

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR

**MATERIAIS MISTOS NANOESTRUTURADOS BASEADOS
EM ARGILAS BENTONITA E COBALTO COLOIDAL**
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ELISANGELA MUNCINELLI CALDAS BARBOSA

GUARAPUAVA – PR

2009

ELISANGELA MUNCINELLI CALDAS BARBOSA

**MATERIAIS MISTOS NANOESTRUTURADOS BASEADOS
EM ARGILAS BENTONITA E COBALTO COLOIDAL**

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

Prof. Dr. Fauze J. Anaissi

Orientador

GUARAPUAVA-PR

2009

ELISANGELA MUNCINELLI CALDAS BARBOSA

MATERIAIS MISTOS NANOESTRUTURADOS BASEADOS EM ARGILAS
BENTONITA E COBALTO COLOIDAL

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

Aprovada em de de 2009.

GUARAPUAVA-PR

2009

Aos meus pais, que possibilitaram a conclusão de todo projeto de vida que vim e venha a desenvolver.

“Seria impossível a um filho retribuir a seus pais toda a afável bondade, mesmo que pudesse, durante cem longos anos, carregar seu pai no ombro direito e sua mãe no esquerdo”.

S. Gautama

À Claiton, por ser o que é e como o é, expresso minha gratidão e meu amor.

À Laura, minha fonte de inspiração.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom supremo, a Vida.

Agradeço a meus Pais pelas sábias orientações que me deram em todos os momentos de minha vida.

Agradeço aos meus avós pelo exemplo de perseverança e companheirismo.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Fauze J. Anaissi, pela orientação, pela ajuda nas questões técnicas, pela paciência e compreensão a despeito das minhas outras atividades.

Agradeço ao meu esposo por se dedicar integralmente ao nosso projeto de vida.

Agradeço aos meus irmãos, cunhadas e sobrinhos pelos valiosos e adoráveis momentos em família que sem dúvida me ajudaram a concluir este trabalho.

Agradeço à Lucéli Roloff por valorizar nossa amizade e me apoiar em meus projetos.

Agradeço ao meu colega de laboratório Juan por compartilhar comigo assuntos científicos e experiências pessoais.

Agradeço a todos os professores do curso de Pós-Graduação em Química Aplicada pelas dúvidas esclarecidas e aulas ministradas, em especial ao Prof. Dr. Mauro Chierici Lopes pelo seu entusiasmo contagiante pelo desenvolvimento da Ciência.

Agradeço ao Prof. Dr. Aldo Zarbin pelas difrações de raio-X.

Agradeço ao prof. Dr. Koiti Araki e a Aninha do Laboratório de Química Supramolecular da USP por me receberem e possibilitar as análises de FTIR e TGA.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	v
Lista de Símbolos e Abreviaturas	vi
Resumo	viii
Abstract	ix
1. Introdução	1
2. Objetivos	3
2.1 Objetivos Gerais.....	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
3. Referencial Teórico	4
3.1 Química e Materiais.....	4
3.2 Química de Materiais.....	5
3.3 Compósitos.....	6
3.4 Argilas.....	6
3.5 Ocorrência.....	9
3.6 Aplicações.....	10
3.7 Troca Iônica.....	11
3.8 Intercalação e Delaminação.....	12
3.9 Processo Sol – Gel	13
3.10 Transição Sol-Gel.....	16
3.11 Vantagens do processo Sol – Gel.....	18
3.12 Eletrodos Quimicamente Modificados.....	18
3.13 Métodos de Modificação de Superfície de Eletrodo.....	20
3.14 Sensores Eletroquímicos.....	21
3.15 Eletrodos Modificados com CoOOH.....	23

4. Materiais e Métodos	25
4.1 Reagentes.....	25
4.2 Métodos.....	25
4.3 Preparação das Dispersões das Argilas Bentonita.....	26
4.4 Preparação do Gel de Cobalto.....	26
4.5 Preparação dos Materiais Mistos	27
4.6 Técnicas para Caracterização dos Materiais Mistos.....	27
4.7 Difração de Raios-X (DRX).....	27
4.8 Análise Termogravimétrica (TGA).....	28
4.9 Espectroscopia Vibracional (FTIR).....	28
4.10 Espectroscopia Eletrônica (UV–Vis).....	28
4.11 Voltametria Cíclica (VC).....	28
5. Resultados e Discussões	29
5.1 Considerações Gerais.....	29
5.2 Difração de Raios X (DRX).....	31
5.3 Análise Termogravimétrica (TG/DTA).....	35
5.4 Espectroscopia Vibracional (FTIR).....	39
5.5 Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis).....	43
5.6 Voltametria Cíclica (VC).....	45
6. Conclusões	52
7. Referências Bibliográficas	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura de duas lamelas de Montmorilonita.....	7
Figura 2. Microestrutura da Montmorilonita.....	8
Figura 3. Processo de Intercalação em argilominerais, com a possibilidade de obtenção tanto de um material intercalado quanto delaminado.....	12
Figura 4. Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas coloidais (a) e poliméricos (b).....	14
Figura 5. Evolução da gelatinização com o aumento da fração de microgel.....	17
Figura 6: Esquema de um eletrodo com superfície modificada. A redução de O_2 a R_2 é inibida.....	19
Figura 7: Influência da concentração da espécie eletroativa nas correntes capacitiva (I_C) e faradaica (I_F em duas situações A e B).....	23
Figura 8: Foto dos materiais de partida e dos mistos: a) Dispersão das Argilas Bentonita, b) Cobalto Coloidal e c) Materiais Mistos.....	26
Figura 9: Ilustração de compósitos após modificação da arquitetura das lamelas da bentonita.....	32
Figura 10: Padrão de difração de raios X para a argila Brasgel (Br) e do MM (Br-Co).....	33
Figura 11: Padrão de difração de raios X para a argila Sódica Importada (SI) e do MM (SI-Co).....	33
Figura 12: Padrão de difração de raios X para a argila Chocolate (Ch) e do MM (ChCo).....	34
Figura 13: Padrão de difração de raios X para a argila Verde Lodo (VL) e do MM (VL-Co).....	34
Figura 14: Curvas de TG/DTA para as argilas bentonita, obtidas na faixa da temperatura ambiente até 1200 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera inerte (N_2). Tendo como material de referência a alumina.....	35
Figura 15: Curvas TG/DTA para o cobalto coloidal ($CoOOH$), obtidas na faixa da temperatura ambiente até 1200 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera inerte (N_2). Tendo como material de referência a alumina.....	37
Figura 16: Curvas TG/DTA para os MM.....	38

Figura 17: Espectro na região do infravermelho para a amostra de argila Br e seu respectivo MM.....	40
Figura 18: Espectro na região do infravermelho para a amostra de argila Ch e seu respectivo MM.....	41
Figura 19: Espectro na região do infravermelho para a amostra de argila SI e seu respectivo MM.....	41
Figura 20: Espectro na região do infravermelho para a amostra de argila VL e seu respectivo MM.....	42
Figura 21: Espectros eletrônicos (UV-Vis) por reflectância difusa para os materiais de partida CoOOH e argilas, e para os respectivos MM.....	44
Figura 22: Representação esquemática do processo de modificação da superfície eletródica com os MM.....	45
Figura 23: Série de VC em função da velocidade de varredura para o eletrodo modificado com CoOOH em diferentes tempos. A) Ciclagem imediata, B) Após 1 h e C) Após 2 h.....	47
Figura 24: VC para os materiais mistos em solução aquosa de NaOH (0,5M).....	48
Figura 25: Oxidação do ácido ascórbico ao ácido dehidroascórbico.....	49
Figura 26: VC para o eletrodo modificado com o MM Br-Co, com adições sucessivas de AA, utilizando NaOH (0,5M) como eletrólito suporte.....	50
Figura 27: Gráfico da corrente vs a concentração de ácido ascórbico para os quatro materiais mistos.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades distintas entre sistemas coloidais.....	9
Tabela 2: Valores da distância interplanar (d_{001}) das argilas e dos seus respectivos MM.....	32

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

θ - Ângulo de difração.

λ - Comprimento de onda dos raios X incidentes

μm - Micrômetro

Å - Angstrom

AA - Ácido Ascórbico

AIDS - Síndrome da Imuno-Deficiência Adquirida

Br - Argila Brasgel

Br-Co - Material Misto Argila Brasgel e Cobalto Coloidal

Ch - Argila Chocolate

Ch-Co - Material Misto Argila Chocolate e Cobalto Coloidal

cm^{-1} - por centímetro

CoO(OH) - óxi-hidróxido de cobalto

d - Distância interplanar

d_{001} - Distância Interplanar Basal

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral

DRX - Difração de Raios X

DTA - Análise Térmica Diferencial

E_{pa} - Potencial de Pico Anódico

E_{pc} - Potencial de Pico Catódico

EQM - Eletrodo Quimicamente Modificado

EUA - Estados Unidos da América

FTIR - Análise na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

I_C - Corrente Capacitiva

I_F - Corrente Faradaica

i_{pa} - Corrente de Pico Anódica

IQ-USP - Instituto de Química – Universidade de São Paulo

~~LABMAT~~ - Laboratório de Materiais e Compostos Inorgânicos

m/V - Relação Massa Volume

$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ - Mol por litro por segundo

min. - minuto

mL - Mililitros

MM - Materiais Mistos

MMC - Materiais Mistos Coloidais

MMNano - Materiais Mistos Nanoestruturados

mV - Milivolts

n - Número inteiro

nm - Nanometro

O - Camada Octaédrica

°C - Grau Celsius

pH - Potencial Hidrogeniônico

pK_a = -LogK_a

SI - Argila Sódica Importada

SI-Co - Material Misto Argila Sódica Importada e Cobalto Coloidal

T - Camada Tetraédrica

TGA - Análise Termogravimétrica

UFPR - Universidade Federal do Paraná

UV-Vis - Espectroscopia Eletrônica

VC - Voltametria Cíclica

VL - Argila Verde Lodo

VL-Co - Material Misto Argila Verde Lodo e Cobalto Coloidal

RESUMO

Elisângela M. Caldas Barbosa. Materiais Mistos Nanoestruturados Baseados em Argilas Bentonita e Cobalto Coloidal.

O desenvolvimento de novos materiais com desempenho e propriedades otimizadas constitui uma área em constante expansão nas ciências dos materiais. Neste trabalho foram preparados materiais baseados na interação de cobalto coloidal [CoOOH] com suspensões aquosas de argilas do tipo montmorilonita com o intuito de aproveitar e combinar as características de troca iônica e de intercalação de um argilomineral com as de aderência e condução de um gel inorgânico em um único material. Os materiais mistos resultantes são interessantes e promissores, pois apresentam comportamento sinérgico entre as fases que os constituem. Os materiais mistos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopias eletrônica (UV-Vis) e vibracional (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA/DTA). Estudo do comportamento eletroquímico em função da solução aquosa de eletrólito suporte foi realizado utilizando a técnica de voltametria cíclica (VC) e os resultados foram analisados com vista a sua aplicação como sensor de espécies redox e não redox.

Palavras-Chave: Argilas Montmorilonitas, Cobalto Coloidal, Materiais Mistos.

ABSTRACT

Elisangela M. Caldas Barbosa. Mixing Materials Nanostructured Based on Bentonite Clays and Colloidal Cobalt.

The development of new materials with performance and optimized properties constitutes an area in constant expansion in sciences of the materials. In this work they had been prepared material based in the colloidal interaction of cobalt [CoOOH] with watery suspensions of clays of the montmorilonita type with intention to use to advantage and to combine the characteristics of ionic exchange and intercalation of an argilomineral with the ones of tack and conduction of a inorganic gel in an only material. The resultant mixing materials are interesting and promising; therefore they present synergistic behavior between the phases that constitute them. The mixing materials had been characterized by diffraction of X-ray (DRX), spectroscopy electronic (UV-Vile) and vibrational (FTIR) and analyze thermogravimmetric (TGA/DTA). Study of the electrochemical behavior in function of the water electrolyte solution it has supported was carried through using the technique of cyclical voltammetric (VC) and the results had been analyzed with sight its application as sensor of species redox and not redox.

Word Keys: Montmorilonitas Clays, Colloidal Cobalt, Mixing Materials.

1. INTRODUÇÃO

Materiais são, obviamente, uma parte da matéria no universo; de forma mais específica, são as substâncias cujas propriedades as tornam utilizáveis em estruturas, máquinas, dispositivos, ou produtos consumíveis.

Os materiais estão totalmente a nossa volta; estão engajados em nossa cultura e presentes em nossa mais ampla existência. Eles têm estado tão intimamente relacionados com a emergência e ascensão do homem, que acabaram por dar nome a Idades da civilização, como a da Pedra, a do Bronze e a do Ferro. Os materiais são, indubitavelmente, a substância de trabalho de nossa sociedade; desempenham uma função crucial não somente em nosso desenvolvimento natural de vida, mas, também, no bem estar e na segurança das nações.

Nos últimos anos, os profissionais em Química foram aos poucos se familiarizando com uma nova denominação, corriqueiramente utilizada, a fim de destacar o emprego cada vez mais freqüente de novos compostos químicos para fins tecnológicos, que consiste na Química dos Materiais [1]. Em se tratando de novos materiais destaca-se o desenvolvimento de materiais (nano)compósitos ou mistos.

De uma maneira geral, pode-se considerar um compósito como sendo qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que seja obtida uma melhor combinação de propriedades. De acordo com esse princípio da ação combinada, esses materiais apresentam propriedades únicas que seriam impossíveis de serem obtidas a partir de seus componentes individuais. As propriedades dos compósitos são muitas vezes uma combinação sinérgica ou totalmente nova em relação a seus componentes individuais. Muitos materiais compósitos são compostos por apenas duas fases; uma é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada freqüentemente de fase dispersa. Quando uma das fases apresenta-se em escala nanométrica, este passa a ser denominado nanocompósito [2].

Especificamente, neste trabalho, foram preparados compósitos onde a matriz inorgânica é uma argila do tipo montmorilonita e a espécie intercalada entre as lamelas da argila é o cobalto coloidal, por considerarmos mais adequado adotamos a denominação de *Materiais Mistos Coloidais (MMC) ou Nanoestruturados (MMNano)*.

A utilização da montmorilonita como matriz hospedeira para a preparação destes materiais deve-se a sua boa capacidade de troca iônica e ao fato de que, ela possui estrutura

lamelar, o que facilita a incorporação de outros materiais. Além disso, esse tipo de argila é encontrado em abundância na natureza e, portanto, apresenta baixo custo.

O processo sol-gel apresenta-se como uma ferramenta eficiente na produção de materiais com as mais diversas características físico-químicas, para diversas aplicações analíticas e, principalmente no desenvolvimento de sensores. Esta motivação deve-se ao fato de que os materiais obtidos por este método apresentam alta pureza, homogeneidade e baixas temperaturas de processamento, o que pode ser traduzido como material de baixo custo.

Os óxidos de cobalto têm uma vasta gama de aplicações em vários setores industriais, como em baterias recarregáveis, catalisador da redução das emissões de CO, material magnético e sensores de CO [3].

É de se esperar que o material resultante da interação do cobalto coloidal com a argila montmorilonita reúna as propriedades iônicas e eletrônicas do gel intrinsecamente condutor à estabilidade estrutural da matriz inorgânica, de tal forma que a matriz inorgânica assim modificada possa ser utilizada para modificar eletrodos, neste caso, um material eletroativo para sensores de analitos redox e não-redox, e com potenciais aplicações em catálise e eletrocatálise.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

O presente trabalho visa à preparação e caracterização de materiais mistos formados pela interação de um gel inorgânico (cobalto coloidal) com argilas do tipo montmorilonita e realização de testes eletroquímicos como sensores de espécies redox de analitos orgânicos e inorgânicos.

2.2 Objetivos específicos

Preparação do gel de cobalto [CoO(OH)];

Preparação das dispersões aquosas de argilas;

Interação do gel inorgânico com as argilas Bentonita para formar os MM;

Caracterização estrutural e espectroscópica dos MM, utilizando técnicas tais como: difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA/DTA), espectroscopias eletrônica (UV-Vis) e vibracional (FTIR);

Estudo do comportamento eletroquímico via voltametria cíclica (VC);

Testes como sensores eletroquímicos.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Química e Materiais

A Química é corriqueiramente definida, como a ciência que estuda a matéria e suas transformações. As transformações químicas, sempre fascinaram a humanidade. A partir delas surgiram processos que ajudaram a melhorar a vida no planeta, por exemplo: os metais são usados para a fabricação de todo tipo de utensílio há muitos séculos, são obtidos por meio de transformações feitas pela metalurgia; os alimentos sofrem uma série de transformações por meio de cozimento; os processos de curtimento das peles de animais transformam o couro para que ele possa ser utilizado em vestuário; ferramentas são utilizadas desde os primórdios da nossa civilização; o tingimento de fibras envolve transformações que as fazem absorver as tintas que lhes conferem diferentes cores.

Muitos outros desses processos foram desenvolvidos nas civilizações pré-históricas, como técnicas primitivas de transformação de materiais, as quais muitas vezes eram executadas como rituais religiosos ou de magia.

Toda matéria é um material em potencial. A linha divisória para que algo possa ser tratado como um material corresponde ao momento em que alguma de suas propriedades (ópticas, magnéticas, mecânicas, catalíticas, elétricas, etc.) lhe confira uma função específica [4].

Da mesma forma que a Química começou a se desenvolver a partir das técnicas primitivas de domínio do fogo, é possível considerar que a tecnologia nasceu quando o ser humano descobriu que podia fazer ferramentas de ossos e pedras. Modernamente, o conceito de tecnologia está associado ao conhecimento especializado para produzir e aprimorar bens de consumo, mercadorias (produtos químicos, eletrodomésticos, automóveis, etc.) e serviços (tratamento odontológico, construção civil, etc.).

A Ciência avança em função das necessidades geradas pela sociedade. Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas na tentativa de solucionar problemas sociais, como a AIDS, a desnutrição, a falta de energia, a poluição, etc. O avanço do conhecimento sobre a estrutura dos materiais faz a ciência e a tecnologia avançarem na busca de soluções que atendam às necessidades da sociedade.

3.2 Química de Materiais

A relação entre “Química” e “materiais” é direta e inequívoca [4]. A integração entre a perspectiva macroscópica que caracteriza os materiais (propriedades úteis para determinada função), como enfoque atômico/molecular característico da Química (preparação, compreensão e estudo de reatividade de sólidos e moléculas) é imprescindível para o conhecimento e controle das conexões existentes entre estrutura, propriedades e funções de diferentes materiais.

A “Química de Materiais” pode ser vista como um ramo da Química que se dedica à síntese (preparação), caracterização, compreensão de propriedades e estudo de aplicações de compostos que possuem alguma função (ou que têm função em potencial). O foco deste ramo do conhecimento está centrado na utilização da Química, para criar, compreender e desenvolver compostos ou sistemas que podem levar ao desenvolvimento de novas oportunidades tecnológicas ou melhorias nas já existentes.

A Química de Materiais é uma área claramente inter e multidisciplinar que integra conhecimentos e habilidades das quatro divisões clássicas da Química e cruza as fronteiras da Física, Biologia e Engenharias.

Do ponto de vista da Engenharia e das Ciências dos Materiais, pode-se classificar os materiais em cinco diferentes categorias, de acordo com algumas de suas estruturas ou propriedades mais características [2]: metais, polímeros, cerâmicas, semicondutores e compósitos. Nessa dissertação será feita a definição de compósitos, pois é no desenvolvimento deste tipo de material que o trabalho está pautado.

A sistemática relacionada à Química de Materiais envolve quatro componentes essenciais: (I) síntese/preparação; (II) caracterização; (III) estudo de propriedades e relação estrutura – propriedade e (IV) aplicações. A combinação destas quatro linhas de trabalho leva a respostas para as questões básicas relacionadas a qualquer material: Como são preparados? Como estão estruturados? Como se comportam? Qual sua utilidade? Onde podem ser empregados? A interpretação dos resultados e suas discussões, nesta dissertação, serão feitas com vistas a responder essas perguntas.

3.3 Compósitos

Compósitos são materiais formados pela combinação de dois ou mais diferentes materiais, produzindo propriedades únicas e sinérgicas, diferentes daquelas de seus componentes individuais.

De uma maneira geral, pode-se considerar um compósito como sendo qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades. De acordo com esse princípio da ação combinada, esses materiais apresentam propriedades únicas que seriam impossíveis de serem obtidas a partir de seus componentes individuais. As propriedades dos compósitos são muitas vezes uma combinação sinérgica ou totalmente nova em relação a seus componentes isolados. Muitos materiais compósitos são compostos por apenas duas fases; uma é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada freqüentemente de fase dispersa. Quando uma das fases apresenta-se em escala nanométrica, este passa a ser denominado nanocompósito [2].

3.4 Argilas

As argilas pertencem à classe de minerais chamados de argilominerais, que se originam das rochas, ou de sedimentos rochosos, como resultado do intemperismo [5,6]. Os argilominerais são constituídos por partículas muito pequenas de silicatos de alumínio hidratado, com a presença de outros elementos. Devido à sua estrutura peculiar, esses silicatos são chamados mais precisamente de filossilicatos, uma vez que sua estrutura é formada pelo empilhamento de folhas ou camadas ou, ainda, lamelas. Na realidade, essas lamelas são formadas por tetraedros de SiO_4 compartilhados em duas dimensões e ordenados em um arranjo hexagonal, camadas condensadas nas quais íons como Al^{+3} ocupam sítios octaédricos [7]. As folhas das argilas são contínuas nos eixos cristalográficos **a** e **b** e estão empilhadas ao acaso umas sobre as outras, se bem que em alguns tipos, de forma mais ordenada como mostrado na Fig. 1.

Um argilomineral natural possui distância interplanar basal $d(001)$ [5] e a espessura determinada para o espaçamento interlamelar é da ordem de 9 a 15 Å. As interações entre as lamelas de argilominerais cristalinos ocorrem por forças de van der Waals. De maneira geral

essas interações entre as lamelas são fracas e o ponto importante para o estudo de argilominerais é que as forças de van der Waals variam rapidamente com a distância que separa as lamelas que interagem entre si. Isso significa que as forças aumentam muito com a diminuição da distância de separação entre as lamelas e vice-versa.

Assim, os sítios cujos átomos que estão ligados por forças de van der Waals num cristal tendem a se orientar em folhas paralelas, de modo a se obter o maior número possível de átomos que estejam mais próximos entre si, levando ao máximo a força atrativa e a energia de ligação para formar o cristal. Além disso, os cátions estão organizados de forma a manter as lamelas empilhadas.

Dentre os minerais de argila, destaca-se o grupo da montmorilonita, no qual se encontram as argilas do tipo Bentonita. Ela é constituída por partículas cristalinas e lamelares, descritas como placas ou lâminas de perfil irregular, muito finas dispostas em arranjo T–O–T 2:1, indicando que se repetem duas camadas tetraédricas (T) de silício alternadas com uma octaédrica (O) de metais (que podem ser Fe, Mg, entre outros, porém mais comumente Al) como mostrado na Figura 1.

A camada tetraédrica de silício e a camada octaédrica estão fortemente ligadas de forma covalente e, portanto, são bastante estáveis. No espaço interlamelar, há água e cátions livres, como Na^+ , Ca^{+2} , K^+ , os quais são responsáveis pelo empilhamento da estrutura lamelar e são passíveis à troca.

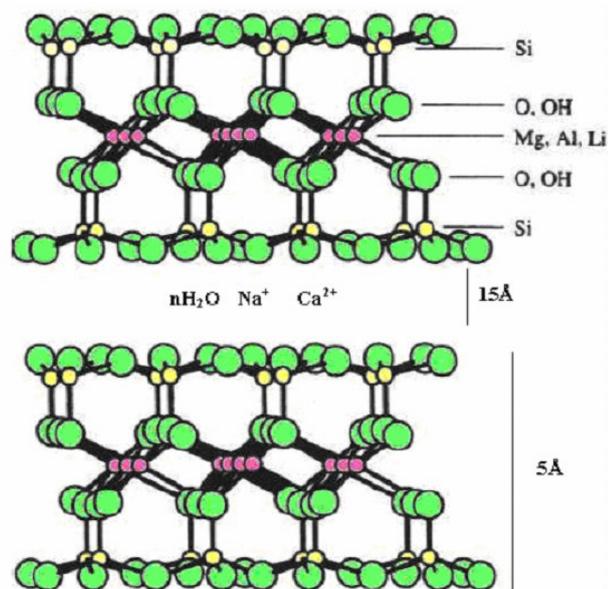


Figura 1. Estrutura de duas lamelas de Montmorilonita.

Com relação a microestrutura cada partícula lamelar da bentonita pode ser vista como uma estrutura de 100 a 200nm de comprimento por 1nm de largura, sendo considerada por isso um material nanoparticulado. Na natureza esta estrutura está agregada em uma partícula primária formada por 5 a 10 lamelas que se mantêm juntas por íons interlamelares, que possuem 8 a 10 nm de largura. Estas partículas primárias formam grandes agregados estratificados visíveis de 0,1 a 10 μm [8] (Figura 2).

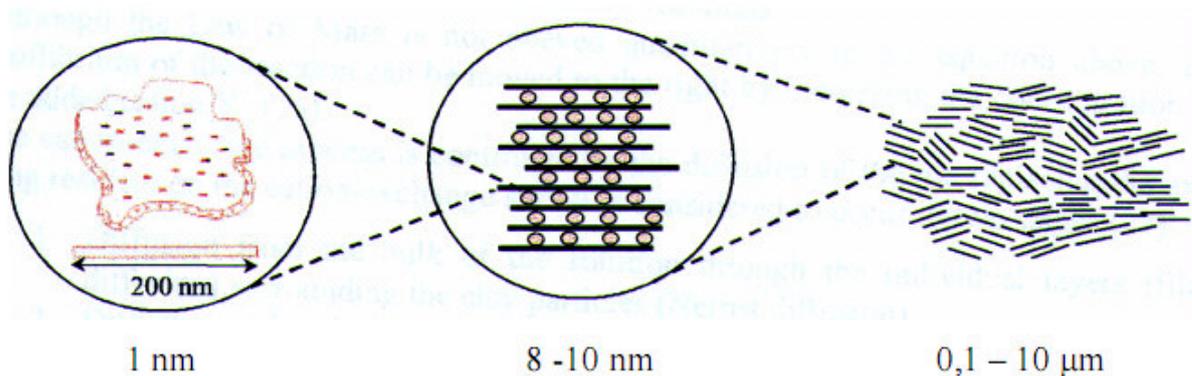


Figura 2. Microestrutura da Montmorilonita [8].

Os planos aniônicos originados das hidroxilas presentes na superfície são estabilizados eletricamente pela presença de cátions livres, o que ajuda a manter as folhas lamelares unidas. Na verdade, a natureza dos cátions presentes pode determinar o comportamento da argila, como por exemplo; se na estrutura estiverem presentes cátions Na^+ a argila pode se expandir e absorver água, enquanto que, se o cátion for Ca^{+2} , a quantidade de água que penetra entre as lamelas é limitada de modo que essas não se expandem e continuam unidas umas às outras por interações eletrostáticas. Por sua vez, o cátion Ca^{+2} , ou até mesmo outro cátion bivalente como o Mg^{+2} , proporciona ao meio mais carga positiva e pode funcionar como um floculador, capaz de unir as partículas (e não contribuir para sua separação), ao diminuir a repulsão entre as mesmas.

Esta diferença é observada quando as argilas sódicas ou cálcicas estão em meio aquoso, após agitação e subsequente repouso: as sódicas mostram um sistema homogêneo, enquanto que as cálcicas se apresentam em flocos, com o aparecimento de uma camada de água límpida sobre a camada de argila. A estrutura de uma argila pode ser então modificada de modo adequado, a depender do uso desejado [5].

As argilas, principalmente as bentonitas do tipo montmorilonita, quando em água, podem se apresentar como sistemas coloidais bifásicos, em que existe uma fase dispersa no interior de outra dispersante. Os sistemas coloidais, ou colóides, são constituídos de partículas com diâmetro entre 1nm a 1µm. Tais sistemas podem ser chamados de sóis, géis, entre outros, a depender da situação em que se encontram as partículas no sistema (ver Tabela 1).

Propriedades importantes das argilas tais como plasticidade, resistência mecânica e tixotropia (propriedade de um material de variar a viscosidade com a taxa de cisalhamento e com o ambiente), entre outras, podem ser modificadas quando em presença de água. Devido às suas pequenas dimensões e à existência de carga elétrica em suas partículas, as argilas entram facilmente em suspensão quando em contato com a água, formando uma dispersão coloidal [5].

Tabela 1: Propriedades distintas entre sistemas coloidais [9].

Sistemas	Fase Dispersa	Meio de Dispersão
Aerossol	Sólido/Líquido	Gás
Sol	Sólido	Líquido
Gel	Líquido	Sólido
Emulsão	Líquida	Líquido
Dispersão Sólida	Sólido	Sólido

3.5 Ocorrência

As argilas da família das bentonitas, à qual pertence a montmorilonita, foram encontradas pela primeira vez em uma região de Fort Benton, localizada nos Estados Unidos, o que deu origem ao nome desse tipo especial de argila [5]. Hoje, esse argilomineral pode ser encontrado em grande abundância no Canadá e nos estados de Dakota do sul e Montana, nos EUA.

No Brasil, segundo os últimos dados divulgados pela Resolução 2201 do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), a Paraíba é hoje o maior berço das argilas bentoníticas. Em 2008, a Paraíba foi responsável por 98,7% da produção de bentonita beneficiada. Atualmente, toda produção da Paraíba encontra-se no município de Boa Vista,

enquanto o beneficiamento é feito nos municípios de Boa Vista, Campina Grande, Pocinhos e Soledade [10].

De acordo com o Sumário Mineral 2008, as reservas brasileiras de bentonita totalizaram 27,5 milhões de toneladas em 2007. O estado do Paraná tem a maior porção das reservas medidas (38,6%), enquanto a Paraíba tem a maior parte das indicadas (88,2%). No total (medida + indicada), as reservas paraibanas representam 55% do total e as paranaenses, 24% [10].

A bentonita que ocorre na Paraíba é encontrada numa variedade de cores que levou à denominação dos tipos conhecidos localmente como chocolate, bofe, chocobofe e verde lodo. Normalmente, ocorre interstratificação entre membros da família das esmectitas e outros filossilicatos (ilita, clorita e, eventualmente, caolinita) [10].

Embora a literatura referente à caracterização de bentonitas de várias regiões do mundo seja muito ampla, são poucos os trabalhos desenvolvidos com bentonitas brasileiras. Portanto, a caracterização das bentonitas brasileiras é fundamental para o entendimento das suas propriedades tecnológicas.

No Brasil, as principais aplicações da bentonita são como aglomerante em areias de fundição, com 45% do consumo total, na pelotização de minério de ferro com 30% do consumo e os outros 25% do consumo estão distribuídos entre a perfuração de poços de petróleo e para captação de água, terra higiênica para gatos, indústria química e farmacêutica, e clarificantes. A bentonita tem sido ainda empregada em catálise, na remoção de poluentes de água, e em cosméticos [5, 6, 10].

3.6 Aplicações

Muitas características especiais das argilas contribuem para sua larga utilização industrial sendo motivo de interesse tanto para pesquisas científicas quanto para o desenvolvimento de novas tecnologias. Destaca-se entre elas o fato de que as argilas [5];

Apresentam composições químicas diferentes devido aos cátions trocáveis entre suas lamelas, o que pode ajudar na aplicação em indústrias de inseticidas, uma vez que moléculas que provocam odores desagradáveis podem ser aprisionadas em sítios específicos. Também por sua capacidade de realizar troca iônica, argilas podem ser utilizadas na eliminação de resíduos radioativos [11].

Possuem baixa granulometria, dispensando a moagem; desta forma, elas podem ser utilizadas na indústria de borrachas como cargas inorgânicas ou reforçadores ou, ainda, como pigmentos inertes que proporcionam à borracha características superiores [5].

São facilmente dispersas em água, podendo formar suspensões estáveis com uma faixa ampla de propriedades reológicas: com isso é possível sua utilização na indústria de materiais refratários, na função de um agente ligante. Com suas características plásticas, as argilas podem ser facilmente moldadas e na forma de suspensões estáveis podem ser ainda aplicadas na indústria de tintas como aditivo anti-sedimentante [5].

3.7 Troca Iônica

A troca iônica pode ser definida como uma reação química reversível onde um íon de uma solução é trocado por uma carga similar do íon ligado a uma partícula sólida [12]. Se em um sólido iônico os diferentes átomos estão ligados por forças eletrostáticas que proporcionam a eletroneutralidade, na superfície de um cristal os átomos estão sujeitos apenas às ações daqueles átomos situados no interior da estrutura, o que pode levar a algumas deformações e defeitos, fazendo com que deixe de existir neutralidade elétrica. Como resultado, surge um campo de força no cristal. Na montmorilonita isto ocorre com mais intensidade devido ao tamanho típico de suas partículas que, quando colocadas em contato com um líquido, se comportam como colóides, podendo atrair moléculas ou íons do meio. Assim quando uma argila é colocada em um meio ou solução que contenha sais dissolvidos, ocorre o processo de troca iônica, e a composição final tanto da argila quanto da solução vai depender do tipo de íon e de sua concentração na solução [5]. Esses íons, que são os cátions presentes entre as lamelas da montmorilonita, podem ser trocados por outros cátions em solução aquosa sem que isso venha trazer modificação de sua estrutura cristalina. A capacidade de troca iônica influencia as propriedades físico-químicas das argilas e pode modificar suas propriedades plásticas aumentando dessa forma a gama de suas aplicações tecnológicas. Caso ocorram substituições iônicas nas argilas que possam causar um desequilíbrio elétrico entre suas partículas, isso pode ser contrabalanceado pela retenção de outros cátions dispersos no meio.

3.8 Intercalação e Delaminação

O termo intercalação refere-se literalmente ao ato de inserção de espécies hóspedes dentro de uma matriz (hospedeira) cristalina, que contém um sistema interconectado de sítios reticulares vazios [13, 14].

O interesse pela intercalação de moléculas entre as lamelas de um hospedeiro que possua a capacidade de receber um material diferente em sua estrutura tem aumentado consideravelmente por diversas razões [15, 16], dentre as quais pode-se destacar a possibilidade de alterações nas propriedades ópticas e eletrônicas do material composto, seja para a matriz que recebe o intercalante [15, 17], seja do próprio intercalante. Outra razão da importância desse tipo de estudo se deve à grande aplicabilidade desses materiais, como catalisadores [18] e condutores iônicos [19].

Existem vários métodos de modificação da estrutura da bentonita: adsorção na superfície, troca iônica com moléculas inorgânicas e orgânicas dentre outras [20]. A capacidade das argilas em trocar os cátions existentes entre as lamelas é uma propriedade única. É sabido que qualquer cátion intercalado dentro do espaço interlamelar da bentonita pode ser trocado. Normalmente os cátions intercambiáveis são Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^+ , K^+ e NH_4^+ .

O Processo de intercalação de substâncias baseia-se nesta capacidade de intercambiação de íons. A figura 3 mostra os casos de intercalação e delaminação nas lamelas da bentonita.

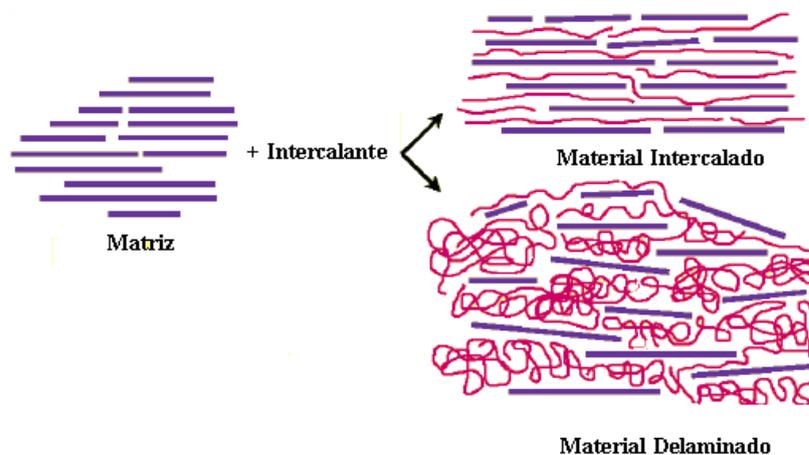


Figura 3. Processo de Intercalação em argilominerais, com a possibilidade de obtenção tanto de um material intercalado quanto delaminado [21].

No primeiro caso, a intercalação entre as lamelas ocorre sem que haja uma desorganização na estrutura lamelar, já a delaminação da bentonita é um processo onde as lamelas estão completamente separadas, normalmente por um polímero de grande peso molecular produzido “in situ” ou não, formando os chamados nanocompósitos. O chamado processo de adsorção na bentonita ocorre superficialmente nas lamelas, não havendo modificação do espaço interlamelar, o que pronunciadamente ocorre nos outros processos [22].

3.9 Processo Sol – Gel

O cobalto coloidal utilizado para modificar as argilas foi preparado através do processo sol-gel. Nos últimos anos, tanto a preparação quanto a caracterização das propriedades de sistemas híbridos tem sido objeto de crescente interesse dos químicos, físicos e de cientistas e engenheiros de materiais. A busca pela síntese de um novo material leva os pesquisadores ao desenvolvimento de novas rotas de síntese, buscando obter vantagens sobre as rotas tradicionais utilizadas.

O processo sol-gel, que permitiu a síntese de vidros e cerâmicas a partir de precursores moleculares com alta pureza, baixo gasto energético e possibilidade de modificações químicas ou estruturais inimagináveis é um exemplo desta vertente [4].

O processo de sol-gel pode ser facilmente reconhecido, pois trata de qualquer rota de síntese de materiais onde num determinado momento ocorre uma transição do sistema *sol* para um sistema *gel*. O termo *sol* é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto que o *gel* pode ser visto como sendo o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (*gel* coloidal) ou de cadeias poliméricas (*gel* polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios [23]. Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias (Figura 4a), que só pode ocorrer pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde se promovem reações de polimerização. Neste caso a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (Figura 4b) [24].

A química do processo sol-gel é baseada em reações de polimerização inorgânica e é dividida em duas classes dependendo da natureza do precursor inorgânico utilizado. Os

precursores usualmente empregados são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. A rota que envolve o uso de precursores do tipo alcóxido aparece como a mais versátil atualmente [25].

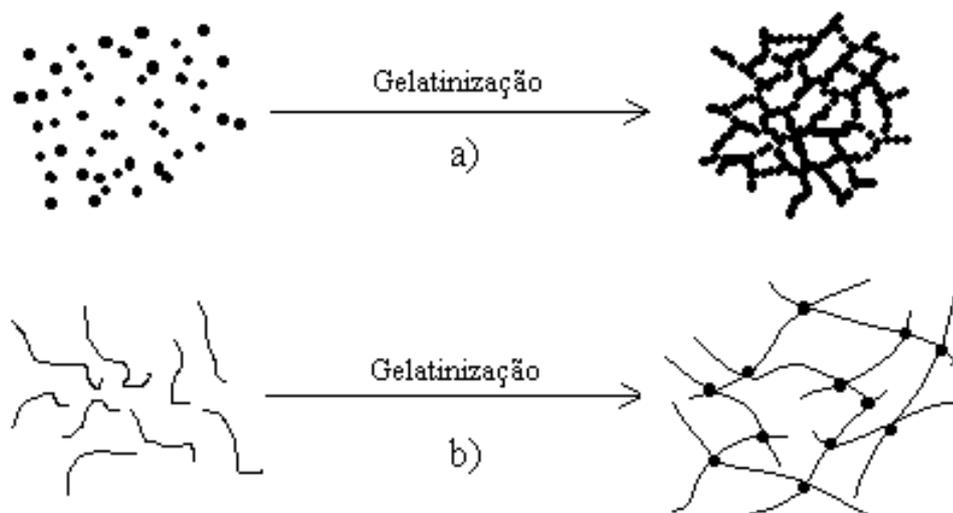


Figura 4: Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas coloidais (a) e poliméricos (b) [24].

Um alcóxido pode ser entendido como um composto resultante da reação de um haleto metálico com um determinado álcool, em presença de um receptor do ácido formado para deslocar a reação. Outra possibilidade, e nesse caso mais relevante, consiste na reação direta do próton do álcool com o metal, com eliminação de hidrogênio gasoso [26]. A preparação de derivados alcóxidos de boro e silício já é descrita desde 1846. Porém, somente por volta de 1950 verificou-se um rápido crescimento na química preparativa de uma variedade enorme de alcóxidos [27]. Dentre os grupos alcóxidos mais comuns encontram-se o metóxi (OCH_3), o etóxi (OCH_2CH_3), o n-propóxi ($\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$) e o séc-butóxi ($\text{H}_3\text{C}(\text{O})\text{CHCH}_2\text{CH}_3$).

Como é de se esperar, em princípio, qualquer elemento metálico ou semi-metálico pode formar um alcóxido que, devido ao forte efeito de polarização da ligação oxigênio-elemento, sofre facilmente a interação com a molécula de água, numa clássica reação de hidrólise [28].

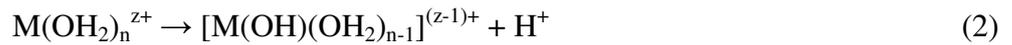
Após as reações de hidrólise e subsequente condensação das espécies hidratadas, pode-se ter a formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas lineares [24]. As reações químicas envolvidas nesse processo podem ser descritas da seguinte maneira:

Hidrólise do precursor, levando à formação de ligações M-OH. A hidroxilação de sais inorgânicos é dependente principalmente do pH da solução aquosa, resultando em um cátion metálico ligado a três diferentes tipos de ligantes: aquo $[M(OH)_2]$, hidroxio $[M-OH]$ ou oxo $[M=O]$, em seguida pode ocorrer:

i) protonação de oxo-íons aniônicos:



ii) desprotonação de aquo-íons catiônicos:

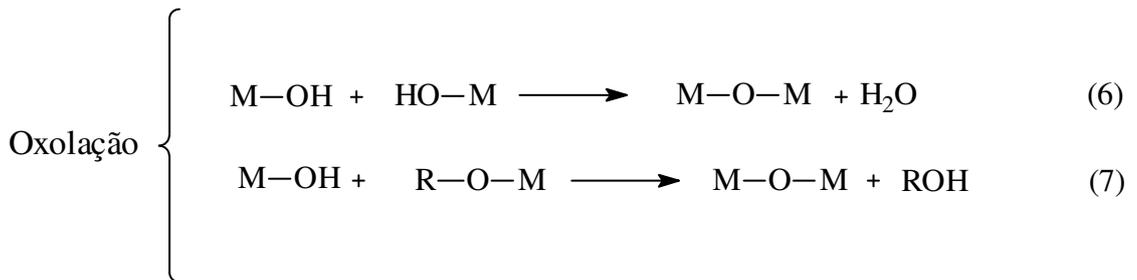
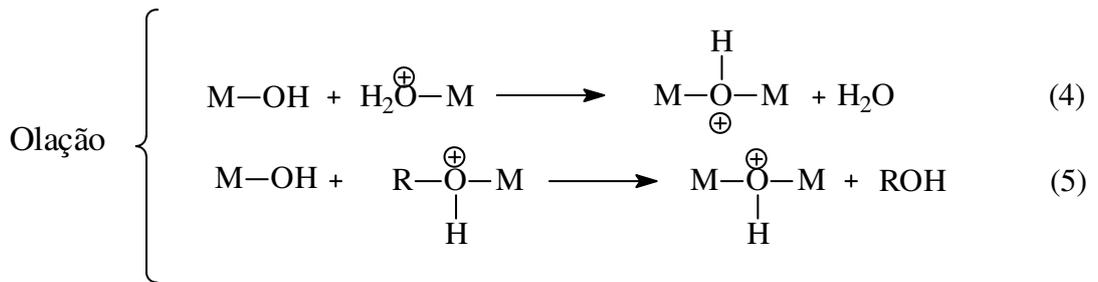


Em geral, a hidrólise é facilitada pelo aumento na densidade de carga no metal, pelo número de íons metálicos ligados por ligante hidroxio ou oxo, e o número de hidrogênios contidos no ligante. A hidrólise é inibida quando se aumenta o número de ligantes hidroxio coordenados ao metal.

Quando se trata de alcóxido, a hidrólise acontece pela adição de água:



Em ambos os processos, a etapa posterior envolve reações de condensação que podem de processar por olação e oxolação [26], conforme seguem:



A condensação via oxidação envolve a reação de hidróxido ou aquo íons $[M(OH)_x(OH_2)_{n-x}]^{(z-x)+}$, com $x < n$, correspondendo a uma substituição nucleofílica, na qual o M-OH é o nucleófilo e o ligante aquo é removido da esfera de coordenação. Desse modo, a labilidade da ligação M-OH₂ determina a cinética de oxidação, que geralmente é bastante lenta ($K < 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Quando a esfera de coordenação do metal não está saturada, esta reação pode ocorrer por adição nucleofílica. Neste caso os grupos ligantes não são removidos e a espécie condensada é formada rapidamente ($K > 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). No caso onde a esfera de coordenação do metal está completamente saturada pode ocorrer a substituição nucleofílica que compreende, numa primeira etapa, a adição com formação de pontes OH instáveis, seguida da eliminação do grupo de saída (H₂O) [24].

Essas etapas podem ser catalisadas por bases e ácidos, de modo que a cinética de oxidação é fortemente dependente do pH. Acima de pH 7, a polimerização é extremamente rápida, levando à formação de partículas com diâmetro de 2 nm em poucos minutos. Na ausência de eletrólitos as partículas coloidais apresentam elevada densidade de cargas superficiais que impedem a agregação por repulsão eletrostática [24]. Em meio ácido, obtém-se preferencialmente géis poliméricos, enquanto que em condições alcalinas é possível preparar géis particulados (coloidais). O gel de cobalto preparado para modificar as argilas é um gel coloidal, tendo em vista que o pH do meio reacional era básico.

3.10 Transição Sol-Gel

A transição sol-gel é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou uma solução transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, o que leva a formação de uma rede sólida tridimensional. Como consequência, o sistema inicialmente viscoso adquire um caráter elástico; apesar disso, esta transição é bastante diferente da solidificação clássica de um líquido. Na realidade, após a transição a estrutura sólida permanece extremamente aberta e impregnada pela fase líquida. Os aspectos fundamentais envolvidos nesta transição podem ser descritos a partir da termodinâmica dos fenômenos críticos e dos modelos cinéticos de crescimento e agregação.

A figura 5 ilustra esquematicamente as modificações estruturais que ocorrem durante a transição sol-gel. Inicialmente, o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas (figura 5a), resultantes da polimerização do monômero. Dependendo das condições do meio

(temperatura, pH e outras variáveis), estas partículas podem ligar-se formando pequenas cadeias ramificadas e tridimensionais (Figura 5b-c), denominadas microgel. Estas regiões estruturadas crescem até a rede sólida ocupar cerca de metade do volume total (figura 5d), situação onde a viscosidade tende ao infinito, o sistema atinge o ponto de gel e passa a comportar-se como um sólido elástico.

O passo inicial para a formação de microgel é a agregação de algumas partículas para formar cadeias curtas. Com o aumento do comprimento da cadeia, pela conexão lateral das partículas, há formação de regiões com cadeias ramificadas. Partículas dispersas livres agregam-se rapidamente a essas estruturas, originando a região de microgel ou fase de gel. O tamanho dessas regiões aumenta continuamente pela incorporação de partículas do sol que circundam essa fase. Este processo prossegue até a fase de gel ocupar todo o volume do sistema. A partir do ponto de gel (figura 5d) as cadeias estruturadas crescem conjuntamente (Figura 5e), culminando na formação de uma rede contínua por todo o sistema (figura 5f).

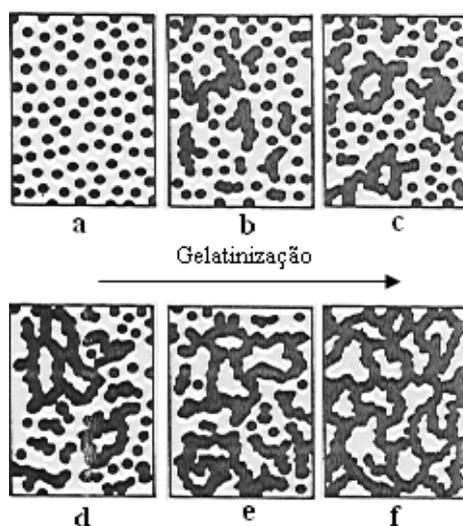


Figura 5. Evolução da gelatinização com o aumento da fração de microgel [24].

A diferença entre a formação do microgel e a formação de um precipitado é que na região de microgel a concentração de partículas estruturadas em redes tridimensionais é muito próxima daquela da suspensão que a circunda. Porém nos agregados ou flocos a concentração é maior que a do líquido vizinho. No microgel o índice de refração é o mesmo do sol, de maneira que a fase de microgel não pode ser vista a olho nu. Como as densidades também não são muito diferentes, o microgel não decanta quando o sol é centrifugado. Por outro lado, os

índices de refração e a densidade são maiores no precipitado do que na fase líquida, sendo este visível e sujeito a decantação [24].

3.11 Vantagens do processo Sol – Gel

O processamento sol–gel apresenta um grande número de parâmetros complexos para serem controlados, entretanto este método tem como vantagem o baixo custo dos reagentes, a simplicidade da síntese, curto tempo de processamento, elevada homogeneidade, pureza e a possibilidade de obtenção dos produtos a temperaturas menores que a dos processos tradicionais de síntese [24, 28-30].

3.12 Eletrodos Quimicamente Modificados

Tomando como base a atualização bibliográfica a respeito das propriedades das argilas bentonitas e das vantagens referentes ao processamento sol–gel, era de se esperar que a combinação destes levasse ao desenvolvimento de novos materiais mistos (MM) com propriedades interessantes. A proposta deste trabalho é utilizar os MM como modificadores de eletrodos e testar os eletrodos modificados como detectores de analitos orgânicos e inorgânicos.

Eletrodo Quimicamente Modificado (EQM) é a denominação que se dá ao eletrodo com espécies quimicamente ativas convenientemente imobilizadas em sua superfície. Um EQM consiste de duas partes, isto é, o eletrodo base e uma camada do modificador químico. Como o analito irá interagir diretamente com o agente modificante, os eletrodos quimicamente modificados são mais seletivos e mais sensíveis que os eletrodos base. O resultado consiste em bloquear o acesso direto ao eletrodo, inibindo alguns processos de eletrodo e promovendo outros (figura 6).

A modificação possibilita controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução como forma de alterar a reatividade e seletividade do eletrodo-base, favorecendo o desenvolvimento de eletrodos para diferentes aplicações analíticas. As modificações de superfícies eletródicas tornaram-se importantes, pois são específicas para determinado tipo de analito e promovem alto grau de seletividade.

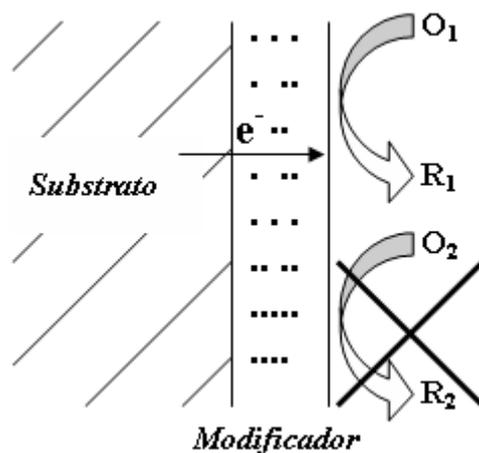


Figura 6: Esquema de um eletrodo com superfície modificada. A redução de O_2 a R_2 é inibida.

A utilidade dos eletrodos sem modificação é muitas vezes limitada devido à passivação gradual de sua superfície, que é consequência principalmente da adsorção dos produtos da própria reação redox utilizada na detecção, ou ainda, dos subprodutos destas reações que podem se polimerizar e se depositar sobre a superfície do eletrodo. A sensibilidade de muitos analitos pode ser prejudicada em função da cinética de transferência de elétrons entre estes compostos e os materiais dos eletrodos ser excessivamente lenta. Outra limitação é a dificuldade de discriminar entre compostos alvo que possuam características redox similares.

Estudos experimentais, suportados pela teoria, têm mostrado que a velocidade de transferência de elétrons pode ser sensivelmente afetada em função da modificação da superfície dos eletrodos. A classificação das reações do eletrodo pode ser feita com base no grau de interação entre os reagentes e a superfície do eletrodo, ocorrida durante o estado de transição da transferência de elétrons. Os processos de transferência de elétrons onde as interações entre as espécies reagentes e a superfície do eletrodo são fracas e não específicas, geralmente são definidos como sobreposições fracas. Neste caso, a energia livre de ativação para a transferência de elétrons não é afetada pela proximidade das espécies eletroativas e o eletrodo. Em contraste, sobreposições fortes nos processos de transferência de elétrons envolvem interações fortes entre os centros de reação. Estas interações são extremamente importantes para reduzir a energia de ativação e, assim, determinar a cinética de transferência eletrônica [29].

3.13 Métodos de Modificação de Superfície de eletrodo

Muitos esforços têm sido direcionados para desenvolver diferentes abordagens de modificação da superfície de eletrodos. Os principais métodos para formar camadas funcionais sobre estas superfícies são:

Adsorção Irreversível Direta

Consiste na dissolução do agente modificador em um solvente apropriado e na exposição, em geral por imersão do eletrodo a esta solução.

A técnica de adsorção tem como características a incorporação simples e rápida de compostos em uma ampla gama de eletrodos base. No entanto, a mesma apresenta a desvantagem de produzir EQM's com no máximo uma monocamada do modificador imobilizado, o que geralmente limita a faixa de resposta linear. Por outro lado, a adsorção é um processo de equilíbrio, o que pode levar à ocorrência de dessorção do modificador para o meio durante sua utilização, resultando na perda de reprodutibilidade e redução da vida útil do EQM preparado desta forma [30].

Ligação covalente a sítios específicos da superfície do eletrodo

Neste caso, o agente modificador é ligado covalentemente ao substrato do eletrodo. O método de modificação via ligação covalente é bastante estável em relação aos demais métodos, contudo requer maior tempo para a realização, gera cobertura com no máximo uma monocamada imobilizada, além de ser mais difícil de executar. Seu emprego é de especial interesse para a imobilização de enzimas, sendo amplamente empregado nessa área [30].

Recobrimento com filmes poliméricos

Esta técnica consiste no recobrimento da superfície do eletrodo com filmes poliméricos condutores ou permeáveis ao eletrólito suporte e a espécie de interesse. Ao contrário das técnicas vistas anteriormente, a modificação com membranas poliméricas permite a imobilização de muitas monocamadas da espécie ativa na superfície modificada, ampliando consideravelmente a resposta eletroquímica [31].

Desde que as estruturas dos polímeros são heterogêneas, além de geralmente apresentarem uma grande variação em suas massas molares, é difícil realizar o controle das

funções e das propriedades da camada modificadora em nível molecular. Além disso, é praticamente impossível discutir quantitativamente o mecanismo de transferência de elétrons e suas propriedades [32].

Eletrodos a base de pasta de carbono

Pasta de carbono é uma mistura de grafite em pó e um líquido orgânico que é imiscível em soluções aquosas. O aglutinante serve para fixar a pasta ao eletrodo, preencher as cavidades entre as partículas de grafite e “isolar” o mesmo do contato com soluções aquosas.

Além de fornecerem versatilidade, baixa corrente de fundo, baixo ruído e baixo custo uma das principais vantagens da pasta de carbono para a construção de sensores é que esses eletrodos possibilitam a modificação interna do material eletródico, diferentemente do que ocorre com os eletrodos sólidos convencionais, em que a modificação ocorre apenas na superfície [31].

A maior parte das aplicações analíticas de EQM's envolve técnicas voltamétricas ou amperométricas. Em termos analíticos, a sensibilidade ou seletividade de uma determinação deve aumentar com a utilização de um EQM para que seu emprego seja justificado. Existe uma vasta gama de aplicação para os EQM's, utilizados essencialmente como sensores. Na saúde pública, por exemplo, podem ser utilizados na detecção de drogas em situação de emergência, na indústria de alimentos ou ainda em aplicações ambientais para análise quantitativa ou diferencial de inúmeros rejeitos industriais, tais como misturas gasosas, óleos e metais pesados [31].

3.14 Sensores Eletroquímicos

Uma avaliação do desenvolvimento da química analítica demonstra que os sensores eletroquímicos representam uma classe crescente de sensores químicos. Sensores químicos são dispositivos que permitem a coleta e a obtenção de informações com manipulação mínima do sistema estudado. As técnicas eletroquímicas constituem uma valiosa ferramenta no estudo destes sistemas.

A versatilidade das técnicas eletroquímicas merece destaque visto que é possível controlar reações eletródicas modificando a interface eletrodo-solução e selecionando-se criteriosamente o potencial aplicado à célula. Aparecem aspectos desvantajosos nas medições eletroquímicas, principalmente quando comparadas às efetuadas com técnicas espectroscópicas [34]. Um dos problemas é a interação do eletrodo com a amostra, que pode ocasionar perda de sinal ou falta de reprodutibilidade das medidas, e o nem sempre bem compreendido processo heterogêneo de transferência de elétrons que ocorre na interface eletrodo-solução.

Por outro lado, os equipamentos eletroquímicos (potenciostato/galvanostato) são capazes de realizar várias técnicas analíticas ou eletroanalíticas, de maneira integrada e contínua, facilmente adaptáveis e com baixo custo de manutenção e de utilização.

Há três tipos principais de sensores eletroquímicos: sensor potenciométrico, sensor amperométrico e sensor condutométrico. Para o sensor potenciométrico, um equilíbrio local é estabelecido na interface do sensor, onde os eletrodos ou membrana potencial medem o potencial gerado por íons, e a informação sobre a composição de uma amostra é obtida pela diferença deste potencial entre os eletrodos. Os sensores amperométricos exploram o uso de um potencial aplicado entre uma referência e um eletrodo de funcionamento, causando a oxidação ou redução de espécies eletroativas, e depois é medida a corrente resultante. Por outro lado, os sensores condutométricos estão envolvidos com a medida de condutividade a uma série de frequências [35].

Neste trabalho, será enfatizado o conceito de sensores amperométricos, visto que os ensaios realizados apontam para aplicações envolvendo intensificação de corrente para os eletrodos modificados com os MM.

Os sensores amperométricos constituem-se em dispositivos mantidos em potencial fixo e que propiciam sinais de corrente faradaica proporcionais à concentração do analito, em função de processos eletródicos que ocorrem na interface eletrodo/solução. Todavia, a corrente medida em experimentos eletroquímicos também possui um componente capacitivo, associado a mudanças da capacitância da dupla camada elétrica durante as varreduras de potencial. A figura 7 representa, de maneira esquemática, a influência da concentração da espécie eletroativa para ambas as situações e observa-se claramente que a busca de informações sobre a concentração da espécie eletroativa depende de uma nítida distinção entre as correntes capacitiva e faradaica.

Pela análise da figura conclui-se que informações analíticas em concentrações mais baixas podem ser obtidas com mais confiabilidade melhorando-se a sensibilidade das determinações (aumento da inclinação da reta, curva $I_{F(B)}$) e/ou pela diminuição da corrente capacitiva, condições nas quais a discriminação entre correntes faradaica e capacitiva é otimizada. Visto que no caso de sensores amperométricos o potencial é mantido constante durante a medição da corrente, deve-se destacar também a importância da avaliação da seletividade das determinações uma vez que, via de regra, em amostras complexas podem existir espécies químicas que também são eletroativas no potencial selecionado. Uma estratégia para superar os problemas de seletividade (potencial redox), envolve a modificação da superfície eletródica.

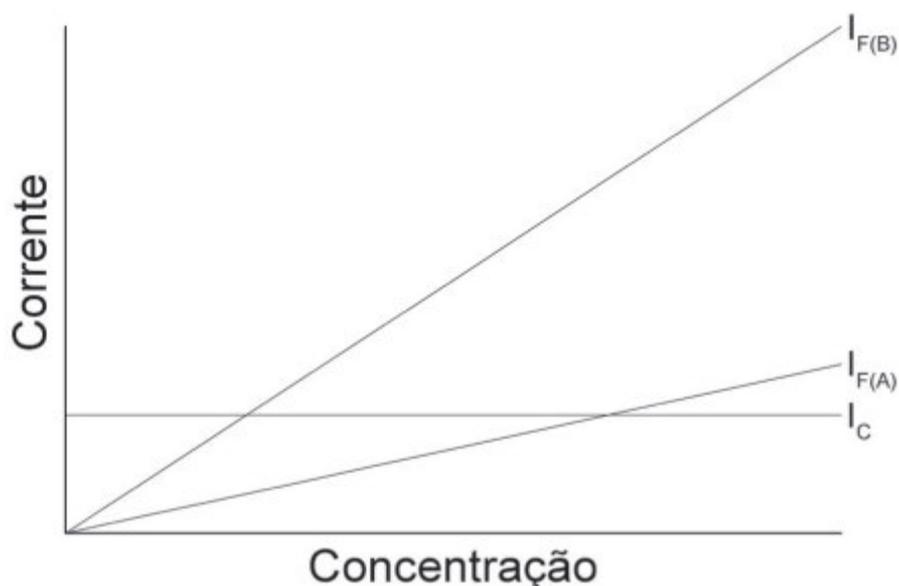


Figura 7: Influência da concentração da espécie eletroativa nas correntes capacitiva (I_C) e faradaica (I_F em duas situações A e B).

3.15 Eletrodos Modificados com CoOOH

O cobalto é um elemento que pertence à série de metais de transição, com número atômico 27 e aparência similar à prata. Foi utilizado como agente corante por artesãos egípcios em aproximadamente 2000 a.C. Os compostos de cobalto foram utilizados, em épocas remotas, na produção de vidros coloridos com o nome de azul de Mohammedan [33].

Atualmente, o comportamento eletroquímico do cobalto e seus compostos têm sido muito estudados devido a sua grande aplicabilidade na área de eletrocatalise e na produção de eletrodos mistos para baterias. O CoOOH vem sendo utilizado como material ativo usado em conjunto com hidróxido de níquel em baterias do tipo Ni – H. A adição de óxidos de cobalto a baterias recarregáveis alcalinas de níquel é feita para que estas atinjam alta eficiência eletroquímica. Os óxidos de cobalto têm uma vasta gama de aplicações em vários setores industriais, como catalisadores da redução das emissões de CO, como material magnético e nos sensores de CO [51-54].

No capítulo que segue serão descritos todos os procedimentos experimentais realizados para a obtenção dos materiais mistos (MM) argila/cobalto coloidal.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

As argilas Bentonita utilizadas para a preparação dos MM foram repassadas 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 Etílico (Biotec)

Glicerina (Synth)

Hidróxido de Lítio (Fisher)

Hidróxido de Potássio (Synth)

Hidróxido de Sódio (Synth)

Ácido Ascórbico

Água destilada e desmineralizada de grau nanopura

4.2 Métodos

A parte experimental deste trabalho consiste resumidamente em:

Preparação das dispersões das argilas (Br, Ch, SI e VL) em água;

Preparação do gel de cobalto coloidal;

Modificação da Bentonita com cobalto coloidal (preparação dos MM);

Caracterização estrutural dos MM;

Comportamento eletroquímico do cobalto coloidal;

Comportamento eletroquímico dos MM;

Teste dos MM como sensores para AA.

4.3 Preparação das Dispersões das Argilas Bentonita

As argilas foram utilizadas na forma de suspensão coloidal 1,5% (m/V) preparadas pela dispersão do material em água e mantidas sob agitação por 24h. As amostras foram mantidas em repouso por sete dias para total maturação (figura 8.a).

4.4 Preparação do Gel de Cobalto

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 e álcool etílico.

Após aproximadamente três dias obteve-se o gel de cobalto coloidal (figura 8.b) que foi lavado com água ultra pura com objetivo de remover íons acetato e sódio, além de impurezas como metal coloidal e glicerina.

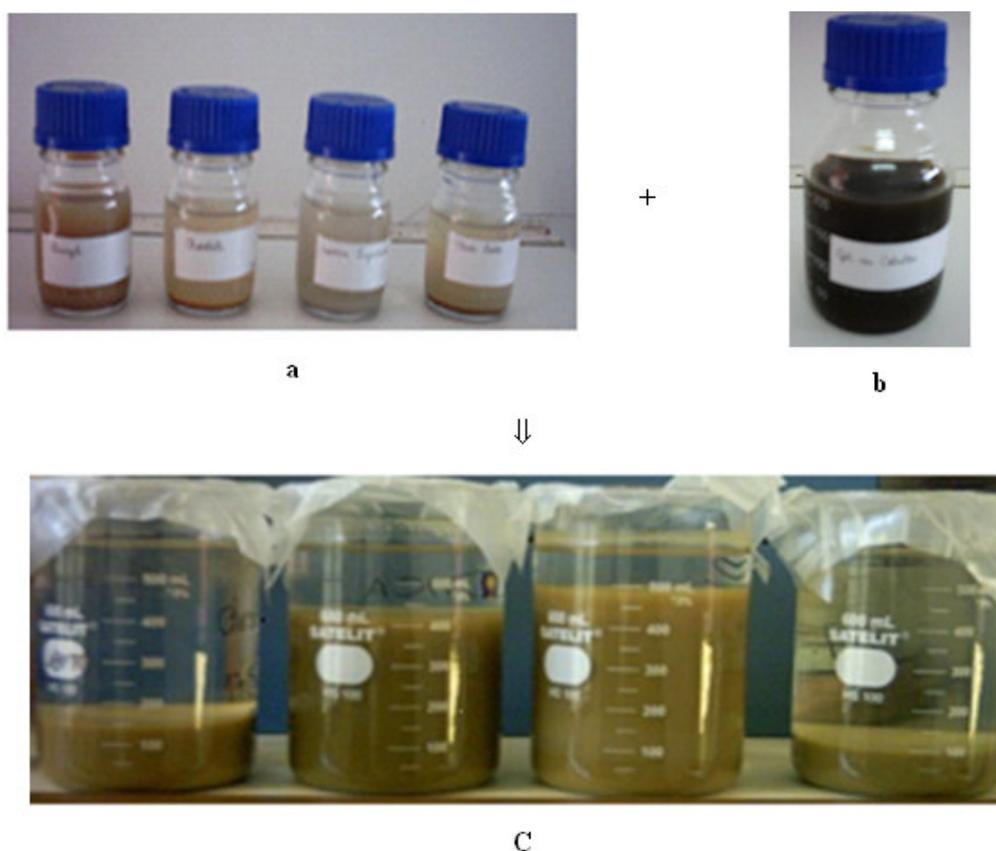


Figura 8: Foto dos materiais de partida e dos mistos: a) Dispersão das Argilas Bentonita, b) Cobalto Coloidal e c) Materiais Mistos.

4.5 Preparação dos Materiais Mistos

As dispersões de argila foram agitadas e deixadas em repouso por 30 minutos, dessa forma trabalha-se com a fração mais leve da suspensão. Foram retiradas alíquotas de 400 mL de cada amostra de argila, às quais foram misturados lentamente e sob agitação constante 175 mL do gel de cobalto. O material gelatinoso formado foi disperso em água, e separado por decantação (Figura 8.c). O procedimento foi repetido três vezes.

Os materiais mistos foram mantidos em suspensão aquosa, por conveniência, facilitando a formação de filmes. Os novos materiais mistos foram nomeados considerando a sigla adotada para cada argila acompanhada de Co para designar o cobalto coloidal, conforme segue: Br-Co, Ch-Co, SI-Co e VL-Co.

4.6 Técnicas para Caracterização dos Materiais Mistos

Dentre as técnicas utilizadas para a caracterização e para o estudo eletroquímico dos materiais mistos, destaca-se que a espectroscopia eletrônica (UV-VIS), análise termogravimétrica (TGA/DTA) e voltametria cíclica (VC) foram realizadas no ~~LABMAT~~, UNICENTRO. Enquanto que, as medidas de difração de raios-X (DRX) foram feitas no Laboratório de Materiais da UFPR e as medidas de FTIR foram obtidas no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do IQ-USP. Para todas as medidas, quando necessário, as amostras das argilas e dos materiais mistos, foram depositadas sobre uma lâmina de vidro e deixadas secando a temperatura ambiente em dessecador com sílica gel como agente secante.

4.7 Difração de Raios-X (DRX)

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro de raios-X da Shimadzu, modelo XDR6000, equipado com tubo de cobre ($\text{Cu K}_\alpha = 1.55418 \text{ \AA}$) operado em 40kV e 40mA e um monocromador de carbono.

4.8 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram obtidas com o equipamento analisador termogravimétrico simultâneo TGA/DTA Simens, modelo 6300, operando na taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 1200°C, sob atmosfera de nitrogênio.

4.9 Espectroscopia Vibracional (FTIR)

Espectros vibracionais foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo FTIR-8300. As amostras secas foram dispersas em KBr na proporção de 2% e, prensadas a vácuo para formar pastilhas para obtenção de espectros no modo por transmissão, na faixa de número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} .

4.10 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 com 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.

4.11 Voltametria Cíclica (VC)

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em um potenciostato/galvanostato da BAS modelo EPSILON. A célula eletroquímica utilizada é da BAS modelo Cell Stand C3, na configuração convencional de três eletrodos: Ag/AgCl (0,1 mol dm^{-3} KCl) como referência; um fio de platina como eletrodo auxiliar e um disco de platina (com área de 2mm) modificado com os materiais mistos como eletrodo de trabalho.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Considerações Gerais

As discussões dos resultados experimentais obtidos para os MM e seus materiais de partida, serão feitas visando responder questões básicas relacionadas à Química de Materiais: Como foram preparados? Como estão estruturados? Como se comportam? Qual sua utilidade? Onde podem ser empregados?

Inicialmente devemos considerar dois tipos de argilas bentonita: a bentonita sódica e a bentonita cálcica. As bentonitas sódicas e cálcicas têm, respectivamente, o sódio e o cálcio como principais cátions trocáveis e, de acordo com o maior ou menor grau de hidratação desses cátions podem ser divididas em dois grupos:

Bentonitas que incham: Constituídas pelo argilomineral montmorilonita o cátion predominantemente adsorvido é o sódio (ou lítio). Em meio aquoso, a bentonita sódica adsorve continuamente várias camadas de moléculas de água, inchando e aumentando de volume. Essa adsorção provoca completa dispersão das partículas em água [5-6].

Bentonitas que não incham: São idênticas em composição mineralógica às bentonitas sódicas, diferindo nos cátions trocáveis, que é predominantemente o cálcio, podendo conter também, isolado ou conjuntamente, o magnésio, o hidroxônio, o ferro e o alumínio. Expostas à umidade atmosférica, as bentonitas cálcicas adsorvem água até uma quantidade correspondente a três camadas moleculares; em meio aquoso, a adsorção de mais moléculas de água não ocorre; o inchamento é pequeno e as partículas se depositam (precipitam ou floculam) rapidamente quando em dispersões aquosas [5-6].

Neste contexto, considero necessário distinguir o significado dos termos “inchamento” e “expansão basal”. O “inchamento” é uma propriedade macroscópica em meio aquoso e a expansão basal é uma propriedade cristalina estrutural do plano basal (001) específica dos argilominerais esmectíticos. As bentonitas que não incham compreendem argilas que costumam ser chamadas de meta ou sub-bentonitas, que, além de montmorilonita, costumam conter argilominerais de camadas mistas illita-montmorilonita [5].

Ao preparar as dispersões das amostras de argilas, é possível discernir quais delas são sódicas e quais são cálcicas. As amostras Br e SI estão totalmente dispersas em água, enquanto as amostras Ch e VL apresentam corpo de fundo. Com isto conclui-se que Br e SI

são sódicas e Ch e VL cálcicas. Este comportamento pode ser visualizado nas fotos da Figura 8.a.

Os argilominerais têm capacidade de troca de íons, isto é, têm íons na superfície, entre as camadas e dentro dos canais da estrutura cristalina que podem ser trocados por reação química por outros íons em solução aquosa sem que isso venha trazer modificação na sua estrutura cristalina. As camadas sucessivas, do tipo 2:1, estão ligadas eletrostática e frouxamente entre si por isso, camadas de água ou de moléculas polares de espessuras variáveis, podem se intercalar entre elas. Quando argilominerais montmoriloníticos anidros são colocados em água ou em ambientes úmidos, os cátions se hidratam, a água entra entre as camadas e o espaçamento basal aumenta; nessas circunstâncias, os cátions adsorvidos são suscetíveis de ser trocados reversivelmente por outros cátions.

Na expectativa de melhor explorar as características das argilas foi realizada a interação destas com o cobalto coloidal com o propósito de modificar os espaços lamelares e a superfície do argilomineral. O gel, preparado pelo processo sol-gel, teve como precursor o acetato de cobalto(II). Ao adicionar hidróxido de sódio o pH do meio foi elevado acima de 9 e a cor do sistema, inicialmente rosa passou para castanho-esverdeado indicando a formação de Co(OH)_3 . O sistema ficou exposto ao ar e nessas condições tem-se a transição de Co(OH)_3 para CoOOH [40]. O gel obtido foi lavado para remoção do excesso de NaOH e outros solúveis, por três vezes e a água de lavagem teve o pH monitorado, cujo valor manteve-se constante em 10,8.

Após a realização da interação entre as argilas e o gel fica evidente que o tipo de argila, sódica ou cálcica, influi nas propriedades dos MM formados. Isto pode ser percebido pela análise da figura 8.c onde os MM Br-Co e SI-Co apresentam-se mais intumescidos que os MM Ch-Co e VL-Co. Com o intuito de verificar o grau de intercalação do gel entre as lamelas das argilas foram realizadas coleta de dados que possibilitem verificar o comportamento estrutural (DRX e TGA), espectroscópico (UV-Vis e FTIR) e eletroquímico (VC).

5.2 Difração de Raios X - DRX

A técnica de difração de raios X (DRX) é utilizada na determinação de fases cristalinas. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X [41].

Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno da difração. A DRX ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 8), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (8)$$

onde: n = número inteiro; λ = comprimento de onda dos raios X incidentes;

d = distância interplanar; θ = ângulo de difração.

Neste trabalho utilizamos a DRX para estudar e compreender o comportamento estrutural de argilas modificadas com cobalto coloidal. O padrão de difração de raios X das argilas apresenta picos típicos de Bentonita, que indica a presença de argilominerais do grupo da esmectita (E). Isto é confirmado pela presença de pico característico d_{001} (entre 14,0 Å - 15,0 Å) antes da inserção do gel de cobalto (Figuras 10,11, 12 e 13).

Todas as argilas utilizadas neste trabalho apresentam ainda um pico em 3,3 Å, que caracteriza a presença de quartzo (Q). Porém, para a amostra de argila verde-lodo, um pico em 10,0 Å e outro em 7,15 Å são observados, sendo estes característicos da presença de ilita (I) e caulinita (C) respectivamente (Figura 13).

Pode haver três casos extremos típicos de formação de compósitos resultantes da interação de um hóspede e uma matriz hospedeira (figura 9) [42].

1° - **Adsorção**: quando o hóspede é incapaz de intercalar entre as camadas (2:1 ou 1:1) do argilomineral.

2° - **Intercalação**: segundo tipo de compósitos, neste caso realmente nanocompósitos, existe quando o hóspede está intercalado entre as camadas 2:1, mas a delaminação ainda não é completa, existindo “pacotes” de camadas 2:1 intercaladas com a convidada (hóspede).

3° - **Delaminação**: O terceiro tipo ocorre quando o hóspede consegue delaminar (separar as lamelas) todas as camadas 2:1 do argilomineral.

A DRX identifica os dois primeiros tipos; o terceiro não apresenta picos de difração. No primeiro caso o difratograma de raios X para o argilomineral é idêntico ao do composto e no segundo caso o perfil para o composto é desordenado se comparado com o do argilomineral.

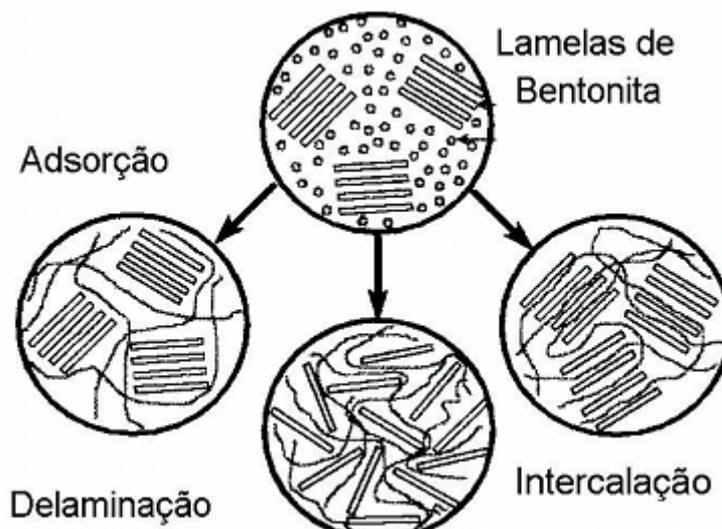


Figura 9: Ilustração de compostos após modificação da arquitetura das lamelas da bentonita [8].

Analisando as figuras 10, 11, 12 e 13 onde são mostrados os padrões de DRX para os materiais mistos (MM) nota-se que estes estão mais desordenados que os difratogramas dos respectivos materiais de partida (argilas) indicando que ocorreu a intercalação do gel entre as lamelas. Este fato pode ser verificado pelo aumento da distância interplanar d_{001} dos MM em comparação com as argilas, sumarizado na Tabela 2.

Tabela 2: Valores da distância interplanar (d_{001}) das argilas e dos seus respectivos MM.

Argila	d_{001} (Å)	MM	d_{001} (Å)	Δd_{001} (Å)
Brasgel	15,0	Br-Co	26,3	11,3
Sódica Importada	14,3	SI-Co	17,6	3,3
Chocolate	15,5	Ch-Co	21,1	5,6
Verde Lodo	15,5	VL-Co	28,7	13,2

Para os MM tem-se ainda, picos que não são observados para as argilas. Destaca-se, p.e., o aparecimento de um pico em aproximadamente $10,0^\circ$ ($d = 8,8 \text{ \AA}$) e outro em aproximadamente $25,1^\circ$ ($d = 3,52 \text{ \AA}$). Esses picos, comuns aos MM, sugerem que a nova fase cristalina presente é o CoOOH .

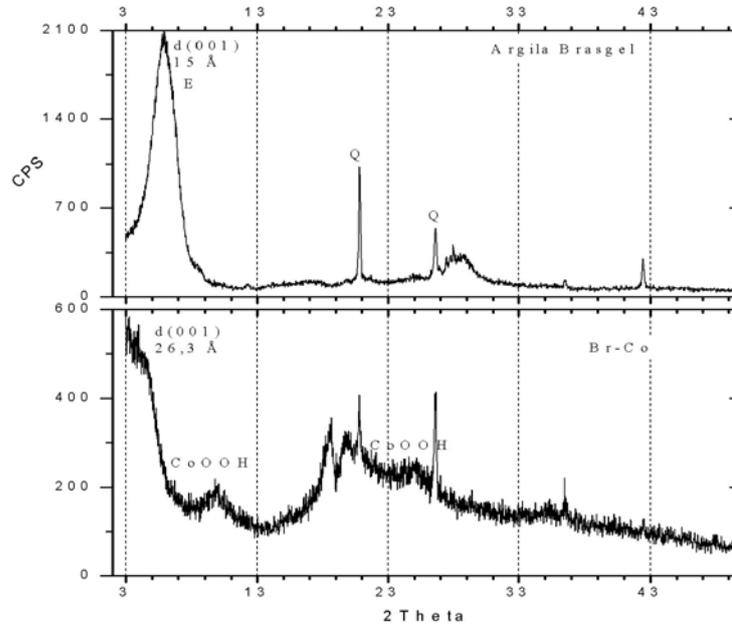


Figura 10: Padrão de difração de raios X para a argila Brasgel (Br) e do MM (Br-Co).

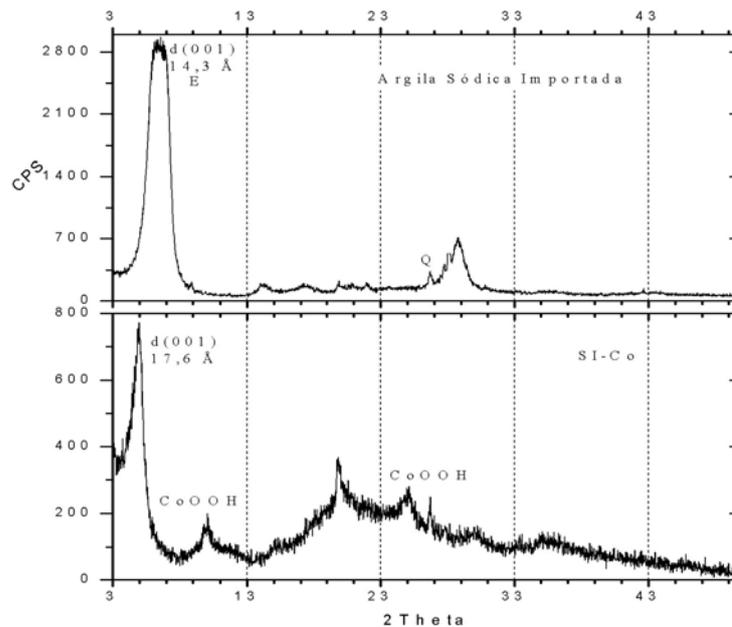


Figura 11: Padrão de difração de raios X para a argila Sódica Importada (SI) e do MM (SI-Co).

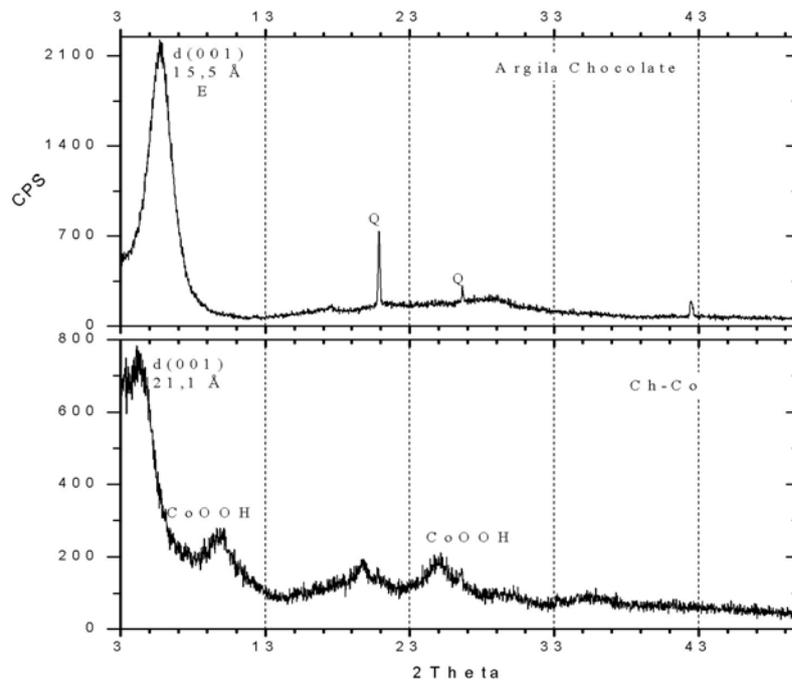


Figura 12: Padrão de difração de raios X para a argila Chocolate (Ch) e do MM (Ch-Co).

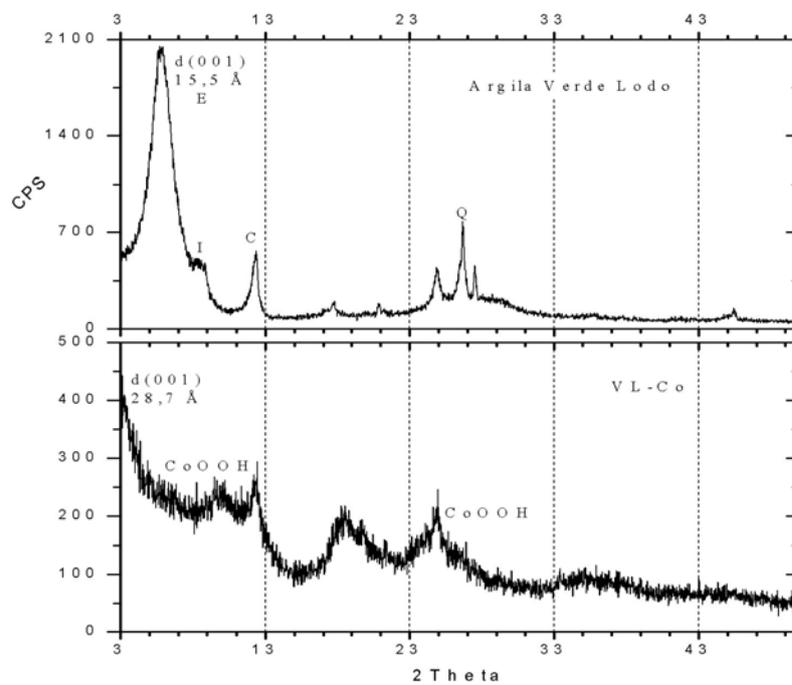


Figura 13: Padrão de difração de raios X para a argila Verde Lodo (VL) e do MM (VL-Co).

5.3 Análise Termogravimétrica (TG/DTA)

As técnicas de análise térmica empregadas foram: Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA). A TG é uma técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. DTA é uma técnica que consiste em medir a diferença de temperatura (DT) entre a substância e o material de referência, enquanto ambos estão sujeitos a um programa controlado de temperatura.

As curvas obtidas nos permitiram avaliar propriedades térmicas dos materiais (argilas, CoOOH e MM) através das curvas de decomposição térmica que fornecem os percentuais dos fragmentos de massa perdidos em função da temperatura.

De uma forma geral, as bentonitas apresentam comportamentos térmicos similares e as principais temperaturas de transição estão identificadas na figura 14. A água adsorvida nos argilominerais é um fator importante para o estudo das propriedades dos mesmos. No caso das bentonitas, quando a água está nos poros ou na superfície do argilomineral pode ser eliminada em baixas temperaturas (próxima à temperatura ambiente), já a água intercalada entre as lamelas requer maior quantidade de energia para ser totalmente eliminada (entre 200°C e 300°C) [5].

Na faixa de temperatura entre 59°C e 71°C todas as amostras (Br, Ch, SI e VL) apresentaram um pico intenso de perda de massa, o qual se atribui à saída de água fracamente adsorvida na superfície da argila. Em aproximadamente 255°C há picos menos intensos de perda de massa que são devidos a desidroxilação de óxi-hidróxidos de ferro. Entre 450°C e 700°C ocorre a desidroxilação das esmectitas. As amostras Br, Ch e VL têm pico em aproximadamente 255°C e outro entre 459°C e 468°C que caracterizam montmorilonitas ricas em ferro. A Argila SI mostra apenas o pico de desidroxilação da esmectita em 687°C o que nos leva a concluir que é uma montmorilonita com muito pouco ou sem ferro. Acima de 800°C ocorre colapso na estrutura cristalina das esmectitas [5, 43-44].

De acordo com Amorin e colaboradores [43], as curvas de análise térmica diferencial (DTA) apresentam picos endotérmicos característicos de moléculas de água e de grupos hidroxilas adsorvidos na estrutura da argila [43].

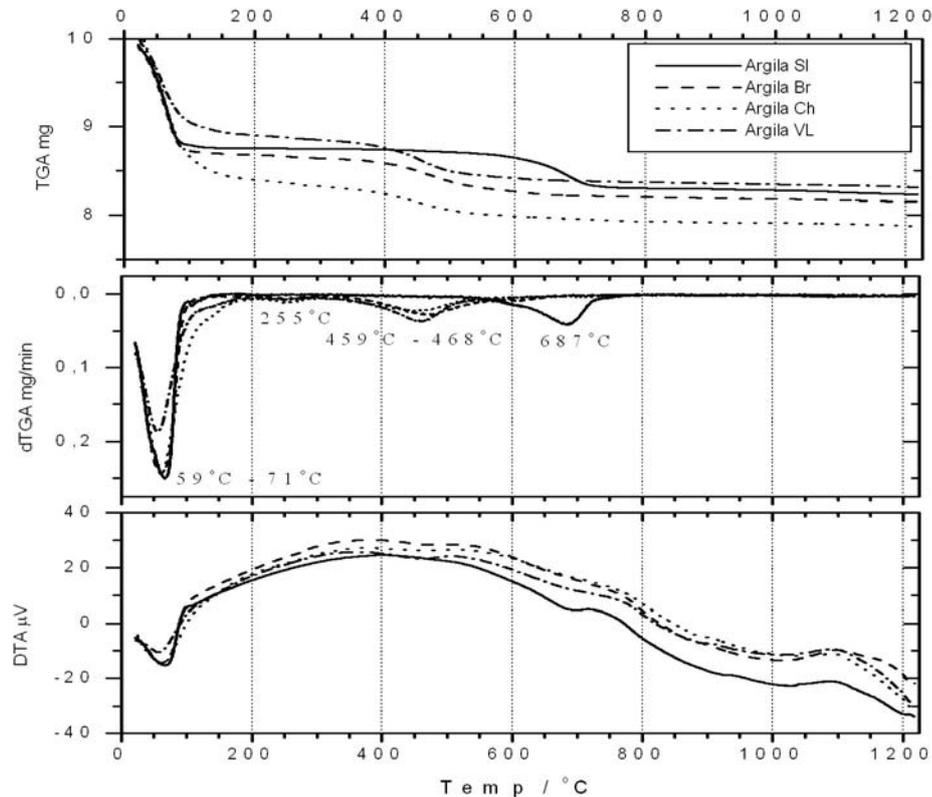
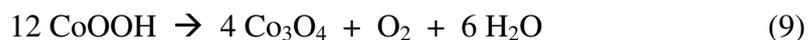


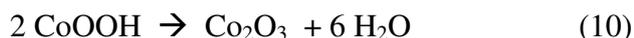
Figura 14: Curvas de TG/DTA para as argilas bentonita, obtidas na faixa da temperatura ambiente até 1200 °C, com rampa de 10 °C/min em atmosfera inerte (N₂). Tendo como material de referência a alumina.

Para o cobalto coloidal o comportamento térmico pode ser dividido em três etapas de perda de massa (figura15). A primeira etapa com pico de temperatura em 70 °C representa a perda de água fracamente adsorvida ou de hidratação. A segunda etapa com pico em 210 °C é devido à saída de glicerina.

Segundo Wu e colaboradores [40], em temperaturas acima de 300°C e em atmosfera de ar comprimido, CoOOH decompõem-se em Co₃O₄ com eliminação de O₂ e H₂O, conforme equação 9.



Por outro lado, atribuímos o terceiro processo de perda de massa, com picos em 326°C e 370°C, a decomposição do CoOOH em Co₂O₃ e H₂O, devido ao fato da análise termogravimétrica ter sido realizada em atmosfera de nitrogênio (N₂), assim propomos a equação 10.



A curva de análise térmica diferencial (DTA) apresenta dois picos endotérmicos característicos relacionados com a saída das moléculas de água (70 °C) e com a saída da glicerina (210 °C) [40]. Um terceiro pico endotérmico ocorre em 326-370 °C relativo à decomposição do CoOOH (equação 10), devido ao fato do CoOOH ser termodinamicamente mais estável que o Co₂O₃. Em 1100 °C tem um pico endotérmico relacionado a ao processo de cristalização do Co₂O₃, visto que nessa faixa de temperatura não ocorre variação de massa na curva TGA.

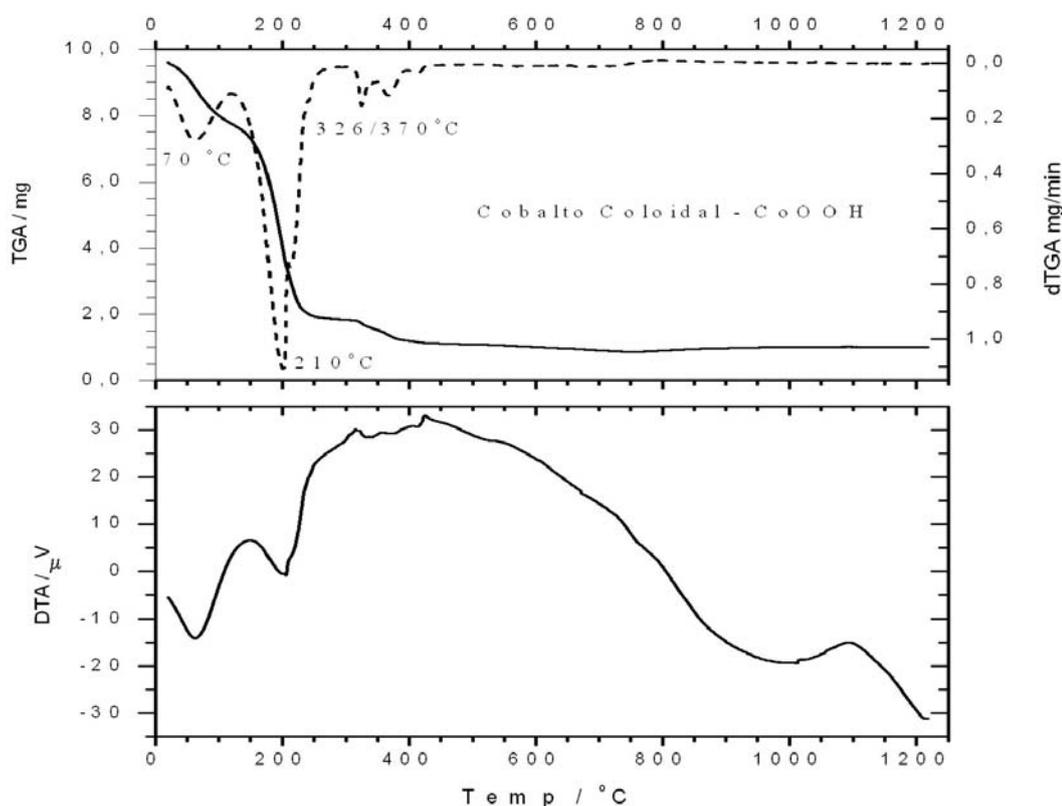


Figura 15: Curvas TG/DTA para o cobalto coloidal (CoOOH), obtidas na faixa da temperatura ambiente até 1200 °C, com rampa de 10 °C/min em atmosfera inerte (N₂). Tendo como material de referência a alumina.

Na figura 16 são mostradas as curvas TG/DTA para os MM. Todas apresentam o processo de perda de moléculas de água fracamente ligadas até 100°C e o pico de temperatura referente à saída de glicerina.

Porém, para os MM Ch-Co e VL-Co a saída da glicerina ocorreu em temperatura inferior (189°C) quando comparada aos MM Br-Co e SI-Co (205°C).

E, ainda, os MM Ch-Co e VL-Co apresentaram o pico referente à decomposição do CoOOH mais pronunciado (ou seja, maior perda de massa) que os MM Br-Co e SI-Co.

Comparativamente, as curvas de DTA para os MM apresentam picos endotérmicos e exotérmicos característicos de moléculas de água e de grupos hidroxilas adsorvidos na estrutura da argila e da decomposição do cobalto coloidal. Desses picos destacamos o pico endotérmico em torno de 200 °C relativo a saída das moléculas de glicerina, que de forma similar ao TGA estão agrupadas em sódicas (acima de 200 °C) e cálcicas (abaixo de 200 °C).

Analisando o comportamento térmico é possível concluir que os MM preparados a partir de montmorilonitas sódicas interagem mais fortemente com o gel de cobalto que os MM preparados utilizando montmorilonitas cálcicas. Este é um forte indício da natureza e do ambiente químico que cada classe de argila (sódica ou cálcica) possui e sua respectiva interação com o colóide alcalino CoOOH, utilizado para preparar os respectivos MM.

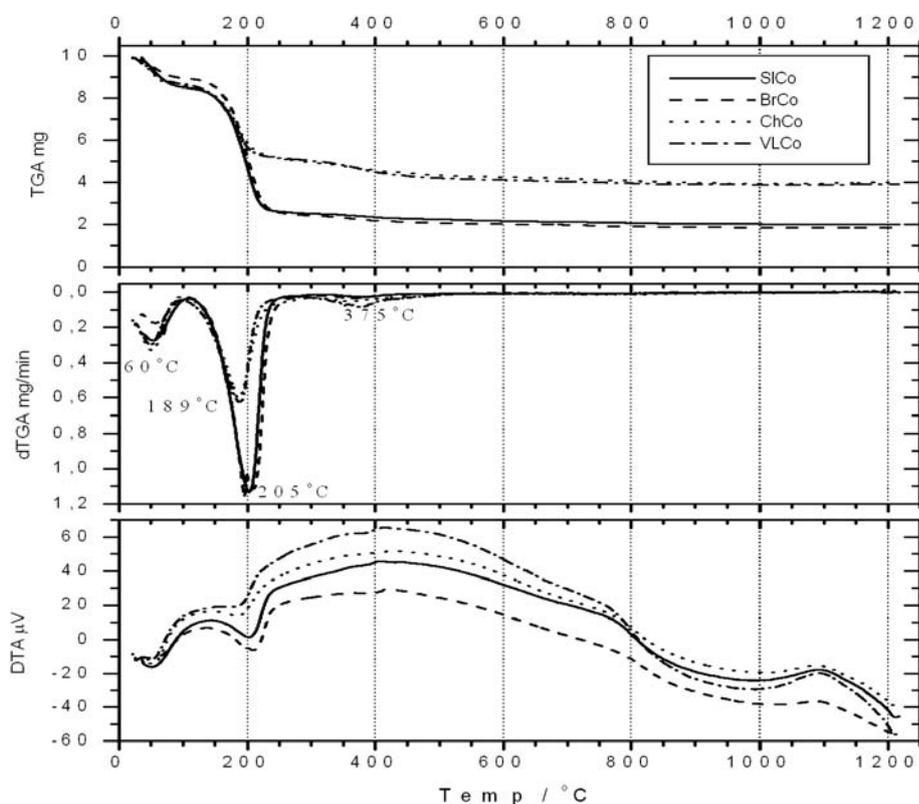


Figura 16: Curvas TG/DTA para os MM, obtidas na faixa da temperatura ambiente até 1200 °C, com rampa de 10 °C/min em atmosfera inerte (N₂). Tendo como material de referência a alumina.

5.4 Espectroscopia Vibracional (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é um dos métodos analíticos instrumentais disponíveis mais versáteis e com boa relação custo-benefício. Esta técnica pode fornecer informações da estrutura química das espécies químicas, além disso, possibilita análise de grupos funcionais de amostras desconhecidas, sem apresentar dificuldade operacional. A radiação infravermelha de frequência na faixa de $10000-100\text{ cm}^{-1}$ quando absorvida converte-se em energia de vibração molecular. O processo é quantizado e o espectro costuma aparecer como uma série de bandas porque a cada mudança de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de energia rotacional. São estas bandas de vibração-rotação, particularmente as que ocorrem entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$, que são de grande importância nas interpretações dos espectros de infravermelho. As intensidades das bandas são expressas em transmitância (T) ou absorbância (A).

Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação de forma que a distância interatômica aumenta e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações de ângulos de ligação, seja internamente em um grupo de átomos, seja deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo. Assim, por exemplo, a deformação angular assimétrica no plano, a deformação angular assimétrica fora do plano e as vibrações torcionais pertencem a esta última categoria e envolvem uma mudança nos ângulos de ligação com referência a um conjunto de coordenadas colocadas de modo arbitrário na molécula [45-46].

Os espectros de infravermelho para as amostras de argilas e de seus respectivos MM são mostrados nas Figuras 17,18,19 e 20. Os espectros das argilas Br, Ch, SI e VL são bastante similares e correspondem a quatro regiões distintas. A análise da região entre $400-800\text{ cm}^{-1}$ fornece informações sobre ocorrências de substituições isomórficas tetraédricas. Nela podem ser observadas as deformações angulares (Si-O-M) das ligações nos tetraedros. Também é comum a todas as amostras uma banda de vibração da ligação Si-O-Si manifestada em $1041,3\text{ cm}^{-1}$. A região espectral entre $1620-1650\text{ cm}^{-1}$ está relacionada com a deformação angular da água de hidratação. Na região entre $3400-3750\text{ cm}^{-1}$ observou-se para as três amostras um pico largo referente à deformação axial da água de hidratação na faixa de

3415-3445 cm^{-1} e na faixa de 3620-3630 cm^{-1} um pico mais definido referente a deformação axial de hidroxila estrutural.

Para os MM identificou-se duas regiões diferentes daquelas encontradas nos espectros de infravermelho das argilas. Foram observadas bandas na região entre 1200 e 1530 cm^{-1} , indicando a presença de grupos hidroxila complexados ao metal. A interação hidroxila-metal (M-OH), neste caso Co-OH, exibe um modo vibracional em torno de 1200 cm^{-1} [47-48]. Os MM apresentam também picos intensos na região entre 2800 e 2900 cm^{-1} devido à deformação axial das ligações C-H presentes na molécula de glicerina [45].

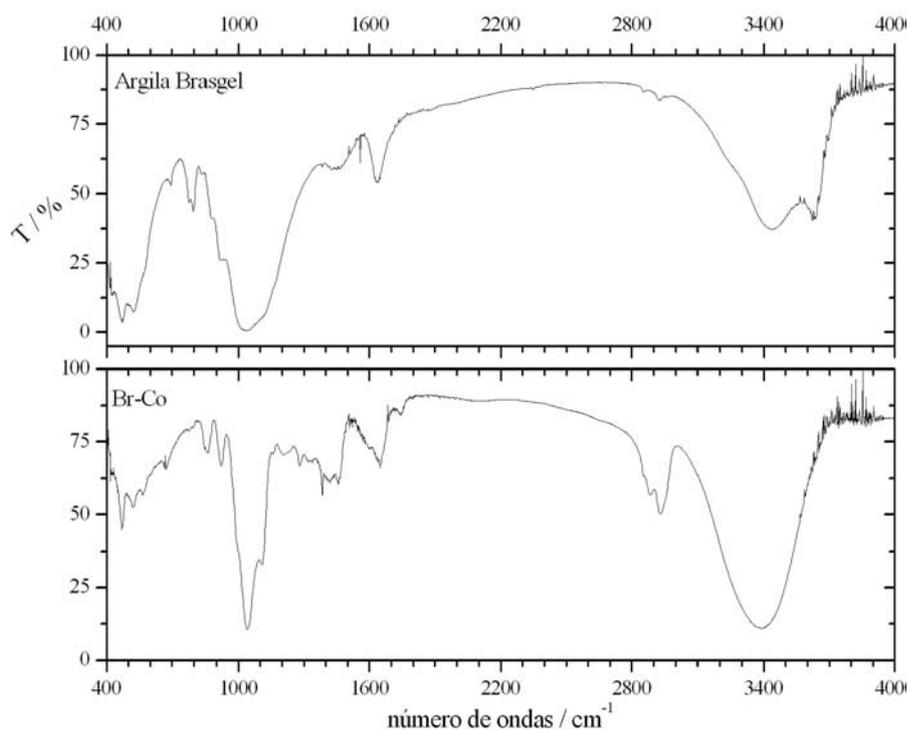


Figura 17: Espectro na região do infravermelho para a amostra de argila Br e seu respectivo MM.

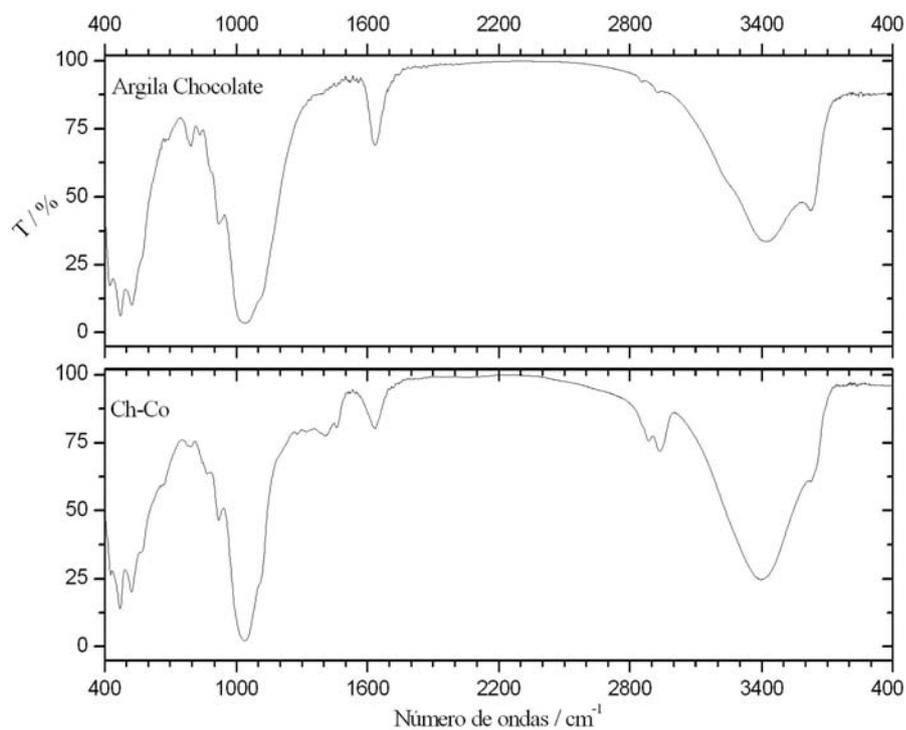


Figura 18: Espectro na região do infravermelho para a amostra de argila Ch e seu respectivo MM.

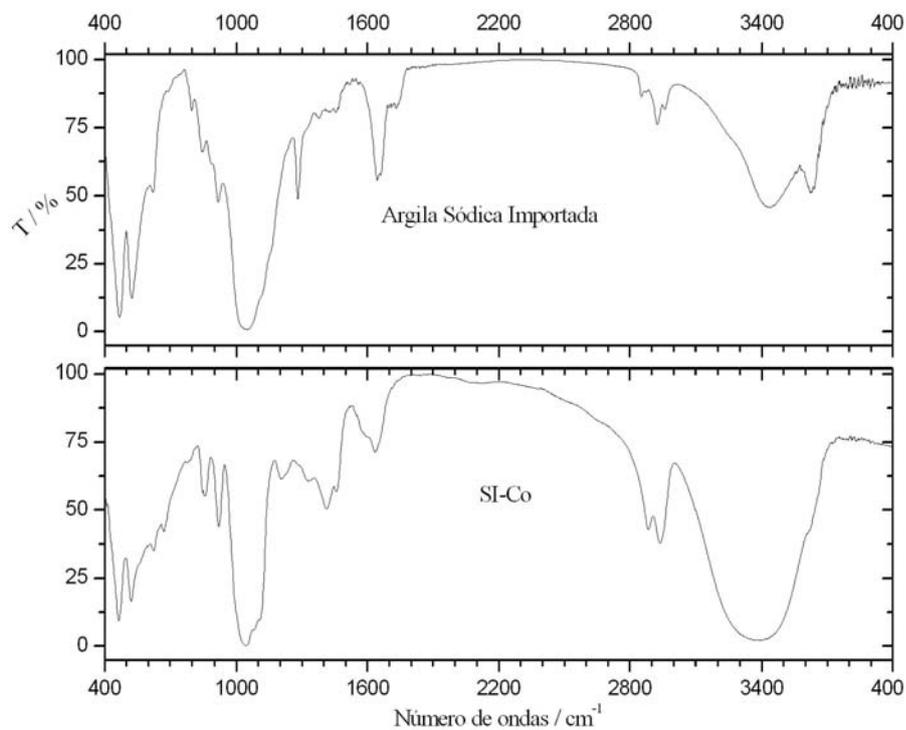


Figura 19: Espectro na região do infravermelho para a amostra de argila SI e seu respectivo MM.

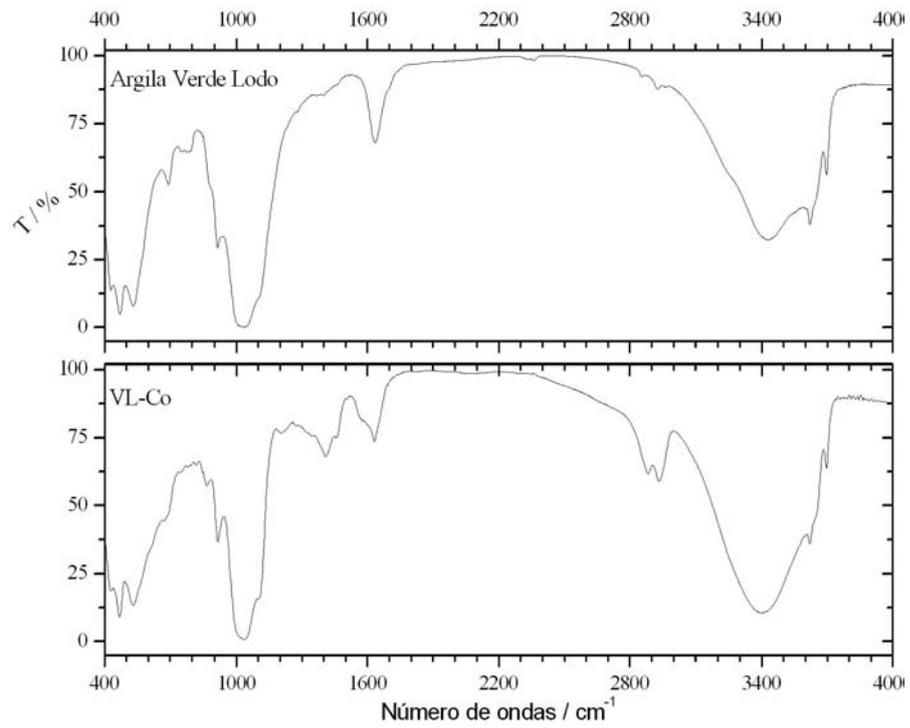


Figura 20: Espectro na região do infravermelho para a amostra de argila VL e seu respectivo MM.

5.5 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 21 são mostrados os espectros eletrônicos para o cobalto coloidal, para os materiais mistos e as respectivas argilas. No espectro do 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 $O \rightarrow Co(III)$. A terceira banda está situada acima de 850 nm e pode ser devido 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 ferro(III).

Os espectros eletrônicos para os MM apresentam as bandas características para a transição d-d e para a transferência de carga, com pequenos deslocamentos, sem conseqüências redox, ou seja a interação mantém o estado redox do $Co(III)$. Porém, pequena alteração ocorre na natureza alcalina do colóide, pois a banda situada acima de 850 nm não aparece em nenhum dos MM, sugerindo um interação do tipo $Co-O-Si$, que esperamos confirmar pela atribuição dos espectros vibracionais já obtidos.

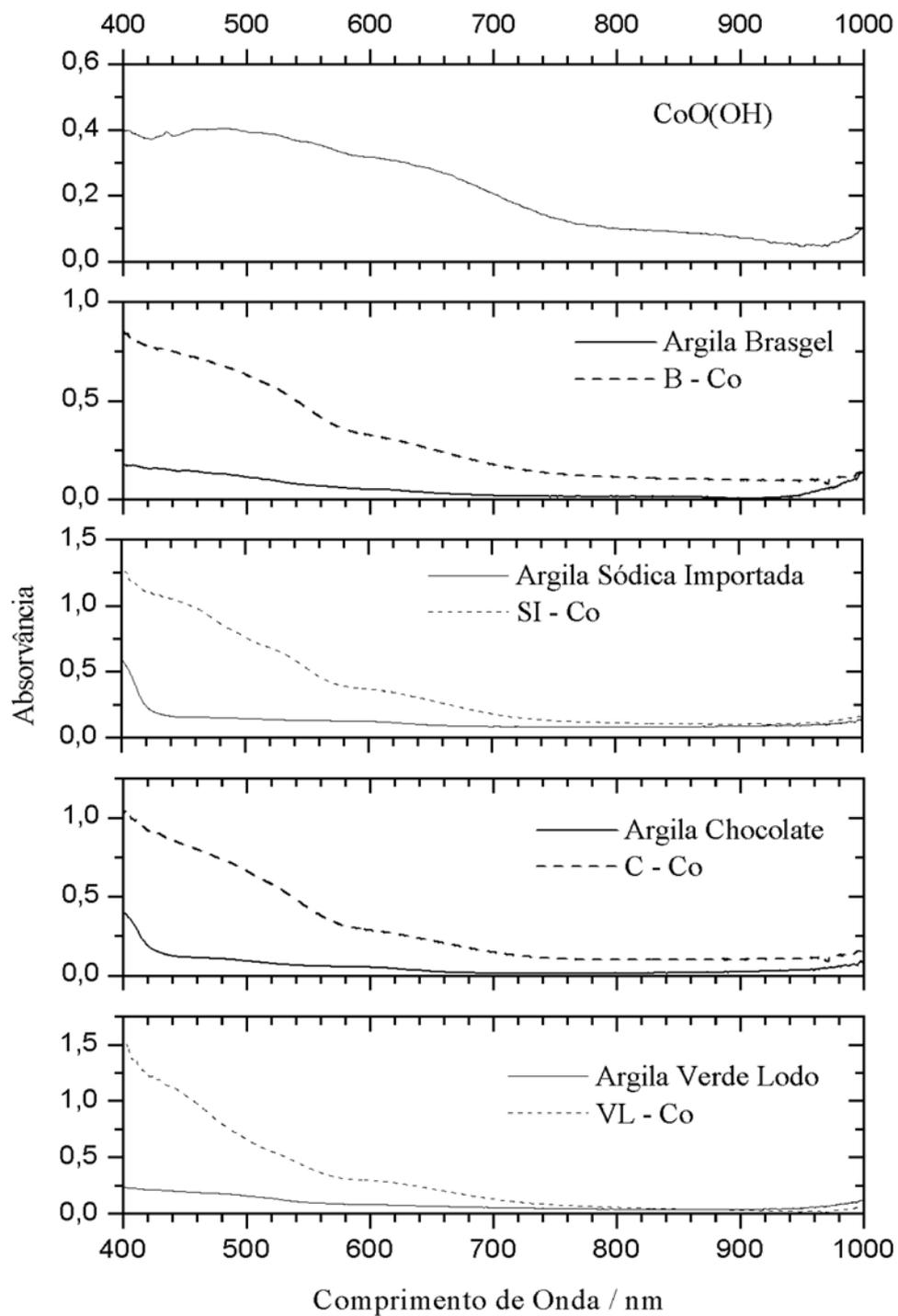


Figura 21: Espectros eletrônicos (UV-Vis) por reflectância difusa para os materiais de partida CoOOH e argilas, e para os respectivos MMs.

5.6 Voltametria Cíclica

A voltametria é uma técnica eletroquímica que consiste em aplicar sobre o eletrodo de trabalho um potencial contínuo, que varia com o tempo; ocasionando reações de oxidação e redução nas espécies eletroativas presentes na solução. As informações qualitativas e quantitativas sobre as espécies químicas, que são obtidas a partir desta técnica são representadas em uma curva de corrente-potencial chamado de voltamograma.

A técnica de voltametria cíclica consiste em realizar a varredura do potencial direto e inverso em vários ciclos sucessivos, observando-se os picos catódicos e anódicos da espécie eletroativa. Se houver adsorção do metal no eletrodo, os picos catódicos e anódicos irão crescer a cada varredura, até que haja saturação na superfície do eletrodo. Este crescimento irá ocorrer no mesmo potencial se o sistema for reversível, isto é, se a quantidade de cargas envolvidas nas varreduras catódicas e anódicas for idêntica [49].

Os MM apresentam boa estabilidade em solução aquosa, característica esta bastante interessante já que os mesmos serão utilizados como modificadores de eletrodos. Desta maneira, para a caracterização eletroquímica dos MM um eletrodo de platina foi modificado pela deposição direta de alíquotas das suspensões dos colóides e evaporação do solvente, obtendo-se um filme do material na superfície do eletrodo, conforme Figura 22.

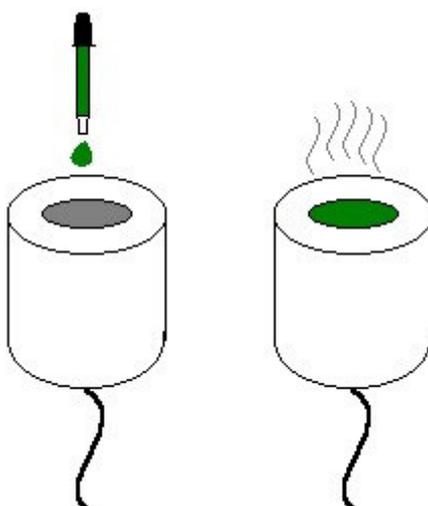


Figura 22: Representação esquemática do processo de modificação da superfície eletródica com os MM.

Neste trabalho, o estudo eletroquímico foi realizado em diferentes eletrólitos suporte (LiOH, NaOH e KOH), porém discutiremos apenas os resultados para a solução de NaOH (0,5 M), o qual apresentou melhor reversibilidade e é o eletrólito mais comumente utilizado nos estudos envolvendo géis inorgânicos alcalinos. Discutiremos também os resultados preliminares envolvendo a aplicação dos MM como material para realizar a eletrocatalise do ácido ascórbico (AA).

Estudo de caso 1: Comportamento Eletroquímico para o CoOOH coloidal

Para propósito de comparação e melhor compreensão do comportamento eletroquímico dos MM, o gel inorgânico de cobalto (CoOOH) utilizado na preparação dos colóides mistos foi previamente estudado, seguindo o mesmo procedimento, ou seja a superfície do eletrodo de trabalho foi modificada com alíquotas do cobalto coloidal e deixado secar a temperatura ambiente, formando um filme eletroativo.

Na figura 23 são mostrados a série de VC para o eletrodo modificado com cobalto coloidal em 3 momentos distintos para um mesmo filme. Ou seja, na VC inicial (Fig. 23A) o eletrodo modificado com CoOOH apresenta um par redox com E_{pc} em -370 mV e E_{pa} em -240 mV. Depois de decorrido 1h de permanência do eletrodo modificado na solução de NaOH surge, entre -700 mV e -800 mV, uma nova região de picos redox. Após 2h de permanência do eletrodo na solução de NaOH, o perfil dos pares redox são bem definidos.

As correntes de pico em E_{pc} -340 mV e E_{pa} -240 mV foram atribuídas ao processo Co(III)/Co(II) e a região do voltamograma entre -600 mV e -1000 mV atribuímos ao processo de intercalação/desintercalação de H^+ , como sugere a equação abaixo.



A presença de íons OH^- possibilita a entrada de H^+ durante a redução e sua saída durante a oxidação com a formação de hidróxido de cobalto e do óxido-hidróxido de cobalto.



A equação completa pode ser representada por:



A evidência de entrada e saída de H^+ foi evidenciada quando substituímos os eletrólitos alcalinos por eletrólitos salino (NaCl) ou não alcalino (NaClO_4), não ocorrendo os processos redox registrados em meio alcalino. Isso sugere que os filmes de géis inorgânicos alcalinos são dependentes da natureza do eletrólito suporte para que ocorra a condução iônica e posteriormente a condução eletrônica.

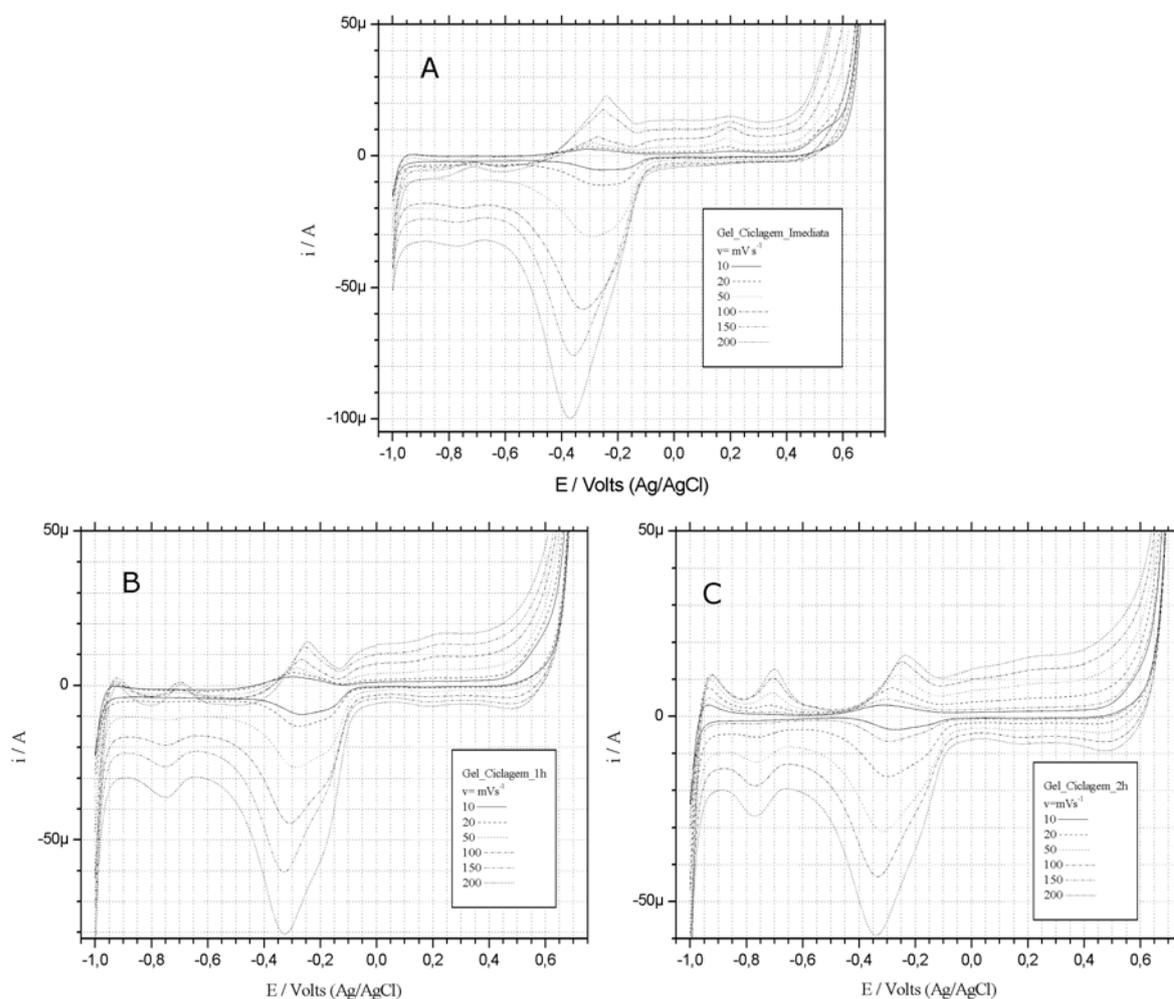


Figura 23: Série de VC em função da velocidade de varredura para o eletrodo modificado com CoOOH em diferentes tempos. A) Ciclagem imediata, B) Após 1 h e C) Após 2 h.

Estudo de caso 2: Comportamento Eletroquímico dos MM

Na figura 24 são mostradas as séries de VC em função da velocidade de varredura para o eletrodo modificado com os respectivos MM. Os VC foram obtidos imediatamente após a secagem do eletrodo a temperatura ambiente.

Dentre os MM, três apresentaram resultados similares ao do CoOOH após 2h de contato do eletrodo de trabalho com a solução de eletrólito, isso sugere que o cobalto coloidal está estruturado no argilomineral e seu processo redox é facilitado. Por outro lado, devemos lembrar que o MM é formado por uma estrutura rígida que tem como principal característica ser trocadora de cátions, desta forma a migração/inserção de H^+ é muito mais rápida, facilitando o processo redox descrito para o CoOOH.

O MM envolvendo a argila verde lodo (VLCo) apresenta comportamento bastante distinto com pico de redução em -340mV e de oxidação em 302mV, o que evidencia a formação de uma fase diferente dos demais MM.

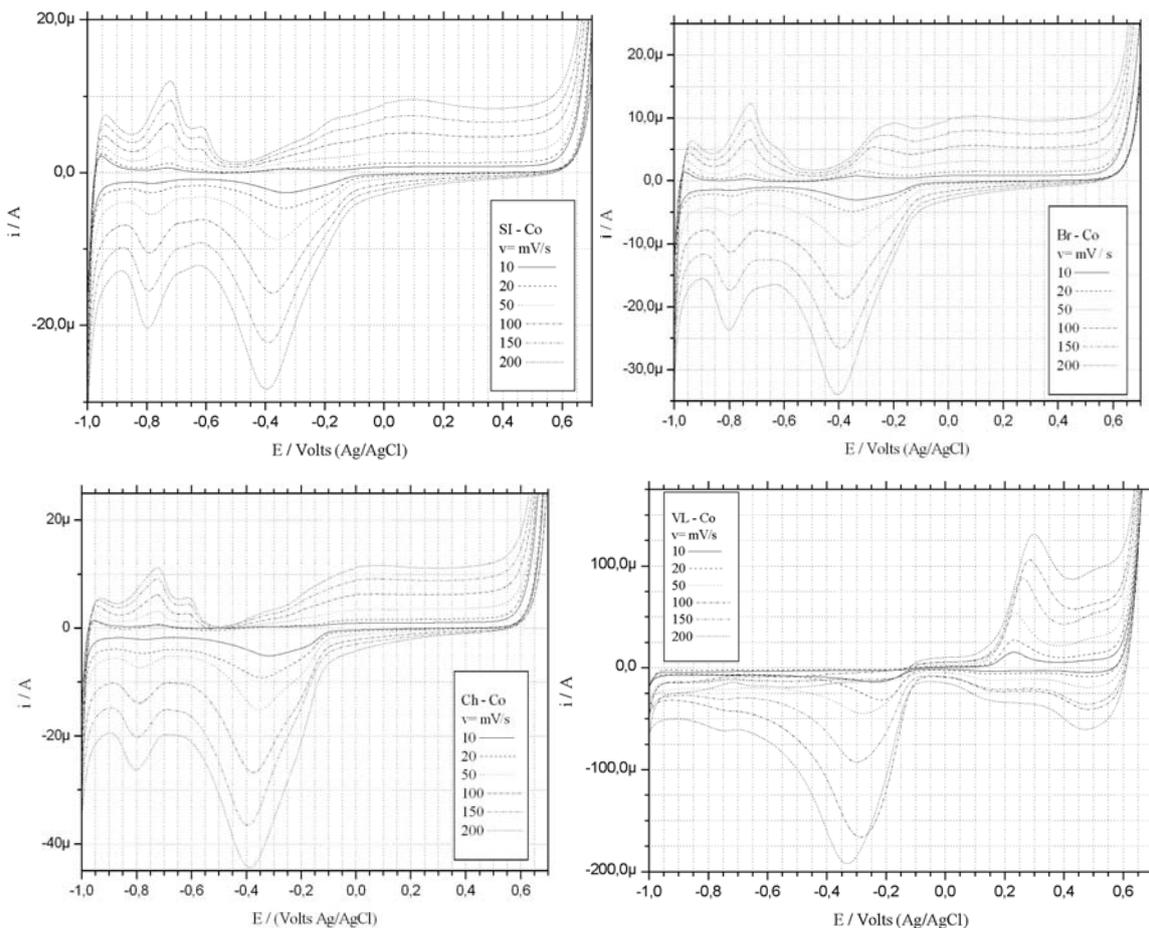


Figura 24: VC para os materiais mistos em solução aquosa de NaOH (0,5M).

Estudo Aplicado: MMs como Sensores Catalíticos para Ácido Ascórbico

Os sensores produzidos pela modificação do eletrodo base de platina pela adição dos MM foram testados para a detecção de ácido ascórbico (AA), por isso julgou-se interessante conhecer sua estrutura e aplicabilidade.

O ácido ascórbico, vitamina C, (pK_{a1} 4,2 e pK_{a2} 11,34) é uma cetolactona de seis carbonos, estruturalmente relacionada à glicose e outras hexoses. Sofre oxidação reversível no organismo para ácido desidroascórbico (figura 25). Esse último possui a atividade integral do ácido ascórbico. Já na oxidação eletroquímica, o ácido sofre oxidação pela transferência de dois elétrons em duas etapas, perdendo um elétron em cada uma delas. O processo envolve a participação de um ânion radical do ácido desidroascórbico, que sofre reação de hidratação para formar um produto eletroinativo [36].

O AA atua como co-fator em diversas reações de hidroxilação e amidação através da transferência de elétrons para enzimas que fornecem equivalentes redutores em muitas reações biológicas. Outra função importante do ácido ascórbico está relacionada a síntese de colágenos, proteoglicanos e outros constituintes orgânicos da matriz intercelular em diversos tecidos, como os dentes, osso e endotélio capilar. As concentrações elevadas de AA no sistema nervoso provavelmente se explicam pela necessidade de ascorbato para a síntese de neurohormônios e de noradrenalina. A vitamina C participa do metabolismo do triptofano e dos neurotransmissores, serotonina e dopamina [39, 50].

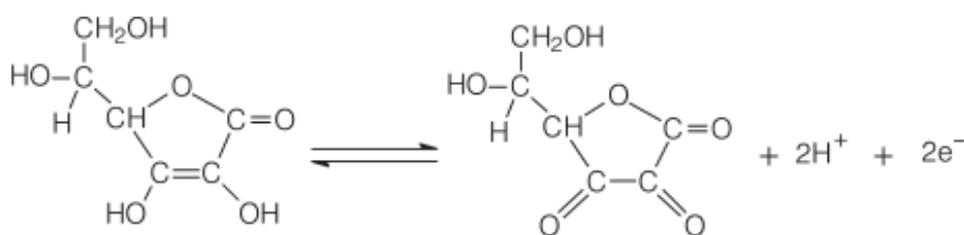


Figura 25: Oxidação do ácido ascórbico ao ácido desidroascórbico [50].

Com o intuito de verificar as propriedades catalíticas dos MM, realizou-se estudos utilizando o ácido ascórbico como analito. VCs foram registrados para o estudo da eletrocatalise do AA. A solução de AA (0,25M) foi preparada momentos antes de ser utilizada.

O procedimento experimental adotado foi o mesmo para os quatro MM. Este consiste em adicionar na cela eletroquímica contendo 10 mL de NaOH (0,5M), alíquotas da solução de AA. A figura 26 mostra o perfil eletroquímico do MM Br-Co frente ao analito. Os VCs foram obtidos na velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} .

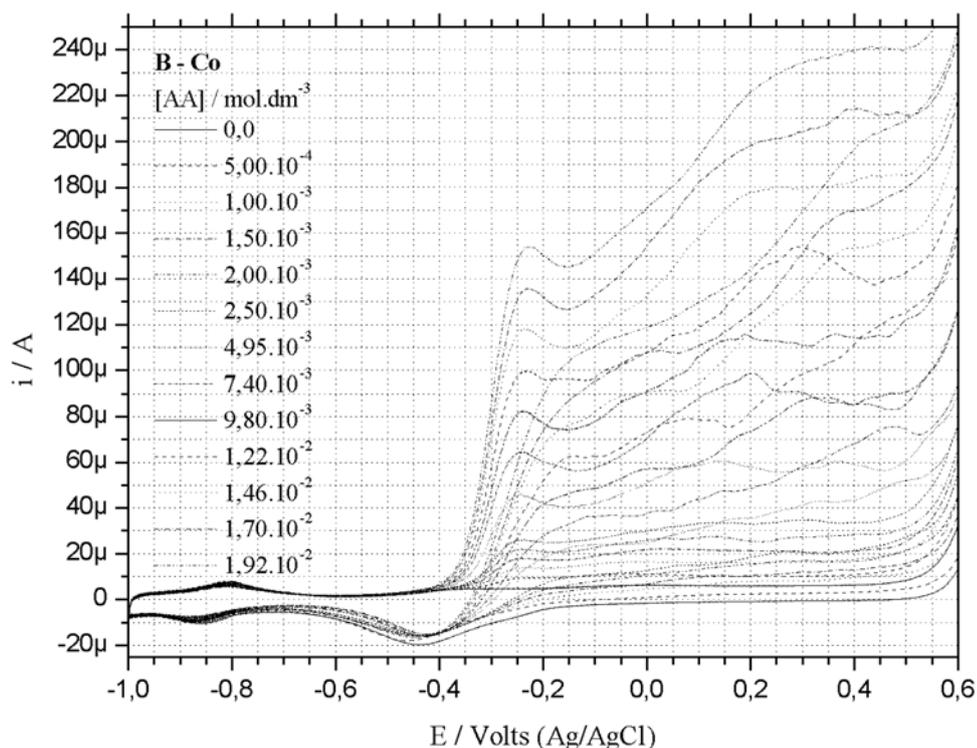


Figura 26: VC para o eletrodo modificado com o MM Br-Co, com adições sucessivas de AA, utilizando NaOH (0,5M) como eletrólito suporte.

Comparativamente, os MM provenientes das amostras de bentonitas sódicas (Br-Co e SI-Co) originam voltamogramas bem definidos, enquanto que para os MMs provenientes de argilas cálcicas (Ch-Co e VL-Co) os perfis dos voltamogramas passam a ter ruído com o aumento da concentração de AA. Atribuímos esse comportamento à diferença de plasticidade das argilas e sugerimos que o filme, no caso dos MM Ch-Co e VL-Co, é destruído.

A figura 27 mostra o comportamento para os quatro materiais mistos em função do aumento da concentração de ácido ascórbico (AA). Para cada adição de AA, um correspondente aumento na corrente anódica foi observado acompanhado por um decréscimo na corrente catódica. O eletrodo modificado com os MM mostrou uma resposta linear para a oxidação catalítica do ácido ascórbico. Para todas as medidas a concentração de AA mínima

foi de 5.10^{-4} M e a concentração máxima foi de $1,92.10^{-2}$ M. Para obter os gráficos, o potencial de pico, na oxidação do AA, foi fixado para cada MM traçando-se a i_{pa} versus [AA].

Desenvolvemos este estudo para verificar a capacidade electrocatalítica do eletrodo modificado com os MM, como mediador na oxidação do ácido ascórbico. Outros estudos serão realizados considerando a natureza do eletrólito (controle de pH) e o tipo de analito: redox (ácido ascórbico, dopamina, catecol, etc.) e não redox (ácido oxálico, uréia, etc.).

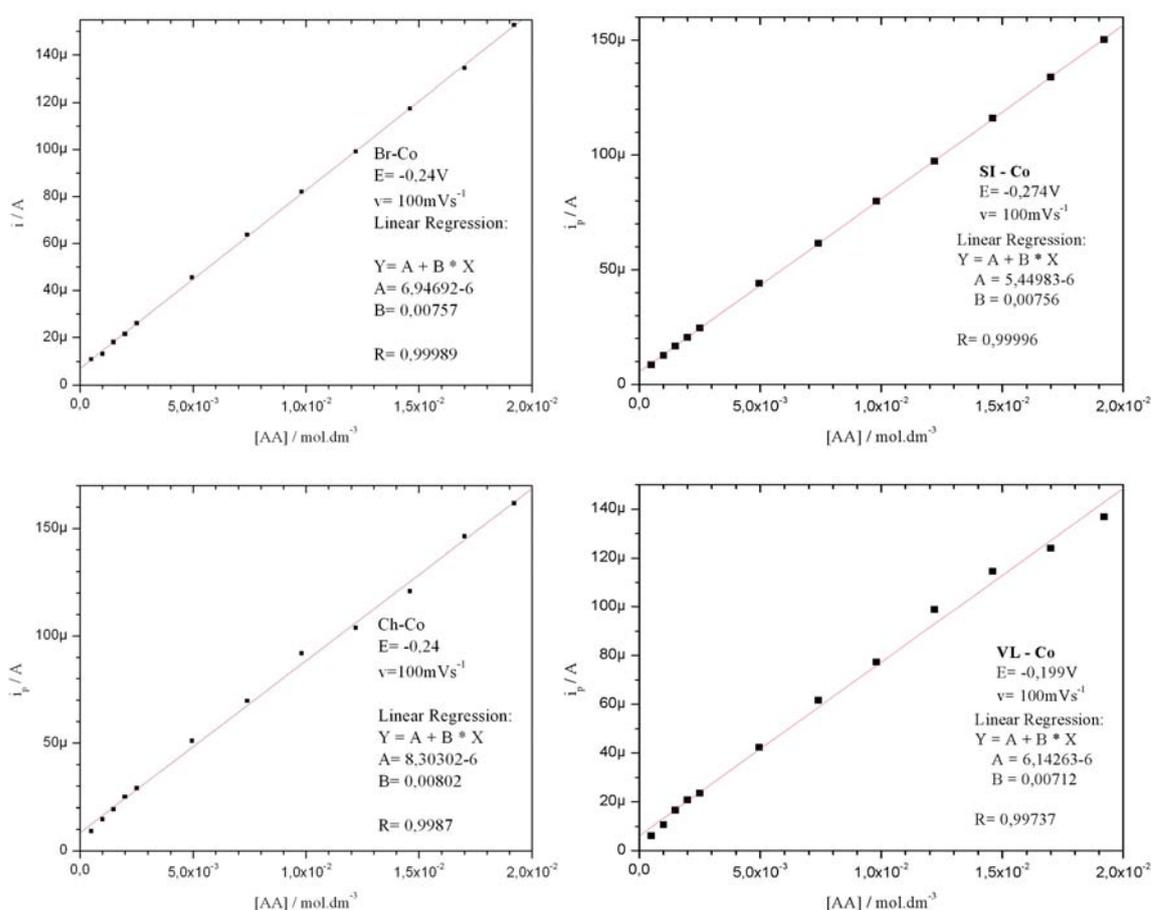


Figura 27: Gráfico da corrente vs a concentração de ácido ascórbico para os quatro materiais mistos.

6. CONCLUSÕES

A caracterização das argilas e seus respectivos materiais mistos com cobalto coloidal levam a compreensão de diferentes aspectos relacionados à composição e estrutura dos novos materiais preparados. Os resultados atribuídos para os MM demonstram que houve a formação de compostos de intercalação com presença de fase cristalinas distintas dos materiais de partida. Assim, os MM corresponderam às expectativas propostas para o desenvolvimento deste trabalho.

Obtivemos novos materiais resultantes da interação entre argilominerais que aliam baixo custo e boas características estruturais com um gel de cobalto coloidal preparado através do processo sol-gel que apresenta versatilidade por não requerer vidrarias e instrumentos sofisticados bem como, o uso de reagentes que custam caro.

Os padrões de DRX mostram que o espaçamento basal $d(00l)$ das argilas aumentou após a interação com o gel de cobalto coloidal (CoOOH) isso evidencia que o gel foi intercalado entre as lamelas das argilas. Nos difratogramas dos MM aparecem novos picos devido à presença do gel de cobalto indicando que novas fases foram formadas.

As curvas de TG/DTA dão um indicativo da estabilidade térmica dos materiais e esta depende do tipo de argilomineral utilizado como precursor do material misto.

Os espectros de infravermelho foram fundamentais para sustentar as informações discutidas nos difratogramas, pois foi 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-OH, comprovando a intercalação.

Resultados de VC demonstram que o objetivo de se modificar argilas com géis inorgânicos visando aplicações eletroquímicas foi atingido e, futuramente, pretende-se explorar mais especificamente a aplicação como dispositivos amperométricos, potenciométricos ou para mediar processo de catálise e eletrocatalise.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AIROLDI, C.; DE FARIAS, R. F. Alcóxidos como Precursores na Síntese de Novos Materiais através do Processo Sol-Gel. **Química Nova**, Vol. 27, nº1, 84–88, 2004.
2. CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. Capítulo 17. 5ª Edição, Editora LTC, (2002).
3. TANG, C-W, WANG, C-B, CHIEN, S-H. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. **Thermochimica Acta** 473 (2008) 68 – 73.
4. ZARBIN, A.J.G, Química de (Nano)materiais. **Química Nova**, Vol.30, nº 6, 1469–1479, 2007.
5. SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas. Volume 1. 2ª Edição. Editora Edgard Blücher Ltda, (1989).
6. SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas. Volume 2. 2ª Edição. Editora Edgard Blücher Ltda, (1989).
7. D. HURLBUT, Manual de Mineralogia, Vol.2, LTC, (1985)
8. LIRA, L. M. Avaliação de sistemas nanoparticulados baseados em bentonita sódica purificada como incrementadores de dissolução em comprimidos preparados por granulação úmida e compressão direta. Rio de Janeiro, 2004, 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Rio de Janeiro.
9. R.J.HUNTER, Foundations of Colloid Science, Vol.1, Oxford University Press, 1987
10. SUMÁRIO MINERAL 2000. Disponível em <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/Bentonita.pdf>>. Acesso 28/10/2008.
11. Disponível em: <<http://www.Rc.unesp.br/museumdpm/banco/silicatos/filossilicatos/montmorilonita.html>>, acesso em 15/12/2007.
12. Disponível em <<http://www.remco.com/ix.htm>>, acesso em 15/12/2007
13. D. O'HARE, D. W. BRUCE. Inorganic Materials, second Edition, John Wiley, New York (1997).
14. R. ACHOLLHOM. Physica, 98B, 89 (1980).
15. M. OGAWA E K. KURODA. Chemical Review, 95, 399 (1995)
16. M. B. DINES, J. CHEM. EDUC. 51, 221 (1974)

17. L. BLUMENFELD, *Solid State Ionics* 68, 105 (1994).
18. CLEARFIELD AND D. S THAKUR, *Appl. Catal.*, 26 (1986).
19. E. RUIZ-HITZKY, *Adv. Mater.*, 5, 334 (1993).
20. BERGAYA, F., LAGALY, G. Surface Modification of Clay Minerals. **Applied Clay Science**. 19, p.1-3. 2001.
21. De Lira, L. F. B. Nanocompósito Montmorilonita/Polipirrol: Preparação, Caracterização e Aplicação como sensores de Voláteis. Recife, 2006, 97f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco.
22. Mc GINITY, J. W., HARRIS, M. R. Increasing Dissolution Rates of Poorly Soluble Drugs by Adsorption to Montmorillonite. **Drug Development and Industrial Pharmacy**. 6 (1), p. 35-48. 1980a.
23. ILLER, R. K., *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York (1979).
24. HIRATSUKA, R. S; SANTILI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O Processo Sol-gel: Uma visão Físico-Química. **Química Nova**, Vol. 18, nº2, 171 – 180, 1995.
25. ROCHA, M. A. Nanocompósitos Baseados e Argila Bentonita e Hidróxido de Níquel Coloidal. Guarapuava, 2004, 64f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Estadual do Centro Oeste.
26. ALFAYA, A.A.S, KUBOTA, L.Utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores., **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 5, p. 835-841, 2002.
27. BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W.; *Sol – Gel Scienc*, Academic Press: San Diego, 1990.
28. BRADLEY, D. C.; MEH ROTRA, R. C.; GAUR, D. P.; *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, 1978.
29. MANDLER, D.; TURYAN, I.; *Electroanalysis*, **1996**, cap 8, 207p
30. SOUZA, M. F. B. Eletrodos Quimicamente Modificados Aplicados à Eletroanálise: Uma Breve Abordagem. **Química Nova**, v 20, n 2, p. 191–195, 1997.
31. PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em Modificação de Eletrodos Amperométricos para Aplicações Eletroanalíticas. **Química Nova**, v 25, n 6, p. 1012–1021, 2002.

32. FREIRE, R. S.; PESSOA, C. A.; KUBOTA, L. T. Emprego de monocamadas auto-organizadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. **Química Nova**, v 26, n 3, p. 381–389, 2003.
33. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Gerhartz W., Ed. New York (1986), v 4, 543.
34. LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores Eletroquímicos: Considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v 29, n 6, p. 1318 – 1325, 2006.
35. HASSAN, S. S.; ELNEMMA, E.; HAMADA, M.; **Electroanalysis**, 1995, 7, 656.
36. FEI, J. J.; LUO, L. M.; HU, S. .; GAO, Z. Q. Amperometric determination of ascorbic acid electrodeposited redox polymer film modified gold electrode. **Eletroanalys. V** 16, n 4, p 319-323, 2004.
37. JACOBS, DAVID S. (editor-in-chef) [et al]. Laboratory Test Hand Book. 4th ed. New York: Lexi-Comp Inc., 1996.
38. Wikipédia a encyclopédia livre, Dopamina. Acesso em 16 de dezembro de 2007. Disponível em <http://med.javeriana.edu.co/fisiologia/fw/c561.htm>
39. VOET, D.; VOET, J. G. Biochemistry. 2nd ed. New York : J. Wiley & Sons, 1995, p. 24.
40. Wu, R-J; Wu, J-G; Tsai, T-K; Yeh, C-T. Use of cobalt oxide CoOOH in a carbon monoxide sensor operating at low temperatures. **Sensors and Actuators B** 120, 104-109, 2006.
41. ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction. **Cerâmica**, v 48, 34–37, 2002.
42. COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, S. H.; Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas – Uma Revisão. **Química Nova**, Vol 30, nº5, 1282–1294, 2007.
43. AMORIM, L.V; GOMES, C.M; LIRA, H.L; FRANÇA, K.B; FERREIRA, H.C. Bentonites from Boa Vista, Brazil: Physical, Mineralogical and Rheological Properties. **Materials Research**, Vo 17, nº4, 583-593, 2004.
44. Caracterização Cristalográfica Preliminar de Bentonitas Brasileiras. Disponível em: http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_X_jic_2002/Joao.pdf.

45. SILVERSTEIN, R.M., BASSIER, G.C., MORRILL, T.C. Espectrometria no Infravermelho. Em: Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 5ª ed. Editora Guanabara Koogan. Pág. 86-89. 1994.
46. CULLUM, D.C. **Introduction to Surfactant Analysis**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1994. p. 143-147; 269.
47. NAKAMOTO, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, New York, **1980**.
48. PREDOANA, L., MALIC, B., KOSEC, M., CARATA, M., CALDARARU, M., ZAHARESCU M., Characterization of LaCoO₃ powders obtained by water based sol-gel method with citric acid. **Journal of the European Ceramic Society**, 02/2007.
49. BRETT, A.M.O.; BRETT, C.M.A. **Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**, Oxford University Press, v.5, p. 236-244, 416-418, 1996.
50. FORNARO, A.; COICHEV, N. Ácido L-Ascórbico: reações de complexação e de óxido-redução com alguns íons metálicos de transição. **Instituto de Química da Universidade de São Paulo** - São Paulo – Julho 2007.
51. PRALONG, V.; VIDAL-DELAHAYE, A.; BEAUDOIN, B.; GÉRAND, B.; TARASCON, J. M. Oxidation mechanism of cobalt hydroxide to cobalt oxyhydroxide. **Journal of Materials Chemistry**, v 9, p. 955-960, January 1999.
52. HOSONO, E.; FUJIHARA, S.; HONMA, I.; ICHIARA, M.; ZHOU, H. Synthesis of the CoOOH fine nanoflake film with the high rate capacitance property. **Journal of Power Sources**. 158, p 779-783, 2006.
53. WASS, J. R. T.; PANAS, I.; ÁSBJÖRNSSON, J.; AHLBERG, E. Quantum chemical modeling of oxygen reduction on cobalt hydroxide and oxyhydroxide. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 599, p. 295-312, 2007.
54. XIANG, Y.; VILLEMURE, G. Electrodes modified with synthetic clay minerals: electrochemistry of cobalt smectites. **Clays and Clay minerals**, v. 44, n 4, p. 515-521, 1996.