

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Juan Carlo Villalba

GUARAPUAVA-PR

2008

1. INTRODUÇÃO

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

O núcleo de ferro é muito estável, dando-lhe uma abundância cósmica relativamente grande. Nas rochas que compõem a crosta terrestre, está presente na concentração de até 6.2%; é o quarto elemento mais abundante (após o oxigênio, silício e alumínio) e o segundo metal mais abundante. Está distribuído na forma de óxidos e carbonatos, dos quais os principais são a hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), limonita ($\sim 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e siderita (Fe_3CO_4), além de sulfetos e sulfatos (de menor valor industrial devido à dificuldade em se extrair o enxofre) [2].

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

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

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

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

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

Neste trabalho, foram preparados por duas rotas diferentes, materiais mistos ferro-argila e caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia eletrônica e vibracional, comportamento eletroquímico, bem como testes como sensor eletroquímico e agente catalisador na degradação de azo-corantes.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

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

2.2. Objetivos Específicos

- Preparação dos óxidos de ferro coloidais;
- Preparação das dispersões aquosas de argilas;
- Intercalação dos óxidos nas argilas bentonita;
- Caracterização dos materiais obtidos utilizando técnicas tais como: difração de raiosX, espectroscopia UV-Vis e FTIR, análise térmica;
- Caracterização eletroquímica;
- Testes na degradação de corantes;
- Teste como sensor eletroquímico.

7. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. No Início

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

Bem, falar do que havia nos primórdios gera controvérsias e não é o objetivo desta dissertação!

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

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

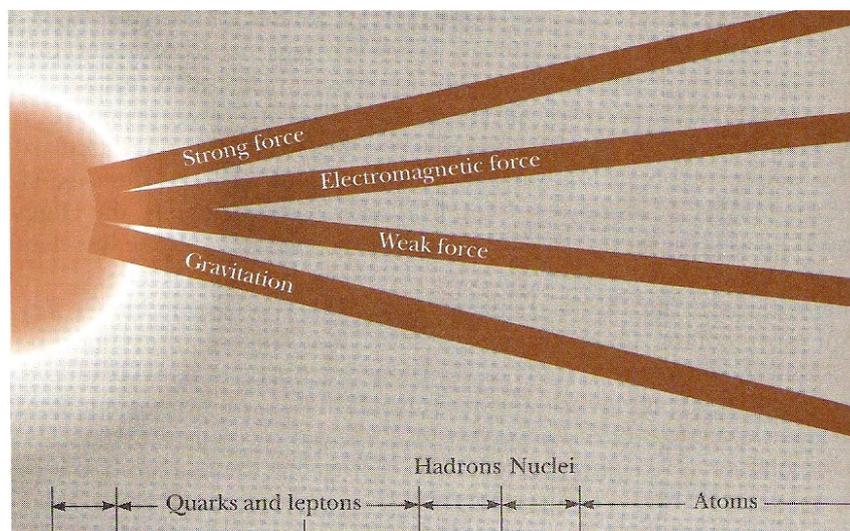


Figura 1. Ilustração do *big bang* e formação dos primeiros átomos [7].

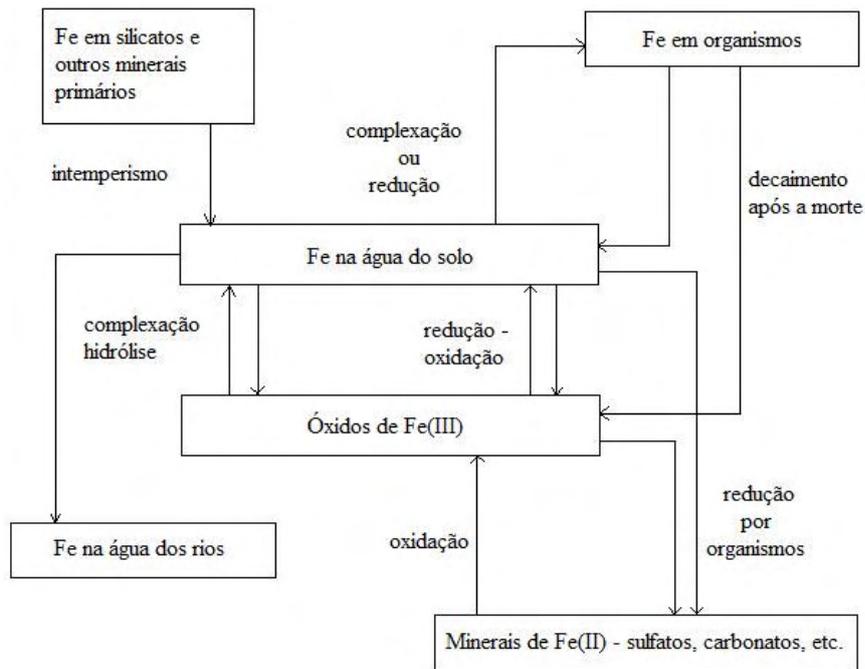


Figura 2. Ilustração de algumas formas de ferro que existem na crosta terrestre e como elas interagem, adaptado da referência [4].

3.2. Ferro na História

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

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

era complicada nesse tempo, e apenas poucos povos a dominavam, sendo o povo Hitita um deles. Os segredos de sua metalurgia foram abertos a muitos outros povos com a ascensão do império romano, mas seu maior impacto ainda estava por vir. Com o advento dos altos fornos, passou-se a extrair ferro de minérios. Inicia-se aí a revolução industrial (século XIX) [15,16]. Com o intuito de melhorar a eficiência das máquinas a vapor, nessa época foram desenvolvidos também os pilares da termodinâmica através dos estudos de Black, Rumford, Hess, Carnot, Mayer, Joule, Clausius, Kelvin, e Helmholtz, que estabeleceram os princípios básicos da teoria de energia [17]. A partir daí é gerada uma vasta literatura sobre sua metalurgia, corrosão, entre outros. No entanto ainda há alguns segredos que persistem em desafiar a ciência no que se refere a sua metalurgia, talvez o maior deles se encontre em Nova Delhi (Índia), onde há um monumento de ferro construído a mais de 2000 anos por indús, e que apresenta apenas leves deteriorações devido à corrosão (figura 4). Desconhece-se a técnica para se obter ferro com tamanha resistência à corrosão [15].

Haveria muito a escrever sobre a história desse elemento, importância biológica e seus usos, mas esse não é o objetivo dessa dissertação! As figura 5-10 ilustram um pouco de sua função na cor do solo, usos do ferro na antiguidade, e sua evolução com o passar dos anos.



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



b



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

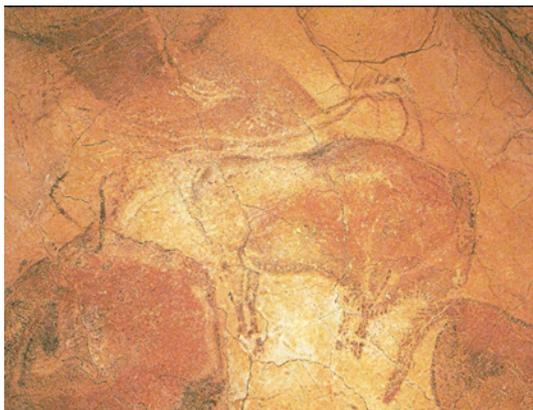


Figura 5. Sala dos bisontes na gruta de Altamira na Espanha. Ilustra o uso dos óxidos de ferro como pigmentos (ainda em uso nos dias de hoje). A pintura data do período Paleolítico Superior [12].



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

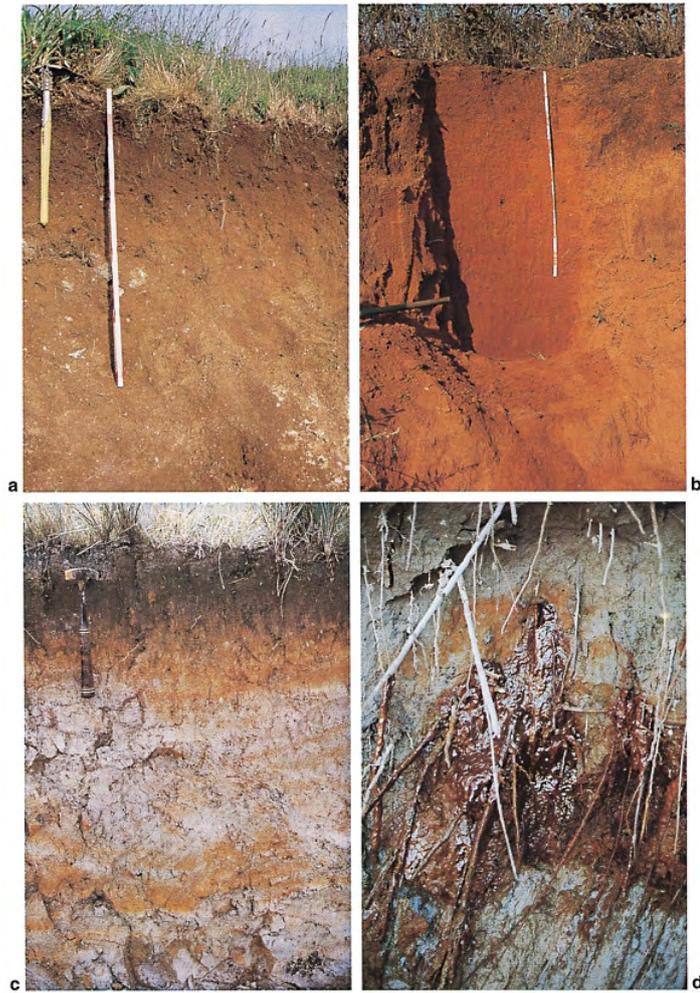


Figura 7. Diferentes colorações de solo devido a: a) Goetita (Ochrept, França), b) Hematita (Ultisol, Brasil), lepidocrocita (Aquept, África do Sul), d) Formação de Ferrihidrita pela oxidação de ferro II em uma nascente de água [5].



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



a)



b)

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



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

3.3. Argilas na História

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

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

Ainda hoje é corriqueiro o homem associar argila simplesmente à produção de cerâmicas diversas desde telhas e tijolos até as belíssimas obras de arte que são as cerâmicas chinesas. No entanto, até mesmo nos povos mais antigos ela não se restringia somente a isso. Certamente isso o homem aprendeu com os animais! Animais quando estão com certo desconforto de qualquer natureza, recorrem à natureza para se medicar. Elefantes por exemplo, tomam banho de lama para repelir insetos, se refrescar e cuidar da saúde da pele. Para efeito de curiosidade, certa vez fora observado uma elefanta à procura de folhas de uma árvore que se sabia ter propriedades indutoras do parto pouco antes dela dar a luz [18]. Bem, retornemos então às argilas!

Existe certo hábito de algumas sociedades tribais em se comer barro ou argilas, a isso se dá o nome de geofagia, e é praticado desde a antiguidade em todas as regiões do mundo. Dentre a grande variedade de argilas e minerais relacionados que foram utilizados por tribos primitivas estão a bentonita, kaolinita, montmorilonita, smectita e pascalita (uma montmorilonita de Ca^{+2} de Wyoming, USA) [4]. O exame da dieta de certas tribos do Alto Andes, América do Sul e África Central, bem como a dos aborígenes australianos, mostrou que essas pessoas utilizavam argilas para evitar dores de estômago, disenteria e intoxicações alimentares [4]. Na verdade os Quetchus, índios da América do Sul, costumam mergulhar as batatas em uma suspensão de argila imediatamente antes de comer para prevenir azia. Isso continua a ser utilizado por muitas tribos indígenas da América do Sul. Uma prática similar foi realizada em alguns navios, onde os marinheiros se utilizavam de argilas não somente para adsorver odores e umidade, mas também para tratar disenteria, queimaduras, furúnculos, feridas bucais, entre outras desordens externas e internas [4]. Hoje há uma grande gama de estudos nesse sentido, sobre a aplicação de argilas e minerais relacionados como medicamentos ou suporte para medicamentos [4]. As figuras 11 e 12 ilustram dois exemplos de usos corriqueiros das argilas na antiguidade.

Juan Carlo Villalba

Óxido-Hidróxido de Ferro Nanoestruturado em Argilas Montmorilonitas

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

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

GUARAPUAVA-PR

2008

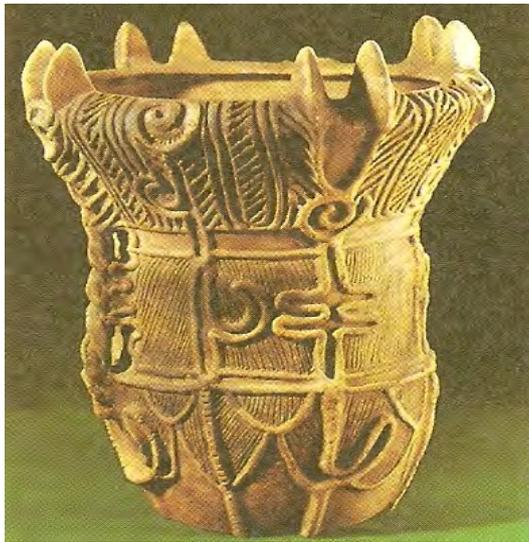


Figura 11. Vaso em terracota III-II milênio a.C. Museu Nacional de Tóquio [12].

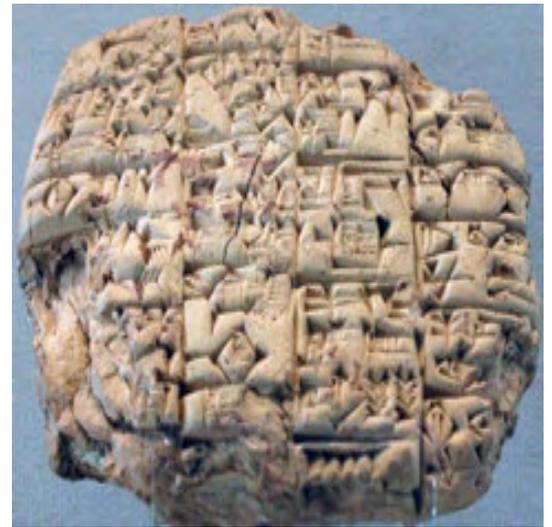


Figura 12. Recibo pago ao rei babilônico Nabucodonosor [19]

3.4. Um pouco de ciência

A síntese de novos materiais com desempenho e propriedades otimizadas constitui uma área em constante expansão nas ciências dos materiais. Compósitos formados pela combinação de argilominerais com outros materiais têm sido muito estudados, principalmente pela argila não agredir o meio ambiente, pois se degrada naturalmente. De uma maneira geral, pode-se considerar um compósito como sendo qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que seja obtida uma melhor combinação de propriedades (concreto, por exemplo). 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 frequentemente de fase dispersa. Quando uma das fases apresenta-se em escala nanométrica, este passa a ser denominado nanocompósito [20].

3.4.1. Argilas

As argilas pertencem à classe dos minerais chamados de argilominerais, que se originam das rochas ou de sedimentos rochosos, como resultado do intemperismo [21]. 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, camadas ou 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 [22]. As folhas das argilas são contínuas nas direções dos 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 figura 13.

As interações que mantém as lamelas dos argilominerais unidas umas as outras ocorrem por forças de van der Waals. De maneira geral essas interações entre as lamelas são fracas e o ponto importante para o estudo dos argilominerais é que as forças de van der Waals variam rapidamente com a distância que separa as lamelas. Isso significa que as forças diminuem muito com o aumento da distância de separação e vice-versa. Logo, há um limite de espaçamento entre as lamelas, a partir do qual a estrutura se rompe, e temos apenas folhas de aluminossilicatos dispersas. Isso também é conhecido como desfoliação!

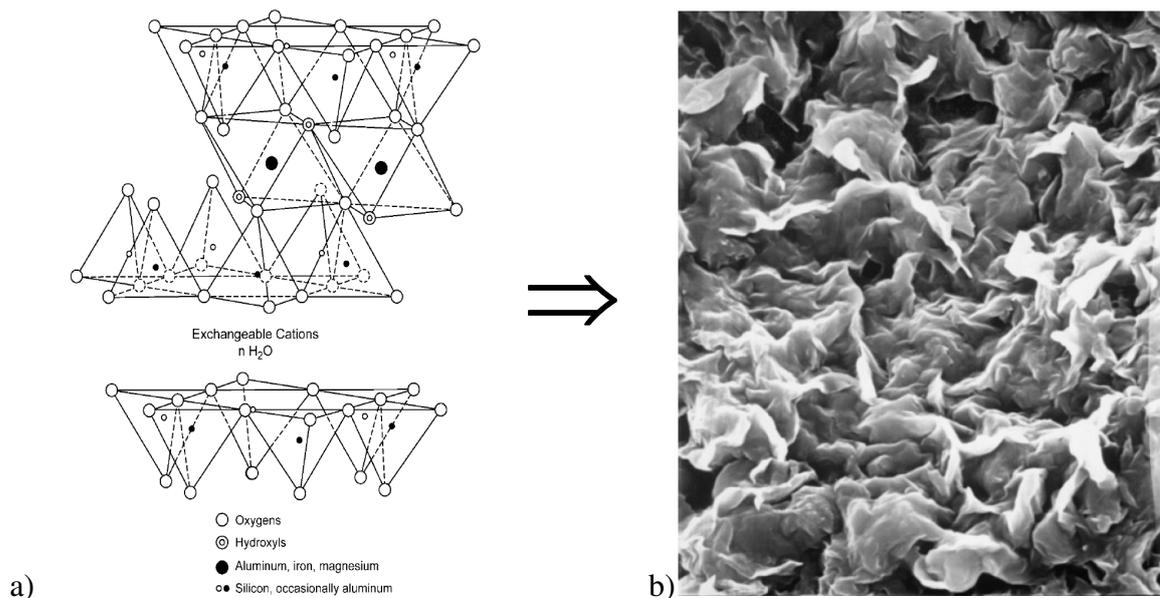


Figura 13: a) Estrutura lamelar da Argila smectita, b) micrografia de montmorilonita sódica [23].

Dentre os minerais de argila é de especial interesse, o grupo da Bentonita, no qual se encontram as argilas do tipo montmorilonita, que apresentam as menores partículas encontradas em um argilomineral. Ela é constituída por partículas cristalinas e lamelares, descritas como placas ou lâminas de perfil irregular, muito finas dispostas em um arranjo T–O–T (2:1), indicando que se repetem duas camadas tetraédricas alternadas por uma octaédrica de metais (que pode ser Fe, Mg entre outros, porém mais comumente alumínio, Al) como mostrado na Fig 13 [24].

A camada tetraédrica de silício e a camada octaédrica estão fortemente ligadas de forma covalente e, portanto, são bastante estáveis. No espaço interlamelar, há água e cátions livres como Na^+ , Ca^{+2} , K^+ , os quais são os responsáveis pelo empilhamento da estrutura lamelar e são passíveis à troca. Na verdade, a natureza dos cátions presentes, pode determinar o comportamento da argila em uma variedade de situações; por exemplo, se na estrutura estiverem presentes cátions Na^+ a argila pode 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 as outras por atrações eletrostáticas, que são muito mais fortes do que interações do tipo van der Waals [24].

As argilas possuem propriedades de troca iônica, que pode ocorrer por duas vias. A primeira é a adsorção na superfície, e a segunda, é o que se chama de troca iônica verdadeira, que é a troca de íons através da camada basal (lamelas) [25]. A isso se dá o nome de intercalação. Outra propriedade importante, com inúmeros trabalhos publicados é com relação a seu potencial catalítico [26]. Isso se deve à sua natureza ácido-base [26]. Muitos estudos têm sido realizados com argilas na área de catálise, principalmente na indústria petrolífera, onde é utilizada como catalisador ácido [26]. Outra característica muito interessante dos argilo-minerais, é que eles provocam uma reestruturação no material intercalado. Estudos indicam que a água contida no espaço interlamelar não se apresenta com a estrutura típica da água no estado líquido, mas sim num estado cristalino similar ao gelo [23].

3.4.2. Intercalação e Pilarização

O termo intercalação refere-se literalmente ao ato de inserção de espécies hóspedes dentro de uma matriz hospedeira cristalina, que contém um sistema interconectado de sítios reticulares vazios [27]. A matriz hospedeira provê um sistema interconectado de sítios desocupados [28]. Sendo assim podemos representar esquematicamente a reação como sendo:



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

Deve-se notar que essa é uma reação reversível conforme ilustrado pela equação 1. Essa reação é considerada como sendo topotática, pois, a matriz hospedeira mantém sua integridade estrutural e composição química no decorrer da intercalação e desintercalação [28]. A primeira reação de intercalação foi notificada por Schaufautl em 1841, mas foi apenas em 1961 que a química de intercalação recebeu maior atenção, devida a uma série de problemas técnicos importantes como o dos eletrodos para baterias de alta densidade energética, supercondutividade e catálise. Embora a intercalação esteja tradicionalmente ligada a matrizes lamelares, hoje ela se estende também a interações em que a matriz não é lamelar [28]. Convém ressaltar que argila e grafite (primeiro composto utilizado) não são os únicos materiais hospedeiros que se conhecem e são utilizados, existe, uma grande variedade de compostos inorgânicos como óxidos de materiais de transição, calcogenetos, haletos, oxihaleto e até mesmo ligas metálicas. Já os “hóspedes” variam desde simples espécies atômicas como hidrogênio até complexos organometálicos como cobaltoceno, cromoceno e cromo dibenzeno [28].

Quando muitos materiais intercalados são tratados termicamente, temos o que se conhece hoje como pilarizados [4]. No caso das argilas também são conhecidos como PILC’s (do inglês, Pillared Interlayered Clays) [4]. Esse termo é comumente associado com a formação e preparação de materiais microporosos cataliticamente ativos [4]. Sendo assim, esses materiais são comumente publicados em jornais de catálise, ainda que hoje alguns desses materiais apareçam em jornais sobre materiais porosos essa é sua face mais conhecida [4]. Segundo Bergaya, três critérios devem ser seguidos para uma pilarização.

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

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

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

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

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

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

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

A natureza do cátion trocável também é importante. Esmectitas sódicas são utilizadas

na maioria dos casos, pois, essas argilas são dispersíveis em água, o que facilita a intercalação do agente pilarizante por troca iônica. Em alguns casos, as argilas são purificadas, ou organicamente modificadas antes da intercalação do pilarizante [4].

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

O interesse pela intercalação (não somente por pilarizados!) tem aumentado consideravelmente por diversas razões, dentre as quais se podem destacar a possibilidade de alterações nas propriedades ópticas, químicas e eletrônicas do material composto [29-31].

3.4.3. Compostos Ferro-Oxigênio

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

De maneira geral, os óxidos e hidróxidos de ferro coloidal sempre foram objetos de estudo, o que fez com que algumas de suas fases fossem identificadas e caracterizadas. Essas fases compreendem um amplo grupo de compostos amorfos e cristalinos que podem ser obtidos por vários métodos na forma de “óxidos férricos hidratados” ou “hidróxidos férricos” [11]. Todos os óxidos de uma maneira geral, apresentam uma área de superfície muito grande, e podem ser usados como agentes adsorventes e como catalisadores [5,32,33]. Outros usos incluem, a indústria de pigmentos, semicondutores, entre outros [34]. Neste trabalho é dada atenção especial a akaganeíta.

A akaganeíta é encontrada como um produto natural da corrosão do ferro em meios contendo ânions Cl^- . O composto é largamente empregado na indústria de pigmentos como um catalisador ou adsorvente. Akaganeíta ou $\beta\text{-FeOOH}$ possui importância industrial na fabricação de materiais ferromagnéticos como $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Akaganeíta com estrutura de túnel (figura 14) é um material com capacidades catalíticas promissoras em síntese química. O band-gap de energia do material é de 2,12 eV, fazendo da akaganeíta um semi-condutor. Essa propriedade faz dela um material apropriado na catálise de reações redox, e suas propriedades anfotéricas permitem seu uso como catalisador ácido/base [34]. Sua fórmula química

idealizada é $\text{FeOOH}_{1-x}\text{Cl}_x$, o túnel é parcialmente ocupado por ânions cloreto que parecem ser essenciais para a manutenção da estrutura. Os ânions cloreto podem ser trocados por F^- , no entanto Br^- e I^- são grandes demais, e não favorecem sua formação. Existe um composto similar formado a partir de nitrato de ferro III, denominado nitrato de oxi-hidróxido de ferro III. Um outro composto provavelmente produzido a partir do intemperismo sobre a pirita (FeS_2) e denominada schwertmanita também possui a mesma estrutura de túnel e sua fórmula idealizada é $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_5(\text{SO}_4)_{1,5}$ [35].

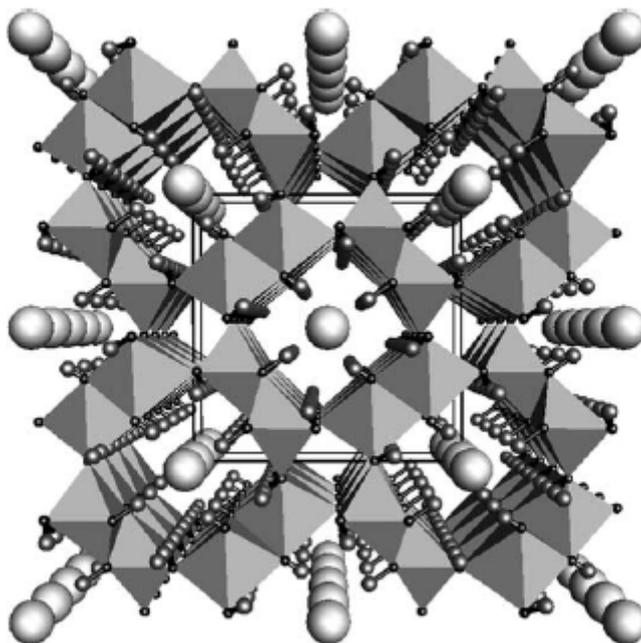


Figura 14: Estrutura cristalina da Akaganeíta. As esferas grandes representam os íons cloreto, e as pequenas hidrogênio [36].

3.4.4. Associação de Fases

As argilas encontram-se na maioria das vezes (quando não, temos as jazidas) associadas aos oxi-hidróxidos juntamente com oxi-hidróxidos de alumínio, manganês e ácidos húmicos (resultante da decomposição de matéria orgânica) e são responsáveis pela limpeza pesada dos solos [37]. Em outras palavras aquilo que as bactérias e fungos não conseguem degradar, são degradados por esse composto. Isso se deve a fatores como sinergismo, mas principalmente ao fato dos oxi-hidróxidos de ferro e demais possuírem OH^- na superfície, que são grupos altamente reativos [38].

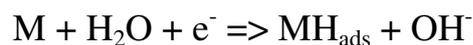
3.4.5. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica tem sido utilizada por pesquisadores das mais diversas áreas devido a sua facilidade de aquisição de informações e aplicabilidade. Podemos utilizá-la tanto para quantificar, quanto para realizar estudos cinéticos e/ou termodinâmicos. A eficiência da técnica se deve em grande parte à sua habilidade para descrever o comportamento redox de espécies eletroativas dentro de uma extensa faixa de potencial [39-41].

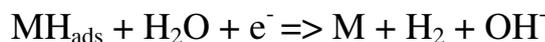
A voltametria é uma técnica muito utilizada no estudo dos processos de corrosão do ferro. Isto é de grande importância tecnológica, principalmente no quesito acumulador de carga alcalino neste caso ferro/hidróxido devido à hidrólise de água e com a corrosão em álcalis fortes [42,43]. A variedade de fases de compostos oxigênio-Fe geradas nesses processos é grande, e não existe nada de definitivo com relação a isso, pois podem ser diferentes dependendo do tipo de álcalis utilizado bem como da concentração, número de ciclos voltamétricos e forma do voltamograma [42-44].

Os processos catódicos em solução alcalina podem ser uma fonte de hidrogênio, no entanto, esses parâmetros foram estabelecidos somente para cátodos de ferro [45]. A entrada de hidrogênio em meio alcalino é significativamente menor que a que ocorre em meio ácido [45]. Isso se deve à diferença de mecanismos da reação de evolução de hidrogênio (REH) e diferentes estados de superfície, estes, são determinados geralmente por filmes na superfície (óxidos ou oxihidróxidos de ferro nesse caso). [45]. Três são os passos conhecidos da REH, conhecidos como Volmer, Heyrovsky e Tafel [45]. Em meio alcalino as reações são:

Volmer (descarga)



Heyrovsky (dessorção eletroquímica)



Tafel (dessorção química)



Além da dessorção de hidrogênio na forma de gás, alguns dos átomos adsorvidos M_{hads} entram na fase metálica (M_{habs}) [45]. Essa transferência interfacial é dada por:



Esse hidrogênio gerado pode reduzir Fe^{+3} a Fe^{+2} [45]. Os mecanismos da REH em óxidos e hidróxidos de ferro podem diferir daquelas do ferro metálico [45]. Tsuru e colaboradores sugeriram que a cobertura por hidrogênio na superfície de Fe_2O_4 é maior. [45]. De fato nesse estudo de Tsuru foi observado um máximo de permeação de hidrogênio no potencial de redução de Fe_2O_4 [45].

Esses parâmetros citados acima são de extrema importância para o entendimento dos fenômenos eletroquímicos que regem os óxidos e oxihidróxidos de ferro! A principal dificuldade é que a maioria dos estudos é feito com Fe_2O_4 , e pouco ou quase nada se conhece da eletroquímica dos demais óxidos e oxihidróxidos de ferro!

3.4.5.1 Eletrodos Quimicamente Modificados

Um eletrodo pode ser quimicamente modificado, pela imobilização de uma camada de material em sua superfície. O eletrodo modificado possui agora em sua superfície o caráter do material imobilizado e pode ser utilizado para realizar experimentos eletroquímicos. Os eletrodos modificados são encontrados em uma grande variedade de aplicações, pois oferecem novas propriedades como a habilidade de armazenar carga (como em uma bateria), induzir novas e específicas reações químicas, atuar como semicondutores orgânicos e catalisar reações [41].

3.4.6. Perspectivas

No passado, se calculava o índice de desenvolvimento de um país em função da quantidade de ácido sulfúrico que ele utilizava [46]. Mas esse composto gera sérias complicações ambientais. Hoje esta substância está sendo substituída por catalisadores ácidos sólidos, que são as argilas naturais ou tratadas ou as zeólitas naturais ou sintéticas. Pois aqui a acidez está associada aos poros estruturais do cristal, nesse caso a acidez pode ser maior do que a do ácido sulfúrico concentrado, pois o H^+ está ligado na superfície [37]. Uma argila pilarizada com óxido de alumínio é um exemplo de uma argila superácida [4,37]. Os chamados pilarizados podem até mesmo vir a substituir as zeólitas (muito utilizada na indústria petrolífera), pois estas são limitadas no que se refere ao tamanho dos microporos e são rapidamente envenenadas por metais nas frações mais pesadas de óleo, enquanto isso pode ser minimizado ou mesmo controlado no caso de pilarizados [4]. Outro fato importante é

que muitas vezes é possível controlar a reatividade da superfície, mediante seu tratamento com ácido ou base ou simplesmente controle do tamanho da partícula no caso dos óxidos.

Oxi-hidróxidos de ferro são utilizados hoje em diversas áreas do conhecimento, que variam desde sua função nos solos, até aplicações medicinais [5]. São excelentes adsorventes de cátions e ânions tais como: Zn, Pb, Cd, Hg, Cu, Ag, Ni, Co, Cr, Ca, Sr, Ba, PO_4^{-3} , AsO_4^{-3} , VO_4^{-3} , $\text{H}_2\text{AsO}_3^{-1}$, $\text{H}_2\text{BO}_3^{-1}$, SO_4^{-2} , SeO_4^{-2} , SeO_3^{-2} , $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ e CrO_4^{-2} , todos com faixas de pH bem definidas, o que pode ser utilizado para selecionar o cátion ou ânion de interesse [47].

Nos últimos anos, está ocorrendo uma grande revolução no que se refere à síntese de novos materiais, isso decorre do grande apelo ambiental nos novos materiais sintetizados. Antigamente, gastava-se dinheiro para produzir, deixando para trás uma quantidade imensa de resíduos, hoje se gasta muito mais para tratar tal resíduo, ou seja, todo ganho do passado agora é em parte prejuízo. Não adianta mais se ter um excelente material, se o mesmo trouxer grandes complicações ambientais. Hoje temos a necessidade de aumentar tanto a eficiência e aceitabilidade ambiental dos processos industriais, e isso por sua vez está levando ao desenvolvimento de catalisadores heterogêneos na indústria química [48].

Muitas indústrias se utilizam de algo que é de extrema importância na conservação da vida, que é a água, mas essa nem sempre tem o devido tratamento antes de ir para o leito de um rio. Dependendo do tipo de indústria, pode-se “contaminar as massas”, pois muitos são os produtos ou elementos cumulativos nos organismos e que se distribuem através da cadeia alimentar [49]. Podemos citar como exemplo, a contaminação por mercúrio nos garimpos de ouro no Rio Amazonas. Indústrias que se utilizam grandes volumes de água são, por exemplo, a indústria papelreira e a indústria de tecidos (no tingimento), lançando no leito dos rios, grande quantidade de compostos fenólicos (papelreira) e principalmente azo-corantes (indústria de tecidos), ambos de grande impacto ambiental [50-57]. Devido à situação atual no tocante às reservas hídricas, há muita pesquisa para a purificação dessas águas, ou ainda, dessalinização de água do mar para consumo animal, mas o segundo, ainda é bastante inviável [58]. O surgimento de uma nova área de pesquisa chamada de POAS (processos oxidativos avançados) dos quais o processo Fenton é um dos mais antigos, é muito utilizado nos processos de purificação de água contaminada por diferentes compostos [59]. O processo Fenton foi observado pela primeira vez em 1876, mas pelo fato de se utilizar ferro de valência zero, a reação cessava à medida que o ferro era consumido [49]. Hoje existem diversas variantes desse processo, chamados de processos like-Fenton, que se utiliza de fontes menos energéticas [60-62]. A reação base do processo Fenton é:



Juan Carlo Villalba

Óxido-Hidróxido de Ferro Nanoestruturado em Argilas Montmorilonitas

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

Aprovada em de de

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

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

Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi
Orientador

GUARAPUAVA-PR

2008

Neste trabalho, são preparados por duas rotas diferentes, materiais mistos ferro-argila e caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia eletrônica e vibracional, comportamento eletroquímico, bem como testes como sensor eletroquímico e agente catalisador na degradação de azo-corantes.

Tanto a akaganeíta quanto as argilas já são de conhecido interesse comercial, principalmente pela indústria petrolífera (como catalisadores). A akaganeíta pode ser utilizada para obtenção de materiais magnéticos, pois seu tratamento térmico leva a formação e maghemita, bem como a hematita caso as condições sejam mudadas. Esses materiais magnéticos podem por sua vez ser aplicados desde um simples imã até as modernas técnicas medicinais de tratamento de câncer. Pode ser também utilizada como catalisador ácido-base em outras áreas além da indústria petrolífera, o processo Fenton é uma delas, no entanto, se sabe que a formação de muitas substâncias orgânicas pode ser realizada utilizando ferro ou seus óxidos como catalisadores sendo seu uso, portanto, muito mais abrangente. Isso provém de sua natureza anfótera e da natureza da superfície de seus óxidos e oxihidróxidos!

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

Os MMs aqui apresentados possuem boa estabilidade em solução aquosa, característica esta bastante interessante já que os mesmos serão utilizados como modificadores de eletrodos. Desta maneira, para a caracterização eletroquímica dos MMs um eletrodo de platina ou outro qualquer pode ser modificado pela deposição direta de alíquotas das suspensões dos colóides e evaporação do solvente, obtendo-se um filme do material na superfície do eletrodo. Isso é melhor ilustrado na figura 15.

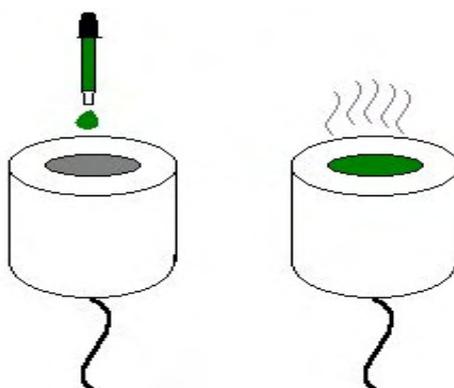


Figura 15: Esquema de modificação de eletrodo.

As argilas, além de excelentes catalisadores em muitas reações, são excelentes matrizes inorgânicas, e pode estabilizar a fase akaganeita, além da conhecida reatividade que essas substâncias possuem quando associadas (compósitos naturais de oxihidróxidos de ferro-argila). Esses materiais podem vir a ser úteis nos estudos de otimização dos acumuladores de carga ferro/OH, já que a evolução de hidrogênio é um dos principais problemas nos acumuladores. No caso da akaganeita todos os processos são independentes da presença de oxigênio.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Local do experimento

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

4.2. Material experimental

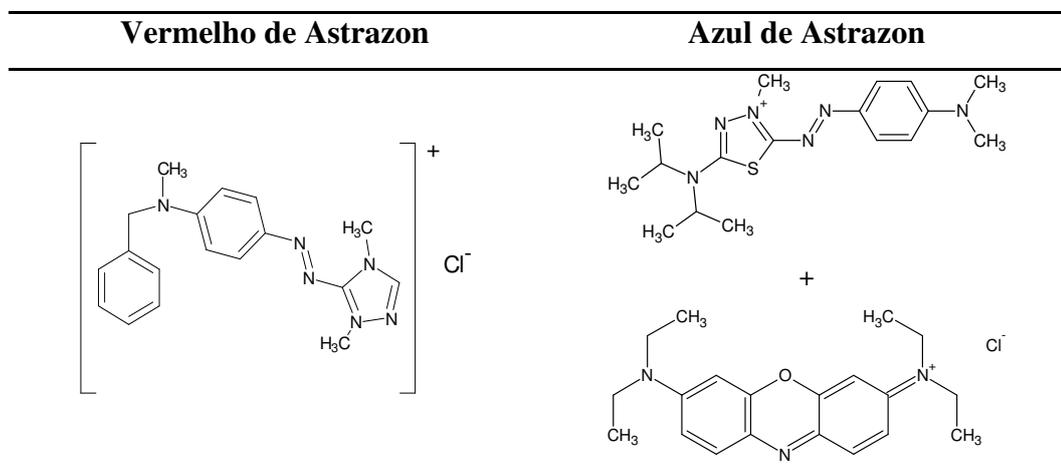
As argilas utilizadas são denominadas Bentonita, composta predominantemente pelo argilomineral montmorilonita, do grupo da esmectita. As amostras foram enviadas por um grupo de pesquisa da Universidade Federal de Campina Grande, e nomeadas como: Brasgel (Br), Chocolate (Ch), Sódica Importada (SI) e Verde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

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

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

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

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



4.3. Síntese dos materiais

4.3.1. Preparação das suspensões das argilas

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

4.3.2. Ferro Coloidal

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

- **Termohidrólise (FeT):** Em 200 mL de água de grau nanopura foi adicionado 5,41 gramas $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MM 270.30 g/mol), obtendo-se um solução 0,1 M desse sal. Essa mistura ficou sob agitação por 4 horas, depois disso, repousou em estufa por 48 horas a 70°C . O pH da solução sobrenadante final foi de aproximadamente 1. Após a retirada da estufa e resfriamento a temperatura ambiente o precipitado foi lavado com água de grau nanopura até que o pH se estabilizasse.

4.3.3. Preparação dos materiais mistos

As dispersões de argila foram agitadas mecanicamente por alguns minutos e deixadas em repouso por 30 minutos, dessa forma trabalha-se com a fração que contém partículas de menor tamanho. O mesmo procedimento foi tomado para o gel de ferro. Para o caso da argila sódica importada (SI), foram utilizados 700 ml de gel de ferro para 100 mL de suspensão de argila. Essa mistura permaneceu em repouso por 21 dias, para que houvesse a melhor decantação do material. Após isso se iniciou a lavagem do material. Para as demais argilas a proporção foi de 1 para 1 (v/v).

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

Em 200 mL de uma suspensão de argila 2% foi adicionado 5,41 gramas de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtendo-se uma solução de 0,1 M desse sal. Essa mistura ficou sob agitação por 4 horas, depois disso, repousou em estufa por 48 horas a 70°C . O pH da solução sobrenadante final foi de aproximadamente 1. Após a retirada da estufa e resfriamento a temperatura ambiente o precipitado foi lavado com água de grau nanopura até que o pH se estabilizasse.

4.4. Equipamentos

Difração de RaiosX (DRX):

As medidas de difração de raios-X para as argilas, foram realizadas em um difratômetro de raios-X da Shimadzu, modelo XDR6000, equipado com tubo de cobre ($\text{Cu K}_\alpha = 1.55418 \text{ \AA}$) operado em 40kV e 40mA e um monocromador de carbono. As medidas de difração de raios-X para os óxidos e materiais mistos foram realizados num difratômetro Rigaku miniflex com radiação Cu K_α (1,541 Å , 30 kV, 15 mA, passo de $0,03^\circ$, no intervalo de valores de 2θ de 3 a 70°). As amostras dos pós foram prensadas sobre placas de quartzo.

Espectroscopia Vibracional (FTIR):

Os espectros vibracionais foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro FTIR ABB Bomem, mod. 120, com resolução de 4 cm^{-1} por refletância difusa empregando-se dispersão dos compostos em KBr. Foram obtidos espectros na região de 400 a 4000 cm^{-1} .

Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis):

Os espectros eletrônicos de reflectância difusa foram obtidos em um espectrofotômetro de fibra óptica da Ocean Optics, modelo USB 2000, equipado com lâmpada de tungstênio-halogênio 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.

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 ($0,1\text{ mol l}^{-1}\text{ KCl}$) como referência; um fio de platina e como eletrodo auxiliar e um disco de platina (com área de $\sim 28\text{mm}^2$) modificado com os materiais mistos como eletrodo de trabalho bem como um eletrodo de ouro para comparação dos voltamogramas.

Análise Termogravimétrica (TGA/DTA):

A análise térmica foi realizada em um equipamento da Seiko, modelo 6300, de análise simultânea TGA/DTA com rampa de aquecimento temperatura entre $50\text{-}1200^\circ\text{C}$, com variação de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ e atmosfera de nitrogênio (N_2).

Degradação Química:

Os testes de degradação foram realizados utilizando um reator de vidro resfriado à água. Foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio como fonte de radiação UV, bem como testes utilizando apenas luz solar.

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

Cícero.

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

SUMÁRIO

Resumo	i
Abstract	ii
1. Introdução	1
2. Objetivos	3
3. Referencial Teórico	4
3.1. No Início	4
3.2. Ferro na História	5
3.3. Argilas na História	9
3.4. Um Pouco de Ciência	11
3.4.1. Argilas	12
3.4.2. Intercalação e Pilarização.....	13
3.4.3. Compostos Ferro-Oxigênio.....	16
3.4.4. Associação de Fases	17
3.4.5. Voltametria Cíclica	18
3.4.5.1. Eletrodos Quimicamente Modificados	19
3.4.6. Perspectivas	19
4. Materiais e Métodos	23
4.1. Local do Experimento	23
4.2. Material Experimental	23
4.3. Síntese dos Materiais	24
4.3.1. Preparação das Suspensões de Argilas.....	24
4.3.2. Ferro Coloidal	24
4.3.3. Preparação dos Materiais Mistos	25
4.4. Equipamentos	25
5. Resultados e Discussão	27
5.1. Difração de Raios X (DRX)	27

5.2. Espectroscopia vibracional (FTIR)	30
5.3. Espectroscopia eletrônica (UV-Vis)	36
5.4. Análise térmica (TGA/DTA).....	38
5.5. Voltametria cíclica (VC)	42
5.5.1. Comportamento eletroquímico para o β -FeOOH e materiais mistos	42
5.6. Aplicações	44
5.6.1. Sensor de glicose	44
5.6.2. Degradação de corantes por processo Fenton	45
6. Conclusões	47
7. Anexos	48
7. Referências Bibliográficas	59

RESUMO

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

Os processos eletroquímicos para ambos os materiais é basicamente o mesmo, com pequenas alterações para velocidades maiores de varredura para o material obtido por precipitação. Esses processos eletroquímicos são independentes da presença de O_2 .

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

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

Palavras-Chave: Oxi-hidróxido de ferro, argilas montmorilonitas, sensores, processo Fenton.

ABSTRACT

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

The electrochemical process for both materials is basically the same, with minimal alterations for higher scanning rates for the material obtained by precipitation. These electrochemical processes are independent of the presence of O_2 .

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

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

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