



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO



**Akaganeíta Sintética [β -FeO(OH)] Obtida Por Termo-
hidrólise e na Superfície de Argilas Esmectitas:
Caracterização e Aplicação**

Tese de Doutorado

JUAN CARLO VILLALBA

GUARAPUAVA-PR

2013

JUAN CARLO VILLALBA

**Akaganeíta Sintética [β -FeO(OH)] Obtida por Termo-
hidrólise e na Superfície de Argilas Esmectitas:
Caracterização e Aplicação**

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

Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi
Orientador

GUARAPUAVA-PR
2013

Catálogo na Publicação
Biblioteca Central da UNICENTRO, Campus Guarapuava

Villalba, Juan Carlo
V714a Akaganeíta sintética [β -FeO(OH)] obtida por termo-hidrólise e na superfície de argilas esmectitas: caracterização e aplicação / Juan Carlo Villalba – Guarapuava, 2013
xi, 152 f. : il. ; 28 cm

Tese (doutorado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Associação com UEL e UEPG, Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Inorgânica, 2013

Orientador: Fauze Jacó Anaissi

Banca examinadora: Henrique Eisi Toma, Marcelo Marques Tusi, Christiana Andrade Pessoa, Henrique de Santana.

Bibliografia

1. Química Inorgânica. 2. Akaganeíta. 3. Sintética. 4. Argila. 5. Sensor. 6. Glicose. 7. Luz Síncroton. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química, Doutorado Associado UEL/UEPG/UNICENTRO.

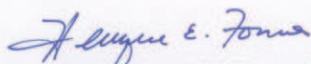
CDD 542

JUAN CARLO VILLALBA

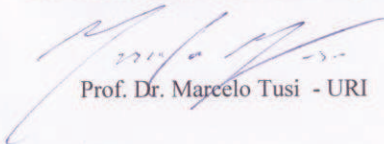
**AKAGANEITA SINTÉTICA [β -FeO(OH)] FORMADA POR
TERMOHIDRÓLISE E NA SUPERFÍCIE DE ARGILAS ESMECTITAS:
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO**

Tese apresentada à Universidade Estadual do
Centro-Oeste, como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Química, para a
obtenção do título de Doutor.

Aprovado em 7 de fevereiro de 2013.




Prof. Dr. Henrique Eisi Toma- IQ-USP



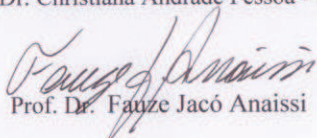
Prof. Dr. Marcelo Tusi - URI



Prof. Dr. Henrique de Santana – UEL



Prof. Dr. Christiana Andrade Pessoa - UEPG



Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi

Orientador

GUARAPUAVA-PR

2013

Come up to meet you, tell you I'm sorry
I don't know how lovely you are
I had to find you
Tell you I need you
Tell you I set you apart
Tell me your secrets
And ask me your questions
Oh let's go back to the start
Running in circles
Coming up tails
Heads on a science apart

Nobody said it was easy
It's such a shame for us to part
Nobody said it was easy
No one ever said it would be this hard
Oh take me back to the start

I was just guessing
At numbers and figures
Pulling your puzzles apart
Questions of science
Science and progress
Do not speak as loud as my heart
Tell me you love me
Come back and haunt me
Oh and I rush to the start
Running in circles
Chasing our tails
Coming back as we are

Por: Guy Rupert Berryman, Jonathan Mark Buckland, William Champion,
Christopher Anthony John Martin

“Clays are as individual in character as people are in personality”

(Lynda B. Williams)

Agradecimentos

Primeiramente a Deus pela vida.

Ao Prof. Fauze J. Anaissi pela orientação e pela contribuição na minha formação científica.

A minha amada esposa Bethany e meus filhos Caleb e Rafaella, 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 a amiga Michele Brandalise por sua grande disposição em sempre estarem prontos a ajudar.

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

Sumário

LISTA DE FIGURAS	III
RESUMO	X
ABSTRACT.....	XI
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
1.1 Óxidos de Ferro - Akaganeíta	3
1.2 Argilas	5
1.3 Método de Rietveld	9
1.3.1 Rietveld para Akaganeíta.....	11
1.4 Voltametria Cíclica (VC).....	14
1.4.1 Voltametria utilizando eletrodos de ferro	16
1.5 Eletrodos Quimicamente Modificados.....	18
1.5.1 Eletrodos Quimicamente Modificados com Argila (EQMA).....	19
1.5.2. Eletrodos de Pasta de Carbono (EPC).....	21
ESTADO DA ARTE	22
HISTÓRICO DO LABMAT	24
OBJETIVOS	27
CAPÍTULO 2	28
PARTE EXPERIMENTAL.....	28
2.1 Materiais e Reagentes	28
2.2 Metodologias.....	28
2.2.1 SÍNTESE DA AKAGANEÍTA	28
2.2.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS MISTOS.....	29
2.3 Equipamentos e Coleta de Dados.....	29
2.3.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	29
2.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/EDS).....	30
2.3.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL (FTIR)	30
2.3.4 ANÁLISE TÉRMICA SIMULTÂNEA (TG/DTA)	30
2.3.5 VOLTAMETRIA CICLICA (VC).....	30

CAPÍTULO 3	32
AKAGANEÍTA	32
3.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	32
3.2 <i>Difratometria de Raios X (DRX)</i>	36
3.3 <i>Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR)</i>	43
3.4 <i>Comportamento Térmico Simultâneo (TG/DTA)</i>	45
3.5 <i>Comportamento Eletroquímico</i>	47
3.5.1 <i>Eletroquímica em Meio Ácido (H₂SO₄) e Básico (NaOH)</i>	47
CAPÍTULO 4	52
MATERIAIS MISTOS	52
4.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	52
4.2 <i>Difratometria de Raios X (DRX)</i>	57
4.3 <i>Composição Elementar por Microanálise (EDS)</i>	63
4.4 <i>Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR)</i>	64
CAPÍTULO 5	79
APLICAÇÕES ELETROQUÍMICAS	79
5.1 <i>Voltametria Cíclica em Meio Ácido (HCl)</i>	79
5.1.1 <i>EPCM com Akaganeíta (EPCM_Fe)</i>	79
5.1.2 <i>EPCM com Materiais Mistos (EPCM_FeClay)</i>	82
5.2 <i>Voltametria Cíclica em Meio de Tampão Acetato</i>	87
5.2.1 <i>EPCM com Akaganeíta (EPCM_Fe)</i>	87
5.2.2 <i>EPCM com Materiais Mistos (EPCM_FeClay)</i>	89
5.3 <i>Voltametria Cíclica na Presença de K₃[Fe(CN)₆]</i>	91
5.4 <i>Voltametria Cíclica em Solução de Tampão Fosfato (pH 7)</i>	97
5.5.1 <i>EPCM com Akaganeíta</i>	101
5.5.2 <i>EPCM com Materiais Mistos</i>	104
5.6 <i>Eletro-oxidação da Glicose: Sensor de Glicose não Enzimático em Meio Tamponado</i>	118
CAPÍTULO 6	120
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	120
CONCLUSÕES	120
PERSPECTIVAS FUTURAS	121
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração de algumas formas de ferro existente na crosta terrestre e como elas interagem. Adaptado da referência [4].	2
Figura 2: Diagrama com as cores reais ilustrando a akaganeíta como precursora de outras fases de óxidos de ferro.	4
Figura 3: Estrutura da Akaganeíta: esferas grandes = cloretos e esferas pequenas = hidrogênio. Adaptado da referência [13].	5
Figura 4: a) Estrutura lamelar da argila esmectita, b) Micrografia de montmorilonita sódica [17].	7
Figura 5: Difratograma obtido após a utilização do método de Rietveld [43]. (-) indicam o sinal observado; a linha sólida, o sinal calculado; a linha cheia na base, a diferença entre o sinal observado e o calculado; e as linhas verticais, a posição dos picos de uma amostra de referência.	11
Figura 6: Voltamograma cíclico típico com um par redox.	15
Figura 7: Diferentes sítios de adsorção e transporte em argilas. Adaptado de Mousty et al. [71].	20
Figura 8: Crescimento dos cristais em função do tempo (horas): a) 4, b) 8, c) 12, d) 24, e) 36 e f) 48 horas.	34
Figura 9: Micrografia ilustrando a formação denominada tactosol [143].	35
Figura 10: Akaganeíta obtida após 24h de termo-hidrólise, evidenciando placas e outras estruturas irregulares devidas, possivelmente, a um processo de redissolução.	35
Figura 11: Difratograma da akaganeíta sintética e suas indexações. Hm= hematita e indexações. Cartas ICSD-966006 [42] e ICSD-15840 [144].	38
Figura 12: Relação da intensidade dos picos com o log da intensidade (cps).	39
Figura 13: Difratograma ajustado pelo método de Rietveld. Apresenta 90,14% de akaganeíta e 9,86% de hematita.	41
Figura 14: Espectro infravermelho da fase Akaganeíta na forma de pastilha de KBr.	44
Figura 15: (a) Estrutura da akaganeíta ilustrando o plano xz perpendicular ao eixo y (010), (b) Tamanho médio das partículas conforme Fig. 5.	44
Figura 16: Curva TG/DTA simultânea da fase akaganeíta em atmosfera de ar (80 cm ³ /min) com rampa de aquecimento de 10 °C/min.	46

Figura 17: Micrografia eletrônica de varredura (MEV) ilustrando a superfície do material obtido após a análise térmica TG/DTA da fase akaganeíta.....	47
Figura 18: Voltamogramas do eletrodo de Pt modificado com suspensão de akaganeíta em H ₂ SO ₄ (0,2M).....	48
Figura 19: Voltamogramas do eletrodo de Pt modificado com suspensão de akaganeíta em H ₂ SO ₄ (0,2M) deaerado (N ₂).....	49
Figura 20: Voltamogramas do eletrodo de Pt modificado com suspensão de akaganeíta em NaOH (0,2M).....	51
Figura 21: Voltamogramas do eletrodo de Pt modificado com suspensão de akaganeíta em NaOH(0,2M) desareado (N ₂).....	51
Figura 22: Micrografia eletrônica das argilas: a) Argel e b) Volclay.....	54
Figura 23: Imagens de MEV-FEG dos materiais mistos. Akaganeíta/Argel: a) 0,2%, b) 0,5%, c) 1,0%, EHT = 1,0 kV, WD = 8 mm, Mag. 50.000x.....	55
Fig. 24: Imagens de MEV-FEG dos materiais mistos Akaganeíta/Volclay: a) 0,2%, b) 0,5%, c) 1,0%. EHT = 1,0 kV, WD = 8 mm, Mag. 50.000x.....	56
Figura 25: DRX da argila Argel. a) CPS e b) log da intensidade. Onde: K (caolinita), I (ilita), αQ (α-quartzo), Lo-Crs (cristobalita de baixa cristalinidade) e Hi-Crs (cristobalita de alta densidade).....	58
Figura 26: DRX da argila Volclay: a) CPS e b) log da intensidade. Onde: K (caolinita), I (ilita), αQ (α-quartzo), Lo-Crs (cristobalita de baixa cristalinidade) e Hi-Crs (cristobalita de alta densidade).....	59
Figura 27: Comparativo dos difratogramas dos MM com argila Argel e respectiva diferença na posição dos picos 001.....	61
Figura 28: Comparativo dos difratogramas dos MM com argila Volclay e respectiva diferença na posição dos picos 001.....	62
Figura 29: Espectro vibracional no infravermelho para as argilas: a) Argel e b) Volclay.....	65
Figura 30: Comparativo do espectro vibracional no infravermelho entre a akaganeíta, argila Argel e seus MM.....	67
Figura 31: Comparativo do espectro vibracional no infravermelho entre a akaganeíta, argila Volclay e seus MM.....	68
Figura 32 Curva simultânea TG/DTA da argila Argel em diferentes atmosferas: a) N ₂ e b) ar comprimido, rampa de aquecimento 10 °C/min, fluxo de 80 ml/min. ...	70

Figura 33: Curva simultânea TG/DTA da argila Volclay em diferentes atmosferas: a) N ₂ e b) ar comprimido, rampa de aquecimento 10 °C/min, fluxo de 80 ml/min.	71
Figura 34: Curva simultânea TG/DTA do material misto VFe02: A) atmosfera de N ₂ . b) Atmosfera de ar comprimido, rampa de aquecimento 10 °C/min, fluxo de 80 ml/min.....	73
Figura 35: Curva simultânea TG/DTA do material misto VFe05: a) Atmosfera de N ₂ . b) Atmosfera de ar comprimido, rampa de aquecimento 10 °C/min, fluxo de 80 ml/min.....	74
Figura 36: Curva simultânea TG/DTA do material misto VFe1:a) Atmosfera de N ₂ . b) Atmosfera de ar comprimido, rampa de aquecimento 10 °C/min, fluxo de 80 ml/min.....	75
Figura 37: Curva simultânea TG/DTA do material misto AFe02: a) Atmosfera de N ₂ . b) Atmosfera de ar comprimido, rampa de aquecimento 10 °C/min, fluxo de 80 ml/min.....	76
Figura 38: Curva simultânea TG/DTA do material misto AFe05: a) Atmosfera de N ₂ . b) Atmosfera de ar comprimido, rampa de aquecimento 10 °C/min, fluxo de 80 ml/min.....	77
Figura 39: Curva simultânea TG/DTA do material misto AFe1: a) Atmosfera de N ₂ . b) Atmosfera de ar comprimido, rampa de aquecimento 10 °C/min, fluxo de 80 ml/min.....	78
Figura 40: VC do eletrodo de pasta de carbono sem modificação em HCl 0,2 M e velocidade de varredura de 5 mVs ⁻¹ . (←) Sentido de Varredura.....	79
Figura 41: (a) VC do EPCM_Fe em HCl 0,2 m em diferentes velocidades. (←) sentido de varredura. (b) relação linear entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade. (←) Sentido de varredura.....	80
Figura 42: VC do EPCM_Fe em HCl 0,5 M, em função da velocidade de varredura.....	81
Figura 43: VC do EPCM_Fe em HCl 1,0 M, em função da velocidade de varredura.....	81
Figura 44: VC do EPCM_Fe em HCl 2,0 M, em função da velocidade de varredura.....	82
Figura 45: Material misto com argila Volclay 0,5% (m/v) oxi-hidróxido de ferro: a) VC em função da velocidade de varredura, b) relação da corrente de pico vs velocidade ^{1/2} c) relação entre a corrente de pico vs velocidade.....	83

Figura 46: Efeito do pH na VC para o EPCM_FeClay com Volclay 0,5% (m/v), velocidade de varredura de 5 mV.s^{-1}	84
Figura 47: VC comparativo do: a) EPCM_Fe e (b) EPCM_FeClay, sendo: Ak = akaganeíta, VFe05 = MM argila Volclay 0,5%, AFe05 = MM argila Argel 0,5%...	85
Figura 48: Efeito das argilas nos voltamogramas cíclicos nos materiais mistos na velocidade de 5 mV.s^{-1} : a) argila Volclay e b) argila Argel.	86
Figura 49: VCs para o EPCM_Fe: a) destaca-se 5 ciclos para o par $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ na velocidade de 100 mV.s^{-1} e b) VC completo.....	88
Figura 50: VC para o EPCM_FeClay: a) VFe05 e b) AFe05.	90
Figura 51: VC para o EPCM_Fe na presença de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, em função da velocidade de varredura.....	92
Figura 52: VC para o EPCM_FeClay na presença de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, em função da velocidade de varredura: a) AFe02 e b) VFe02.....	94
Figura 53: VC para o EPCM_FeClay na presença de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, em função da velocidade de varredura: a) AFe05 e b) VFe05.....	95
Figura 54: VC para o EPCM_FeClay na presença de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, em função da velocidade de varredura: a) AFe1 e b) VFe1.....	96
Figura 55: Perfil voltamétrico do EPCM com akaganeíta em solução tampão de fosfato pH 7 em diferentes velocidades.	98
Figura 56: Perfil voltamétrico dos EPCM_FeClay em solução tampão de fosfato (pH 7) em função da velocidade de varredura. a) Volclay (VFe05), e b) Argel (AFe05).	99
Figura 57: Ilustração do tratamento de dados utilizando o software NOVA. VC obtido em HCl (2,0 M) com adição de glicose.....	100
Figura 58: Proposta de mecanismo envolvendo a oxidação e redução da glicose [170].	100
Figura 59: a) VC do EPCM_Fe em HCl (2,0M), $v = 5 \text{ mV/s}$, adicionando glicose, b) Gráfico da corrente do pico 3 versus [glicose]. (←) Sentido de Varredura, (↓) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 1, (↑) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 3.	102
Figura 60: a) VC do EPCM_Fe em HCl (2,0M), $v = 10 \text{ mV/s}$, adicionando glicose. b) Gráfico da corrente do pico 3 versus [glicose]. (←) Sentido de Varredura, (↓) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 1, (↑) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 3.	103

Figura 61: a) VC para o EPCMFeClay (AFe02), $v = 5\text{mV/s}$, adicionando glicose. b) Gráfico da corrente do pico 1 vs [glicose]. (←) Sentido de Varredura, (↑) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 1.	105
Figura 62: a) VC para o EPCM_FeClay (AFe02), $v = 10\text{ mV/s}$, adicionando glicose. b) Gráfico da corrente do pico 1 vs [glicose]. (←) Sentido de Varredura, (↑) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 1.	106
Figura 63: a) VC para o EPCM_FeClay (AFe05), $v = 5\text{ mV/s}$, adicionando glicose. b) Gráfico da corrente do pico 1 vs [glicose]. (←) Sentido de Varredura, (↑) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 1.	107
Figura 64: a) VC para o EPCM_FeClay (AFe05), $v = 10\text{ mV/s}$, adicionando glicose. b) Gráfico da corrente do pico 1 vs [glicose]. (←) Sentido de Varredura, (↑) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 1.	108
Figura 65: a) VC para o EPCM_FeClay (AFe1), $v = 5\text{ mV/s}$, adicionando glicose. b) gráfico da corrente do pico 1 vs [glicose]. (←) Sentido de Varredura, (↑) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 1.	109
Figura 66: a) VC para o EPCM_FeClay (AFe1), $v = 10\text{ mV/s}$, adicionando glicose. b) Gráfico da corrente do pico 1 vs [glicose]. (←) Sentido de Varredura, (↑) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 1.	110
Figura 67: a) VC para o EPCM_FeClay (VFe02), $v = 5\text{ mV/s}$, adicionando glicose. b) Gráfico da corrente do pico 1 vs [glicose]. (←) Sentido de Varredura, (↑) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 1.	112
Figura 68: a) VC para o EPCM_FeClay (VFe02), $v = 10\text{ mV/s}$, adicionando glicose. b) Gráfico da corrente do pico 1 vs [glicose]. (←) Sentido de Varredura, (↑) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 1.	113
Figura 69: a) VC para o EPCM_FeClay (VFE05), $v = 5\text{ mv/s}$, adicionando glicose. B) gráfico da corrente do pico 1 vs [glicose]. (←) sentido de varredura, (↑) efeito da [glicose] na corrente elétrica do pico 1.	114
Figura 70: a) VC para o EPCM_FeClay (VFe05), $v = 10\text{ mV/s}$, adicionando glicose. b) Gráfico da corrente do pico 1 vs [glicose]. (←) Sentido de Varredura, (↑) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 1.	115
Figura 71: a) VC para o EPCM_FeClay (VFe1), $v = 5\text{ mV/s}$, adicionando glicose. b) Gráfico da corrente do pico 1 vs [glicose]. (←) Sentido de Varredura, (↑) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 1.	116

Figura 72: a) VC para o EPCM_FeClay (VFe1), $v = 10$ mV/s, adicionando glicose. b) Gráfico da corrente do pico 1 vs [glicose]. (←) Sentido de Varredura, (↑) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 1. 117

Figura 73: Ilustração da aquisição de dados de VC em solução tampão fosfato pH 7,32 com adição de glicose utilizando o software NOVA. (←) Sentido de Varredura. 118

Figura 74: a) VC do EPCM com akaganeíta em solução tampão fosfato pH 7,32 a 20 mV/s adicionando glicose. b) Gráfico da corrente do pico 1 versus [glicose]. , (↑) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 1. 119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros de Rietveld para akaganeíta 26 °C.	13
Tabela 2: Identificação e atribuição dos dados do difratograma da Fig. 11.	40
Tabela 3: Parâmetros obtidos após o refinamento dos dados de DRX para a akaganeíta sintética, comparada com uma amostra natural.	42
Tabela 4: Dados referentes à posição dos átomos e fator de ocupação.....	42
Tabela 5: Análise química quantitativa e fórmula aproximada mínima por EDS. .	63
Tabela 6: Parâmetros obtidos dos VCs da Figura 59, $v = 5\text{mV/s}$	102
Tabela 7: Parâmetros obtidos dos VCs da Figura 60, $v = 10\text{ mV/s}$	103
Tabela 8: Parâmetros obtidos dos VCs da Figura 61, $v = 5\text{ mV/s}$	105
Tabela 9: Parâmetros obtidos dos VCs da FIGURA 62, $v = 10\text{ mV/s}$	106
Tabela 10: Parâmetros obtidos dos VCs da FIGURA 63, $v = 5\text{ mV/s}$	107
Tabela 11: Parâmetros obtidos dos VCs da FIGURA 64, $v = 10\text{ mV/s}$	108
Tabela 12: Parâmetros obtidos dos VCs da FIGURA 65, $v = 5\text{ mV/s}$	109
Tabela 13: Parâmetros obtidos dos VCs da FIGURA 66, $v = 10\text{ mV/s}$	110
Tabela 14: Parâmetros obtidos dos VCs da Figura 67, $v = 5\text{ mV/s}$	112
Tabela 15: Parâmetros obtidos dos VCs da FIGURA 68, $v = 10\text{ mV/s}$	113
Tabela 16: Parâmetros obtidos dos VCs da Figura 69, $v = 5\text{ mV/s}$	114
Tabela 17: Parâmetros obtidos dos VCs da Figura 70, $v = 10\text{ mV/s}$	115
Tabela 18: Parâmetros obtidos dos VCs da Figura 71, $v = 5\text{ mV/s}$	116
Tabela 19: Parâmetros obtidos dos VCs da FIGURA 72, $v = 10\text{ mV/s}$	117
Tabela 20: Parâmetros obtidos dos VCs da Figura 74, medidas em $\text{pH} = 7,32$, $v = 20\text{ mV/s}$	119

RESUMO

Neste trabalho, foram sintetizados novos materiais argila-óxido de ferro (MM_FeClay), via hidrólise de uma solução de cloreto férrico (0,1M), a 90 °C por 48 horas, em contato com uma suspensão de argila em diferentes concentrações. Em paralelo, foi realizada a síntese somente com a solução de cloreto férrico (0,1M) com o propósito de comparação, da qual foram retiradas alíquotas nos intervalos de 4, 8, 12, 24, 36, e 48 horas para análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A difratometria de raios X (DRX) revelou a presença de hematita (10%) e akaganeíta (90%), que foram quantificadas pelo método de Rietveld. Imagens de MEV revelaram a presença de cristais a partir de 4 horas de reação, com tamanho aproximado de 200 nm. A morfologia predominante foi a somatoidal, com algumas esferas presentes. Para os materiais mistos (MM_FeClay) após o refinamento, constatou-se a presença de pequenas quantidades da fase FeO(OH), na proporção de 2,8% a 3,7% para os MM_FeClay Volclay e de 1,5% a 2,7% para os MM_FeClay Argel. Imagens de MEV revelaram a presença de morfologia acicular, sem alteração no tamanho dos cristais. Análise térmica simultânea dos MM_FeClay não apresentaram grandes diferenças quando comparados entre si, e pequena diferença na estabilidade com relação aos materiais de partida. A fase akaganeíta parece ter ganhado um pouco de estabilidade térmica, enquanto a argila perdeu estabilidade térmica, mostrando sinergismo entre as partes. O comportamento eletroquímico das argilas foi estudado utilizando-se de um eletrodo de pasta de carbono modificado (EPCM) para os MM_FeClay. Os eletrodos modificados apresentaram resposta eletroquímica em meio salino e ácido, sendo que a resposta eletroquímica foi mais rápida nos eletrodos EPCM_FeClay. Destes, os melhores resultados foram obtidos para os MM_FeClay contendo 0,5% de argila na composição. A resposta do eletrodo depende diretamente do eletrólito utilizado, e diferentes fases de óxidos de ferro podem ser geradas nesse meio, incluindo ferro metálico. O EPCM também pode servir como reagente na obtenção de novos eletrodos, possivelmente hexacianoferratos e ferrites. Os EPCM apresentaram resposta eletroquímica satisfatória (em 0,53V) frente à glicose, especialmente o MM_FeClay Volclay (VFe05).

ABSTRACT

In this work, new clay-iron oxide materials were synthesized through the forced hydrolysis of a ferric chloride (0.1 M) at 90 °C for 48 hours in different concentrations of a clay suspension. Another synthesis was performed using only the ferric chloride (0.1M) solution as a control material, from which aliquots were removed at intervals of 4, 8, 12, 24, 36, and 48 hours for analysis by scanning electron microscopy (SEM). The X-ray diffractometry (XRD) revealed the presence of hematite (10%) and akaganèite (90%), which were quantified using the Rietveld method. The SEM images revealed the presence of crystals measuring approximately 200 nm after the first 4 hours of the reaction. The rodlike morphology was predominant, with some small spheres interspersed. In the mixed materials (MM_FeClays) after Rietveld refinement, the presence of small amounts of another iron oxide (FeO(OH)) was revealed, in the proportion of 2.8% to 3.7% for the MM_FeClay Volclay and 1.5% to 2.7% for MM_FeClay Argel. SEM images revealed the presence of only acicular morphology, with no change in the size of the crystals observed. Simultaneous thermal analysis (TG/DTA) of the MM_FeClays showed no significant differences when compared with one another, and a slight difference in the stability of the starting materials was noted. Akaganèite seemed to gain a bit of thermal stability, while the clay lost some of its thermal stability, showing synergy among its parts. The electrochemical behavior of the clays was studied using a carbon paste modified electrode (CPME) for the MM_FeClays. The CPMEs showed electrochemical response in saline and acidic media, and the electrochemical response was faster in the CPME_FeClay electrodes. Of these, the best results were obtained for the MM_FeClay containing 0.5% clay. The electrode response was directly related to the electrolyte used, and different phases of iron oxides can be generated in this way , including metallic iron. The CPME can also serve as a reagent in the manufacture of new electrodes, possibly hexacyanoferrates and ferrites. The CPMEs exhibited satisfactory electrochemical response to glucose (at 0.53V), especially the MM_FeClay Volclay (VFe05).

CAPÍTULO 1

Introdução

O elemento químico ferro possui um núcleo muito estável, dando-lhe uma abundância cósmica relativamente grande, sendo que aproximadamente 4 a 6,2% da crosta terrestre é formada por compostos de ferro. É o segundo metal e o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, logo após o alumínio [1]. O ferro é ainda, se considerarmos a Terra como um todo, o elemento mais abundante do planeta, já que a composição do núcleo é de ferro e níquel. É um elemento fundamental na manutenção da vida, sendo conhecida até o presente momento uma única espécie que não necessite do ferro para viver [2].

Encontra-se distribuído principalmente na forma de óxidos, dos quais os principais são a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (Fe_3O_4), limonita ($\sim 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Carbonatos como a siderita (FeCO_3), e sulfatos e sulfetos também são comuns [1]. Porém, do ponto de vista industrial, os sulfetos e sulfatos possuem menor valor devido à dificuldade de extração do enxofre. Todos esses compostos minerais, além do ferro de natureza biológica, formam um ciclo de transformações conforme ilustrado na Figura 1.

O silício encontra-se largamente distribuído na natureza, dando origem a uma classe de minerais chamados silicatos, que por sua vez se divide em várias subclasses de acordo com o tipo de ligação feita pelos vértices dos tetraedros de SiO_2 [3].

As argilas são aluminossilicatos formados por camadas tetraédricas e octaédricas, onde os tetraedros de silício compartilham três vértices. Essas estruturas estão arranjadas como uma pilha de “folhas de papel,” sendo assim classificados como filossilicatos. A camada octaédrica consiste de íons oxigênio e hidróxidos ligados a um centro de íons alumínio ou magnésio (podendo ser ferro).

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].

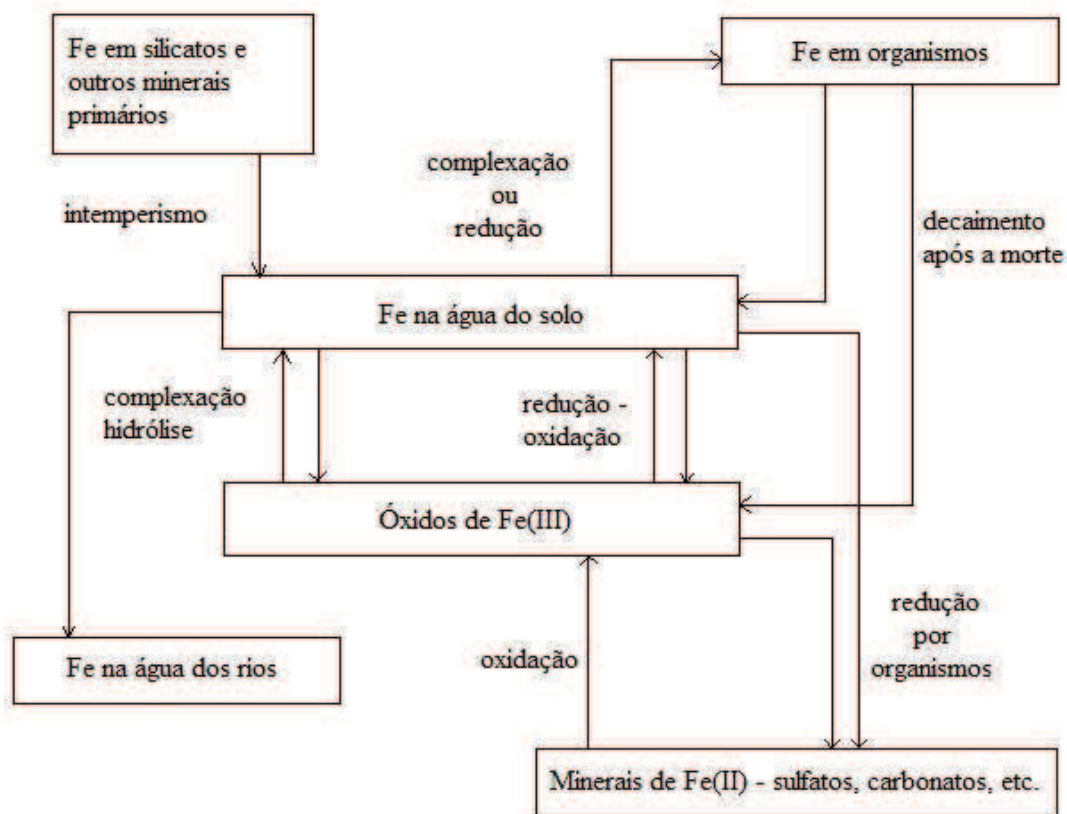


Figura 1: Ilustração de algumas formas de ferro existente na crosta terrestre e como elas interagem. Adaptado da referência [4].

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

O teor de ferro estrutural pode variar de argila para argila, podendo chegar a 20% para a nontronita e de 3% no máximo para montmorilonitas. O ferro pode estar presente tanto nos sítios octaédricos ou tetraédricos de argilas 1:1 (tetraedro-octaedro, TO) ou 2:1 (tetraedro-octaedro-tetraedro, TOT). O ferro pode ainda atuar como um cátion compensador (balanço de carga) em complexos de troca iônica das argilas. Nos solos naturais, oxi-hidróxidos de ferro (geralmente Fe^{+3}) são comumente precipitados ou adsorvidos na superfície de argilominerais ou admitidos como uma fase separada [4]. Há ainda uma forma de ferro mista ($\text{Fe}^{+2}\text{-Fe}^{+3}$), denominada *Green rust* que tem atraído a atenção de pesquisadores, pois parece ser uma fase altamente reativa em alguns solos e sedimentos [4].

Recentemente descobriu-se que algumas argilas possuem atividade bactericida, incluindo contra a *Mycobacterium ulcerans* (bactéria carnívora), causadora da úlcera de Buruli [5-7]. Trata-se de uma doença necrotizante, aos quais antibióticos são eficazes apenas no início da infecção, e lesões com 5 cm ou mais são tratadas cirurgicamente [5]. As amostras utilizadas por Williams et al. são uma mistura de illita e uma esmectita rica em ferro [5,7]. No entanto, o mecanismo pelo qual a argila atua ainda é desconhecido.

1.1 Óxidos de Ferro - Akaganeíta

São conhecidos hoje 17 óxidos de ferro, muitos deles obtidos sinteticamente [8]. De todos esses óxidos, hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e magnetita (Fe_3O_4), são os óxidos puros mais conhecidos; os demais são chamados de oxi-hidróxidos [9]. O termo “óxidos de ferro” é um nome genérico tanto para os oxi-hidróxidos quanto aos óxidos de ferro. Esses compostos são conhecidos também pela sua intensa coloração, que é uma das mais antigas aplicações desses materiais.

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” [9]. Esses óxidos, de uma maneira geral, apresentam grande área superficial, sendo utilizados como agentes adsorventes e como catalisadores [8,10]. Outros usos incluem, a indústria de pigmentos, semicondutores, entre outros [11]. A akaganeíta também pode ser utilizada como precursora de outros óxidos de ferro [Figura 2] [8].

A akaganeíta é encontrada como um produto natural da corrosão do ferro em meios contendo íons cloreto (Cl^-). O composto é largamente empregado na indústria de pigmentos como um catalisador ou adsorvente. Akaganeíta ou $\beta\text{-FeO(OH)}$ possui importância industrial na fabricação de materiais ferromagnéticos, como $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. O band-gap de energia do material é de 2,20 eV, tornando a akaganeíta um semicondutor. Essa propriedade faz dela um material apropriado na catálise de reações redox, e suas propriedades anfotéricas

permitted their use as acid/base catalyst [11]. Its idealized chemical formula is $\text{FeO}(\text{OH})_{1-x}\text{Cl}_x$, in a tunnel structure (Fig. 2).

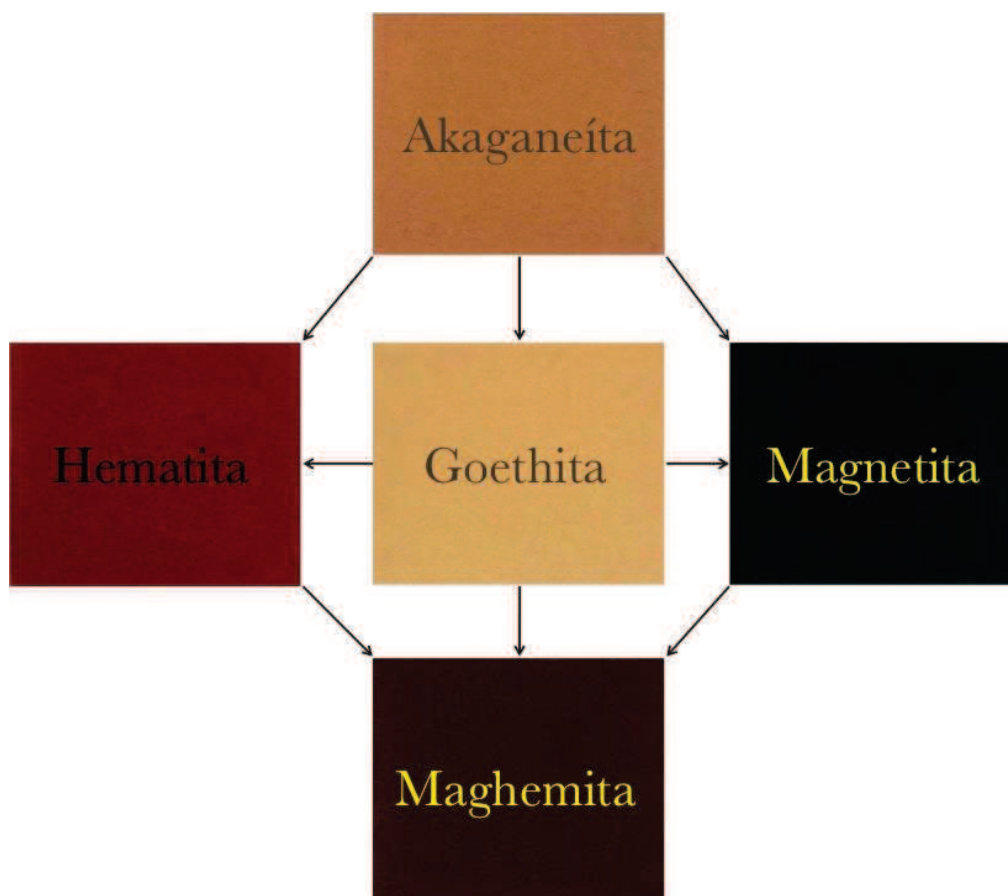


Figura 2: Diagrama com as cores reais ilustrando a akaganeíta como precursora de outras fases de óxidos de ferro.

The tunnel is partially occupied by chloride ions that seem to be essential for the maintenance of the structure. Chloride ions can be replaced by F^- ions, but Br^- and I^- ions are too large and do not favor their formation. There is a compound similar to akaganeite, formed from iron(III) nitrate and called iron(III) oxyhydroxide nitrate. Another compound, probably produced from the tempering of pyrite (FeS_2) and called schwertmanite, also has a structure similar to that of akaganeite and its idealized formula is $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_5(\text{SO}_4)_{1,5}$ [12].

The main synthesis routes for the oxides and oxyhydroxides of iron described in the literature are: hydrolysis of acidic solutions of iron(III) salts, decomposition of metal chelates, sol-gel methods, phase transformations,

hidrólise oxidativa de sais de Fe^{+2} , transformação da ferri-hidrita e precipitação hidrotérmica [8,13].

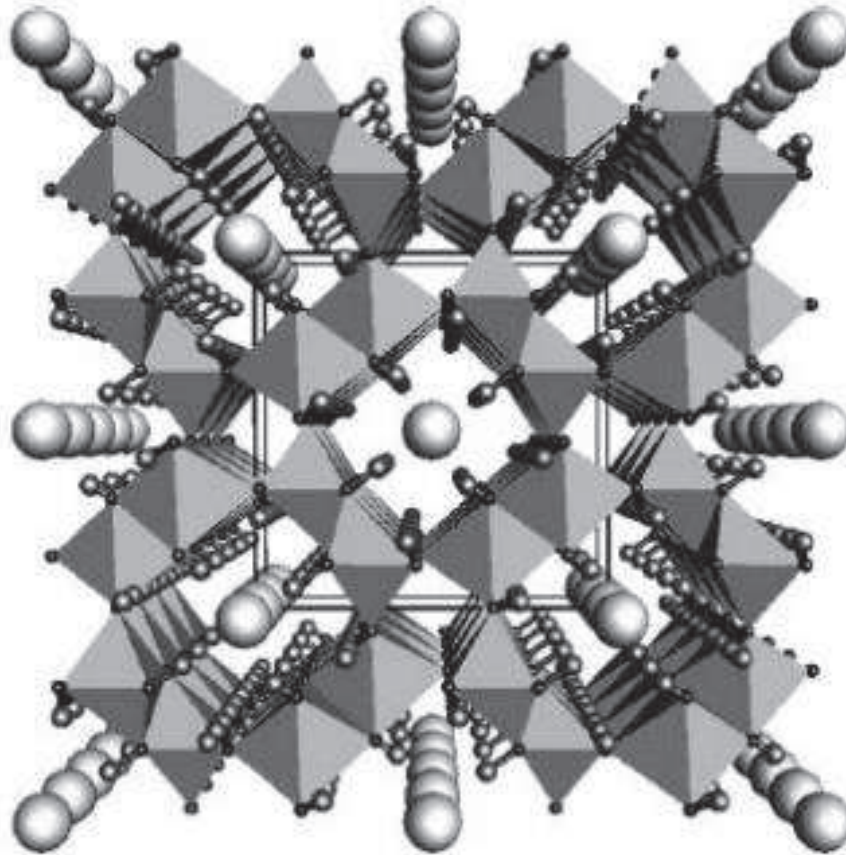


Figura 3: Estrutura da Akaganeíta: esferas grandes = cloretos e esferas pequenas = hidrogênio. Adaptado da referência [13].

1.2 Argilas

As argilas pertencem à classe dos minerais chamados de argilominerais, que se originam das rochas ou de sedimentos rochosos, como resultado do intemperismo [3,14]. Os argilominerais são constituídos por partículas muito pequenas de silicatos de alumínio hidratado, com a presença de outros elementos. Devido à sua estrutura peculiar, esses silicatos são chamados mais precisamente de filossilicatos, uma vez que sua estrutura é formada pelo empilhamento de folhas de óxido de silício e tetraedros de alumínio (ou outro metal). O empilhamento dessas folhas tetraédricas com octaédricas forma as lamelas [3, 14].

A maneira em que as folhas estão empilhadas difere para os vários tipos de argilominerais e vários tipos de sequências regulares e irregulares podem

existir [15]. As ligações fracas entre as camadas são responsáveis pela fácil clivagem paralela às direções perpendiculares ao eixo *c*, isto é, paralela aos planos basais, de onde resulta a forma, morfologia ou hábito lamelar de grande parte dos argilominerais [3, 14].

Nas montmorilonitas especificamente, as folhas são contínuas nas direções dos eixos *a* e *b* e estão empilhadas ao acaso umas sobre as outras, em alguns tipos, enquanto em outros podem apresentar alguma ordem [16].

O que define o tipo de interação existente no argilomineral é a natureza elétrica das lamelas. Estas podem ser neutras, predominando assim as forças de van der Waals, ou ainda carregadas positivamente (muito rara) ou negativamente (mais comum) predominando as interações eletrostáticas. Por serem fracas, essas ligações se rompem facilmente em determinadas circunstâncias, produzindo uma série de folhas. Esse processo é conhecido como esfoliação, no caso das montmorilonitas, isso ocorre com um aumento da distância basal de até 40 angstroms [20].

Dentre os tipos 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 comum é o Al) como mostrado na Figura 4a [17].

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 íons Na⁺, a argila pode expandir-se e absorver água, enquanto que, se o íon for Ca⁺², a quantidade de água que permeia entre as lamelas é limitada, de modo que essas não se expandem e permanecem unidas umas às outras por atrações eletrostáticas, que são mais fortes que interações de van der Waals [22].

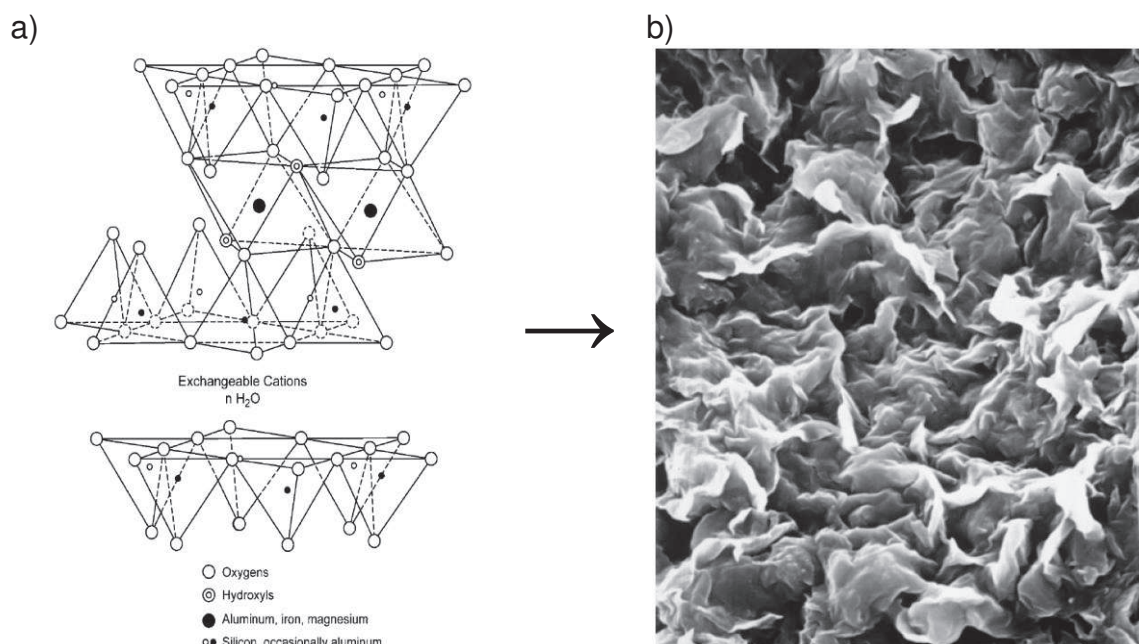


Figura 4: a) Estrutura lamelar da argila esmectita, b) Micrografia de montmorilonita sódica [17].

As propriedades de troca iônica das argilas podem 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) [17]. A troca iônica que ocorre no espaço basal é denominada de intercalação. Outra propriedade importante, com inúmeros trabalhos publicados, é com relação a seu potencial catalítico ou suporte para catalisadores [18-25], síntese orgânica [26-29]. Basicamente, as propriedades de uma argila estão relacionadas diretamente à sua superfície, e essa pode ser modificada, dando origem a novos materiais.

Outra característica muito interessante dos argilominerais é que eles provocam uma re-estruturação no material intercalado. Como exemplo disso, podemos citar a água contida nesses minerais. Estudos indicam que a água contida no espaço interlamelar não se apresenta com estrutura típica da água no estado líquido, mas sim num estado cristalino similar ao gelo [15].

O espaço interlamelar pode ser alterado com a inserção de outras espécies iônicas ou não, e algumas espécies podem ainda, após tratamento térmico, levar à formação de pilares no espaço interlamelar. Este último chama-se material pilarizado.

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 [30, 31]. A matriz hospedeira provê um sistema interconectado de sítios desocupados [31]. Sendo assim, pode ser representada esquematicamente a reação desta forma:



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

Deve-se notar que essa é uma reação reversível, sendo, portanto, considerada como topotática, pois a matriz hospedeira mantém sua integridade estrutural e composição química no decorrer da intercalação e desintercalação [31].

Quando os materiais intercalados são tratados termicamente e seguem certas regras (abaixo), temos os materiais denominados pilarizados [4,32]. No caso das argilas, também são conhecidos como PILC's (do inglês, Pillared Interlayered Clays) [32]. Esse termo é comumente associado com a formação e preparação de materiais microporosos cataliticamente ativos [4].

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

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

Os principais fatores que influenciam o processo de intercalação/pilarização estão diretamente relacionados à natureza da argila, ao material a ser intercalado e às condições experimentais [32].

No que se refere ao uso das argilas como matriz hospedeira, a natureza da argila é muito importante, pois isso determina a composição e carga das lamelas, bem como os sítios de substituição isomórfica (na camada octaédrica e/ou tetraédrica). A dimensão e a forma das camadas da argila e os diferentes arranjos de partículas e agregados também são importantes.

Esses arranjos estão relacionados à concentração inicial da dispersão em meio aquoso da argila [32]. Monocamadas e partículas podem ocorrer em dispersões diluídas, enquanto agregados podem se formar em dispersões

concentradas. A expansão ou intumescimento (inchamento) da argila natural (montmorilonita, hectorita, beidelita) e esmectitas sintéticas (saponita e laponita) quando em solução aquosa, faz destas as argilas mais utilizadas como matrizes hospedeiras. Isso é devido ao fato do primeiro passo na síntese do pilarizado ser a intercalação do agente pilarizante por troca iônica (outros argilominerais também são utilizados, porém, esses são os mais importantes) [32, 33].

A natureza do cátion trocável também é importante. Esmectitas sódicas são utilizadas na maioria dos casos, pois, essas argilas são dispersáveis 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 [32].

Os PILC's são uma importante classe de materiais, com muitas aplicações, como por exemplo, oxidação de peróxido [34], descoloração [35] e hidroxilação de fenol [36]; todos os exemplos citados utilizam ferro como agente pilarizante. Mais informações sobre o tema podem ser encontradas na literatura [37-40].

1.3 Método de Rietveld

O método de Rietveld um dos métodos mais utilizados para a quantificação de fases numa amostra sólida a partir de dados de difratometria do pó [41]. Consiste no ajuste de um difratograma a um padrão difratométrico podendo-se assim extrair informações estruturais e analíticas. O sucesso no processo depende diretamente da qualidade dos dados de difração; logo, quanto maior a qualidade dos dados, melhor será o refinamento.

O método foi introduzido na década de 60 por Hugo Rietveld, que demonstrou que uma determinação precisa de estruturas cristalinas e magnéticas é possível utilizando a difração de nêutrons. Mais tarde, esse método foi estendido para a difração de raios X. É importante ressaltar que o método de Rietveld em si requer um modelo cristalino conhecido, pois por si só ele não consegue gerar um modelo.

O padrão difratométrico de um material cristalino é um conjunto de picos, onde a altura, posição, largura, forma e área dependem diretamente do tipo de átomos e suas coordenadas em um cristal. Essas coordenadas são múltiplos (sistema ideal), ou seja, se repetem, dando origem ao que se chama de cela

unitária [41]. Uma série de parâmetros deve ser incluída no tratamento dos dados: parâmetros da estrutura cristalina, perfil das reflexões, parâmetros globais e de intensidade.

Parâmetros cristalinos são na realidade as coordenadas (x, y, z) ocupadas pelos átomos na cela unitária; deslocamentos atômicos, densidade ocupacional das posições atômicas; dimensão da cela unitária (a, b, c) e os ângulos vetoriais (α , β , γ); tensões e deformações estruturais; textura; tamanho de cristalitos; discordância e defeitos planares.

Os parâmetros do perfil são decorrentes da largura e forma das reflexões do pico. Os parâmetros globais são inerentes do sistema: radiação de fundo, parâmetros de correção que incluem o zero na escala 2θ , deslocamento da amostra e absorção da radiação pela amostra. Os parâmetros de intensidade estão relacionados ao fator de escala que ajusta a altura de todas as reflexões do material. Tais parâmetros permitem, através de um algoritmo, calcular um perfil difratométrico adequado à fase em estudo.

Este difratograma calculado é sobreposto ao observado, e a diferença entre eles é minimizada através da variação dos parâmetros estabelecidos no modelo. Pode-se utilizar, ainda, um ajuste empírico ou a partir de parâmetros fundamentais que são características experimentais, para se obter um bom ajuste quanto à forma do pico. Um ajuste empírico é uma função matemática que permite modelar a forma do pico. As mais comuns são as de: Gauss, Lorentziana, Voigt, Pseudo-Voigt e Pearson VII.

O ajuste paramétrico está relacionado às condições do experimento: comprimento e largura das fendas de incidência e divergência, comprimento e largura da fonte, fendas Soller, o comprimento e a largura da fenda do detector e o raio primário e secundário do goniômetro.

A técnica pode ser aplicada no estudo de complexos orgânicos e metalorgânicos, proteínas de médio e pequeno porte, na aquisição de dados da distribuição de densidade de carga, materiais de baixa cristalinidade e estruturas nano cristalinas [41].

1.3.1 Rietveld para Akaganeíta

Com relação à fase akaganeíta, há na literatura três artigos de refinamento utilizando o método de Rietveld [13, 42, 43]. Post e colaboradores foram os primeiros a utilizar a metodologia na resolução de estrutura da akaganeíta, utilizando dados de DRX convencional, seguido de DRX com luz Sincrotron e difração de nêutrons [42, 43], respectivamente. O artigo publicado por Post e colaboradores teve seus resultados contestados por Stahl e colaboradores no mesmo ano (2003) [13]. No entanto, as amostras utilizadas por ambos são muito diferentes. A amostra utilizada por Post é natural, e contém níquel como contaminante, enquanto a utilizada por Stahl foi sintetizada em laboratório; logo, o teor de cloro nessas amostras é diferente e então, não podem ser comparadas dessa forma. Como exemplo do método de Rietveld e os dados obtidos após o refinamento, serão utilizados os dados publicados por Post e colaboradores [43].

Na Figura 5, é ilustrado o difratograma padrão obtido após o refinamento de Rietveld. Os dados gerados após o refinamento estão resumidos na Tabela 1.

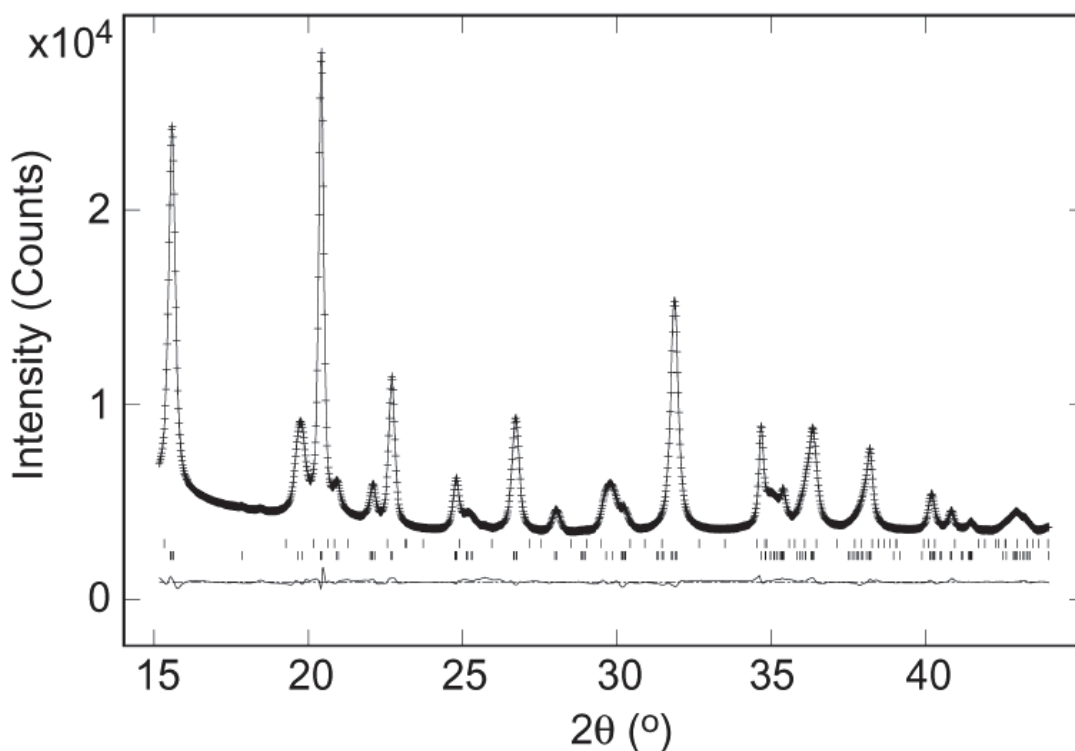


Figura 5: Difratograma obtido após a utilização do método de Rietveld [43]. (-) indicam o sinal observado; a linha sólida, o sinal calculado; a linha cheia na base, a diferença entre o sinal observado e o calculado; e as linhas verticais, a posição dos picos de uma amostra de referência.

Serão comentados aqui apenas os parâmetros mais importantes referentes ao refinamento descrito na Tabela 1. O fator R_{wp} nos revela o quão bom foi o refinamento. O fator R_{wp} é considerado o mais importante. Seu valor absoluto não depende do valor absoluto das intensidades, mas depende do background. Sendo assim, define-se que:

- $R_{wp} < 0,1$ corresponde a um refinamento aceitável com complexidade média;
- Para fases complexas (monoclínica ou triclínica) um valor $< 0,15$ é bom;
- Para compostos altamente simétricos (cúbicos) com poucos picos, $< 0,08$ é aceitável;

- O valor de $\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$ também define o quão bom foi o refinamento, e seu valor é sensível a imprecisões do modelo. Seu valor deve ser menor do que 2, porém nunca menor do que 1.

No entanto, na maioria das vezes esses valores não são obtidos na prática. Outras informações que podem ser obtidas são comprimentos de ligação e coordenadas atômicas; no entanto, para comprimento de ligação, a difração de nêutron é mais indicada, pois átomos leves como o hidrogênio podem ser mais bem localizados e suas ligações melhor resolvidas do que por DRX ou mesmo fonte Síncrotron. Aliás, há pouca diferença nos parâmetros entre DRX e fonte de luz Síncrotron, e o importante no refinamento Rietveld não é a intensidade de pico, mas sim todo o difratograma, incluindo o *background*.

O método é bastante comum nos estudos da composição de fase de argilominerais. Isso pode ser deduzido facilmente se acessarmos o banco de dados da *Clay Mineral Society*. Até o ano 2001, foram publicados cerca de 85 artigos referentes ao tema, sendo a maior parte deles publicada nos anos 90.

Isso se deve ao fato da química das argilas ser decorrente quase totalmente de sua superfície, rica em hidroxilas e água adsorvida em diferentes sítios. A maior parte do espectro é decorrente de ligações A-OH, onde A indica um centro qualquer no mineral. Como os nêutrons conseguem interagir com os átomos de hidrogênio, podendo os dados ser tratados via o método de Rietveld, isso nos dá informações adicionais às do espectro infravermelho.

Por exemplo, Bish e colaboradores mapearam os sítios do H no mineral dictita utilizando refinamento Rietveld para dados de difratometria de nêutrons e raios X bem como análise FTIR [44]. Walker e colaboradores utilizaram o método para o refinamento de um tipo de clorita rica em magnésio (Mg-chamosita), cuja estrutura é do tipo desordenada [45]. Outros exemplos podem ser baixados diretamente do site da *Clay Mineral Society*.

Princípios da técnica podem ser encontrados em diversos livros e nos artigos publicados por Hill e colaboradores e McCusker e colaboradores [46-48]. Estes artigos encontram-se disponíveis no site da *International Union of Crystallography*.

Tabela 1: Parâmetros de Rietveld para akaganeíta 26 °C.

Grupo Espacial	Nêutrons (I2/m)	Raios-X (I2/m)
Cela Unitária		
<i>a</i>	10,587 (1)	10,5876 (5)
<i>b</i>	3,0311 (2)	3,03357 (8)
<i>c</i>	10,515 (1)	10,5277 (6)
β (°)	90,03 (4)	90,12 (2)
V (Å ³)	337,44 (6)	338,13 (2)
Refinamento		
No. de pontos	2876	2173
No. de reflexões	452	251
Extensão da Difração (<i>d</i> Å)	0,8-12	1,0-12
Número de Variáveis	43	65
R (F^2)	0,049	0,015
R_{wp}	0,019	0,016
χ^2	1,97	2,56

1.4 Voltametria Cíclica (VC)

A voltametria cíclica é uma das técnicas eletroquímicas mais utilizadas devido à facilidade de aquisição de informações e aplicações. Podemos utilizá-la tanto para identificar e quantificar espécies (menor uso), 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 [49-51]. Segundo Fisher, é a primeira técnica a ser utilizada numa caracterização eletroquímica, pois é rápida e fácil de ser utilizada para se estabelecer os parâmetros voltamétricos básicos do sistema em estudo [51].

Porém, existem algumas limitações na técnica, especialmente se utilizada para fins analíticos. Ajustes na linha base podem gerar erros na análise. A existência de mais de um pico também podem gerar problemas durante a análise das correntes de pico [52]. Mas segundo Gileadi, a principal limitação na técnica é devido à resistência não compensada da solução [52]. Não se pode contornar essa situação, seja pelo design da célula, meios eletrônicos ou ambos [52].

A técnica é baseada na aplicação de um potencial variando com o tempo, ou seja,

$$v = dE/dt$$

O experimento registra a corrente que flui através do eletrodo de trabalho em função do potencial, o resultado é chamado de voltamograma. Caso o experimento possua apenas um sentido de varredura, ele será chamado de voltametria linear. Caso ocorra o retorno da varredura até o ponto de partida, esta será chamada de voltametria cíclica (VC) [52, 53]. O potencial do eletrodo de trabalho inicia num potencial, E_1 , onde tipicamente, mas não obrigatoriamente, é escolhido de maneira que a corrente elétrica seja nula [53]. Isso significa que escolhe-se um potencial onde não haja nem oxidação e nem redução de espécies no eletrodo de trabalho [53].

A resposta obtida num experimento de voltametria cíclica está ilustrada na Figura 6. O potencial encontra-se sempre no eixo X, e o intervalo utilizado indica a janela de potencial ao qual o eletrodo foi submetido. O sentido de varredura, da esquerda para a direita (\rightarrow) é também chamado de modo “polarográfico”. O modo de varredura inverso (\leftarrow) é o método adotado pela IUPAC e também nessa tese). O sentido de varredura escolhido determina qual região é a catódica e qual

é a anódica, bem como as correntes de pico anódica e catódica. Nesse caso, E_{pc} e i_{pc} indicam o potencial de pico e corrente de pico catódicos, respectivamente, enquanto E_{pa} e i_{pa} indicam o potencial de pico e corrente de pico anódicos, respectivamente. Se a varredura for contrária, esses parâmetros são invertidos. Esses parâmetros são importantes, pois nos dizem se um dado processo redox é reversível, quase-reversível ou irreversível, e ainda mostram se o processo é controlado por difusão ou não [52, 53].

Para um processo ser considerado reversível, a diferença entre os potenciais de pico ($E_{pa} - E_{pc}$) deve ser de aproximadamente 59 mV (298K e considerando um elétron) e a razão entre as correntes de pico (i_{pa}/i_{pc}) deve ser igual a 1 [53, 54]. O controle será difusional, se, num gráfico i_p vs $v^{1/2}$ obtermos uma reta.

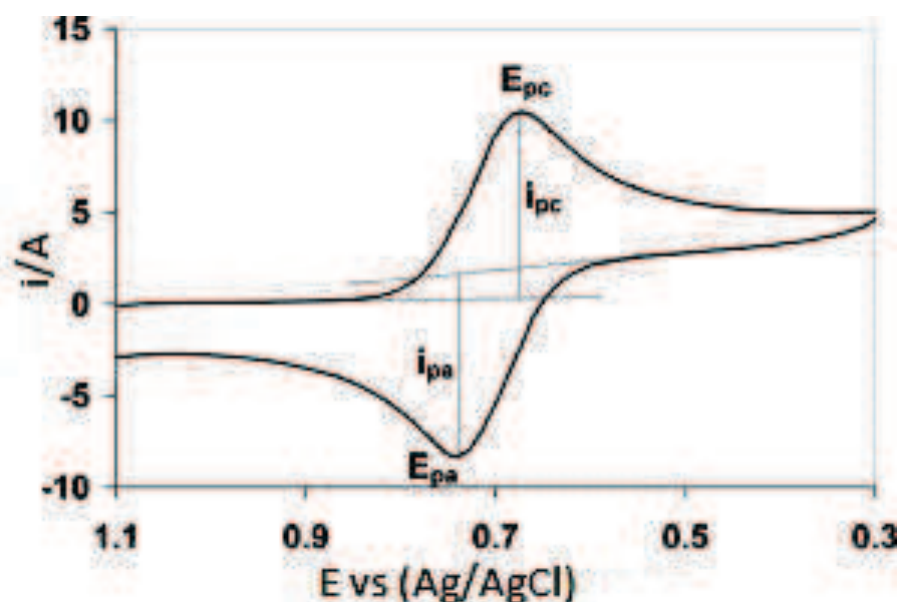


Figura 6: Voltamograma cíclico típico com um par redox.

É importante ressaltar que corrente de pico é a soma de duas correntes: uma devida ao processo eletroquímico propriamente dito (no pico), chamado de corrente faradaica (i_f); outra associada ao processo de carga da dupla camada elétrica, chamada de corrente capacitiva (i_c), que muda com o aumento da velocidade. Portanto, a corrente observada no processo eletroquímico é a soma dessas correntes ($i_T = i_f + i_c$) e pode ser analisada através de um gráfico i vs v [55]. Nesse caso, toma-se como parâmetro uma região onde não há processo redox para determinação da corrente capacitiva. Todas as correntes devem ser

determinadas no mesmo potencial [55]. A corrente de pico num processo difusivo obedece à equação de Randles-Sevick:

$$i_p = kn^{3/2}AD^{1/2}C^b v^{1/2}$$

Onde: k é uma constante, n é o número de elétrons, A é a área do eletrodo em cm^2 , D o coeficiente de difusão das espécies, C a concentração das espécies e v a velocidade de varredura.

Podem existir ainda processos adsorptivos, que podem estar associados ao voltamograma; nesse caso, esse processo pode ser avaliado rapidamente através de um gráfico i_p vs v , cujo resultado também é uma reta. Neste caso, a equação da corrente de pico será dada por:

$$i_p = \frac{n^2 F^2 \Gamma A v}{4 RT}$$

Onde n corresponde ao número de elétrons, F a constante de Faraday, Γ a concentração superficial, A a área do eletrodo, e v a velocidade de varredura.

1.4.1 Voltametria utilizando eletrodos de ferro

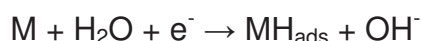
A voltametria é uma técnica muito utilizada no estudo dos processos de corrosão do ferro e seus mecanismos. Embora essa seção trate de eletrodos de ferro elementar e não de óxidos de ferro, ela pode ser a base para o entendimento dos processos que podem vir a ocorrer com os óxidos em um dado eletrólito: possíveis transições de fases, a obtenção de um eletrodo polifásico, entre outros.

A geração de hidrogênio é de grande importância tecnológica, principalmente como acumulador de carga alcalino, neste caso ferro/hidróxido devido à hidrólise de água e com a corrosão em álcalis fortes [56, 57]. A variedade de fases de compostos oxigênio-ferro geradas nesses processos é grande, e não existe nada de definitivo com relação à eletroquímica do ferro, pois o perfil voltamétrico é diferente dependendo do tipo de eletrólito utilizado bem como de sua concentração e número de ciclos voltamétricos [56-58].

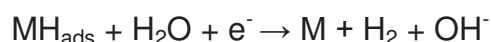
Os processos catódicos em solução alcalina podem ser uma fonte de hidrogênio. No entanto, esses parâmetros foram estabelecidos somente para cátodos de ferro [59]. A entrada de hidrogênio em meio alcalino é

significativamente menor que aquela que ocorre em meio ácido [59]. Isso se deve à diferença de mecanismos da reação de evolução de hidrogênio (REH) e diferentes estados de superfície. Estes, por sua vez, geralmente são determinados por filmes na superfície (óxidos ou oxi-hidróxidos de ferro nesse caso) [59]. Três são os passos conhecidos da REH, e são denominados segundo autores, Volmer, Heyrovsky e Tafel [59,46]. Em meio alcalino, as reações são:

Volmer (descarga)



Heyrovsky (dessorção eletroquímica)



Tafel (dessorção química)



Além da dessorção de hidrogênio na forma de gás, alguns dos átomos adsorvidos MH_{ads} entram na fase metálica (MH_{abs}) [58]. Essa transferência interfacial é dada por:



Tais processos também ocorrem na superfície dos materiais aderidos a superfície do eletrodo. Esse hidrogênio gerado pode reduzir Fe^{+3} a Fe^{+2} [58]. Os mecanismos da REH em óxidos e hidróxidos de ferro podem diferir daquelas do ferro metálico [59]. Tsuru e colaboradores sugeriram que a cobertura por hidrogênio na superfície de Fe_3O_4 é maior; de fato, nesse estudo de Tsuru foi observado um máximo de permeação de hidrogênio no potencial de redução de Fe_3O_4 [59].

Os parâmetros citados acima são de extrema importância para o entendimento dos fenômenos eletroquímicos que regem os óxidos e oxi-hidróxidos de ferro. A principal dificuldade é que a maioria dos estudos foi feito para Fe_3O_4 , e pouco (ou quase nada) se conhece da eletroquímica para os demais óxidos e oxi-hidróxidos de ferro.

1.5 Eletrodos Quimicamente Modificados

Eletrodos quimicamente modificados (EQM) consistem em eletrodos condutores ou semicondutores convencionais (Pt, Au, C, entre outros), nos quais foram depositados espécies eletroquimicamente ativas [60]. Segundo Matsumoto, essa modificação é feita com o objetivo de se transferir as propriedades químicas e físico-químicas dos reagentes sobre o eletrodo de modo a se obter um comportamento previamente planejado do conjunto eletrodo reagente.

Os primeiros trabalhos com EQM devem-se a Lane e Hubbard, ainda na década de 70, com a imobilização de olefinas funcionalizadas em eletrodos de platina [61, 62]. Hoje, mais de trinta anos depois, esta continua a ser umas das áreas de maior interesse na eletroquímica [63]. EQMs têm sido utilizados nas mais diversas áreas, como por exemplo, química eletroanalítica, onde podemos obter seletividade, concentração da espécie, aumentar as propriedades eletrocatalíticas, ou reduzir a quantidade de interferentes em uma amostra complexa como um fluido biológico. Outras áreas, tão importantes quanto as citadas anteriormente estão relacionadas à conversão e armazenamento de energia, proteção contra a corrosão, eletrônica molecular, dispositivos eletrocromáticos e ainda o estudo dos fenômenos que influenciam os processos eletroquímicos [63].

Existem diversas maneiras de se modificar eletrodos. Podemos gotear o agente modificador no eletrodo de trabalho, formando uma semiesfera. Esse processo dá origem a um sistema trifásico (eletrólito|filme|eletrodo). Isto é, a circunferência da gota. Nesse caso, alguns cuidados devem ser tomados para garantir um sistema trifásico: evitar solubilidade da gota no solvente do eletrólito e também a total cobertura do eletrodo, pois se a cobertura for de um líquido não-condutor, o eletrodo será isolado [64]. De um modo geral, podemos utilizar micro seringas ou pipetas para garantir uma melhor reprodutibilidade do filme [64].

Quando trabalhamos com partículas que encontram-se no intervalo de micrômetros, uma das melhores formas de imobilização consiste em aderir as nanopartículas em um eletrodo de pasta de grafite impregnado com parafina (PIGE) [64]. O método desenvolvido por Scholz et al. consiste em preparar a pasta de carbono e imergir em parafina fundida [65]. O sistema parafina/pasta de carbono deve estar em um sistema fechado e com vácuo (nem sempre

necessário). Quando a saída de bolhas do eletrodo de pasta de carbono (EPC) estiver cessada, significa que todos os poros superficiais foram preenchidos com parafina [66]. Com a parafina ainda fundida, remove-se o eletrodo e coloca-se sobre um papel filtro para absorção do excesso de parafina e secagem do eletrodo. O eletrodo pode ser polido com papel, e após isso as partículas podem ser facilmente prensadas à superfície e o excesso de material lavado com água destilada. Esse método tende a diminuir a corrente de fundo bem como evitar contaminações com a própria célula eletroquímica [66].

1.5.1 Eletrodos Quimicamente Modificados com Argila (EQMA)

Eletrodos modificados com argilas (EMA) são preparados pela deposição de filmes finos de argilas sobre um substrato condutor. O princípio de tal modificação é utilizar as propriedades físico-químicas das argilas para controlar a sensibilidade e seletividade do eletrodo pelas espécies em solução [68]. No entanto, argilas naturais não são condutoras [69]; porém, não é isso o que as torna especiais para serem utilizadas dessa maneira. Elas normalmente são abundantes e de baixo custo, são diversificadas e possuem alta estabilidade química e baixa toxicidade [70].

A condutividade eletrônica em argilas depende de uma série de fatores, como a difusão de espécies eletroativas e condução eletrônica entre as espécies adsorvidas. Segundo Xiang et al., isso pode causar dois tipos de problema. O primeiro, descrito por Villemure et al., está relacionado às frações de espécies eletroativas, que nesse caso são pequenas. Isso deve-se ao fato da mobilidade dos íons pelo filme de argila ser baixa fazendo com que apenas pequenas quantidades de espécies eletroativas atinjam o substrato condutor para participarem das reações eletroquímicas [68]. A complexidade da condução em argilas pode ser visualizada na Figura 7 [71].

O segundo problema relatado está relacionado à transferência eletrônica, e esta não ocorre no espaço interlamelar, ou seja, a espécie deve primeiro difundir para fora do espaço interlamelar [68]. Esses problemas foram resolvidos parcialmente através da inserção de espécies menores e com maior atividade eletrônica. O primeiro trabalho envolveu o uso do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$, onde Kaviratna et al. reportaram que mais de 80% do complexo podia ser reduzido quimicamente. Espécies negativamente carregadas também foram utilizadas,

especialmente na análise da estrutura dos poros e difusão, que são de extrema importância em diversos processos como catálise, matrizes e eletrocatalisadores bem como em processos ambientais [72, 73].

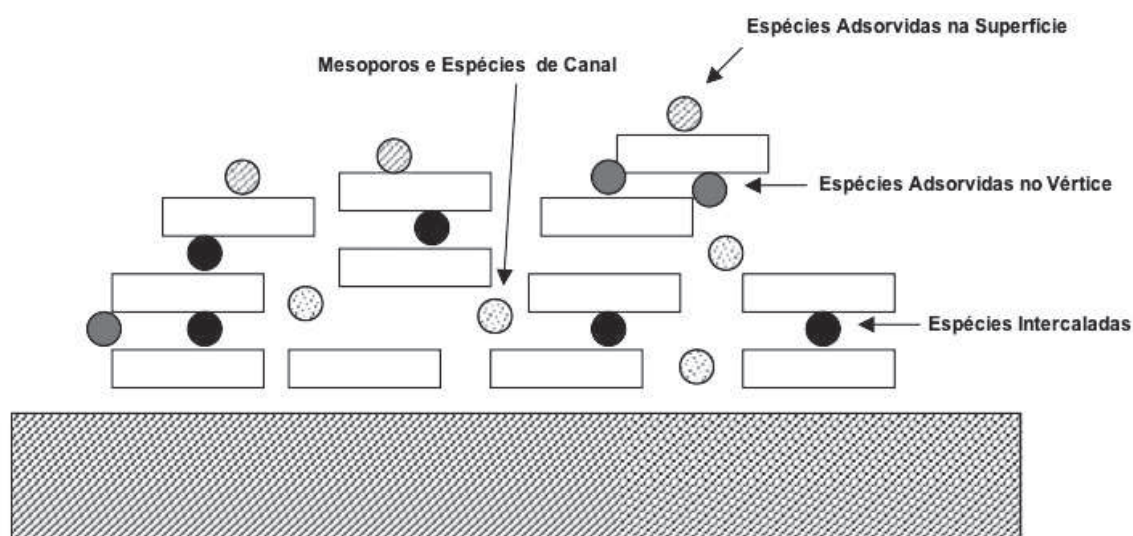


Figura 7: Diferentes sítios de adsorção e transporte em argilas. Adaptado de Mousty et al. [71].

No que concerne ao ferro e seus óxidos, a eletroquímica desse elemento já é estudada por mais de 100 anos, mas poucos desses estudos eletroquímicos estão relacionados diretamente aos óxidos de ferro. A abundância, aliada ao potencial de redox do par $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ (+0,77 V vs EPH) encontra-se entre os limites de potencial redox da água (-1,1 à +1,8 V vs EPH), dando ao elemento uma importância central na química de oxidação e redução dos sistemas naturais [74].

Aproximadamente todo ferro encontra-se nas estruturas de minerais, mas a maior fração do Fe que está acessível em meios aquáticos está associado com óxidos, oxi-hidróxidos e silicatos lamelares, que são as espécies quimicamente dominantes nos solos e sedimentos devido à sua grande área superficial [74]. Estas interações minerais são as responsáveis pela grande reatividade química dos solos [75]. Devido a estas circunstâncias, os óxidos de ferro são considerados materiais correlatos aos argilominerais.

Nas argilas montmorilonitas estes óxidos podem chegar a 3% em peso, onde estes são normalmente precipitados ou adsorvidos na superfície mineral [4]. A presença dos óxidos de ferro influencia diretamente as propriedades térmicas das argilas, e estas por sua vez influenciam os estados de oxidação do ferro [4,

15]. Usualmente respostas eletroquímicas nas argilas se devem à presença de ferro estrutural e não adsorvido [74].

Os primeiros trabalhos envolvendo estudos eletroquímicos de óxidos de ferro são devidos a Grygar et al., utilizando-se de uma técnica desenvolvida por Scholz et al. [65, 76]. Grygar estudou ainda a interação óxido de ferro-argila montmorilonita, e Doménech et al. estudaram a caracterização eletroquímica de sítios de ferro em zeólitas [77-79]. Nenhum artigo até o presente momento apresentou o comportamento eletroquímico da fase akaganeíta de forma conclusiva. Um dos problemas deve ser devido à queda de corrente entre varreduras [77-79]. Potenciais redox para a fase também não foram previstos através de dados termodinâmicos, possivelmente pelo fato de apenas um artigo envolvendo o G_f° da fase akaganeíta ter sido publicado e, segundo Schwertmann, esse valor parece ser pequeno demais [80].

Tabelas mais completas de dados termodinâmicos e potenciais redox, como a de Bard et al., não relatam nada a respeito de potenciais ou mesmo dados termodinâmicos relacionados à akaganeíta [8]. A eletroquímica de uma forma geral tem sido mais utilizada como método de caracterização de diversas fases, como por exemplo hematita, goetita, magnetita, maghemita, lepidocrocita e ferrihidrita. Estas fases têm sido estudadas e apresentam perfil voltamétrico bem definido mesmo quando em misturas [81].

1.5.2. Eletrodos de Pasta de Carbono (EPC)

Os EPCs são comumente eletrodos de baixo custo e fácil preparação. Eles geram pouco ruído durante as análises, possuem corrente residual baixa, maior janela de potencial em solução aquosa que muitos eletrodos metálicos, e fácil manutenção e limpeza/renovação da superfície. São preparados através da mistura de grafite em pó com uma espécie orgânica hidrofóbica, como óleo mineral, parafina, óleo de silicone, entre outros.

Essa pasta é prensada numa cavidade ou tubo, que pode ser de teflon ou vidro. A fase orgânica, também chamada de aglutinante, deve ser de elevado grau de pureza, não volátil, inerte eletroquimicamente e quimicamente [82].

Quando um EPC é submerso em parafina fundida e sob vácuo, todos os poros do material são preenchidos, tornando o eletrodo mais seguro contra

contaminações. Esse tipo de eletrodo é denominado Eletrodo de Grafite Impregnado com Parafina, do inglês (PIGE). Esse tipo de eletrodo foi introduzido no final da década de 80 por Scholz e colaboradores, como um maneira de se contornar certos problemas na caracterização eletroquímica de sólidos [64, 65].

Eletrodos baseados em carbono são utilizados das mais diversas formas com inúmeras substâncias, de forma que a possibilidade de combinações é praticamente infinita. Alguns exemplos incluem: detecção de glicose [83], peróxido de hidrogênio [84] e eletrooxidação de formaldeído [85].

Outros exemplos de eletrodos baseados em carbono são obtidas utilizando-se nanotubos de carbono [85-88] e carbono cerâmico [89-92]. O carbono também é um material utilizado como suporte na síntese de materiais eletrocatalisadores para o desenvolvimento de células combustíveis, que são sensíveis à porosidade [93-97].

Mais informações sobre o tópico podem ser encontradas no livro recém publicado por Švancara e colaboradores [98].

Estado da Arte

Muitos artigos referentes aos óxidos de ferro têm sido publicados, mas poucos referentes ao óxi-hidróxido de ferro β -FeO(OH), ou akaganeíta. De qualquer forma, a akaganeíta tem sido explorada mais do ponto de vista estrutural e como material de adsorção, sendo essa uma de suas principais aplicações nos dias de hoje [99-104].

Xu e col. relataram a remoção de bromato utilizando areia com cobertura de nanopartículas de akaganeíta [99]. Yusan e col. relataram a adsorção de íons de urânio (IV) sobre akaganeíta [100]. Chitrakar e col. demonstraram a seletividade de nanopartículas de akaganeíta frente ao ânion fosfito num meio contendo fosfito e hipofosfito e sulfato. O mecanismo foi de troca iônica, permitindo que akaganeíta tivesse sua estrutura original restaurada e pudesse ser reutilizada [105].

Kim e col. estudaram a interação entre akaganeíta com íons lítio e hidrogênio com diferentes sítios Fe-O utilizando RMN numa tentativa de explicar a interação de certos íons metálicos com a akaganeíta [101].

Kolbe e colaboradores reportaram a adsorção de arsenato, fosfato e antimonato sobre akaganeíta, e como estes ânions afetam um ao outro. Concluíram que a adsorção de arsenato diminui com o aumento da concentração de fosfato, e a de antimonato aumenta com o aumento da concentração de arsenato ou fosfato [102].

Guo e colaboradores estudaram o mecanismo de remoção de arsênio na forma de arsenito e arsenato utilizando pérolas de celulose recobertas com akaganeíta [103]. Wang e colaboradores também estudaram a remoção de arsênio na forma de arsenito e também do ânion fosfato. Diferente dos trabalhos anteriores, Wang et al. utilizou resina de poliestireno e a modificou com as nanopartículas de akaganeíta, obtendo um nanocompósito. Eles estudaram ainda o efeito do tamanho das partículas do processo de adsorção, concluindo que quanto menor forem as partículas, mais rápida será a adsorção, diminuindo a competição entre os íons. A quantidade de fosfato adsorvida nesse trabalho foi maior que a de arsenito [104].

Almeida e col. estudaram a formação de hematita e akaganeíta in situ utilizando microscopia eletrônica de transmissão, demonstrando que a akaganeíta inicialmente formada passa por um processo de dissolução para promover a formação de hematita [106]. Doménech realizou estudos de voltametria de micropartículas utilizando como eletrodos de trabalho grafite impregnado com parafina imersos em HCl, na caracterização de diferentes tipos de óxidos de ferro, incluindo a akaganeíta em peças arqueológicas [107].

Jovic e col. desenvolveram uma nova rota de síntese de akaganeíta e hematita, na presença de uréia e ácido oléico sobre refluxo a 90 °C por 8 horas, concluindo que o parâmetro que irá determinar a pureza dos materiais é o pH. Neste estudo, a akaganeíta sintetizada também apresentou forma somatoidal ou *Rod-like* com tamanho médio de 150-200nm [108].

Song e col. Demonstraram, utilizando espectroscopia no infravermelho e análises de XPS, que os ânions cloreto podem ser deslocados para a solução por outros ânions e transferidos através de prótons adsorvidos para regiões estruturais da akaganeíta e não mais os túneis. Ácidos como o sulfúrico, perclórico e benzóico foram testados e, segundo os autores, outros ânions poderão ter o mesmo efeito, gerando o que eles denominaram como materiais *like-akaganeíta*[109].

Yue e col. modificaram a superfície da akaganeíta com ouro, sem a necessidade de polímeros ou surfactantes. Essas nanopartículas recobertas com ouro são produzidas a partir da redução do sal de ouro disperso numa suspensão contendo nanopartículas de akaganeíta, resultando numa redução do íon ouro a ouro metálico e parte da akaganeíta à magnetita [110]. O nanocompósito resultante foi testado como sensor de melamina. Esse tipo de síntese abre um novo leque na obtenção da nanopartículas magnéticas modificadas.

Histórico do LABMAT

O Laboratório de Materiais e Compostos Inorgânicos, LABMAT, foi criado logo após a chegada do Prof. Dr. Fauze J. Anaissi no Departamento de Química da Unicentro, em 2002, ficando instalado numa pequena sala de aproximadamente 2,5 m x 6 m. Nesta pequena sala se iniciaram as pesquisas com 3 alunos de iniciação científica (IC), Michele, Catarina e Juan. Na época, se iniciou com a síntese de óxi-hidróxido de níquel seguida de sua mistura com argila sódica importada. Esse trabalho gerou um TCC e uma dissertação de mestrado para a aluna Michele Rocha. O grupo segue trabalhando com esse material e, atualmente, possui uma dissertação e uma tese em desenvolvimento.

Em 2003, foi conseguido-se recurso, com ajuda da Renami e CNPq, para adquirir o primeiro potenciostato do grupo. Mais tarde, a metodologia foi adaptada para obtenção de materiais a base de oxi-hidróxido de cobalto. Ainda no ano de 2003, em uma conversa com o Prof. Dr. Oswaldo L. Alves num ponto de ônibus em frente ao IQ-USP, ele sugeriu trabalhar com compostos de ferro coloidal. Essa foi a primeira experiência do autor com óxidos de ferro, que a caracterização apontou para a fase akaganeíta. O material depois de sintetizado foi lavado e misturado com argila sódica, e feita a primeira caracterização eletroquímica do material, na época, ainda sobre eletrodo metálico de platina. O trabalho de IC gerou o TCC (2006) do aluno, ano em que foi conseguido o recurso para um novo potenciostato para o grupo e, mais tarde, um dos primeiros artigos do LabMat [111].

Em 2007, deu-se continuidade no mestrado com uma nova metodologia de preparo desses materiais de maneira direta na superfície de argilas e fez-se sua aplicação na degradação de corantes bem como alguns ensaios eletroquímicos.

Para o trabalho de doutorado, optou-se por refazer esses materiais em argilas comerciais e aumentar a temperatura de síntese. Os materiais foram caracterizados utilizando análise térmica simultânea (TG/DTA), adquirido logo no início do doutorado e espectroscopia no infravermelho (adquirido pelo departamento em 2005). Nesse tempo, muitas coisas mudaram no grupo, novas linhas de pesquisa foram criadas: utilizando partículas magnéticas, eletrodos de pasta de carbono modificado com nanopartículas, polímeros condutores, síntese de novos materiais a partir de polissacarídeos, sensores, entre outros.

Muitas coisas mudaram nesses anos, especialmente na literatura relacionada a materiais de baixo custo e fácil acesso, seja aos reagentes ou ao próprio composto, que é onde os óxidos de ferro e as argilas se enquadram. A literatura referente à utilização e caracterização tanto dos óxidos de ferro quanto das argilas conta com um grande número de publicações, incluindo ótimos livros, como, por exemplo, os de Schwertmann e col. no caso dos óxidos de ferro [8, 112]. No seu primeiro livro (*The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*), todos os óxidos de ferro são descritos, desde o ponto de vista estrutural até sua caracterização utilizando as mais variadas técnicas disponíveis. No segundo livro (*Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*), são descritas as principais e mais importantes rotas de síntese de praticamente todas as espécies de óxidos, além de algumas técnicas de caracterização e atribuições. Isso sem levar em consideração os milhares de artigos relacionados ao tema que são publicados anualmente.

Com as argilas, não é diferente; nos últimos anos, além dos milhares de artigos publicados, uma série de livros relacionados ao tema têm sido publicada. Como exemplo, podemos citar *Clays*, [14], *Illite* [113], *Handbook of Clay Science* [16], *Organo Clay Complexes* [114], *Applied Clay Mineralogy* [17], dentre uma série de ótimos livros (Workshop Lectures) publicados pela Clay Mineral Society.

Toda essa quantidade de informação deixa mais do que evidente a importância que esses materiais têm tido nos últimos anos. A química desses materiais é extremamente rica e, assim como para EPC, se considerarmos somente as argilas, existem hoje quase cinco mil tipos de argilas disponíveis, cada uma com suas próprias características. Logo, as possibilidades de novos materiais, sejam intercalados, pilarizados, eletrodos modificados ou adsorventes é muito grande.

Desta forma, esta primeira Tese desenvolvida e concluída no âmbito do LabMat culmina com os 10 anos de atividades do grupo. Atualmente conta com 3 docentes que trabalham com materiais inorgânicos, nanomateriais e nanopartículas, 8 alunos de doutorado, 8 alunos de mestrado e uma dezena de alunos de IC e 2 alunos de IC-Júnior. Ao mesmo tempo, registro que já foram concluídas 6 dissertações orientadas pelo Prof. Fauze e 5 dissertações orientadas pelo Prof. Toshio, hoje atuando na UEPG.

Objetivos

Este trabalho teve como objetivo à preparação, caracterização e estudo eletroquímico de materiais mistos gerados a partir da interação entre suspensões de argilas bentoníticas comerciais (Argel T e Volclay) com akaganeíta sintética.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O trabalho envolveu o estudo da interação de suspensões de argilas comerciais em diferentes concentrações (0,2%, 0,5% e 1%) e sua influência na síntese de akaganeíta via termo-hidrólise na temperatura de 90 °C.

Os materiais foram caracterizados utilizando as técnicas de difratometria de raios X (DRX), espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise térmica simultânea (TG-DTA).

Comportamento eletroquímico estudado a partir da técnica de voltametria cíclica (VC) e testes como sensor não enzimático de glicose demonstraram boa

CAPÍTULO 2

Parte Experimental

2.1 Materiais e Reagentes

Em todos os experimentos foram utilizados água destilada e deionizada de grau ultra-pura coletada de um purificador Human UP900 ou de um sistema de osmose reversa da Gehaka. Os solventes foram utilizados conforme recebido e os reagentes utilizados são listados a seguir: - Cloreto de Ferro Hexahidratado (CRQ, PA); - Ácido Clorídrico (Biotec, PA); - Ácido Sulfúrico (Biotec, PA); - D-Glicose (Merck, PA); - Cloreto de Potássio (Vetec, PA); - Ferricianeto de Potássio (Vetec, PA); - Ácido Acético (Synth, PA); - Acetato de Sódio (Synth, PA); - Grafite (Sigma-Aldrich); - Óleo Mineral (Nujol, comercial da Johnson & Johnson); - Hidróxido de Lítio (Fisher, PA); - Hidróxido de Sódio (Synth, PA).

2.2 Metodologias

2.2.1 SÍNTESE DA AKAGANEÍTA

O sólido foi preparado pelo método de termo-hidrólise ou hidrólise forçada. Dissolveu-se cerca de 13,50 gramas de cloreto férrico hexahidratado em 500 mL de água. A solução permaneceu em um reator térmico a 90 °C por 48 horas. Durante o tempo de síntese alíquotas de aproximadamente 10 mL foram retiradas nos tempos de 4, 8, 12, 24, 36 e 48 horas para acompanhar a formação dos cristais por imagens microscopia eletrônica de varredura. O procedimento de lavagem foi feito através de decantação seguido da medida de pH após cada troca de água até que o valor do mesmo permanecesse constante. O pH final da solução sobrenadante foi de, aproximadamente, 3,5. Uma parte do sólido foi separada e seca em estufa a 60 °C por 24 horas e a outra mantida em suspensão. O sólido seco foi macerado com almofariz e pistilo de ágata, armazenado em frascos porta amostras apropriado e utilizado para a caracterização estrutural e morfológica.

2.2.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS MISTOS

Na preparação dos materiais mistos, foram utilizadas 3 suspensões aquosas de dois tipos de argilas esmectitas comerciais (Argel e Volclay), sendo as concentrações de 0,2%, 0,5% e 1% m/V, em um volume de 500 mL de água. Após a adição de argila na água, agitou-se a suspensão por cerca de 24 horas para total intumescimento das mesmas. Após esse período, adicionou-se, aproximadamente, 13,50 gramas de cloreto férrico hexahidratado e manteve-se a suspensão resultante sob agitação por, aproximadamente, 4 horas. Após a agitação, as suspensões foram colocadas no reator térmico por 48 horas a 90 °C. O procedimento de lavagem foi por decantação, seguido da medida de pH do sobrenadante após cada troca de água até que o valor permanecesse constante. Uma fração desse material foi separada e seca em estufa a 60 °C por 24 horas. O material seco resultante foi triturado com almofariz e pistilo de ágata e armazenado em frasco porta amostras, e utilizado para a caracterização estrutural e modificação dos eletrodos. O restante do material foi mantido suspenso.

2.3 Equipamentos e Coleta de Dados

2.3.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando a linha de luz Síncrotron XDR1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A energia utilizada foi de 6,99994 keV, comprimento de onda na borda do ferro 1,77122 Å com monocromadores de cristal de Si com cortes especiais para as faces Si (111) com pico em 16,4163 e FWHM 0,0038 graus e Si (333) com pico em 57,9353 e FWHM 0,0260 graus. A largura do passo utilizado foi de 0,5 graus, sendo a região de varredura para a akaganeíta de 5-90° (2 θ) e para os materiais misto argila-akaganeíta de 3-90° (2 θ). O detector utilizado para a realização das medidas foi o de cintilação. O tratamento e indexação dos dados foram feitos utilizando-se os softwares Crystal Diffract® e Crystal Maker®. O refinamento da difratometria de raios X foi feito utilizando-se o software Diffracplus Topas® da Bruker®.

2.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/EDS)

A microscopia eletrônica de varredura e análise química quantitativa por EDS foi realizada no Centro Nacional de Nanociência e Nanotecnologia (C2Nano), junto às instalações do LNLs. As amostras foram preparadas utilizando álcool isopropílico e gotejadas sobre superfície de silício para serem utilizadas no MEV (sistema Field Emission Gun (FEG)). As imagens foram obtidas num microscópio MEV-FEG Zeiss modelo ultra Zeiss 55. A análise química quantitativa por energia dispersiva (EDS) foi realizada num MEV-LV Jeol, modelo 5900-LV, equipado com um detector Noram Voyager. Para as medidas de EDS, utilizou-se fitas de carbono como substrato seguido de deposição de ouro na amostra.

2.3.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos num espectrofotômetro Nicolet FTIR, modelo 120, na região de 4000-400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . Para obtenção dos espectros na região do infravermelho foram feitas pastilhas de KBr na proporção de, aproximadamente, 1 mg de amostra para 200 mg de KBr. A mistura foi prensada sob vácuo e pressão de 9 toneladas por, aproximadamente, 15 minutos. Após serem preparadas, as pastilhas foram armazenadas em estufa a 100 °C por aproximadamente 1 hora antes da aquisição dos espectros.

2.3.4 ANÁLISE TÉRMICA SIMULTÂNEA (TG/DTA)

As análises térmicas foram realizadas num aparelho Seiko, modelo SII 6300, acoplado a um compressor de ar de grau odontológico com controlador de vazão. Utilizou-se, aproximadamente, 10 mg de material seco. As análises termogravimétricas foram realizadas na faixa temperatura de 30 °C até 1200 °C com razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} em atmosferas de ar comprimido e nitrogênio com vazão de, aproximadamente 80 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$.

2.3.5 VOLTAMETRIA CICLICA (VC)

A obtenção dos dados eletroquímicos foram feitas num bipotenciostato Epsilon EC, da BASi, acoplado à uma cela eletroquímica C3 também da BASi provida de agitador magnético, sistema de purga para o gás e selada

eletrostaticamente (gaiola de Faraday). No estudo eletroquímico foi utilizada a técnica de voltametria cíclica (VC). A cela eletroquímica utilizada foi a convencional com três eletrodos: eletrodos de trabalho (um eletrodo de platina e um de pasta de carbono (EPC)), eletrodo de referência de Ag/AgCl (saturado) e um fio de platina como contra eletrodo. Na preparação do EPC pesou-se cerca de 20 mg da amostra (material misto e akaganeíta) e misturou-se com cerca de 80 mg de grafite (Sigma-Aldrich). Os materiais foram homogeneizados em um conjunto almofariz-pistilo de ágata por cerca de 30 minutos. Após a mistura, o material foi impregnado com óleo mineral (Nujol[®]) até formar uma pasta espessa. A pasta foi comprimida com o auxílio de uma espátula num eletrodo com cavidade (5 mm diâmetro x 3 mm profundidade). O eletrodo foi polido com papel filtro e armazenado em dessecador por 48 horas antes do uso. Estudos de voltametria cíclica (VC) foram realizados em soluções de eletrólitos suportes de diferentes pH's e em solução de cloreto de potássio (0,1 M)/ferricianeto de potássio (10^{-3} M) e acetato de sódio(0,2M)/ácido acético (0,2 M pH (4,25)). Todas as soluções foram previamente desaeradas por 10 minutos com nitrogênio, e em seguida manteve-se um fluxo de nitrogênio sobre a solução de maneira a se evitar a entrada de oxigênio no sistema. O tratamento dos dados foi realizado utilizando-se o software NOVA[®] da Metrohm[®].

CAPÍTULO 3

Akaganeíta

A fase akaganeíta encontra-se bem caracterizada na literatura utilizando-se as mais variadas técnicas: difratometria de raios X (DRX) [12, 13, 42, 43, 115-119] e de nêutrons [13, 43], espectroscopia vibracional [12, 116, 119-126], análise térmica [12, 13, 116, 119, 126-128], espectroscopia Mössbauer [129-131], espectroscopia UV [8], e determinação de propriedades magnéticas [8].

Com relação às propriedades eletroquímicas da fase akaganeíta, não há trabalhos publicados na área, apenas um único trabalho utilizando nano fios de akaganeíta como sensor de glicose em tampão fosfato [132]. Porém, não é mostrada uma caracterização eletroquímica do sistema utilizado, pois o fosfato possui grande afinidade pela akaganeíta e pode gerar após vários ciclos uma série de materiais diferentes como óxidos, oxi-hidróxidos, hidróxidos e fosfatos de ferro [133-139] reduzindo a atividade eletroquímica da espécie.

No entanto, independentemente da caracterização estrutural estar bem definida na literatura, necessita-se de uma amostra para controle, pois as propriedades do material obtido são totalmente dependentes do método de síntese. Por esse motivo, antes da caracterização dos materiais mistos sintetizou-se e caracterizou-se uma amostra de akaganeíta para posterior comparação com os materiais mistos obtidos nas mesmas condições.

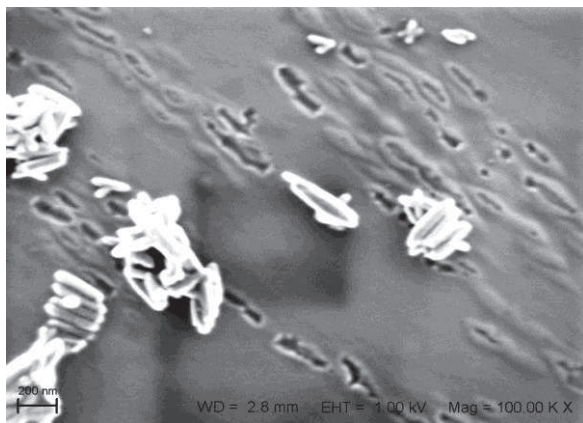
3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Utilizando um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (FEG), foi monitorada a formação dos cristais de akaganeíta no decorrer do tempo de reação, considerando o período de 4, 8, 12, 24, 36 e 48 horas. Uma das primeiras observações a se destacar nessa análise microscópica, é que, à medida que o tempo passa, o nível de carregamento da amostra pelo feixe de elétrons diminui. Isso pode ser um indicativo de que as estruturas cristalinas a serem formadas têm seu empacotamento ainda não completo. Nas primeiras 4 horas já se encontram cristais formados, mas o grau de cristalinidade deve ser muito baixo. Os cristais apresentam-se com tamanho de,

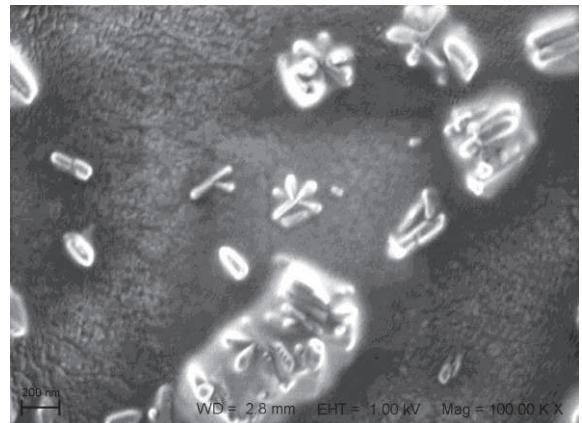
aproximadamente, 200 nm e forma somatoidal (FIGURA 8). Se considerarmos que a hidrólise se processa mais rapidamente em temperaturas mais altas, o tamanho das partículas deveria ser menor, e não do mesmo tamanho que partículas precipitadas em temperaturas mais baixas. Desta maneira, possivelmente, o controle no processo de formação das nanopartículas é termodinâmico e não cinético.

Muitas vezes a formação de estruturas na forma de estrela também é encontrada (FIGURA 8e). À medida que o tempo passa, ocorre o acúmulo de cristais formando pequenas ilhas de cristais, muitas vezes, perfeitamente ordenados. Esse comportamento esmétrico é resultante de forças de atração de longo alcance em suspensões coloidais [3,39]. Essa formação também é conhecida como tactóide ou ainda como um tactosol (FIGURA 9) [8, 143]. Nestes tactóides, observam-se ainda pequenos cristais que parecem não ter crescido completamente ou foram dissolvidos para que outros pudessem crescer (FIGURA 8d e 8e). Esses cristais estão presentes em maior quantidade após 24h de síntese.

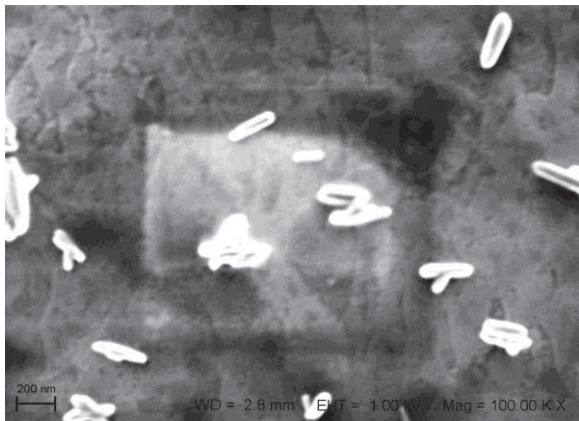
Na Figura 10, temos uma micrografia dos cristais de akaganeíta obtidos por termo-hidrólise num intervalo de 24h. Podemos ver nessa micrografia estruturas com formato de placas (em destaque na micrografia). Isso pode ser um indicativo da redissolução dos cristais de akaganeíta, pois, o formato de tais placas é irregular e / ou curvo. Possivelmente é a partir desse intervalo de tempo de hidrólise que a hematita passe a ser formada.



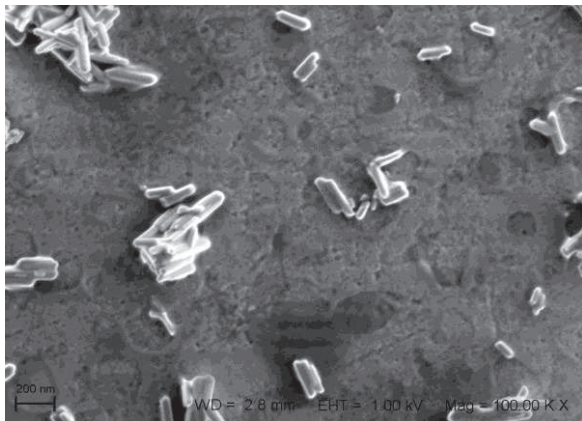
a)



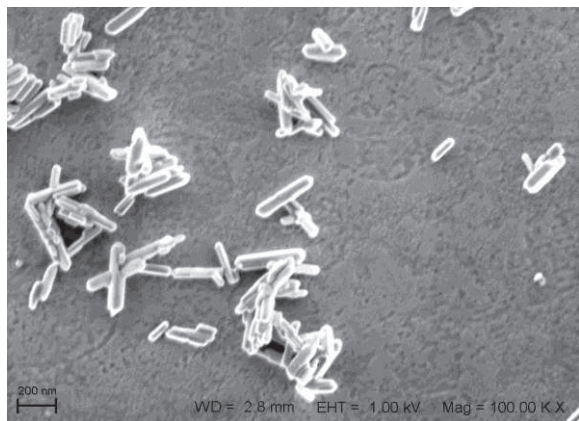
b)



c)



d)



e)



f)

Figura 8: Crescimento dos cristais em função do tempo (horas): a) 4, b) 8, c) 12, d) 24, e) 36 e f) 48 horas.

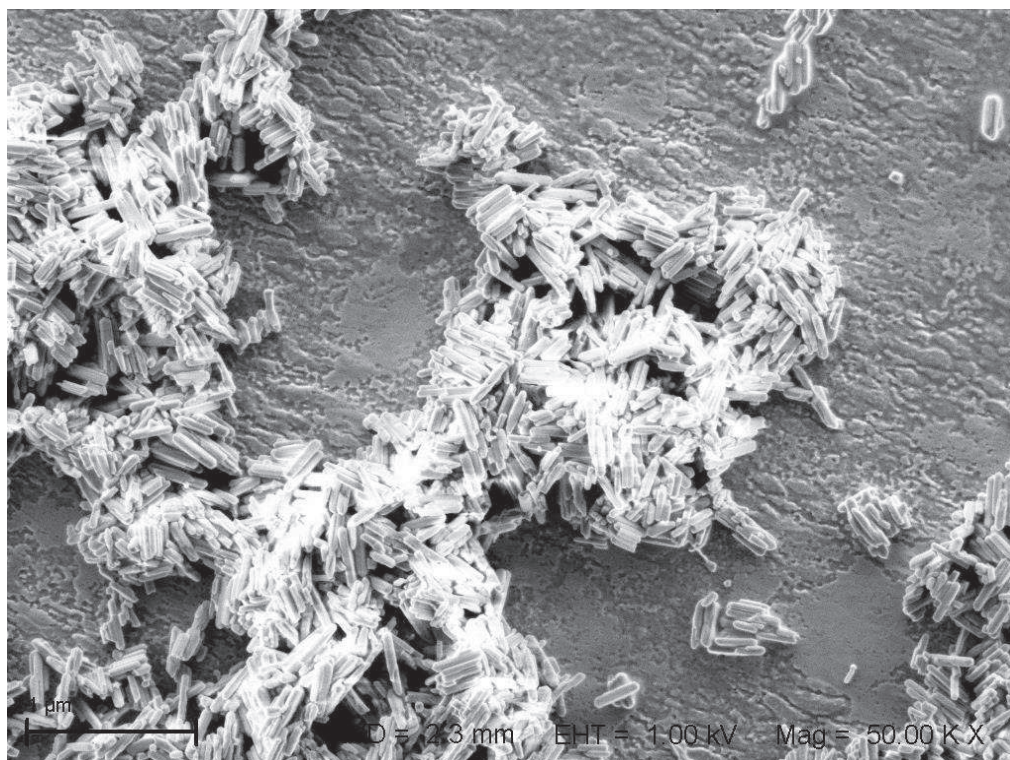


Figura 9: Micrografia ilustrando a formação denominada tactosol [143].

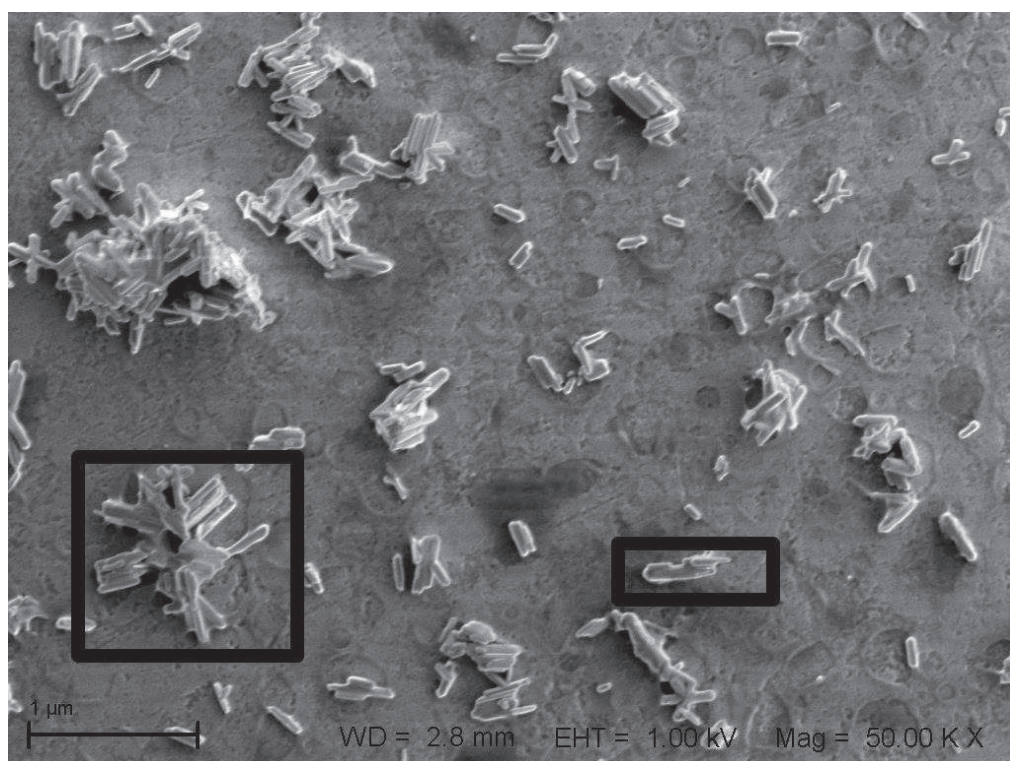


Figura 10: Akaganeíta obtida após 24h de termo-hidrólise, evidenciando placas e outras estruturas irregulares devidas, possivelmente, a um processo de redissolução.

3.2 Difractometria de Raios X (DRX)

O oxi-hidróxido de ferro sintetizado apresenta elevado grau de cristalinidade (FIGURA 11), diferente do que foi sugerido por Schwertmann et al. [8, 112]. Segundo Schwertmann, em temperaturas acima de 90 °C a fase deveria apresentar grau de cristalinidade menor devido ao aumento da velocidade de formação dos cristais de akaganeíta [112].

A amostra apresenta hematita como contaminante, segundo Schwertmann, isso deveria ocorrer somente em temperaturas acima de 90 °C [112]. Uma explicação está no fato de ter sido utilizada uma fonte de luz síncrotron para a obtenção do XRD, fazendo com que picos referentes à fase hematita destaquem-se devido ao baixo ruído no difratograma. A segunda explicação está no fato da formação de hematita, aparentemente, ser dependente do tempo de síntese, em todos os casos onde se utilizaram temperaturas superiores a 80 °C, o tempo de síntese foi de no máximo 10 horas [12, 140]. No entanto, pode ser ressaltada uma terceira possibilidade: as fases hematita e akaganeíta não são geradas segundo o mesmo mecanismo [141, 142]. Nas condições do estudo, a akaganeíta é inicialmente formada devido às interações específicas dos íons cloreto com a superfície do oxi-hidróxido formado [142, 143]. A hematita se formará se a agitação, pH e concentração de ferro forem altas o suficiente [142]. O que ocorre nesse caso é uma dissolução seguida de uma re-precipitação. Uma justificativa para essa dissolução está no fato da transição akaganeíta/hematita não ocorrer em temperaturas menores que 150°C para amostras secas (ver análise térmica)[141, 142].

Os resultados de DRX (Figura 11) foram tratados utilizando o software TOPAS, e as fases atribuídas segundo a carta ICSD-966006 para akaganeíta [42] e ICSD-15840 para hematita [144]. Utilizando-se os softwares CrystalMaker® e CrystalDiffract® simulou-se o difratograma das espécies identificadas pela difratometria de raios X para posterior atribuição dos índices de Miller, posição e distância (d). Os difratogramas foram simulados utilizando-se as mesmas cartas cristalográficas utilizadas para o refinamento. Com intuito de melhorar a resolução dos picos de menor intensidade plotou-se um gráfico log da intensidade vs 2θ (FIGURA 12).

Os dados referentes ao retículo cristalino da akaganeíta obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld (Figura 13) são apresentados na Tabela 3. Os dados estão de acordo com o refinamento publicado por Post e Buchwald [42]. Post e Buchwald utilizaram uma amostra natural de akaganeíta formada na corrosão do meteorito de Campo del Cielo [42, 43]. Esta amostra apresenta grande similaridade com a akaganeíta sintética obtida na hidrólise forçada de cloreto férrico a 90 °C. A principal diferença em tais amostras, quanto aos parâmetros reticulares, está em *a* com um pequeno estiramento da estrutura nessa direção.

Os principais dados referentes às posições atômicas e fatores de ocupação obtidos após o refinamento estão descritos na Tabela 4. Os dados de refinamento pelo método de Rietveld citados na literatura [42, 43] utilizaram como principal parâmetro de refinamento o ânion cloreto e fonte de DRX convencional, por isso, não citam os demais fatores de ocupação (occ) [42]. Post et al. incluem esses dados somente quando foi utilizada uma fonte de nêutrons para a difratometria [43]. Isso foi feito em virtude do estudo querer provar que a estrutura da akaganeíta era do tipo holandita e que sua estrutura era monoclinica e não tetragonal como sugerido anteriormente [42]. Tanto a difração de nêutrons quanto a difração de raios x utilizando uma fonte de luz síncrotron fornecem dados similares de parâmetros de rede. No entanto, difração de nêutrons é mais sensível quando se quer calcular o comprimento de ligações, pois é mais precisa para átomos mais leves, como o hidrogênio [43]. Por isso, embora os comprimentos de ligação tenham sido calculados e os valores obtidos tenham sido muito semelhantes aos primeiros resultados publicados por Post et al. [42], foram omitidos nesse trabalho.

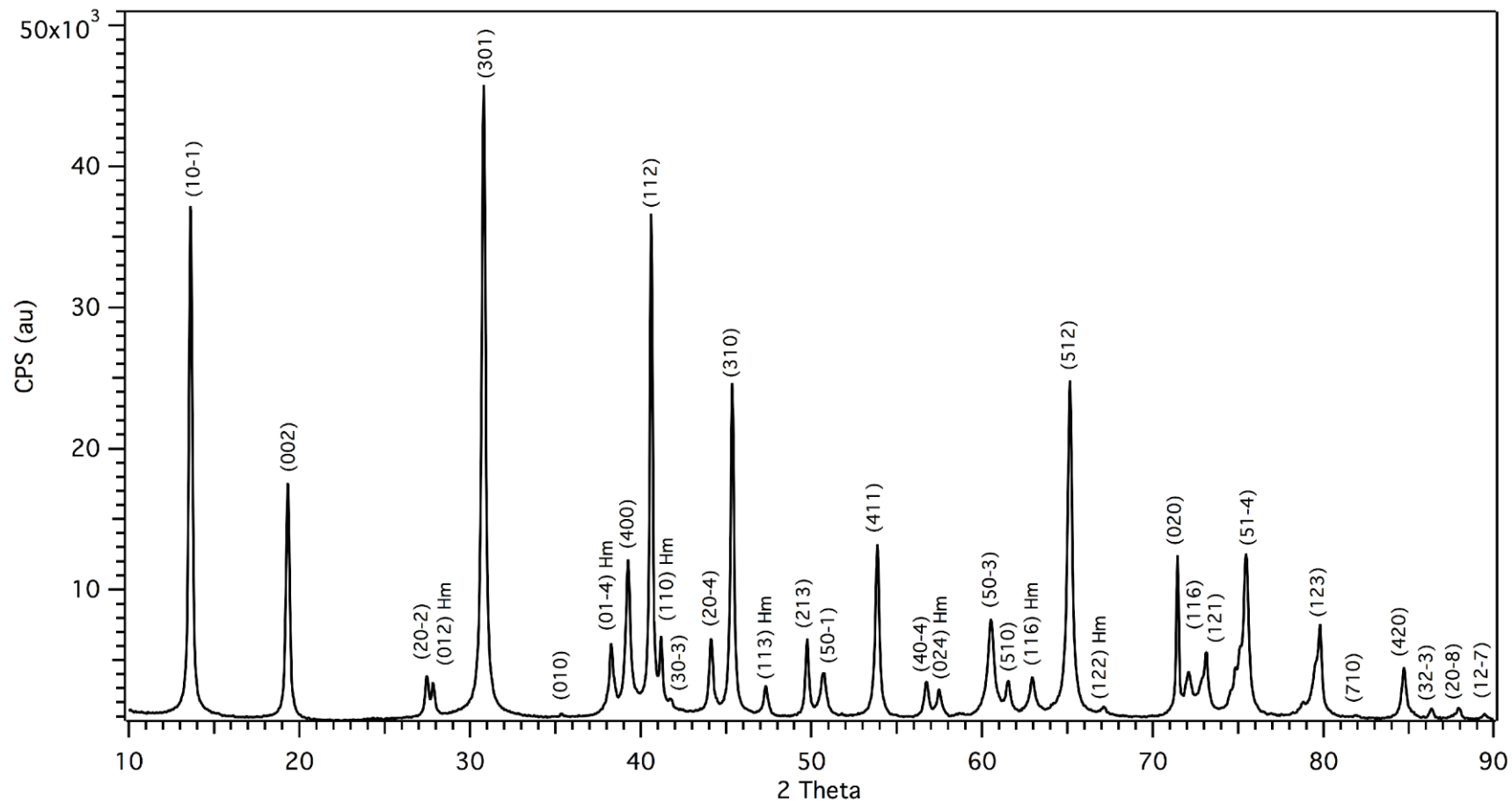


Figura 11: Difratoograma da akaganeíta sintética e suas indexações. Hm= hematita e indexações. Cartas ICSD-966006 [42] e ICSD-15840 [144].

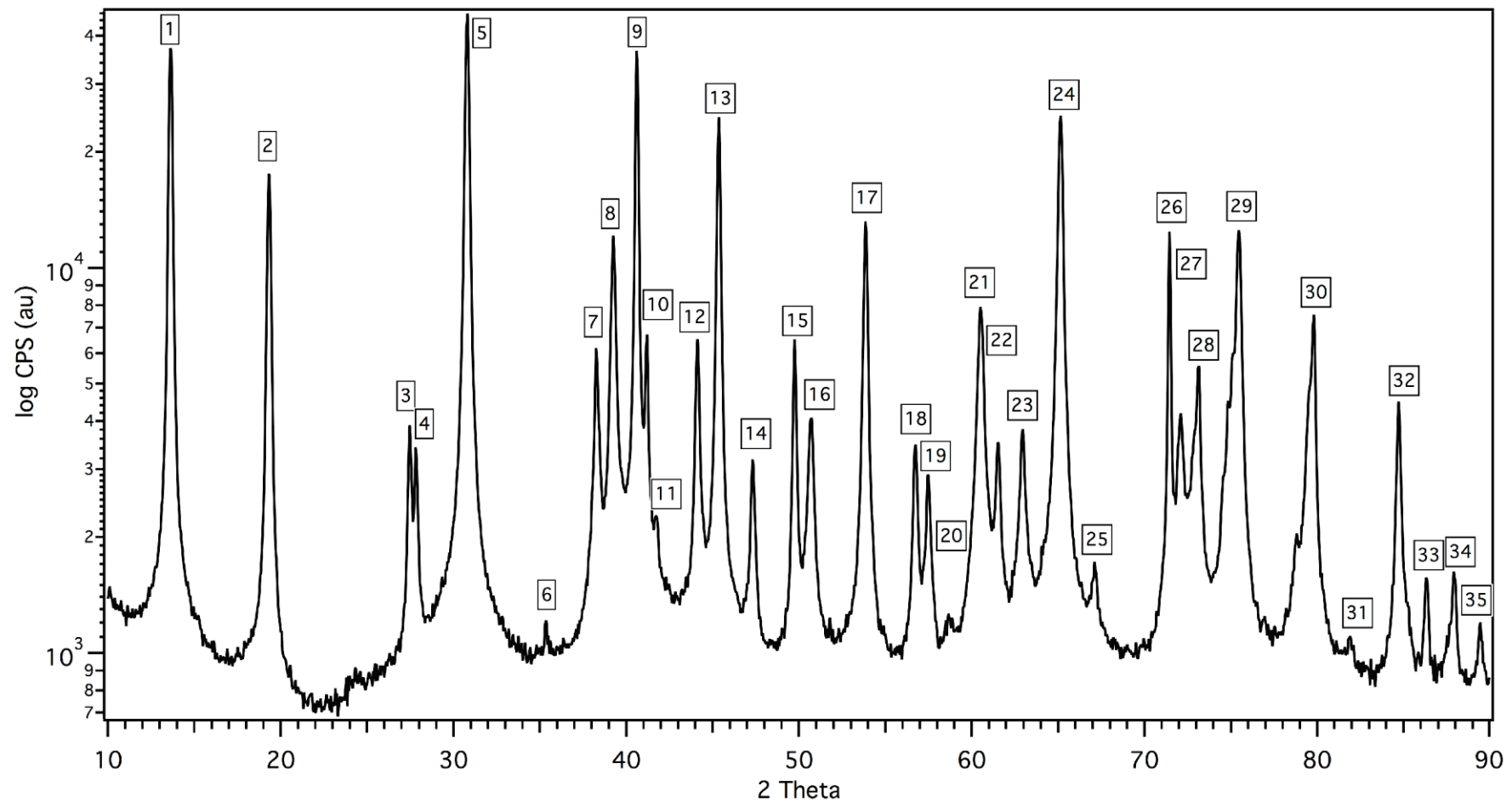


Figura 12: Relação da intensidade dos picos com o log da intensidade (cps).

Tabela 2: Identificação e atribuição dos dados do difratograma da Fig. 11.

Pico Número	Este Trabalho (Fig. 2)		hkl	Literatura	
	2 Theta	d (Å)		2 Theta	d (Å)
1	13,63	7,46	10-1	11,86	7,46
2	19,39	5,27	002	16,86	5,25
3	27,45	3,73	20-2	-	-
4 (Hm)	27,83	3,68	012	24,15	3,68
5	30,77	3,34	301	26,65	3,34
6	35,40	2,91	010	-	-
7(Hm)	38,30	2,69	01-4	-	-
8	39,23	2,64	400	33,87	2,64
9	40,61	2,55	112	35,21	2,55
10(Hm)	41,26	2,51	110	35,64	2,52
11	41,71	2,48	30-3	-	-
12	44,12	2,36	20-4	-	-
13	45,36	2,30	310	39,18	2,30
14(Hm)	47,39	2,20	113	-	-
15	49,72	2,11	213	43,00	2,10
16	50,67	2,07	50-1	-	-
17	53,84	1,95	411	46,36	1,96
18	56,70	1,86	40-4	-	-
19(Hm)	57,54	1,84	024	37,43	1,84
20	58,70	1,81	50-3	-	-
21	60,43	1,76	600	51,81	1,76
22	61,49	1,73	510	52,73	1,70
23(Hm)	63,14	1,69	116	54,05	1,50
24	65,09	1,64	512	55,78	1,65
25(Hm)	67,26	1,60	122	57,46	1,60
26	71,45	1,51	020	61,15	1,51
27	72,19	1,50	116	61,77	1,50
28	73,14	1,48	121	62,54	1,48
29	75,48	1,45	51-4	-	-
30	79,82	1,38	123	67,97	1,38
31	81,84	1,35	710	-	-
32	84,70	1,31	420	71,77	1,31
33	86,30	1,29	32-3	-	-
34	87,98	1,27	20-8	-	-
35(Hm)	89,45	1,26	12-7	-	-

* Literatura: [cartas 966006 para Akaganeíta e 15840 para Hematita]. Na literatura referenciada foi utilizada a borda do Cu.

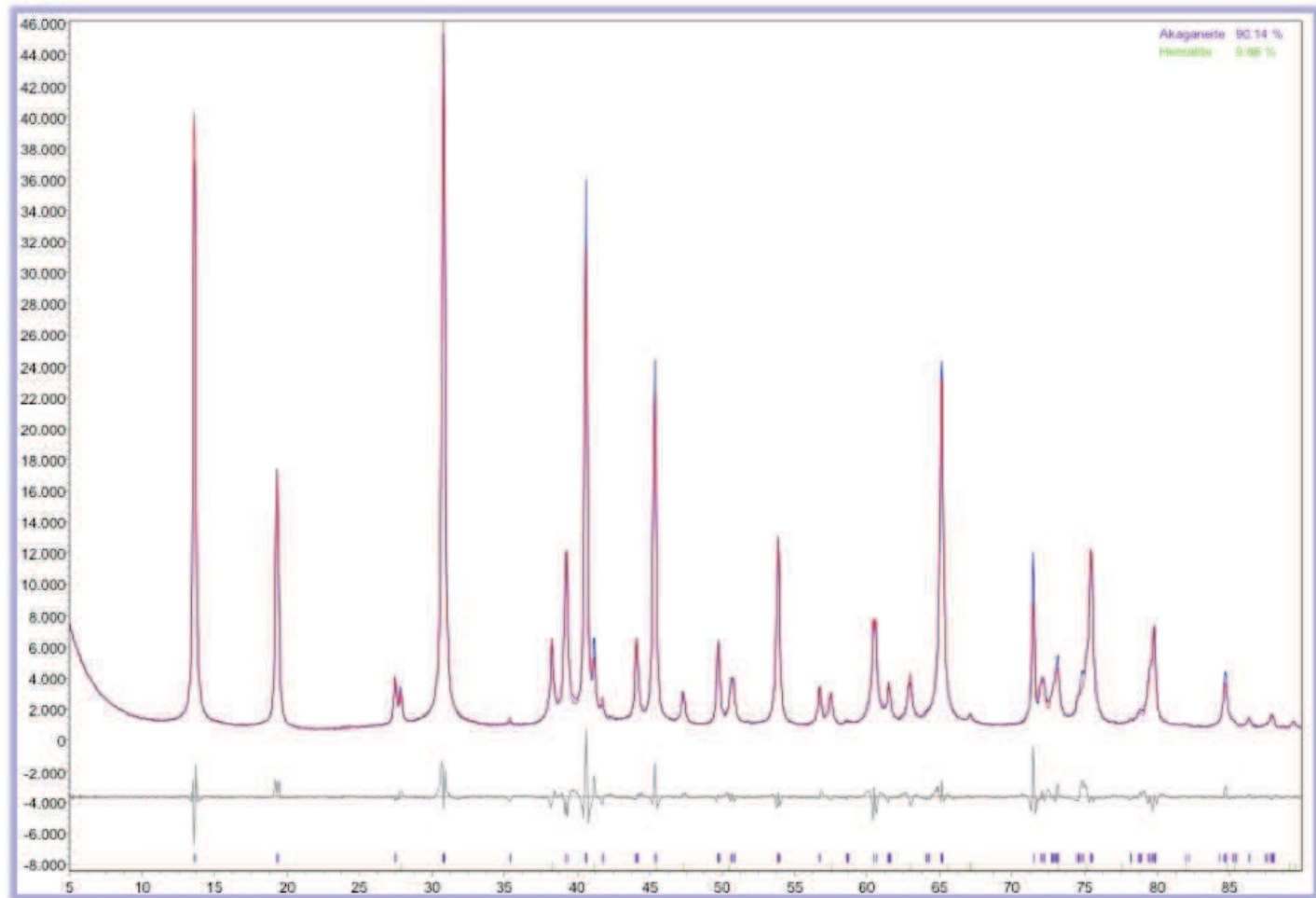


Figura 13: Difratoograma ajustado pelo método de Rietveld. Apresenta 90,14% de akaganeíta e 9,86% de hematita.

Tabela 3: Parâmetros obtidos após o refinamento dos dados de DRX para a akaganeíta sintética, comparada com uma amostra natural.

Akaganeíta Sintética		Akaganeíta Natural	
Parâmetros do Retículo		Parâmetros do Retículo	
<i>a</i> (Å)	10,5582	<i>a</i> (Å)	10,5876
<i>b</i> (Å)	3,0329	<i>b</i> (Å)	3,0335
<i>c</i> (Å)	10,5252	<i>c</i> (Å)	10,5277
beta	90,06	beta	90,14
Características do Cristal		Características do Cristal	
Massa	730,204	Massa	-
Volume (Å ³)	337,0469	Volume (Å ³)	338,13
Densidade (g/cm ³)	3,598	Densidade (g/cm ³)	-
Orientação Preferida	1 0 -1	Orientação Preferida	-

Tabela 4: Dados referentes à posição dos átomos e fator de ocupação.

Átomo	x	y	z	Átomo	occ
Fe1	0,85389	0	0,34148	Fe ⁺³	0,953
Fe2	0,34259	0	0,13938	Fe ⁺³	1
O1	0,66285	0	0,29197	O-2	1
O2	0,65915	0	0,34590	O-2	0,8634
O3	0,29823	0	0,35726	O-2	0,9921
O4	0,04738	0	0,33643	O-2	1
Cl1	0	0	0	Cl-1	0,6655

3.3 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR)

O espectro no infravermelho (Figura 14) corrobora com os dados de difratometria de raios X. Em, aproximadamente 420 cm^{-1} é observado uma banda característica do estiramento das ligações Fe-O e Fe-OH. As bandas em 650 cm^{-1} e 850 cm^{-1} também correspondem aos estiramentos Fe-O e Fe-OH.

Segundo Song et al., as duas bandas (650 cm^{-1} e 850 cm^{-1}), são devidos a uma flexão OH ao longo do túnel (direção *b*) e flexão OH no plano (*a-c*) respectivamente (Figura 15) [124]. Song et al. também relatam que a banda localizada em 850 cm^{-1} está relacionada mais especificamente com a flexão no plano de uma interação OH-Cl (ponte de hidrogênio) [119, 124]. A banda em 1050 cm^{-1} (com um ombro próximo a 1100 cm^{-1}) é considerada como artefato, pois somente aparecem em amostras utilizando KBr ou CsI como meio de dispersão [8, 121]. A banda localizada em 1400 cm^{-1} é observada em apenas algumas amostras e, segundo Murad et al., é mais provável estar associada a algum contaminante orgânico (não definido pelo autor, mas proveniente do preparo da amostra) do que à fase akaganeíta [121]. A banda localizada em 1630 cm^{-1} corresponde à deformação angular da ligação H_2O [12, 121], embora alguns autores atribuam a hidroxilas estruturais [12]. Esta banda também é atribuída à água molecular ligada a diferentes sítios [120], pois a intensidade desta banda diminui em amostras aquecidas a 100°C [121]. A banda em 3000 cm^{-1} também é tida como artefato, devido à interação da akaganeíta com KBr [121]. As bandas terminais (3400 cm^{-1} e 3490 cm^{-1}) são atribuídas aos estiramentos das ligações da molécula de H_2O e OH respectivamente [121].

As bandas que possivelmente possam ser referentes à fase hematita podem estar presentes em 580 cm^{-1} e um ombro em $\sim 480\text{ cm}^{-1}$ [8].

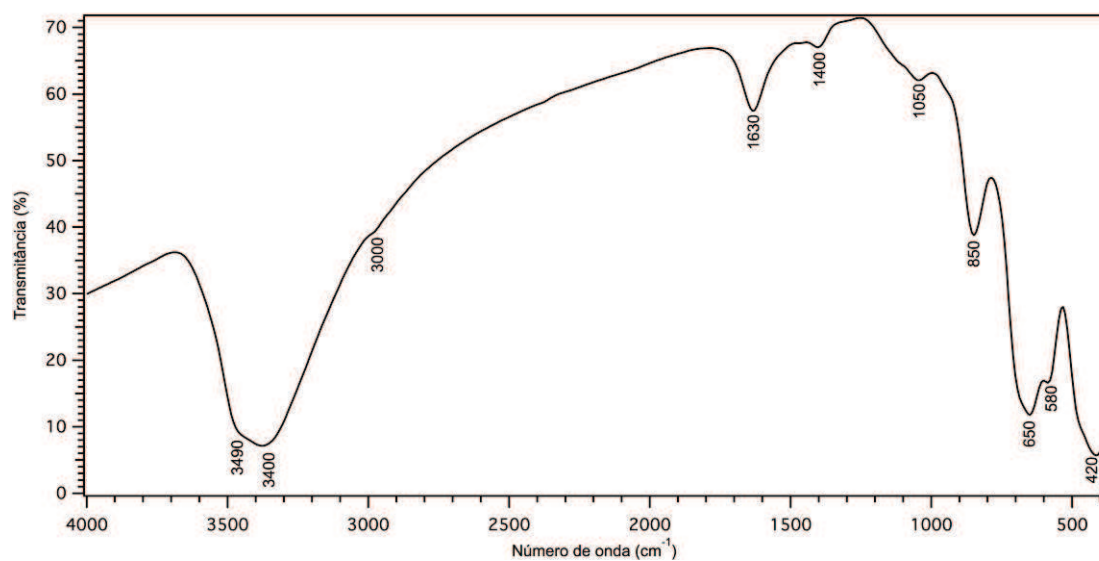


Figura 14: Espectro infravermelho da fase Akaganeíta na forma de pastilha de KBr.

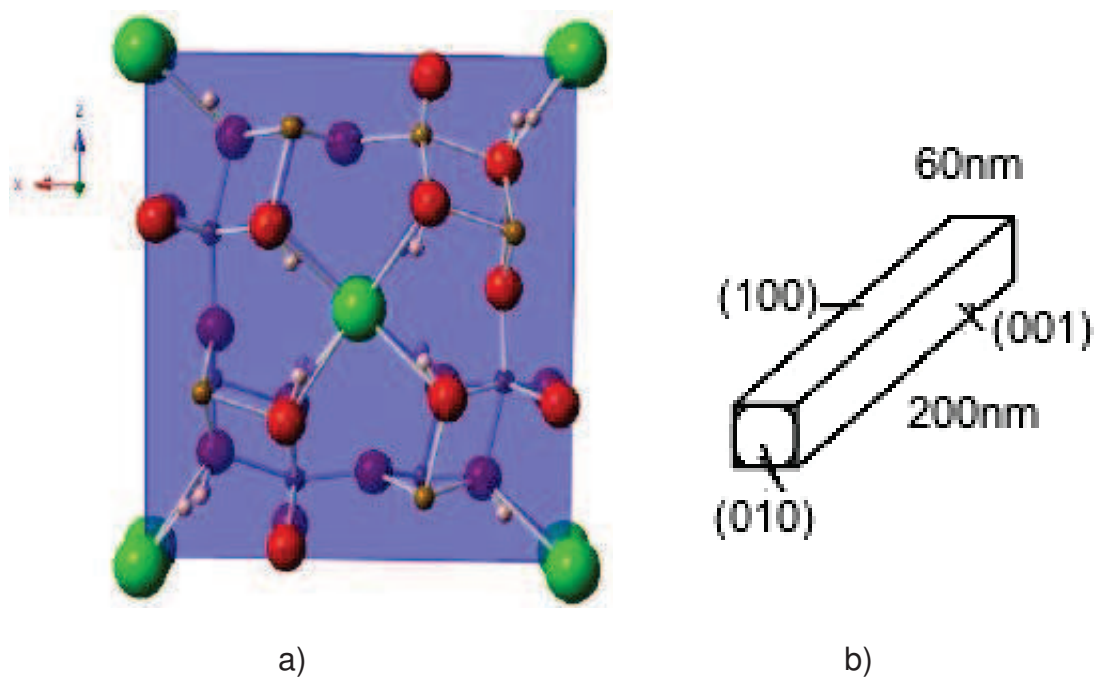


Figura 15: (a) Estrutura da akaganeíta ilustrando o plano xz perpendicular ao eixo y (010), (b) Tamanho médio das partículas conforme Fig. 5.

3.4. Comportamento Térmico Simultâneo (TG/DTA)

A análise térmica simultânea TG-DTA (Figura 16) da fase akaganeíta apresenta 4 processos, de natureza endotérmica e um de natureza exotérmica. O primeiro ocorre em, aproximadamente, 153 °C e o segundo em aproximadamente 200 °C, ambos relacionados à saída de água. Dada a alta temperatura e a atmosfera de ar trata-se provavelmente da condensação de hidroxilas ligadas em sítios diferentes [8]. A condensação dessas hidroxilas continua linearmente a partir de 200 °C até terminar em 315 °C. Nessa região, cerca de 10% de massa é perdida.

O processo de desidroxilação da akaganeíta não é um processo contínuo, e algumas mudanças de fase ocorrem nessa região, como a formação de provavelmente, hematita hidratada e pouco cristalina [128]. Ambos os processos parecem estar acoplados a um terceiro processo que ocorre em 315 °C. Nessa região é onde a maior parte da massa é perdida (~12,2%). Hematita de maior cristalinidade é formada entre 310-630 °C (processo exotérmico). Nesta região também pode ocorrer a sublimação de algum FeCl₃ e Cl na forma de HCl que podem ser os responsáveis pela perda de massa na região compreendida entre 380-600 °C [8]. Na região compreendida entre 310-630 °C, cerca de 2,5% de massa é perdida. Dada a atmosfera utilizada o produto formado é, possivelmente, hematita de alta cristalinidade [128].

O comportamento térmico da fase akaganeíta parece ser totalmente dependente do método de síntese, de maneira que não existe uma curva termogravimétrica característica para a mesma [128]. Os processos relacionados à desidroxilação, mudanças de fase e saída de cloro na forma de HCl e sublimação de FeCl₃ podem divergir [128]. Hu e colaboradores relatam a saída de Cl da estrutura em, aproximadamente, 250 °C visto que a fase por eles identificada nessa temperatura foi outro oxi-hidróxido de ferro [127]. De acordo com Cai et al., a saída de cloreto se inicia na temperatura de 200 °C e aumenta gradativamente até 420 °C, sendo que nesta última temperatura a maior parte do cloreto já foi eliminado [12]. O cloreto residual é completamente eliminado em temperaturas superiores.

Nas amostras utilizadas por Cai et al. essa temperatura foi de 700 °C, enquanto em nossa amostra possivelmente em 550 °C [12]. Music et al.

reportaram a saída de cloro em, aproximadamente, 450°C e como sendo um processo exotérmico [128]. Acima de 630 °C, ocorre um pequeno aumento de massa (0,4%), possivelmente, devido a alguma reação com a atmosfera ou alguma outra reação de estado sólido.

Na temperatura de, aproximadamente, 960 °C e 1200 °C há dois processos endotérmicos relacionados a possíveis transições de fase hematita-maghemita, seguida de maghemita-magnetita/ferro. Logo em seguida ocorre uma perda de massa de, aproximadamente, 3% que ocorre via um processo endotérmico em 1240 °C. Nessas circunstâncias, considerando apenas as espécies de óxidos de ferro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), temos como produto final ferro metálico e ou/magnetita e ferro metálico, já que o material resultante apresenta propriedades magnéticas. A imagem do material obtida após a análise térmica é típica de metais após processamento, onde ficam evidenciados os contornos de grãos (Figura 17).

A natureza dos produtos formados durante a análise térmica e o seu perfil é dependente do método de síntese utilizado bem como a atmosfera de gás utilizada no tratamento. Isso pode ser visto pela vasta forma de curvas termogravimétricas TG/DTA encontradas na literatura e os respectivos métodos de síntese utilizados [12, 13, 126-128].

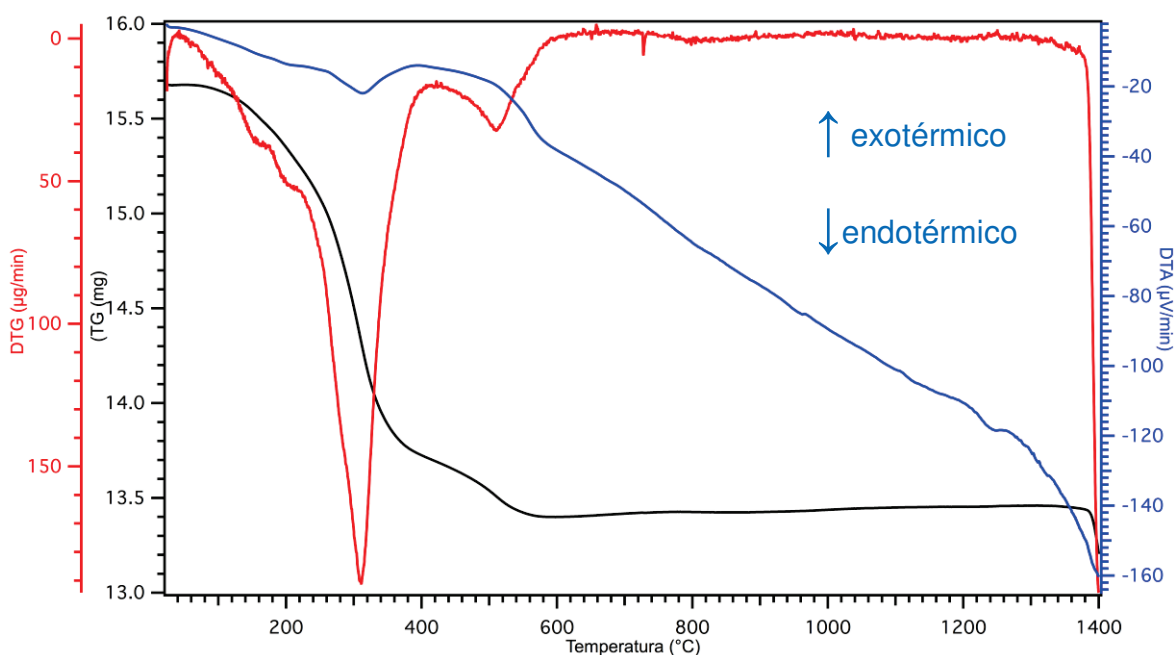


Figura 16: Curva TG/DTA simultânea da fase akaganeíta em atmosfera de ar (80 cm³/min) com rampa de aquecimento de 10 °C/min.

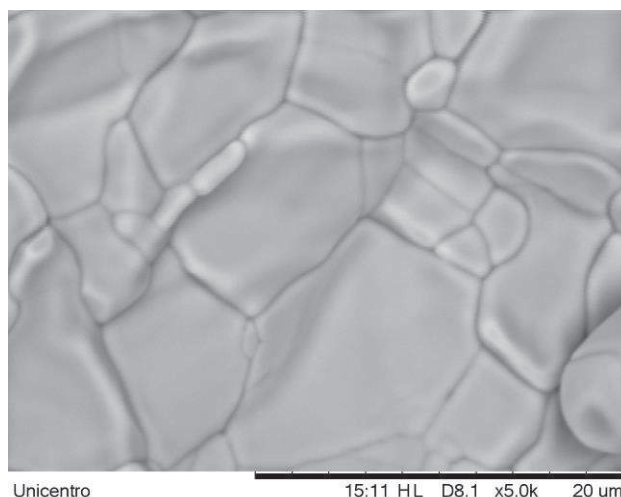


Figura 17: Micrografia eletrônica de varredura (MEV) ilustrando a superfície do material obtido após a análise térmica TG/DTA da fase akaganeíta.

3.5 Comportamento Eletroquímico

3.5.1 Eletroquímica em Meio Ácido (H_2SO_4) e Básico (NaOH)

A voltametria cíclica (VC) utilizando um eletrodo quimicamente modificado (EQM) com gotas de akaganeíta, foi realizada usando eletrodos de platina (Pt) e de ouro (Au), tanto em meio básico quanto em meio ácido. A resposta desses eletrodos modificados não foi satisfatória, pois a resposta eletroquímica não parece ser em função do filme, mas sim do próprio eletrodo, ou seja, a resposta é característica do metal que constitui o eletrodo de trabalho.

Tanto o eletrodo de Pt quanto de Au possuem comportamento eletroquímico bem estabelecido em meio ácido e básico e não se mostraram eficientes como substrato para as nanopartículas. Quando modificados com a suspensão de nanopartículas de akaganeíta, esses eletrodos apresentam apenas pequenas alterações no perfil voltamétrico, o que acaba dificultando a atribuição dos processos eletroquímicos que estão ocorrendo, bem como a reprodutibilidade do sistema. O mesmo foi observado por outros grupos de pesquisa que utilizaram eletrodos de carbono impregnados com parafina (PIGE). Os dados obtidos foram inconclusivos quanto ao comportamento eletroquímico da akaganeíta.

Num eletrodo metálico de Pt o voltamograma típico em meio ácido, é composto por 3 regiões, a de adsorção/dessorção de hidrogênio, a região que compreende a dupla camada elétrica, e a região de oxidação/redução da platina.

Tais regiões são denominadas mais especificamente como janelas de potencial (JP). Esses mesmos processos são reproduzidos em menor grau (especialmente na JP que compreende a adsorção/dessorção do hidrogênio) em meio alcalino, no entanto, o perfil voltamétrico continua o mesmo. Na presença de akaganeíta e em meio ácido (FIGURA 18) (Dada as condições do experimento podem ser um indicativo da redução de Fe^{+3} à Fe^{+2} [146].

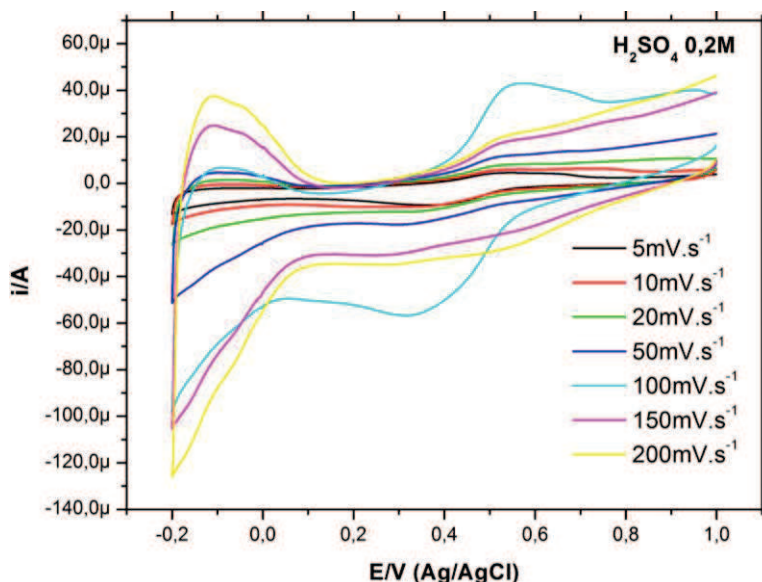


Figura 18: Voltamogramas do eletrodo de Pt modificado com suspensão de akaganeíta em H_2SO_4 (0,2M).

O eletrodo passa a apresentar um deslocamento na JP de oxidação/redução dos óxidos de platina, e como consequência um estreitamento na JP que compreende a dupla camada elétrica. Quanto aos processos referentes à adsorção e dessorção do hidrogênio, que são processos com picos bem definidos, em meio ácido esses picos podem estar se acoplando, dando origem a um único processo (tanto na região anódica quanto catódica). Tais processos podem ainda estar acoplados à algum processo envolvendo a espécie modificadora, mas tal atribuição é especulativa. Na JP que compreende a oxidação/redução da platina, também há um alargamento dos picos, tanto na oxidação (0,6V) quanto na redução do óxido de platina (0,3V). Na JP de 0,6V, pode-se considerar que o alargamento é devido à uma mudança de fase akaganeíta-lepidocrocita [145].

A lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) foi caracterizada eletroquimicamente por Cépria et al. utilizando voltametria de micro partículas imobilizadas, e pode ser uma das

fases formadas durante a quebra da estrutura da akaganeíta [145]. Isso está mais evidente no voltamograma obtido para a velocidade de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, onde a platina parece apresentar dois picos distintos na JP de formação do óxido de platina (0,6 V e 0,9 V), sendo que em aproximadamente 0,9 V pode ocorrer à oxidação de Fe^{+2} à Fe^{+3} [146]. Na região de redução do óxido de platina, também temos um alargamento de pico. No entanto, à medida que aumenta a velocidade de varredura (exceto na velocidade de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ onde há um alargamento) o pico se divide em dois (mais evidente nas velocidades de $150 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Um desses processos está relacionado à eletrodissolução da akaganeíta, gerando Fe^{+2} , nessa região, com pH de, aproximadamente, 0,7 o cátion Fe^{+2} pode estar presente na JP de 1V à -0,5 V [146].

Em meio desaerado (Figura 19) o processo de oxidação da platina é reduzido de maneira que quase não se pode identificar o processo (embora haja grande contribuição de corrente capacitiva), porém, JP relacionada à redução do óxido de platina, que usualmente é um pico bem definido, está dividido em duas regiões, um pico em aproximadamente 0,5 V (possível formação de Fe^{+2}) e outro em 0,3 V (redução do óxido de platina). Tal processo apresenta picos que se encontram melhor definidos para altas velocidades ($150 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Dada as condições do experimento podem ser um indicativo da redução de Fe^{+3} à Fe^{+2} [146].

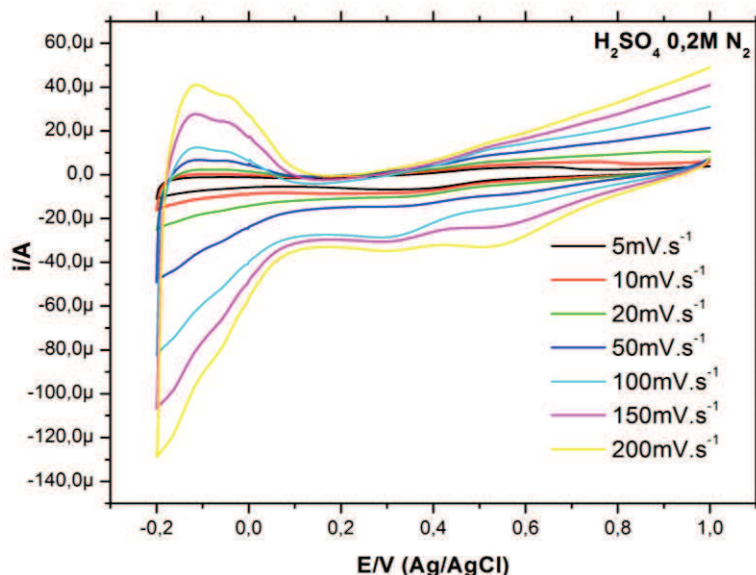


Figura 19: Voltamogramas do eletrodo de Pt modificado com suspensão de akaganeíta em H_2SO_4 (0,2M) deaerado (N_2).

Em meio básico, ocorre um deslocamento dos processos eletroquímicos do eletrodo de platina para regiões mais negativas. A oxidação e a redução do óxido de platina gerado em, aproximadamente, 0,5 V em meio ácido se desloca para, aproximadamente, -0,280 V, e a região referente à adsorção e dessorção do hidrogênio que se encontra no intervalo de 0,1 V à -0,2 V, se desloca para -0,5 V à -1,0 V, com melhor resolução dos picos em meio básico do que para meio ácido (Figura 20).

A forma do voltamograma, bem como os processos eletroquímicos envolvidos não parece depender da presença de oxigênio, pois não há nenhum deslocamento, aparecimento ou desaparecimento dos processos eletroquímicos (Figura 21). A única diferença é a diminuição na corrente de pico dos processos eletroquímicos. Segundo Hurlen os mecanismos da eletrodissolução em solução básica são os mesmos envolvidos em meios ácidos, possivelmente, com a formação de pares $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 sendo estas fases confirmadas por observações espectroscópicas [146-148].

Asakura e Nobe por outro lado, consideram a existência de íons complexos (em KOH 1M) $\text{Fe}(\text{OH})_6^{4-}$ e $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-}$, no entanto, Armstrong e Baurhoo demonstraram que as espécies solúveis são Fe^{+2} , $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ ou FeO_2H^- e nenhuma evidência de uma espécie solúvel de Fe^{+3} foi identificada [146]. Outras fases sugeridas na literatura são $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [149].

A região que compreende a adsorção dessorção de hidrogênio no sistema estudado é mais intensa do que para a platina pura. Isso deve decorrer do fato da akaganeíta estar sendo saturada com hidrogênio [58, 150-153]. Isso muitas vezes faz com que o filme de akaganeíta expanda e conseqüentemente se desprenda do eletrodo. No entanto, tanto a platina quanto a akaganeíta respondem à espécie nesse meio e fica difícil concluir quem é o responsável pela maior adsorção de hidrogênio no sistema estudado.

Apesar dos resultados de VC para os EQM com akaganeíta em meio ácido e básico, serem pouco conclusivos, estes serviram de base na busca de outros eletrodos (pasta de carbono, por exemplo). Como alternativa para compreender seu comportamento eletroquímico utilizou-se um eletrodo de pasta de carbono modificado (EPCM) com os materiais sintetizados. Estes EPCM foram aplicados na eletro-oxidação de glicose e são apresentados no Capítulo 5.

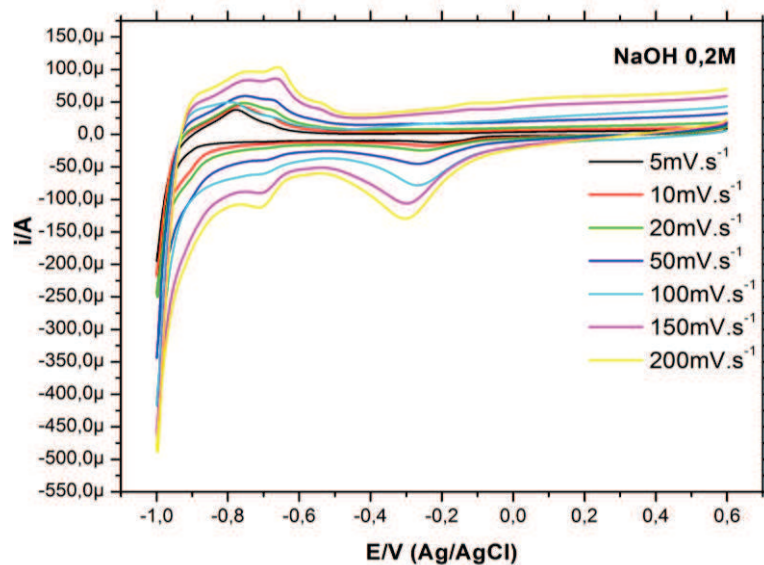


Figura 20: Voltamogramas do eletrodo de Pt modificado com suspensão de akaganeíta em NaOH (0,2M).

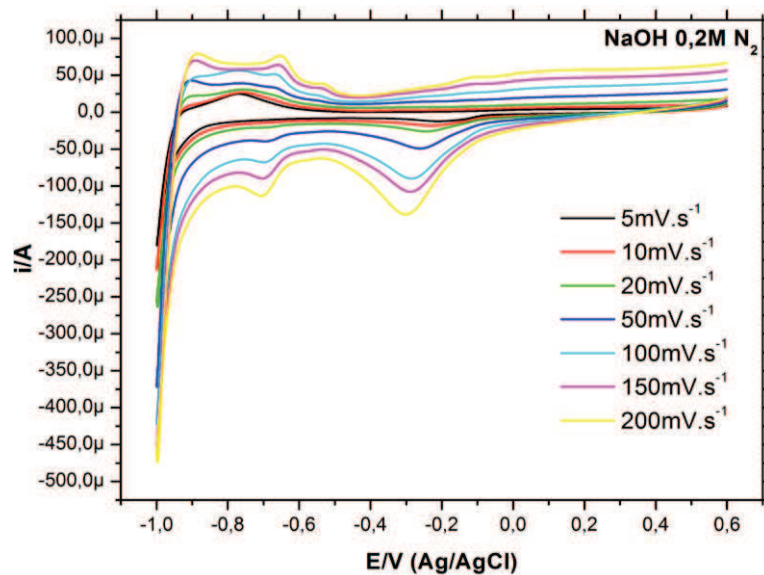


Figura 21: Voltamogramas do eletrodo de Pt modificado com suspensão de akaganeíta em NaOH(0,2M) desareado (N₂)

CAPÍTULO 4

Materiais Mistos

As argilas compreendem um grupo de minerais que se encontra muito bem caracterizado, no entanto, por se tratar em sua maior parte de materiais naturais, está sujeito ao intemperismo. Tais intempéries tendem a modificar, ainda que levemente, a maior parte desses e de outros minerais, por isso, ainda que exista uma argila comercial com características bem definidas, essas características tendem a mudar com o tempo fazendo com que o mineral tenha de ser caracterizado novamente.

Como o objetivo é comparar a interação entre dois materiais diferentes, é necessário que ambos estejam bem caracterizados, por isso, as argilas utilizadas nesse trabalho também foram caracterizadas utilizando-se as técnicas de: Difratometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Micro-análise por Energia Dispersiva de Elétrons (EDS) , Espectroscopia Vibracional (FTIR), Análise Térmica Simultânea (TG/DTA) e Eletroquímica utilizando-se da técnica de Voltametria Cíclica (VC).

4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Imagens obtidas por MEV para as argilas (Figura 22), mostra uma superfície irregular com grande rugosidade. A argila Argel (Figura 22a) também apresenta outra fase mineral não identificada. Trata-se de pequenos prismas retangulares de aproximadamente, 270 nm de diâmetro por 82 nm de largura (Figura 22a) além de outras formações nanométricas com 160 nm de comprimento por aproximadamente 32 nm de largura na forma de bastões.

Nas imagens de MEV dos materiais mistos (Fig. 24), podemos observar que as nanopartículas de óxido de ferro estão distribuídas na superfície das argilas, ou seja, a argila atua como um dispersante do material de partida (cloreto férrico), evitando a formação do tactosol. Tais informações estão em concordância com as análises de DRX, já que a variação em $d\ 001$ é muito pequena. Embora haja uma dispersão do cloreto férrico na superfície das argilas,

essa superfície possui carga negativa, fazendo com que, em certos pontos da argila, ocorra uma maior precipitação da akaganeíta.

A região onde se encontram as cristas das argilas, por ser mais estreita que os vales, há uma maior densidade de cargas negativas do que nos vales e planícies, levando a uma maior precipitação da akaganeíta. (Fig. 24 b, por exemplo). Não há variações no tamanho dos cristais, ou seja, o tamanho médio continua sendo de 200 nm, mas a largura é de cerca de 40nm.

O formato, que antes era somatoidal, agora passa a ser acicular. Essa modificação na forma dos cristais é decorrente da natureza das argilas utilizadas. As argilas podem mudar tanto a morfologia de tais cristais quanto o tamanho e até mesmo sua orientação [126]. Outro ponto a ser levado em consideração é que, nessas condições de preparo a akaganeíta apresenta apenas uma morfologia e o grau de uniformidade dos cristais é maior do que na síntese direta.

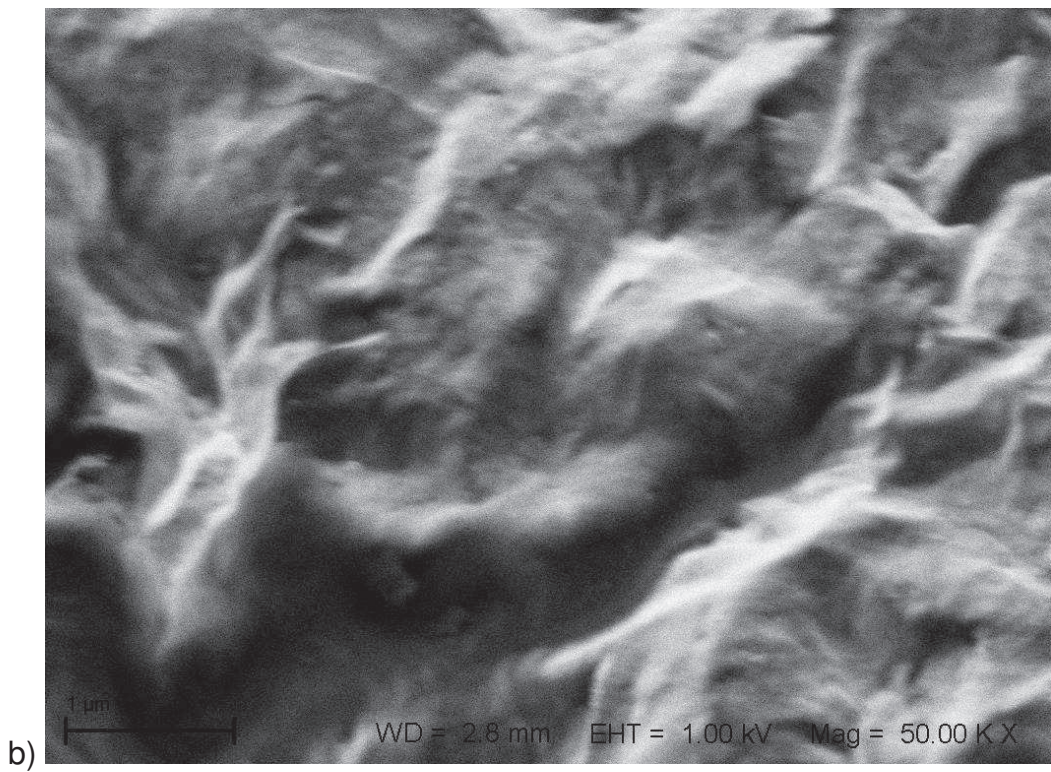
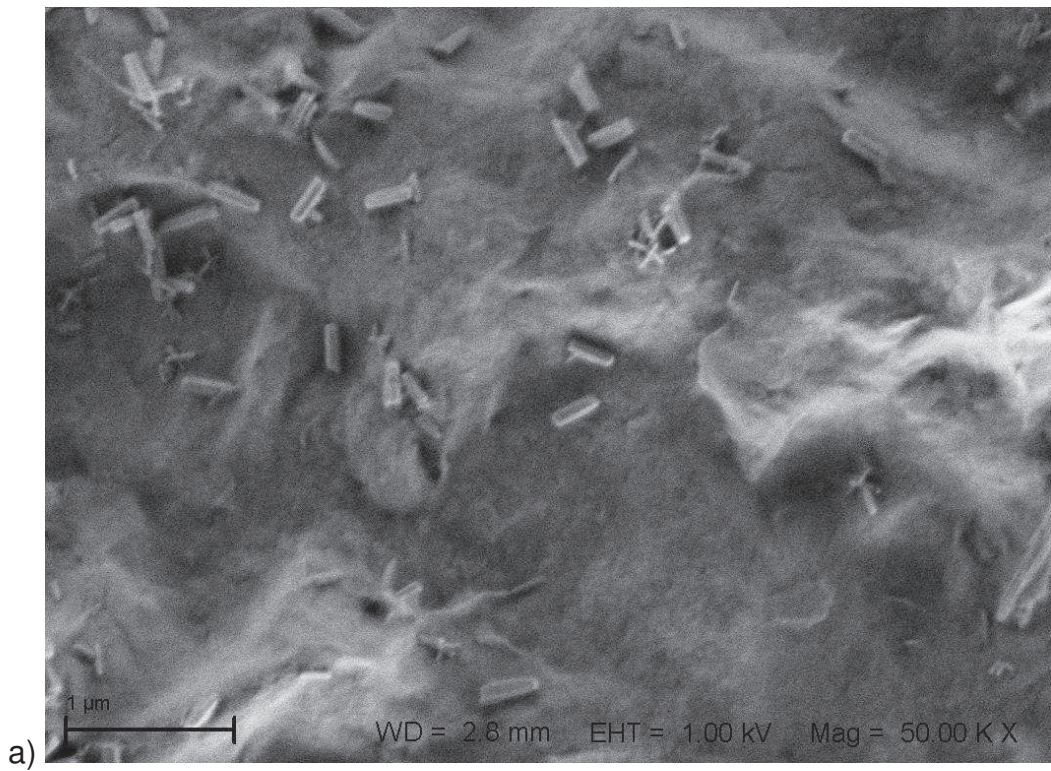


Figura 22: Micrografia eletrônica das argilas: a) Argel e b) Volclay.

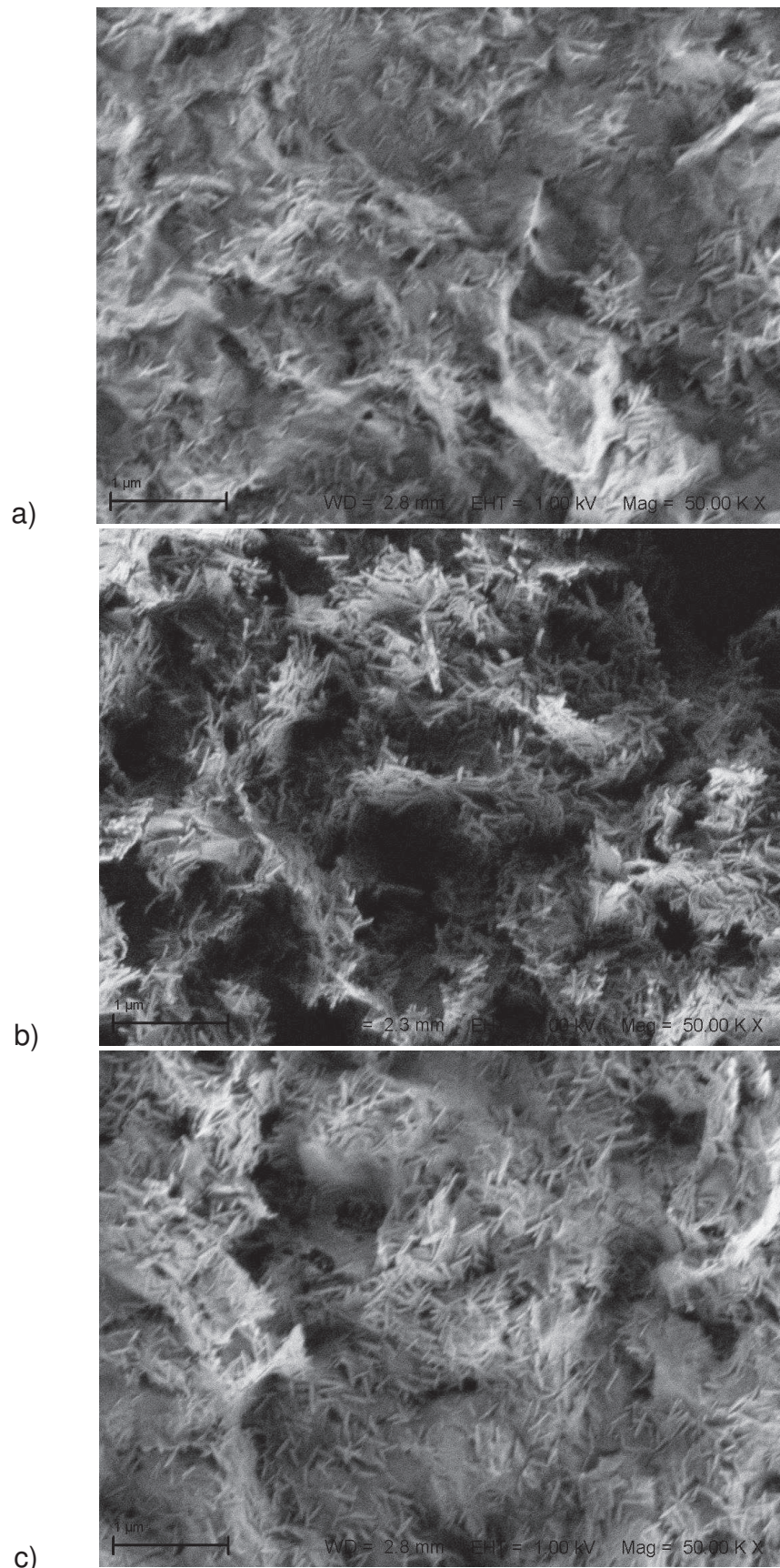


Figura 23: Imagens de MEV-FEG dos materiais mistos. Akaganeíta/Argel: a) 0,2%, b) 0,5%, c) 1,0%, EHT = 1,0 kV, WD = 8 mm, Mag. 50.000x.

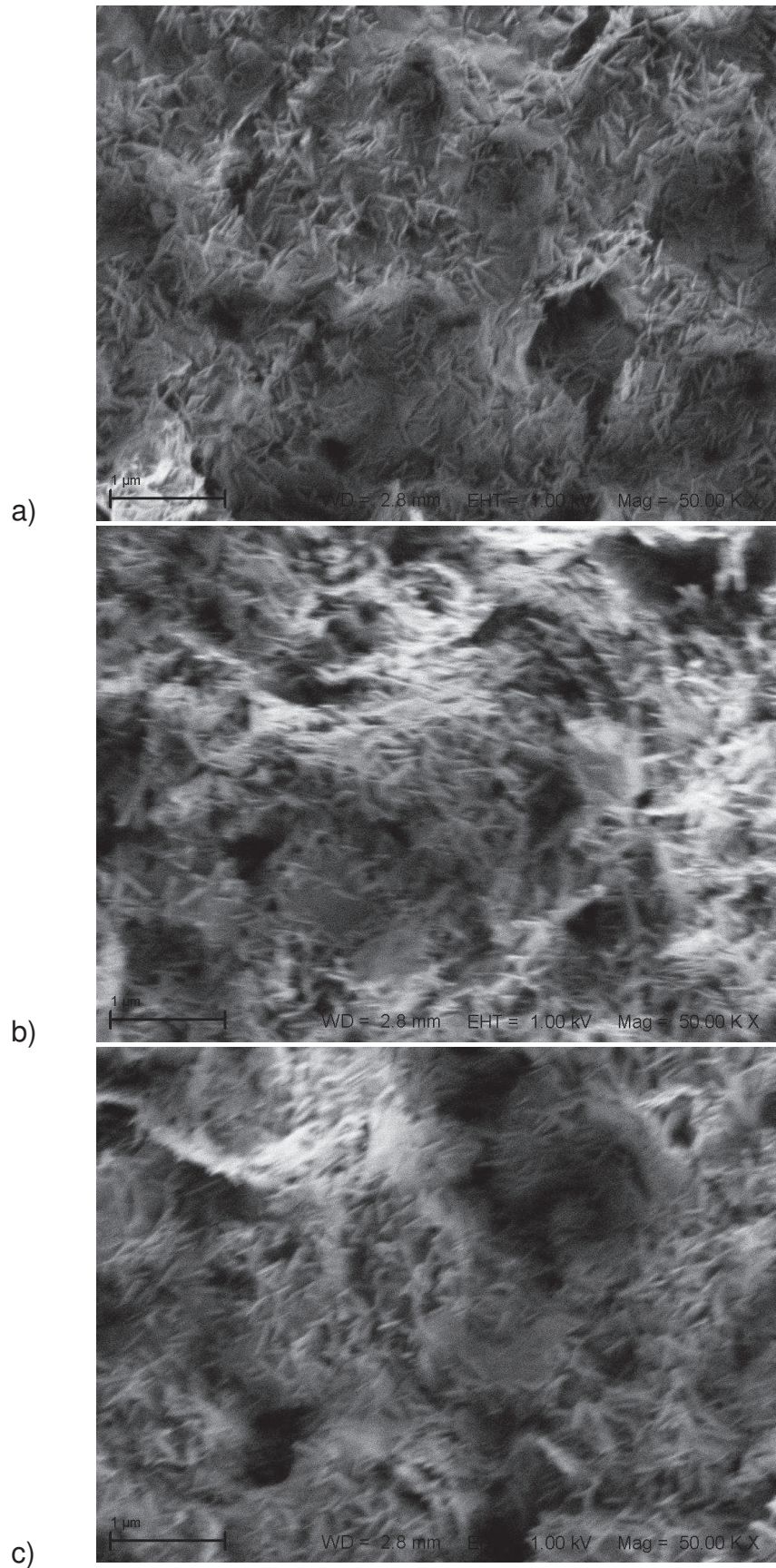


Fig. 24: Imagens de MEV-FEG dos materiais mistos Akaganeíta/Volclay: a) 0,2%, b) 0,5%, c) 1,0%. EHT = 1,0 kV, WD = 8 mm, Mag. 50.000x.

4.2 Difractometria de Raios X (DRX)

Assim como para a akaganeíta, o perfil da difratometria de raios X para as argilas já é bem conhecido. A análise difratométrica revelou fases diversas, como illita, caulim, quartzo e cristobalita (mineral a base de silício) (Figura 25 e Figura 26). Essas fases são comuns em argilominerais naturais e podem ser decorrentes do intemperismo [154]. Outra característica importante em tais argilas é a posição do pico *001*. Esse pico está relacionado à distância basal das lamelas. Tal pico é utilizado para identificar argilas esmectitas, pois se desloca quando em contato com matéria orgânica, sais, entre outros [154]. Esse é um parâmetro importante na química de intercalação. Para a argila Argel, o pico *001* encontra-se na posição $2\theta = 8.05^\circ$ e distância interlamelar 12,60 Å. Na Figura 25 b é utilizada a escala logarítmica para melhor resolução de picos com baixa intensidade de contagens. Na Figura 26 a e b é apresentado o difratograma da argila Volclay. O pico *001* encontra-se na posição $2\theta = 8.07^\circ$ com distância lamelar de 12,57 Å. Em ambas as argilas, essa distância lamelar corresponde a uma molécula de água no espaço interlamelar [154]. Como em um difratograma, a intensidade é diretamente proporcional à concentração das espécies podemos concluir que a quantidade de illita e caolinita bem como quartzo alfa são maiores na argila Argel. Essas argilas puras apresentam também outras fases ainda não identificadas, mas que de acordo com a posição e dados da literatura podem ser minerais da classe dos carbonatos ou sulfatos [154].

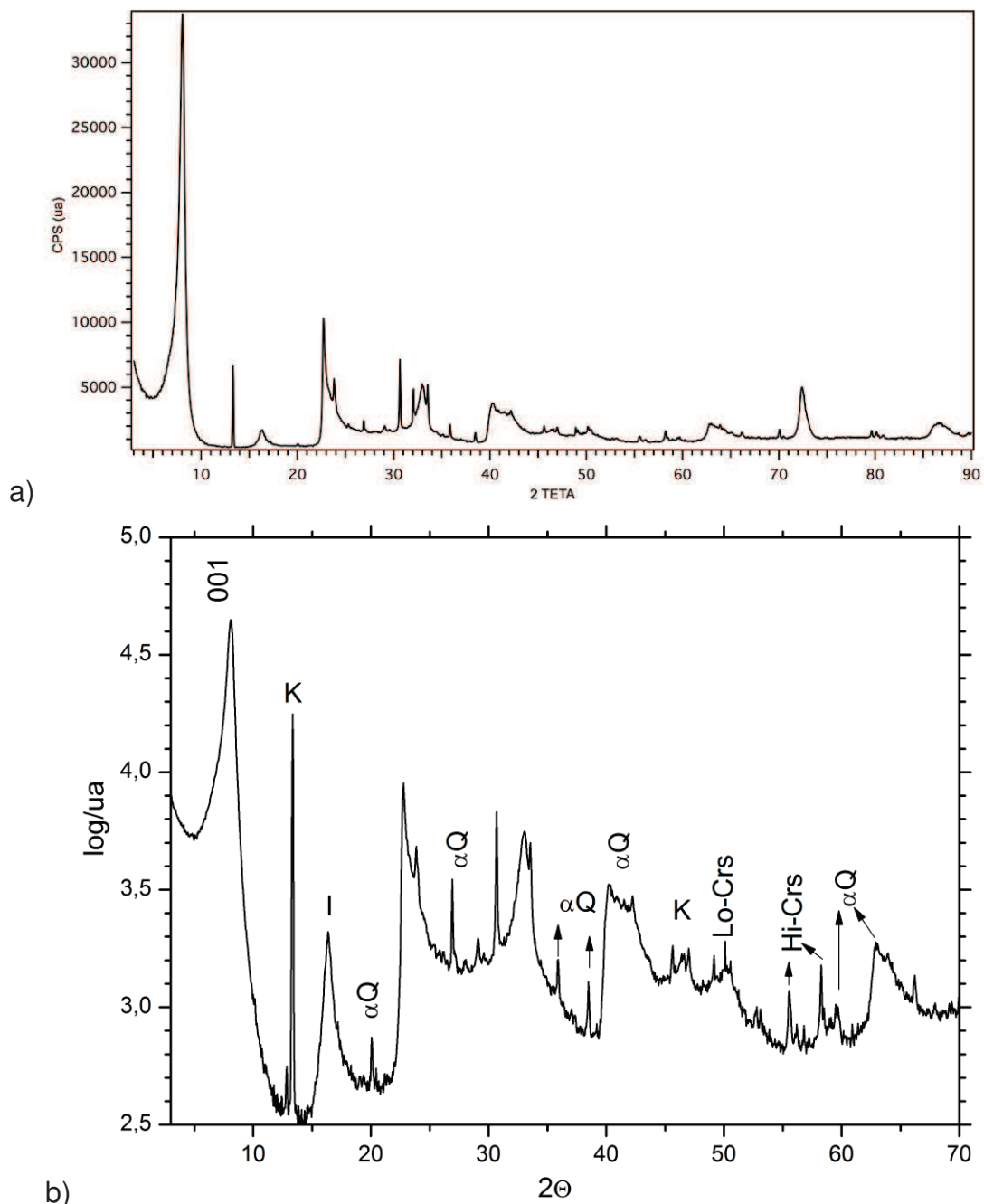


Figura 25: DRX da argila Argel. a) CPS e b) log da intensidade. Onde: K (caolinita), I (ilita), α Q (α -quartzo), Lo-Crs (cristobalita de baixa cristalinidade) e Hi-Crs (cristobalita de alta densidade).

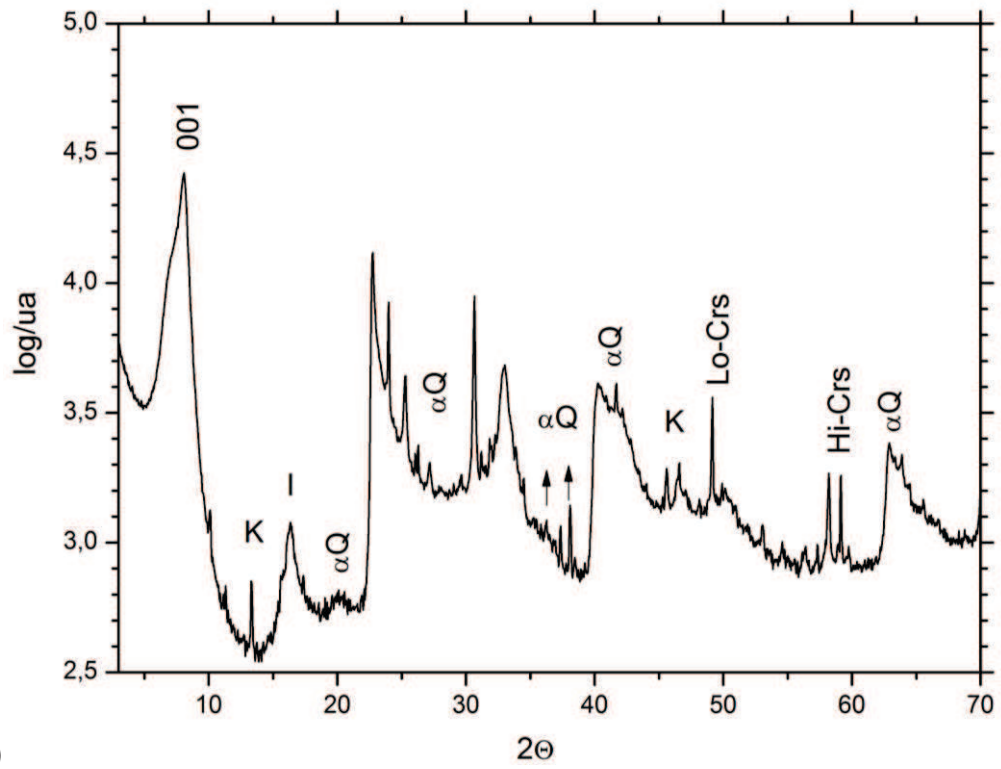
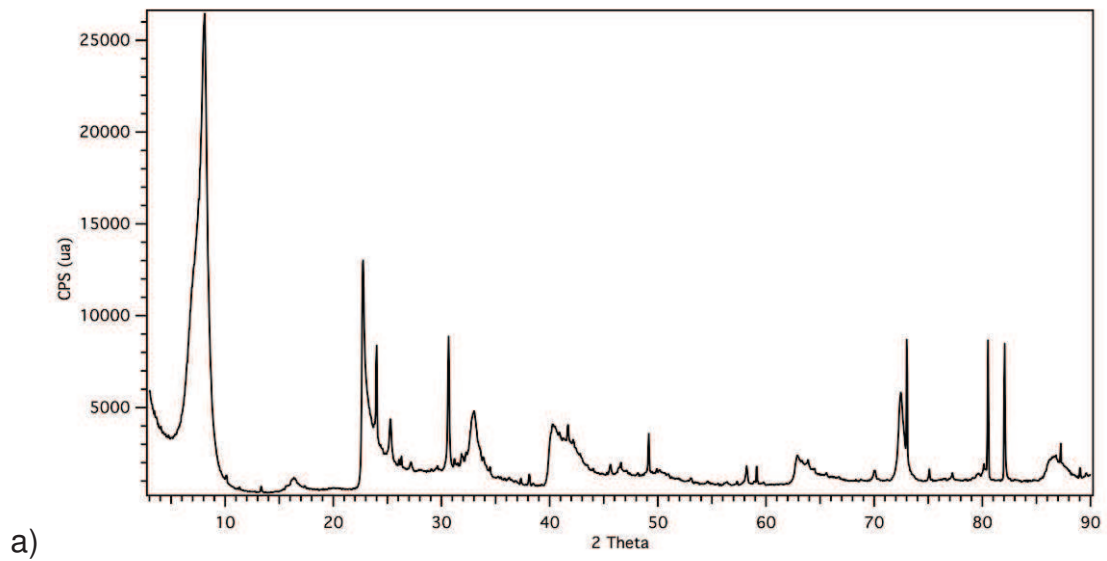


Figura 26: DRX da argila Volclay: a) CPS e b) log da intensidade. Onde: K (caolinita), I (ilita), α Q (α -quartzo), Lo-Crs (cristobalita de baixa cristalinidade) e Hi-Crs (cristobalita de alta densidade).

Nos materiais mistos preparados não ocorreu um deslocamento significativo do pico *001*. Na preparação dos materiais, somente a quantidade de argila é variada. A concentração de argila utilizada foi de 0,2%, 0,5% e 1,0% (m/V). Esperava-se um deslocamento do pico *001* para maiores concentrações de argila. No entanto, todos os materiais, do ponto de vista estrutural apresentam características distintas.

O pico *001* aumenta em intensidade para concentração de argila 0,5%, mas torna a diminuir para a concentração de 1,0%, aliás, este pico é menos intenso do que para a concentração de argila 0,2%. Argilas em baixa concentração tendem a se dispersar melhor em solução do que em grandes concentrações, isso por sua vez acaba provocando pequenas alterações no espaçamento basal das argilas, evidenciando uma intercalação.

Para a argila Argel (Figura 25), que possui uma distância interlamelar inicial de $d=12,60 \text{ \AA}$, após a hidrólise forçada do cloreto férrico, passa a apresentar $d=13,34 \text{ \AA}$, $d=13,34 \text{ \AA}$ e $d=12,60 \text{ \AA}$ para as concentrações de argila de 0,2%, 0,5% e 1% respectivamente (Figura 27). Para a argila Volclay (Figura 26), que possui espaçamento interlamelar inicial de $d=12,57 \text{ \AA}$ após a reação passa a apresentar $d=12,79 \text{ \AA}$, $d=12,46 \text{ \AA}$ e $d=12,75 \text{ \AA}$ para as concentrações de argila de 0,2%, 0,5% e 1% respectivamente (Figura 28). Logo, a argila Volclay possui interações diferentes das da Argel com o cloreto férrico e não parece haver intercalação na mesma.

Com relação à presença da fase akaganeíta, a difratometria de raios X revelou que se trata da fase principal. Posterior refinamento dos dados para o material misto contendo 0,2% de argila revelou que somente a fase akaganeíta está presente no material, sugerindo que, nas mesmas condições experimentais, a argila exerce controle e estabilidade para formação da akaganeíta [126].

Embora não haja uma relação direta com a intensidade do pico *001*, a intensidade dos picos referentes à akaganeíta diminui continuamente com o aumento da concentração de argila. O refinamento dos dados da difratometria para o material misto com 0,2% de argila Argel mostrou uma pequena diferenciação dos parâmetros de rede para a akaganeíta “pura” da dos materiais mistos.

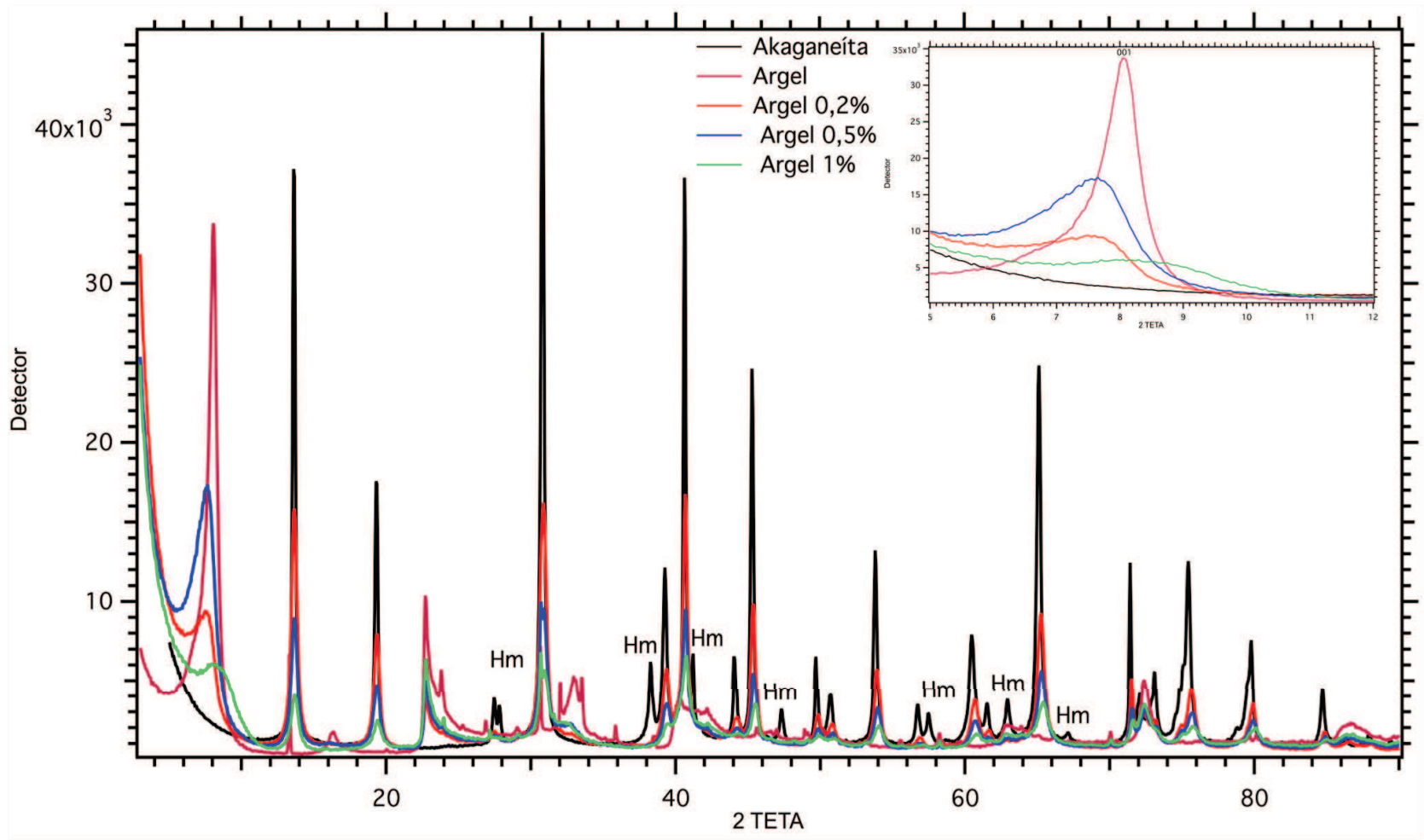


Figura 27: Comparativo dos difratogramas dos MM com argila Argel e respectiva diferença na posição dos picos 001 .

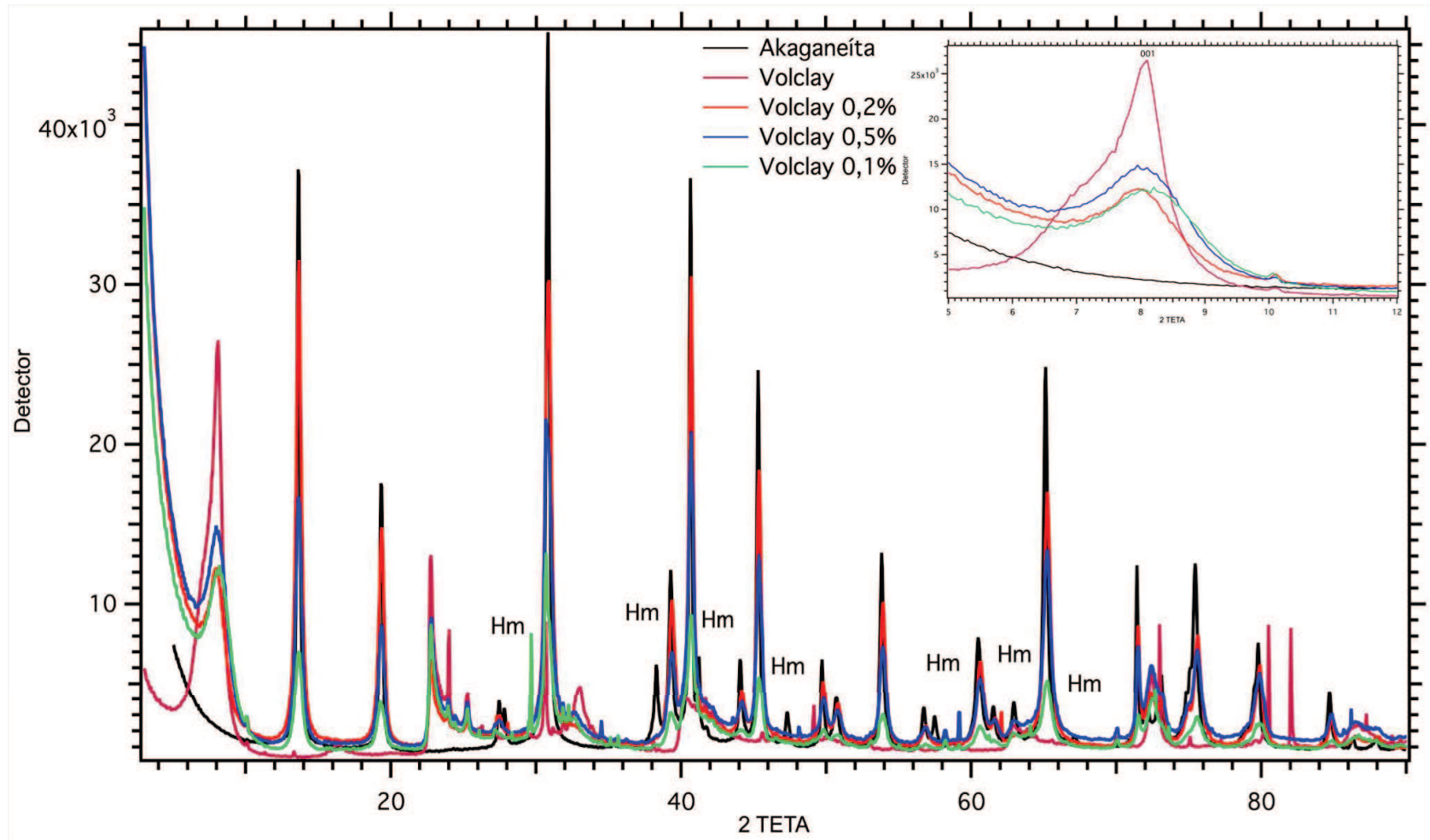


Figura 28: Comparativo dos difratogramas dos MM com argila Volclay e respectiva diferença na posição dos picos 001.

4.3 Composição Elementar por Microanálise (EDS)

Para estimar a composição química aproximada do MM utilizou-se da técnica de EDS acoplada ao MEV. O preparo das amostras ocorreu como descrito na seção 4.2. A voltagem utilizada durante a análise foi de 20 kV, com aumento de 1000-5000 vezes. Foram analisados no mínimo cinco pontos por amostra. A análise gerou os dados apresentados na Tabela 5.

TABELA 5: Análise química quantitativa e fórmula aproximada mínima por EDS.

Material	%Fe	%Si	%Cl	%Al	%O	Fórmula Estimada
Argel 0,2%	70,2	9,17	2,7	2,4	15,5	$\text{Fe}_{16.4}\text{Si}_{4.23}\text{ClAl}_{1.17}\text{O}_{12.6}$
Argel 0,5%	59,7	16,9	2,8	3,6	20,1	$\text{Fe}_{8.23}\text{Si}_{4.62}\text{Cl}_6\text{AlO}_{9.69}$
Argel 1,0%	43,7	25,3	1,9	6,4	22,5	$\text{Fe}_{13.9}\text{Si}_{1.61}\text{ClAl}_{4.29}\text{O}_{25.2}$
Volclay 0,2%	60,0	9,4	3,64	2,9	23,9	$\text{Fe}_{10.7}\text{Si}_{3.4}\text{ClAl}_{1.1}\text{O}_{14.9}$
Volclay 0,5%	50,5	20,5	3,46	5,4	20,2	$\text{Fe}_{4.5}\text{Si}_{3.65}\text{Cl}_{4.85}\text{AlO}_{6.3}$
Volclay 1,0%	33,5	20,2	1,91	6,2	38,2	$\text{Fe}_{11.1}\text{Si}_{1.33}\text{ClAl}_{4.26}\text{O}_{44.3}$

A fórmula química aproximada não quer dizer que esta seja a fórmula real, para tal, seria necessária uma análise de fluorescência de raios X. Essa análise daria uma composição química mais precisa. Não foram considerados elementos como Na, Ca, Ti e Mg, comuns em argilas, bem como o elemento hidrogênio.

O objetivo de tal análise foi de observar o que acontece com os principais elementos à medida que mudamos a concentração de argila no meio. O que podemos concluir é que todos os MM apresentam composições diferentes, especialmente quanto às concentrações de ferro e cloro, portanto, esperam-se propriedades químicas diferentes. Isso pode estar relacionado às interações das diferentes suspensões com a água, que, de alguma forma, consegue distribuir melhor o ferro (concentração constante). Explicando também o motivo de termos o pico 001 mais intenso para as argilas na concentração de 0,5% do que para 1,0%. O mesmo estaria relacionado com a intensidade maior no pico 001 para as argilas com concentração 0,2% do que para as com 1,0%.

Da Tabela 5 podemos concluir ainda que a concentração de ferro na superfície diminui à medida que aumentamos a concentração de argila. No entanto, tal efeito deve ser somente devido ao fato de termos mais área superficial para a precipitação da akaganeíta do que temos para menores concentrações de argila. Em outras palavras, as argilas funcionam como um agente dispersante dos cristais de akaganeíta. Isso seria a explicação para termos sinais de menor intensidade da fase akaganeíta nos dados de difratometria de raios X à medida que aumentamos a concentração de argila.

4.4 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR)

Os resultados dos espectros vibracionais no infravermelho das argilas (Figura 29) são complementares às medidas de difratometria de raios X e análise térmica. As bandas de OH relacionadas à água de hidratação e interlamelar encontram-se em 3622 cm^{-1} , 3435 cm^{-1} e 1633 cm^{-1} respectivamente para a argila Argel [41]. A banda em 1633 cm^{-1} pode ser utilizada também como parâmetro no estudo de intercalação [42, 43]. Para a argila Volclay temos os mesmos modos vibracionais, que ocorrem nas regiões de 3625 cm^{-1} , 3440 cm^{-1} e 1637 cm^{-1} .

As bandas em 3622 cm^{-1} e 3625 cm^{-1} são atribuídas mais especificamente ao estiramento $\text{Al}_2\text{-OH}$. Enquanto que as bandas em 3435 cm^{-1} e 3440 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento Fe-Al-OH , porém, tal atribuição ainda não está bem definida na literatura. As interações das ligações químicas com radiação infravermelha estão associadas aos cátions aos quais a OH^- se encontra ligada, o que pode fornecer informações estruturais da argila [41, 44].

As bandas intensas em 1024 cm^{-1} e 1046 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento Si-O [41]. As bandas em 928 cm^{-1} e 922 cm^{-1} correspondem à deformação angular $\text{Al}_2\text{-OH}$ e, por ser pouco intensa, mas bem resolvida, indica pouco Fe^{+3} e Mg^{+2} . A posição dessa banda também é dependente da quantidade de alumínio tetraédrico bem como de Fe^{+3} e Mg^{+2} octaédrico. Variações nas concentrações desses elementos podem causar deslocamento na posição da banda. O ferro e o magnésio deslocam a banda para menores números de onda à medida que sua concentração aumenta, enquanto que o alumínio desloca para maiores [41]. Em, aproximadamente, 798 cm^{-1} e 795 cm^{-1} , temos um ombro, que pode ser associado a uma interação Al-Mg-OH , já que ao que tudo indica a argila

contém pouco ferro. No entanto, dúvidas quanto à atribuição desta banda ainda permanecem [41]. Tais bandas estão relacionadas à deformação angular tanto da ligação Fe-OH, quanto Mg-OH [41]. Cuadros e Altaer também atribuem essa banda à mistura dos minerais illita-bentonita, sendo que esta região pode variar de 750-960 cm^{-1} [155]. As bandas em 450 cm^{-1} e 464 cm^{-1} podem ser associadas à deformação Si-OH [155].

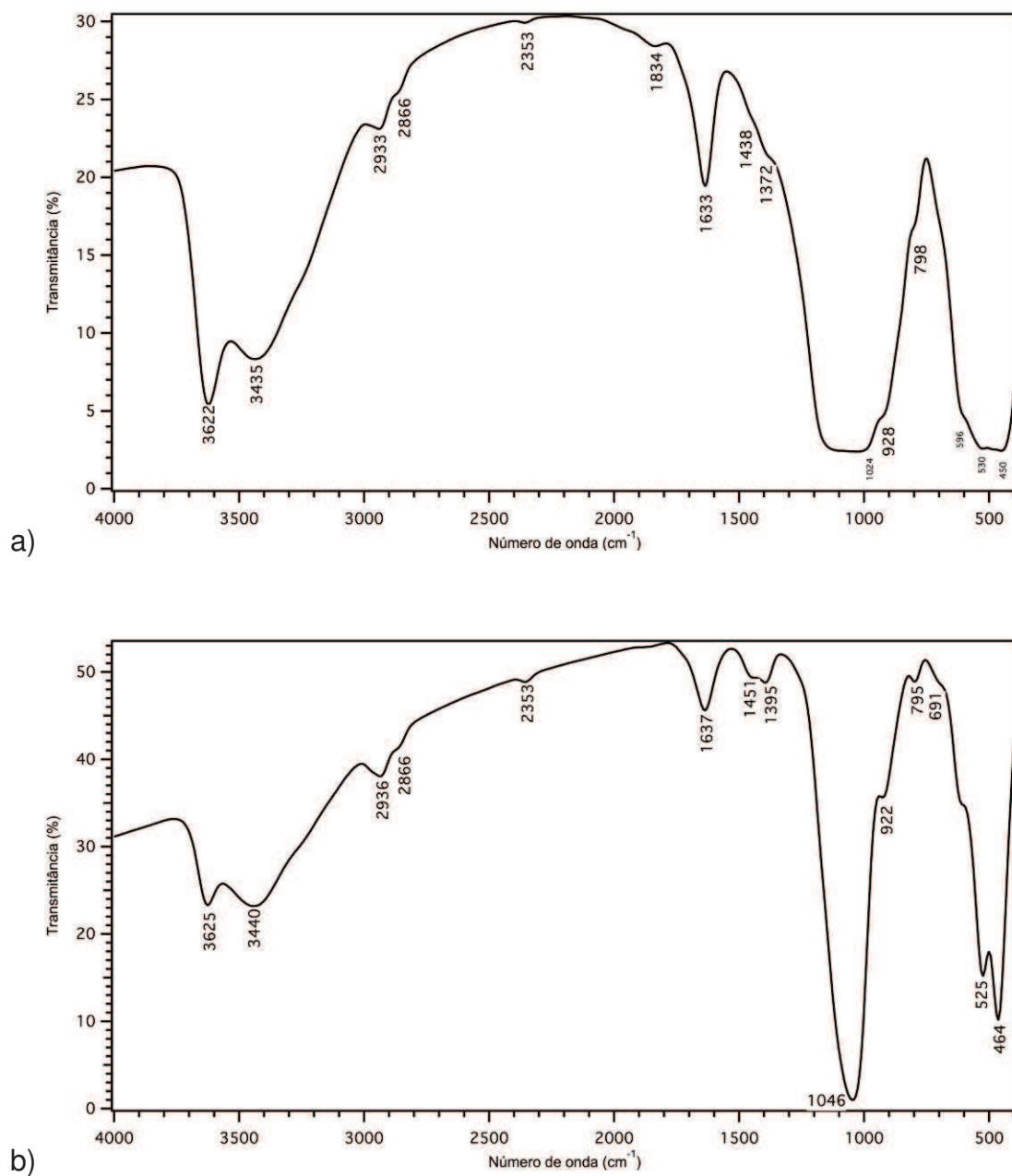


Figura 29: Espectro vibracional no infravermelho para as argilas: a) Argel e b) Volclay.

O espectro infravermelho dos MM com a argila Argel (FIGURA 30) apresenta diferenças em 4 regiões do espectro. Uma das características da argila Argel é possuir bandas largas nas regiões que compreendem: 400-750 cm^{-1} , 750-1500 cm^{-1} e 3000-3800 cm^{-1} . As bandas que correspondem à água de hidratação da argila Argel (3622-3435 cm^{-1}) sofrem um estreitamento, e o sítio em 3622 cm^{-1} , mais intenso para a argila Argel, passa a ser menos intenso nos materiais mistos e passa a ser visto como um ombro que se intensifica com o aumento da concentração de argila.

A região de 400-950 cm^{-1} divide-se em uma série de outros picos para os materiais mistos, com destaque para a região de 700-950 cm^{-1} . No intervalo 400-800 cm^{-1} , surgem as bandas referentes à fase akaganeíta, a banda referente ao estiramento Fe-O em 420 cm^{-1} encontra-se deslocada por 25 cm^{-1} , e o deslocamento é maior com o aumento da concentração de argila (35 cm^{-1}).

No caso da argila Argel, há um pico em 530 cm^{-1} e para a akaganeíta em 490 cm^{-1} , por isso fica difícil atribuir o pico que aparece na região 445-515 cm^{-1} nos materiais mistos. A banda em 850 cm^{-1} referente à interação OH-Cl no plano ac não é deslocada nos materiais mistos. O pico em 1630 cm^{-1} referente à flexão da ligação em H₂O (na akaganeíta quanto à água interlamelar) nas argilas dos materiais mistos praticamente não se desloca, e seu deslocamento em relação à akaganeíta é muito pequeno (cerca de 5 cm^{-1}).

Para os MM com argila Volclay (Figura 31), as características do espectro vibracional, são em sua maior parte muito semelhante às características dos espectros dos MM com a argila Argel, exceto pelo deslocamento do pico referente ao estiramento Fe-OH estar deslocado nos três espectros, 447 cm^{-1} , 459 cm^{-1} e 460 cm^{-1} para as concentrações de argila Volclay 0,2%, 0,5% e 1% respectivamente.

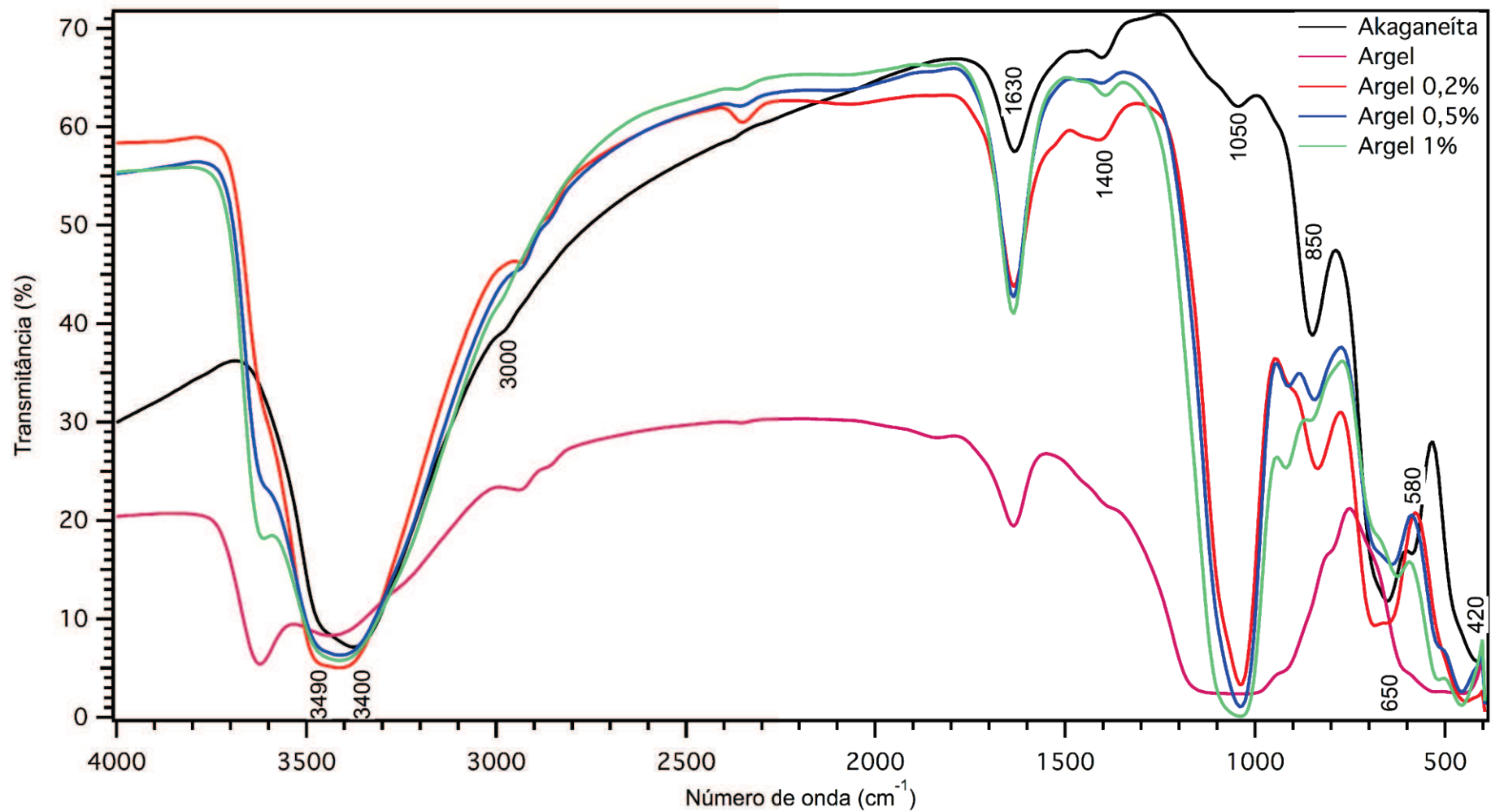


Figura 30: Comparativo do espectro vibracional no infravermelho entre a akaaneíta, argila Argel e seus MM.

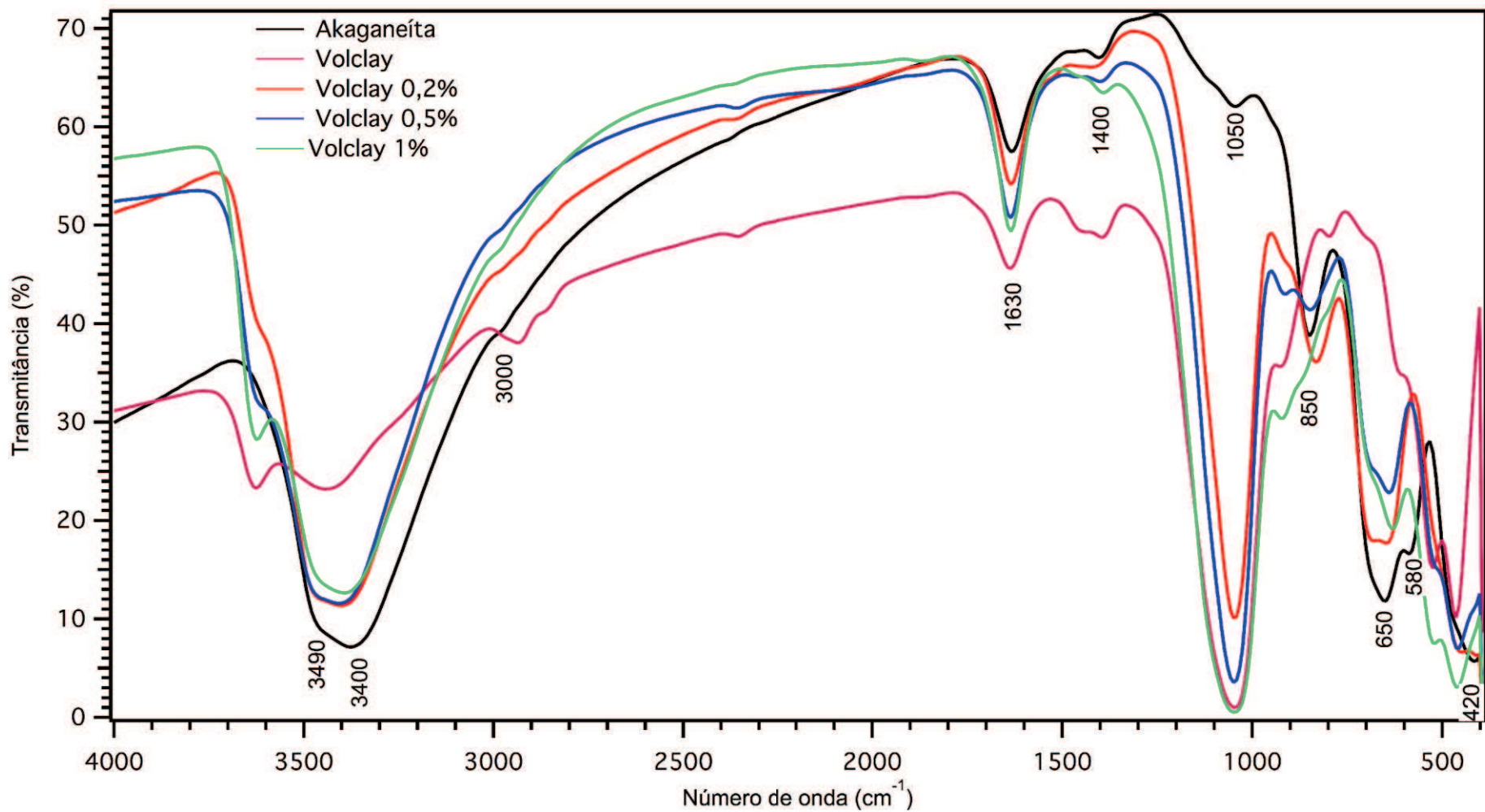


Figura 31: Comparativo do espectro vibracional no infravermelho entre a akaganeíta, argila Volclay e seus MM.

4.5 Análise Térmica Simultânea (TG/DTA)

As Figura 32 a e b, mostram o perfil de análise térmica para as argilas Argel e Volclay, respectivamente. A análise térmica nos permite determinar a quantidade e o tipo de água presente nas argilas, bem como analisar a estabilidade térmica dos materiais e suas respectivas transições de fase, bem como prever se uma argila é rica ou pobre em ferro [14, 15].

Para a argila Argel (Figura 32), ocorre uma primeira saída de água entre 60 °C e 130 °C, que é devido a água fracamente adsorvida. Essa é uma das únicas regiões onde há uma diferença na análise termogravimétrica para a argila Volclay em ar comprimido e em nitrogênio. Nesse caso, os picos em aproximadamente, 60 °C na presença de ar comprimido e nitrogênio são diferentes. A intensidade do primeiro pico é maior na atmosfera de ar do que na de N₂ e a intensidade dos mesmos é invertida na presença de N₂, indicando que há diferença na natureza das hidroxilas (Figura 33).

Pelas curvas de DTG e DTA, podemos ver que, possivelmente, se tratam de camadas de água ou água em diferentes pontos e ligadas de maneira diferente, atribuímos nesse caso como água fortemente ou fracamente ligada. Por isso temos na DTG e a DTA três processos diferentes, mas todos relacionados à saída de água contida no mineral [14, 15]. A água que sai em aproximadamente, 160 °C também é chamada de água zeolítica [156]. Em, aproximadamente, 600 °C temos a desidroxilação do material. Tal processo leva a condensação das hidroxilas estruturais seguida de evolução de água e, por isso, é considerado como sendo irreversível. Nas argilas sem ou com muito pouco ferro, o pico de perda de massa ocorre próximo de 700 °C, fazendo com que o número de coordenação do Al⁺³ varie de 6 para 5 [15]. No caso das esmectitas dioctaédricas, a estrutura da argila é mantida até cerca de 800 °C.

A ocorrência de picos bem discretos entre 800-950 °C, está associada a quebra do retículo cristalino da argila e formação de quartzo alfa ou de beta mulita, respectivamente, dependendo do tipo de esmectita [15, 156]. Tal processo só é observado na curva de DTA, pois não envolve variação de massa. Para as argilas utilizadas, esse processo é mais evidente na argila Volclay. Não há muita diferença na análise térmica das argilas, exceto pela argila Argel conter maior quantidade de água saindo na temperatura de 120 °C. A presença de oxigênio (ar

comprimido) não parece influenciar nos processos envolvidos de uma maneira direta, ou seja, os processos são os mesmos que ocorrem na atmosfera de nitrogênio. O oxigênio só parece baixar a temperatura dos processos em alguns poucos graus.

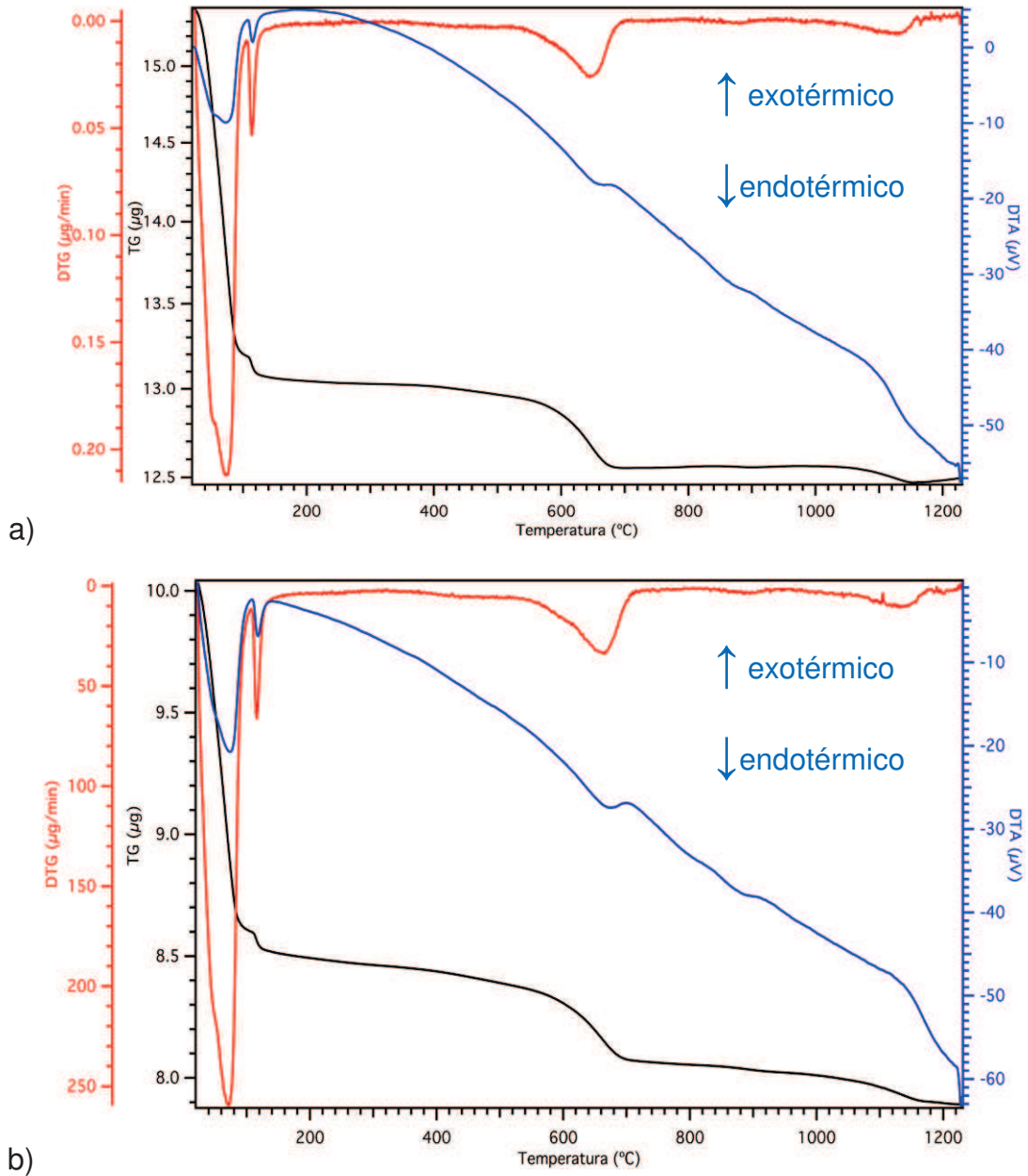
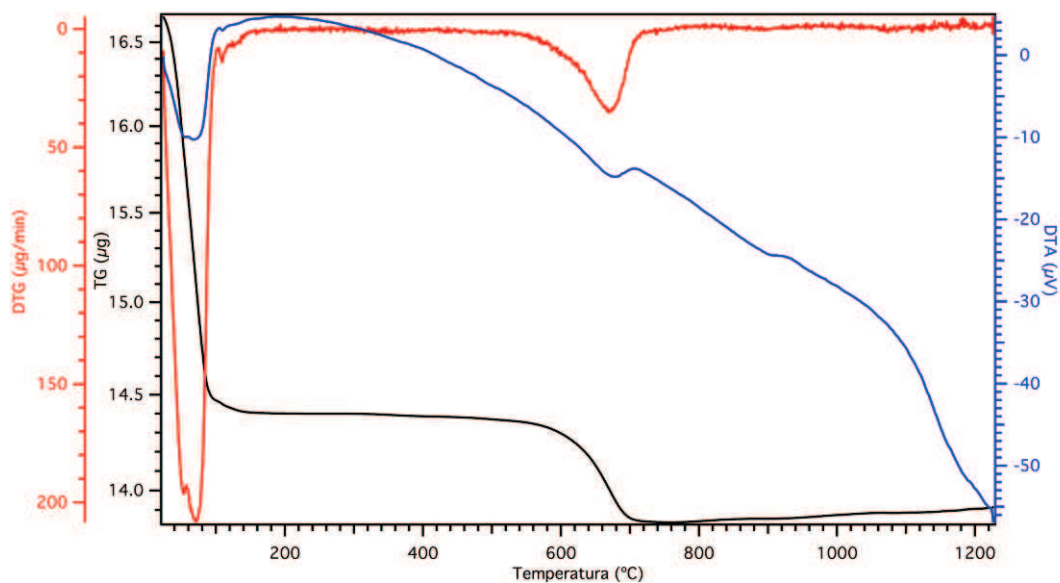
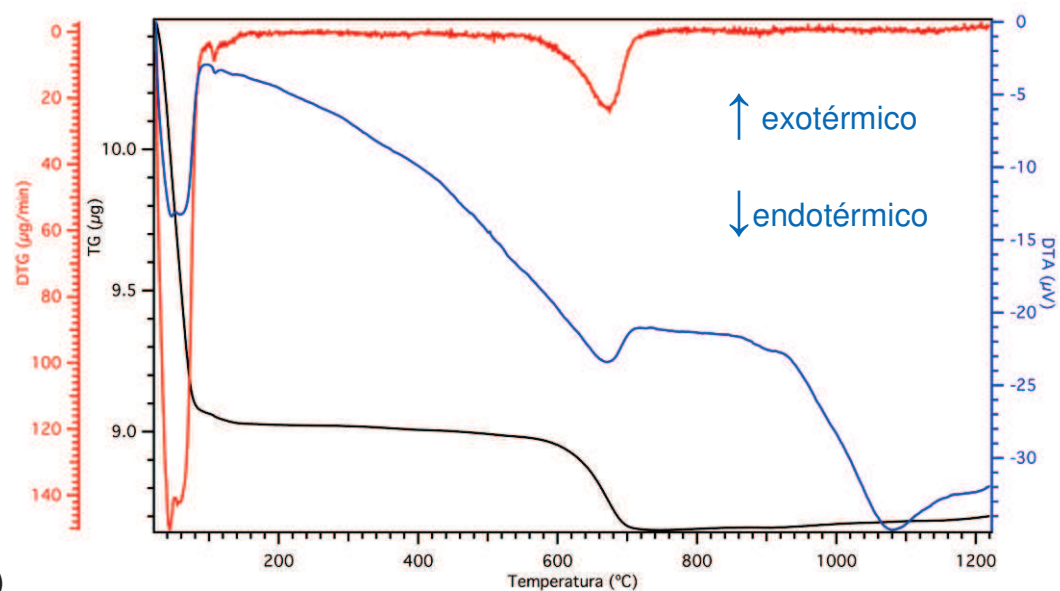


Figura 32 Curva simultânea TG/DTA da argila Argel em diferentes atmosferas: a) N_2 e b) ar comprimido, rampa de aquecimento $10\text{ }^\circ\text{C/min}$, fluxo de 80 ml/min .



a)



b)

Figura 33: Curva simultânea TG/DTA da argila Volclay em diferentes atmosferas: a) N₂ e b) ar comprimido, rampa de aquecimento 10 °C/min, fluxo de 80 ml/min.

As curvas TG/DTA para os materiais mistos (FIGURA 34-39) apresentam os mesmos processos discutidos para a akaganeíta (Figura 16), exceto por um pico de água fracamente adsorvida (hidratação) em, aproximadamente, 80 °C. Os processos relacionados à desidroxilação do oxi-hidróxido de ferro encontram-se deslocados por cerca de 80 °C ocorrendo agora em ~230 °C.

O processo exotérmico que ocorre na temperatura de 310-570 °C pode estar associado a um processo de desidroxilação das argilas (690 °C) seguido da saída de cloro da akaganeíta na forma de HCl, que passa a ocorrer na faixa de

temperatura de 570-640 °C para os MM usando argila Volclay (FIGURA 34-36) e 620-640 °C para os materiais mistos argila Argel (FIGURA 37-39) sendo esta relação crescente com a quantidade de argila.

Portanto, há uma perda de estabilidade térmica da argila, devido a incorporação de ferro na estrutura da argila e um ganho de estabilidade por parte do oxi-hidróxido, especialmente no caso dos materiais mistos com a argila Volclay. No entanto o espectro FTIR, quanto a real incorporação de ferro na estrutura, ainda é inconclusivo.

Na curva de análise térmica diferencial (DTA) dos materiais mistos obtidos com a argila Volclay, apresenta um pequeno pico endotérmico em, aproximadamente, 950 °C (FIGURA 34) relacionado a uma transição de fase, possivelmente, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$. À medida que aumentamos a concentração de argila para 0,5%, nenhuma mudança em relação à temperatura ou ao pico ocorreu, no entanto, em 1% de argila o processo parece estar se antecipando para cerca de 750 °C e outro processo ocorre em 950 °C. A atmosfera utilizada afeta grandemente o perfil da análise térmica nos materiais mistos. Na atmosfera de nitrogênio, embora os processos de transição pareçam ser os mesmos até cerca de 950 °C e estarem na mesma temperatura; em cerca de 1150 °C os materiais parecem fundir na presença de nitrogênio. Em ar comprimido, nessa mesma temperatura, temos um processo exotérmico, possivelmente, devido a uma transição maghemita-magnetita. Esse processo parece desaparecer na proporção de argila Volclay de 1%. O material resultante em ambas as atmosferas apresenta comportamento magnético.

Para os materiais mistos com argila Argel (Figura 37-39), em temperaturas superiores a 700 °C ocorrem diversos processos, diferente dos materiais mistos com argila Volclay. Pequenos processos endotérmicos ocorrem em, aproximadamente, 720 °C, 820 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C até fusão em aproximadamente 1200 °C (Figura 38 a). Destes, somente os processos em 720 °C e 1100°C se repetem em todas as curvas termogravimétricas. No caso do material misto AFe05, em atmosfera de nitrogênio (Figura 38 a), há um processo anômalo de ganho de massa na temperatura de 1200 °C. Assim como para os materiais mistos com a argila Volclay, os com argila Argel também possuem propriedades magnéticas após tratamento térmico. Uma característica distinta desses materiais mistos quando comparados com a akaganeíta após análise

térmica, é que estes se encontram finamente divididos (na maior parte dos casos são facilmente pulverizáveis).

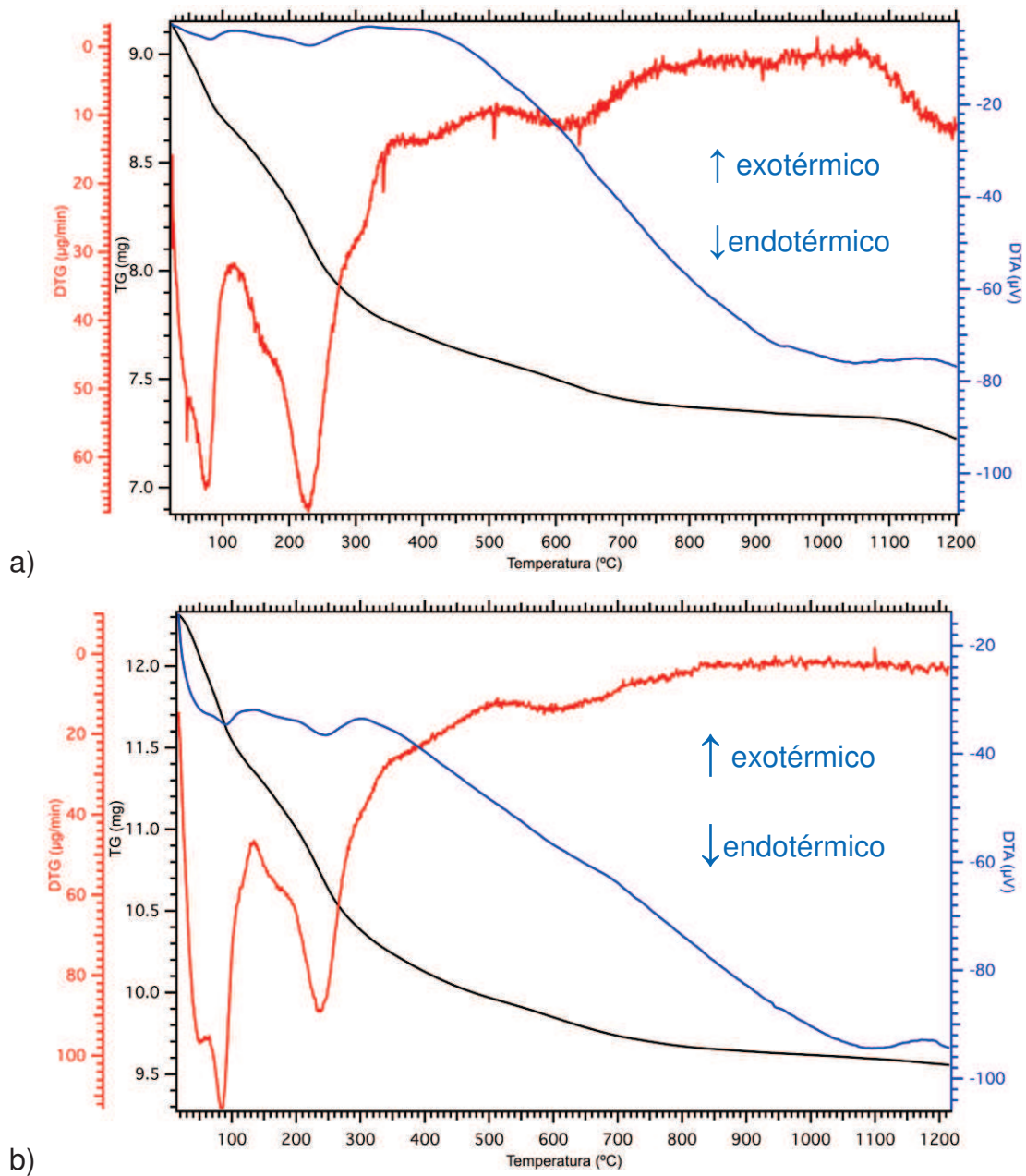
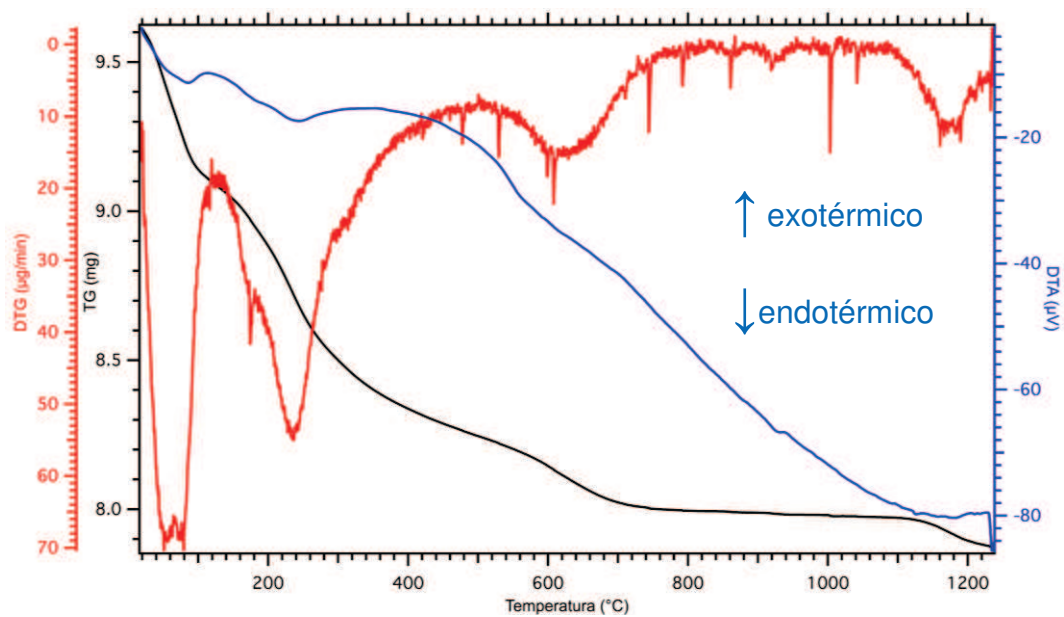
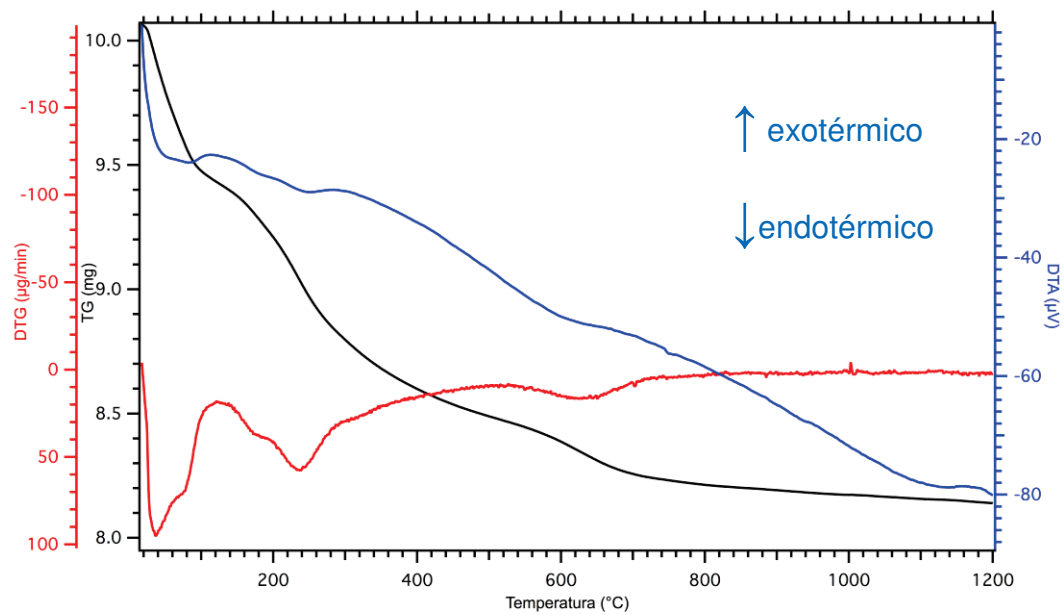


Figura 34: Curva simultânea TG/DTA do material misto VFe02: A) atmosfera de N₂. b) Atmosfera de ar comprimido, rampa de aquecimento 10 °C/min, fluxo de 80 ml/min.



a)



b)

Figura 35: Curva simultânea TG/DTA do material misto VFe05: a) Atmosfera de N_2 . b) Atmosfera de ar comprimido, rampa de aquecimento $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, fluxo de $80\text{ ml}/\text{min}$.

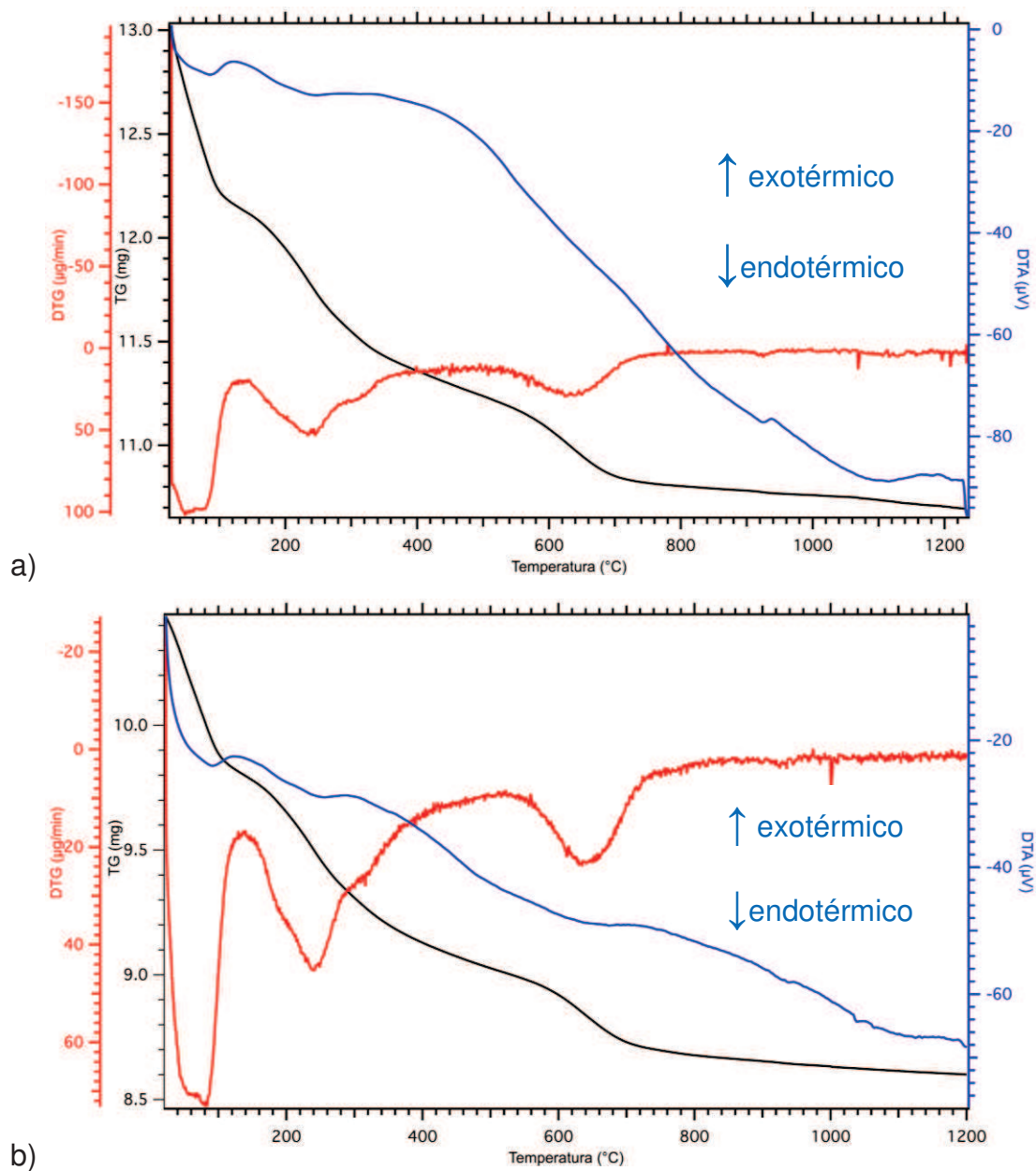
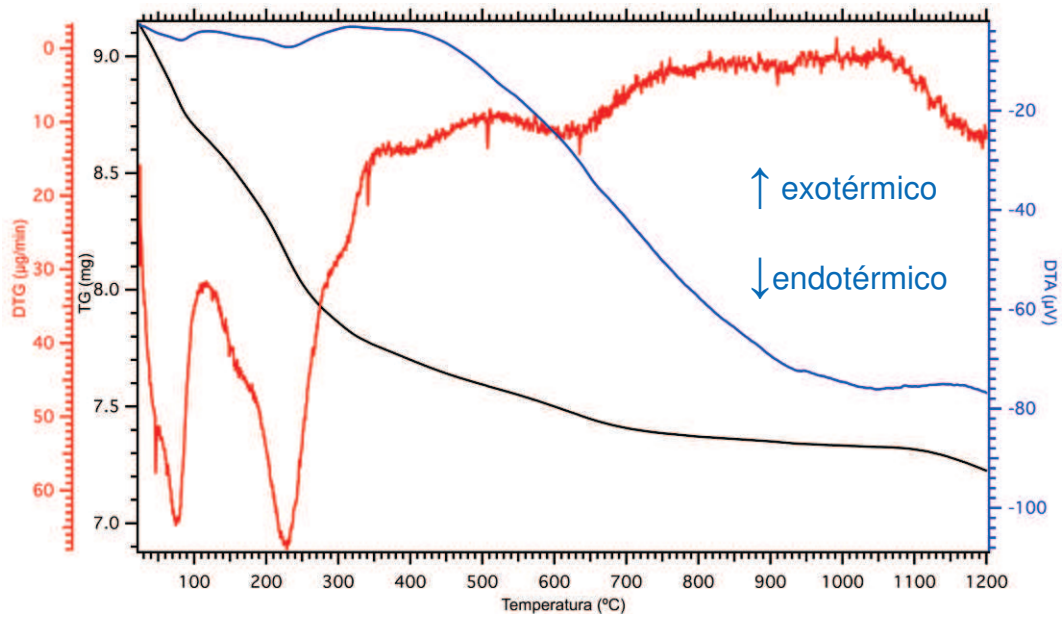
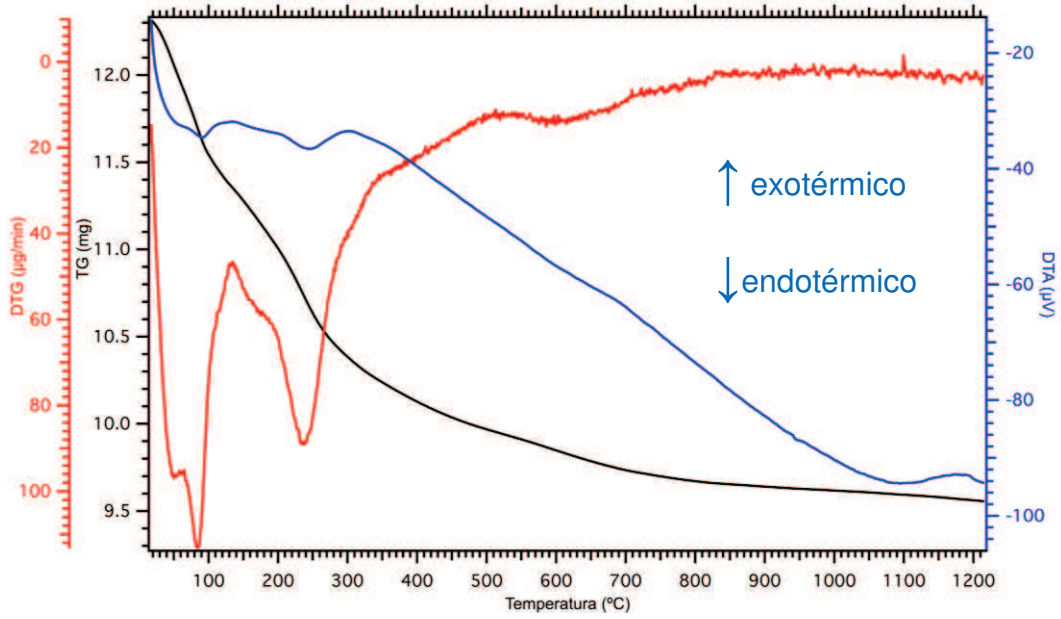


Figura 36: Curva simultânea TG/DTA do material misto VFe1 :a) Atmosfera de N₂.
 b) Atmosfera de ar comprimido, rampa de aquecimento 10 °C/min, fluxo de 80 ml/min.

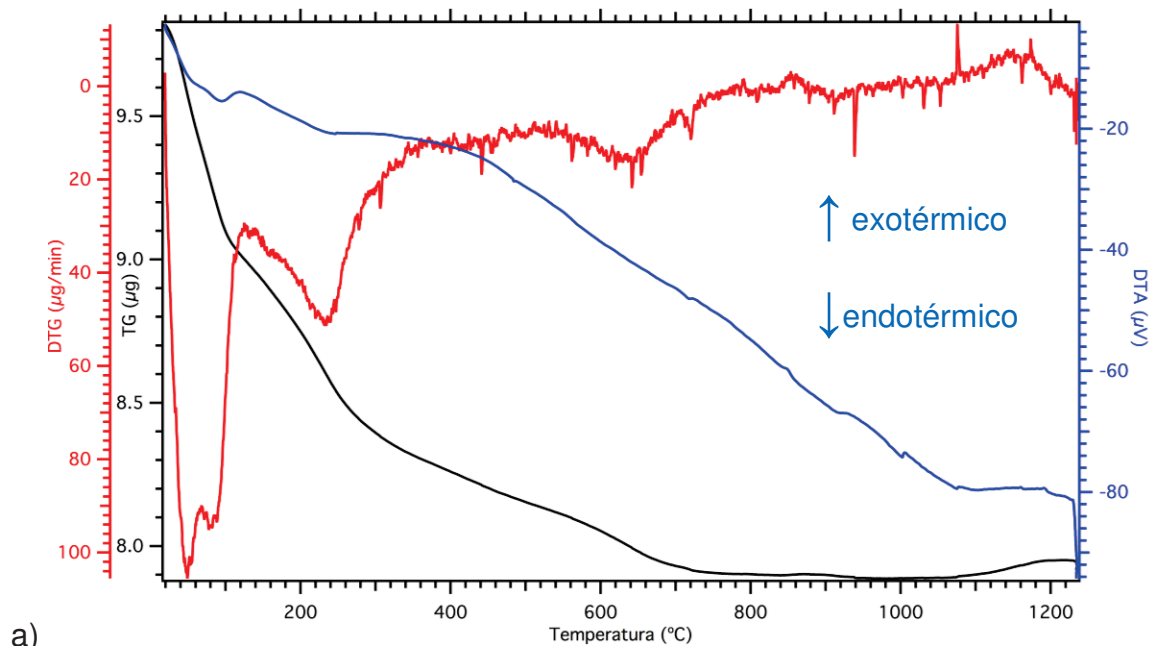


a)

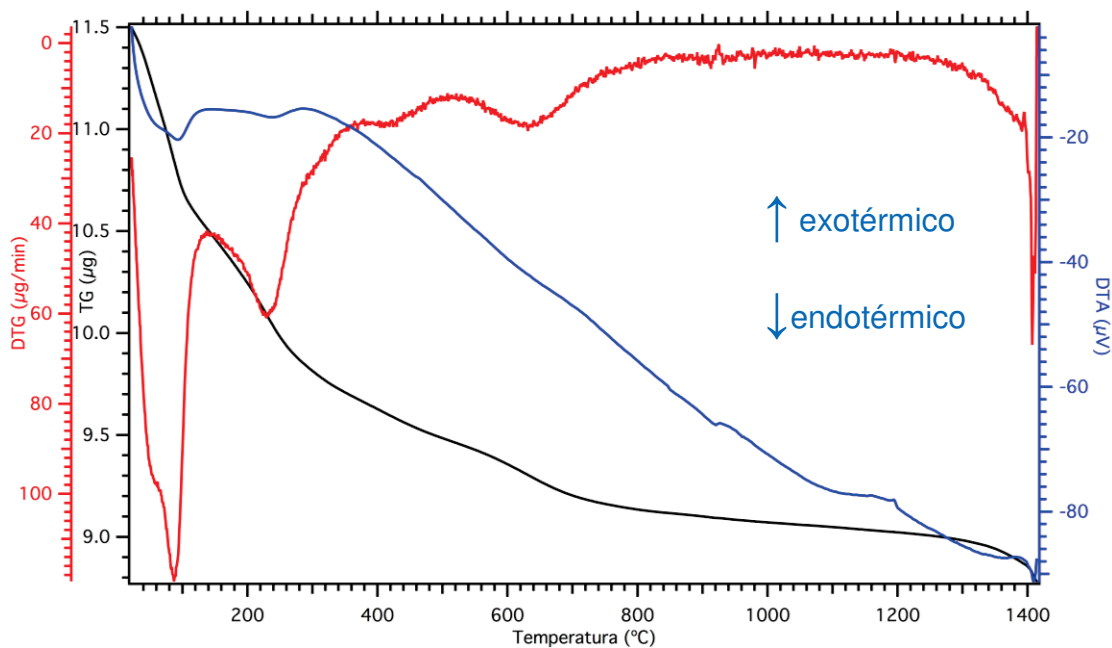


b)

Figura 37: Curva simultânea TG/DTA do material misto AFe02: a) Atmosfera de N_2 . b) Atmosfera de ar comprimido, rampa de aquecimento $10\text{ }^\circ\text{C/min}$, fluxo de 80 ml/min .

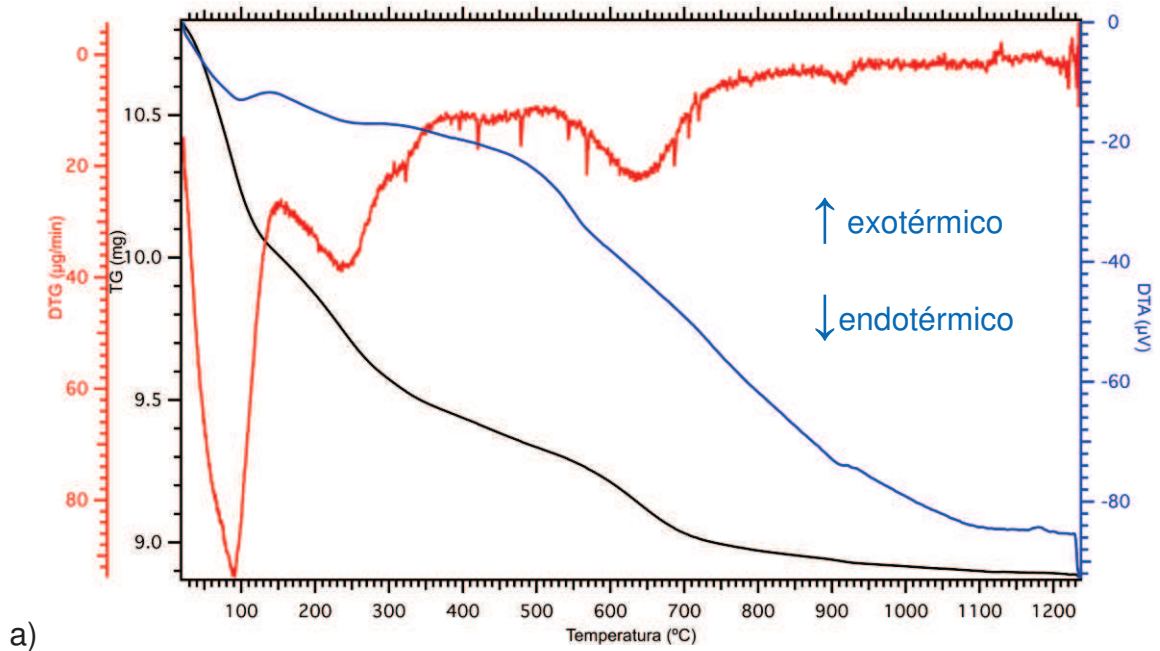


a)

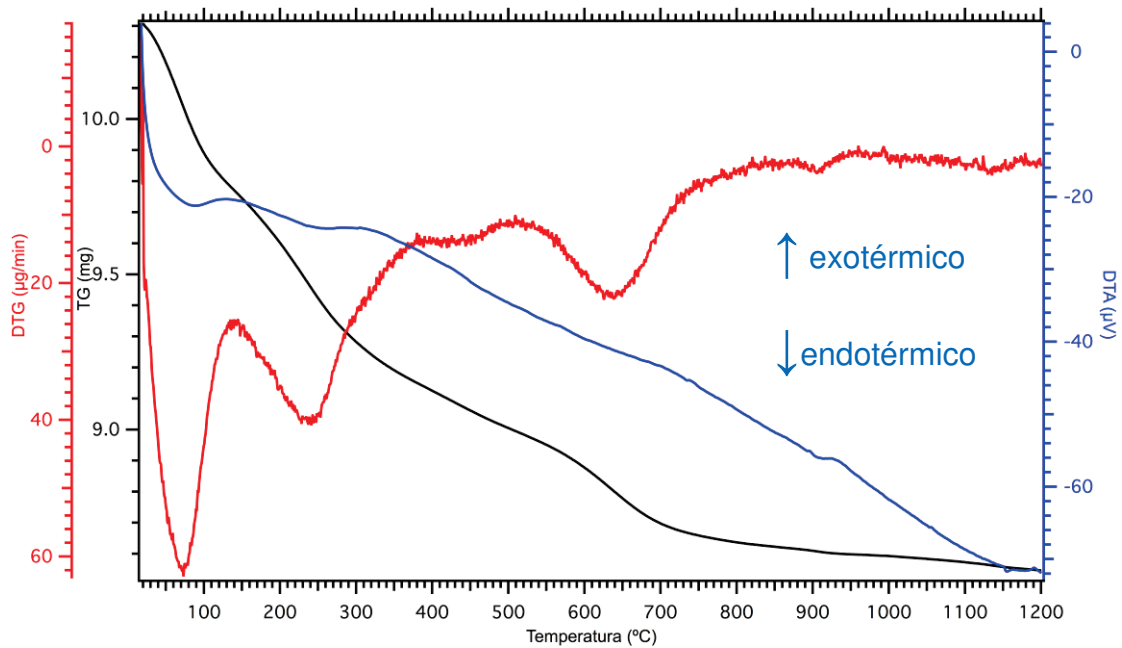


b)

Figura 38: Curva simultânea TG/DTA do material misto AFe05: a) Atmosfera de N_2 . b) Atmosfera de ar comprimido, rampa de aquecimento $10\text{ }^\circ\text{C/min}$, fluxo de 80 ml/min .



a)



b)

Figura 39: Curva simultânea TG/DTA do material misto AFe1: a) Atmosfera de N_2 . b) Atmosfera de ar comprimido, rampa de aquecimento $10\text{ }^\circ\text{C/min}$, fluxo de 80 ml/min .

CAPÍTULO 5

Aplicações Eletroquímicas

5.1 Voltametria Cíclica em Meio Ácido (HCl)

5.1.1 EPCM com Akaganeíta (EPCM_Fe)

Com o propósito de contornar a situação gerada pelos eletrodos metálicos, foi preparado um eletrodo de pasta de carbono modificado com as nanopartículas de akaganeíta (EPCM_Fe) e caracterizado em diferentes meios eletrolíticos. Ao contrário dos eletrodos metálicos, o eletrodo de pasta de carbono não apresenta nenhum processo redox nos sistemas estudados (Figura 40).

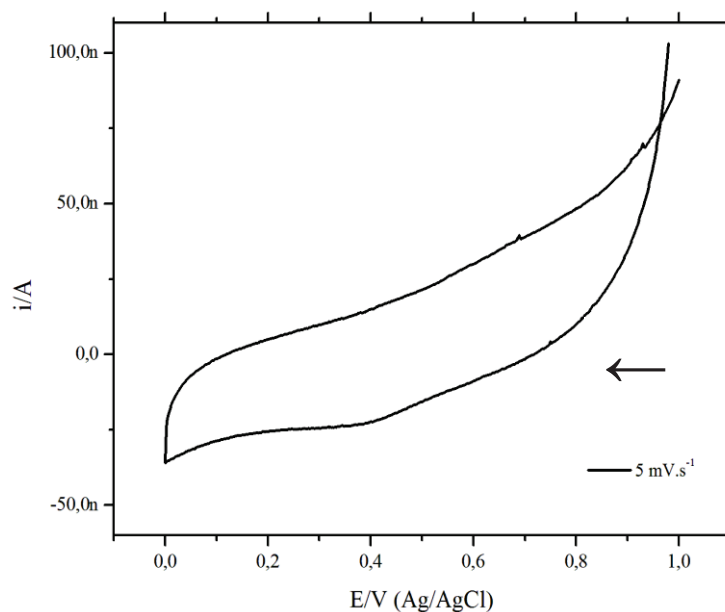


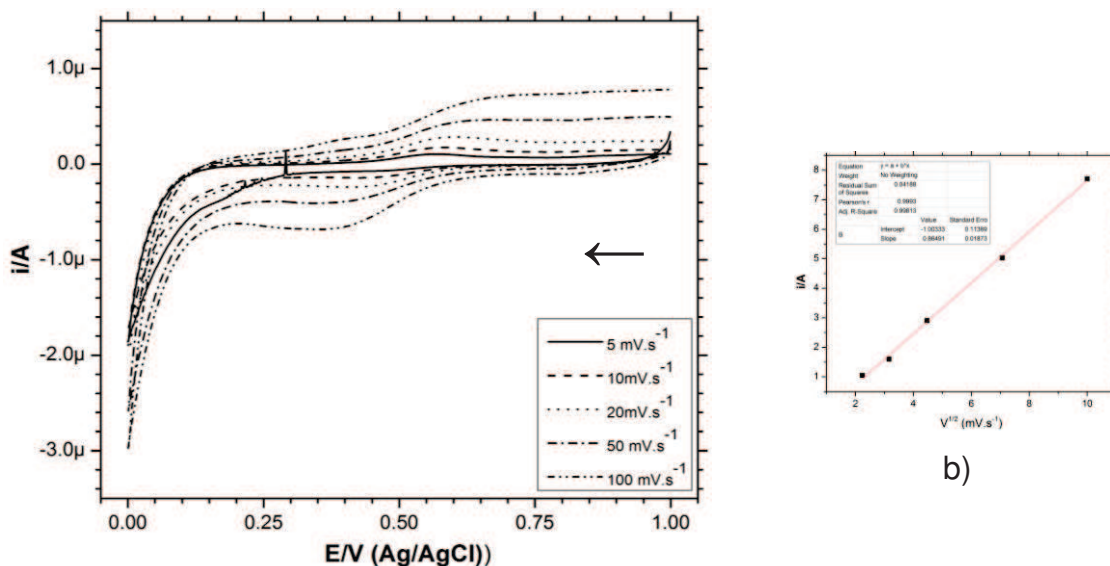
Figura 40: VC do eletrodo de pasta de carbono sem modificação em HCl 0,2 M e velocidade de varredura de 5 mVs^{-1} . (←) Sentido de Varredura.

Por outro lado, o EPCM_Fe apresenta um processo redox atribuído ao par $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$. O perfil típico da dissolução eletroquímica do EPCM_Fe em HCl (0,2M) é mostrado na Figura 41. O processo depende da concentração do ácido bem como de número de ciclos pelo qual o material foi submetido. O processo de dissolução é lento, e são necessários cerca de 30 ciclos até completa estabilização das correntes de pico, dependendo da velocidade de varredura e

concentração do eletrólito suporte utilizados. As reações que ocorrem no EPCM_Fe são relativas às reações 1 e 2:



O processo de dissolução eletroquímica é controlado por difusão, ou seja, um gráfico de i_p vs $v^{1/2}$ gera uma reta (Figura 41 b) e portanto, o processo de dissolução eletroquímica obedece a equação de Randles-Sevcik.



a)

Figura 41: (a) VC do EPCM_Fe em HCl 0,2 m em diferentes velocidades. (\leftarrow) sentido de varredura. (b) relação linear entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade. (\leftarrow) Sentido de varredura.

À medida que a concentração do ácido (Figura 42 - Figura 44) aumenta os picos se tornam mais definidos até a concentração eletrolítica de 1,0 M (Figura 43). Na concentração de 2,0 M (Figura 44) o processo de dissolução da akaganeíta diminui, possivelmente, devido a uma saturação do eletrodo. Nessa concentração (HCl - 2,0 M) também ocorre um alargamento dos picos do par redox, seguido de uma maior contribuição de corrente capacitiva. Portanto, a solução que apresentou o melhor voltamograma, com picos melhor definidos foi aquele utilizando HCl 1,0 M.

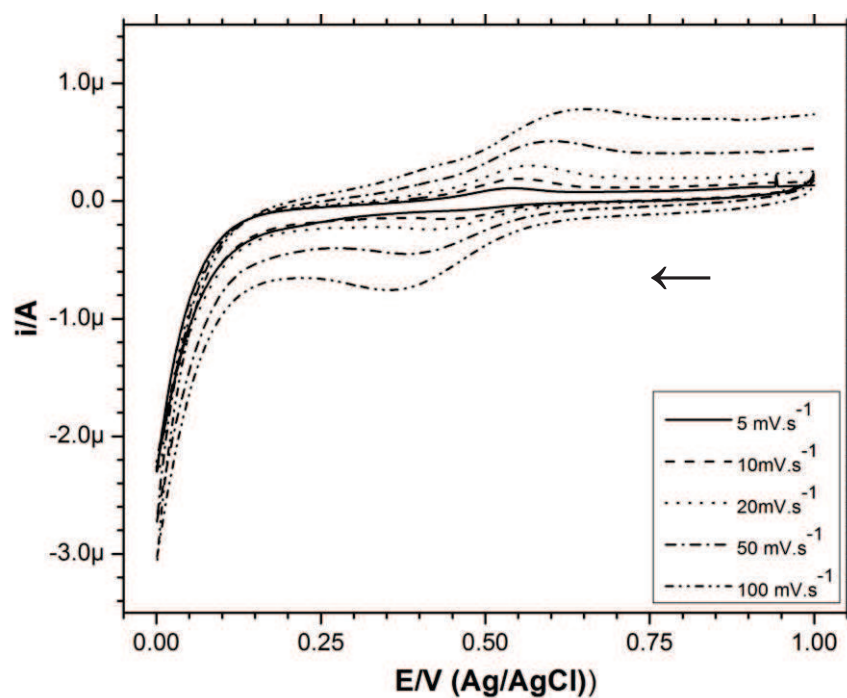


Figura 42: VC do EPCM_Fe em HCl 0,5 M, em função da velocidade de varredura.

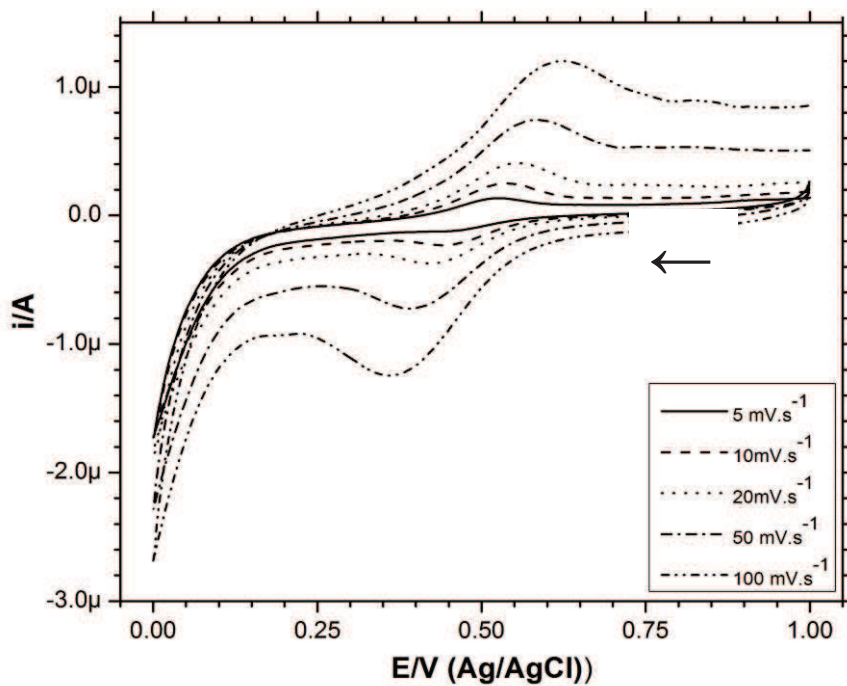


Figura 43: VC do EPCM_Fe em HCl 1,0 M, em função da velocidade de varredura..

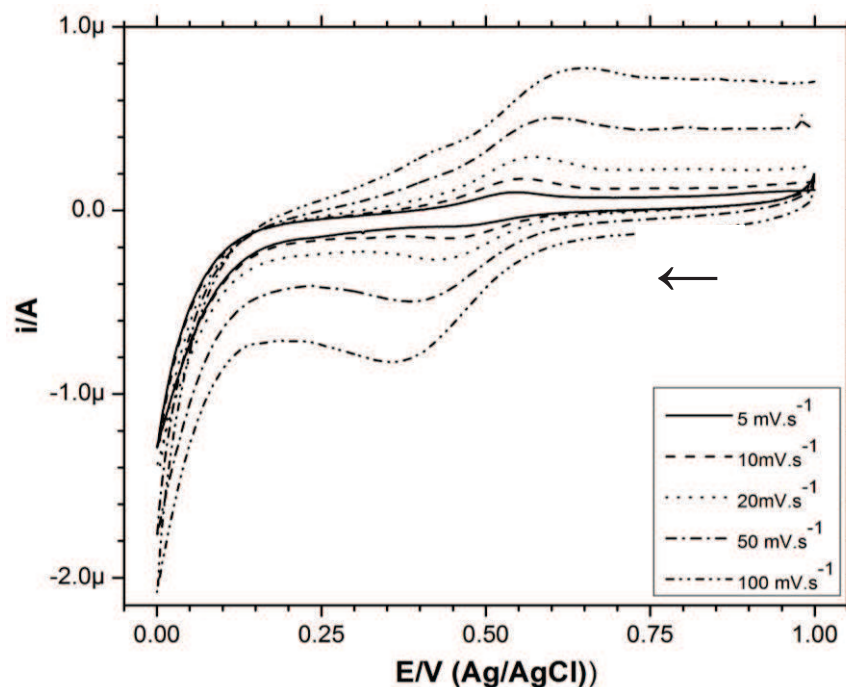


Figura 44: VC do EPCM_Fe em HCl 2,0 M, em função da velocidade de varredura.

5.1.2 EPCM com Materiais Mistos (EPCM_FeClay)

A VC do eletrodo de pasta de carbono dos materiais mistos (FIGURA 45a) em HCl (0,2 M) apresenta 1 par redox para o ferro com $E_{p_c} = 460$ mV e $E_{p_a} = 530$ mV (vs Ag/AgCl) na velocidade de 5 mV.s^{-1} , o que resulta em um $\Delta E_p = 70$ mV e corrente de $0,7 \mu\text{A}$, ou seja, o sistema é quasi-reversível e controlado por difusão (FIGURA 45b).

À medida que o pH diminui a reversibilidade do processo também aumenta de forma a se tornar praticamente reversível (FIGURA 46), as soluções utilizadas foram de pH: 1,50; 1,05; 0,90 e 0,85. Nesse caso, parece que o processo eletroquímico é do tipo adsortivo (FIGURA 45 c).

Os processos de dissolução são facilitados pela presença das argilas, pois o EPCM_Fe requer um grande número de ciclos para que esse par redox comece a ficar evidente, ou seja, a corrente muito baixa indica que a quantidade de material convertido é muito pequena (FIGURA 45 a), isso fica melhor ilustrado quando comparamos as correntes de pico entre o EPCM_Fe e os EPCM_FeClay (FIGURA 47).

Os melhores resultados, para as duas argilas (Volclay e Argel) foram para os materiais mistos preparados a partir das suspensões de argilas contendo 0,5%

massa/volume (m/v) seguido das suspensões 0,2% de argila (FIGURA 48). A partir da VC (FIGURA 48), também podemos concluir que, quando comparamos os resultados em função das argilas Argel e Volclay, a argila Volclay 0,5% gerou os melhores resultados quanto a reversibilidade, e a Argel quanto a corrente, que chega a ser quase 5 vezes maior nas mesmas condições.

Argilas e zeólitas possuem a capacidade de aumentar a sensibilidade e especificidade na análise de espécies dissolvidas [25]. Essa é provavelmente uma explicação para o que ocorreu com os materiais mistos, que possuem resposta eletroquímica mais favorável do que simplesmente o oxi-hidróxido. Até o presente momento, não existem relatos na literatura sobre qualquer processo redox referente a reação de dissolução eletroquímica da akaganéita. Trabalhos pioneiros como os de Grygar [18] não reportam nenhum potencial máximo (E_{max}) para essa fase, as vezes em que um processo eletroquímico foi observado, o experimento não foi reproduzível.

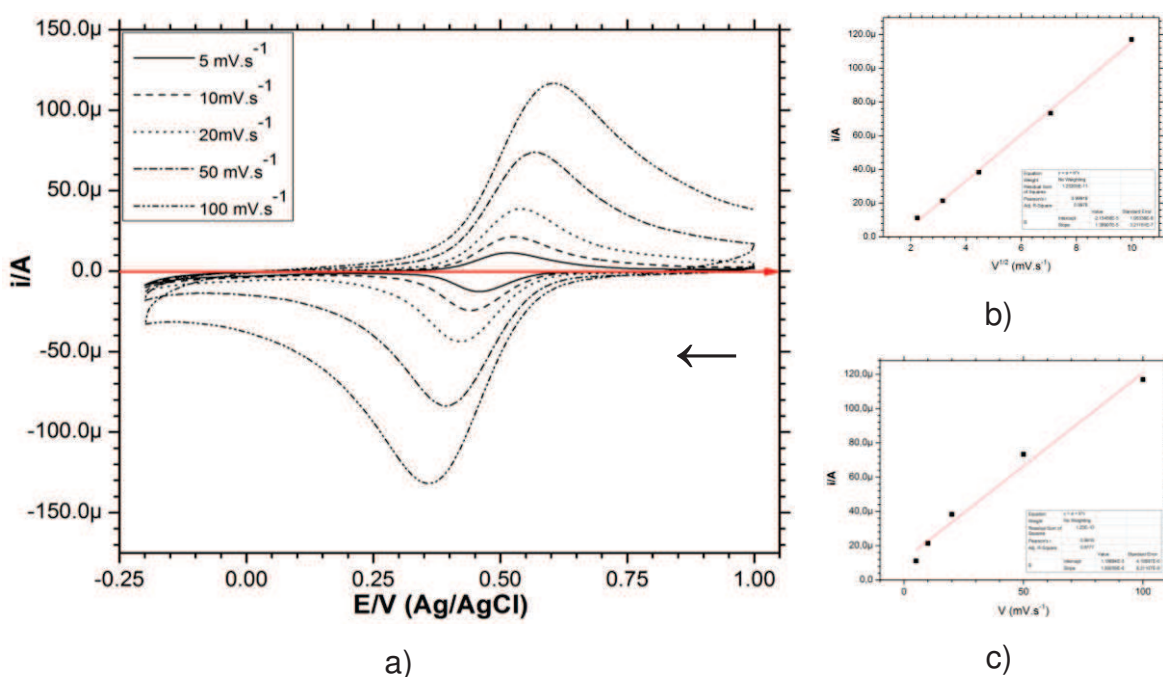


Figura 45: Material misto com argila Volclay 0,5% (m/v) oxi-hidróxido de ferro: a) VC em função da velocidade de varredura, b) relação da corrente de pico vs velocidade^{1/2} c) relação entre a corrente de pico vs velocidade.

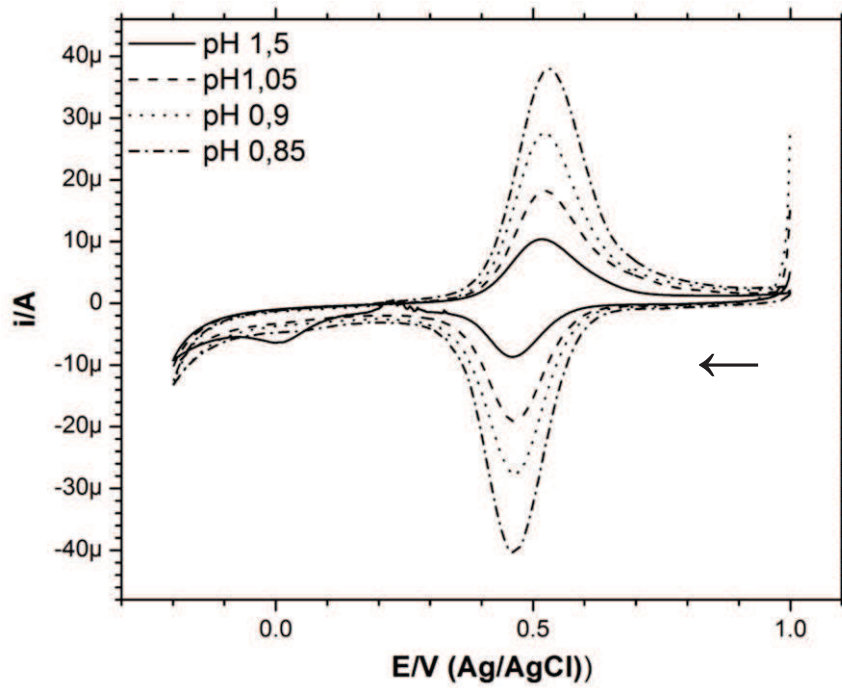
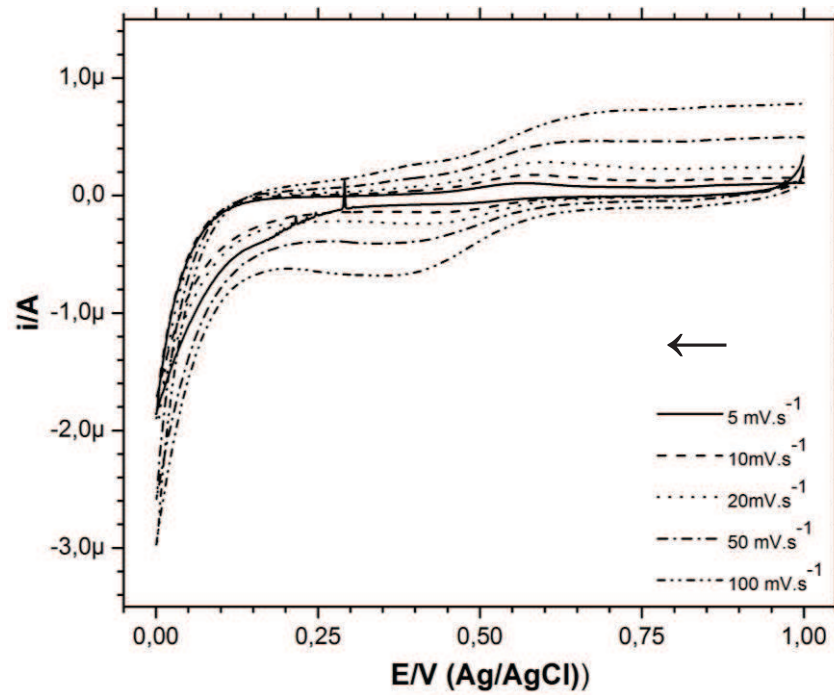
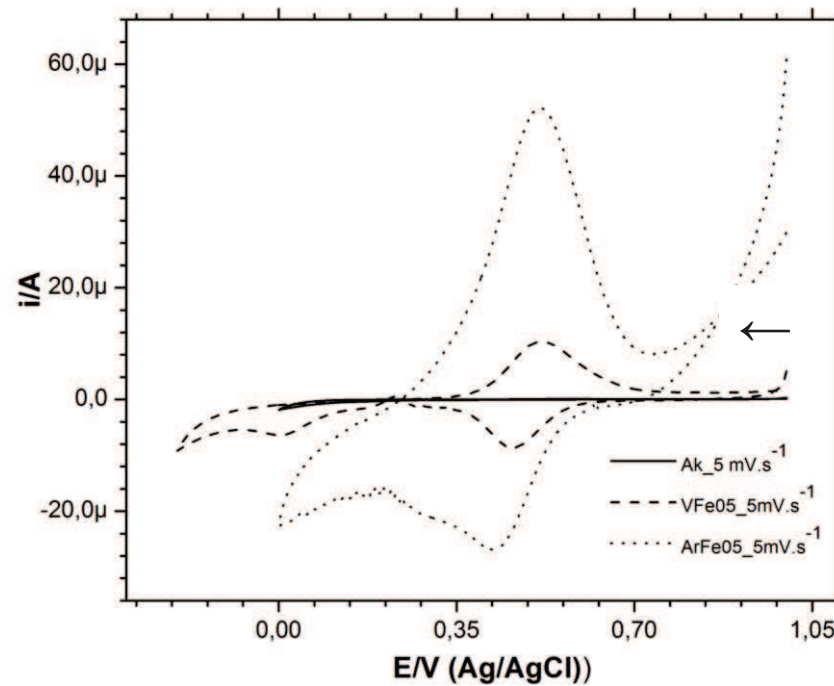


Figura 46: Efeito do pH na VC para o EPCM_FeClay com Volclay 0,5% (m/v), velocidade de varredura de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



a)



b)

Figura 47: VC comparativo do: a) EPCM_Fe e (b) EPCM_FeClay, sendo: Ak = akaganeíta, VFe05 = MM argila Volclay 0,5%, AFe05 = MM argila Argel 0,5%.

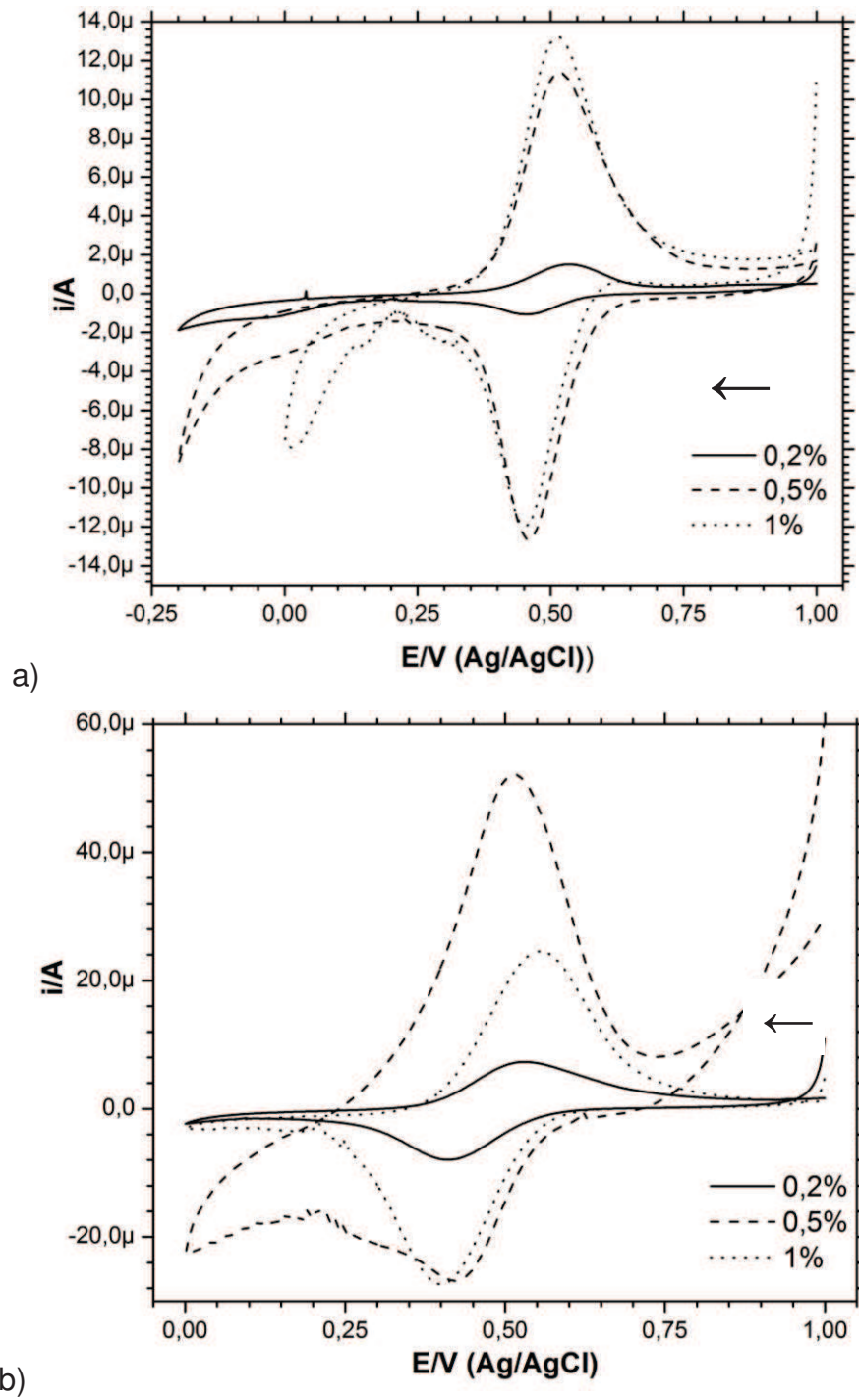


Figura 48: Efeito das argilas nos voltamogramas cíclicos nos materiais mistos na velocidade de $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$: a) argila Volclay e b) argila Argel.

5.2 Voltametria Cíclica em Meio de Tampão Acetato

5.2.1 EPCM com Akaganeíta (EPCM_Fe)

Voltametria cíclica em tampão acetato para diferentes pH's é corriqueiramente estudado em ensaios de proteção contra a corrosão do ferro [157-159]. A solução tampão (pH 4,25) foi utilizada por Rico et al. na análise de fase qualitativa de diferentes amostras de óxidos de ferro [66].

Nesse nosso caso, temos uma pequena diferença para os materiais mistos preparados (FIGURA 49), além do processo de dissolução do oxi-hidróxido de ferro ($E_{p_c} = -0,006$ V e $E_{p_a} = 0,37$ V), temos o processo de adsorção de hidrogênio (-0,5 V a -1,3 V) e sua dessorção (-0,4 V e -0,22 V) (Figura 49b). Esse processo também ocorre na solução de HCl, mas, em virtude do meio ser mais ácido, ela é muito intensa e pode levar à uma expansão do eletrodo de pasta de carbono causando a sua quebra.

Azambuja e colaboradores bem como Takahashi, utilizando-se de eletrodos de trabalho de ferro metálico, consideram apenas a existência de processos referentes à Fe^{+2} , sendo o pico em -0,2 V atribuído à formação, possivelmente, de acetato de ferro [157, 159]. No potencial de 0,37 V temos a eletrodissolução do oxi-hidróxido, levando a uma composição mais complexa do material, possivelmente, como um sistema polifásico envolvendo diferentes fases de óxidos de ferro e acetato de ferro [159].

Segundo Takahashi, o pico em 0,37 V pode ser atribuído à formação de $Fe(OH)_3$ (bernalita), portanto, temos $Fe(OH)_2$ sendo formado competitivamente com acetato de ferro II, o que pode ser justificado pela presença tanto de acetato quanto de OH^- no meio estudado [157]. Com o aumento da velocidade de varredura há uma queda na produção de hidrogênio no meio reacional.

A principal diferença do voltamograma obtido para a akaganeíta se comparado com a voltametria de um eletrodo de ferro está na presença de dois picos catódicos bem definidos. Um desses picos encontra-se próximo da região de adsorção do hidrogênio, estando, portanto, oculto pelo pico de adsorção do hidrogênio (muito intenso), ou mesmo não existindo para a akaganeíta. Nesse caso, como há uma diminuição da evolução de hidrogênio com o aumento da velocidade de varredura, sem o aparecimento de um processo diferente nessa

região, temos, possivelmente, apenas um processo referente ao ferro na região catódica.

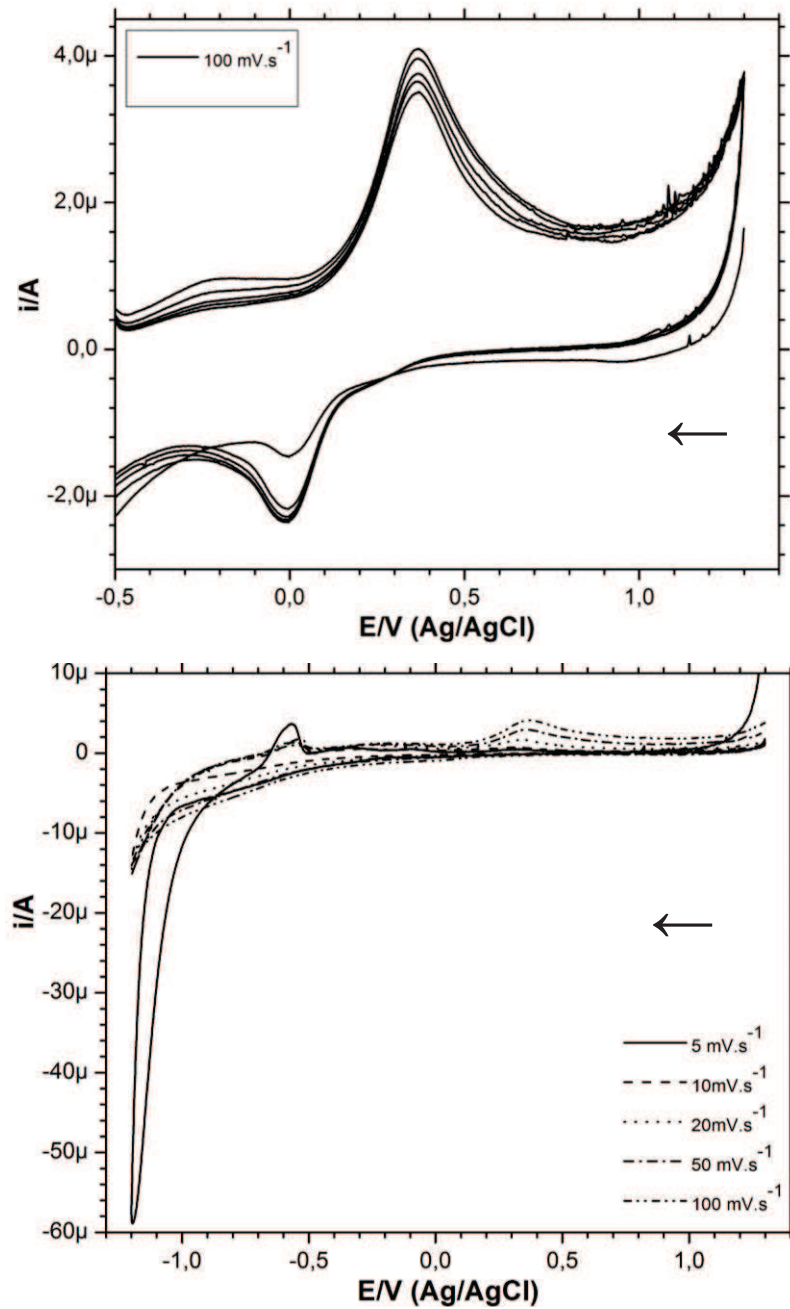


Figura 49: VCs para o EPCM_Fe: a) destaca-se 5 ciclos para o par $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ na velocidade de 100 mV.s^{-1} e b) VC completo.

5.2.2 EPCM com Materiais Mistos (EPCM_FeClay)

O perfil voltamétrico do EPCM_FeClay para a Volclay (VFe05) apresenta picos característicos na região de adsorção e dessorção do hidrogênio, que sofrem alteração à medida que se aumenta a velocidade de varredura. Na adsorção eles praticamente desaparecem enquanto no sentido de dessorção temos um ganho considerável de corrente (Figura 50 a).

Enquanto que, para o EPCM_FeClay usando Argel (AFe05) (Figura 50 b), temos uma diferenciação na região de adsorção-dessorção de hidrogênio se comparado com o outro misto correspondente, temos apenas um pico tanto para a adsorção quanto para a dessorção e estes se tornam menos evidente com o aumento da velocidade de varredura.

Por outro lado, há um grande acúmulo de corrente capacitiva nessa região à medida que aumentamos a velocidade, sendo este, possivelmente o fato responsável pelo alargamento do par $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ e consequente ocultação dos processos referentes ao hidrogênio. Esse comportamento é mais acentuado para o material VFe05 (Figura 50 a), onde temos, 4 processos catódicos, sendo dois deles (aproximadamente -0,4V e -0,65V), possivelmente referentes à alguma fase de óxido de ferro, ou mesmo acetato de ferro.

Ainda com relação ao material VFe05, nota-se que no primeiro ciclo, não ocorre a formação de Fe^{+2} , portanto, possivelmente temos akaganeíta convertendo-se em $\text{Fe}(\text{OH})_2$, sendo parcialmente atacada pelo acetato, formando acetato de ferro II. Nota-se ainda que esses processos possuem um pico recíproco na região anódica (aproximadamente -0,35V e -0,6V) respectivamente, formando possivelmente $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e acetato de ferro III. O $\text{Fe}(\text{OH})_3$ passa então por um processo de eletrodissolução dando origem ao pico catódico em, aproximadamente, 0,5V (esse pico se desloca de ~0,2V até ~0,5V).

Esses processos não aparecem no VC do EPCM_FeClay para a Argel (AFe05), porém, a argila Argel parece acelerar o processo de dissolução, pois o par $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ aparece logo no primeiro ciclo. Os processos eletroquímicos nos materiais mistos deslocam-se para regiões mais positivas com o aumento da velocidade de varredura.

No sentido catódico eles se deslocam para regiões mais negativas com o aumento da velocidade de varredura. Ainda com relação ao par redox do ferro, estes se encontram um pouco deslocados em relação ao HCl, possivelmente,

devido à competição entre OH^- e o ânion acetato. O aumento da velocidade de varredura torna os processos mais irreversíveis para ambos os materiais.

O processo de dissolução eletroquímica da akaganeíta nessa solução não é reversível. Convém ressaltar a intensidade de corrente que é obtida quando comparamos o material misto com o oxi-hidróxido, que nesse caso chega a ser praticamente 125 vezes maior no caso do VFe05 e 200 vezes para AFe05 (considerando o pico anódico) e o sistema é quasi-reversível. Para esse meio eletrolítico a melhor razão entre correntes i_{pc}/i_{pa} é para o material misto AFe05.

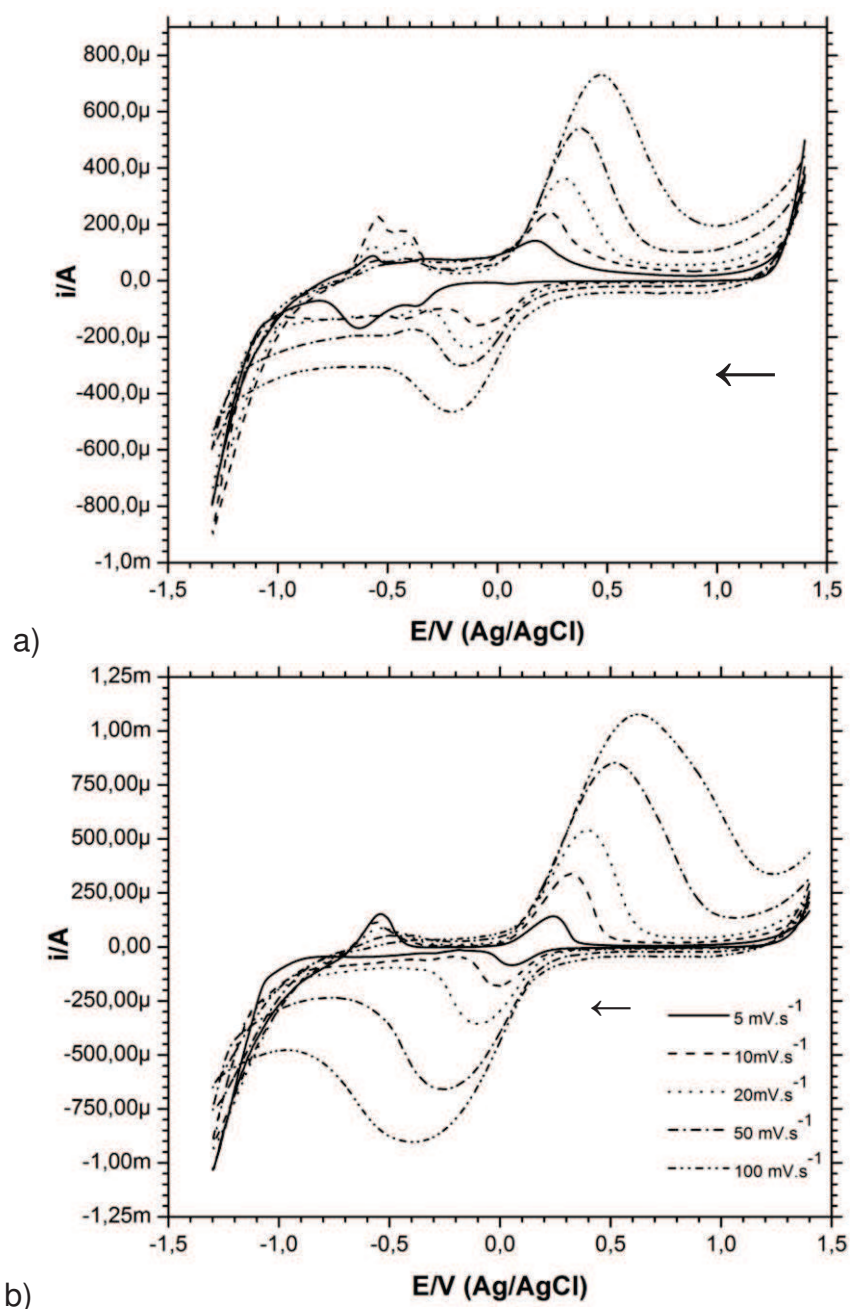


Figura 50: VC para o EPCM_FeClay: a) VFe05 e b) AFe05.

5.3 Voltametria Cíclica na Presença de $K_3[Fe(CN)_6]$

Soluções de ferricianeto de potássio são utilizadas em diversas ocasiões: alguns exemplos incluem seu uso como sonda eletroquímica, sensores, entre outros. O par ferricianeto de potássio/ferrocianeto de potássio (Fe^{3+}/Fe^{2+}), também é utilizado como precursor de uma classe de compostos inorgânicos altamente insolúveis chamados de policianometalatos. O azul da Prússia (AP) é um dos compostos de coordenação mais estudado dentre esses materiais [160]. Têm sido apresentadas duas variedades, uma denominada como “solúvel” ($KFe[Fe(CN)_6]$) e outra “insolúvel” ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$), no entanto, ambas as formas apresentam solubilidade extremamente baixas. Tais compostos têm sido amplamente estudados devido às suas propriedades eletrocromáticas, aplicação em acumuladores elétricos, proteção de semicondutores de CdS, dispositivos foto-eletroquímicos, entre outros [160].

O comportamento eletroquímico dos cianoferratos férricos é bem conhecido e apresenta dois processos eletroquímicos em 0,25 V com uma diferença de 79 mV entre os picos e razão de correntes de picos de ~ 1 , associada à oxirredução do íon férrico [160].

O EPCM com akaganeíta (Figura 51) sofre lenta eletrodissolução nessa solução e apresenta grande contribuição de corrente capacitiva à corrente faradaica. Segundo Ozeki et al. isso está relacionado ao cátion K^+ [161]. A formação do AP no sistema (nesse caso é dependente da eletrodissolução da akaganeíta que também é lenta) e outros processos ainda não caracterizados aparecem. Alguns processos ainda não totalmente definidos aparecem em aproximadamente -0,5 V e -0,25 V, como picos largos, sendo que o último se desloca até 0,125 V.

Em trabalho similar, utilizando zeólitas, Doménech et al. atribuem eventos similares à possíveis centros de ferro estrutural [79]. Outro processo isolado aparece a partir dos ciclos em voltamogramas obtidos em velocidades superiores a 10 mV/s em, aproximadamente, 0,675 V (ambos na região catódica) deslocando-se até 0,95 V. Esse processo parece ser inerente do sistema, pois também foi observado em outros trabalhos utilizando AP, no entanto, nunca foi observado como processo isolado, mas sim como um par redox [162].

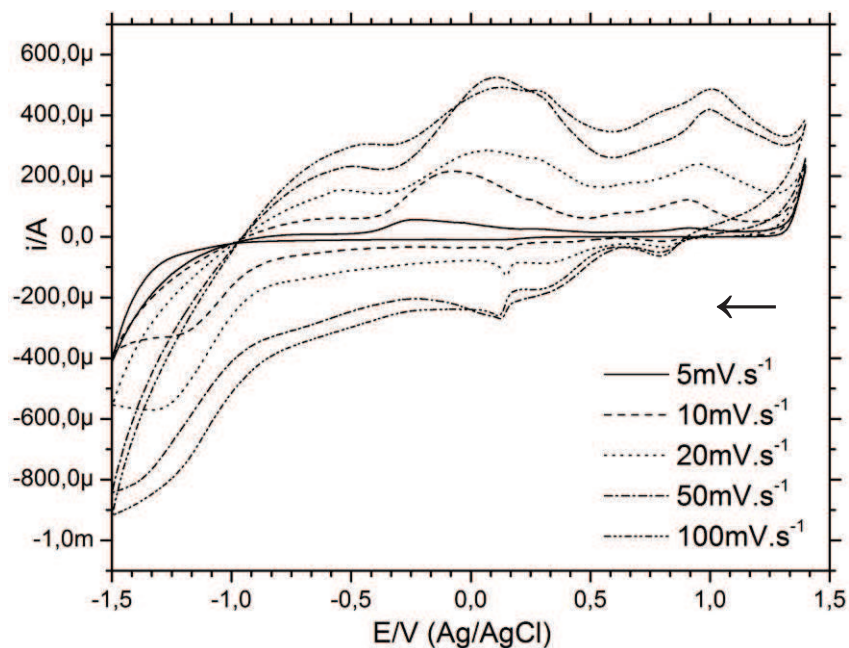
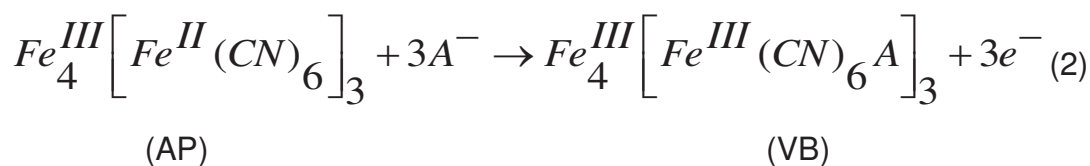
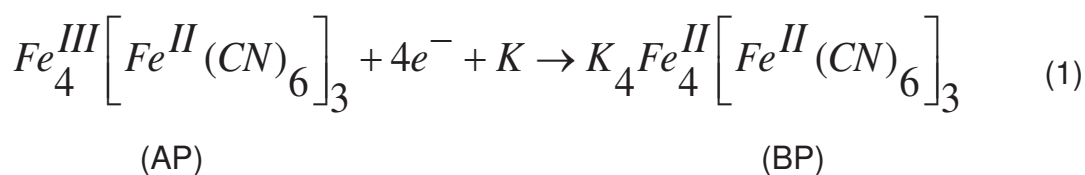


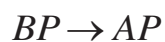
Figura 51: VC para o EPCM_Fe na presença de $K_3[Fe(CN)_6]$, em função da velocidade de varredura.

O segundo processo referente ao AP ocorre em 1,0 V (região anódica) e está associado ao processo de oxirredução do hexacianoferrato. Este último não apresenta reversibilidade alta como à do primeiro processo. A diferença do potencial de pico ($E_{pc}-E_{pa}$) diminui com o aumento da velocidade, ou seja, o sistema torna-se menos reversível. De acordo com Itaya et all [163], assumindo a fórmula do AP como sendo $[Fe_4^{III}Fe^II(CN)_6]_3$ o processo redox na presença de um eletrólito de potássio pode ser representado pelas seguintes equações:

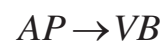


Onde: AP = Azul da Prússia, BP = Branco da Prússia e VB = Verde Berlin.

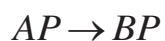
Temos, portanto, para o EPCM com Akaganeíta as seguintes transformações e seus respectivos potenciais:



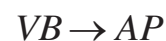
(0,25 V)



(1,0 V)



(0,12 V)



(0,8 V)

A quantidade de argila muda drasticamente à forma e resolução dos picos voltamétricos, tanto na região anódica quanto na catódica. Os EPCM_FeClay contendo 0,2% de argila apresentam voltamogramas semelhantes quanto aos picos, e sem grandes deslocamentos quanto à posição quando comparados entre si. Quando comparados com o EPCM_Fe os picos apresentam-se em potenciais de cerca de 0,1 V menores (Figura 52a e b). Portanto, as argilas estão facilitando a formação dos complexos no EPCM.

O EPCM_FeClay para Argel (AFe02) (Figura 52a) apresenta menor valor de corrente do que o respectivo EPCM_FeClay para Volclay (VFe02) (Figura 52b). Parte da corrente em ambos os materiais está associada a correntes capacitivas. As principais diferenças que ocorrem nas VCs dos EPCM_FeClay com 0,2% de argila, é que o MM Argel apresenta picos bem definidos a partir da primeira ciclagem e sofre uma descarga elétrica após a ciclagem na velocidade de 50 mV/s. Os picos do MM similar com argila Volclay aparecem somente após o segundo ciclo, e nas velocidades utilizadas o material não apresentou descarga elétrica.

Para os EPCM_FeClay utilizando 0,5% de argila (Figura 53), o mesmo comportamento foi observado para o MM AFe05, sem incremento na corrente de pico, e descarga elétrica após ciclagem em 50 mV/s.

No entanto, para o MM VFe05 para varredura a 5 mV/s tem-se a presença de um novo pico na região anódica localizado em -0,5V. Trata-se de uma transição de fase da akaganeíta para, possivelmente, FeO(OH) ou Fe₂O₃ que podem ocorrer na janela de potencial de -0,25 V a -0,8 V [79].

Em potenciais catódicos abaixo de -0,5 V também foram reportadas a redução de óxidos de ferro a ferro metálico na forma de nanoagregados (cuja

eletroquímica presumidamente é paralela à dos óxidos de ferro) e a existência de diferentes sítios de ferro associados a certas regiões das argilas [79, 164]. Portanto, essa possibilidade não pode ser descartada. Tais processos eletroquímicos estão presentes em todos os MM.

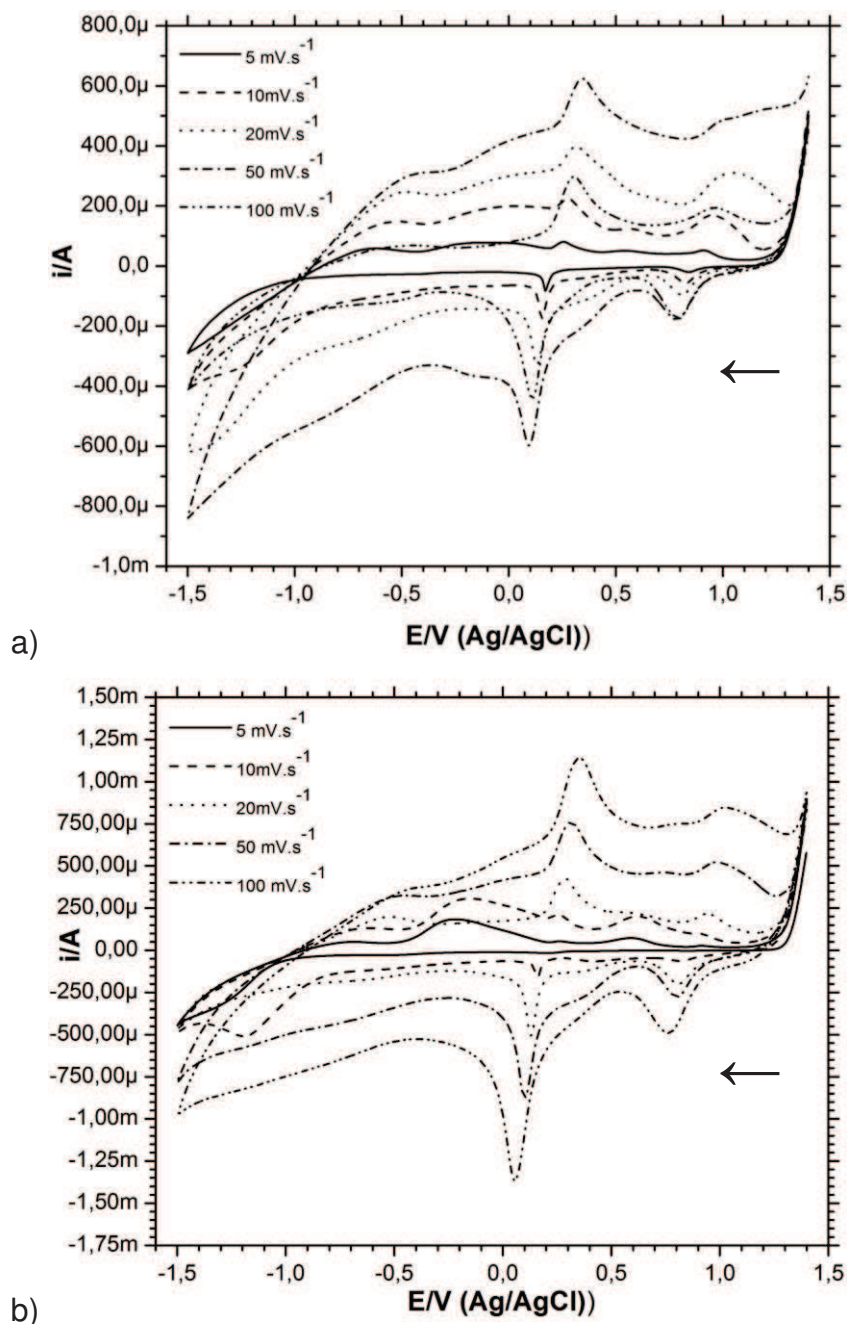


Figura 52: VC para o EPCM_FeClay na presença de $K_3[Fe(CN)_6]$, em função da velocidade de varredura: a) AFe02 e b) VFe02.

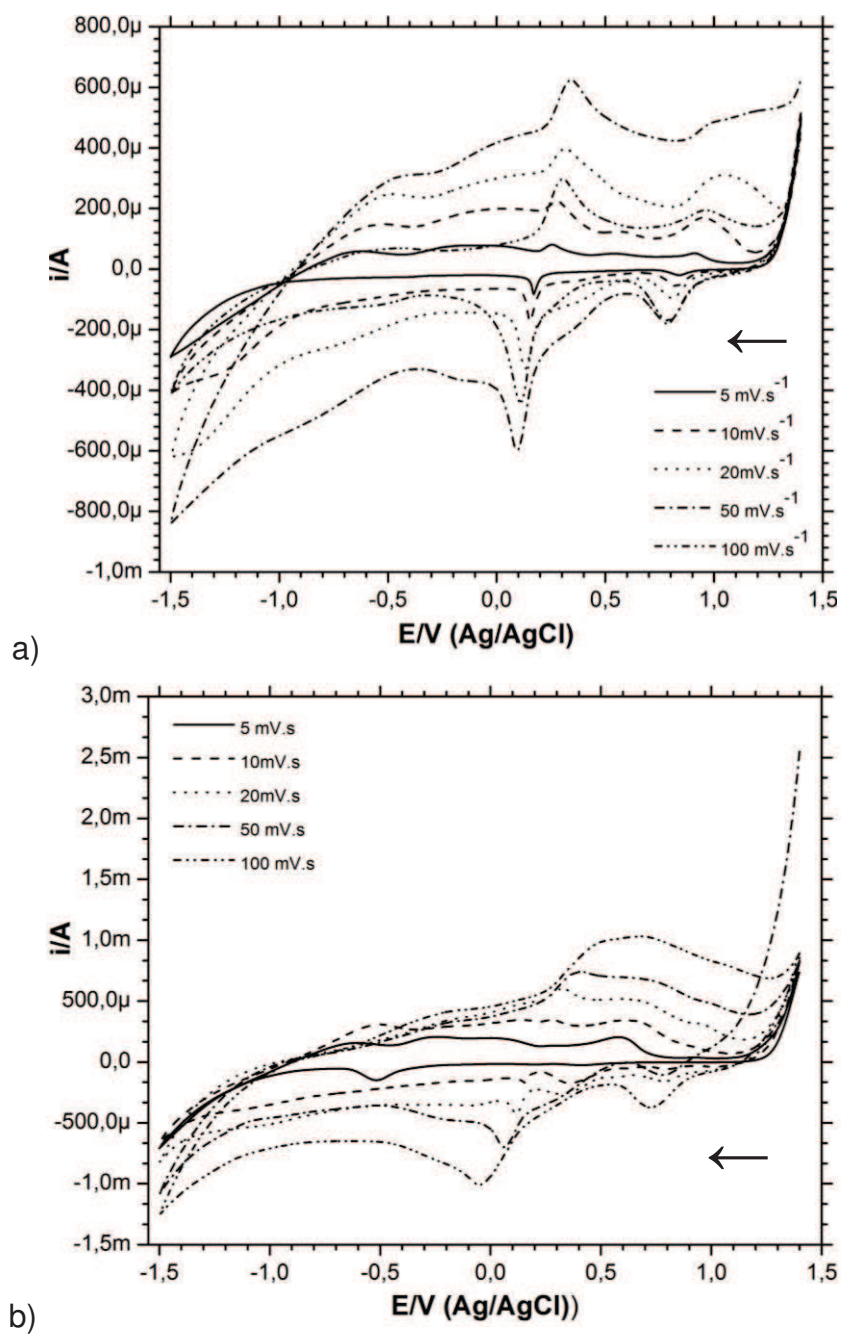


Figura 53: VC para o EPCM_FeClay na presença de $K_3[Fe(CN)_6]$, em função da velocidade de varredura: a) AFe05 e b) VFe05.

No caso dos MM utilizando argila na concentração de 1%, para o MM AFe1 (Figura 54a), os mesmos processos eletroquímicos discutidos anteriormente continuam ocorrendo. Porém, a corrente de pico é da ordem de 4 vezes menor com menor contribuição de corrente capacitiva e sem descarga após varredura em 50 mV/s.

O EPCM_FeClay para Volclay (VFe1) (Figura 54b), apresenta apenas o padrão do par redox $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$, cuja intensidade de pico diminui com o aumento da velocidade de varredura e torna-se menos definido. Nesse caso, a melhor resposta eletroquímica é a dos MM com argila Argel.

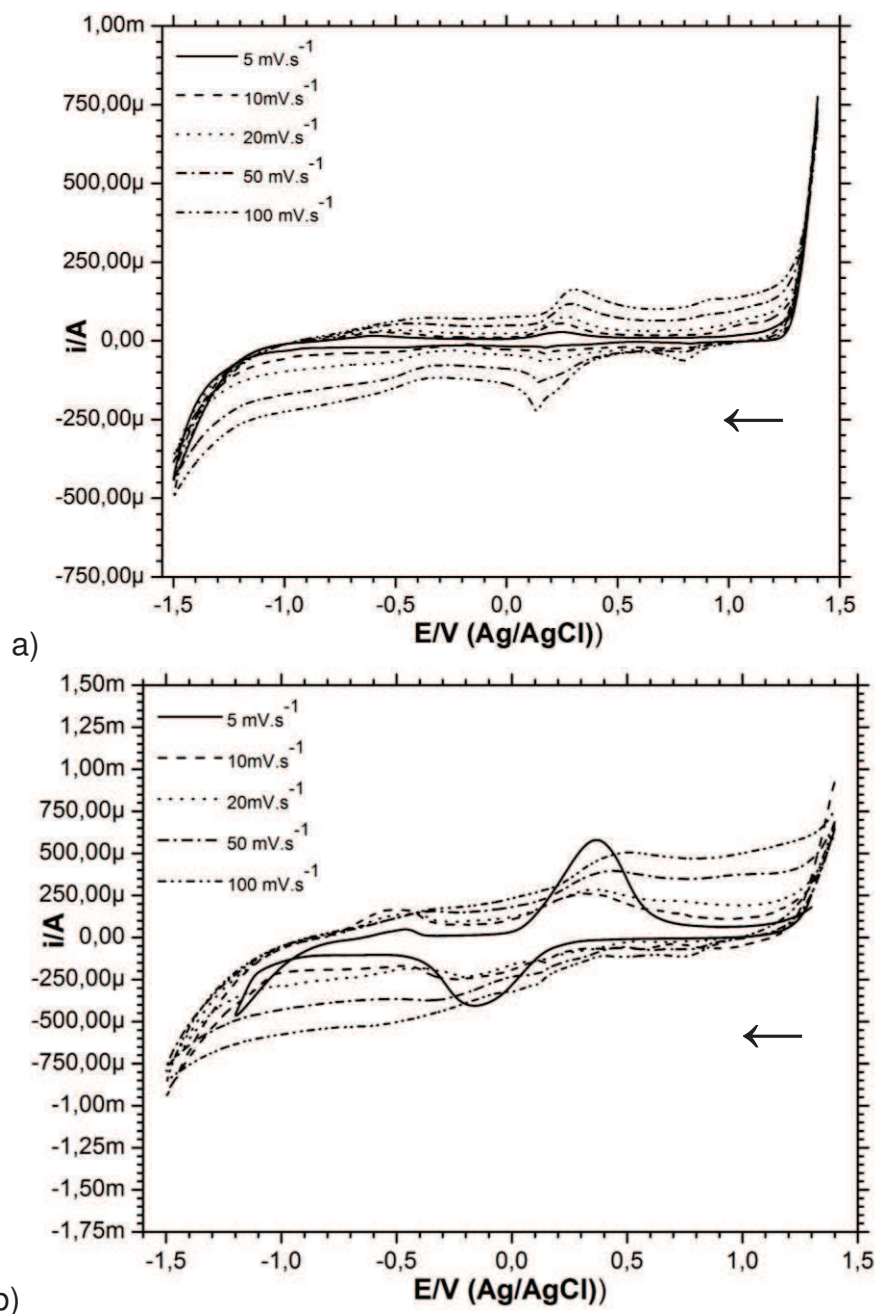


Figura 54: VC para o EPCM_FeClay na presença de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, em função da velocidade de varredura: a) AFe1 e b) VFe1.

5.4 Voltametria Cíclica em Solução de Tampão Fosfato (pH 7)

Fosfato é um dos agentes de proteção contra a corrosão mais eficiente disponível para o ferro e algumas de suas ligas, sendo por isso intensamente estudada e suas fases caracterizadas [133-136, 138, 165]. Todavia, no trabalho publicado por Xia et al., utilizando nanofios de akaganeíta como sensor de glicose em tampão fosfato, o perfil voltamétrico é totalmente diferente do observado neste trabalho [132]. Xia et al. utilizaram uma janela de potencial de -0,2 V a 1,0 V, e somente o processo eletroquímico referente à presença do íon Fe^{+3} foi observada. Não há evidência de nenhuma mudança de fase no sistema ou formação de fosfatos de ferro ou outras espécies de óxidos de ferro. Portanto, um estudo voltamétrico qualitativo dos EPCM fez-se necessário. Somente os materiais contendo 0,5% de argila são apresentados nessa seção, bem como o EPCM com akaganeíta.

O EPCM_Fe apresenta perfil voltamétrico totalmente irregular em função da velocidade de varredura aplicada no eletrodo (Figura 55). O EPCM_Fe sofre descarga após a ciclagem em 20 mV/s, mas de forma gradativa, parte da carga é cedida em cada uma das ciclagens seguintes (50 mV/s e 100 mV/s). Em -0,3 V, para velocidades acima de 10 mV/s, um pico referente à formação de possivelmente $\text{Fe}(\text{OH})_2$ pode ser observada. Esse pico se desloca para regiões mais positivas com o aumento da velocidade tornando-se ainda melhor definido. Em regiões mais negativas, abaixo de -1,0 V (região catódica), ocorre a adsorção de hidrogênio. Em aproximadamente -1,1V (região anódica), observa-se a dessorção de hidrogênio, seguida de outros processos referentes ao ferro.

O EPCM_Fe possui ao todo 4 processos eletroquímicos referentes ao íon ferro na região catódica. Estes, aparecem melhor pra a velocidade de 10 mV/s. O ombro que surge em -0,8 V pode ser atribuído à ferro metálico produzido na região catódica abaixo de -0,5 V, sendo oxidado à $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Isso foi confirmado espectroscopicamente por Borrás et al. [133]. O $\text{Fe}(\text{OH})_2$, é posteriormente oxidado (pico em ~-0,3V a ~0,1V) à Fe_3O_4 ou Fe_2O_3 [56, 133, 166-168]. A formação de fosfato de ferro II [$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$] pode ocorrer juntamente com a formação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. A formação de fosfato de ferro III [$\text{Fe}(\text{PO}_4)$] ocorre em, aproximadamente, 0,2 V, no entanto, como o tampão utilizado possui NaH_2PO_4 , a

formação de $\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2$ também é possível [135]. Portanto, temos um sistema polifásico, que pode ser constituído de: Fe , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 e $\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2$ da região interna para externa respectivamente [135]. E como esses compostos respondem de maneira diferente, o voltamograma torna-se mais complexo e de difícil atribuição.

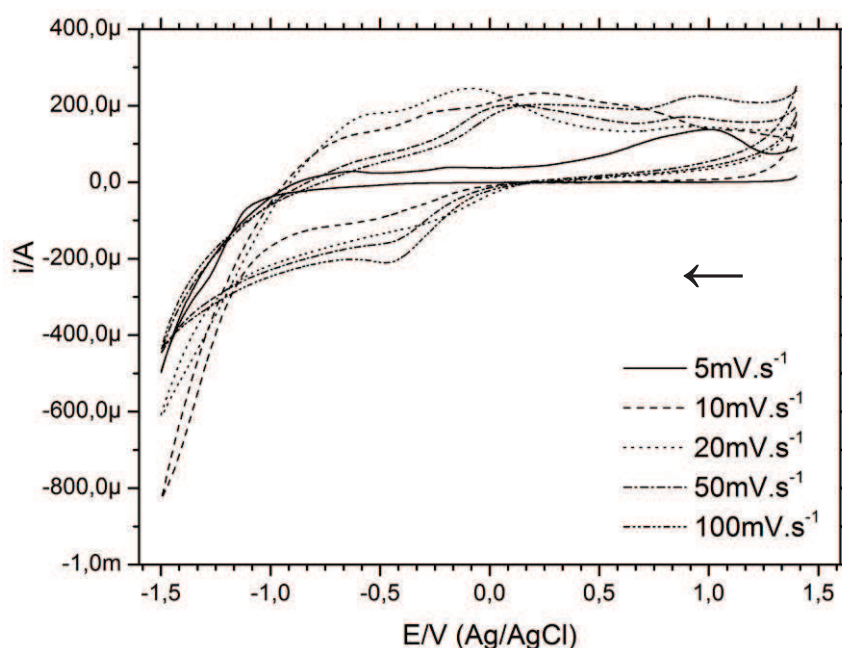


Figura 55: Perfil voltamétrico do EPCM com akaganeíta em solução tampão de fosfato pH 7 em diferentes velocidades.

O perfil voltamétrico do EPCM_FeClay em solução tampão fosfato (pH 7) apresenta algumas diferenças quanto ao tipo de argila utilizada. No caso do EPCM_FeClay Volclay (VFe05, Figura 56a) a principal diferença se encontra na região catódica de uma redução da akaganeíta à $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, seguido de uma redução dessas espécies à Fe^0 . O Fe^0 é oxidado dando origem a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou algum outro óxido de ferro como magnetita, por exemplo. Em 1,1 V (região anódica), temos a espécie anterior oxidando-se a hematita.

Para o EPCM_FeClay Argel (AFe05, Figura 56 b), temos um par redox com E_{p_c} em $\sim 0,3$ V e E_{p_a} em $\sim 0,05$ V, possivelmente, associado à eletrodissolução da akaganeíta gerando Fe^{+2} . O íon Fe^{+2} pode estar sendo reduzido a Fe^0 na região catódica abaixo de $-0,5$ V e sendo re-oxidado a $\text{Fe}(\text{OH})_2$ para posterior oxidação em 0,25 V para $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou FeOOH . Ocorre ainda um par redox, com E_{p_a} em 0,8 V (que em velocidades baixas possui dois processos acoplados) deslocando-se

até 1,0 V com o aumento da velocidade; e um E_{p_c} em 0,8 V, que se desloca até 0,75 V com o aumento da velocidade. Nessa região, temos, possivelmente, a formação de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (em virtude da posição do pico) seguido, possivelmente, de sua redução a Fe_3O_4 na região catódica ou a alguma ferrita de sódio [169]. Todavia, esse processo não é encontrado na literatura.

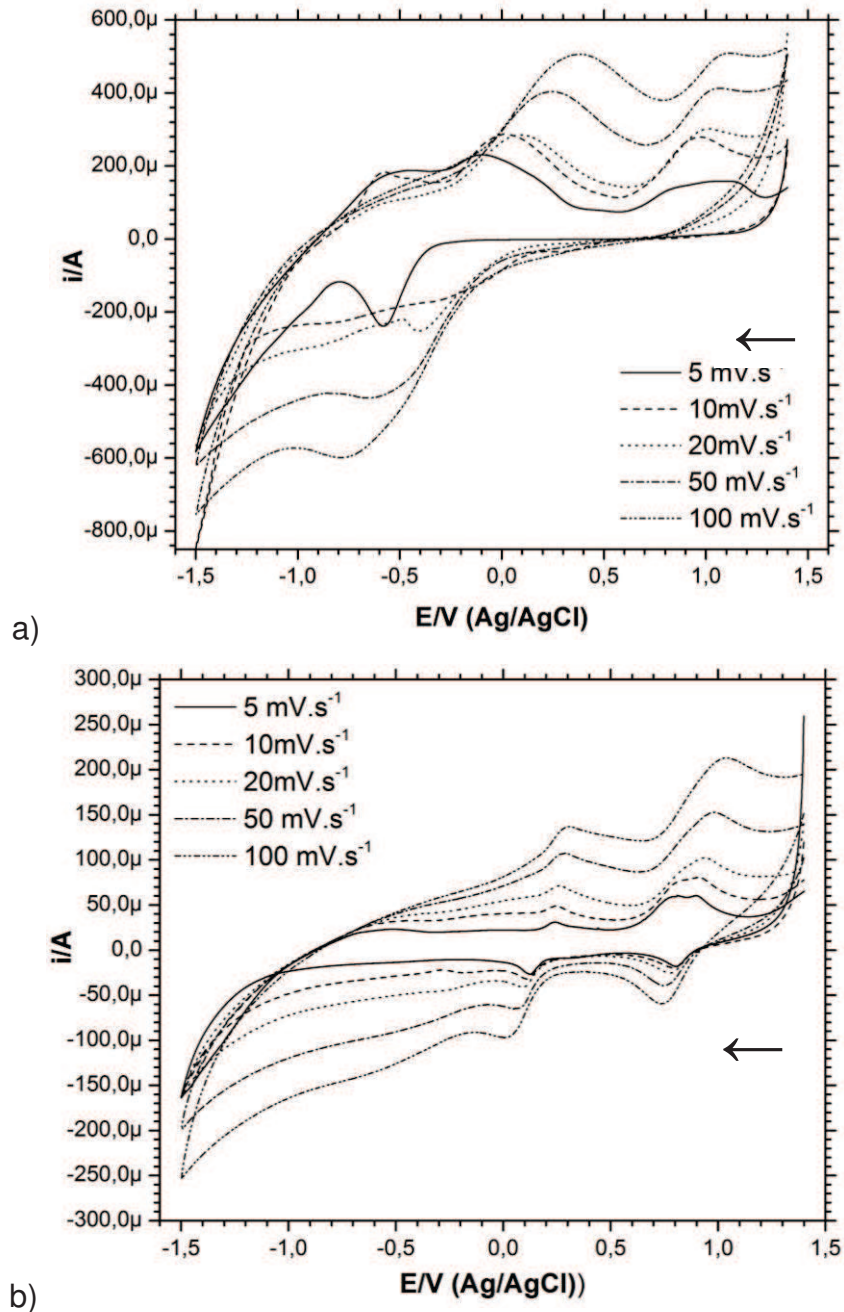


Figura 56: Perfil voltamétrico dos EPCM_FeClay em solução tampão de fosfato (pH 7) em função da velocidade de varredura. a) Volclay (VFe05), e b) Argel (AFe05).

5.5 Eletro-oxidação Da Glicose: Sensor de Glicose não Enzimático em Meio Ácido

A Figura 57 mostra o voltamograma cíclico do EPCM_Fe obtido em solução de HCl (2,0 mol.L⁻¹) na presença de glicose, os picos foram selecionados para a obtenção de alguns parâmetros que constam na Tabela 6 e Tabela 7.

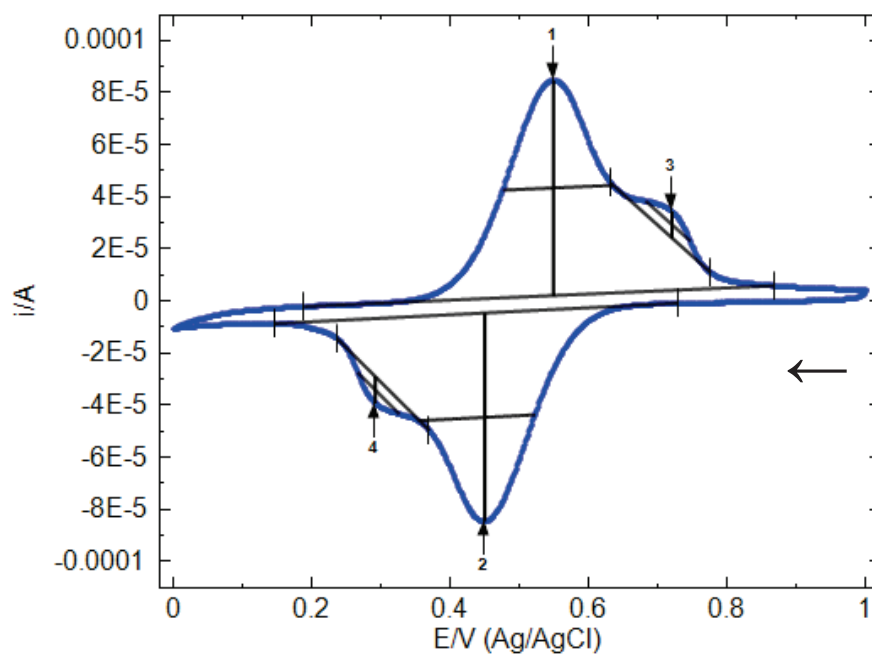


Figura 57: Ilustração do tratamento de dados utilizando o software NOVA. VC obtido em HCl (2,0 M) com adição de glicose.

Segundo a literatura, as possíveis reações envolvendo a oxidação e redução da glicose, são [132]:

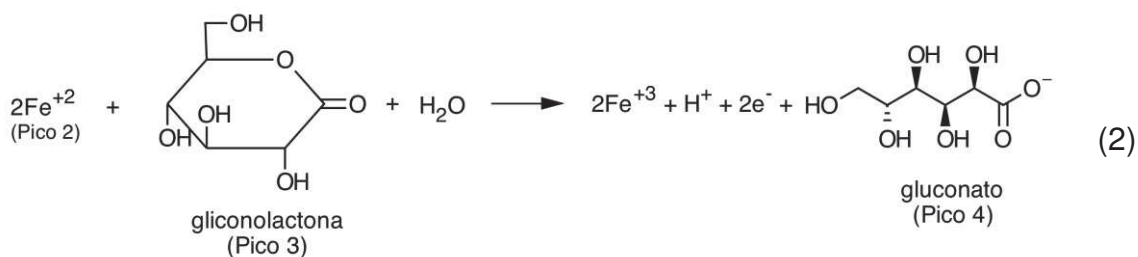
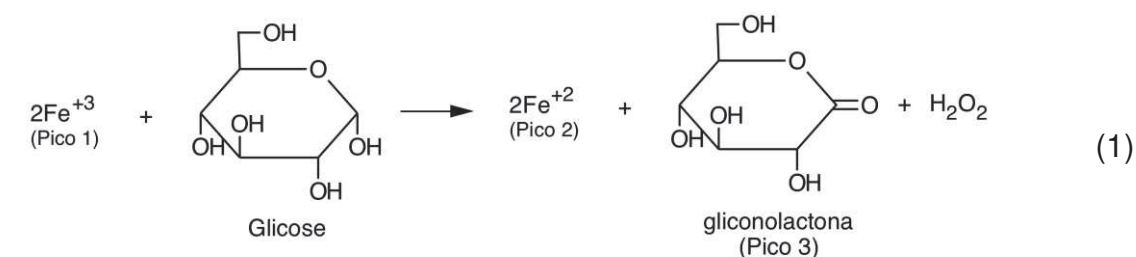


FIGURA 58: Proposta de mecanismo envolvendo a oxidação e redução da glicose [170].

5.5.1 EPCM com Akaganeíta

A Figura 59, mostra o VC do EPCM_Fe, após várias adições de glicose em meio ácido na velocidade de varredura de 5 mV/s. Os picos 1 e 2 são referentes ao ferro, sendo que no pico 1 ocorre a oxidação e no pico 2 a redução, associado a um processo reversível. Os picos 3 e 4, são referentes a glicose que foi adicionada, sendo que estes picos sofrem um aumento de corrente em função das adições de glicose. Nesse caso, as correntes de pico referentes ao par redox Fe^{+3}/Fe^{+2} , picos 1 e 2, diminui com o aumento da concentração de glicose no meio, enquanto os picos 3 e 4 aumentam de intensidade.

A razão da corrente de pico anódica (pico 1) e catódica (pico 2) calculada pela equação i_{pa}/i_{pc} , foi de, aproximadamente, 1,05, ou seja, o sistema pode ser considerado quasi-reversível. Enquanto que para os picos 3 e 4 a razão foi, aproximadamente, 1,52, concluindo-se portanto que o processo é irreversível.

A diferença de potencial do pico 1 e 2 calculada através da equação $E_{pa} - E_{pc}$ é de 72 mV (quasi-reversível) e do pico 3 e 4 de 303 mV (irreversível). O coeficiente de correlação do gráfico $i \times [glicose]$ (Figura 59) obtido foi $R = 0,99601$, comprova que a corrente do pico 3 varia linearmente com as adições de glicose.

A mesma medida foi feita em solução de HCl ($2,0 \text{ mol.L}^{-1}$), porém na velocidade de varredura de 10 mV/s. Observa-se que o VC da Figura 60 é semelhante ao da Figura 59. No VC da Figura 60 também se observa que ocorre um processo quasi-reversível, sendo o pico 1 e 2 referente a oxidação e redução do ferro, respectivamente, e o pico 3 e 4 referente a glicose adicionada. A razão da corrente de pico anódica (pico 1) e catódica (pico 2) calculada foi de aproximadamente 1,05, ou seja, o sistema pode ser considerado quasi-reversível. Já para os picos 3 e 4 a razão foi, aproximadamente, 1,20, logo portanto, o processo é irreversível. A diferença de potencial do pico 1 e 2 foi de aproximadamente, 100 mV (quasi-reversível) e do pico 3 e 4 foi 420 mV (irreversível). O coeficiente de correlação do gráfico $i \times [glicose]$ (Figura 60) obtido, $R=0,96956$, comprova que a corrente de pico a 10 mV/s não possui uma resposta eficiente quando se adicionou glicose.

Comparando as medidas nas velocidades de 5 mV/s (FIGURA 59) e 10 mV/s (FIGURA 60), percebe-se que em velocidade menor tem-se uma melhor

resposta. Depois das medidas em meio ácido, utilizou-se o mesmo eletrodo para fazer as medidas em meio tamponado.

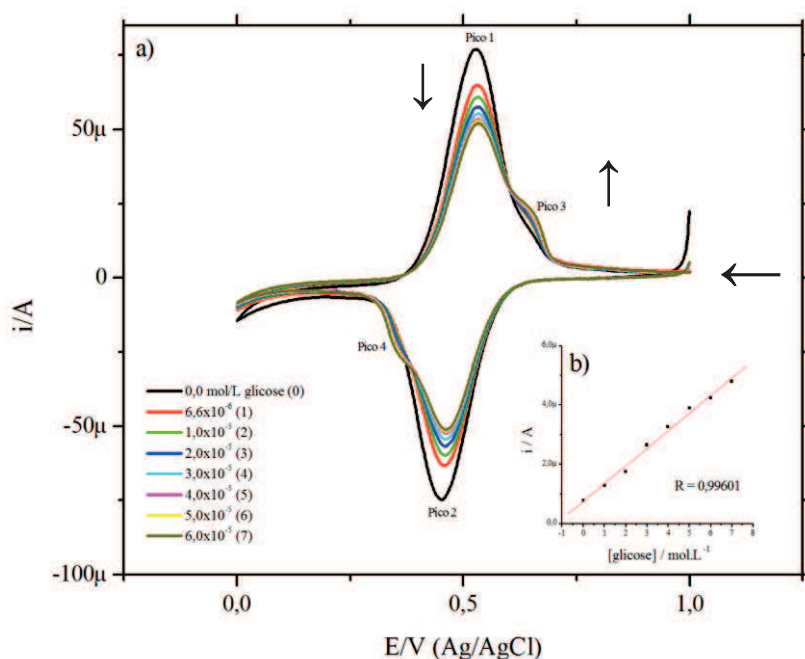


Figura 59: a) VC do EPCM_Fe em HCl (2,0M), $v = 5 \text{ mV/s}$, adicionando glicose, b) Gráfico da corrente do pico 3 versus [glicose]. (←) Sentido de Varredura, (↓) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 1, (↑) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 3.

Tabela 6: Parâmetros obtidos dos VCs da Figura 57, $v = 5 \text{ mV/s}$.

[Glicose] (mol.L ⁻¹)	Potencial Pico 3 (V)	Corrente Pico 3 (A)	Potencial a meia altura (V)
0	0,678	7,6816E-7	0,015660
6,67 E-6	0,650	1,2917E-6	0,012483
1,00 E-5	0,654	1,7499E-6	0,014476
2,00 E-5	0,654	2,6491E-6	0,021364
3,00 E-5	0,652	3,2692E-6	0,021178
4,00 E-5	0,654	3,8932E-6	0,023563
5,00 E-5	0,656	4,2379E-6	0,024696
6,00 E-5	0,660	4,8014E-6	0,027585

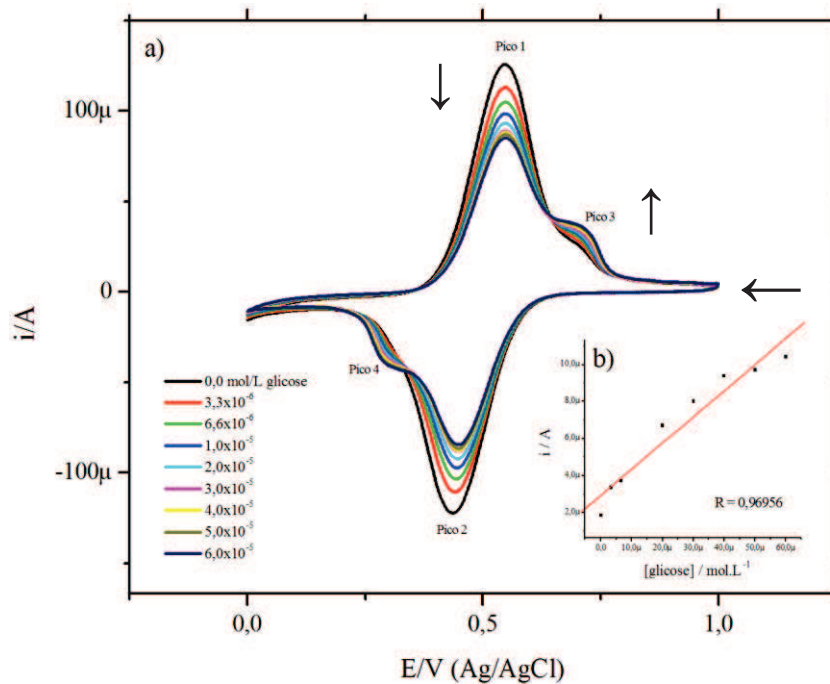


Figura 60: a) VC do EPCM_Fe em HCl (2,0M), $v = 10 \text{ mV/s}$, adicionando glicose. b) Gráfico da corrente do pico 3 versus [glicose]. (←) Sentido de Varredura, (↓) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 1, (↑) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 3.

Tabela 7: Parâmetros obtidos dos VCs da Figura 57, $v = 10 \text{ mV/s}$.

Potencial Pico 3 (V)	Corrente Pico 3 (A)	Potencial a meia altura (V)
0,714	1,8483E-06	0,020884
0,712	3,3457E-06	0,027084
0,710	3,7079E-06	0,021065
0,713	6,0315E-06	0,030981
0,712	6,7037E-06	0,033508
0,714	8,0201E-06	0,034775
0,721	9,3859E-06	0,038557
0,719	9,7068E-06	0,039477
0,719	1,0419E-05	0,038908

5.5.2 EPCM com Materiais Mistos

Utilizando-se do mesmo procedimento anterior (item 5.5.1), EPCM_FeClay foram testados como sensores de glicose. A resposta é totalmente dependente do tipo de argila empregado, sua concentração e pode ser influenciada pela velocidade de varredura. Uma grande diferença ocorre no MM quando na presença de glicose, especialmente para os MM a base da Argila Argel (Figura 61-61). O par redox referente à eletrodissolução da akaganeíta é praticamente irreversível (Figura 48b), após a primeira adição já vemos uma melhor simetria entre as regiões catódica e anódica bem como uma melhor relação entre as correntes de pico.

A ação redutora da glicose parece ser intensificada pela argila aumentando a atividade eletroquímica do meio reacional. Para os materiais mistos à base de argila Argel, temos quase um comportamento voltamétrico ideal obtido para espécies adsorvidas. A melhor resposta eletroquímica obtida para os MM à base de argila Argel foi para o material contendo 0,5% de argila. O coeficiente de correlação é comparável aos obtidos para a akaganeíta pura. A vantagem encontra-se na velocidade de estabilização dos eletrodos. Os eletrodos à base de argila Argel se estabilizam mais rapidamente.

Quanto a velocidade de varredura, a diferença do coeficiente de correlação linear obtido na velocidade de 5 mV/s é praticamente igual ao obtido em 10 mV/s (Figura 64). Nesse caso, a velocidade não afeta significativamente atividade eletroquímica do EPCM_FeClay. Para a concentração de 0,2% nas velocidades de 5 mV/s (Figura 62) e 10 mV/s (Figura 63), apresentam coeficientes de correlação linear um pouco diferentes, mas o gráfico $i \times [Glicose]$ segue a mesma tendência. Na concentração de argila de 1% os dados plotados no gráfico $i \times [Glicose]$, nas velocidades de 5mV/s (Figura 64) e 10mV/s (Figura 65), geram dados muito dispersos e com coeficiente de correlação linear muito baixos.

Os EPCM_FeClay a base de argila Argel, apresentam um pequeno processo ocorrendo em regiões anódicas mais positivas e não acopladas ao processo $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$ como ocorre no caso do EPCM_Fe. Conseqüentemente, um processo reverso na região catódica, mais negativa e não acoplada ao processo $Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$ também aparece. Esse processo não apresenta incrementos nas correntes de pico com as adições sucessivas e tampouco aparece em todos os

VCs do EPCM_FeClay Argel. Esse processo, assim como para o EPCM_Fe (Figura 59) provoca uma queda na corrente de pico do processo $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$, comprometendo a linearidade do processo.

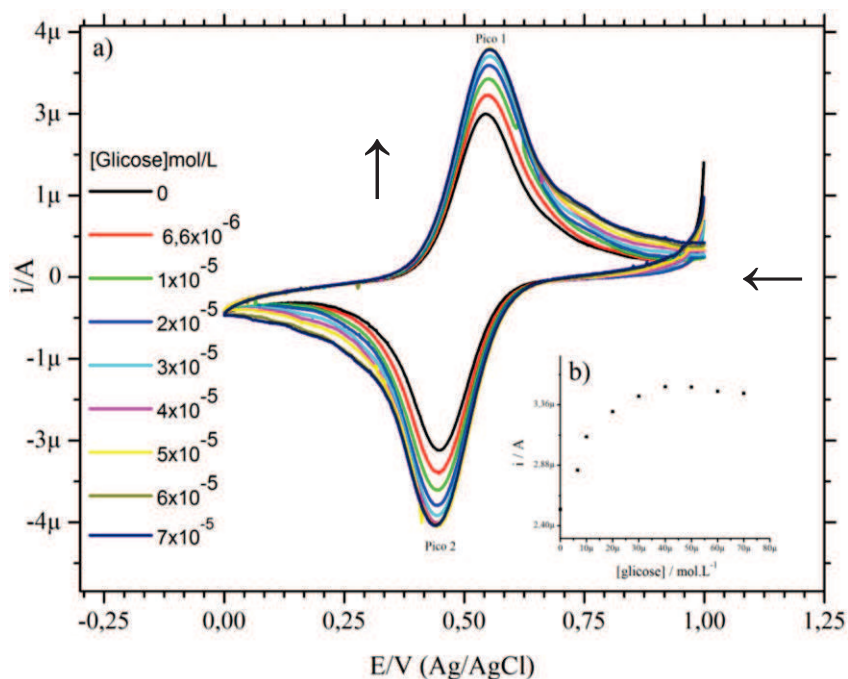


Figura 61: a) VC para o EPCMFeClay (AFe02), $v = 5$ mV/s, adicionando glicose. b) Gráfico da corrente do pico 1 vs [glicose].]. (\leftarrow) Sentido de Varredura, (\uparrow) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 1.

Tabela 8: Parâmetros obtidos dos VCs da Figura 61, $v = 5$ mV/s.

Potencial Pico 1 (V)	Corrente Pico 1 (A)	Potencial a meia altura (V)
0,544	2,5298E-6	0,069662
0,546	2,8419E-6	0,071096
0,55	3,108E-6	0,075064
0,552	3,3075E-6	0,076485
0,553	3,4282E-6	0,077201
0,552	3,5039E-6	0,076048
0,554	3,5021E-6	0,078017
0,553	3,4681E-6	0,07787
0,55	3,4526E-6	0,075004

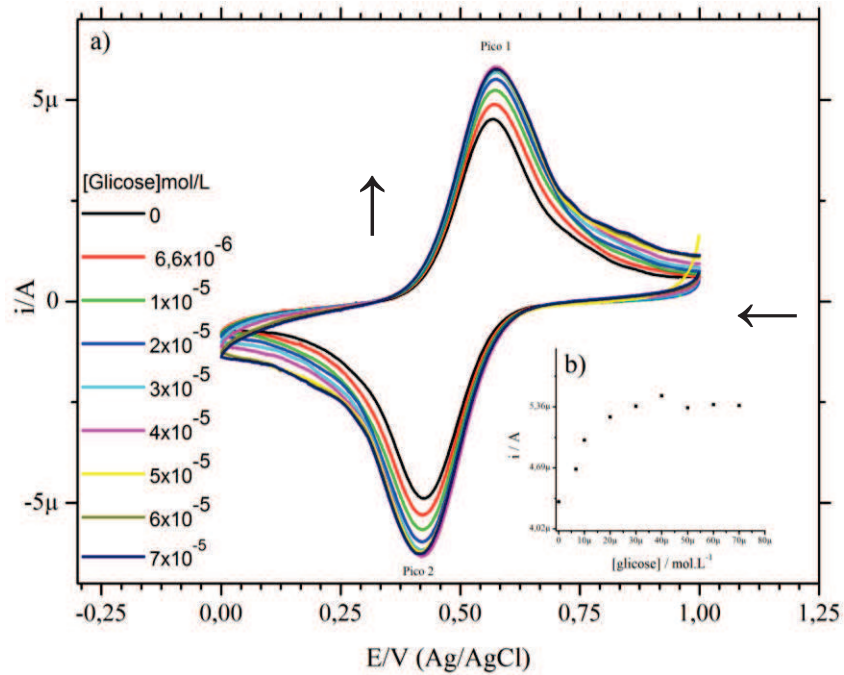


Figura 62: a) VC para o EPCM_FeClay (AFe02), $v = 10$ mV/s, adicionando glicose. b) Gráfico da corrente do pico 1 vs [glicose]. (←) Sentido de Varredura, (↑) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 1.

Tabela 9: Parâmetros obtidos dos VCs da FIGURA 62, $v = 10$ mV/s.

Potencial Pico 1 (V)	Corrente Pico 1 (A)	Potencial a meia altura (V)
0,568	4,3171E-6	0,081611
0,571	4,6775E-6	0,084405
0,57	4,9958E-6	0,083445
0,573	5,2469E-6	0,086139
0,572	5,3676E-6	0,085007
0,573	5,4829E-6	0,08636
0,572	5,348E-6	0,085578
0,575	5,3854E-6	0,089088
0,572	5,3722E-6	0,086479

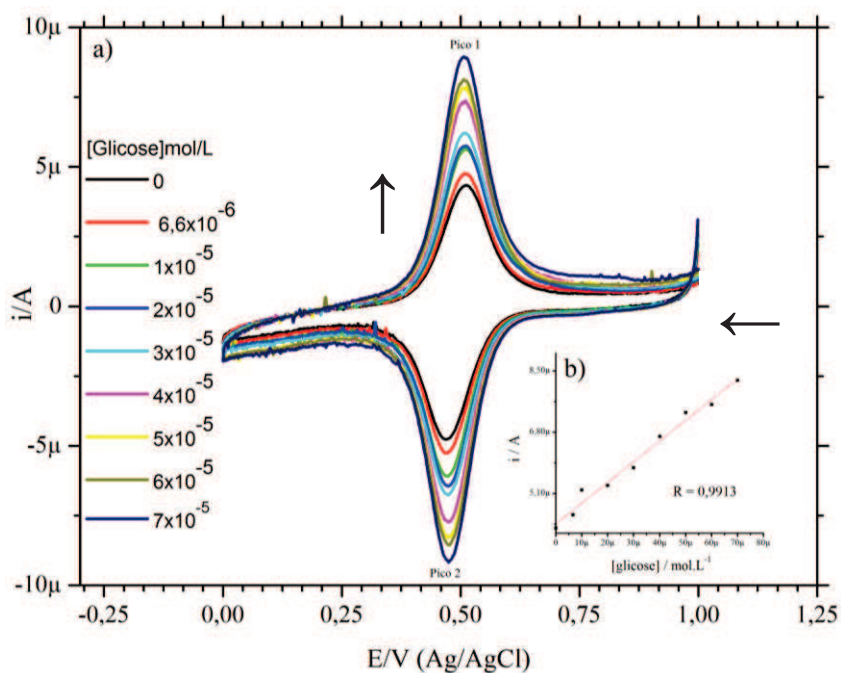


Figura 63: a) VC para o EPCM_FeClay (AFe05), $v = 5 \text{ mV/s}$, adicionando glicose. b) Gráfico da corrente do pico 1 vs [glicose]. (←) Sentido de Varredura, (↑) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 1.

Tabela 10: Parâmetros obtidos dos VCs da FIGURA 63, $v = 5 \text{ mV/s}$.

Potencial Pico 1 (V)	Corrente Pico 1 (A)	Potencial a meia altura (V)
0,511	4,1427E-6	0,056071
0,511	4,5075E-6	0,056377
0,511	5,2024E-6	0,055741
0,512	5,3217E-6	0,057482
0,508	5,8153E-6	0,054302
0,51	6,6813E-6	0,05536
0,513	7,3473E-6	0,058324
0,506	7,5701E-6	0,052321
0,508	8,2373E-6	0,053626

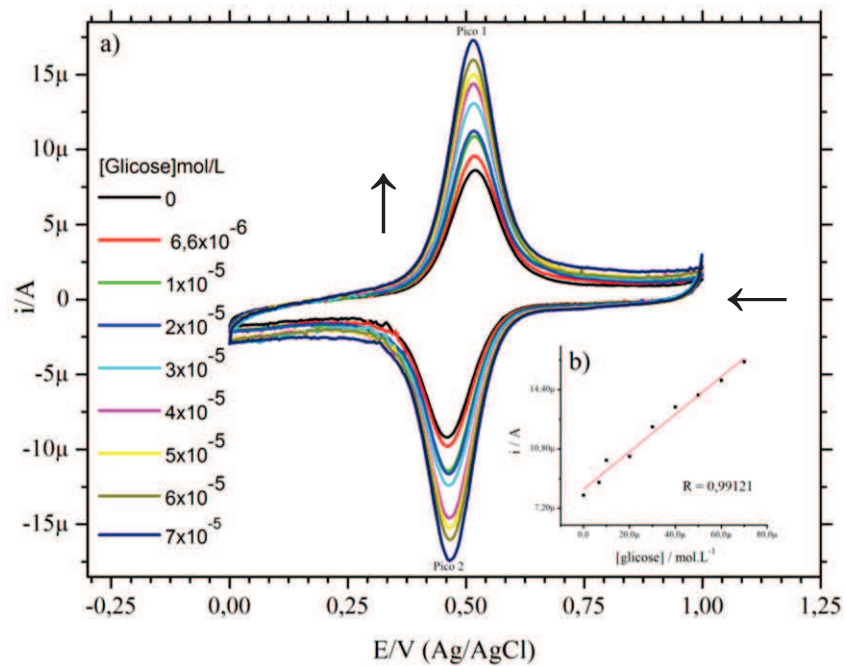


Figura 64: a) VC para o EPCM_FeClay (AFe05), $v = 10$ mV/s, adicionando glicose. b) Gráfico da corrente do pico 1 vs [glicose]. (←) Sentido de Varredura, (↑) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 1.

Tabela 11: Parâmetros obtidos dos VCs da FIGURA 64, $v = 10$ mV/s.

Potencial Pico 1 (V)	Corrente Pico 1 (A)	Potencial a meia altura (V)
0,519	8,0006E-6	0,058593
0,518	8,7835E-6	0,057685
0,518	1,0112E-5	0,057928
0,517	1,0363E-5	0,057606
0,517	1,2133E-5	0,057766
0,516	1,3349E-5	0,056899
0,518	1,4058E-5	0,058968
0,515	1,4963E-5	0,056374
0,515	1,6081E-5	0,055877

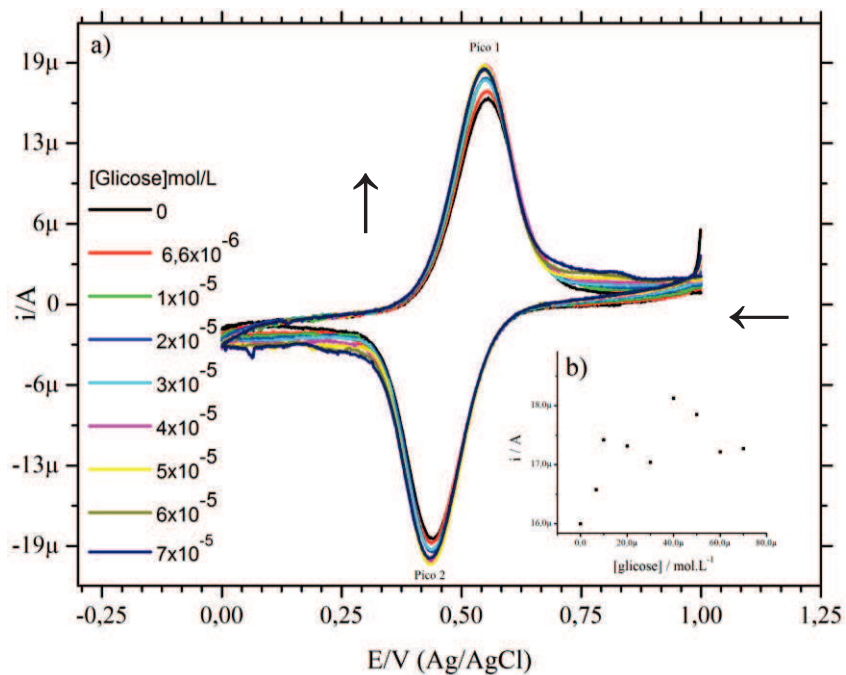


Figura 65: a) VC para o EPCM_FeClay (AFe1), $v = 5 \text{ mV/s}$, adicionando glicose. b) gráfico da corrente do pico 1 vs [glicose]. (←) Sentido de Varredura, (↑) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 1.

Tabela 12: Parâmetros obtidos dos VCs da FIGURA 65, $v = 5 \text{ mV/s}$.

Potencial Pico 1 (V)	Corrente Pico 1 (A)	Potencial a meia altura (V)
0,556	1,5999E-5	0,074528
0,552	1,658E-5	0,071958
0,551	1,7421E-5	0,070976
0,551	1,7319E-5	0,072451
0,546	1,7043E-5	0,067732
0,55	1,8128E-5	0,072172
0,546	1,7852E-5	0,068265
0,546	1,722E-5	0,068647
0,546	1,7273E-5	0,068483

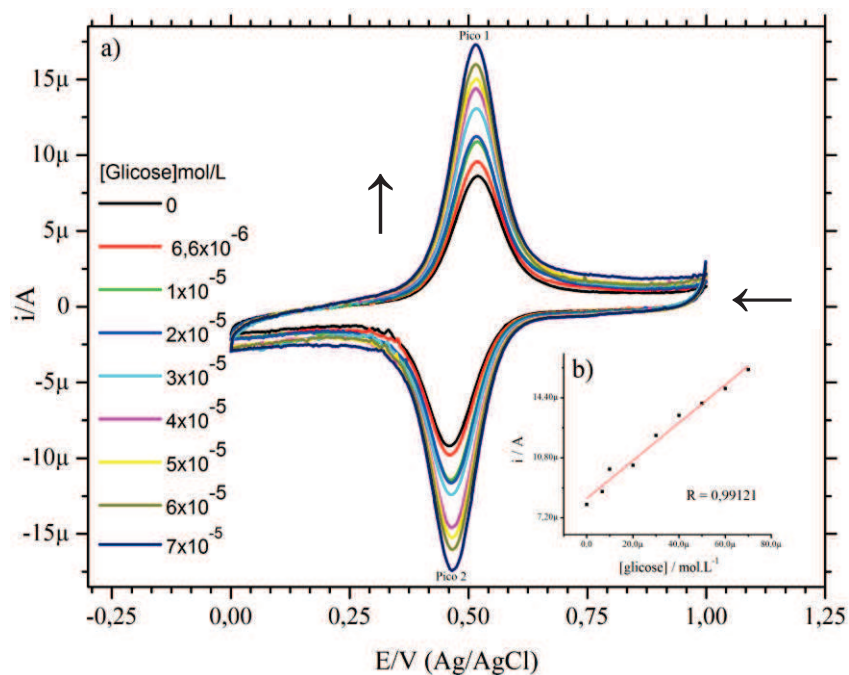


Figura 66: a) VC para o EPCM_FeClay (AFe1), $v = 10 \text{ mV/s}$, adicionando glicose. b) Gráfico da corrente do pico 1 vs [glicose]. (←) Sentido de Varredura, (↑) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 1.

Tabela 13: Parâmetros obtidos dos VCs da FIGURA 66, $v = 10 \text{ mV/s}$.

Potencial Pico 1 (V)	Corrente Pico 1 (A)	Potencial a meia altura (V)
0,58	2,7113E-5	0,082371
0,579	2,693E-5	0,081499
0,576	2,8702E-5	0,081226
0,576	2,857E-5	0,080968
0,577	2,9217E-5	0,082495
0,576	3,0248E-5	0,082473
0,576	2,9625E-5	0,082613
0,572	2,8744E-5	0,078953
0,574	2,6601E-5	0,079769

A eletroquímica utilizando EPCM_FeClay a base de argila Volclay (Figura 67 e 67) não apresentou dois pares redox como o EPCM_Fe e com Argel. Os voltamogramas do EPCM_FeClay Volclay possuem baixa corrente capacitiva e boa relação entre a corrente de pico catódica e anódica. Comportamento similar aos EPCM_FeClay Argel, portanto, similar ao de um eletrodo com espécies adsorvidas.

As respostas obtidas para os EPCM_FeClay (VFe05) com $R = 0,993$, comparado com o EPCM_FeClay (AFe05) com $R = 0,991$ são similares. O comportamento diferente para os MM com 0,5% de argila já era esperado em função dos resultados obtidos na sua caracterização (MEV). Isso pode ser justificado pela quantidade de ferro distribuído na superfície das argilas.

Os materiais com pouca argila quando testados acaba prevalecendo o comportamento da akaganeíta. Quando há muita argila, esta acaba se esfoliando muito menos, levando a uma maior cobertura da superfície de argila. Observar que, através da difratometria de raios X é possível ver que a interação entre os MM é muito diferente e onde a presença de argila foi mais expressiva foi para os MM contendo 0,5% de argila, seguido do MM com 0,2%. Onde temos a menor intensidade para o pico de difração *001* das argilas é para os MM com 1% de argila.

Por outro lado, os MM com argila Volclay na concentração de 1% continuam apresentando uma boa relação linear se comparados com os de argila Argel. Também foi observada uma maior contribuição de correntes capacitivas para os EPCM com os MM a base de argila Argel.

Com relação à reversibilidade dos processos eletroquímicos de ambas as argilas, os melhores resultados são aqueles obtidos para as argilas nas concentrações de 0,5%. O efeito da velocidade de varredura nesse caso é mínimo nas velocidades de varredura mais altas tornam o processo menos reversível.

Nesse caso, menores concentrações de argila deslocam os processos para regiões mais positivas e mais negativas. A argila Volclay na concentração de 0,2% possui o processo mais irreversível de todos os materiais (Figura 67) e mais dependente da velocidade de varredura (Figura 68). Um incremento na velocidade diminui a reversibilidade do sistema. Esse efeito é menor para o MM correspondente com argila Argel (Figura 65, Figura 66).

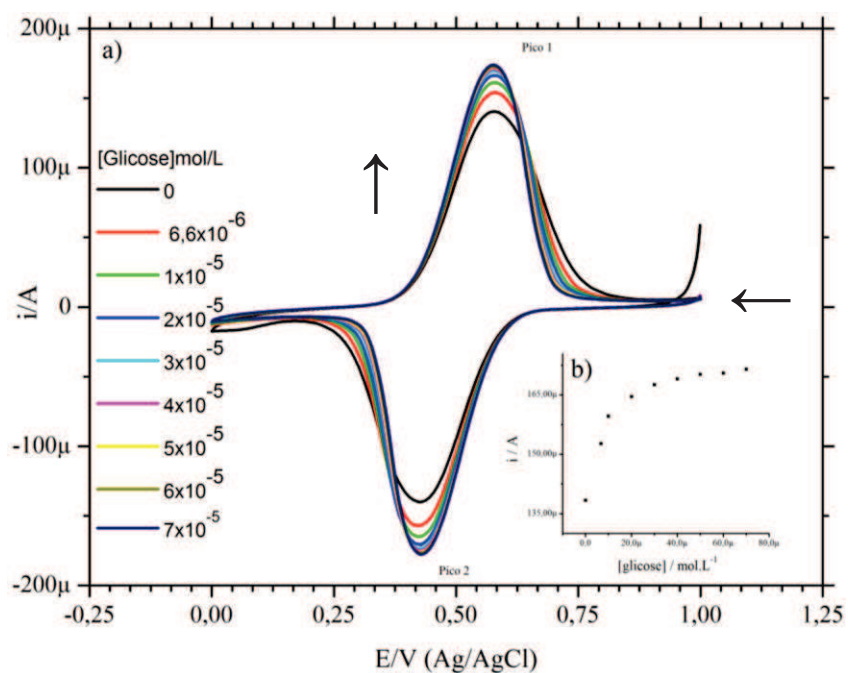


Figura 67: a) VC para o EPCM_FeClay (VFeO₂), $v = 5$ mV/s, adicionando glicose. b) Gráfico da corrente do pico 1 vs [glicose]. (←) Sentido de Varredura, (↑) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 1.

Tabela 14: Parâmetros obtidos dos VCs da Figura 67, $v = 5$ mV/s.

Potencial Pico 1 (V)	Corrente Pico 1 (A)	Potencial a meia altura (V)
0,575	0,00013838	0,094113
0,58	0,00015273	0,098016
0,576	0,00015965	0,093918
0,577	0,00016462	0,094854
0,576	0,00016764	0,093313
0,576	0,00016904	0,093256
0,576	0,00017017	0,092999
0,576	0,0001705	0,093164
0,576	0,0001715	0,092867

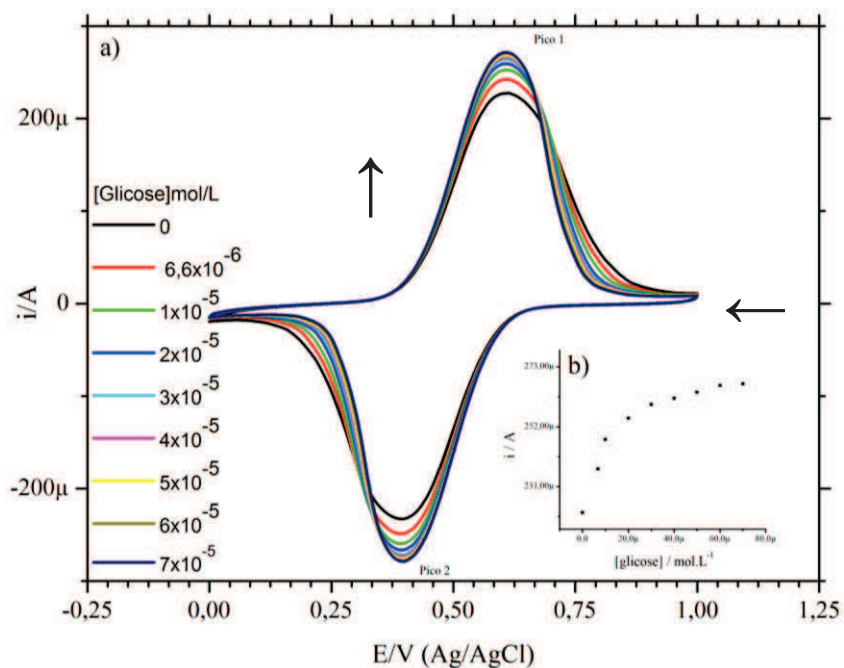


Figura 68: a) VC para o EPCM_FeClay (VFeO₂), $v = 10$ mV/s, adicionando glicose. b) Gráfico da corrente do pico 1 vs [glicose]. (←) Sentido de Varredura, (↑) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 1.

Tabela 15: Parâmetros obtidos dos VCs da FIGURA 68, $v = 10$ mv/s.

Potencial Pico 1 (V)	Corrente Pico 1 (A)	Potencial a meia altura (V)
0,605	0,00022184	0,11371
0,61	0,00023724	0,11844
0,607	0,00024753	0,11478
0,607	0,00025505	0,11502
0,607	0,00025984	0,11427
0,61	0,00026203	0,11722
0,608	0,00026415	0,11512
0,609	0,00026652	0,11587
0,607	0,0002671	0,11393

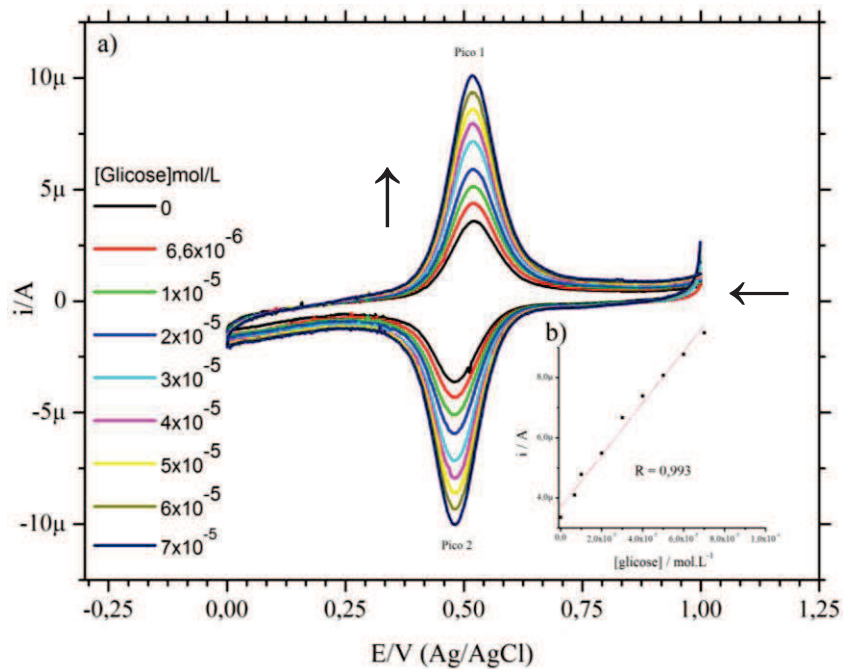


Figura 69: a) VC para o EPCM_FeClay (VFE05), $v = 5$ mV/s, adicionando glicose. B) gráfico da corrente do pico 1 vs [glicose]. (←) sentido de varredura, (↑) efeito da [glicose] na corrente elétrica do pico 1.

Tabela 16: Parâmetros obtidos dos VCs da Figura 69, $v = 5$ mV/s.

Potencial Pico 1 (V)	Corrente Pico 1 (A)	Potencial a meia altura (V)
0,521	3,3498E-6	0,056103
0,522	4,0911E-6	0,057718
0,52	4,7779E-6	0,056528
0,519	5,4886E-6	0,055137
0,519	6,6675E-6	0,057011
0,516	7,3936E-6	0,052754
0,518	8,082E-6	0,055341
0,516	8,7723E-6	0,053099
0,518	9,4975E-6	0,05487

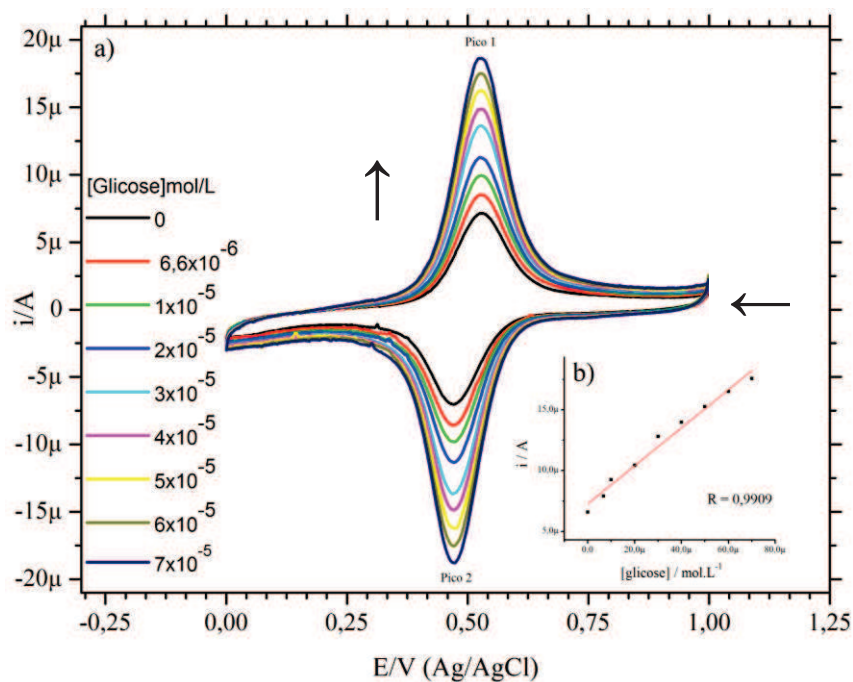


Figura 70: a) VC para o EPCM_FeClay (VFe05), $v = 10$ mV/s, adicionando glicose. b) Gráfico da corrente do pico 1 vs [glicose]. (←) Sentido de Varredura, (↑) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 1.

Tabela 17: Parâmetros obtidos dos VCs da Figura 70, $v = 10$ mv/s.

Potencial Pico 1 (V)	Corrente Pico 1 (A)	Potencial a meia altura (V)
0,53	6,5783E-6	0,061089
0,526	7,8993E-6	0,057689
0,528	9,2449E-6	0,060038
0,525	1,0438E-5	0,056863
0,527	1,2815E-5	0,058898
0,524	1,3959E-5	0,056452
0,528	1,5255E-5	0,059945
0,527	1,6484E-5	0,05925
0,524	1,7574E-5	0,056836

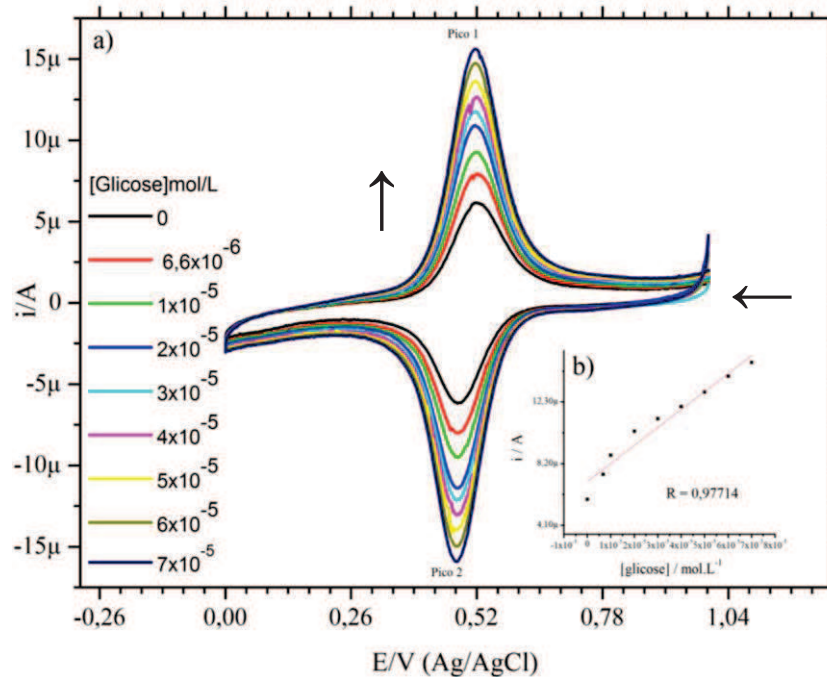


Figura 71: a) VC para o EPCM_FeClay (VFe1), $v = 5 \text{ mV/s}$, adicionando glicose. b) Gráfico da corrente do pico 1 vs [glicose]. (←) Sentido de Varredura, (↑) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 1.

Tabela 18: Parâmetros obtidos dos VCs da Figura 71, $v = 5 \text{ mV/s}$.

Potencial Pico 1 (V)	Corrente Pico 1 (A)	Potencial a meia altura (V)
0,519	5,83E-6	0,055663
0,521	7,4915E-6	0,059119
0,519	8,7625E-6	0,057642
0,517	1,0357E-5	0,056941
0,518	1,119E-5	0,058046
0,519	1,1995E-5	0,059257
0,516	1,2967E-5	0,056260
0,517	1,4027E-5	0,05724
0,518	1,493E-5	0,058373

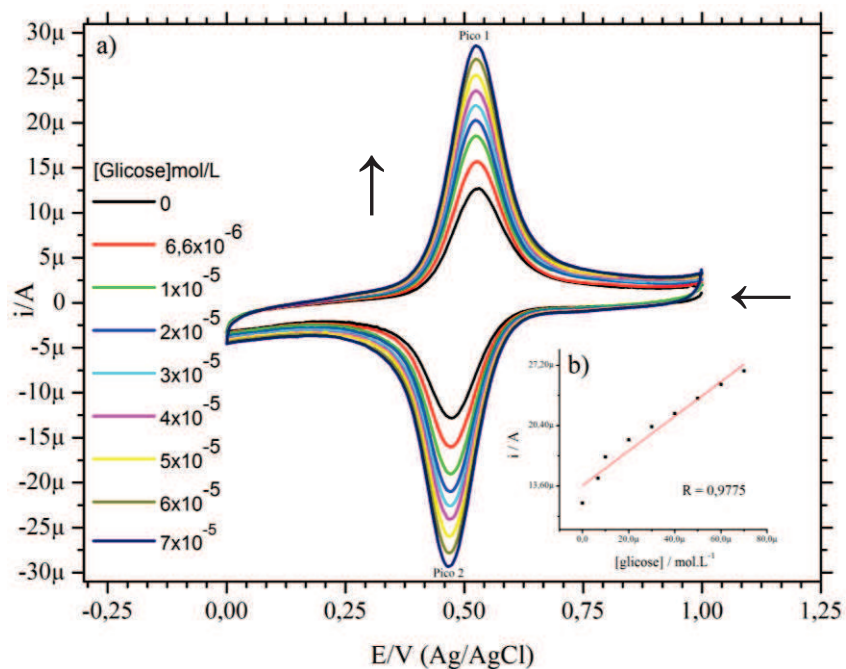


Figura 72: a) VC para o EPCM_FeClay (VFe1), $v = 10 \text{ mV/s}$, adicionando glicose. b) Gráfico da corrente do pico 1 vs [glicose]. (←) Sentido de Varredura, (↑) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 1.

Tabela 19: Parâmetros obtidos dos VCs da FIGURA 72, $v = 10 \text{ mV/s}$.

Potencial Pico 1 (V)	Corrente Pico 1 (A)	Potencial a meia altura (V)
0,531	1,1665E-5	0,063507
0,526	1,4482E-5	0,059401
0,524	1,6859E-5	0,058088
0,524	1,8782E-5	0,059061
0,524	2,0298E-5	0,059253
0,524	2,1781E-5	0,059006
0,525	2,3472E-5	0,060081
0,525	2,5025E-5	0,060028
0,524	2,6564E-5	0,059288

5.6 Eletro-oxidação da Glicose: Sensor de Glicose não Enzimático em Meio Tamponado

A Figura 73 mostra o VC em solução tampão de fosfato (pH 7,32) com adição de glicose, onde selecionou-se os picos para obter alguns parâmetros que constam na Tabela 20. No VC da Figura 74 o pico 1 é dependente das adições de glicose e o pico 2 e 3 corresponde a oxidação e redução do ferro e/ou outras espécies formadas durante as varreduras (conforme discutido anteriormente).

A razão da corrente de pico catódica (pico 2) e anódica (pico 3) calculada foi de, aproximadamente, 1,30, indicando que o sistema é irreversível. A diferença de potencial do pico 2 e 3 calculada foi de, aproximadamente, 0,346V (irreversível).

O coeficiente de correlação do gráfico $i \times [\text{glicose}]$ (Figura 74), $R = 0,97131$, indica que a linearidade da corrente de pico com a concentração de glicose não é satisfatória. Isso também pode ser determinado através do potencial de meia altura, que se encontra muito discrepante após cada adição.

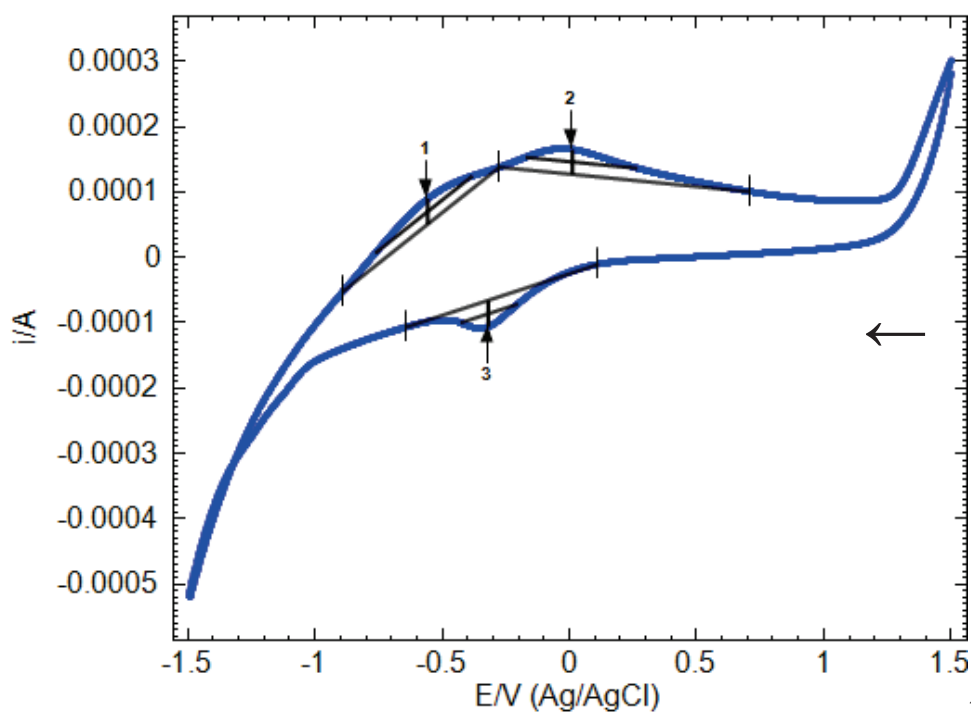


Figura 73: Ilustração da aquisição de dados de VC em solução tampão fosfato pH 7,32 com adição de glicose utilizando o software NOVA. (←) Sentido de Varredura.

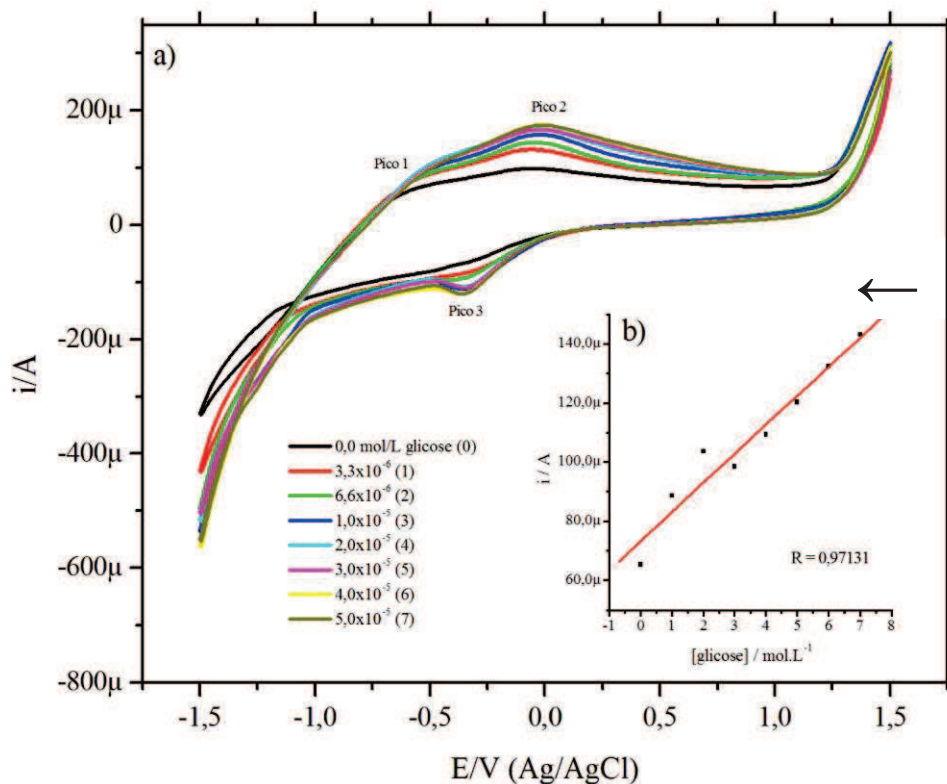


Figura 74: a) VC do EPCM com akaganéite em solução tampão fosfato pH 7,32 a 20 mV/s adicionando glicose. b) Gráfico da corrente do pico 1 versus [glicose]. , (↑) Efeito da [Glicose] na corrente elétrica do pico 1.

Tabela 20: Parâmetros obtidos dos VCs da Figura 73, medidas em pH = 7,32, v = 20 mV/s.

Potencial Pico 1 (V)	Corrente Pico 1 (A)	Potencial a meia altura (V)
-0,724	6,5255E-05	0,27535
-0,739	8,8765E-05	0,38035
-0,893	0,00010353	0,39735
-0,783	9,851E-05	0,46975
-0,932	0,00010934	0,37222
-1,023	0,00012032	0,31145
-1,028	0,0001324	0,29812
-1,023	0,00014326	0,31004

CAPÍTULO 6

Conclusões e Perspectivas Futuras

CONCLUSÕES

A síntese em 90 °C por 48h gera hematita como contaminante e o material apresenta diferentes morfologias cristalinas.

Refinamento Rietveld revelou 90% de akaganeíta e 10% hematita.

Os MM não apresentaram hematita como contaminante e apenas uma morfologia cristalina foi observada.

A interação akaganeíta-argila gera um material com características diferentes das dos materiais de partida.

As argilas podem controlar o processo de síntese da akaganeíta.

Os materiais apresentam resposta eletroquímica na forma de EPCM.

Os MM apresentam melhor resposta eletroquímica que o óxido puro.

Os MM apresentam atividade eletroquímica diferente da akaganeíta, nesse caso, os MM apresentam um mecanismo que no início é do tipo difusivo, porém, após algumas ciclagens, torna-se do tipo adsortivo, enquanto que a akaganeíta apresenta comportamento eletroquímico apenas do tipo difusivo.

Os materiais se mostraram promissores como sensores não enzimáticos de Glicose. A resposta eletroquímica e tempo de estabilização do EPCM com akaganeíta é lento se comparado ao dos MM, porém, mais sensível que o EPCM modificado com os MM. Outra diferença nos sensores de glicose, é que nos MM não ocorre uma diminuição do pico de Fe^{+3} seguido de um ombro que aumenta com a concentração de glicose.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Ferro elementar e na forma de óxidos possui grande afinidade por substâncias como ácido ascórbico, ácido oxálico, açúcares, ácido acetilsalicílico, aminoácidos e peróxido de hidrogênio.

Assim, pretende-se estudar e refinar os testes como sensor de glicose do ECPM_Fe e EPCM_FeClay. Possivelmente tenha uma concentração ótima para o eletrólito, bem como uma velocidade de varredura ótima, possivelmente menor do que a utilizada neste trabalho.

Dar continuidade aos estudos da akaganeíta como sensor de peróxido. Estudos preliminares apresentados neste trabalho mostraram que o material apresenta resposta eletroquímica ao peróxido, podendo ser utilizado como sensor do mesmo. O problema observado com esse sensor é possivelmente devido ao tampão utilizado e a velocidade de varredura utilizada.

O ácido acetilsalicílico ou somente salicílico ainda não foi testado, mas sabe-se que o mesmo gera complexos de intensa coloração, o que torna possível a análise tanto via eletroquímica quanto espectroscópica, já que o composto formado pode ser utilizado como método analítico na detecção de ferro/salicilato.

Alguns aminoácidos possuem grande afinidade por superfícies de óxidos de ferro, podendo ser analisados espectroscopicamente ou eletroquimicamente.

O ácido ascórbico é um componente fundamental em muitos alimentos, devido à sua ação antioxidante. O ácido ascórbico é também indicado para melhor absorção do ferro no intestino. Portanto, essa interação pode ser explorada com intuito de obter um novo sensor de ácido ascórbico.

O ácido oxálico é um composto tóxico, presente em muitos vegetais e alguns alimentos, fazendo com que se deva ter um grande controle em sua concentração. Está frequentemente associado à formação de cálculos renais e é muito utilizado em ensaios de mineralogia para quantificação de ferro em amostras minerais. Essa grande interação entre as substâncias também pode dar origem a um novo sensor de ácido oxálico.

O azul da Prússia formado nesses eletrodos pode ser caracterizado e utilizado como sensor ou como fonte de elétrons para outras substâncias no desenvolvimento de novos eletrodos baseados em hexacianometalatos.

As propriedades magnéticas obtidas após tratamento térmico precisam ser determinadas, bem como a(s) fase(s) caracterizada(s).

Possivelmente o material possa ser convertido em algum tipo de ferrita nas condições apropriadas ou mesmo fosfato de lítio, material comumente utilizado em alguns tipos de baterias.

A akaganeíta pode ser reduzida ou oxidada na superfície das argilas para gerar novos materiais.

Fazer um novo refinamento somente das argilas, seguido de um novo refinamento dos materiais mistos. Esse procedimento permitirá obter valores mais precisos quanto à quantificação das fases presentes nos MM_FeClay, incluindo as argilas de partida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Greenwood NN, Earnshaw A. Chemistry of the Elements. 2 ed. China: Butterworth-Heinemann; 2006.
- [2] Mielkzarek EV, McGrayne SB. Iron, Nature's Universal Elements- Why People Need Iron and Animals Make Magnets. 1 ed. USA: Rutgers University Press; 2000.
- [3] Brownlow AH. Geochemistry. 1 ed. USA: Prentice Hall; 1975.
- [4] Stucki JW. Properties and Behavior of iron in clay minerals. In: Bergaya F, Theng BKG, Lagaly G, editors. Handbook of Clay Science. China: Elsevier; 2006. p. 423-76.
- [5] Williams LB, Haydel SE, Jr RFG, Eberl DD. Chemical and Mineralogical Characteristics of French Green Clays Used for Healing. Clays and Clay Minerals. 2008;56:437-52.
- [6] Williams LB, Haydel SE, Metge DW, Eberl DD, Harvey RW, Turner AG, et al. What Makes a Natural Clay antibacterial? Environmental Science Technology. 2011;45:3768-73.
- [7] Williams LB, Haydel SE. Evaluation of the Medicinal use of Clay Minerals as Antibacterial Agents. International Geology Review. 2010;52:745-70.
- [8] Schwertmann U, Cornell RM. The iron oxides- Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Second ed. Weinheim-Germany: Wiley-VCH; 2003.
- [9] Mamoru S. Iron Oxide Nanoparticles. Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Second Edition: Taylor & Francis; 2009. p. 1688-95.
- [10] Towe KM, Bradley WF. Mineralogical constitution of colloidal "hydrous ferric oxides". Journal of Colloid and Interface Science. 1967;24:384-92.
- [11] Mazeina L, Deore S, Navrotsky A. Energetics of Bulk and Nano-Akaganeite, beta-FeOOH: Enthalpy of formation, Surface Enthalpy of Water Adsorption. Chemistry of Materials. 2006;18:1830-8.
- [12] Cai J, Liu J, Gao Z, Navrotsky A, Suib S. Synthesis and Anion Exchange of Tunnel Structure Akaganeite. Chemistry of Materials. 2001;13:4595-602.
- [13] Stahl K, Nielsen K, Jiang J, Lebech B, Hanson JC, Norby P, et al. On the Akaganéite Crystal Structure, Phase Transformations and Possible Role in Post-Excavational Corrosion of Iron Artifacts. Corrosion Science. 2003;45:2563-75.

-
- [14] Meunier A. *Clays*. 1 Edition ed: Springer Verlag; 2005.
- [15] Santos PS. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2 ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda; 1989.
- [16] Bergaya F, Lagaly G. General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. In: Bergaya F, Theng BKG, Lagaly G, editors. *Handbook of Clay Science*. China: Elsevier; 2006. p. 1-18.
- [17] Murray HH. *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*. 1 ed. China: Elsevier; 2007.
- [18] Lenarda M, Ganzerla R, Storaro L, Enzo S, Zaroni R. Bifunctional catalysts from pillared clays: Vapour phase conversion of propene to acetone catalyzed by iron and ruthenium containing aluminum pillared bentonites. *Journal of Molecular Catalysis*. 1994;92:201-13.
- [19] Nogueira FGE, Lopes JH, Silva AC, Lago RM, Fabris JD, Oliveira LCA. Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene. *Applied Clay Science*. 2011;51:385-9.
- [20] Zhou CH. An overview on strategies towards clay-based designer catalysts for green and sustainable catalysis. *Applied Clay Science*. 2011;53:87-96.
- [21] Feng J, Hu X, Yue PL. Discoloration and mineralization of Orange II by using a bentonite clay-based Fe nanocomposite film as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Water Research*. 2005;39:89-96.
- [22] Garrido-Ramírez EG, Theng BKG, Mora ML. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions — A review. *Applied Clay Science*. 2010;47:182-92.
- [23] Acchar W, Rulff BM, Segadães AM. Effect of the incorporation of a spent catalyst reject from the petroleum industry in clay products. *Applied Clay Science*. 2009;42:657-60.
- [24] Belver C, Aranda P, Martín-Luengo MA, Ruiz-Hitzky E. New silica/alumina–clay heterostructures: Properties as acid catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012;147:157-66.
- [25] Chamoun R, Demirci B, Cornu D, Zaatar Y, Khoury R, Khoury A, et al. From soil to lab: Utilization of clays as catalyst supports in hydrogen generation from sodium borohydride fuel. *Fuel*. 2011;90:1919-26.

-
- [26] Choudhary VR, Mantri K, Jana SK. Selective esterification of tert-butanol by acetic acid anhydride over clay supported InCl_3 , GaCl_3 , FeCl_3 and InCl_2 catalysts. *Catalysis Communications*. 2001;2:57-61.
- [27] Nagendrappa G. Organic synthesis using clay and clay-supported catalysts. *Applied Clay Science*. 2011;53:106-38.
- [28] Reddy CR, Iyengar P, Nagendrappa G, Jai Prakash BS. Esterification of succinic anhydride to di-(p-cresyl) succinate over Mn^{+} -montmorillonite clay catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005;229:31-7.
- [29] Jha A, Garade AC, Shirai M, Rode CV. Metal cation-exchanged montmorillonite clay as catalysts for hydroxyalkylation reaction. *Applied Clay Science*.
- [30] Brady PA, Krumshansl JL. The Surface Chemistry of Clay Minerals. In: Wingrave JA, editor. *Oxide Surfaces*. 1 ed. New York: Marcel Dekker; 2001. p. 281-301.
- [31] Rao CNR, Gopalakrishnan J. *New Directions in Solid state Chemistry*. 2 ed. UK: Cambridge; 1997.
- [32] Bergaya F, Aouad A, Mandalia T. Pillared Clays and Clay Minerals. In: Bergaya F, Theng BKG, Lagaly G, editors. *Handbook of Clay Science*. 1 ed. China: Elsevier; 2006. p. 393-422.
- [33] Schoonheydt RA, Pinnavaia T, Lagaly G, Gangas N. Pillared Clays and Pillared Layered Solids. 1999 ed: IUPAC; 1999. p. 2367-71.
- [34] Molina CB, Casas JA, Zazo JA, Rodríguez JJ. A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation. *Chemical Engineering Journal*. 2006;118:29-35.
- [35] Banković P, Milutinović-Nikolić A, Mojović Z, Jović-Jovičić N, Žunić M, Dondur V, et al. Al,Fe-pillared clays in catalytic decolorization of aqueous tartrazine solutions. *Applied Clay Science*. 2012;58:73-8.
- [36] Letaïef S, Casal B, Aranda P, Martín-Luengo MA, Ruiz-Hitzky E. Fe-containing pillared clays as catalysts for phenol hydroxylation. *Applied Clay Science*. 2003;22:263-77.
- [37] Gil A, Korili SA, Trujillano R, Vicente MA. A review on characterization of pillared clays by specific techniques. *Applied Clay Science*. 2011;53:97-105.

-
- [38] Herney-Ramirez J, Vicente MA, Madeira LM. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010;98:10-26.
- [39] Ding Z, Klopogge JT, Frost RL, Lu GQ, Zhu HY. Porous Clays and Pillared Clays-Based Catalysts. Part 2: A Review of the Catalytic and Molecular Sieve Applications. *Journal of Porous Materials*. 2001;8:273-93.
- [40] Centi G, Perathoner S. Catalysis by layered materials: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008;107:3-15.
- [41] Pecharsky VK, Zavalij PY. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. 2 ed: Springer; 2009.
- [42] Post JE, Buchwald VF. Crystal structure refinement of akaganéite. *American Mineralogist*. 1991;76:272-7.
- [43] Post JE, Heaney PJ, Dreele RBV, Hanson JC. Neutron and temperature-resolved synchrotron X-Ray powder diffraction study of akaganéite. *American Mineralogist*. 2003;88:782-8.
- [44] Bish DL, Johnston CT. Rietveld Refinement and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy Study of the Dickite Structure at Low Temperature. *Clays and Clay Minerals*. 1993;41:297-304.
- [45] Walker JR, Bish DL. Application of Rietveld Refinement Techniques to a Disordered Ilb Mg-Chamosite. *Clays and Clay Minerals*. 1992;40:319-22.
- [46] Hill RJ, Cranswick LMD. Rietveld Refinement Round Robin. II. Analysis of Monoclinic ZrO₂. *Journal of Applied Crystallography*. 1994;27:802-44.
- [47] Hill RJ. Rietveld Refinement Round Robin. I. Analysis of Standard X-ray and Neutron Data for PbSO₄. *Journal of Applied Crystallography*. 1992;25:589-610.
- [48] McCusker LB, Dreele RBV, Cox DE, Louër D, Scardi P. Rietveld Refinement Guidelines. *Journal of Applied Crystallography*. 1999;32:36-50.
- [49] Cerni J, Micka K. Voltammetric Study of an Iron Electrode in Alkaline Electrolytes. *Journal of Power Sources*. 1989;25:111-22.
- [50] Jr DKG. *Cyclic Voltammetry*. 1 ed. New York: Wiley; 1993.
- [51] Fisher AC. *Electrode Dynamics*. 1 ed. UK: Oxford; 2006.
- [52] Gileadi E. *Physical Electrochemistry: Fundamentals, Techniques and Applications*. 1 ed. Germany: Wiley-VHC; 2011.
- [53] Compton RG, Banks CE. *Understanding Voltammetry*. 1 ed. Singapoure: World Scientific; 2006.
-

-
- [54] Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2 ed. USA: Wiley; 2001.
- [55] Holze R. *Experimental Electrochemistry*. 1 ed. Germany: Wiley-VLC; 2009.
- [56] Goff AH-L, Flis J, Boucherit N, Joiret S, Wilinski J. Use of Raman Spectroscopy and Rotating Split Ring Disk Electrode for Identification of Surface Layers on Iron in 1M NaOH. *Journal of the Electrochemical Society*. 1990;137:2684-90.
- [57] Amaral ST, Müller IL. Electrochemical Behaviour of Iron in NaOH 0.01 mol/L Solutions Containing Variable Amounts of Silicate. *Journal of Brazilian Chemical Society*. 1999;10:214-21.
- [58] Flis-Kabulska I, Zakroczymski T, Flis J. Accelerated entry of hydrogen into iron from NaOH solutions at low cathodic and low anodic polarisations. *Electrochimica Acta*. 2007;52:2966-77.
- [59] Tsuru T, Huang Y, Ali MR, Nishikata A. Hydrogen entry into steel during atmospheric corrosion process. *Corrosion Science*. 2005;47:2431-40.
- [60] Matsumoto FM. *Eletrodos Quimicamente Modificados com Filmes de Pentacianoferratos*. São Paulo: Universidade de São Paulo-USP; 1995.
- [61] Lane RF, Hubbard AT. Electrochemistry of Chemisorbed molecules. I. Reactants connected to electrodes through olefinic substituents. *Journal of Physical Chemistry*. 1973;77:1401-10.
- [62] Lane RF, Hubbard AT. Electrochemistry of chemisorbed molecules. II. Influence of charged chemisorbed molecules on the electrode reactions of platinum complexes. *Journal of Physical Chemistry*. 1973;77:1411-21.
- [63] Gooding JJ, Lai MH, Goon IY. Nanostructured Electrodes with Unique Properties for Biological and Other Applications. In: Alkire RC, Kolb DM, Lipkowsky J, Ross PN, editors. *Chemically Modified Electrodes 2009*. p. 1-56.
- [64] Scholz F, Schröder U, Gulabosky R. *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*. Berlin: Springer; 2005.
- [65] Scholz F, Nitschke L, Henrion G. A new Procedure for fast electrochemical analysis of solid materials. *Naturwissenschaften*. 1989;76:71-2.
- [66] Rico Y, Bidegain JC, Elsner CI. Synthetic and Natural Iron Oxide Characterization Through Microparticle Voltammetry. *Geofísica Internacional*. 2009;48:221-36.

-
- [67] Yamagishi A. Application of Langmuir-Blodgett method for preparing a clay modified electrode. In: Fitch A, editor. Clay Minerals Society-workshop lectures. Colorado: The Clay Minerals Society; 2002. p. 205.
- [68] Xiang Y, Villemure G. Electrode Modified with synthetic Clay Minerals: Electrochemistry of Cobalt Smectites. *Clays and Clay Minerals*. 1996;44:515-21.
- [69] Wang D, Yu W, Zhu B. A Special solid electrolyte-montmorillonite. *Solid State Ionics*. 1989;34:219-23.
- [70] ZEN J-M, KUMAR AS. The Propects of Clay Mineral Electrodes. *Analytical Chemistry*. 2004;76:205-11.
- [71] Mousty C. Sensors and Biosensors Based on Clay-Modified Electrodes-New Trends. *Applied Clay Science*. 2004;27:159-77.
- [72] Fitch A. Applications of Electrochemistry to the Study of Transport Phenomena in Layered Clays. In: Pinnavaia TJ, Thorpe MF, editors. *Access in Nanoporous Materials*. New York: Plenum Press; 1995. p. 93-109.
- [73] Fitch A, Song J, Stein J. Molecular Structure Effects on Diffusion of Cations in Clays. *Clays and Clay Minerals*. 1996;44:370-80.
- [74] Amonette JE. Iron Redox Chemistry of Clays and Oxide Environmental Applications. In: Fitch A, editor. *Electrochemical Properties of Clays*. Colorado: The Clay Minerals Society; 2002. p. 89-147.
- [75] Moore DM, Jr RCR. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. 2 Edition ed. USA: Oxford; 1997.
- [76] Grygar T, Subrt J, Bohacek J. Electrochemical Dissolution of Goethite by Abrasive Stripping Voltammetry. *Collect Czech Chem Commun*. 1995;60:950-9.
- [77] Grygar T, Dedecek D, Hradil D. Analysis of Low Concentration of free ferric oxides in clays by Vis diffuse reflectance spectroscopy and Voltammetry. *Geologica Carpathica*. 2002;53:1-7.
- [78] Grygar T, Hradil D, Bezdička P, Doušová B, Čapek L, Schneeweiss O. Fe(III)-modified montmorillonite and bentonite: synthesis, chemical and UV-Vis spectral characterization, arsenic sorption, and catalysis of oxidative dehydrogenation of propane. *Clays and Clay Minerals*. 2007;55:165-76.
- [79] Doménech A, Pérez-Ramirez J, Ribera A, Mul G, Kapteijn F, Arends IWCE. Electrochemical characterization of iron sites in ex-framework FeZSM-5. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2002;519:72-84.

-
- [80] Grygar T. Kinetics of Electrochemical Reductive Dissolution of iron (III) hydroxy-oxides. *Collect Czech Chem Commun.* 1995;60:1261-73.
- [81] Heusler KE, Lorenz WJ. Iron, Ruthenium and Osmium. In: Bard AJ, Parsons R, Jordan J, editors. *Standard Potentials in Aqueous Solutions.* New York: CRC; 1985. p. 391-412.
- [82] Švancara I, Schachl K. Testing of unmodified carbon paste electrodes. *Chemiké Listy.* 1999;93:490-9.
- [83] Comba FN, Rubianes MD, Herrasti P, Rivas GA. Glucose biosensing at carbon paste electrodes containing iron nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2010;149:306-9.
- [84] Gligor D, Maicaneanu A, Walcarius A. Iron-enriched natural zeolite modified carbon paste electrode for H₂O₂ detection. *Electrochimica Acta.* 2010;55:4050-6.
- [85] Raof J-B, Ojani R, Abdi S, Hosseini SR. Highly improved electrooxidation of formaldehyde on nickel/poly (o-toluidine)/Triton X-100 film modified carbon nanotube paste electrode. *International Journal of Hydrogen Energy.* 2012;37:2137-46.
- [86] Bi H, Li Y, Liu S, Guo P, Wei Z, Lv C, et al. Carbon-nanotube-modified glassy carbon electrode for simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid: The effect of functional groups. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2012;171–172:1132-40.
- [87] Rezaei B, Damiri S. Voltammetric behavior of multi-walled carbon nanotubes modified electrode-hexacyanoferrate(II) electrocatalyst system as a sensor for determination of captopril. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2008;134:324-31.
- [88] Shahrokhian S, Rastgar S, Amini MK, Adeli M. Fabrication of a modified electrode based on Fe₃O₄NPs/MWCNT nanocomposite: Application to simultaneous determination of guanine and adenine in DNA. *Bioelectrochemistry.* 2012;86:78-86.
- [89] Abbaspour A, Norouz-Sarvestani F. High electrocatalytic effect of Au–Pd alloy nanoparticles electrodeposited on microwave assisted sol–gel-derived carbon ceramic electrode for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy.*
- [90] Habibi B, Dadashpour E. Carbon-ceramic supported bimetallic Pt–Ni nanoparticles as an electrocatalyst for electrooxidation of methanol and ethanol in acidic media. *International Journal of Hydrogen Energy.*
-

-
- [91] Habibi E, Razmi H. Glycerol electrooxidation on Pd, Pt and Au nanoparticles supported on carbon ceramic electrode in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37:16800-9.
- [92] Karim-Nezhad G, Pashazadeh S, Pashazadeh A. Electrocatalytic Oxidation of Methanol and Ethanol by Carbon Ceramic Electrode Modified with Ni/Al LDH Nanoparticles. *Chinese Journal of Catalysis*. 2012;33:1809-16.
- [93] Neto AO, Dias RR, Tusi MM, Linardi M, Spinacé EV. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. *Journal of Power Sources*. 2007;166:87-91.
- [94] Neto AO, Tusi MM, de Oliveira Polanco NS, da Silva SG, Coelho dos Santos M, Spinacé EV. PdBi/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011;36:10522-6.
- [95] Neto AO, Watanabe AY, Brandalise M, Tusi MM, de S. Rodrigues RM, Linardi M, et al. Preparation and characterization of Pt–Rare Earth/C electrocatalysts using an alcohol reduction process for methanol electro-oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;476:288-91.
- [96] Tusi MM, Brandalise M, Verjúlilio-Silva RWR, Correa OV, Villalba JC, Anaissi FJ, et al. Preparation of PtRu/C electrocatalysts by hydrothermal carbonization using different carbon sources. In: E.M. Gaigneaux MDSHPAJJAM, Ruiz P, editors. *Studies in Surface Science and Catalysis*: Elsevier; 2010. p. 551-4.
- [97] Tusi MM, Polanco NSO, da Silva SG, Spinacé EV, Neto AO. The high activity of PtBi/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. *Electrochemistry Communications*. 2011;13:143-6.
- [98] Švancara I, Kalcher K, Walcarius A, Vytras K. *Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes*. India: CRC; 2012.
- [99] Xu C, Shi J, Zhou W, Gao B, Yue Q, Wang X. Bromate removal from aqueous solutions by nano crystalline akaganeite (β -FeOOH)-coated quartz sand (CACQS). *Chemical Engineering Journal*. 2012;187:63-8.
- [100] Yusan SD, Akyil S. Sorption of uranium(VI) from aqueous solutions by akaganeite. *J Hazard Mater*. 2008;160:388-95.
- [101] Kim J, Grey CP. ^2H and ^7Li Solid-State MAS NMR Study of Local Environments and Lithium Adsorption on the Iron(III) Oxyhydroxide, Akaganeite (β -FeOOH). *Chemistry of Materials*. 2010;22:5453-62.

-
- [102] Kolbe F, Weiss H, Morgenstern P, Wennrich R, Lorenz W, Schurk K, et al. Sorption of aqueous antimony and arsenic species onto akaganeite. *J Colloid Interface Sci.* 2011;357:460-5.
- [103] Guo X, Du Y, Chen F, Park HS, Xie Y. Mechanism of removal of arsenic by bead cellulose loaded with iron oxyhydroxide (β -FeOOH): EXAFS study. *J Colloid Interface Sci.* 2007;314:427-33.
- [104] Wang J, Zhang S, Pan B, Zhang W, Lv L. Hydrous ferric oxide-resin nanocomposites of tunable structure for arsenite removal: effect of the host pore structure. *J Hazard Mater.* 2011;198:241-6.
- [105] Chitrakar R, Makita Y, Hirotsu T, Sonoda A. Selective Uptake by Akaganeite (β -FeOOH) of Phosphite from Hypophosphite and Phosphite Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 2012;51:972-7.
- [106] Almeida TP, Fay MW, Zhu Y, Brown PD. In situ TEM investigation of β -FeOOH and α -Fe₂O₃ nanorods. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures.* 2012;44:1058-61.
- [107] Doménech A, Lastras M, Rodríguez F, Osete L. Mapping of corrosion products of highly altered archeological iron using voltammetry of microparticles. *Microchemical Journal.* 2013;106:41-50.
- [108] Jović N, Cvijetićanin N, Babić-Stojić B, Makovec D, Jokanović V. Synthesis of hematite and iron oxyhydroxide nanocrystals by precipitation of Fe³⁺ ions inside oleic acid micelles. *Ceramics International.* 2013.
- [109] Song X, Boily J-F. Competitive ligand exchange on akaganéite surfaces enriches bulk chloride loadings. *Journal of Colloid and Interface Science.* 2012;376:331-3.
- [110] Yue J, Jiang X, Kaneti YV, Yu A. Deposition of gold nanoparticles on β -FeOOH nanorods for detecting melamine in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science.* 2012;367:204-12.
- [111] Anaissi FJ, Villalba JC, Fugiwara ST, Cótica LF, Lima CR, Zamora-Peralta P. Caracterização e Propriedades do Material Coloidal Nanoestruturado beta-FeOOH/Bentonita. *Química Nova.* 2009;32:2006-10.
- [112] Schwertmann U, Cornell RM. *Iron Oxides in the Laboratory-Preparation and Characterization.* Second ed. Germany: Wiley-VCH; 2000.
- [113] Meunier A, Velde B. *Illite.* Germany: Springer; 2004.

-
- [114] Yariv S, Cross H. *Organo-Clay Complexes and Interactions*. USA: Marcel Dekker; 2002.
- [115] Bakoyannakis DN, Deliyanni EA, Zouboulis AI, Matis KA, Nalbandian L, Kehagias T. Akaganeite and goethite-type nanocrystals: synthesis and characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003;59:35-42.
- [116] Bibi I, Singh B, Silvester E. Akaganéite (β -FeOOH) precipitation in inland acid sulfate soils of south-western New South Wales (NSW), Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2011;75:6429-38.
- [117] Brayner R, Yepremian C, Djediat C, Coradin T, Herbst F, Livage J, et al. Photosynthetic microorganism-mediated synthesis of akaganeite (β -FeOOH) nanorods. *Langmuir*. 2009;25:10062-7.
- [118] Dahoumane SA, Djediat C, Yéprémian C, Couté A, Fiévet F, Brayner R. Design of magnetic akaganeite cyanobacteria hybrid-biofilms. *Thin Solid Films*. 2010.
- [119] Deliyanni EA, Bakoyannakis DN, Zouboulis AI, Matis KA, Nalbandian L. *Microporous-and-Mesoporous-Materials_Akaganeite-type-[beta]-FeO(OH)-nanocrystals-preparation-and-characterization*. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2001;42:49-57.
- [120] Ishikawa T, Nitta S, Kondo S. Fourier-transform infrared spectroscopy of colloidal α -, β - and γ -ferric oxide hydroxides. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1986;82:2401-10.
- [121] Murad E, Bishop J. The Infrared Spectrum of Synthetic Akaganéite. *American Mineralogist*. 2000;85:716-21.
- [122] Rémazeilles C, Refait P. On the formation of β -FeOOH (akaganeite) in chloride containing environments. *Corrosion Science*. 2007;49:844-57.
- [123] Šarić A, Musić S, Nomura K, Popović S. Microstructural properties of Fe-oxide powders obtained by precipitation from FeCl₃ solutions. *Materials Science and Engineering: B*. 1998;56:43-52.
- [124] Song X, Boily J-F. Variable Hydrogen Bond Strength in Akaganéite. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012;116:2303-12.
- [125] Song X, Boily JF. Competitive ligand exchange on akaganeite surfaces enriches bulk chloride loadings. *J Colloid Interface Sci*. 2012;376:331-3.

-
- [126] Villalba JC, Constantino VR, Anaissi FJ. Iron oxyhydroxide nanostructured in montmorillonite clays: Preparation and characterization. *J Colloid Interface Sci.* 2010;349:49-55.
- [127] Hu Y, Shan Y, Chen K. TG/DSC analysis of Fe₈(OOH)₁₆Cl_{1.3} nanospindles. *Materials Research Bulletin.* 2008;43:2703-8.
- [128] Musić S, Krehula S, Popović S. Thermal decomposition of β -FeOOH. *Materials Letters.* 2004;58:444-8.
- [129] Chambaere D, Govaert A, de Sitter J, de Grave E. A Mössbauer investigation of the quadrupole splitting in β -FeOOH. *Solid State Communications.* 1978;26:657-9.
- [130] Garcia KE, Barrero CA, Morales AL, Greneche J-M. Magnetic structure of synthetic akaganéite: A review of Mössbauer data. *RevFacIngUniv Antioquia.* 2009;49:185-91.
- [131] Murad E. Mössbauer and X-Ray Data on Beta-FeOOH. *Clay Minerals.* 1979;14:273-83.
- [132] Xia C, Ning W. A novel non-enzymatic electrochemical glucose sensor modified with FeOOH nanowire. *Electrochemistry Communications.* 2010;12:1581-4.
- [133] A. Borrás C, Romagnoli R, Lezna RO. In-situ spectroelectrochemistry (UV-visible and infrared) of anodic films on iron in neutral phosphate solutions. *Electrochimica Acta.* 2000;45:1717-25.
- [134] Benzakour J, Derja A. Electrochemical Passivation of Iron in Phosphate Medium. *Electrochimica Acta.* 1993;- 38:2547- 50.
- [135] Benzakour J, Derja A. Characterisation of the passive film on iron in phosphate medium by voltammetry and XPS measurements. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 1997;437:119-24.
- [136] Flis J. The passivation of iron-carbon alloys in acidic phosphate solution and its relation to stress corrosion cracking. *Corrosion Science.* 1985;25:317-30.
- [137] Hakansson B, Augustsson PE, Vannerberg NG. The influence of phosphate ions on the polarisation behaviour of iron. *Electrochimica Acta.* 1983;28:791-9.
- [138] Kozłowski W, Flis J. An ellipsometric study of the effect of phosphate anions in borate solution on anodic films grown on iron. *Corrosion Science.* 1991;32:861-75.

-
- [139] Ogura K, Majima T. Formation and reduction of the passive film on iron in phosphate-borate buffer solution. *Electrochimica Acta*. 1978;23:1361-5.
- [140] Hu Y, Chen K. Crystal splitting in the growth of β -FeO(OH). *Journal of Crystal Growth*. 2007;308:185-8.
- [141] Musić S, Czakó-Nagy I, Salaj-Obelić I, Ljubešić N. Formation of α -Fe₂O₃ particles in aqueous medium and their properties. *Materials Letters*. 1997;32:301-5.
- [142] Bailey JB, Brinker CJ, Mecartney ML. Growth Mechanisms of Iron Oxide Particles of Differing Morphologies from the Forced Hydrolysis of Ferric Chloride Solutions. *J Colloid Interface Sci*. 1993;157:1-13.
- [143] Mackay AL. Beta-Ferric oxyhydroxide-akaganéite. *Mineralogical Magazine*. 1962;33:270-80.
- [144] Blake RI, Hessevick RE, Finger LW. Refinement of the Hematite Structure. *The American Mineralogist*. 1966;51:123-9.
- [145] Albani OA, Gassa LM, Zerbino JO, Vilche JR, Arvia AJ. Comparative study of the passivity and the breakdown of passivity of polycrystalline iron in different alkaline solutions. *Electrochimica Acta*. 1990;35:1437-44.
- [146] Musić S, Šarić A, Popović S. Effects of urotropin on the formation of β -FeOOH. *Journal of Molecular Structure*. 1997;410–411:153-6.
- [147] Hurlen T. Anodic behaviour of iron in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*. 1963;8:609-19.
- [148] Flis-Kabulska I. Hydrogen entry into iron after potential jumps from cathodic to anodic polarization in 0.1 M NaOH without and with EDTA or sodium molybdate. *Electrochimica Acta*. 2010;55:1912-8.
- [149] Geana D, Miligy AAE, Lorenz WJ. Electrochemical behavior of iron in alkaline sulphate solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1974;4:337-45.
- [150] Flis J, Flis-Kabulska I, Zakroczyński T. Corrosion and passivation of iron and its nitrated layer in borate buffer. *Electrochimica Acta*. 2009;54:1810-9.
- [151] Damjanovic A, Dey A, Bockris JOM. Kinetics of oxygen evolution and dissolution on platinum electrodes. *Electrochimica Acta*. 1966;11:791-814.
- [152] Bockris JOM, Habib MA. Contributions of water dipoles to double layer properties: A three-state water model. *Electrochimica Acta*. 1977;22:41-6.

-
- [153] Bockris JOM, Genshaw MA, Brusic V, Wroblowa H. The mechanism of the passivation of iron in neutral solutions: An ellipsometric and coulometric investigation. *Electrochimica Acta*. 1971;16:1859-94.
- [154] Moore DM, Jr RCR. X- Ray diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Second Edition ed. USA: Oxford University Press; 1997.
- [155] J.Cuadros, Altaner SP. Compositional and structural features of the octahedral sheet in mixed-layer illite-smectite from bentonites. *European Journal of Mineralogy*. 1998;10:111-24.
- [156] Rouquerol F, Rouquerol J, Llewellyn P. Thermal Analysis. In: Bergaya F, Theng BKG, Lagaly G, editors. *Handbook of Clay Science*. China: Elsevier; 2006. p. 1003-17.
- [157] Takahashi K, Bardwell JA, MacDougall B, Graham MJ. Mechanism of anodic dissolution and passivation of iron I. Behavior in neutral acetate buffer-solutions. *Electrochimica Acta*. 1992;37:477-87.
- [158] Takahashi K, Bardwell JA, MacDougall B, Graham MJ. Mechanism of anodic dissolution and passivation of iron II. Comparison of the behavior in neutral benzoate and acetate buffer solutions. *Electrochimica Acta*. 1992;37:489-94.
- [159] Azambuja DS, Holzle LR, Muller IL, Piatnicki CMS. Electrochemical behaviour of iron in neutral solutions of acetate and benzoate anions. *Corrosion Science*. 1999;41:2083-97.
- [160] Matsumoto FM. *Eletrodos Quimicamente Modificados com Filmes de Pentacianoferratos*. São Paulo: Universidade de São Paulo-USP; 1995.
- [161] Ozeki T, Watanbe I, Ikeda S. Study of the prussian blue/prussian white redox reaction by cyclic voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1987;236:209-18.
- [162] Ricci F, Palleschi G. Sensor and biosensor preparation, optimisation and applications of Prussian Blue modified electrodes. *Biosensors and Bioelectronics*. 2005;21:389-407.
- [163] Itaya K, Ataka. T, Toshima S. Spectroelectrochemistry and electrochemical preparation method of Prussian blue modified electrodes. *Journal of the American Chemical Society*. 1982;104:4767-72.
- [164] Mancey DS, Shoesmith DW, Lipkowski J, McBride AC, Noël J. An Electrochemical Investigation of the Dissolution of Magnetite in Acidic Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*. 1993;140:637-42.

-
- [165] Flis J. Stress corrosion cracking of armco iron in phosphate solutions. *Corrosion Science*. 1979;19:151-64.
- [166] Flis J, Oranowska H, Szklawarska-Smialowska Z. An Ellipsometric Stud of Surface Films Grown on Iron and Iron-Carbon Alloys in 0.05 M KOH. *Corrosion Science*. 1990;30:1085-99.
- [167] Chen CT, Cahan BD. The Nature of The Passive Film on Iron. *Journal of the Electrochemical Society*. 1982;129:17-26.
- [168] Strens GGJ, Wood BJ. Diffuse Reflectance Spectra and Optical Properties of Some Iron and Titanium Oxides and Oxyhydroxides. *Mineralogical Magazine*. 1979;43:347-54.
- [169] Grygar T. The electrochemical dissolution of iron (III) and chromium (III) oxides and ferrites under conditions of abrasive stripping voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1996;405:117-25.
- [170] Xia C, Ning W. A novel non-enzimatic electrochemical glucose sensor modified with FeOOH nanowire. *Electrochem. Communications*. 2010;12:1581-4.