplicada com ênfase em nanocompósitos e ciência dos materiais pela Universidade Estadual do Centro-Oeste (2011). Bacharel em Química pela Universidade Estadual do Centro-Oeste (2008) com ênfase em materiais nanomodificados e Química analítica. Tem experiência na área de Química analítica e Química dos materiais. Técnicas estudadas e aplicadas durante o mestrado e a graduação: cromatografia gasosa, análise termogravimétrica simultânea, polarografia, espectroscopia eletrônica e vibracional, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, espectrometria de absorção atômica em chama, espectroscopia da estrutura fina de absorção, voltametria adsortiva por redissolução, espectroscopia por dispersão de raios-X. Estágio (2010) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e C2Nano.

(Texto informado pelo autor)

Última atualização do currículo em 30/11/2011

Endereço para acessar este CV:

<http://lattes.cnpq.br/1470311804213216>

Dados pessoais

Nome Filipe Quadros Mariani

Nome em citações bibliográficas MARIANI, F. Q.

Sexo Masculino

Formação acadêmica/Titulação

2009 - 2011

Mestrado em Química Aplicada (Conceito CAPES 3) .
Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, Brasil.
Título: ARGILAS ESMECTITAS MODIFICADAS COM COBALTO COLOIDAL UTILIZADAS COMO CATALISADORES NA DESTILAÇÃO CATALÍTICA DE GLICEROL, *Ano de Obtenção:* 2011.

Orientador:  Fauze Jacó Anaissi.

Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior .

Palavras-chave: Gel de Cobalto; Sol-Gel; Destilação Catalítica.

Grande área: Ciências Exatas e da Terra / *Área:* Química / *Subárea:* Química Inorgânica / *Especialidade:* Materiais Sol-Gel Híbridos e Mistos.

2003 - 2008

Graduação em Química .
Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, Brasil.
Título: MÉTODOS POLAROGRAFICOS PARA DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE MATERIAIS MISTOS.
Orientador: FAUZE JACÓ ANAISSI.

Formação complementar

2011 - 2011

Treinamento para manutenção e uso do TEM-3000. (Carga horária: 20h).
Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, Brasil.

Atuação profissional

Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, Brasil.

Vínculo institucional

2005 - 2007 Vínculo: IC VOLUNTÁRIA, Enquadramento Funcional: IC VOLUNTÁRIA, Carga horária: 20

Vínculo institucional

2004 - 2005 Vínculo: ESTAGIÁRIO, Enquadramento Funcional: DIVISÃO DE RECURSOS AUDIOVISUAIS, Carga horária: 30

Vínculo institucional

2006 - 2006 Vínculo: MONITOR, Enquadramento Funcional: MONITOR, Carga horária: 30

Áreas de atuação

1. *Grande área:* Ciências Exatas e da Terra / *Área:* Química / *Subárea:* Físico-Química / *Especialidade:* Cinética Química e Catálise.
2. *Grande área:* Ciências Exatas e da Terra / *Área:* Química / *Subárea:* Química Analítica / *Especialidade:* Análise de Traços e Química Ambiental.
3. *Grande área:* Ciências Exatas e da Terra / *Área:* Química / *Subárea:* Química Analítica / *Especialidade:* Eletroanalítica.
4. *Grande área:* Ciências Exatas e da Terra / *Área:* Química / *Subárea:* Química Inorgânica / *Especialidade:* Materiais Sol-Gel Híbridos e Mistos.
5. *Grande área:* Ciências Exatas e da Terra / *Área:* Química / *Subárea:* Química Orgânica / *Especialidade:* Síntese Orgânica.
6. *Grande área:* Ciências Exatas e da Terra / *Área:* Química / *Subárea:* Química Orgânica / *Especialidade:* Polímeros e Colóides.

Idiomas

Inglês Compreende Bem, Fala Pouco, Lê Razoavelmente, Escreve Pouco.

Produção em C, T & A

Produção bibliográfica

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

1. ★ MARIANI, F. Q. ; ANAISSI, F. J. ; VILLALBA, J. C. ; BARBOSA, E. M. C. . COMPORTAMENTO TÉRMICO DE COBALTO COLOIDAL E DOS MATERIAIS MISTOS COM ARGILAS BENTONITA. In: VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2010, São Pedro. COMPORTAMENTO TÉRMICO DE COBALTO COLOIDAL E DOS MATERIAIS MISTOS COM ARGILAS BENTONITA, 2010.

Produção técnica

Demais tipos de produção técnica

1. ★ MARIANI, F. Q. ; Fauze Jacó Anaissi . Estudo do Comportamento Eletroquímico Do Material Sol-Gel Misto Argila/Hidróxido De Cobalto - PARTE 2. 2007. (Relatório de pesquisa).
2. ★ MARIANI, F. Q. ; Fauze Jacó Anaissi . Estudo do Comportamento Eletroquímico Do Material Sol-Gel Misto Argila/Hidróxido De Cobalto. 2006. (Relatório de pesquisa).

Bancas

Participação em bancas examinadoras

Trabalhos de Conclusão de Curso de graduação

1. ANAISSI, F. J.; TAKATA, N. H.; MARIANI, F. Q.. Participação em banca de CRISTIANE ANTONIAZZI. Argilas Naturais Aplicadas ao Ensino de Química. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Estadual do Centro-Oeste.
2. ANAISSI, F. J.; LOPES, M. C.; MARIANI, F. Q.. Participação em banca de Cláudio Bonametti Olivato. Novo Material Sol-Gel Misto Baseado em Argila Laponita e Níquel Coloidal. 2009.

Eventos

Participação em eventos

1. V SIMPÓSIO DE QUÍMICA APLICADA. ANÁLISE MORFOLÓGICA DE ARGILAS ESMECTITAS MODIFICADAS COM COBALTO COLOIDAL. 2011. (Simpósio).

2. VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica.COMPORTAMENTO TÉRMICO DE COBALTO COLOIDAL E DOS MATERIAIS MISTOS COM ARGILAS BENTONITA. 2010. (Congresso).
3. I CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E PÓS-GRADUAÇÃO - SUL BRASIL.ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS (FTIR) E TÉRMICAS (TG/DTA) DE COBALTO COLOIDAL E SEUS MATERIAIS MISTOS COM ARGILAS BENTONITA. 2010. (Congresso).
4. IV SIMPÓSIO DE QUÍMICA APLICADA.ESTUDO COMPARATIVO PARA DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS POR ANÁLISE DIRETA E INDIRETA. 2010. (Simpósio).
5. III SIMPÓSIO DE QUÍMICA APLICADA.ESTUDO COMPARATIVO PARA DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS POR ANÁLISE DIRETA E INDIRETA. 2009. (Simpósio).
6. XVI ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL.POLAROGRAFIA AdSV PARA DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE GÉIS INORGÂNICOS. 2008. (Encontro).
7. XVI ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL. 2008. (Encontro).
8. 14ª SBQ-Sul "QUÍMICA NA SOCIEDADE: SIGNIFICADO E IMPLICAÇÕES".ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO MATERIA MISTO ARGILA/HIDRÓXIDO DE NÍQUEL. 2006. (Encontro).
9. XV Encontro Anual de Iniciação Científica.Comportamento Eletroquímico do Material Sol-Gel Misto Argila/Hidróxido de Cobalto. 2006. (Encontro).
10. XV Encontro Anual de Iniciação Científica.Efeito do Eletrólito Suporte no Comportamento Eletroquímico do Material Nanoestruturado Argila/Hidróxido de Níquel. 2006. (Encontro).
11. XIV- Encontro de Química da Região Sul.Estudo do Comportamento Eletroquímico de Sol-Géis Inorgânicos Mistos Ni(OH)2/Co(OH)3. 2006. (Encontro).
12. X SEMANA DE ESTUDOS DE QUÍMICA.COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO MATERIAL MISTO ARGILA/HIDRÓXIDO DE NÍQUEL (II). 2006. (Outra).
13. IX SEMANA DE QUÍMICA E I SEMANA DE FARMÁCIA. 2005. (Outra).
14. VIII SEMANA DE QUÍMICA - TECNOLOGIA A SERVIÇO DO MEIO-AMBIENTE E DA EDUCAÇÃO. 2004. (Outra).
15. VIII SEMANA DE ESTUDOS DE QUÍMICA - TECNOLOGIA A SERVIÇO DO MEIO AMBIENTE E DA EDUCAÇÃO. 2004. (Outra).
16. XV Seminário de Pesquisa e X Semana de Iniciação Científica da UNICENTRO.Experimentos de física para o ensino fundamental e médio - primeiras demonstrações do Projeto LIDEQF. 2003. (Seminário).
17. VII SEMANA DE ESTUDOS DE QUÍMICA. 2003. (Outra).

Organização de eventos

1. ★ MARIANI, F. Q. ; TAKATA, N. H. . IX SEMANA DE ESTUDOS DE QUÍMICA E I SEMANA DE ESTUDOS DE FARMÁCIA. 2005. (Outro).
2. ★ MARIANI, F. Q. ; SOCHODOLAK, P. V. ; ANAISSI, F. J. ; ROSA, E. A. ; SOUZA, L. F. . VIII SEMANA DE QUÍMICA - TECNOLOGIA A SERVIÇO DO MEIO-AMBIENTE E DA EDUCAÇÃO. 2004. (Outro).

Outras informações relevantes

Desenvolvedor do site de Pós-Graduação em Química Aplicada (Mestrado e Doutorado) www.unicentro.br/pgquimica

Desenvolvedor do CD-Rom de Divulgação do III Simpósio de Química Aplicada e IV Jornada de Pós-Graduação em Química.