

"Este exemplar corresponde à redação final da Tese defendida por POMPEU PEREIRA DE ABREU FILHO e aprovada pela Comissão Julgadora."

Campinas, 05 de Março de 1987.



Fernando Galembeck

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"TERMÓLISE DE HIDROXOSSAIS DE FERRO III"

POMPEU PEREIRA DE ABREU FILHO

TESE DE MESTRADO

Orientador: FERNANDO GALEMBECK

1987

## AGRADECIMENTOS

Agradeço:

ao *Fernando Galembek*, pela sugestão do tema, idéias e sugestões durante o trabalho e orientação crítica.

ao *Nilso Bareli*, pela obtenção das micrografias eletrônicas de varredura e difratogramas de raios-X.

ao *Yoshio Kawano*, pela obtenção dos difratogramas de raios X.

ao *Valentim B. Lazarine*, pelas análises de carbono.

ao *Sérgio Gama*, pela obtenção das curvas de magnetização.

aos colegas, *Eduardo, Ricardo, Marcelo, Lucho, Adley, Mariete, Beth, Maria do Carmo, Cecília, Anita, Leda, Carminha e Maria Célia* pelo convívio no laboratório.

ã *Eliete e Eliene* pela datilografia.

a todos os colegas, professores e funcionários do IQ-UNICAMP que apoiaram a realização deste trabalho.

ã *FAPESP e ao CNPq* pelo apoio financeiro.

Aos meus pais e à Sônia

# ÍNDICE

	pág.
RESUMO.....	01
ABSTRACT.....	02
SÍMBOLOS E ABREVIações.....	03
CAPÍTULO 1 - Introdução e Objetivos	
1.1 - Introdução .....	04
1.2 - Objetivos .....	07
1.3 - Óxidos de ferro .....	08
1.3.1 - Classificação química .....	08
1.3.2 - Gênese das estruturas cristalinas dos óxidos de ferro .....	08
1.3.3 - Estruturas cristalinas dos óxidos de ferro e dos correspondentes óxidos hidratados .....	14
1.3.4 - Usos dos óxidos de ferro .....	21
1.3.5 - Métodos de preparação .....	21
1.3.5.1 - Preparação de partículas des tinadas a superfícies de gra vação .....	22
1.3.6 - Propriedades magnéticas de óxidos de ferro .....	25
1.4 - Sinterização e ativação .....	29
1.4.1 - Decomposição térmica de $Mg(OH)_2$ ao ar .....	31
1.4.2 - Decomposição térmica (ao ar) de hidró xido de ferro (III) não cristalino .....	32

1.4.3 - Outros resultados da decomposição térmica de hidróxido de ferro (III) não-cristalino (na presença de íons contaminantes: $\text{Cl}^-$ e $\text{SO}_4^{2-}$ ) e da lepidocrocita .....	34
1.4.4 - Decomposição do oxalato de ferro (III) ao ar .....	35
1.5 - Termólise de acetatos metálicos .....	36
1.6 - Termólise de oxalato de ferro (II) .....	37
 CAPÍTULO 2 - Métodos Instrumentais Empregados.	
Fundamentos	
2.1 - Determinação de carbono .....	39
2.2 - Determinação de área superficial específica.....	39
2.3 - Análise térmica .....	41
2.4 - Espectrofotometria no infravermelho .....	41
2.5 - Difração de raios X .....	48
2.6 - Microscopia eletrônica de varredura .....	50
2.7 - Magnetometria .....	51
 CAPÍTULO 3 - Materiais e Métodos	
3.1 - Materiais .....	53
3.2 - Metodologia .....	53
3.2.1 - Preparação das amostras .....	53
3.2.2 - Análise de nitrato .....	57
3.2.3 - Determinação de Fe (II) e Fe total .....	57
3.2.4 - Determinação de carbono total .....	57
3.2.5 - Termogravimetria .....	58
3.2.6 - Calorimetria diferencial de varredura.....	58

3.2.7	- Medições de área superficial específica.....	58
3.2.7.1	- Cálculo da área superficial específica .....	60
3.2.7.2	- Pré-aquecimento dos sólidos empregados nas medições de área superficial específica .....	62
3.2.8	- Espectrofotometria no infravermelho .....	62
3.2.9	- Difração de raios X .....	63
3.2.10	- Microscopia eletrônica de varredura .....	63
3.2.11	- Curvas de magnetização .....	64

#### CAPÍTULO 4 - Resultados Experimentais e Discussão

4.1	- Transformação térmica de hidroxossais de ferro(III)...	67
4.1.1	- Termogravimetria .....	67
4.1.2	- Determinação de área superficial específica.....	67
4.1.3	- Espectrofotometria no infravermelho .....	70
4.1.4	- Difração de raios X .....	76
4.1.5	- Determinação de Fe total .....	78
4.1.6	- Discussão .....	78
4.2	- Transformação térmica de hidroxoacetatos de ferro (III) .....	83
4.2.1	- Caracterização das amostras .....	83
4.2.2	- Determinação de área superficial específica .....	85
4.2.3	- Espectrofotometria no infravermelho .....	90
4.2.4	- Difração de raios X .....	96
4.2.5	- Microscopia eletrônica de varredura .....	98
4.2.6	- Determinação de Fe (II) e Fe total .....	98

4.2.7	- Determinação de carbono .....	101
4.2.8	- Calorimetria diferencial de varredura.....	102
4.2.9	- Magnetização .....	104
4.2.10	- Outros resultados.....	106
4.2.11	- Discussão .....	107
4.2.11.1	- Métodos de preparação do hidroxoacetato de ferro (III) (HAF).....	107
4.2.11.2	- Comparação entre os resulta dos obtidos com amostras de HAF, preparadas pelo método B (item 3.2.1) e com amostras de HAF, obti das por Jafelicci e Conforto (5 e 6).....	107
4.2.11.3	- Estrutura dos compostos formados .....	109
4.2.11.4	- Transformações térmicas.....	111
4.2.11.5	- Características magnéti cas dos óxidos obtidos.....	115
CAPÍTULO 5		
5	- Conclusões .....	116
CAPÍTULO 6		
6	- Perspectivas .....	117
CAPÍTULO 7		
7	- Referências Bibliográficas.....	118

## R E S U M O

Transformações térmicas (em atmosfera de  $N_2$  e ao ar) sofridas por hidróxido e hidroxossais de ferro (III), amorfos, obtidos por hidrólise de nitrato férrico em meio etanólico na presença de um co-ânion (acetato, fosfato, EDTA), foram estudadas por: termogravimetria, calorimetria diferencial de varredura, medições de área superficial pelo método BET, difração de raios X, espectrofotometria no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.

O aquecimento provoca uma ativação inicial (até  $230^{\circ}C$ ) seguida de uma redução de área superficial dos sólidos. A velocidade e a dependência térmica desta redução de área dependem do co-ânion. Existe um limiar de temperatura para as transformações térmicas, abaixo do qual não há redução de área.

Para o hidroxofosfato de ferro (III) a redução da área superficial e as perdas de massa são menos pronunciadas e não houve cristalização do sólido com o aquecimento.

A termólise do hidroxoacetato e hidroxoetilenodiaminotetracetato de ferro (III), conduz à formação de magnetita ( $Fe_3O_4$ ), que foi acompanhada por difração de raios X e determinação de Fe(II). Fez-se a caracterização físico-química da magnetita obtida, que se apresenta como aglomerados informes de partículas pequenas. Quando oxidada ao ar a  $250^{\circ}C$ , transforma-se em maghemita ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) com propriedades magnéticas semelhantes às encontradas na literatura para partículas não aciculares de maghemita.



## A B S T R A C T

The thermally induced transformations of amorphous iron (III) hydroxide and hydroxosalts were studied by thermogravimetry, differential scanning calorimetry, surface area measurements, X-ray diffraction, infrared spectrophotometry and scanning electron microscopy. Iron hydroxide and hydroxosalts were prepared by hydrolysis of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in ethanolic medium, in the presence of the appropriate co-anion (acetate, phosphate, EDTA).

As a result of heating there is an initial (up to  $230^\circ\text{C}$ ) activation of the solids, followed by a reduction of their surface area. The rate of surface area reduction is dependent of the co-anion. There is a temperature threshold for surface area reduction; below this threshold no area reduction is detected.

In the case of Fe(III) hydroxophosphate surface area reduction and weight losses are not as pronounced as in the other cases. Also, no crystallization is detected, under heating.

The thermolysis of iron(III) hydroxoacetate and hydroxo-EDTAate yields magnetite, which formation was monitored as a function of time and temperature, by X-ray diffraction and Fe(II) determination. Magnetite is obtained as shapeless aggregates of small particles. By heating under air to  $250^\circ\text{C}$  this magnetite is transformed to maghemite. The magnetic properties found for the last product are similar to those found in the literature for isometric maghemite.

## SÍMBOLOS E ABREVIACIONES

HAF	-	Hidroxoacetato de ferro (III)
HEF	-	Hidroxoetilenodiaminotetracetato de ferro (III)
HPF	-	Hidroxofosfato de ferro (III)
$\mu_B$	-	Magneton de Bohr
$M_s$	-	Magnetização de saturação
$M_r$	-	Magnetização de remanência
$m_s$	-	Momento magnético de saturação
$m_r$	-	Momento magnético remanente
$\sigma_r$	-	Magnetização de remanência por unidade de massa
$\sigma_s$	-	Momento de saturação por unidade de massa
$H_c$	-	Força coercitiva
$\theta_c$	-	Temperatura de Curie
$T_N$	-	Temperatura Néel
Oe	-	Oersted
$T_g$	-	Temperatura de transição vítrea
emu	-	Unidade eletromagnética
$\sigma_{so}$	-	Momento de saturação por unidade de massa a $0^\circ K$

---

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## 1.1 - Introdução

O aquecimento em sólidos acarreta transformações relacionadas com: a) composição química, b) estrutura, inclusive cristalina, c) morfologia e d) energia livre de superfície. Vários estudos foram feitos sobre transformações térmicas em sólidos.

Um caso ilustrativo é o da pirólise, ao ar, da alumina trihidratada ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) acompanhada por difração de raios-X (figura 1.1.1., ref. 1) mostrando que, após a perda de duas moléculas de água há uma mudança estrutural e em seguida, após a perda de terceira molécula

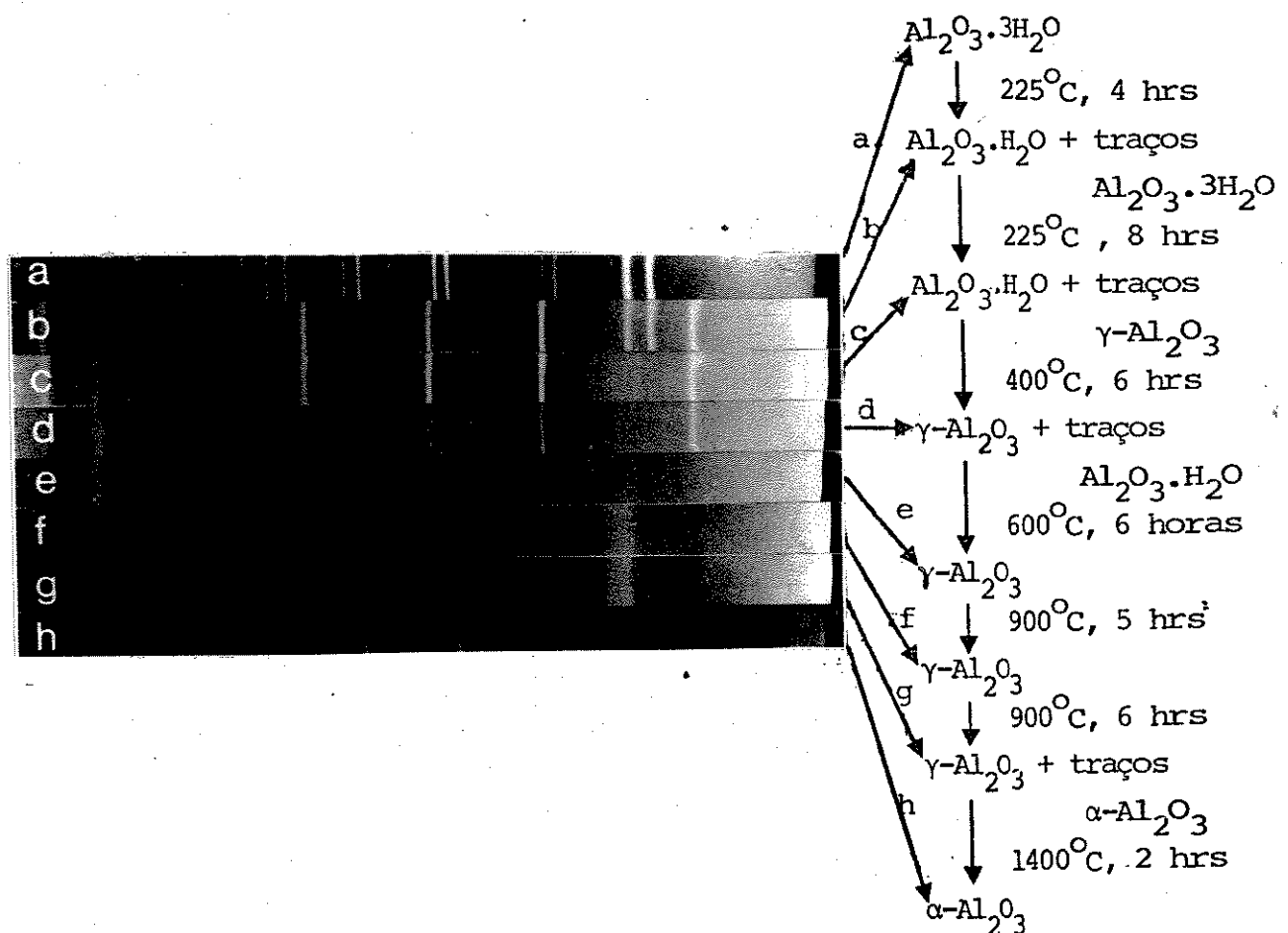


Figura 1.1.1 - Pirólise da Alumina trihidratada ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ): difratogramas de raios X (1)

uma ruptura no retículo cristalino levando a um estado não ordenado (difratogramas  $e$ ,  $f$ ).

O ordenamento só é restabelecido com aquecimento em temperatura mais elevada ( $1400^{\circ}\text{C}$ ), quando ocorre a formação de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Entre várias formas estruturais de alumina hidratada e anidra envolvidas na pirólise mencionada sabe-se que apenas, a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  possui poder de adsorção elevado, permitindo o seu uso em separações cromatográficas. Tal fato pode exemplificar a dependência entre a desordem em sólidos e o seu poder de adsorção, devido à elevada energia livre de superfície (atividade superficial).

Um segundo exemplo importante de geração de atividade superficial ocorre na obtenção de carvão ativado onde existe uma desordem molecular, devido às condições de preparação tornando-o amorfo, de elevada área superficial e com energia livre de superfície elevada.

As mudanças morfológicas em sólidos cristalinos puros ocorrem provocando alterações na estrutura cristalina e também a sinterização. A sinterização corresponde a um processo de aglomeração por meios térmicos de partículas de sólido finamente divididas. A temperatura na qual os processos de sinterização ocorrem em sólidos puros pode ser expressa como:

$$\alpha = \frac{T}{T_m}$$

onde  $T_m$  é a temperatura de fusão (K) do sólido cristalino puro e  $T$  a temperatura (K), mais baixa, na qual ocorre a sinterização chamada temperatura Tammann (2). Via de regra  $\alpha = 0,5$ .

Os processos de sinterização de sólidos cristalinos pu-

ros. são bastante bem compreendidos, ao menos do ponto de vista da Química de Superfície porém não se pode dizer o mesmo para sólidos amorfos; por exemplo, não existe trabalho sistemático sobre o crescimento de partículas de óxidos, hidróxidos e hidroxossais amorfos. Na pesquisa bibliográfica realizada foram encontrados apenas dois trabalhos (3 e 4) onde há dados que mostram o crescimento de partículas em preparações de hidróxido de ferro (III) amorfo.

Estudos desenvolvidos por Jafelicci e Conforto (5 e 6) sobre partículas de hidróxido de ferro (III) preparadas por oxidação do pentacarbonilferro em meio etanólico, revelaram a presença de acetato incorporado às estruturas do hidróxido obtido, constatando-se que o acetato é liberado por aquecimento ao ar e as partículas do sólido coalescem e crescem rapidamente em temperaturas relativamente baixas ( $< 300^{\circ}\text{C}$ ). Esta observação despertou o interesse deste trabalho, por ser este um fenômeno análogo ao de sinterização de óxidos que ocorre (no caso do ferro) a temperaturas (de Tammann) mais elevadas sendo que a mais baixa temperatura de sinterização mencionada nas referências encontradas foi a de  $400^{\circ}\text{C}$  (7)

A coalescência de hidroxossais e concomitante transformação em óxidos cristalinos (6 e 8) deveria permitir a obtenção a baixas temperaturas, de sólidos poli-cristalinos, compactos, inorgânicos e dotados de elevada resistência química. Materiais com estas características despertam, hoje, muito interesse (9). Os objetivos e parte dos conceitos utilizados na presente Tese são afins dos encontrados em trabalhos contemporâneos de pesquisa sobre os chamados processos sol-gel (10).

## 1.2 - Objetivos

Este trabalho teve os seguintes objetivos iniciais:

- estudo das transformações térmicas de hidroxossais de ferro(III) amorfos preparados a partir da hidrólise de sais de ferro, em meio etanólico na presença de diferentes co-ânions (acetato, fosfato, EDTA).
- estudo das influências dos co-ânions (acetato, fosfato, EDTA) na coalescência e crescimento de partículas amorfas dos respectivos hidroxossais.
- obtenção de sólidos compactos, policristalinos ou parcialmente cristalinos, em temperaturas baixas ( $< 300^{\circ}\text{C}$ )

Entretanto no decorrer do trabalho constatou-se que a decomposição térmica dos hidroxocarboxilatos de ferro(III) em atmosfera de  $\text{N}_2$  produz magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), que constitui um material ferromagnético de grande importância. A partir desta constatação, mais um objetivo foi incorporado ao trabalho:

- estudo da decomposição térmica do hidroxoacetato de ferro(III) em atmosfera de  $\text{N}_2$  e das propriedades magnéticas do produto obtido ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

### 1.3 - Óxidos de Ferro

#### 1.3.1 - Classificação química

Uma maneira útil de se classificar os óxidos é fazê-la em termos de suas propriedades ácido-básicas, que estão diretamente relacionados com o tipo de ligação metal-oxigênio que, pode variar desde ligações essencialmente iônicas até covalentes.

Entre os diversos elementos que formam óxidos encontram-se os elementos de transição, que foram classificados por Phillips et alii ( 11 ), quanto ao comportamento químico (Tabela 1.3.1). Nota-se que existem óxidos básicos, ácidos e anfóteros e observa-se ainda que a acidez aumenta à medida que cresce o número de oxidação. Por exemplo, os óxidos dos metais de transição com número de oxidação baixo são óxidos básicos (iônicos, reagem com ácidos produzindo sais) e com número de oxidação alto são óxidos ácidos (covalentes, reagem com bases formando sais). Existem ainda os óxidos anfóteros.

Os óxidos de ferro, podem existir com o ferro apresentando número de oxidação +2 ou +3, são classificados como básicos (iônicos) e podem possuir uma composição não estequiométrica.

#### 1.3.2 - Gênese das estruturas cristalinas dos óxidos de ferro

Os óxidos em geral, e particularmente os óxidos ferro, são todos compostos binários do tipo  $Fe_xO_y$ , podendo possuir  $x =$  ou  $\neq$  de  $y$ ; quando se cristalizam, possibilitam que os átomos se arranquem num modelo tridimensional ordenado formando cristais de diferentes estruturas.



Tabela - 1.3.1 ( 11 )

número de grupo	configuração eletrônica	Elementos	Estado de oxidação									
			+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8		
III-B	d <sup>1</sup>	Sc Y La			M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
IV-B	d <sup>2</sup>	Ti Zr Hf		(MO)	(M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	MO <sub>2</sub>						
V-B	d <sup>3</sup>	V Nb Ta		(MO)	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MO <sub>2</sub>	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
VI-B	d <sup>4</sup>	Cr Mo W	óxidos básicos	(MO)	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MO <sub>2</sub>	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MO <sub>3</sub>				
VII-B	d <sup>5</sup>	Mn Tc Re	básicos	MO	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MO <sub>2</sub>	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MO <sub>3</sub>	M <sub>3</sub> O <sub>7</sub>			
	d <sup>6</sup>	Fe Ru Os		MO	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MO <sub>2</sub>					MO <sub>4</sub>	
VIII-B	d <sup>7</sup>	Co Rh Ir		MO	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(MO <sub>2</sub> )		óxidos ácidos				
	d <sup>8</sup>	Ni Pd Pt		MO	(M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(MO <sub>2</sub> )						
I-B	d <sup>10</sup>	Cu Ag Au	M <sub>2</sub> O	MO	(M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )							
II-B	d <sup>10</sup>	Zn Cd Hg		MO								

Os óxidos entre parênteses são considerados muito instáveis; os sublinhados não são estequiométricos.

Uma maneira simples de ilustrar os arranjos atômicos para os íons de ferro e oxigênio é empregar o modelo de empacotamento de esferas idênticas, de modo a atingir uma densidade máxima. Neste modelo os íons de oxigênio podem ser imaginados como sendo as esferas que formam o retículo compacto, enquanto que, os íons de ferro ocupam os intertícios ou os "vazios" entre as esferas do empacotamento denso. Para levar avante esta idéia, é necessário ver como um empacotamento denso de esferas pode ser conseguido e, a seguir examinar a geometria dos "buracos" nos retículos compactos.

A figura 1.3.1, mostra um empacotamento denso de esferas cujos centros estão situados num plano de uma rede bidimensional. As esferas, podem ser átomos carregados, por exemplo íons O<sup>2-</sup>, no caso dos óxidos. Tomando-se, inicialmente um modelo de esferas

neutras (Figura 1.3.1), nota-se que cada esfera é rodeada por 6 outras que são chamadas de vizinhas mais próximas.

Para uma referência futura, os lugares ocupados por cada uma das esferas será designado com a letra a. Um estudo da figura 1.3.1, sugere que uma segunda camada de esferas pode ser adicionada, colocando-se as esferas nas depressões ou nos "vazios" da primeira camada. Todas as depressões são idênticas, mas podem ser divididas em dois grupos (b e c).

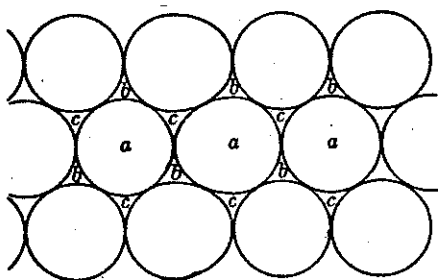


Figura 1.3.1 - Esquema simples de esferas num arranjo compacto

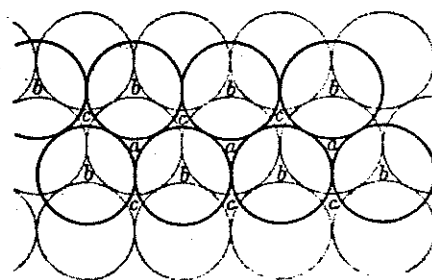


Figura 1.3.2 - Duas camadas de esferas num empacotamento compacto

Se colocarmos uma esfera num lugar marcado b, não podemos colocar uma outra no lugar adjacente c e vice-versa. Assim todas as esferas que formam a segunda camada de empacotamento denso precisam ser colocadas nos lugares b ou c. O arranjo produzido pela escolha dos lugares b é visto na figura 1.3.2.

Quando tentamos adicionar uma terceira camada, aparecem duas, possibilidades. Inicialmente as esferas da terceira camada seriam dispostas de maneira a ficarem eclipsadas em relação às esferas da primeira (diretamente acima do centro da esfera, a, da primeira camada). Uma segunda alternativa seria colocar as esferas

da terceira camada sobre as posições c da primeira camada.

Na primeira alternativa a sequência das camadas continuaria indefinidamente como ab ab ab, etc., resultando numa estrutura hexagonal compacta (Figura 1.3.3). Na segunda alternativa a sequência seria abc abc, etc. (que também continuaria indefinidamente resultando num retículo cúbico compacto (Figura 1.3.4).

Figura 1.3.3

Empacotamento hexagonal compacto de esferas:

- a) normal e  
b) vista expandida

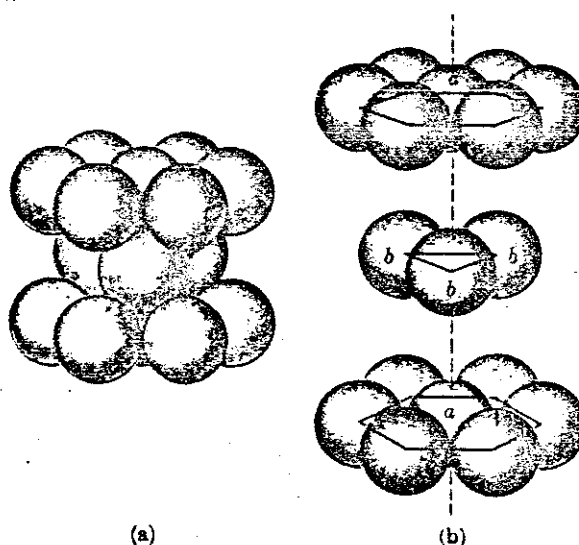
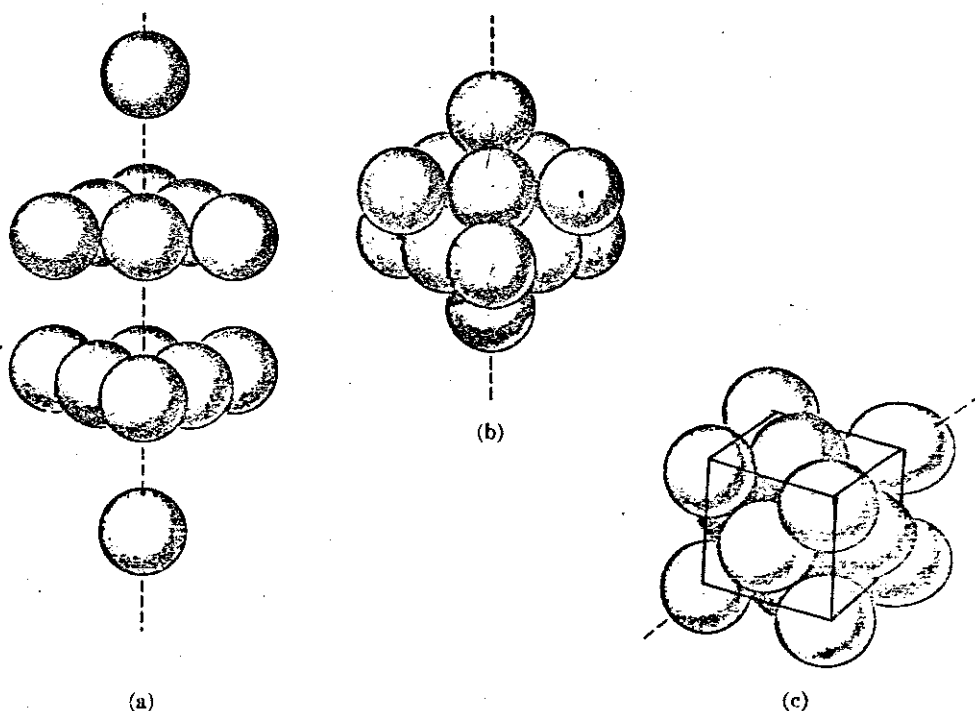


Figura 1.3.4

Empacotamento cúbico compacto de esferas:

- a) e b) unidades formadas a partir de camadas de máximo empacotamento e  
c) rotação para mostrar a simetria cúbica



Considerando-se agora, o arranjo dos óxidos de ferro , onde as esferas empacotadas não são neutros, mas sim íons  $O^{2-}$ , poderia se imaginar que as estruturas compactas de esferas seriam aparentemente instáveis. Entretanto os íons ferro por serem menores que os íons  $O^{2-}$ , podem situar-se dentro de pequenos interstícios ou "vazios" entre as esferas (íons  $O^{2-}$ ) do empacotamento compacto. A presença dos íons ferro nos respectivos interstícios expandem a rede cristalina ligeiramente, eliminando o contato ânion-ânion. A coordenação do íon ferro com os íons  $O^{2-}$ , estabiliza o retículo.

Devido, ao papel relevante para a estabilização dos óxidos de ferro, dos interstícios existentes no retículo, torna-se necessário expor com detalhes a geometria desses "buracos".

Como vimos anteriormente uma das unidades básicas em qualquer das estruturas compactas é uma esfera que repousa sobre 3 outras como se vê na figura 1.3.5 . Ligando-se o centro das quatro esferas neste arranjo, obtém-se um tetraedro regular. Por isso o espaço no centro deste tetraedro é chamado local ou sítio tetraédrico. Num retículo compacto, cada esfera está em contato com três outras na camada superior. Como resultado, existem dois locais tetraédricos associados a cada esfera.

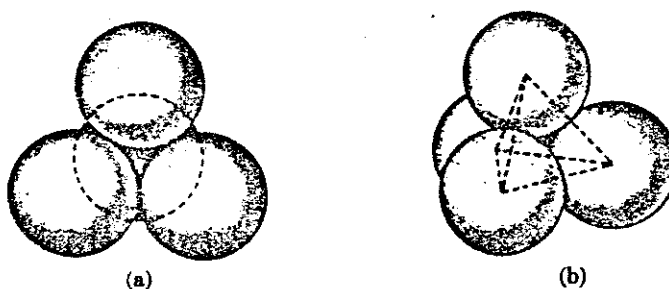


Figura 1.3.5 - Construção de um interstício tetraédrico num retículo de empacotamento denso

Nota-se, que um átomo de ferro ao se alojar num interstício tetraédrico fica sujeito a um campo tetraédrico e, portanto deverá se coordenar com os quatro íons óxidos ao seu redor.

Existe um segundo tipo de lugar intersticial nos retículos compactos. Este lugar se encontra rodeado por 6 esferas cujos centros se localizam nos vértices de um octaédro regular, como se vê na figura 1.3.6 .

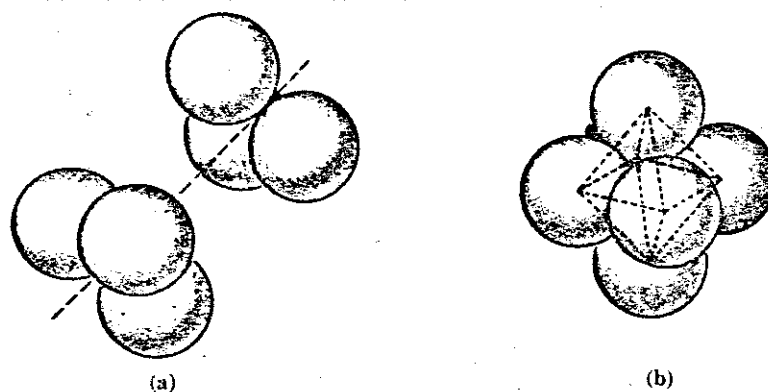


Figura - 1.3.6 - Construção de um interstício octaédrico num retículo de empacotamento denso

A existência desses lugares octaédricos nos retículos compactos é mais fácil de reconhecer se imaginarmos que cada face de um octaédro regular é um triângulo equilátero. A figura 1.3.6 , mostra, portanto que um lugar octaédrico pode ser produzido por dois conjuntos de três esferas, cada conjunto formando, em planos paralelos, triângulos equiláteros cujos vértices apontam para direções opostas. Neste caso os átomos de ferro ao ocuparem um interstício octaédrico, ficarão sujeitos a um campo octaédrico e apresentarão um número de coordenação igual a 6 .

### 1.3.3 - Estruturas cristalinas dos óxidos de ferro e dos correspondentes óxidos hidratados

Os óxidos de ferro, juntamente com suas variedades hidratadas, apresentam estruturas cristalinas que pertencem basicamente a 4 sistemas cristalinos: cúbico, romboédrico, ortorrômbico e hexagonal.

Em todas as estruturas, os íons Fe(III) e Fe(II) encontram-se ocupando os interstícios existentes no retículo. Sendo que os íons Fe(III), de configuração  $d^5$ , devido a uma energia de estabilização do sítio octaédrico (EESO) (definida por Huheey (ref. 12) como sendo a diferença entre as energias de estabilização do campo cristalino octaédrico e tetraédrico) igual a zero, se mostram sem nenhuma preferência pela ocupação de sítios octaédricos e/ou tetraédricos.

O mesmo não ocorre com os íons Fe(II), de configuração  $d^6$ , que apresentam EESO, segundo Huheey (12) de  $1.33 Dq_{OH}$  o que é suficiente para que os mesmos se situem preferencialmente nos interstícios octaédricos, apenas.

Um resumo das estruturas de alguns dos principais óxidos de ferro encontra-se apresentado na tabela 1.3.2. Os compostos  $\alpha$ -(FeO)OH,  $\gamma$ -(FeO)OH e  $\delta$ -(FeO)OH são formas hidratadas da hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Tabela 1.3.2 - Estruturas cristalinas dos óxidos de ferro e suas variedades hidratadas ( 13 )

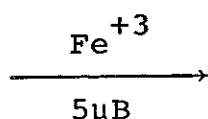
FÓRMULA	NOME	SISTEMA CRISTALINO
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hematita	Romboédrico
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Maghemita	Cúbico, Espinélio inverso com deficiência de íons Fe(II)
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Magnetita	Cúbico, Espinélio inverso
$\alpha\text{-(FeO)OH}$	Goethita	Ortorrômbico
$\delta\text{-(FeO)OH}$	Akaganeita	Hexagonal
$\gamma\text{-(FeO)OH}$	Lepidocrocita	Ortorrômbico

HEMATITA (  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ) - é uma estrutura romboédrica, quase que indistinguível da hexagonal. Apresenta 2/3 dos interstícios octaédricos (entre os oxigênios) empacotados no retículo hexagonal compacto, ocupados por íons Fe(III) ( 13 ).

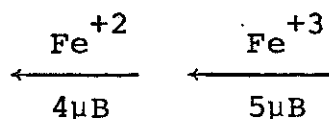
MAGNETITA (  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ) - Tem uma estrutura próxima de um espinélio inverso, no qual os íons Fe(II), se localizam nos interstícios octaédricos (B) e os íons Fe(III) se distribuem quase igualmente entre os interstícios octaédricos (B) e tetraédricos (A). A fórmula para a magnetita pode ser escrita como  $[\text{Fe}^{+3}]_A [\text{Fe}^{+2} \text{Fe}^{+3}]_B \text{O}_4$

A sua célula unitária (Figura 1.3.7) é composta por 8 moléculas de  $\text{Fe}^{+2} \text{Fe}^{+3} \text{O}_4$ , que resultam em um conjunto de 32 íons óxido, 16 íons Fe(III) e 8 íons Fe(II). Devido aos íons Fe(III) dos sítios A, encontrarem-se com os seus spins antiparalelos em relação aos íons Fe(III) e Fe(II) dos sítios B, o momento magnético resultante será dado apenas pelos íons Fe(II). Assim sendo:

Sítios A (Tetraédricos)



Sítios B (Octaédricos)



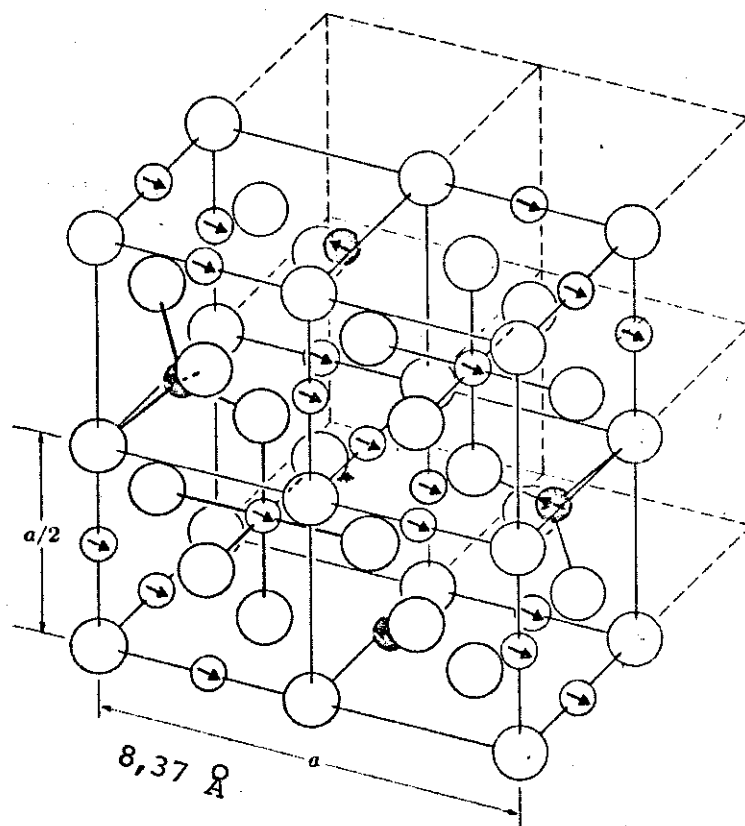
onde  $\mu\text{B}$  representa o magneton de Bohr, que é aproximadamente igual ao momento magnético de spin de um elétron livre (14). Assim os íons Fe(II), com 4 elétrons desemparelhados (livres) terá um momento magnético dado por  $4\mu\text{B}$ , o mesmo raciocínio se aplica aos íons Fe(III), que apresentam momento magnético igual a  $5\mu\text{B}$ .

Nota-se que a estrutura da magnetita é composta por 8 moléculas de  $[\text{Fe}^{+3}]_A [\text{Fe}^{+2} \text{Fe}^{+3}]_B \text{O}_4$  onde cada um dos íons  $\text{O}^{2-}$  assumem um arranjo cúbico de face centrada tendo os íons ferro, localizados nos respectivos sítios A e B.

Na figura 1.3.8, pode-se observar as posições intersticiais (sítios A e B), com maior detalhe.

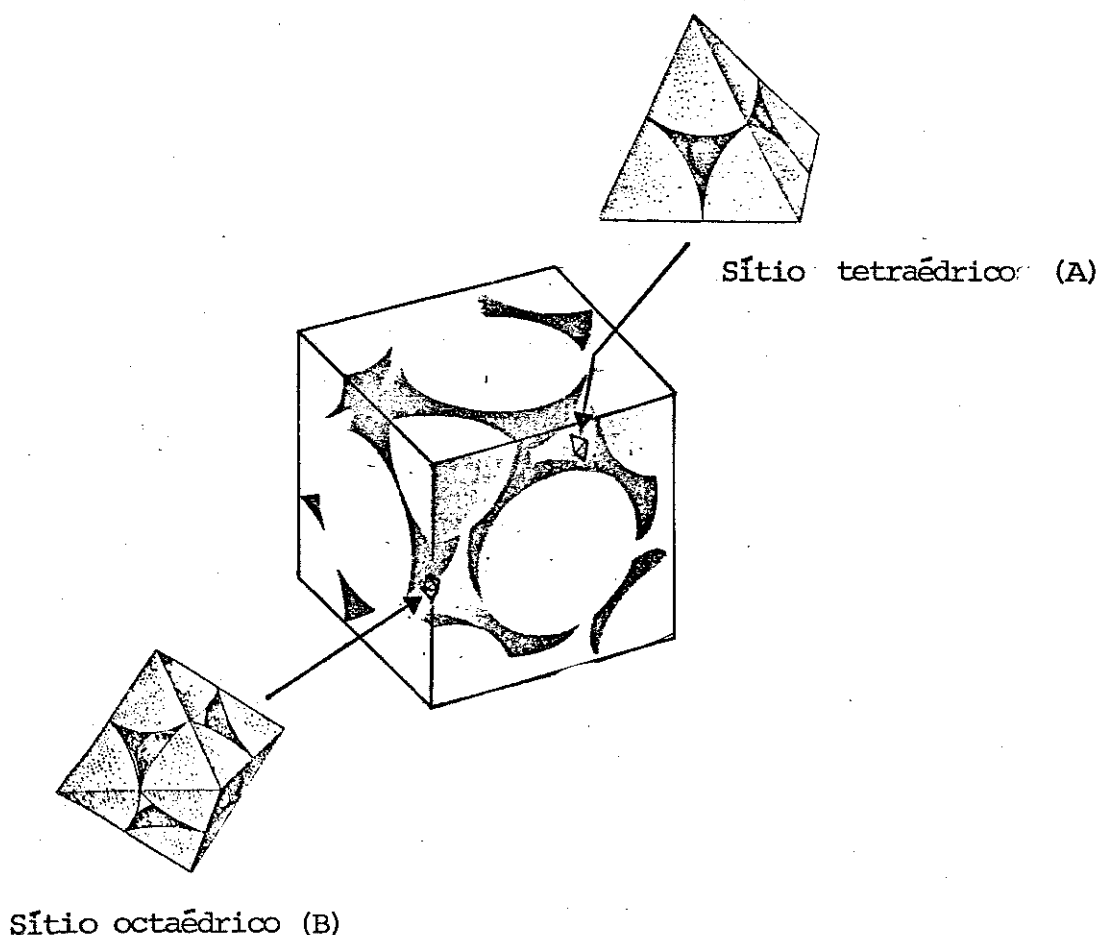


Figura 1.3.7 - Estrutura da magnetita (sômente meia-frente da célula unitária está representada) ( 15 )



- $O^{2-}$  íons
- Cátions : sítios tetraédricos (A)
- Cátions : sítios octaédricos (B)
- ↖ Direção de spin

Figura 1.3.8 - Posições intersticiais nos retículos de  $O^{2-}$ , cúbicos de face centrada



Existem na célula unitária da magnetita (Figura 1.3.7) um total de 64 sítios tetraédricos (A) dos quais apenas 8 estão ocupados com íons  $Fe(II)$ . Com relação aos sítios octaédricos, dos 32 existentes apenas 16 estão ocupados igualmente por íons  $Fe(III)$  e  $Fe(II)$ .

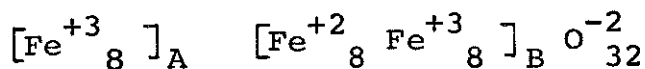
MAGHEMITA ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) tem uma estrutura semelhante à da magnetita (Figura 1.3.7), apenas com os íons  $Fe(II)$  oxidados a  $Fe(III)$ .

Nesta oxidação os oxigênios mais internos do retículo mantêm essencialmente as mesmas posições que ocupavam originalmente na magnetita, o que provoca, apenas, uma pequena diminuição no parâmetro de rede para  $8.33\text{\AA}$  (13).

Quando há a troca dos íons Fe(II) por Fe(III) na magnetita, devido à diferença de carga existente entre estes íons, a substituição ocorre de maneira não estequiométrica. Assim uma pequena quantidade de íons Fe(II) só pode ser substituída por  $2/3$  de sua quantidade em Fe(III) resultando numa célula unitária deficiente em íons ferro, mas eletricamente neutra.

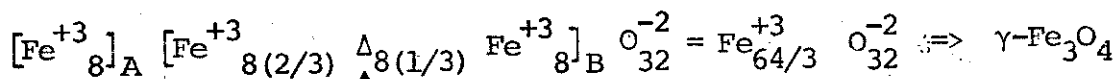
Isto pode ser demonstrado pelo seguinte esquema:

(Magnetita)



Substituição dos 8 íons  $\text{Fe}^{+2}$  por  $8(2/3)$  de íons  $\text{Fe}^{+3}$

(Maghemita)



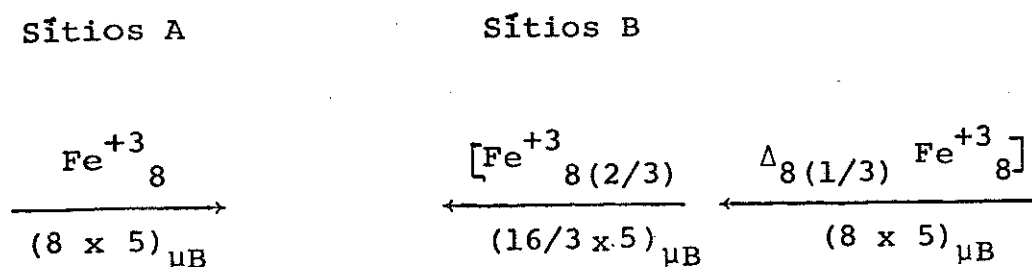
Deficiência de cátions (íons  $\text{Fe}^{+2}$ )

Goethita ( $\alpha$ -(FeO)OH) tem uma estrutura ortorrômbica com os íons Fe(III) ocupando sítios octaédricos de um arranjo hexagonal compacto.

Akaganeita ( $\delta$ -(FeO)OH) tem uma estrutura hexagonal compacta formando partículas em forma de lâminas. Os íons Fe(III) ocupam os sítios octaédricos e tetraédricos.

Lepidocrocita ( $\gamma$ -(FeO)OH) tem uma estrutura ortorrômbica, com os íons Fe(III) ocupando os sítios octaédricos.

O cálculo do momento magnético da maghemita é feito, empregando-se o mesmo raciocínio utilizado no caso da magnetita, onde: o momento magnético resultante é dado, apenas, pelos íons Fe(II) dos sítios octaédricos. A diferença é que na maghemita os íons Fe(II), são oxidados a Fe<sup>+3</sup>. Desta maneira o momento magnético resultante será dado pelo número de íons Fe(III) resultantes da oxidação:



Assim, o momento resultante para a unidade estrutural (Fe<sub>64/3</sub>O<sub>32</sub>) será de  $(16/3 \times 5) \mu_B$ , que multiplicado pelo fator 3/32 resulta num momento por molécula de  $2,5 \mu_B$

### 1.3.4 - Usos dos Óxidos de ferro

Há vários usos para as partículas dos óxidos de ferro, a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), por exemplo, pode ser aplicada: (1) na metalurgia do ferro (siderurgia), onde é reduzida a ferro metálico; (2) como abrasivo para polir vidros, ferro e outros metais; (3) como pigmento vermelho; (4) em mistura com alumínio em pó constituindo a termite, usada em bombas incendiárias e em aluminotermia; produzindo temperaturas ao redor de  $3000^\circ\text{C}$ .

A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é empregada como pigmento preto na fabricação de tintas, como material magnético na fabricação de ímãs, barras magnéticas, cintas magnéticas, fechos magnéticos e na obtenção de ferrofluidos, nos quais as partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  estão dispersas em um diéster (16).

A maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), devido as suas propriedades magnéticas é largamente empregada na forma de partículas aciculares, de comprimento entre 0,1 e 0,7  $\mu\text{m}$  e razão axial usualmente entre 3:1 e 10:1 (13), na preparação de superfícies de gravação.

### 1.3.5 - Métodos de Preparação

Os processos de obtenção de óxidos de ferro, por via preparativa envolvem essencialmente 2 tipos de reação: (1) precipitação por hidrólise em meio aquoso de sais de ferro; (2) oxi-redução. Em ambos os tipos de reação há a necessidade do controle de alguns fatores, de maneira, a produzir partículas de óxido com as características desejadas, tais como: tamanho, forma, grau de cristalinidade,

etc. Portanto é preciso ter um controle sobre, por exemplo: concentração dos íons ferro, pH, temperatura, natureza dos ânions presentes, tempo de envelhecimento, atmosfera durante os processos de oxidação-redução, etc.

#### 1.3.5.1 - Preparação de partículas destinadas a superfície de gravação

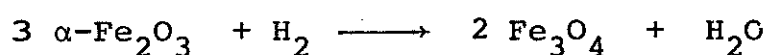
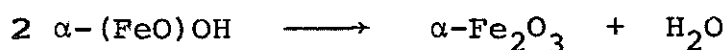
Há vários procedimentos diferentes, empregados na obtenção de partículas de óxidos de ferro, destinadas às superfícies de gravação. No entanto, os métodos mais comuns envolvem essencialmente 5 etapas:

- 1 - Preparação de pequenas partículas aciculares de  $\alpha$ -(FeO)OH, que funcionam com germes,
- 2 - Crescimento de  $\alpha$ -(FeO)OH empregando-se germes
- 3 - Desidratação de  $\alpha$ -(FeO)OH a  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 4 - Redução de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>
- 5 - Oxidação de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

As partículas de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), ocorrem naturalmente como partículas equiaxiais, e isto não é nenhuma surpresa, se lembrarmos que as estruturas destes cristais são basicamente cúbicas (ítem 1.3.3). Assim sendo, as duas primeiras etapas do processo descrito acima, são usadas originalmente para a obtenção de um pigmento amarelo, ortorrômbico, de  $\alpha$ -(FeO)OH. Com isso, se obtêm partículas com formato de agulhas (aciculares) que são necessárias nos materiais de gravação; as etapas posteriores apenas convertem a goe-

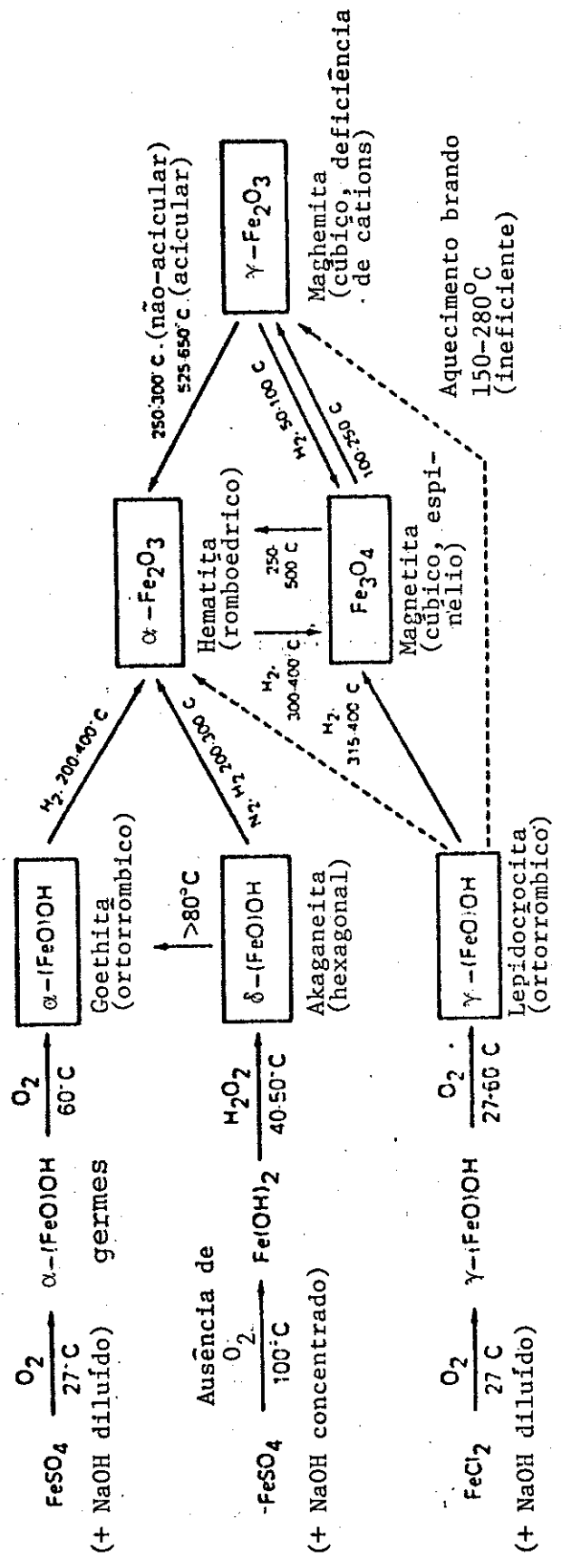
thita ( $\alpha$ -(FeO)OH) em  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sem que haja nenhuma mudança substancial no tamanho e forma das partículas.

A terceira e quarta etapas na produção das partículas de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> normalmente são etapas combinadas. Correspondem à desidratação da goethita resultando em hematita, que é reduzida a magnetita:



A redução é dada como completa, quando os vapores de água não são mais liberados, entretanto, os mecanismos da redução são extremamente complexos. Muitos detalhes são conhecidos e encontram-se descritos na literatura ( 13 ). A quinta e última etapa da preparação dos óxidos correspondem a uma delicada reação de oxidação de magnetita a  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemita), na qual é preciso evitar temperaturas baixas, onde a cinética de oxidação seria demasiadamente lenta, contudo, deve-se também evitar temperaturas elevadas que levariam a formação de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Camras ( 17 ) mostrou que partículas de maghemita com campo coercitivo ( $H_c$ ) = 260 Oe, podem ser reduzidas a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e sendo reoxidadas cuidadosamente a 200°C resulta uma maghemita com  $H_c$  = 400 Oe, o que é uma melhora substancial. Além disso Camras mostrou que as amostras oxidadas a 380°C, apresentam-se com um momento magnético remanente ( $m_r$ ) equivalente à metade das oxidadas a 285°C e, além disso quando oxidadas a 685°C, resultam em  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sem nenhum momento magnético remanente. Klimaszewski et alli

Figura 1.3.9 - Principais métodos de preparação de óxidos de ferro destinados a superfícies de gravação ( 13 )





( 18 ) encontrou que a transformação de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  inicia-se a  $100^\circ\text{C}$  , completando-se em  $250^\circ\text{C}$  e a formação de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  inicia-se a  $250^\circ\text{C}$  terminando a  $500^\circ\text{C}$ . Parker ( 19 ) encontrou que em temperaturas da ordem de  $1300^\circ\text{C}$ , a evaporação do oxigênio a partir de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  torna-se apreciável, resultando na formação de um sólido preto de magnetita devido a redução dos íons férricos.

Existem inúmeros métodos de preparação de óxidos de ferro magnéticos mencionados na literatura. G.Bate ( 13 ) resumiu os principais que encontram-se apresentados na figura 1.3.9, sendo todos objetos de patentes.

Um método alternativo de preparação de materiais destinados a superfícies de gravação é a obtenção de partículas aciculares  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , a partir da decomposição térmica do oxalato de ferro (II), que será descrito no item 1.6 .

### 1.3.6 - Propriedades magnéticas dos óxidos de ferro

As propriedades magnéticas dos óxidos, se dividem em 2 partes: (1) Intrínseca, são aquelas propriedades fundamentais que estão relacionadas ao material em si. (2) Extrínsecas, são aquelas que dependem largamente dos métodos de preparação do material. A magnetização de saturação ( $M_s$ ) e temperatura de Curie ( $\theta_c$ ) são alguns exemplos de propriedades intrínsecas. A força coercitiva ( $H_c$ ) e a magnetização de remanência ( $M_r$ ), são propriedades extrínsecas, uma vez que tais propriedades dependem, entre outros fatores, do formato e tamanho das partículas do óxido.

Algumas dessas propriedades magnéticas (intrínsecas e extrínsecas) merecem ser comentadas; por exemplo:

- Momento magnético de saturação ( $m_s$ ) - corresponde ao momento magnético máximo que pode ser atingido quando se

aplica ao material um campo magnético externo. A saturação significa que os domínios magnéticos existentes encontram-se todos, orientados na mesma direção do campo externo.

- Momento de saturação por unidade de massa ( $\sigma_s$ ) correspondente à relação entre o momento magnético de saturação ( $m_s$ ) e a massa da amostra. Os valores de  $\sigma_s$ , são usados com mais frequência que os de  $M_s$ , devido à maior facilidade e menor probabilidade de erros na pesagem das amostras, em relação às determinações de volume.

- Temperatura de Curie ( $\theta_c$ ) - é a temperatura acima da qual a magnetização espontânea se anula; ela separa a fase paramagnética desordenada que existe a  $T > \theta_c$  da fase ferromagnética ordenada que existe a  $T < \theta_c$ .

- Força coercitiva ( $H_c$ ) - sempre que se discute as propriedades magnéticas das partículas, destinadas às superfícies de gravação, são mencionados valores de  $H_c$ . A razão para isto é que, tais valores além de serem facilmente determinados a partir de curvas de magnetização, (obtidas empregando-se um magnetômetro de amostra vibrante) expressam convenientemente a capacidade do material em resistir a uma desmagnetização, quando se aplica um campo externo em sentido contrário.

Momento magnético remanente ( $m_r$ ) - corresponde ao momento magnético do material, que não se extingue, mesmo depois que o campo magnético externo é retirado.

Magnetização de remanência ( $\sigma_r$ ) - corresponde ao momento magnético remanente ( $m_r$ ) da amostra por unidade de massa.

Um resumo de algumas propriedades magnéticas (intrínsecas e extrínsecas), encontra-se apresentado na tabela 1.3.3.

Tabela 1.3.3 - Propriedades magnéticas dos óxidos de ferro ( 13 )

Óxidos	INTRÍNSECA		EXTRÍNSECA			FORMATO E TAMANHO ( $\mu_m$ )
	$\sigma_s$ (emu/g)	$\theta_c$ ( $^{\circ}C$ )	Densidade g/cc	$H_c$ ( $O_c$ )	$\sigma_r$ (emu/g)	
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	74	590	5,07 (em volume) 4,60 (partículas)	75-150	34	equiaxial 0,05 - 0,3
$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ (Bertolídicos)	$\approx 80$	590		250-320	37	acicular:c/l = 7 * l = 0,2 - 0,7 < 110 >
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	84	585	5,197 (em volume)	305-335	$\approx 40$	acicular:c/l = 7 l = 0,2 - 0,7

\*  $\frac{c}{l}$  = comprimento / largura

Com relação aos demais óxidos as propriedades magnéticas são as seguintes:

HEMATITA ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) - apresenta os íons Fe(III) em camadas alternadas e com spins antiparalelos. A estrutura apresenta-se com uma forte tendência antiferromagnética, contudo, apresenta um ferromagnetismo residual muito fraco, [0.1 emu/g ( 20 ), 0.4 emu/g ( 21 )]. A temperatura de Curie é de  $675^\circ\text{C}$  (22).

$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  - é um composto antiferromagnético, com temperatura Néel de 480 K. A estrutura é desconhecida, entretanto, os espectros Mössbauer e as propriedades magnéticas sugerem que se trata de um material finamente dividido, contendo um grande número ( $\approx 10\%$ ) de sítios desocupados distribuídos ao acaso ( 23 ). A remanência é de 0,3 emu/g quando observada à temperatura ambiente. O composto transforma-se em  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a 1040 K .

GOETHITA ( $\alpha\text{-(FeO)OH}$ ) - antiferromagnética com uma temperatura Neel que segundo Yamamoto ( 24 ) depende do tamanho de partícula :  $T_N = 395\text{ K}$  a  $6000\text{ \AA}$  e  $365\text{ K}$ , para partículas com  $2000\text{ \AA}$  de diâmetro. Creer et alii ( 20 ) também encontraram um ferromagnetismo bastante fraco.

LEPIDOCROCITA ( $\gamma\text{-(FeO)OH}$ ) - antiferromagnético abaixo de 73 K (ref. 25 ). No estado antiferromagnético os momentos magnéticos dos íons Fe(III) são colineares e paralelos do eixo  $c$ .

AKAGANEITA ( $\delta\text{-(FeO)OH}$ ) - fortemente ferromagnético, apresentando uma magnetização de remanência de 19 emu/g (26),  $\sigma_{50} = 25\text{ emu/g}$  e  $H_C = 500\text{ Oe}$  ( 27 ).

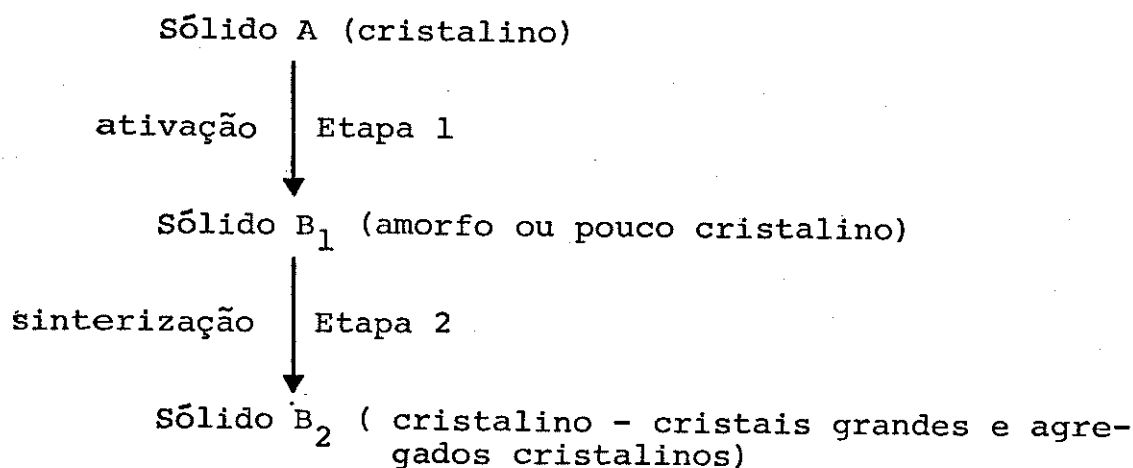
#### 1.4 - Sinterização e ativação

Sinterização é um processo de crescimento e coalescência de partículas do sólido. A força motriz do processo é a diminuição na energia livre de superfície, devido ao contato e crescimento dos grãos.

Ativação é um processo onde ocorre aumento na área superficial dos sólidos, seguido de um aumento na energia livre de superfície.

Sinterização e ativação, são processos dependentes de temperatura. A sua ocorrência está associada aos vários tipos de transformações que podem apresentar os sólidos, como por exemplo nos esquemas descritos abaixo:

Esquema I



Etapa 1 - corresponde a uma ativação acompanhada de uma transformação química (sólido A  $\longrightarrow$  sólido B<sub>1</sub>) havendo uma mudança nos parâmetros cristalinos devido a uma ruptura do retículo. Nesta etapa há um aumento na energia livre de superfície, devido ao desordenamento do sólido, e o aumento da área superficial. O sólido B<sub>1</sub>, foi considerado por Gregg ( 28 ) como sendo formado de micelas, onde

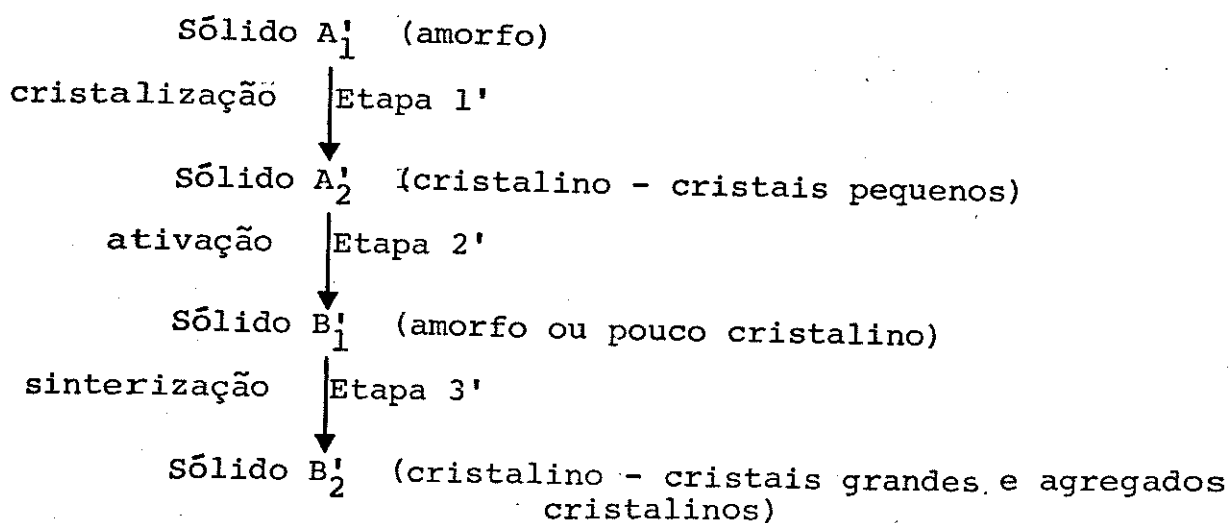
esta denominação estaria associada à existência de um agregado dos íons e moléculas.

Atualmente a palavra micela é empregada na Química de Superfícies, para designar agregados de substâncias tensoativas. O termo micela é muito pouco usado para sólidos.

Etapa 2 - corresponde ao chamado processo de sinterização, onde há um aumento na difusibilidade dos íons e moléculas provocado pela elevação da temperatura. Nesta etapa há um ordenamento do sólido numa estrutura cristalina estável e também uma coalescência e crescimento dos cristais, tornando o sólido  $B_2$  compacto com um ordenamento que se estende a longa distância.

Esta etapa ocorre em temperatura (de Tammann) mais elevadas relativamente à etapa 1, é acompanhada por uma diminuição da energia livre de superfície e da área superficial do sólido.

#### Esquema II



Etapa 1' - corresponde à etapa onde se inicia o ordenamento do sólido, formando-se cristais pequenos onde o ordenamento existe apenas a

curta distância.

Etapa 2' - corresponde a uma mudança de composição química, com ruptura da estrutura cristalina formando o sólido  $B'_1$ , com energia livre de superfície elevada provocada pelo desordenamento dos íons e moléculas e pelo aumento da superfície. Esta etapa, da mesma maneira que a etapa 1 (esquema I), corresponde a um processo de ativação do sólido, onde há uma elevação de área superficial.

Etapa 3' - nesta etapa ocorre o processo de sinterização, idêntico ao que ocorre na etapa 2 (esquema I) mencionado anteriormente.

Os conceitos discutidos neste ítem serão, a seguir, ilustrados com o auxílio de resultados experimentais de alguns sistemas análogos ao que é objeto desta Tese.

#### 1.4.1 - Decomposição térmica de $Mg(OH)_2$ ao ar

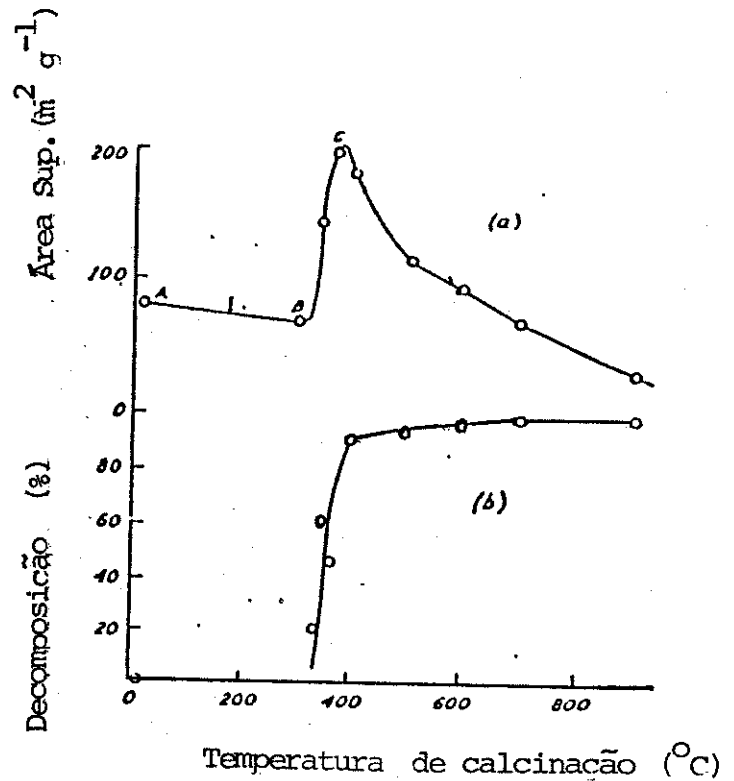
Os resultados obtidos na calcinação do hidróxido de magnésio por Gregg et alii (29), relativos às variações na área superficial específica e ao grau de decomposição encontram-se representados na figura 1.4.1.

A interpretação das curvas a e b (Figura 1.4.1), segundo Gregg et alii é feita em termos de dois efeitos opostos (1) uma ativação provocada pela decomposição química do hidróxido de magnésio cristalino produzindo o óxido de magnésio, onde os íons encontram-se desordenados proporcionando ao óxido uma elevada atividade de superfície. (2) uma sinterização resultante de um maior grau de ordenamento dos íons, conforme descrito no ítem 1.3.

Figura 1.4.1

(Gregg et alii, ref. 29)

- a) área superficial do material não volátil vs temperatura de calcinação
- b) decomposição (%) vs temperatura de calcinação



Nota-se pela curva a (Figura 1.4.1) que os valores de área superficial aumentam bruscamente no intervalo de temperaturas entre B e C, o mesmo ocorrendo com o grau de decomposição. Há neste intervalo a chamada ativação do sólido.

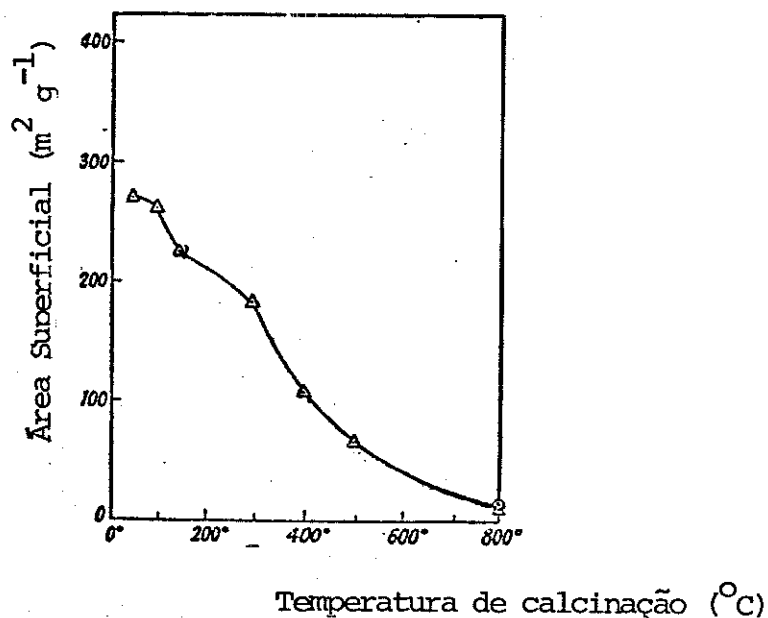
Após o ponto C da curva a (Figura 1.4.1) inicia-se o processo de sinterização do óxido de magnésio, provocando uma diminuição na área superficial devido à coalescência das partículas do óxido.

#### 1.4.2 - Decomposição térmica (ao ar) de hidróxido de ferro(III) não cristalino

Os resultados obtidos por Gregg et alii ( 3 ) relativos às variações de área superficial são apresentados na Figura 1.4.2 .



Figura 1.4.2 - Área superficial vs temperaturas de calcinação  
(Gregg et alii, ref. 3 ).



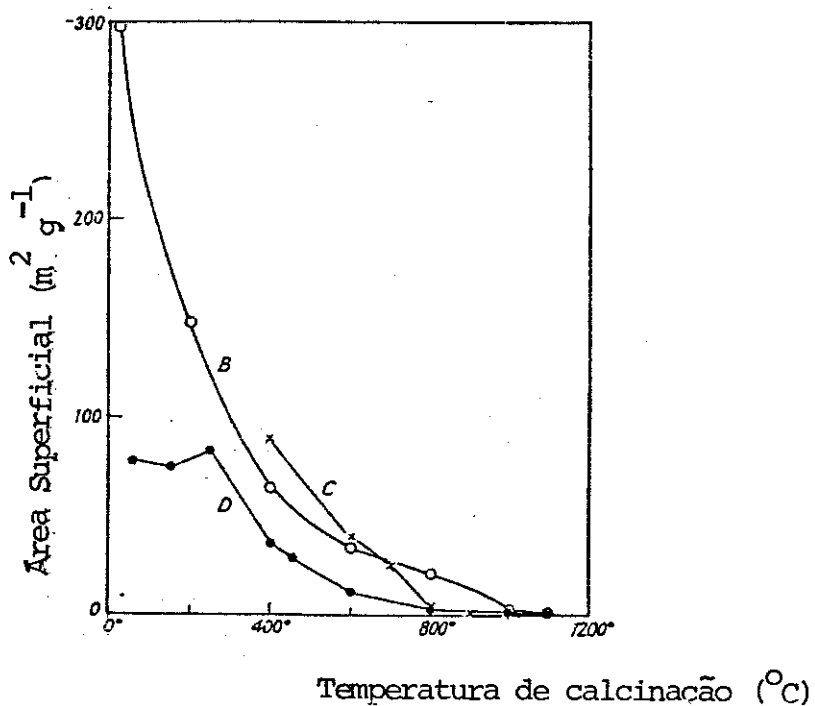
Nota-se que há uma queda contínua na área superficial desde as temperaturas mais baixas (50°C), o que representa um comportamento diferente daquele do hidróxido de magnésio (Ítem 1.4.1).

Gregg et alii justificam este comportamento considerando a inexistência de modificações polimórficas no sólido, havendo apenas uma perda contínua de água de hidratação. Assim sendo, o referido sólido não aumenta a sua atividade de superfície com o tratamento térmico e mesmo em condições brandas de aquecimento, tende a sintetizar-se, reduzindo sua área superficial.

1.4.3 - Outros resultados de decomposição térmica de hidróxido de ferro(III) não cristalino (na presença de íons contaminantes:  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) e da lepidocrocita

Estes resultados, relativos às variações de área superficial durante a decomposição térmica foram obtidos por Goodman et alii ( 4 ) e encontram-se representados na figura 1.4.3, pelas curvas B , C , D correspondentes às amostras: B de hidróxido de ferro(III) amorfo, contaminado com íons  $\text{Cl}^-$  (curva B) ; C de hidróxido de ferro(III), contaminadas com íons  $\text{SO}_4^{2-}$  (curva C) e D de lepidocrocita ( $\gamma\text{-(FeO)OH}$ ) (curva D).

Figura 1.4.3 - Área superficial vs temperatura de calcinação (Goodman et alii, ref. 4 )



Os resultados desse estudo confirmam as conclusões mencionadas no ítem 1.4.2 onde as perdas de água do hidróxido de ferro(III) amorfo, não produzem nenhuma ativação e sim uma progressiva diminuição de área.

Com relação a lepidocrocita hidratada os resultados indicam (curva D , figura 1.4.3) que se trata de um caso especial onde não existem mudanças substanciais no retículo cristalino do produto formado ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com relação à estrutura de origem.

Em ambas as estruturas os ambientes ocupados pelos íons de ferro e oxigênio não são significativamente alterados, sendo que os íons de ferro(III) mantêm-se sob coordenação octaédrica pelos íons O<sup>2-</sup>.

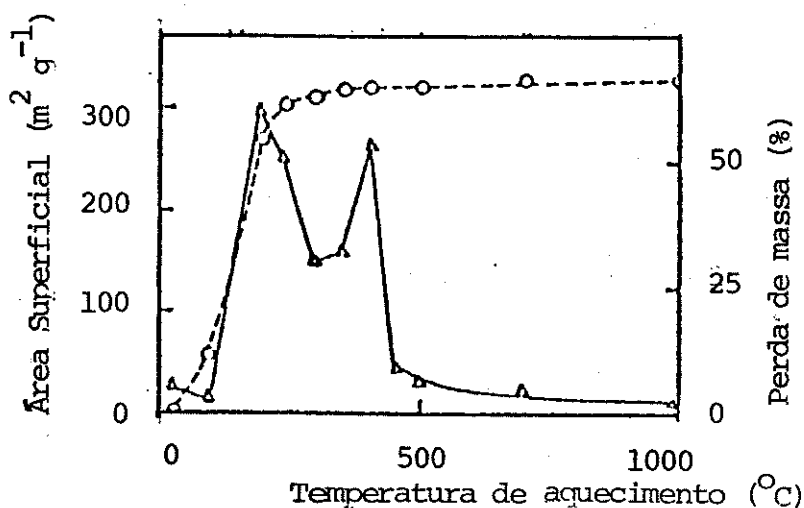
Nota-se que nas amostras contaminadas com íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, não há nenhuma alteração no comportamento do hidróxido com relação às demais amostras.

Em todas essas substâncias há um aumento na velocidade de sinterização em temperaturas próximas da temperatura Tammann ( 600 - 660°C).

#### 1.4.4 - Decomposição térmica do oxalato de ferro (III) ao ar.

Dollimore, D. et alii ( 30 ) estudaram as variações de área superficial de vários oxalatos metálicos, entre eles o oxalato de ferro (III), cujos resultados de variação de área superficial e perdas de massa em função do tratamento térmico encontram-se representados na figura 1.4.4 .

Figura 1.4.4 - Área superficial e perdas de massa vs temperatura de aquecimento para  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Dollimore et alii ref. 30 )



As variações de área superficial do oxalato de ferro (III) diferenciam-se das demais obtidas por Dollimore et alii para outros oxalatos metálicos, devido ao aparecimento de um segundo pico na curva de área superficial (Figura 1.4.4). O autor atribui o primeiro pico à decomposição do oxalato de ferro (III) que é um processo de ativação, conforme mencionado no ítem 1.4.. O segundo pico é atribuído apenas a uma transição entre as formas não-cristalina e cristalina de óxido de ferro (III), que normalmente ocorre no intervalo entre 380 e 538°C ( 31 ).

### 1.5 - Termólise de acetatos metálicos

A decomposição térmica de acetatos metálicos foi amplamente estudada ( 32 ); entre os vários trabalhos publicados apresentaremos alguns onde se detectou alguma capacidade redutora dos íons acetato, que é relevante para esta Tese.

Judd, M.D et al. (33) estudaram a decomposição térmica

ao ar dos acetatos de cálcio, sódio, prata e cobre (II), usando termogravimetria e análise térmica diferencial juntamente com a análise dos produtos voláteis formados durante o processo de decomposição. Os resultados indicaram a formação de acetona e  $\text{CO}_2$  nas decomposições dos acetatos de cálcio e sódio, além do óxido correspondente. Apenas, na decomposição dos acetatos de cobre (II) e prata foi detectado a redução do metal obtendo-se como produtos finais  $\text{CO}_2$ , ácido acético, carbono elementar,  $\text{Cu(O)}$  e  $\text{Ag(O)}$  respectivamente.

Outras evidências da redução na decomposição de acetatos de  $\text{Cu(II)}$  e níquel (II), ao ar, foram observadas por Edwards et alii ( 34 ) que detectaram as pesenças de  $\text{Cu(I)}$  e  $\text{Ni(O)}$ .

Jewur et alii ( 35 ) estudaram a decomposição térmica do acetato de ferro (III) (ao ar e em atmosfera de  $\text{N}_2$ ) por termogravimetria, análise térmica diferencial, análises dos produtos voláteis e difração de raios X, encontrando como produtos de decomposição: acetona,  $\text{CO}_2$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , sendo que o  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  foi detectado apenas nas amostras tratadas em atmosfera de  $\text{N}_2$ . Embora, não tenha sido detectada a redução do  $\text{Fe(III)}$ , que resultaria na formação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , tudo leva a crer que o produto realmente obtido por Jewur et alii na decomposição em atmosfera de  $\text{N}_2$  é a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), isto porque, apenas, os dados de difração de raios X, empregados pelos autores não são suficientes para distinguir entre  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

#### 1.6 - Termólise de oxalato de ferro (II)

A termólise do oxalato de ferro (II) di-hidratado ( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) tem sido estudada ( 36, 37 ) e tem despertado algum interesse por

ser um método alternativo, embora pouco empregado, de obtenção de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  utilizado na preparação de superfícies de gravação.

Seshan , K. et alii ( 37 ) investigaram um mecanismo para a obtenção de partículas aciculares de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a partir da decomposição do oxalato de ferro(II) di-hidratado em atmosfera de nitrogênio contendo vapor de água encontrando que o oxalato de Fe(II), ao se decompor produz além dos compostos voláteis a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) que é convertida em maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

## CAPÍTULO 2

MÉTODOS INSTRUMENTAIS EMPREGADOS  
FUNDAMENTOS

## 2. Métodos Instrumentais Empregados. Fundamentos.

### 2.1 - Determinação de carbono

Há vários métodos de determinação de carbono. Em amostras inorgânicas (metais, óxidos metálicos) usa-se normalmente converter carbono a  $\text{CO}_2$ , por oxidação, e determinar a quantidade deste gás que é formada.

A oxidação é feita aquecendo-se a amostra sob corrente de oxigênio em um forno de indução (alta frequência) no qual se atinge temperaturas da ordem de  $1200^\circ\text{C}$ . O recipiente da amostra é um cadinho de porcelana que contém cobre eletrolítico, catalizador da combustão de carbono. A corrente de gás passa ainda sobre um catalisador de oxidação de  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$  e por uma peneira molecular (mantida a temperatura ambiente) na qual todo o  $\text{CO}_2$  é retido. A peneira é aquecida a  $320^\circ\text{C}$ , quando todo o  $\text{CO}_2$  é desorvido, sendo a sua quantidade determinada por um catarômetro cuja leitura é convertida a porcentagem de carbono.

### 2.2 - Medições de área superficial específica

O método empregado neste trabalho para as medições de área superficial específica, é o de Brunauer, Emmett e Teller (BET) ( 38)

São feitas determinações do volume de nitrogênio adsorvido fisicamente na amostra em diversas pressões, na temperatura do nitrogênio líquido. Nos cálculos emprega-se a equação BET (cuja dedução se encontra descrita na referência citada acima) que permite



determinar o volume de  $N_2$  ( $V_m$ ) necessário para formar uma camada monomolecular sobre o adsorvente.

A equação proposta, chamada equação BET, é a seguinte:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C - 1)}{CV_m} \cdot \frac{P}{P_0}$$

onde:

$V$  = volume de  $N_2$  adsorvido à pressão parcial  $P/P_0$

$V_m$  = volume de  $N_2$  para cobrir o adsorvente com uma camada monomolecular

$C$  = uma constante, na qual intervem a energia de condensação

$P_0$  = pressão de saturação do  $N_2$  líquido

No equipamento usado a quantidade de gás adsorvido pela amostra é determinada pela medida de variação da concentração desse gás numa corrente gasosa de composição conhecida e não pelas relações de volume-pressão, como no sistema estático mais antigo. É um método cromatográfico, no qual o enchimento da coluna, é substituído pela amostra, e onde a fase móvel é constituída por uma mistura conhecida de adsorbato com um gás inerte nas condições de experiência.

A adsorção é levada a efeito na temperatura do  $N_2$  líquido e empregando-se como gás de arraste o hélio. A medida da variação da composição, durante a adsorção e durante a dessorção é feita por condutividade térmica, usando os detectores e circuitos convencionais empregados para esse fim, em cromatografia de gás.

### 2.3 - Análise térmica

As técnicas termoanalíticas empregadas neste trabalho foram as seguintes:

Termogravimetria ( TG ) - trata-se de uma técnica onde se pode acompanhar a mudança de massa de uma amostra, durante um período de tempo, enquanto se varia a temperatura (geralmente aumentada a uma velocidade constante)

Calorimetria diferencial de varredura ( DSC ) - essa é uma técnica pela qual se podem acompanhar as transições de fase ou reações químicas por observação do calor absorvido ou liberado. Assim sendo, a calorimetria diferencial de varredura mede a energia diferencial requerida para manter tanto a amostra como um material inerte de referência à mesma temperatura. Assim, quando ocorre uma transição de fase endotérmica, a energia absorvida pela amostra é compensada por um aumento de energia a ela fornecida, a fim de manter a diferença de temperatura entre amostra e referência nula. Como esta energia fornecida é precisamente igual à energia absorvida na transição de fase, a medida calorimétrica da energia de transição é obtida dos parâmetros instrumentais que permitem calcular a energia fornecida

### 2.4 - Espectrofotometria no infravermelho

A espectrofotometria no infravermelho, em conjunto com outras técnicas espectrais, é largamente usada na determinação de estruturas moleculares. Entretanto, para uma molécula absorver radiação infravermelha, é preciso que ela possa sofrer uma variação do

seu movimento vibracional ou rotacional. Somente nesse caso o campo elétrico alternado produzido pela mudança de distribuição de cargas que acompanha a vibração acopla a vibração molecular, com o campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética e o resultado do processo é a absorção de energia radiante.

A absorção de radiação infravermelha pelas moléculas provoca transições entre os diversos níveis vibracionais, aos quais se encontra associado um conjunto de níveis rotacionais. Entretanto apenas os espectros de IV obtidos em aparelhos com alta resolução é que se revela a estrutura fina, de linhas muito próximas, correspondente aos níveis rotacionais separados. Nos líquidos, devido às fortes interações intermoleculares ocorre o alargamento das linhas rotacionais de forma a se fundirem numa única banda larga, de vibração - rotação. Nos sólidos as moléculas na maioria dos casos não tem rotação e o que se observa no espectro de IV são apenas as transições correspondentes aos níveis vibracionais que podem resultar em bandas estreitas ou largas, dependendo das interações e diversidades dos ambientes nos quais os osciladores estão envolvidos.

No caso de sólidos cristalinos, devido à ordenação do sistema observa-se em geral um número discreto de bandas de absorção, usualmente estreitas (exceto nos casos em que há interação entre grupos: pontes H, etc).

Entretanto, em sólidos amorfos há o aparecimento de bandas largas devido à multiplicidade de sítios dos osciladores e às diferentes interações intra e/ou intermoleculares, facilitadas pelo não ordenamento do sistema, permitindo a existência de vários níveis vibracionais próximos que se juntam numa única banda.

No que se refere aos hidroxidos de ferro (III), naturais e sintéticos, é possível a caracterização dos mesmos através dos seus espectros vibracionais pela identificação de bandas características tais como: vibrações de estiramento OH na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , além de bandas na região de  $900\text{ a }1000\text{ cm}^{-1}$  atribuídas à deformação fora do plano para as pontes de hidrogênio OH...O (Tabela 2.1). Além disso, existem as frequências atribuídas às vibrações do retículo cristalino, que geram de bandas fortes na região abaixo de  $600\text{ cm}^{-1}$  que podem indicar a presença de um material cristalino.

Quando a região abaixo de  $600\text{ cm}^{-1}$  apresentar bandas largas, o material pode ser caracterizado como sendo amorfo. Isto ocorre no hidróxido de ferro (III) amorfo (Tabela 2.1) onde há aparecimento de uma banda larga na região entre  $300 - 700\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento das ligações Fe-O.

Outra informação que pode ser obtida através da espectrofotometria no infravermelho que usualmente não se considera, é que as frequências podem ser alteradas de acordo com o tamanho e forma das partículas do sólido. Serna et alii estudaram o espectro de IV da hematita ( $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e encontraram espectros diferentes em função do tamanho e forma das partículas de óxido. ( 39 )

Um resumo das frequências de vibração características do hidróxidos de ferro (III) encontradas na literatura, se encontra apresentado na tabela 2.1.

Com relação aos carboxilatos metálicos, e particularmente com os complexos do íon acetato com metais, a espectrofotometria no infravermelho tem sido muito importante na interpretação dos resultados das estruturas moleculares obtidas por análises de difração de raios X. Sabe-se, que o íon acetato livre de simetria  $C_{2v}$

Tabela 2.1 - Frequências de vibração no infravermelho dos hidróxidos e óxidos de ferro(III)

Compostos	cm <sup>-1</sup>	Atribuição	Ref.
Fe(OH) <sub>3</sub> (amorfo e natural)	300 - 700 (l) 1400 (l) 1550 (l) 1625 (l) 3400 (l)	deformação axial Fe-O carboxilato contaminante carboxilato contaminante deformação angular H-O-H estiramento OH	40
Goethita ( $\alpha$ -Fe-OOH)	450 (F,r) 500 (ombro) 600 (m) 800 (f) 900 (f) 3400 (l)	vibração de rede vibração de rede vibração de rede vibração de rede vibração de rede estiramento OH	41
Akaganeita ( $\beta$ -Fe OOH)	450 (F,r) 690 (F,r) 840 (f,r) 1350 (F,r) 1490 (f,r) 3400 (l)	vibração de rede deformação angular OH fora do plano deformação angular OH fora do plano ? ? estiramento OH	41
Lepidocrocita ( $\gamma$ -Fe OOH)	745 1020 3400 (l)	deformação angular OH fora do plano deformação angular OH fora do plano estiramento OH	41
Hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	350 (m) 450 (m) 575 (F,r)	vibração de rede vibração de rede vibração de rede	41
Magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	375 (m) 575 (m)	vibração de rede vibração de rede	42

l = larga    m = médio    F = forte    f = fraco    r = redondo

apresenta 15 vibrações fundamentais ativas no infravermelho entre as quais apenas o modo vibracional  $\nu_6$ , não tem sido observado (Tabela 2.2)

Os estudos do efeito de coordenação, a partir dos espectros vibracionais dos complexos metal-acetato, tem fornecido informações valiosas sobre a natureza da ligação metal-ligante e estabilidade do complexo. A coordenação normalmente provoca:

- i ) aparecimento de novas bandas e desdobramento de modos degenerados, devido ao abaixamento de simetria
- ii ) mudança na frequência das bandas, e
- iii ) intensificação do espectro, o que torna possível identificar o modo de coordenação metal-ligante.

Existem 4 modos de coordenação metal-acetato ( 43 )

As estruturas correspondentes são:

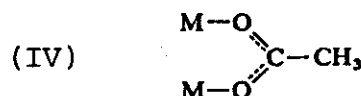
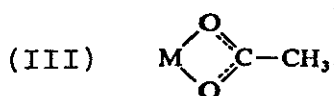
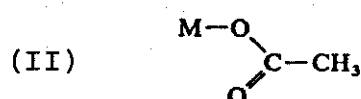
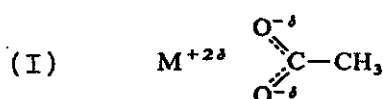
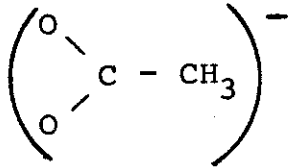


Tabela 2.2 - Atribuições vibracionais do íon acetato ( 44 )

$C_{2v}$		$CH_3COO^-$ ( $NaCH_3COO$ ) ( $cm^{-1}$ )
$a_1$	$v_1$ estiramento C-H $v_2$ deformação $CH_3$ $v_3$ estiramento C-O $v_4$ estiramento C-C $v_5$ deformação COO	2936 1430 1414 924 646
$a_2$	$v_6$ torção	-
$b_1$	$v_7$ estiramento C-H $v_8$ estiramento C-O $v_9$ deformação $CH_3$ $v_{10}$ rocking $CH_3$ $v_{11}$ rocking no plano COO	2989 1578 1443 1009 460
$b_2$	$v_{12}$ estiramento C-H $v_{13}$ deformação $CH_3$ $v_{14}$ rocking $CH_3$ $v_{15}$ rocking fora do plano COO	2989 1498 1042 615

As diferenças ( $\Delta\nu$ ) entre as frequências  $\nu_3$  ( $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ ) e  $\nu_8$  ( $\nu_{\text{assim}}(\text{COO})$ ) (Tabela 2.2) foram estudadas por D.A. Edwards et alii ( 34 ) que investigaram o tipo de interação metal ligante baseando-se na magnitude da separação  $\nu_{\text{assim}}(\text{COO}) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ . Nakamoto et alii ( 45 ) sugeriram que, quando o acetato se comporta como um ligante monodentado (II) ocorre uma variação nesta diferença em relação ao íon acetato livre ( $\Delta\nu = 153 \text{ cm}^{-1}$ ) devido ao decréscimo na equivalência existente nas ligações C - O. Assim sendo a separação  $\nu_{\text{assim}}(\text{COO}) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO})$  para  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OOCH}_3]^{2+}$ , é de  $223 \text{ cm}^{-1}$  ( 45) comparado com  $153 \text{ cm}^{-1}$  ( 46 ) para o acetato de sódio no qual a interação sódio-acetato é considerada como sendo do tipo (I).

Entre os compostos estudados por D.A. Edwards et alii ficou constatado que em alguns casos, como nos complexos hidratados de acetato de Co, Ni e Mn onde as estruturas moleculares determinadas por difração de raios X indicam o acetato monodentado, não há uma grande variação na diferença ( $\nu_{\text{assim}}(\text{COO}) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ ), com relação a  $\Delta\nu = 153 \text{ cm}^{-1}$ , como esperado por Nakamoto. D.A. Edwards et alii consideraram também impossível distinguir, através do grau de separação  $\nu_{\text{assim}}(\text{COO}) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO})$  entre o acetato coordenado na forma de ponte (IV) ou em quelato (III).



## 2.5 - Difração de raios X

A difração de raios X decorre da natureza ondulatória dos raios X, que podem difratar como qualquer outra radiação eletromagnética e depende da distância entre os planos adjacentes de átomos nos cristais, que é de mesma ordem de grandeza do comprimento de onda ( $\lambda$ ) dos raios X ( 0,5 a 2,5 Å ).

A equação que expressa as condições que devem ser obedecidas, para que ocorra um máximo de intensidade de difração é a chamada equação de difração de Bragg, segundo W.L. Bragg, que primeiro a deduziu e usou na análise da estrutura dos cristais. Assim temos:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

onde:

$\theta$  = angulo de difração

$d$  = distância interplanar

$\lambda$  = comprimento de onda dos raios-X

$n$  = nº inteiro 1,2,3 .....

A difração de raios-X é do maior interesse analítico. Nunca se pode esperar que substâncias químicas diferentes formem cristais em que as distâncias entre todos os vários planos sejam idênticas; assim, um estudo completo onde a amostra assume todas as posições angulares possíveis no caminho dos raios X, deve dar resultado que é único para cada substância.

Neste trabalho, a análise por difração de raios X foi

feita empregando-se um difratômetro cuja representação esquemática é dada na figura 2.1 . O feixe monocromático de raios X encontra a amostra que está montada numa plataforma giratória, a radiação é difratada por um detector de ionização. A saída do detector é amplificada e alimenta um registrador de pena produzindo um registro automático. Tanto o papel de registro como o braço que sustenta o detector são girados por motores sincronizados e pode-se interpretar o gráfico registrado pela intensidade do feixe difratado em função do ângulo de difração, geralmente indicado por  $2\theta$ .

A difração de raios X possibilita desta forma a medida dos ângulos de difração, as intensidades relativas dos picos de difração e através da equação de Bragg, as distâncias interplanares.

Comparando-se os resultados obtidos para um dos óxidos de ferro, com as tabelas dos parâmetros de difração de raios X da ASTM , por exemplo, pode-se identificar o tipo de óxido presente no material que está sendo analisado, assim como estimar o grau de cristalinidade do sólido.

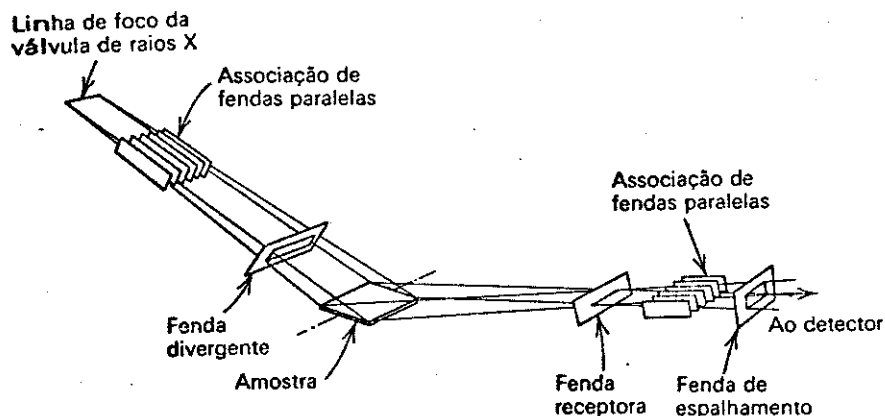


Figura - 2.1

Representação esquemática do difratômetro  
de raios X

## 2.6 - Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura, tem se mostrado como sendo uma técnica, valiosa, no estudo das propriedades de sólidos em geral. O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura consiste em se fazer incidir sobre um espécime, um feixe de elétrons primários "electron probe" gerados por um filamento de tungstênio, no qual se aplica uma alta tensão ( 0,5 a 50KV ).

O feixe de elétrons é colimado por uma lente condensadora e uma lente objetiva; e ao irradiar a amostra provoca a emissão de vários tipos de radiação eletromagnética (Figura 2.2) que trazem cada uma delas, informações sobre o espécime e são aproveitadas de acordo com os propósitos do que se pretende estudar; sendo que, para cada tipo de radiação há a necessidade de um detector apropriado.

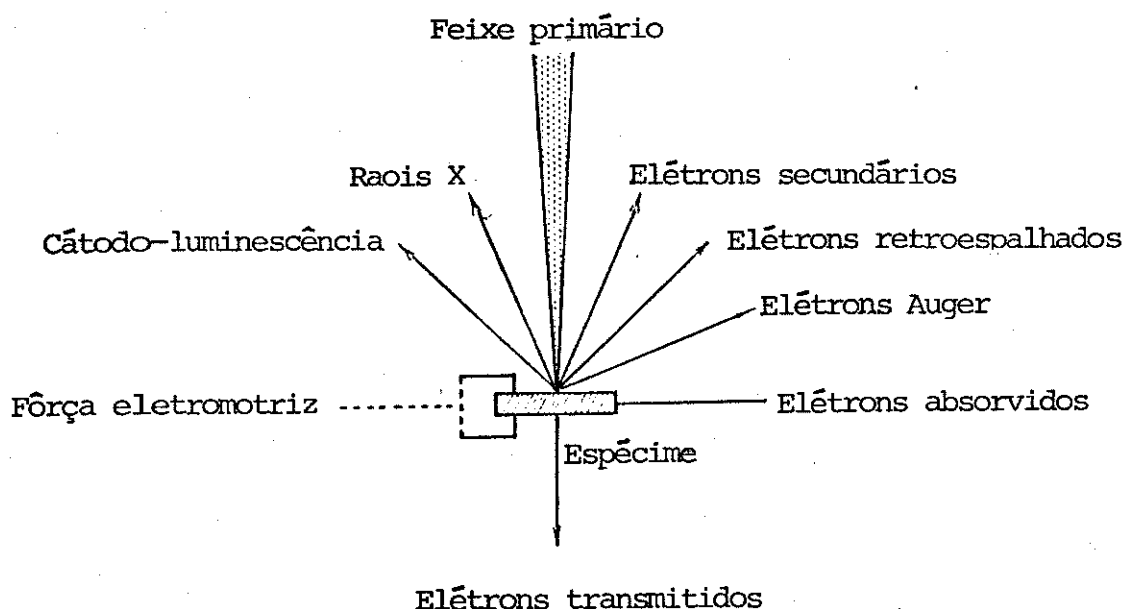


Figura 2.2

Consequências de incidência de um feixe eletrônico sobre um sólido

O microscópio eletrônico de varredura (Figura 2.3) é equipado com um detector de elétrons secundários, fornecendo informações sobre os aspectos superficiais e a topografia de espécime. Para a observação os elétrons secundários são coletados por um cintilador e convertidos em um sinal eletrônico o qual, após , processamento é projetado num vídeo (tubo de raios catódicos com 2500 linhas) como uma imagem tridimensional. A varredura no vídeo é sincronizada com a varredura executada pelo feixe primário sobre a amostra.

Também para a observação o espécime deve receber um fino revestimento de ouro e carbono, cujas finalidades são: (1) por ser o ouro facilmente evaporado, as partículas apresentam-se com uma granulometria bastante baixa, e tendo um alto coeficiente de emissão de elétrons secundários, resulta numa alta relação sinal-ruído na imagem. (2) por ser o carbono facilmente evaporado, causa um pequeno aquecimento no espécime, é facilmente espalhado resultando uma camada contínua formando um substrato resistente que estabiliza a superfície do espécime.

## 2.7 - Magnetometria

A magnetometria é uma técnica instrumental através da qual se pode medir o momento magnético de uma amostra, em função do campo magnético aplicado. Neste trabalho foi utilizado um magnetômetro do tipo amostra vibrante. Neste tipo de instrumento a amostra é submetida a um campo magnético uniforme, proporcionando assim um movimento harmônico, que permite a medição do momento magnético. Uma descrição detalhada do instrumento está na seção 3.2.11 .

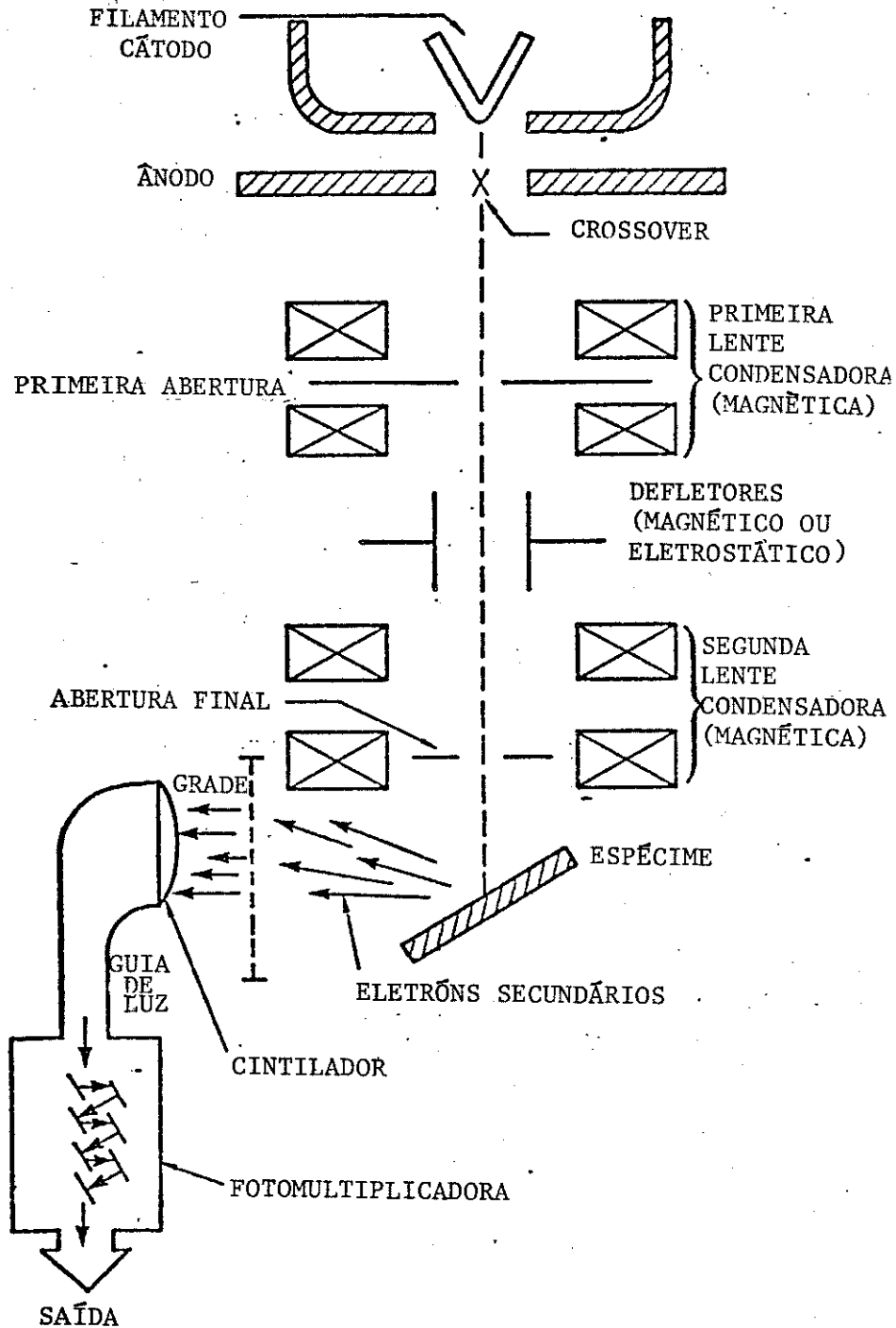


Figura - 2.3

Diagrama de blocos do microscópio eletrônico de varredura

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1 - Materiais

- Nitrato férrico P.A. -  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  - Riedel
- Ácido Acético glacial (99,7%) P.A. - Química Moderna
- Ácido Fosfórico (85%) P.A. - Merck
- Ácido Sulfúrico (95 - 97%) P.A. - Merck
- Hidróxido de Amônio (25%) P.A. - Merck
- Álcool Etilico absoluto (99,8%) P.A. - Química Moderna
- EDTA (sal dissódico) P.A. - Queel
- Sulfato Ferroso Amoniacal P.A. -  $(\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - Merck
- Sulfato Ferroso (P.A.) - Merck
- Cloreto Estanoso P.A. -  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - Química Moderna
- Dicromato de Potássio P.A. - Ecibra
- Difenilamino - sulfonato de sódio P.A. - Casa de Química

A água empregada foi obtida por bidestilação em um destilador Químis.

#### 3.2 - Metodologia

##### 3.2.1 - Preparação das amostras

A preparação das amostras foi feita empregando-se dois métodos ( A e B ) que são:

MÉTODO A - 101,0 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  são dissolvidos em álcool

etílico 90% (v/v), sendo o volume final de 250 ml. A seguir transfere-se a solução recém preparada para um bequer e adiciona-se, a frio e sob agitação, 125 ml de uma solução de hidróxido de amônio concentrada (25%) aos poucos, inicialmente, e em seguida de uma só vez. Após, a adição do  $\text{NH}_4\text{OH}$  diluiu-se a mistura reacional com aproximadamente 100 ml de etanol 90% (v/v), para diminuir a viscosidade do meio facilitando o processo de agitação.

Após aproximadamente 15 minutos de agitação, procede-se a separação do precipitado de hidróxido de ferro(III), por centrifugação a 2000 rpm por aproximadamente 5 minutos descartando-se a seguir o sobrenadante. Posteriormente, faz-se lavagens de sólido obtido, redispersando-o em uma solução de etanol 90% (v/v) e novamente centrifuga-se a dispersão obtida isolando-se o precipitado. A etapa de lavagem é repetida por 6 vezes.

O sólido isolado é submetido a uma secagem ao ar, em estufa a uma temperatura de aproximadamente  $120^{\circ}\text{C}$ , por um tempo suficiente (2 - 3 horas) a fim de reduzir a sua massa a aproximadamente 27 g. Esse valor de massa do material, após, a secagem foi estabelecido arbitrariamente tendo como finalidade apenas padronizar o procedimento. Utilizou-se este procedimento de secagem com as amostras A-3,4,5,6 e 7 de HAF; com as demais não houve controle durante a secagem resultando numa variação maior no grau de hidratação o que ficou constatado pelo baixo teor de ferro total encontrado, por exemplo, na amostra A-2 (Tabela 4.2.1), relativamente aos demais.

Após, a secagem o sólido é moído empregando-se um moinho de rolos, peneirado em uma peneira de 200 mesh de aço inoxidável, homogeneizado e finalmente estocado em frasco de vidro fechado em condições ambiente.



MÉTODO B - esse método diferencia-se do anterior apenas no que diz respeito à lavagem do sólido precipitado. Empregou-se no lugar da solução de etanol 90% (v/v), uma solução aquosa de acetato de amônio 5% (m/v).

Além disso, foram feitos testes para nitrato no sobrenadante, durante as lavagens a fim de se verificar a eficiência das mesmas, no que se refere à retirada do nitrato.

Na preparação das amostras dos outros hidroxossais, operou-se uma modificação em ambos os métodos (A e B), acrescentando-se à solução etanólica de nitrato férrico, inicial, o reagente apropriado para a incorporação no sólido do grupo (acetato, EDTA e fosfato) desejado. Assim sendo, acrescentou-se durante a preparação de cada hidroxossal, os seguintes reagentes:

- Hidroxoacetato de ferro (IID) (HAF) - 14,3 ml de ácido acético glacial, resultando numa solução inicial, com uma proporção Fe : acetato de 1 : 1
- Hidroxoetilenodiaminotetracetato de ferro (III) (HEF) - 9,31 g de EDTA (sal dissódico), previamente dissolvido em água, resultando numa solução inicial, com uma proporção Fe : EDTA de 10 : 1 .
- Hidroxofosfato de ferro(III) (HPF) - 1,7 ml de ácido fosfórico concentrado, resultando numa solução inicial com uma proporção Fe : fosfato de 10 : 1

Um resumo das condições de preparação de todas as amostras utilizadas neste trabalho encontra-se apresentado na Tabela

### 3.2.1

Tabela 3.2.1 - Hidróxido e Hidroxossais de Ferro (III). Condições de preparação

TIPOS DE AMOSTRA	ABREVIÇÕES USADAS NO TEXTO	IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS	MÉTODO EMPREGADO	CONCENTRAÇÃO (MOLES/L) NA SOLUÇÃO INICIAL		PROPORÇÃO Fe : Co-Anion, na solução inicial
				Fe (III)	Co-Anion	
Hidróxido de ferro (III)	-	Hidróxido de ferro (III)	A	1	-	-
Hidroxocetileno-diaminotetraceto de ferro (III)	HEF	HEF	A	1	EDTA / 0,1	10:1
Hidroxofosfato de ferro (III)	HPF	HPF	A	1	$PO_4^{-3}$ / 0,1	10:1
Hidroacetato de ferro (III)	HAF	A-1, A-2, A-3, A-4	A	1	$CH_3COO^-$ / 1	1:1
		A-5, A-6, A-7	B	1	$CH_3COO^-$ / 1	1:1

### 3.2.2 - Análises de nitrato

As análises de nitrato foram apenas qualitativas, feitas nas águas de lavagens durante a preparação das amostras pelo método B (Ítem 3.2.1 ). Empregou-se o procedimento descrito na referência ( 47 )

### 3.2.3 - Determinação de Fe (II) e Fe total

As determinações de ferro (II) e ferro total foram feitas pelo método volumétrico de titulação com solução de dicromato de potássio ( 48 ). A dissolução das amostras foi feita a quente com 20 ml de ácido clorídrico (1:1), utilizando-se refluxo e atmosfera de CO<sub>2</sub>, no caso das amostras destinada as análises de ferro(II) As amostras destinadas à análise de ferro total foram posteriormente reduzidas com solução de cloreto estano 12,5% (m/v).

### 3.2.4 - Determinação de carbono total

As análises de carbono total foram feitas pelo método de combustão empregando-se um analisador de carbono Leco, modelo 761-100 no qual as amostras são fundidas em cadinhos de porcelana a aproximadamente 1200°C, em atmosfera de oxigênio, empregando cobre eletrolítico como acelerador da combustão

### 3.2.5 - Termogravimetria

As curvas termogravimétricas dos sólidos foram obtidas com uma balança termogravimétrica Perkin-Elmer, modelo TGS-I, e foram registradas num intervalo de temperatura desde a ambiente até a aproximadamente  $800^{\circ}\text{C}$ , com uma velocidade de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ uto, ao ar.

### 3.2.6 - Calorimetria diferencial de varredura

O termograma de DSC foi obtido utilizando-se um analisador térmico Du-Pont - modelo 910, onde empregou-se cerca de 1mg do sólido efetuando-se um aquecimento em panela lacrada de alumínio, a uma velocidade de  $5^{\circ}/\text{min}$ .

### 3.2.7 - Medições de área superficial específica

As medições de área superficial específica, foram feitas empregando-se um medidor de área superficial CG - 2000, no qual a técnica empregada consiste em se passar uma mistura de 10% de  $\text{N}_2$  em He, (S.A. White - Martins) a uma vazão de 300 ml/minuto sobre o sólido resfriado na temperatura do nitrogênio líquido ( $77\text{K}$ ), nas pressões de 1,0; 1,2; 1,6 e 2,0 atmosferas e pressões relativas ( $P/P_0$ ) entre 0,18 e 0,30. O hélio é empregado como diluente, pois nestas condições de temperatura ele não é adsorvido.

O nitrogênio adsorvido fisicamente em cada pressão parcial causa uma alteração na composição de saída, detectada por um de

detector de condutividade térmica, que encontra-se acoplado a um registrador potenciométrico e a um integrador que permite determinar com precisão a área dos picos.

Após a adsorção o nitrogênio é dessorvido pelo aquecimento da amostra provocado pela retirada do frasco de Dewar contendo o nitrogênio líquido. A adsorção e dessorção são registradas sob a forma de picos de sinais contrários, porém, com a mesma linha básica que corresponde à posição de equilíbrio do detector. Somente o pico de dessorção é empregado no cálculo das áreas, pois, com isso elimina-se os efeitos indesejáveis de difusão e alteração da viscosidade.

O circuito do instrumento utilizado encontra-se representado na figura 3.2.1 .

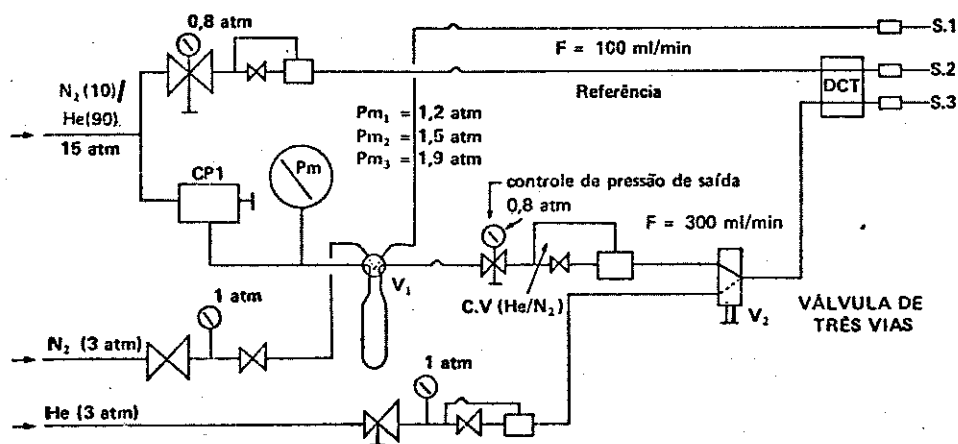


Figura 3.2.1

Circuito do medidor de área superficial

CG 2000

A mistura  $N_2/He$  a 15 atm passa pelo controlador de pressão CP 1, passa pelo controlador do gás de referência, onde a pressão é estabilizada em 0,8 atm e o fluxo em 100 ml/min.. A mesma mistura passa pelo reator que contém a amostra e por novo sistema de controle da pressão e fluxo da saída, onde a pressão também é controlada em 0,8 atm para um fluxo de 300 ml/min. Passa por uma válvula de três vias que seleciona a mistura  $N_2/He$  usada na medida ou He empregado para calibração, cuja vazão é controlada no seu próprio sistema.

O detector é aquecido a uma temperatura fixada na fábrica e a corrente de alimentação do detector é ajustada em 162 mA.

O desvio padrão relativo da área superficial específica, obtida conforme descrito neste item, é de  $\pm 5\%$ .

### 3.2.7.1 - Cálculo da área superficial específica (49)

O fundamento teórico da determinação de área superficial específica neste trabalho baseia-se como descrito no item 2.2, na equação BET:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{(C - 1)}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_0}$$

que pode assumir a forma típica:

$$y = a + b \cdot x$$

onde:

$$y = \frac{P}{V(P_0 - P)} \quad x = \frac{P}{P_0} \quad a = \frac{1}{C \cdot V_m} \quad b = \frac{(C - 1)}{C \cdot V_m}$$

a qual permite o cálculo de  $V_m$  pela equação:

$$V_m = \frac{1}{a + b}$$

A partir das determinações experimentais feitas para  $y$ , em função de 4 valores de  $x$  ( $P/P_0$ ), inferiores a 0,3 tabelando-se os resultados conforme o protocolo descrito por Ciola, R. (49) é possível calcular os valores de  $\underline{a}$  e  $\underline{b}$ , e a partir destes, o valor do volume necessário para cobrir com uma camada monomolecular  $l_g$  do sólido.

A partir do valor de  $V_m$  a superfície específica  $S_g$  pode ser calculada pela equação:

$$S_g = n \cdot \sigma \cdot V_m / Ma$$

onde:

$$n = \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{22414} \text{ moléculas/cm}^3$$

= área efetiva ocupada por cada molécula de  $N_2$ , adsorvida na camada monomolecular a  $0^\circ C$ , que corresponde a  $16,2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$

$Ma$  = massa da amostra em gramas

A superfície específica em  $m^2/g$  será então:

$$S_g = S_o \cdot V_m / Ma$$

onde  $S_o$  representa a área recoberta por ml de nitrogênio (CNPT), dada pela equação:

$$S_o = 4,238 + 0,000176 P_0$$

### 3.2.7.2 - Pré-aquecimento dos sólidos empregados nas medições de área superficial específica

O pré-aquecimento foi feito utilizando-se o forno acoplado ao medidor de área superficial específica C.G. 2000 . Assim sendo, nas medições de área superficial específica feitas em função da temperatura (Figura 4.2.2 ) o pré-aquecimento foi feito em cela de vidro apropriada, por 2 horas em atmosfera de nitrogênio, nas temperaturas do experimento.

Um procedimento semelhante foi empregado nas medições de área superficial específica vs temperatura para as alíquotas de hidróxido de ferro(III), HAF (A-1), HEF e HPF, (Figura 4.1.2) apenas que nestes casos, utilizou-se uma única alíquota das respectivas amostras, que foram aquecidas sucessivamente por 2 horas em atmosfera de  $N_2$  nas temperaturas do experimento.

Empregou-se em todos os pré-aquecimentos massas de sólido entre 0,5 e 1g aproximadamente, sendo as medições de área superficial específica feitas logo em seguida.

### 3.2.8 - Espectrofotometria no Infravermelho

Obteve-se espectros vibracionais na região entre 4000 e  $400\text{ cm}^{-1}$  utilizando-se um espectrofotômetro de infravermelho Perkin-Elmer, modelo 399B, usando pastilhas preparadas a partir da dispersão das amostras em KBr na proporção de 1:100 , e prensadas 13000 psi , após a prévia remoção de gases por evacuação .



### 3.2.9 - Difração de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos empregando-se dois difratômetros diferentes:

- i) Difratômetro Philips, acoplado a um gerador da mesma marca, modelo 1130, com radiação Cu-K $\alpha$ , gerada a 40 KV com corrente de 20 mA, do Instituto de Química da USP.
- ii) Difratômetro HGZ - 4B, acoplado a um gerador da mesma marca, com radiação Co-K $\alpha$ , gerada a 36 KV e corrente de 20 mA, do Instituto de Química da UNESP.

A amostra foi colocada sobre uma lâmina de vidro, escavada, e em seguida exposta à radiação empregando-se uma velocidade de  $2^{\circ}$  ( $2\theta$ ) / minuto no goniômetro.

### 3.2.10 - Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas empregando um microscópio eletrônico Jeol, modelo JSM-25S do Instituto de Química da UNESP, que operou entre 15 e 25 MV.

A preparação das amostras foi feita a partir de uma dispersão do sólido em querosene, com auxílio de ultra-som. A seguir a dispersão obtida foi gotejada sobre a superfície de um suporte (pequeno cilindro de latão maciço com 1 cm de espessura) previamente coberta com uma finíssima lâmina de mica. Posteriormente, o material foi recoberto com uma finíssima camada de carbono (por evaporação) e outra de ouro, com apenas alguns  $\text{\AA}$  de espessura (por "sputtering").

O microscópio empregado possui um sistema interno que

imprime uma pequena escala horizontal na parte inferior da micrografia indicando as alterações de magnificação.

O filme fotográfico empregado foi da marca Fuji Neopan SS 120 , 6x7, branco e preto, ASA 100 , com 10 exposições. A revelação dos negativos foi efetuada da maneira usual.

### 3.2.11 - Curvas de magnetização

Foram obtidas em um magnetômetro de amostra vibrante (PAR - modelo 155) que encontra-se representado por um diagrama de blocos na figura 3.2.2 . O aparelho consiste num transdutor eletromecânico (chamado cabeça do magnetômetro) que converte o sinal ac senoidal proveniente do oscilador ( através de um amplificador) em uma vibração vertical senoidal que é transmitida a uma barra vibrante, na qual se encontra conectado o suporte da amostra. Ficando assim a amostra sujeita a um movimento senoidal e a um campo magnético uniforme.

O suporte da amostra é centrado na região entre os polos de um magneto convencional, onde bobinas coletoras, montadas nos polos do referido magneto, captam o sinal resultante do movimento da amostra. Essas bobinas fornecem um sinal alternado (ac) na frequência do oscilador que é injetado num amplificador diferencial junto com o sinal proveniente de um capacitor de placas móveis. A razão desse procedimento é anular a dependência que o sinal captado pelas bobinas apresenta com a frequência do transdutor e na amplitude de vibração da amostra. Na montagem feita, o sinal proveniente do capacitor e o proveniente das bobinas tem a mesma frequência e amplitude , de modo que, ao serem injetados simultaneamente no amplificador

diferencial, as partes proporcionais a estes fatores se cancelam ,  
restando apenas parte do sinal dependente do momento magnético da amostra.

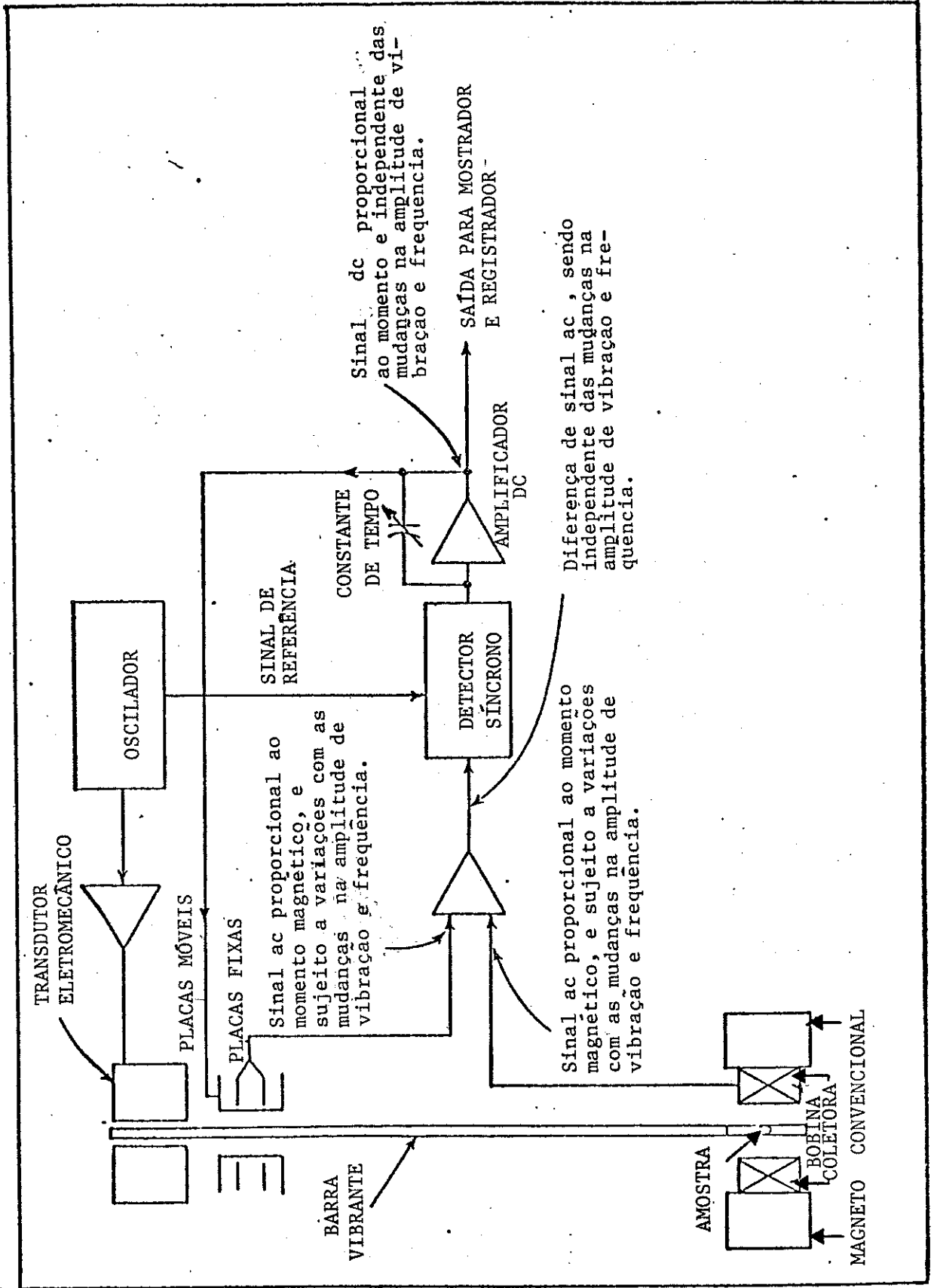
Este sinal é então amplificado e, a seguir, alimenta um detector síncrono, cuja frequência de referência é a do oscilador que alimenta o transdutor. O detector síncrono dá um sinal dc proporcional à amplitude do momento magnético da amostra. Este sinal dc é amplificado e utilizado de duas maneiras:

- i) para alimentar o circuito digital da leitura do momento magnético e um registrador.
- ii) para alimentar o capacitor das placas móveis.

Se temos uma situação em que o momento é pequeno, então o sinal de saída será pequeno, e se a situação é tal que o momento é grande, esse sinal será maior.

Antes de ser usado na medida do momento magnético da amostra o aparelho foi calibrado com uma amostra de Ni puro, fornecida pelo fabricante.

Figura 3.2.2 - Diagrama de blocos do magnetômetro PAR - modelo 155



# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

##### 4.1 - Transformação térmica de hidroxossais de ferro (III)

###### 4.1.1 - Termogravimetria

As curvas de termogravimetria (Figura 4.1.1) dos hidroxossais de ferro (III) preparados conforme descrito no item 3.2.5, apresentaram uma perda da massa mais acentuada a temperaturas inferiores a  $300^{\circ}\text{C}$ . Nota-se que o HAF e o HEF apresentam uma perda de massa maior, em relação aos demais hidroxossais. A região em que se observa mais rápida variação de massa é aquela entre 200 e  $300^{\circ}\text{C}$ .

###### 4.1.2 - Determinação da área superficial específica

As medições da área superficial específica (Figura 4.1.2) revelaram um perfil de comportamento em função da temperatura diferente para cada sólido. Houve em geral, um decréscimo nos valores de área superficial nas temperaturas mais elevadas. Entretanto houve uma queda mais brusca nos valores relativos ao hidroxoacetato de ferro (III) e também um ligeiro aumento nos valores da área superficial específica das amostras de HEF e de HPF, no intervalo de temperatura até  $234^{\circ}\text{C}$ .

Estes resultados indicam que o aquecimento destes sólidos conduz a um ou ambos dos seguintes eventos: 1.) Há crescimento e coalescência das suas partículas e 2.) Há fechamento e/ou coalescência de poros destas partículas. Comparando-se os resultados do hidróxido, HPE e HEF, nota-se os efeitos opostos de fosfa-

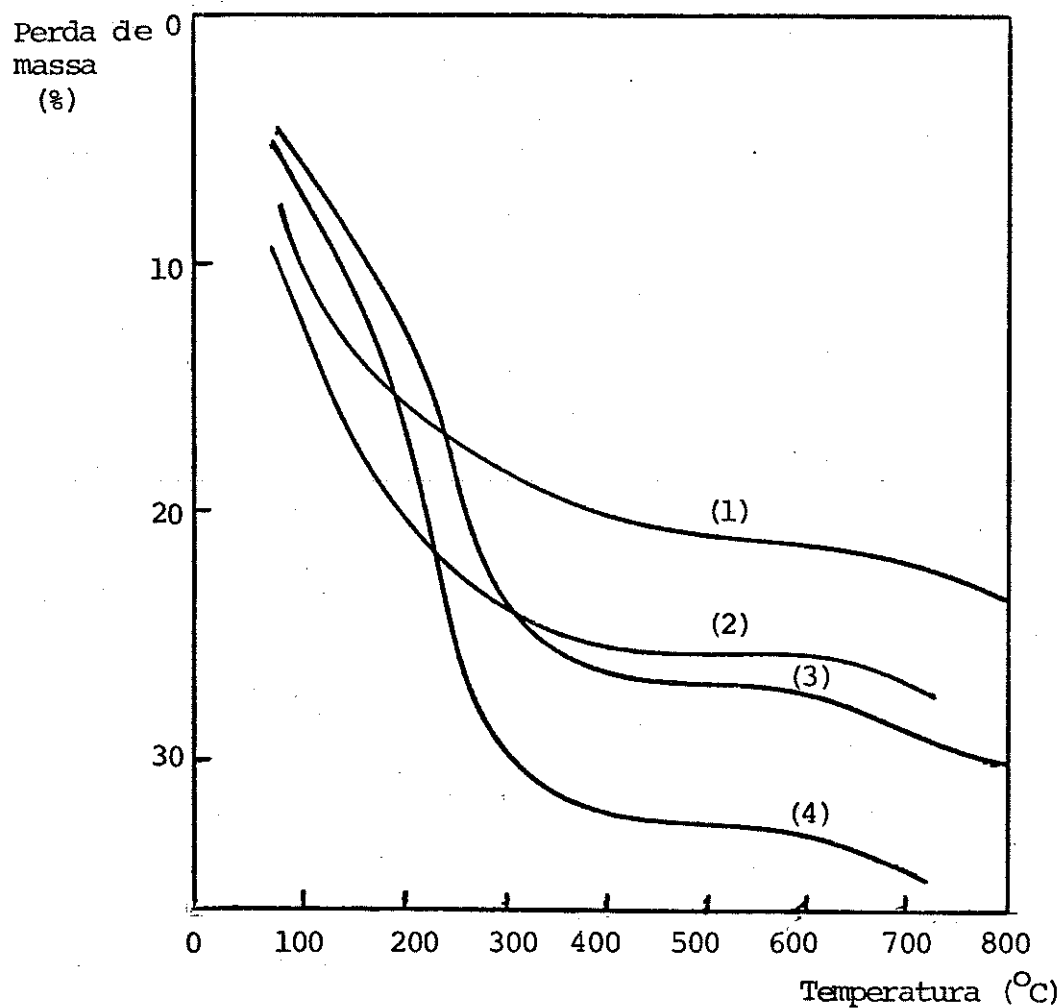


Figura 4.1.1 - Curvas termogravimétricas do hidróxido e dos hidroxossais de ferro (III), obtidos pelo método A, conforme descrito no ítem 3.2.1 : velocidade de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min.}^{-1}$ , ao ar.

(1) Hidróxido de ferro (III)

(2) HPF

(3) HAF (A-1)

(4) HEF

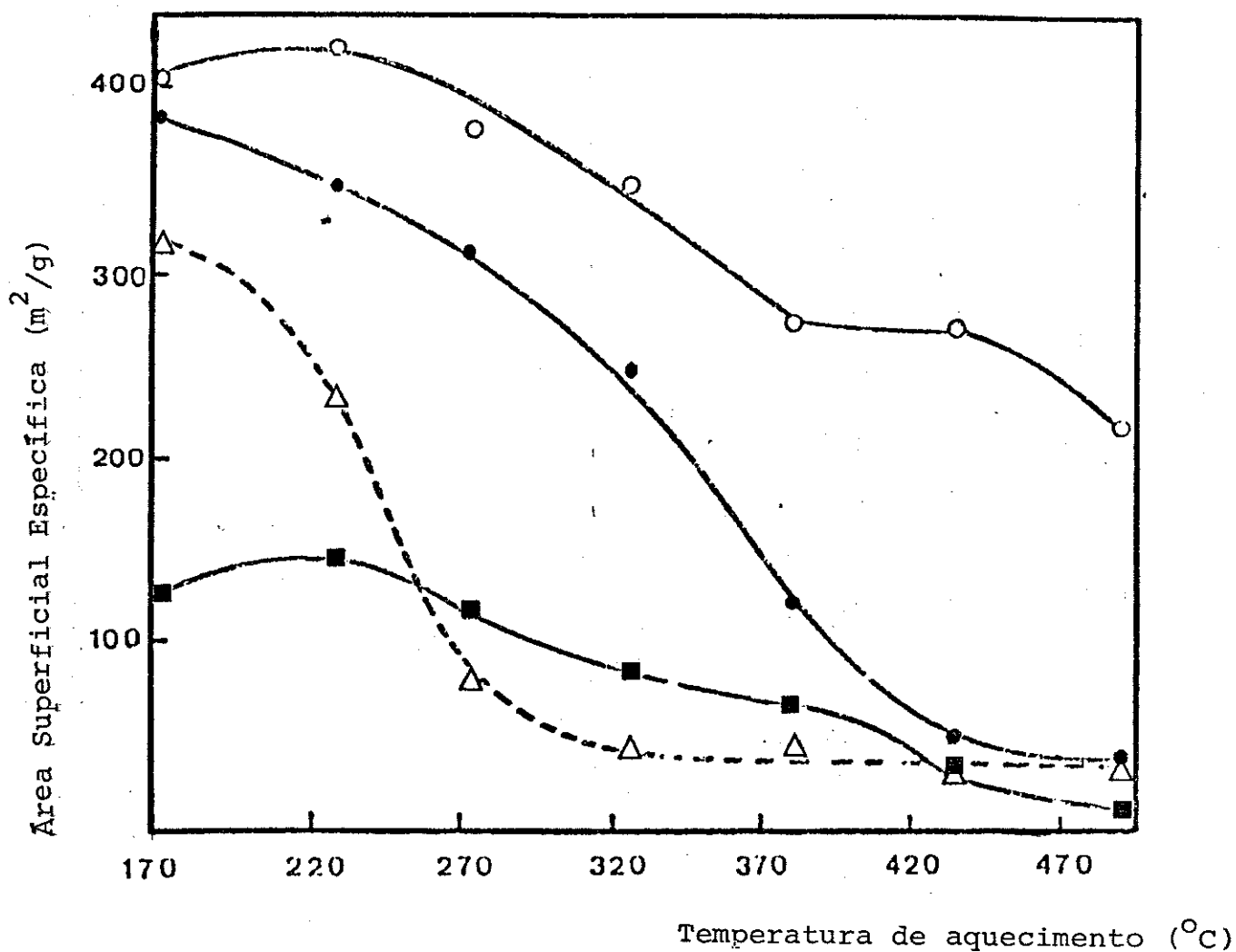


Figura 4.1.2 - Área superficial específica vs temperatura, dos hidrossais preparados segundo o método A, descrito no item 3.2.1.

- O - HPF
- - Hidróxido de Ferro(III)
- - HEF
- Δ - HAF (A-1)



to e de acetato. O efeito de acetato descrito aqui confirma resultado anterior deste laboratório, obtido com outro tipo de amostra.

( 6 )

#### 4.1.3 - Espectrofotometria no infravermelho

Foram obtidos espectros no infravermelho do hidróxido de ferro III preparado conforme já descrito no ítem 3.2.1. e das alíquotas do referido hidróxido resultante dos sucessivos aquecimentos feitos até 491°C, durante as medições de área superficial (ítem 3.2.7.).

O espectro de IV do hidróxido de ferro(III) (Figura 4.1.3.) apresentam uma banda larga na região de 3400  $\text{cm}^{-1}$  atribuída às vibrações de estiramento dos grupos hidroxilas e da água residual. Mostrou também uma banda média na região de 1625  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à deformação angular para as moléculas de água e hidroxilas.

A banda forte a 1400  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída aos grupos nitrato presentes no sólido por adsorção.

Observa-se também no caso da amostra original a inexistência de bandas bem definidas na região de frequência baixa ( 600 - 400  $\text{cm}^{-1}$  ).

Com relação ao espectro de IV obtido para o produto de aquecimento do hidróxido nota-se que : i) ocorre a perda dos grupos hidroxilas, da água residual e dos grupos nitrato. ii) há uma definição de bandas na região de frequência entre 600 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , compatível com a transformação do hidróxido em um produto total ou parcialmente cristalizado.

Com relação aos demais sólidos foram obtidos espectros dos hidroxossais originais, preparados conforme descrito no ítem 3.2.1. .

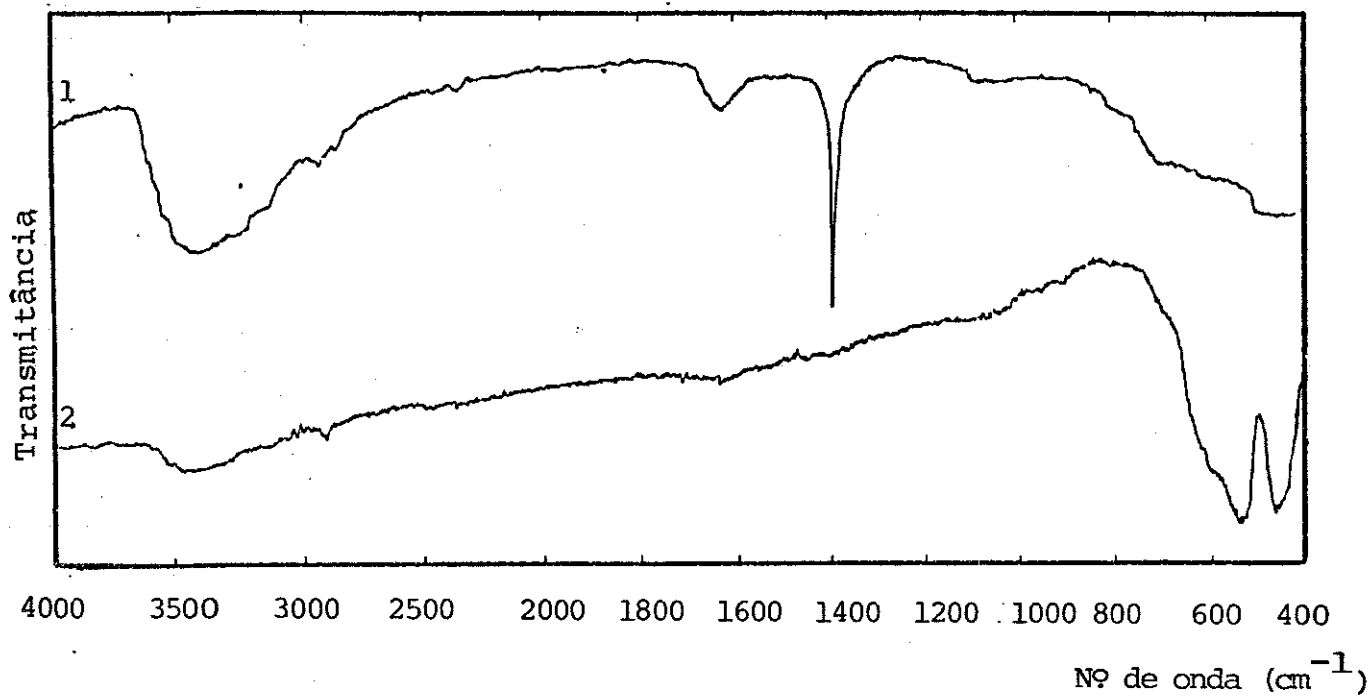


Figura 4.1.3 - Espectros vibracionais no infravermelho de pastilhas de KBr (1:100) do hidróxido de ferro(III), original, (1) preparado pelo método A, e (2) após, aquecimento em atmosfera de nitrogênio até 491°C.

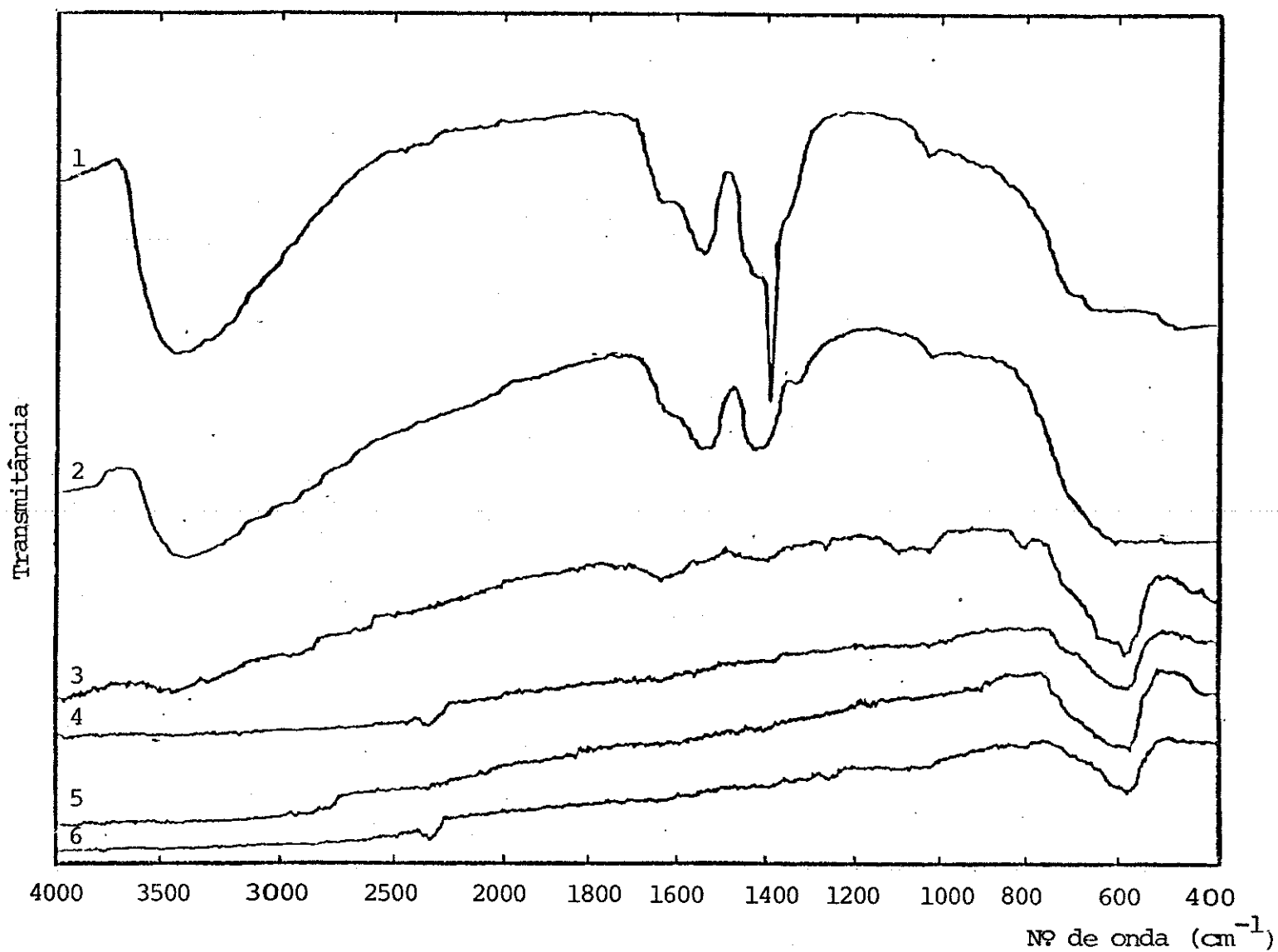


Figura 4.1.4 - Espectros vibracionais no infravermelho, do HAF (A-1), original, preparado pelo método A, e dos seus produtos de aquecimento em atmosfera de nitrogênio

Espectro de pastilhas de KBr, 1:100

- (1) HAF (A-1)
- (2) Aquecido a 228°C
- (3) Aquecido a 274°C
- (4) Aquecido a 327°C
- (5) Aquecido a 382°C
- (6) Aquecido a 435°C

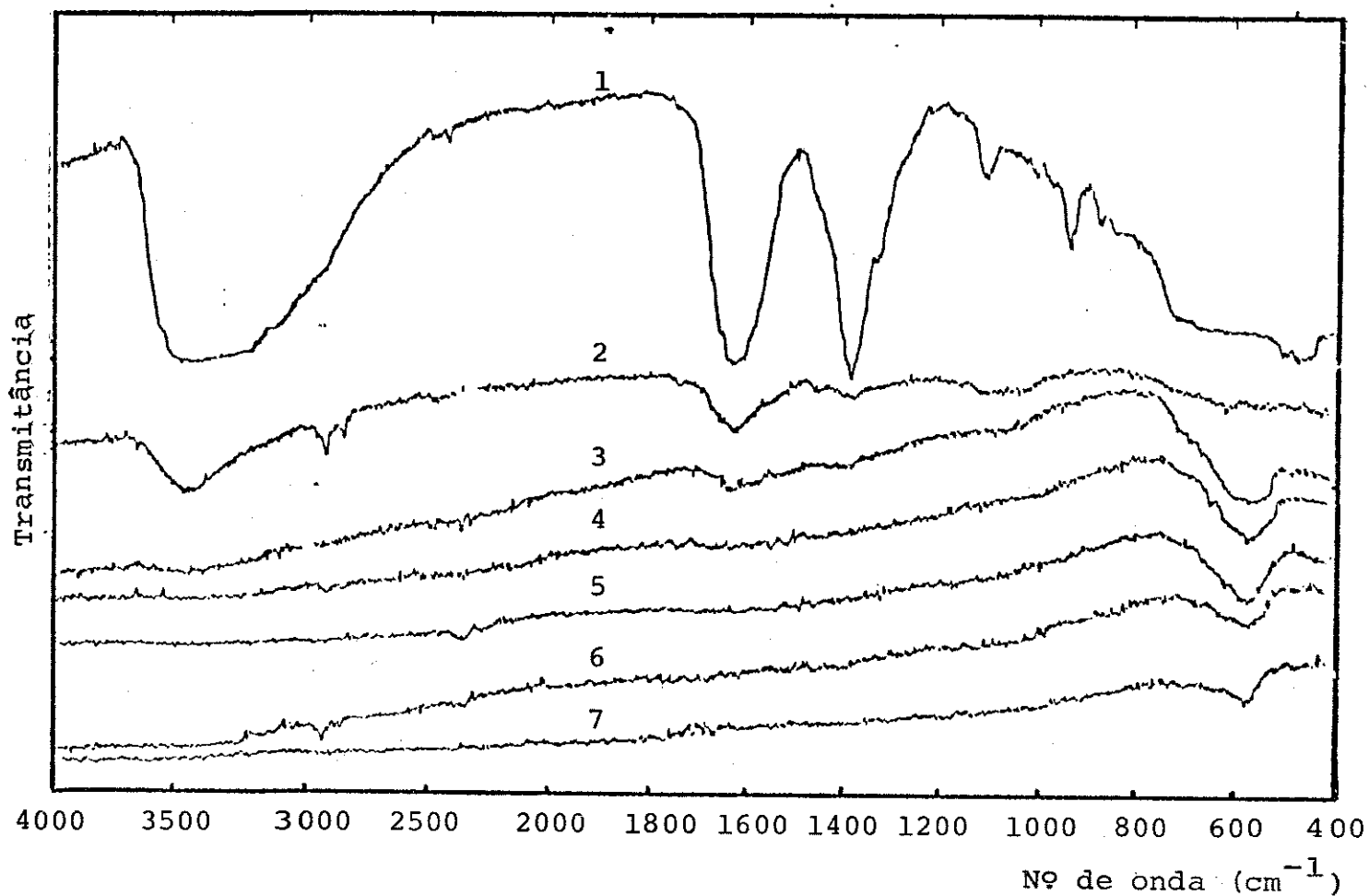


Figura 4.1.5 - Espectros vibracionais no infravermelho, do HEF, original preparado pelo método A, e dos seus produtos de aquecimento em atmosfera de nitrogênio. Espectros de pastilhas de KBr, 1:100

- (1) HEF, original
- (2) Aquecido a 228°C
- (3) Aquecido a 274°C
- (4) Aquecido a 327°C
- (5) Aquecido a 382°C
- (6) Aquecido a 435°C
- (7) Aquecido a 491°C

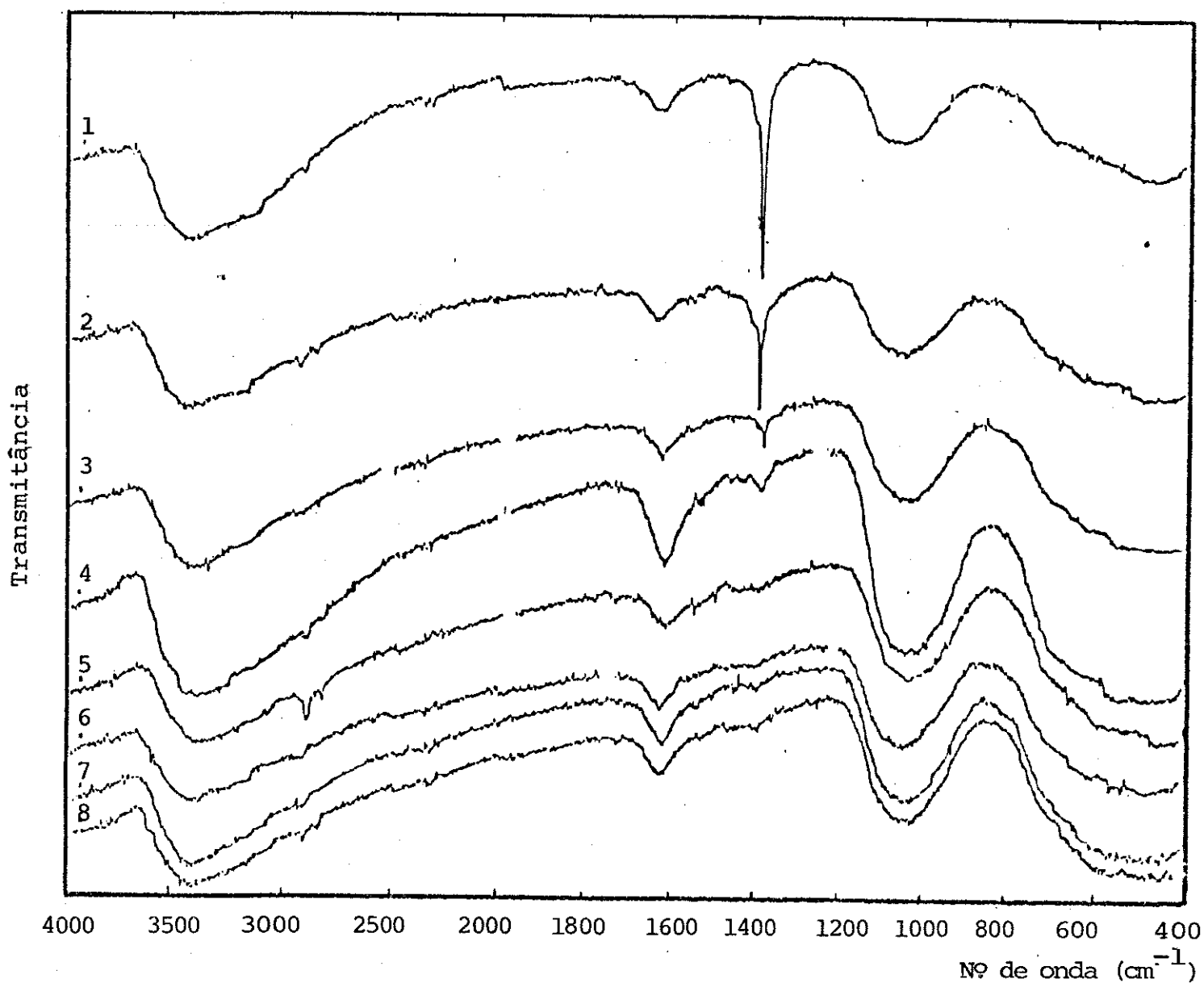


Figura 4.1.6 - Espectros vibracionais no infravermelho do HPF , original, preparado pelo método A e dos seus produtos de aquecimento em atmosfera de nitrogênio. Espectros de pastilhas de KBr, 1:100.

- (1) HPF , original
- (2) Aquecido a 173°C
- (3) Aquecido a 228°C
- (4) Aquecido a 274°C
- (5) Aquecido a 327°C
- (6) Aquecido a 382°C
- (7) Aquecido a 435°C
- (8) Aquecido a 491°C

e de alíquotas dos referidos sólidos retirados durante os experimentos de medição de área superficial específica em temperaturas diferentes.

A partir dos espectros de IV obtidos para as amostras originais dos hidroxossais, que encontram-se identificados em cada uma das figuras 4.1.4, 4.1.5 e 4.1.6, pode-se observar algumas semelhanças entre os sólidos:

a) o aparecimento de uma banda larga na frequência de  $3400\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída às vibrações de estiramento dos grupos hidroxilas e da água residual presentes na amostra.

b) o aparecimento de uma banda de deformação angular para as moléculas de água ( $1625\text{ cm}^{-1}$ ), que exceto nos espectros do HPP, (Figura 4.1.6) e hidróxido de ferro III (Figura 4.1.3) encontra-se "obscurecida" pela banda de carboxilato que ocorre a  $1550\text{ cm}^{-1}$ .

c) o aparecimento de uma banda na frequência de  $1400\text{ cm}^{-1}$  atribuído ao grupo nitrato incorporado aos sólidos, proveniente do material de partida empregado na preparação das amostras (item 3.2.1)

d) o aparecimento de bandas largas para as amostras originais na região de frequência entre  $600$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ , que é atribuída às deformações axiais nas ligações Fe-O em hidroxidos de ferro amorfos.

As diferenças observadas entre os hidroxossais e também as modificações sofridas durante o tratamento térmico serão, discutidas no item 4.1.6.

#### 4.1.4 - Difração de raios X

Os experimentos da difração de raios X foram efetuados com o hidróxido de ferro(III) obtido conforme já descrito no item 3.2.1, que foi submetido a um processo de aquecimento idêntico àquele feito durante as medições de área superficial específica (Item 3.2.7).

Nota-se nos difratogramas obtidos (Figura 4.1.7) a partir do hidróxido de ferro(III) tratado a 382°C o aparecimento de picos de difração que aumentam de intensidade em função da temperatura.

Os cálculos das distâncias interplanares, a partir do difratograma correspondente ao sólido tratado a 430°C, revelaram que as respectivas distâncias são típicas da hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), conforme apresentado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1.1 - Distâncias interplanares obtidas a partir do difratograma de raios X de hidróxido de ferro(III), aquecido a 430°C. Radiação de  $\text{CuK}\alpha$ , gerado a 40KV e 20 m A empregando-se um filtro de Ni.

Distâncias interplanares ( $\text{Å}$ )

Difratograma	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ *
2,69	2,69
1,69	1,69
2,51	2,51

\* ASTM - index card nº 13.534

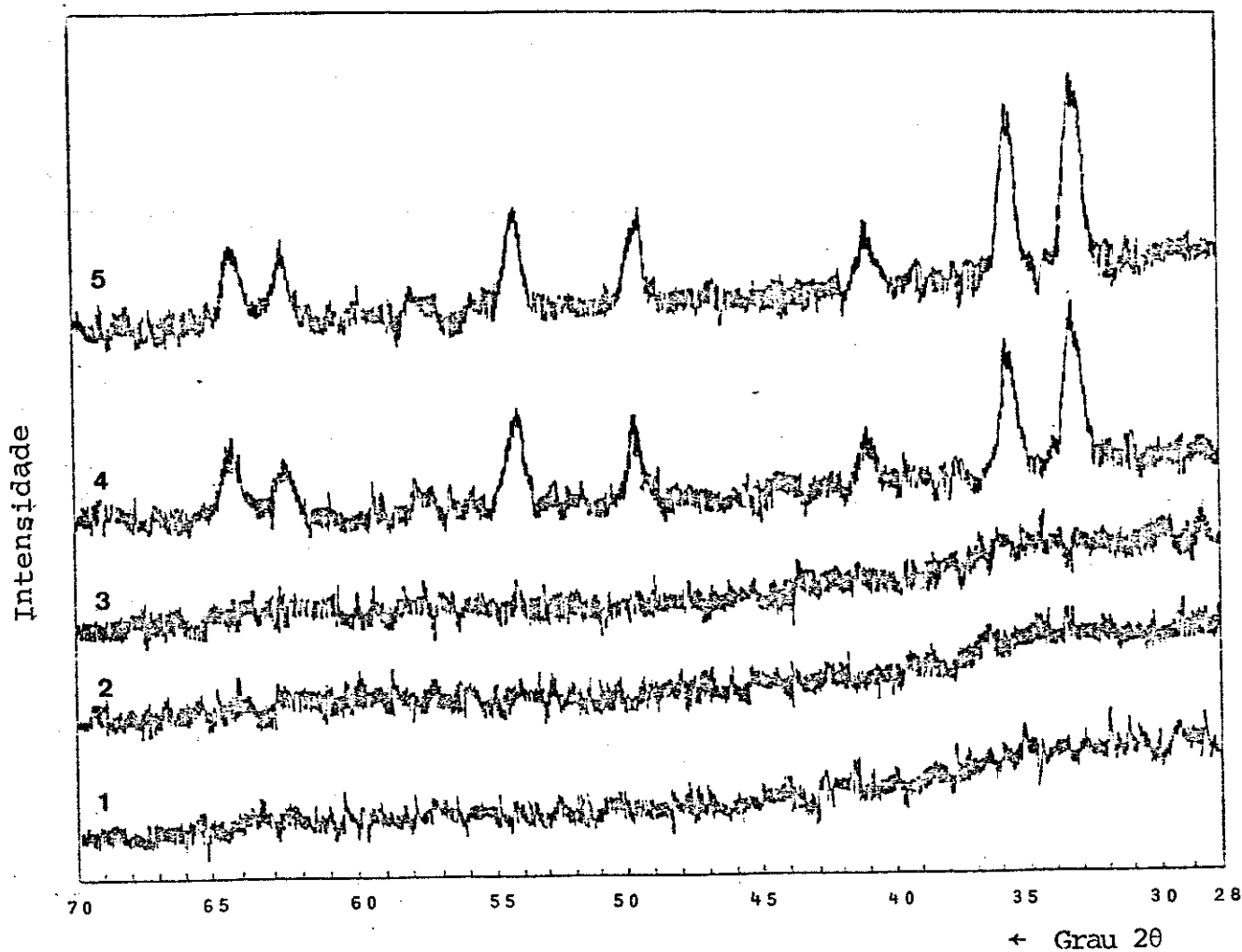


Figura4.1.7 - Difrátogramas de raios X, obtidos a partir do hidróxido de ferro (III), preparado pelo método A, descrito no ítem 3.2.1, após, o aquecimento em atmosfera de nitrogênio em várias temperaturas, empregando radiação Cu-K $\alpha$  gerada a 40KV e corrente de 20 mA

- (1) Aquecido a 173°C
- (2) Aquecido a 228°C
- (3) Aquecido a 274°C
- (4) Aquecido a 382°C
- (5) Aquecido a 430°C



#### 4.1.5 - Determinação de Fe total

As determinações de ferro total foram feitas volumetricamente, conforme descrição no item 4.2.2, e apresentaram valores de  $(47,1 \pm 0,2) \%$ ,  $(45,7 \pm 0,2) \%$  para o hidróxido de ferro(III) e o hidroxoacetato de ferro(III), respectivamente.

#### 4.1.6 - Discussão

Os hidroxossais preparados pelo método A descrito no item 3.2.1, foram estudados através de algumas técnicas com as quais foi possível esclarecer alguns aspectos das transformações térmicas sofridas. A termogravimetria revelou que as perdas de massas ocorrem de maneira diferenciada, sendo maior para o HAF (A-1) e para HEF.

A espectrofotometria no infravermelho mostrou que os hidroxossais são sólidos amorfos, originalmente, e que apresentam algumas bandas de vibração além daquelas resultantes exclusivamente de hidroxidos de ferro. Tais bandas, são atribuídas aos diferentes grupos incorporados ao sólido durante o processo de preparação das amostras.

Desta forma observou-se em todos os espectros de IV obtidos para os hidroxossais uma banda a  $1400 \text{ cm}^{-1}$  que foi atribuída ao grupo nitrato, proveniente do material de partida. Entretanto, existem algumas bandas características para cada tipo de sólido preparado. Com relação ao hidroxoacetato de ferro (III) foram observadas bandas de vibração a  $1540 \text{ cm}^{-1}$  e  $1420 \text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas ao carboxilato

incorporado ao sólido, proveniente do ácido acético adicionado durante o procedimento de preparação da amostra.

Para o HEF o aparecimento de uma banda na frequência de  $1638\text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao estiramento assimétrico do grupo carboxílico, sendo que uma banda análoga do grupo carboxílico não ionizado é encontrada no EDTA (sal dissódico) ( 50 ).

Para o hidroxofosfato de ferro (III), a banda na frequência de  $1050\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao grupo fosfato presente no sólido proveniente do ácido fosfórico adicionado durante a preparação da amostra.

Uma das transformações sofridas pelos hidroxossais quando submetidos ao aquecimento em atmosfera de nitrogênio, conforme demonstram os espectros de IV, foi a perda de grupos incorporados ao sólido, exceto o grupo fosfato, que permanece ligado ao sólido no intervalo de temperatura estudado (até  $491^{\circ}\text{C}$ ).

Nos casos onde há perda dos ânions, isto ocorre de maneira gradual com o aquecimento e o produto resultante desse aquecimento apresenta características diferentes, dependendo do hidroxossal de origem.

Assim, para o HEF e HAF os produtos obtidos apresentaram suscetibilidade magnética elevada. Este foi considerado como um resultado inesperado, por tratar-se de uma reação de fácil execução e que fornece um produto interessante mas não descrito, anteriormente, na literatura.

Este fato levou a uma alteração nos objetivos iniciais do trabalho sugerindo investigações mais detalhadas

sobre a termólise do HAF que serão descritas no item 4.2 .

Ainda, através da espectrofotometria no infravermelho foi possível constatar que nos casos de hidróxido de ferro(III), HAF (A-1) e HEF ocorre um ordenamento no sólido com o aquecimento , dando origem ao aparecimento de bandas discretas na região de frequência entre  $600-400 \text{ cm}^{-1}$ .

Com relação ao HPF foi constatado também que os grupos hidroxila ligados e os da água residual permanecem, mesmo nas temperaturas mais elevadas, o que demonstra que os grupos fosfato desempenham um papel importante na retenção das moléculas de água pelo sólido. Além disso, constatou-se que o HPF não mostra resolução da banda a  $600-400 \text{ cm}^{-1}$  mesmo quando submetido a temperaturas mais elevadas ( $491^{\circ}\text{C}$ ). Não há, portanto, evidência de cristalização deste material embora se encontre uma significativa redução de sua área superficial. Isto sugere que neste caso foi atingido um grau significativo de mobilidade dos íons no sólido, sem haver cristalização.

As mudanças ocorridas na área superficial com o aquecimento foram diferentes para cada tipo de hidroxossal conforme se observa na figura 4.1.2. Uma discussão sobre as modificações na área superficial específica de sólidos apresentada no item 1.3, notadamente com os trabalhos de S.S. Gregg ( 3 e 28 ), fornece explicações bastante detalhadas do mecanismo de coalescência de partículas chamado de "sinterização".

O mecanismo apresentado no item 1.3 , pode perfeitamente explicar os resultados obtidos nas experiências de medição de área superficial específica efetuadas com o hidróxido de ferro (III),

não cristalino (Figura 4.1.2). Além disso as variações na área superficial específica, com a temperatura obtidas por S.S. Gregg ( item 1.4.2 ) para o hidróxido de ferro (III) são semelhantes àquelas apresentadas na figura 4.1.2.

Com relação ao HAF nota-se que os valores de área superficial específica (Figura 4.1.2) apresentam um decréscimo mais acentuado que o mostrado pelo hidróxido de ferro (III). Isto indica que os grupos acetato incorporados ao sólido provocam de alguma maneira um aumento na mobilidade das partículas. A maneira como isto ocorre pode ser explicada considerando-se o fato de que os grupos acetato ao saírem do sólido com o aumento da temperatura deixariam os íons Fe insaturados e assim, estariam dando origem a uma força adicional específica, que contribui no processo de transferência de massa no sistema, resultando numa maior velocidade no processo de coalescência e conseqüentemente uma diminuição na energia livre de superfície do sólido.

No que diz respeito ao HPF e HEF, os resultados apresentados na figura 4.1.2 mostram que houve uma pequena elevação inicial nos valores de área superficial específica, resultando um comportamento diferente em relação aos demais sólidos investigados.

A interpretação para este comportamento pode ser dada considerando-se que, existe uma elevação da energia livre de superfície devido às perdas de material volátil, que não é acompanhada de um aumento na mobilidade dos íons e moléculas devido à lentidão dos processos de transferência de massas a estas temperaturas.

Com relação às análises químicas foram feitas apenas determinações de ferro total, encontrando-se  $(47,1 \pm 0,2) \%$  para o hidróxido de Ferro (III) e  $(45,7 \pm 0,2)\%$  para o HAF, indicando que

em ambos os hidroxossais o grau de hidratação do sólido excede o correspondente ao hidróxido de ferro (III) ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ).

Com a finalidade de se detectar algumas das transformações sofridas pelo sólido durante o aquecimento foram obtidos as difratogramas de raios X para o hidróxido de ferro(III) (Figura 4.1.7), após ter sido submetido a um processo de aquecimento idêntico àquele feito durante as medições de área superficial específica, inclusive com a passagem de nitrogênio sobre o sólido.

Dos resultados obtidos (Figura 4.1.7), pode-se dizer que o ordenamento do sólido aumenta com o aquecimento, o que se verifica devido ao aparecimento de picos de difração que se tornam mais intensos à medida que se aumenta a temperatura ( $>382^\circ\text{C}$ ).

O sólido obtido, após, o aquecimento até  $430^\circ\text{C}$  foi caracterizado conforme já descrito no item 4.1.4 como sendo a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

Estes resultados experimentais, até aqui discutidos, encerram a primeira parte do trabalho. Embora, experiências posteriores pudessem ser feitas, com cada um dos sólidos preparados, deu-se preferência pelos motivos já expostos no item 1.2 ao HAF cujos resultados adicionais obtidos serão descritos no item 4.2, a seguir.

## 4.2 - Transformação térmica de hidroxacetato de ferro (III) (HAF)

### 4.2.1 - Caracterização das amostras

A caracterização das amostras de HAF preparadas pelos métodos A e B, conforme descrito no ítem 3.2.1 foi feita através de análises químicas para os teores de ferro total (Tabela 4.2.1) e também através da espectrofotometria vibracional no infravermelho (Figura 4.2.1).

Tabela 4.2.1 - Teores de ferro total de amostras de hidroxacetato de ferro(III) preparadas pelos métodos A e B. Determinação por volumetria com dicromato de potássio.

Amostras	% Fe Total	Método de Preparação
A - 2	38,0 ± 0,2	A
A - 3	42,6 ± 0,2	A
A - 4	42,6 ± 0,2	A
A - 5	43,0 ± 0,2	B
A - 6	45,5 ± 0,2	B
A - 7	44,7 ± 0,2	B

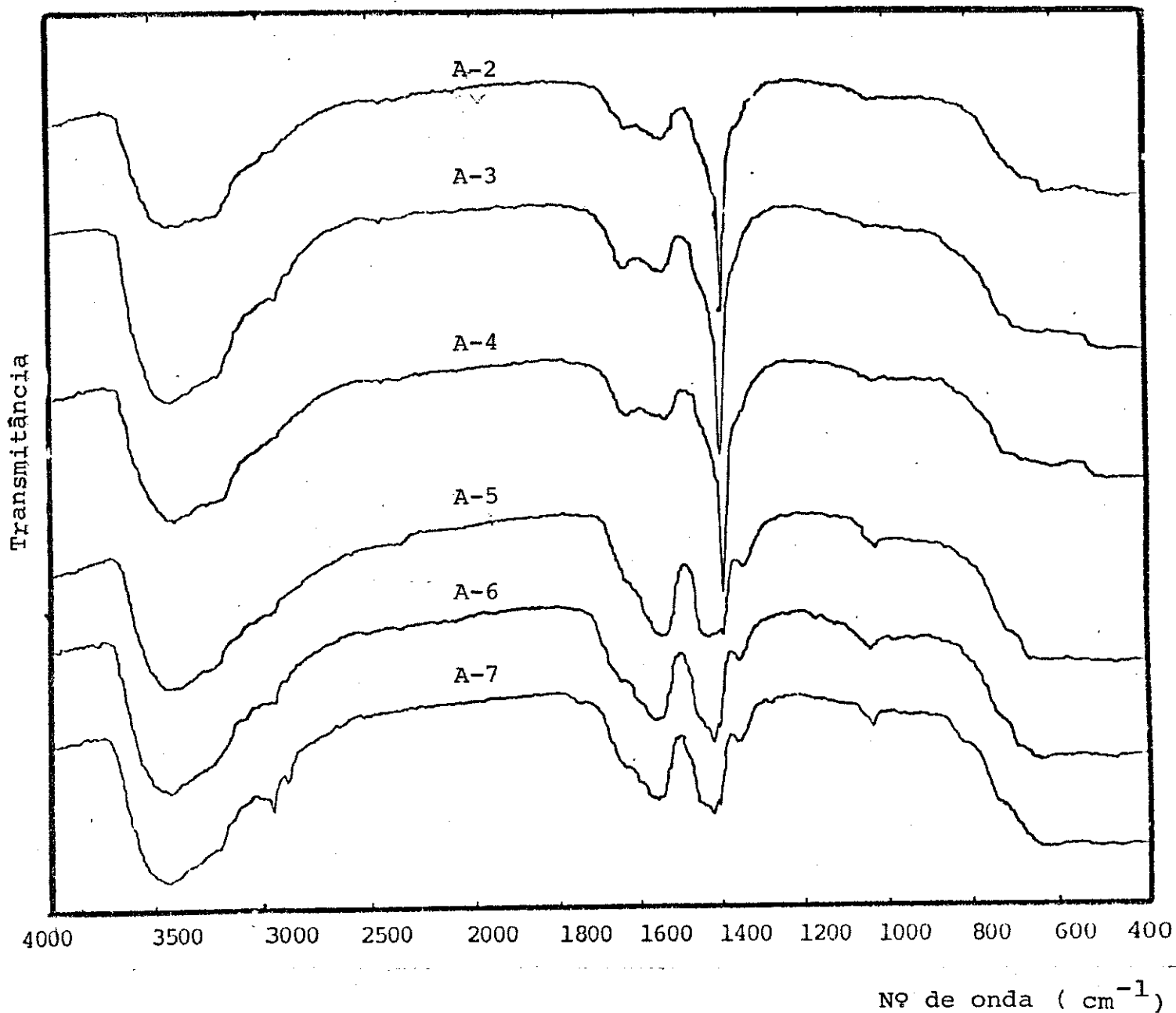


Figura 4.2.1 - Espectros vibracionais no infravermelho do HAF , original, preparado pelos métodos A (A-2, A-3, A-4) e B (A-5, A-6, A-7). Espectros de pastilhas de KBr, 1:100.

Nota-se, através dos espectros de IV, apresentados na figura 4.2.1, que existem algumas diferenças entre as amostras obtidas a partir dos métodos A e B (Ítem 3.2.1). Assim temos que, a banda correspondente ao nitrato a  $1400\text{ cm}^{-1}$  praticamente desaparece nos espectros das amostras preparadas pelo método B. Ao mesmo tempo ocorre um aumento nas intensidades das bandas atribuídas ao acetato.

#### 4.2.2 - Determinação de área superficial específica

Os experimentos de medição de área superficial específica relatados neste ítem foram todos efetuados com amostras de hidroxacetatos de ferro (III) (HAF) preparadas pelo método B, descrito no ítem 3.2.1 .

Resultados relativos ao estudo da variação de área superficial específica vs temperatura de aquecimento, no qual se utilizou a amostra A-6, encontram-se apresentados na figura 4.2.2. Também são apresentados na mesma figura os valores de perda de massa sofrida pela amostra durante o tratamento térmico feito antes das medições de área superficial específica.

Nota-se que a amostra A-6 foi subdividida em duas partes: uma foi usada na forma em que foi obtida pelo método B descrito no ítem 3.2.1 .

Outra parte foi submetida a um segundo aquecimento por 2 horas a  $156^{\circ}\text{C}$ , com corrente de nitrogênio ( 40 ml/min) e passou então a ser identificada como A-6.1 .

Dos 3 estágios, nos quais a figura 4.2.2 encontra-se dividida notou-se a ocorrência dos seguintes eventos.



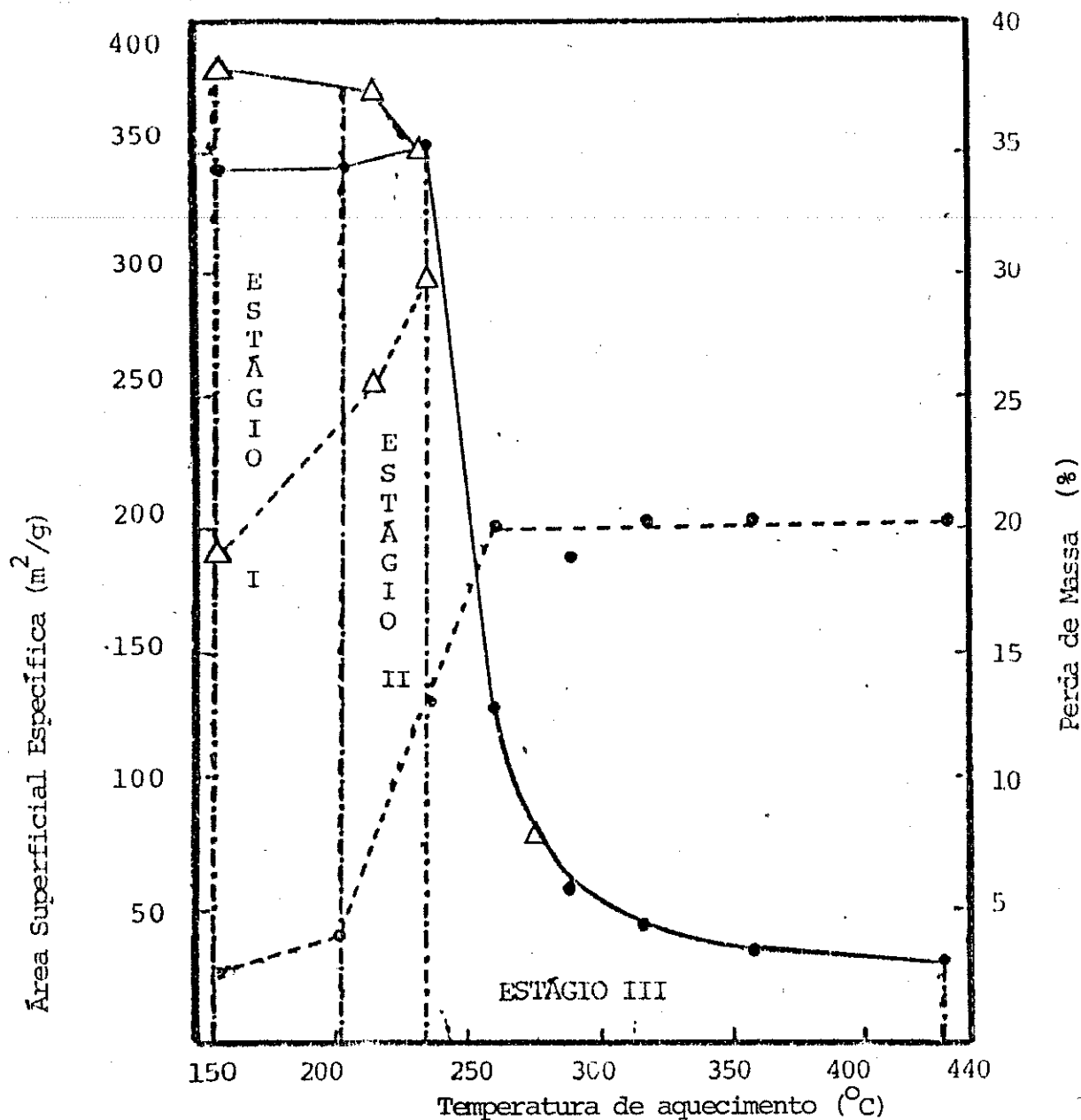


Figura 4.2.2 - Valores de área superficial específica, determinadas pelo método BET e perdas de massa vs temperaturas de aquecimento (2 horas em atmosfera de nitrogênio).

Δ - Alíquotas da amostra hidroxacetato de ferro(III) obtida pelo método B, descrito no item 3.2.1, identificada como A-6.

● - Alíquotas de amostra de hidroxacetato de ferro(III) proveniente de uma fração da amostra A-6 que foi submetida a um aquecimento a 156°C por 2 horas em atmosfera de nitrogênio, sendo identificada como A-6.1

(—) - valores de área superficial específica.

(---) - perdas de massa

ESTÁGIO I - aqui temos uma diferença significativa, entre os valores de área superficial específica para as amostras de hidroxoacetato A-6 e A-6.1, sendo que valores menores foram obtidos para a amostra A-6.1 .

ESTÁGIO II - neste estágio nota-se uma queda mais acentuada da área superficial específica para a amostra A-6, o mesmo não ocorre em relação à amostra A-6.1 onde observa-se um ligeiro aumento.

ESTÁGIO III - corresponde ao estágio onde ocorrem as transformações mais significativas tais como:

- a) diminuição brusca da área superficial específica.
- b) cristalização do sólido, o que foi confirmado posteriormente, pelos estudos de difração de raios X e espectrofotometria no infravermelho.
- c) redução de ferro (III), com a formação de material ferromagnético ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).
- d) perdas mais significativas dos grupos acetato incorporados ao sólido, o que foi confirmado pelos espectros vibracionais.

Foram efetuadas também outras medições de área superficial específica, em função do tempo de aquecimento a várias temperaturas. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na figura 4.2.3 .

As perdas de massas ocorridas durante o tratamento térmico feito para as medições de área superficial específica vs tempo de aquecimento foram determinadas a partir da pesagem da cela de amostra e os resultados encontram-se apresentados na figura 4.2.4.

Nota-se a partir dos resultados obtidos que existe um limiar de temperatura a partir do qual ocorrem as diminuições

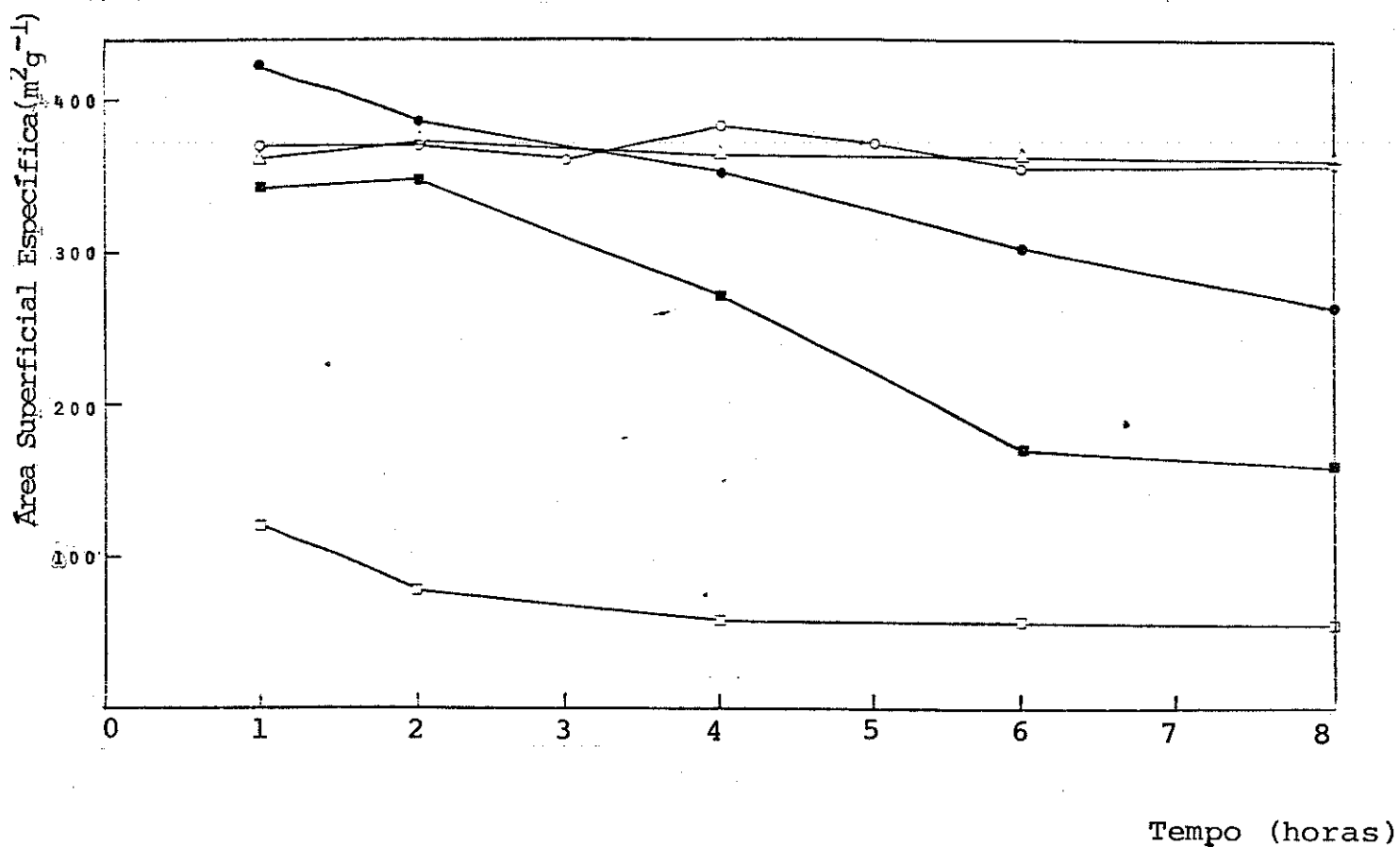


Figura 4.2.3 - Valores de área superficial vs tempo de aquecimento em várias temperaturas para o HAF (amostra A-6) obtido pelo método B, descrito no item 3.2.1.

- Δ - 156°C
- - 214°C
- - 224°C
- - 234°C
- - 274°C

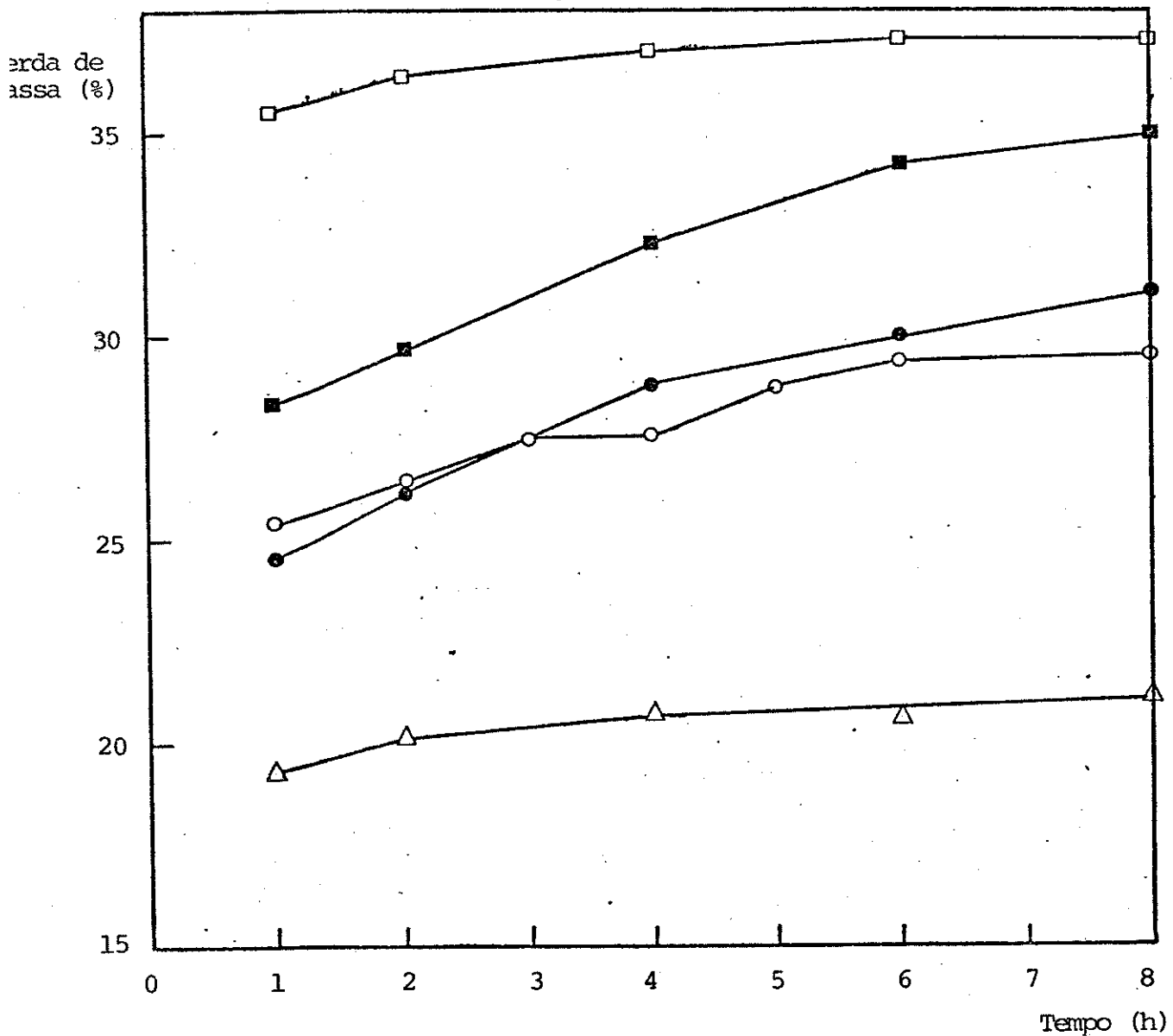


Figura 4.2.4 - Perda de massa vs tempo de aquecimento, HAF submetido a aquecimento em atmosfera de nitrogênio.

Δ - 156°C

○ - 214°C

● - 224°C

■ - 234°C

□ - 274°C

na área superficial específica do sólido. Assim, para as temperaturas mais elevadas ( $> 224^{\circ}\text{C}$ ) as mudanças podem ocorrer logo nas primeiras horas de aquecimento, enquanto que para temperaturas mais baixas ( $214^{\circ}\text{C}$  e  $156^{\circ}\text{C}$ ) praticamente não ocorrem mudanças significativas de área superficial.

Com relação às perdas de massa sofridas pelo sólido (Figura 4.2.4) nota-se que são maiores a temperaturas de aquecimento mais altas.

Com relação ao tempo as variações maiores ocorrem nas primeiras horas de aquecimento.

#### 4.2.3 - Espectrofotometria no infravermelho

Os estudos de espectrofotometria no infravermelho foram desenvolvidos basicamente a partir das alíquotas da amostra A-6 de HAF, resultantes das medições de área superficial específica, apresentadas no item 4.2.2.

Nota-se a partir dos espectros de IV (Figura 4.2.5) que as principais transformações sofridas pelo sólido foram:

- a) saída gradual dos grupos acetato com o aumento da temperatura.
- b) a definição de bandas na região entre  $600$  e  $400\text{cm}^{-1}$ , indicando o início da cristalização que torna-se mais significativa nas temperaturas acima de  $234^{\circ}\text{C}$

Nota-se também que, os decréscimos das intensidades das bandas atribuídas ao acetato ( $\nu$   $1420\text{cm}^{-1}$ ,  $1540\text{cm}^{-1}$ ) são bem correlacionados (Figura 4.2.6).

Apenas, a banda de frequência de vibração  $1620\text{cm}^{-1}$  atribuída à deformação angular para a molécula de água, apresenta-se com um decréscimo menos acentuado que o das bandas de acetato.

Outra constatação da espectrofotometria no infravermelho é a de que nas amostras de HAF preparadas pelo método A (item 3.2.1) a perda do acetato durante o tratamento térmico ( $>234^{\circ}\text{C}$ ) é maior em relação às demais amostras preparadas pelo método B. Este fato pode ser entendido considerando uma observação qualitativa feita durante estes experimentos.

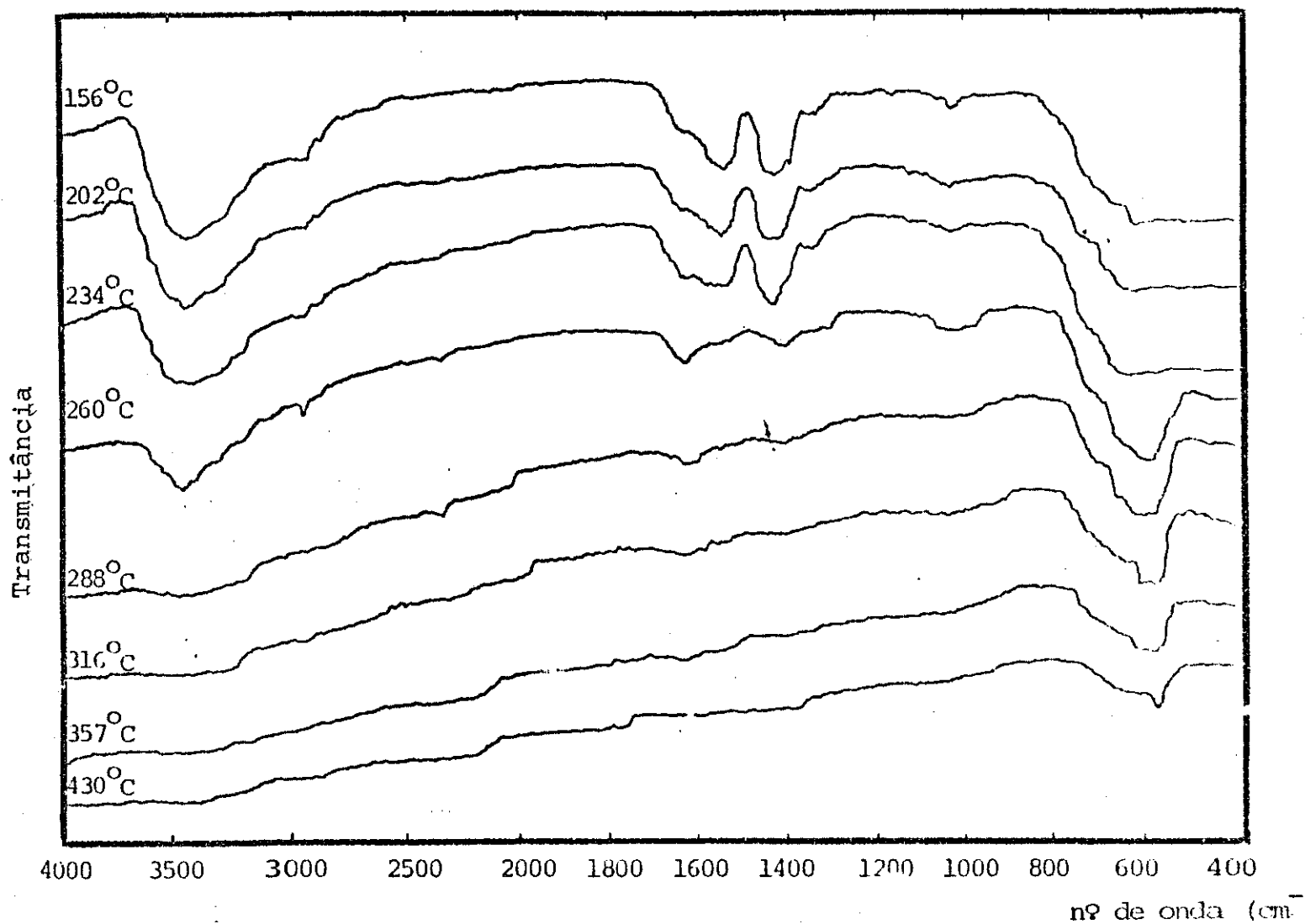


Figura 4.2.5 - Espectros infravermelho, obtidos a partir de pastilhas de KBr (1:100) para alíquotas da amostra A-6.1 de HAF, submetidas a aquecimento por 2 horas nas temperaturas indicadas.

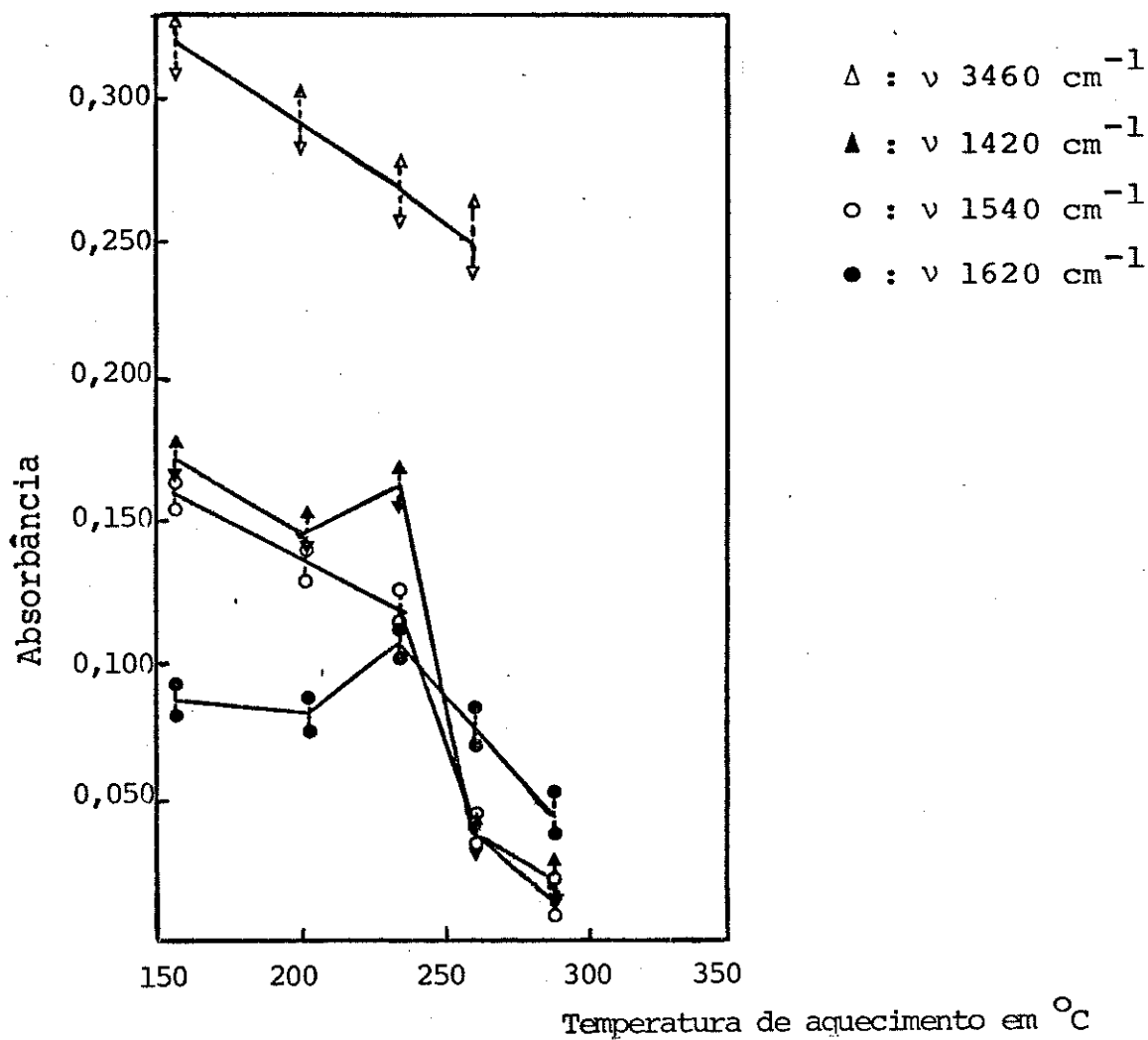


Figura 4.2.6 - Intensidades das bandas a 3460, 1420, 1540 e 1620  $\text{cm}^{-1}$  (obtidas a partir dos espectros de IV da figura 4.2.5) vs temperaturas de aquecimento.

Nas amostras de HAF, preparadas pelo método A, ao se atingir uma certa temperatura ( $\approx 230^{\circ}\text{C}$ ) notava-se que: (1) havia uma súbita evolução de gases. (2) havia um súbito aquecimento. Isto foi atribuído à decomposição exotérmica de nitrato em presença de amônia ( ou mesmo de nitrato de amônio).

Foram também obtidos espectros no infravermelho com as alíquotas da amostra A-6, de HAF, (resultantes das medições de área superficial específica) obtidas por aquecimento a  $234^{\circ}\text{C}$  em vários intervalos de tempo. Os espectros obtidos encontram-se representados na figura 4.2.7.

Nota-se que a perda dos grupos acetato ocorre gradualmente, não se completando nos intervalos de tempo estudados; e também que a definição de bandas na região entre  $600 - 400 \text{ cm}^{-1}$  indicando o início da cristalização ocorre nos intervalos de tempo acima de 6 horas.

Finalmente com o objetivo de se verificar modificações sofridas pelo hidroxacetato de ferro(III) durante a análise térmica (DSC) foram obtidos espectros de IV para o sólido resultante na panela, após, a obtenção do termograma de DSC (Figura 4.2.8), e também para uma alíquota da amostra A-5, de hidroxacetato de ferro(III), que foi aquecida nas mesmas condições empregadas na referida análise térmica, apenas, que neste caso interrompeu-se o aquecimento a  $300^{\circ}\text{C}$ .

Foi possível observar a partir dos espectros obtidos (Figura 4.2.8) que o sólido aquecido no calorímetro até  $300^{\circ}\text{C}$ , ainda apresenta grupos acetato e que também não há o aparecimento de bandas que indique a existência de material cristalino. Com relação ao sólido, após, o aquecimento até  $490^{\circ}\text{C}$  no calorímetro nota-se o desaparecimento dos grupos acetato, dos grupos hidroxilas e há o aparecimento de um banda na região entre  $600-400 \text{ cm}^{-1}$  indicando a existência de algum grau de cristalização no material.



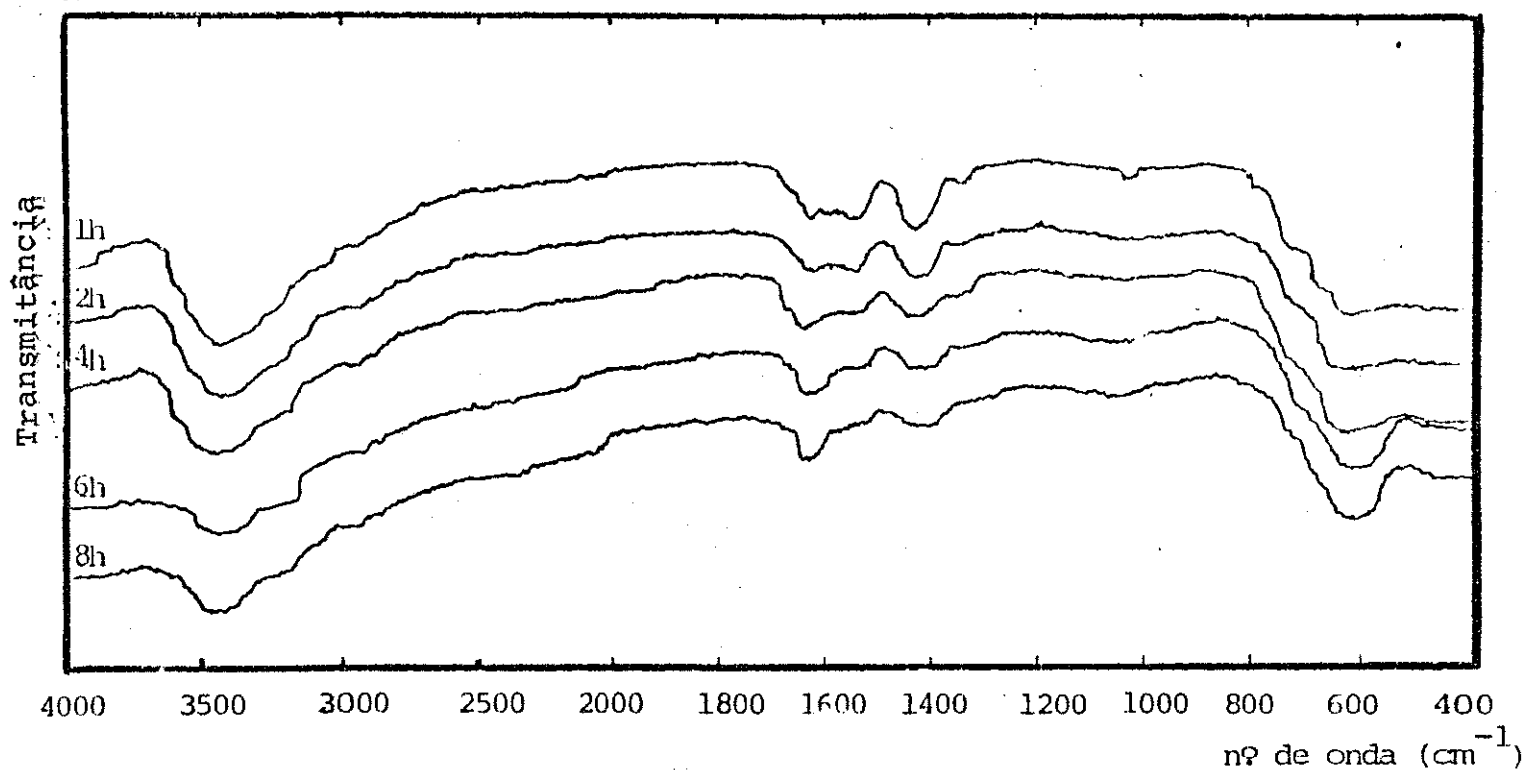


Figura 4.2.7 - Espectros no infravermelho obtidos a partir de pastilhas de KBr (1:100) das alíquotas da amostra A-6 de HAF preparada pelo método B (item 3.2.1) resultantes das medições de área superficial em que foram pré-aquecidas a 234°C em atmosfera de nitrogênio nos intervalos de tempo indicados.

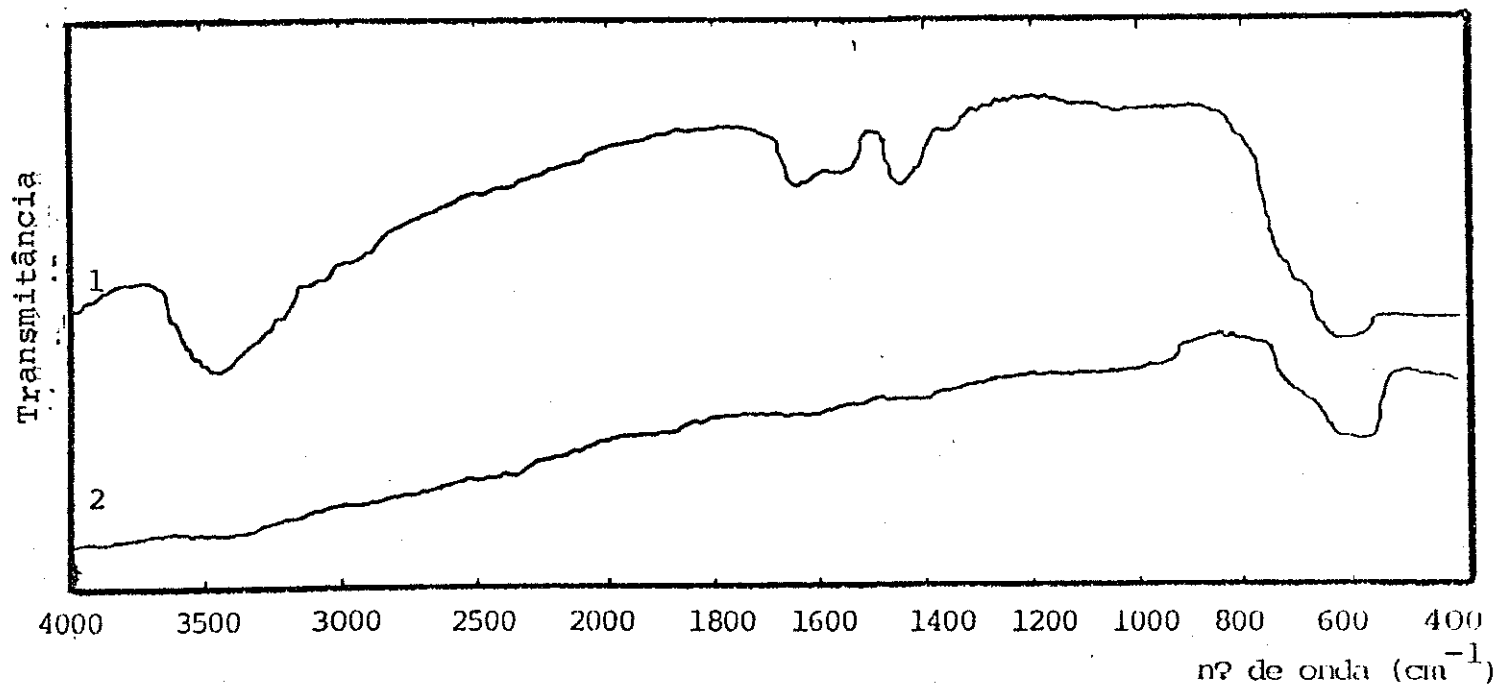


Figura 4.2.8 - Espectros vibracionais no infravermelho obtidos a partir de pastilhas de KBr (1:100) das alíquotas de amostra A-5 de HAF, preparada pelo método B, que foram aquecidas para a obtenção de um termograma de DSC.

- (1) - Espectro de IV, da alíquota da amostra A-5 resultante do aquecimento no calorímetro, ao ar até 300°C, com velocidade de aquecimento de 5°/min.; em panela de alumínio lacrada.
- (2) - Espectro de IV, da alíquota da amostra A-5 resultante do aquecimento no calorímetro, ao ar até 490°C, com velocidade de aquecimento de 5°/min.; em panela de alumínio lacrada.

#### 4.2.4 - Difração de raios-X

Foram obtidos difratogramas de raios X das alíquotas da amostra A-6.1, de HAF, resultantes das medições de área superficial específica apresentadas no item 4.2.2 (Figura 4.2.2).

Nota-se a partir dos difratogramas obtidos (Figura 4.2.9) que ocorre um aumento nas intensidades dos picos de difração nas amostras obtidas às temperaturas mais elevadas; o sólido resultante, após, o aquecimento por 2 horas a 430°C em atmosfera de nitrogênio já mostra linhas de difração muito bem definidas.

Fez-se a identificação do sólido resultante, após, o aquecimento mencionado acima pelo método de Hanawalt (51), cujos resultados obtidos para as distâncias interplanares (Tabela 4.2.1), permitem caracterizá-lo como sendo magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Tabela 4.2.1 - Distâncias interplanares obtidas a partir de difratogramas de raios X do produto de aquecimento do HAF a 430°C por 2 horas em atmosfera de nitrogênio. Radiação de Co-K $\alpha$  gerada a 36 KV e 20 mA.

Produto de aquecimento do hidroxoacetato		Magnetita (a)	
d (Å)	Intensidade Relativa	d (Å)	Intensidade Relativa
2,96	35	2,96	30
2,53	100	2,53	100
2,09	39	2,09	20
1,71	17	1,71	10
1,61	36	1,61	30
1,48	56	1,48	40

(a) ASTM index card nº 19.269

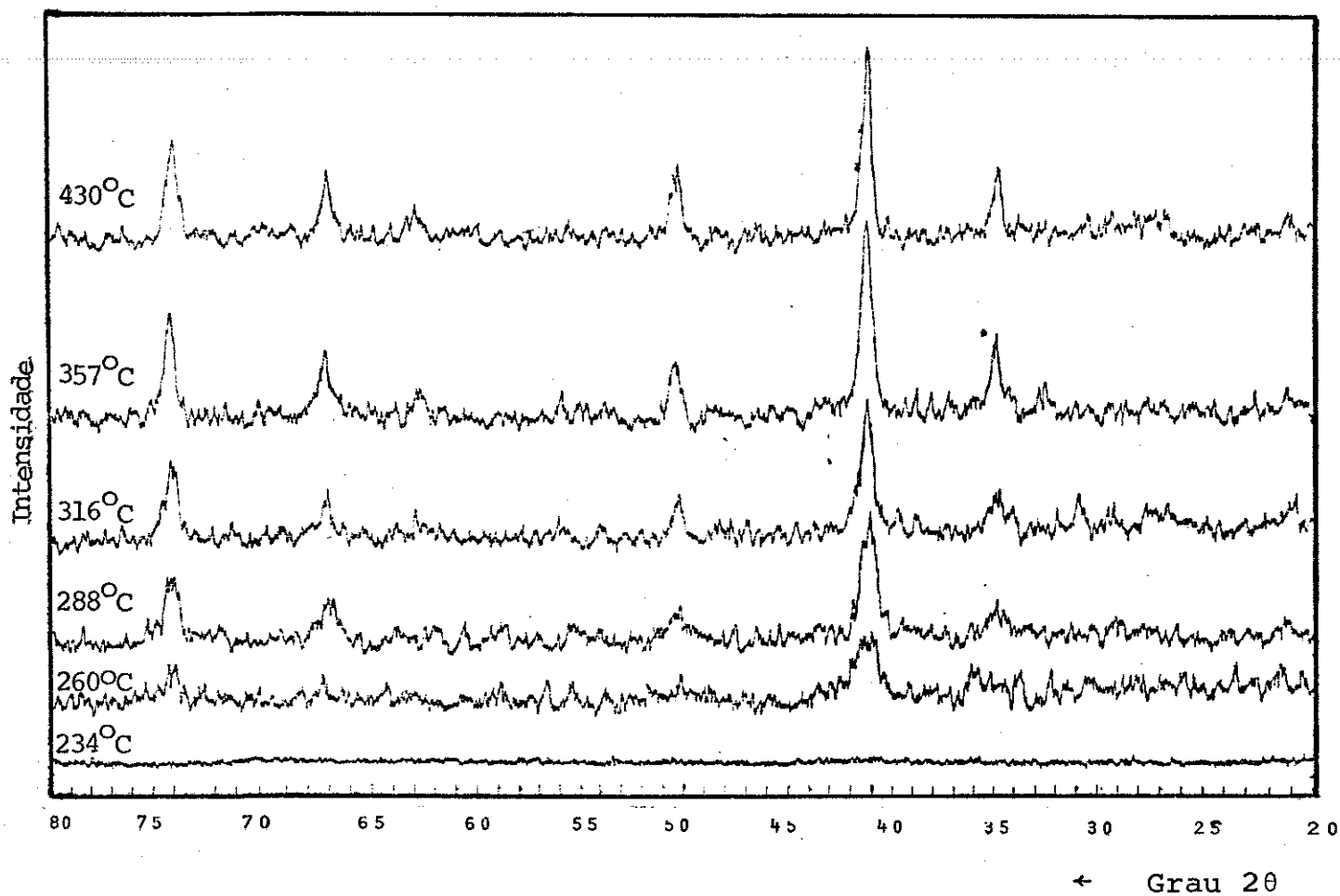


Figura 4.2.9 - Difratoogramas de raios X de alíquotas da amostra A-6.1 de HAF, após aquecimento por 2 horas, em atmosfera de nitrogênio, nas temperaturas indicadas. Foi empregada radiação  $\text{CoK}\alpha$  gerada à 36 KV e corrente de 20 mA.

#### 4.2.5 - Microscopia eletrônica de Varredura

Os estudos de microscopia eletrônica de varredura foram feitos a partir de uma amostra do HAF, preparada pelo método B, que foi submetida ao aquecimento em atmosfera de nitrogênio por 4 horas a 390°C.

O sólido resultante foi caracterizado por difração de raios X e análises químicas (Ítem 4.2.6) como sendo magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Notou-se a partir das micrografias (Figura 4.2.10) que o referido sólido é constituído por um aglomerado de partículas informes.

Também foram obtidas micrografias de uma amostra de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) obtida a partir da amostra de magnetita acima, que foi aquecida ao ar por 4 horas a 250°C e, a seguir, caracterizada por análise química (Ítem 4.2.6).

Notou-se a partir das micrografias obtidas (Figura 4.2.11) que não houve mudanças no formato das partículas durante o aquecimento ao ar (250°C) por 4 horas, permanecendo aglomerados uniformes de pequenas partículas.

#### 4.2.6 - Determinações de Fe(II) e Fe Total

Foram efetuadas análises volumétricas de Fe(II) e Fe Total segundo o procedimento descrito no ítem 3.2.3 para as amostras de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) obtidas a partir do HAF, conforme já descrito no ítem 4.2.5.

Os resultados obtidos (Tabela 4.2.2) encontram-se próximos dos valores estequiométricos.

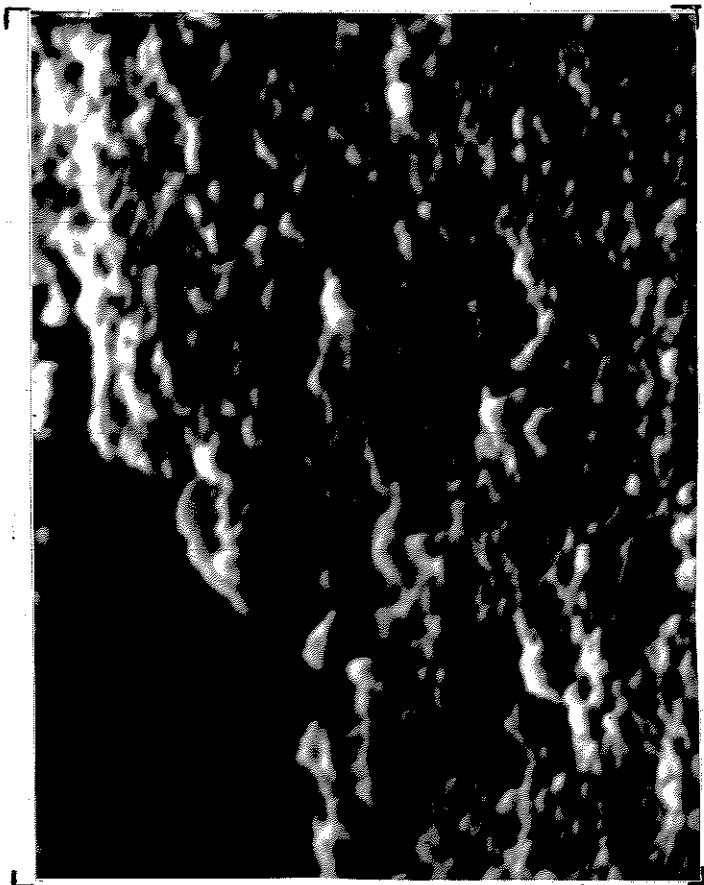
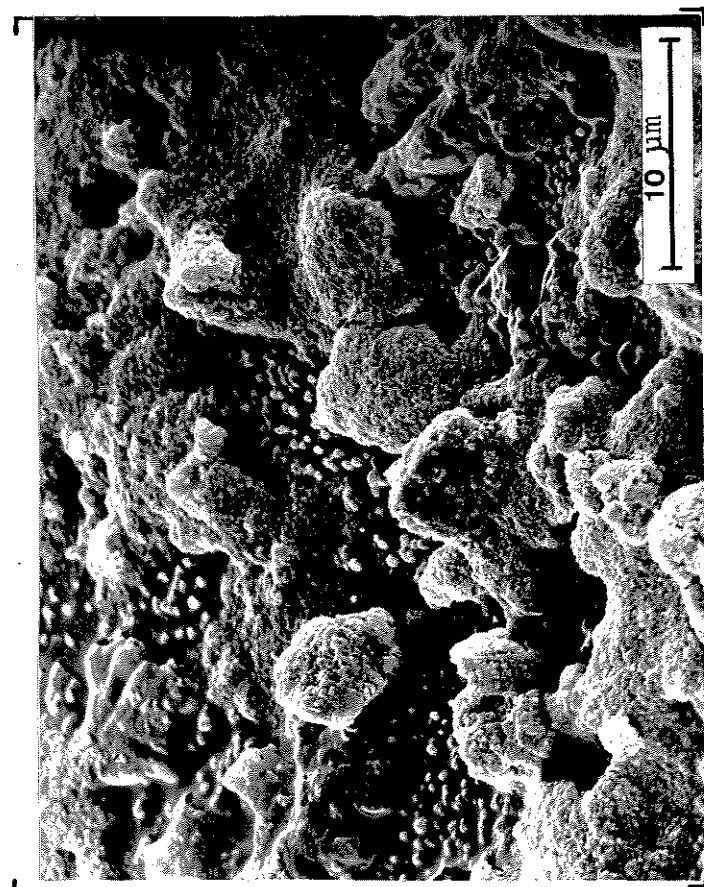


Figura 4.2.10 - Micrografias eletrônicas de varredura de magnetita obtida a partir do HAF, preparado pelo método B (Item 3.2.1) e aquecido em atmosfera de  $N_2$  a  $390^{\circ}C$ , durante 4 horas.

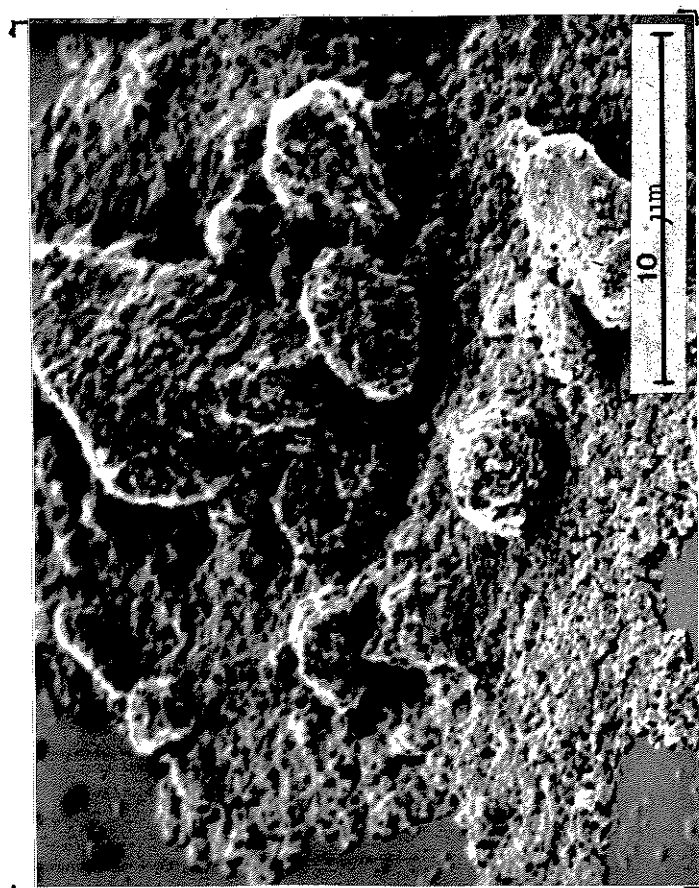


Figura 4.2.11 - Micrografias eletrônicas de varredura da maghemita obtida por oxidação ao ar de magnetita ( 4 h, 250°C) preparada por termólise do HAF. (Ítem 4.2.5)

Tabela 4.2.2 - Teores de Fe(II) e Fe Total nas amostras de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) obtidas a partir da termólise do hidroxoacetato de ferro (III), descrita no item 4.2.5.

Amostra	Fe(II) (%)	Fe Total (%)	Fe(II) (%)	Fe Total (%)
Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	22,1 <sup>±</sup> 0,1	72,0 <sup>±</sup> 0,3	24,1*	72,4*
Maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )	0,3	69,6 <sup>±</sup> 0,3	zero	69,9*

\* - valores estequiométricos

#### 4.2.7 - Determinação de carbono

As determinações de carbono foram feitas segundo o procedimento descrito no item 3.2.4 a partir da amostra A-1 de HAF, original, preparado pelo método A, descrito no item 3.2.1, e de uma fração da referida amostra que foi submetida a um tratamento térmico a 274°C em atmosfera de nitrogênio durante o qual foram retiradas alíquotas em intervalos de tempo diferentes.

Nota-se a partir dos resultados (Tabela 4.2.3) que os teores de carbono se mantêm constantes, após 4 horas de aquecimento.



Tabela 4.2.3 - Teores de carbono em hidroxacetato de ferro (III), original, preparado pelo método A (item 3.2.1) e, após, ter sido aquecido a  $274^{\circ}\text{C}$ . em atmosfera de nitrogênio durante diferentes intervalos de tempo.

Tipo de amostra	Carbono (%)
Original	4,0
alíquota retirada após 1 hora	1,4
alíquota retirada após 2 horas	1,2
alíquota retirada após 4 horas	0,8
alíquota retirada após 6 horas	0,8
alíquota retirada após 8 horas	0,8

#### 4.2.8. - Calorimetria diferencial de varredura

Foi obtido um termograma de DSC (Figura 4.2.12) a partir da amostra A-5, de HAF preparada pelo método B, descrito no item 3.2.1 e que foi, a seguir, pré-aquecida ao ar por uma hora a  $150^{\circ}\text{C}$ .

Notou-se dois picos sendo um endotérmico a  $174^{\circ}\text{C}$  e outro exotérmico a  $334^{\circ}\text{C}$ . Os dois picos correspondem a transformações irreversíveis. Usando-se os resultados (já descritos) dos espectros obtidos de amostras aquecidas no calorímetro a diferentes temperaturas, conclui-se que o primeiro pico está predominantemente associado à perda de água, o segundo à cristalização da magnetita.

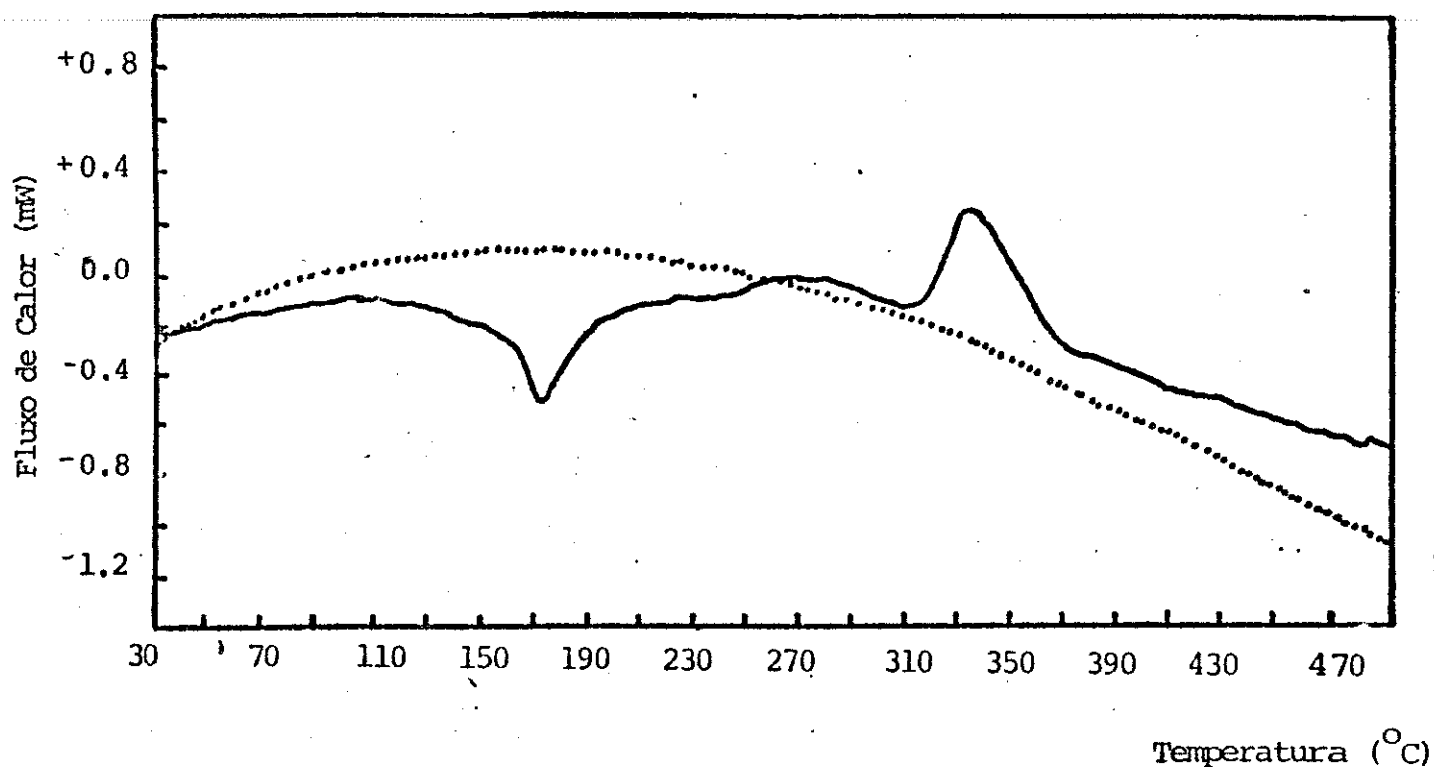


Figura 4.2.12 - Termograma de DSC, obtido a partir da amostra A-5 de HAF preparada pelo método B (item 3.2.1) e a seguir pré-aquecida ao ar por 1 hora a 150°C.

(—) - primeira corrida até 490°C, aquecimento feito em panela lacrada de alumínio anodizado, com velocidade de aquecimento 5° min<sup>-1</sup>.

(---) - segunda corrida com a panela resultante da corrida anterior.

#### 4.2.9 - Magnetização

As medidas de momento magnético foram feitas, conforme descrito no ítem 3.2.11, em amostra de maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), obtida a partir do HAF, preparado pelo método do A (ítem 3.2.1) submetido a um tratamento térmico a 382°C por 8 horas em atmosfera de N<sub>2</sub> e, a seguir, aquecido a 250°C por 5 horas ao ar.

Foi obtida uma curva de magnetização (Figura 4.2.13), a partir da qual foram calculadas as propriedades magnéticas das partículas, apresentadas na tabela 4.2.4.

Tabela 4.2.4 - Propriedades magnéticas das partículas de maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) obtidas a partir do HAF, preparado pelo método A, (ítem 3.2.1) posteriormente aquecido a 382°C por 8 horas em atmosfera de nitrogênio e, a seguir, a 250°C por 5 horas ao ar

Força coercitiva ( $H_c$ )	189 Oe
Momento magnético remanente ( $m_r$ )	0,34 emu
Momento magnético de saturação ( $m_s$ )	1,40 emu
Momento de saturação por unidade de massa ( $\sigma_s$ )	73,7 emu /g
Quadratura ( $M_r/M_s$ )	0,24
Massa da amostra	0,01900 g
Magnetização de remanência por unidade de massa ( $\sigma_r$ )	17,9 emu /g

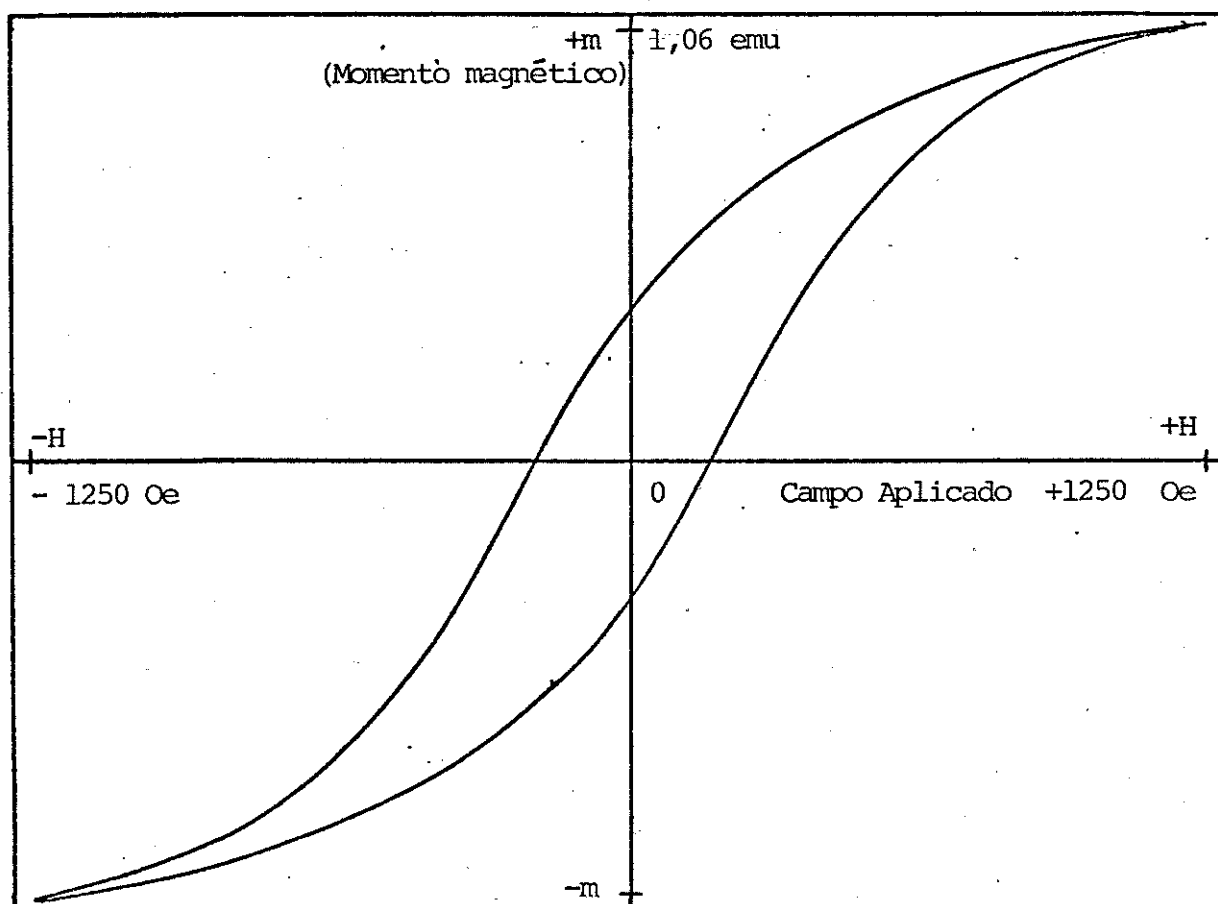


Figura 4.2.13 - Curva de magnetização para maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) preparada a partir do HAF, conforme descrito no item 4.2.9.

#### 4.2.10. Outros resultados

Foram feitos, em colaboração com Eduardo Antônio Pinheiro e Edson Correa da Silva, estudos de ESR (Electron Spin Resonance) ( 52 ) , nos quais monitorou-se a transformação sólido amorfo-cristalino em várias temperaturas em função do tempo.

Dois comportamentos distintos foram observados: i) nenhuma mudança significativa foi observada a  $190^{\circ}\text{C}$  ou abaixo; ii) acima de  $195^{\circ}\text{C}$  a largura de linha aumenta, inicialmente, e decresce rapidamente para tempos maiores atingindo valores constantes.

As intensidades das bandas, por outro lado apresentam poucas mudanças para tempos curtos, mas aumentam rapidamente para tempos longos. Os espectros de ESR possibilitaram a constatação de 2 eventos distintos na transformação HAF amorfo  $\rightarrow$  Magnetita: o início da mobilidade, iônica, no sólido amorfo e o do ordenamento magnético.

Foram feitos, também, estudos de cinética de formação de ferro (II) e análise de voláteis ( 53 ) em colaboração com Eduardo Antônio Pinheiro. Observou-se que: i) a velocidade de formação de ferro II no HAF amorfo é lenta em temperaturas abaixo de  $250^{\circ}\text{C}$ , aumentando em temperaturas mais elevadas; ii) ocorre a perda de grupos OH e acetato com o aquecimento, sendo detectada a liberação de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ , acetona e ácido acético.

#### 4.2.11 - Discussão

##### 4.2.11.1 - Métodos de preparação do hidroxacetato de ferro (III) (HAF)

As amostras de HAF, preparadas pelos métodos A e B (item 3.2.1) apresentaram algumas diferenças principalmente no que diz respeito à quantidade de nitrato presente e detectados nos espectros de absorção no infravermelho (item 4.2.1).

O efeito dos íons  $\text{NO}_3^-$ , conforme mencionado no item 4.2.3 foi um aumento na perda de acetato durante o tratamento térmico das amostras de HAF, preparadas pelo método A.

Atribuimos este fato à decomposição exotérmica de nitrato  $\text{NO}_3^-$  em presença de amônio, também, existente nas amostras de HAF.

Um efeito análogo, foi observado por Zaki, M.I., et alii ( 54 ) no estudo da decomposição térmica de géis de Cromo (III), na presença de íons  $\text{NO}_3^-$  contaminantes.

Devido a estes fatos empregou-se neste trabalho, principalmente, amostras preparadas pelo método B (item 3.2.1) onde os íons  $\text{NO}_3^-$  foram em grande parte eliminados durante as lavagens do precipitado com uma solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{Ac}$  5% (m/v). Nestas amostras não foram observados eventos de desprendimento brusco de gases atribuídos ao nitrato de amônio.

##### 4.2.11.2 - Comparação entre os resultados obtidos com amostras de HAF, preparadas pelo método B (item 3.2.1) com amostras de HAF, obtidos por Jafelicci e Conforto (5 e 6)

As amostras de HAF estudadas por Jafelicci ( 5 ) e

Conforto ( 6 ), obtidas a partir da oxidação de pentacarbonilferro ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) em solução etanólica, apresentam algumas diferenças em relação às amostras de HAF preparadas pelo método B ( ítem 3.2.1).

Com relação aos espectros vibracionais as bandas atribuídas por Jafelicci ao acetato não apresentam diferenças significativas em relação às bandas dos espectros vibracionais das amostras de HAF (Figura 4.2.1) preparadas pelo método B (ítem 3.2.1). Apenas, observa-se que a banda a  $1620 \text{ cm}^{-1}$  atribuída à deformação angular para a molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  é mais intensa nas amostras de HAF

Com relação ao efeito do acetato sobre a redução da área superficial dos sólidos os dados obtidos, conforme discutido no ítem 4.1.6, confirmam as observações feitas por Conforto de que, há um decréscimo mais acentuado na área superficial das amostras de HAF em relação às amostras de hidróxido de ferro (III).

O estudo de microscopia eletrônica de varredura feito por Conforto ( 6 ), com amostras de HAF, obtidas por Jafelicci , revelaram a formação de "pescoços" durante o crescimento e coalescência das partículas do sólido.

Em estudo de microscopia eletrônica de varredura semelhante efetuado com as amostras de HAF preparadas pelo método B (ítem 3.2.1) não foi observado o mesmo comportamento de formação de "pescoços", o que é atribuído à extrema peculiaridade das condições em que esta observação foi conseguida por Conforto.

O papel redutor do acetato, que foi constatado no tratamento das amostras de HAF em atmosfera de  $\text{N}_2$  (ítem 4.2.2), não foi observado por Jafelicci, provavelmente devido ao tratamento térmico ter se processado ao ar .

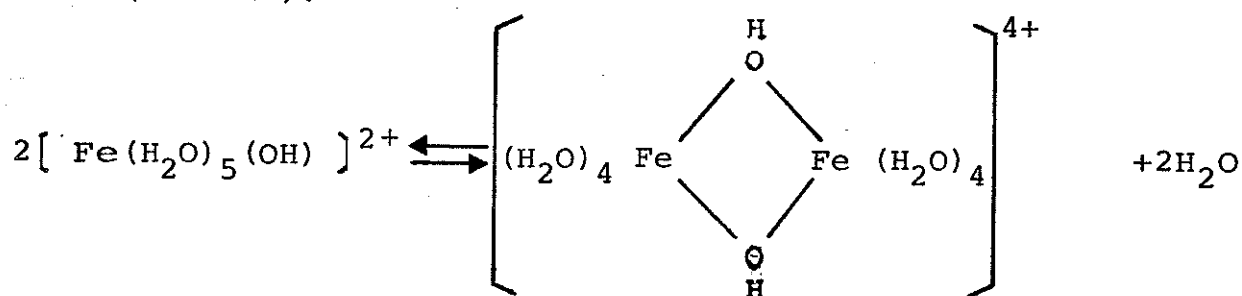
## 4.2.11.3 - Estrutura dos compostos formados

A adição rápida e a frio de amônia a solução de sais de ferro, leva à formação de um gel que pode ser descrito como sendo formado pela floculação das partículas de hidróxido de ferro resultantes da hidrólise do aquoferro (III) ( $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ).

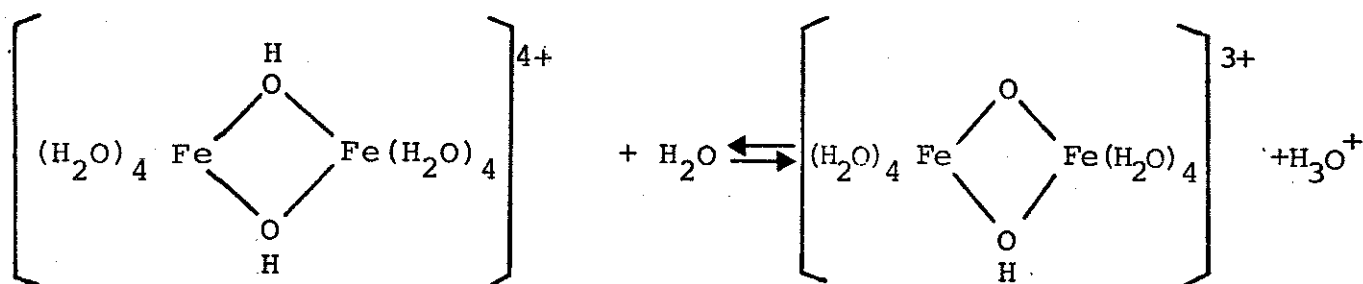
O mecanismo da hidrólise pode ser representado pelas equações químicas abaixo; nas quais o aquoferro (III) se comporta como um ácido de Brønsted-Lowry (doador de prótons):



A adição de íons hidroxilas ao meio, desloca o equilíbrio para a direita, levando à formação de dímeros com o aparecimento de pontes -OH (hidroxo):



O dímero formado pode liberar prótons:



Nesta reação (oxolação) as ligações Fe-O-Fe, constituem as chamadas pontes oxo.



O resultado final desse processo de desprotonação é a formação de espécies polinucleares macromoléculas (ou íons) lineares, assim como cadeias ramificadas (não representadas no mecanismo descrito).

As reações mencionadas, são reversíveis com o aumento da concentração hidrogeniônica, mas não são instantâneas.

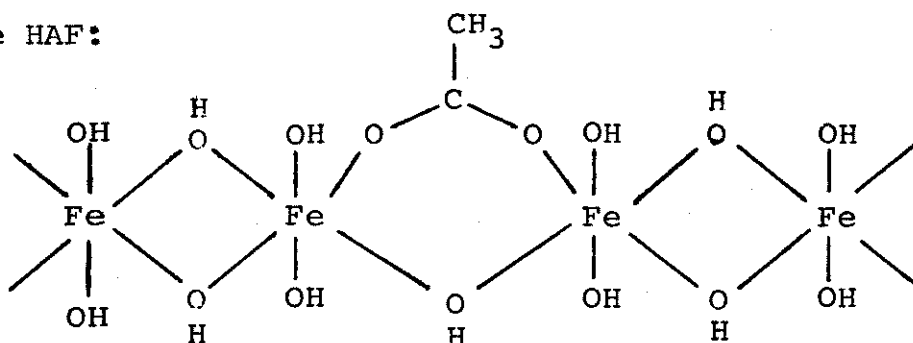
Uma consequência deste fato é a baixa velocidade de dissolução de óxido-hidróxido de ferro (III) em meio ácido.

As partículas de hidróxido formadas durante o processo hidrolítico podem incluir e ser, portanto, influenciadas por ânions existentes no meio (55 e 56). Outros fatores que afetam as propriedades dos hidróxidos são: concentração dos reagentes e meio de dispersão.

Este trabalho concentrou-se no estudo de alguns aspectos da influência de um tipo de ânion (acetato) coprecipitado com hidróxido de ferro (III) amorfo.

Os primeiros resultados sobre tais influências foram obtidos por Jafelicci (5) no estudo do comportamento de hidróxidos de ferro (III) amorfos, seja em dispersão, seja em ausência de solvente (item 4.2.11.2).

Jafelicci, propôs a seguinte estrutura para as partículas de HAF:



A coordenação ferro-acetato, proposta por Jafelicci, foi fundamentada nos estudos de espectrofotometria no infravermelho, desenvolvidos por Nakamoto et alii ( 43 ), mencionados no item 2.4. Os resultados de Nakamoto et alii, entretanto foram reinvestigados por D.A. Edwards et alii ( 34 ) baseando-se nas diferenças ( $\Delta\nu$ ) entre as frequências  $\nu_8$  ( $\nu_{\text{assim}}(\text{COO})$ ) e  $\nu_3$  ( $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ ) para vários acetatos metálicos (item 2.4).

D.A. Edwards et alii concluíram ser impossível distinguir entre os 4 modos de interação metal-acetato propostas por Nakamoto et alii, apenas com as informações sobre o grau de separação  $\nu_{\text{assim}}(\text{COO}) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO})$  ( $\Delta\nu$ ).

Os resultados dos espectros vibracionais (item 4.2.1) das amostras de HAF preparadas pelos métodos A e B (item 3.2.1) não permitem, portanto, uma conclusão sobre a forma de existência do acetato na estrutura do polímero. O mesmo ocorre em relação ao nitrato.

#### 4.2.11.4 - Transformações térmicas

Os resultados de espectrofotometria no infravermelho mencionados no item 4.2.3 (Figura 4.2.5), mostram que nas transformações térmicas sofridas pelo HAF o nitrato é totalmente liberado em temperaturas baixas ( $\approx 220^\circ\text{C}$ ). Com relação ao acetato a liberação é lenta e só se completa em temperaturas mais elevadas ( $> 300^\circ\text{C}$ ).

Foi possível identificar que os decréscimos nas intensidades das bandas relativas ao acetato ( $\nu 1540$  e  $\nu 1420 \text{ cm}^{-1}$ ) são bem correlacionados. Notou-se também que, a banda de  $1620 \text{ cm}^{-1}$  atribuída à deformação angular para a molécula de água apresenta-se com um de

crêscimo menos acentuado que o das bandas de acetato.

Os resultados das medições de área superficial específica (Ítem 4.2.2), forneceram informações sobre o processo de coalescência e/ou crescimento (sinterização) das partículas de HAF. Embora, os resultados já tenham sido discutidos no Ítem 4.2.2, alguns aspectos serão discutidos mais detalhadamente.

Inicialmente no que se refere ao estágio (I) (Figura 4.2.2) nota-se que há uma diferença significativa entre os valores obtidos para as amostras A-6 e A-6.1 respectivamente. Estas diferenças, em princípio podem ser atribuídas a dois fatores: i) ao fato da amostra A-6.1 ter sido submetida a um tratamento térmico adicional a  $156^{\circ}\text{C}$  (descrito no Ítem 4.2.2) que estaria resultando num processo de coalescência entre as partículas; ii) ao fato de que entre a preparação da amostra A-6.1 e o experimento decorreram aproximadamente 30 dias. Neste intervalo, o sólido mesmo nas condições ambientes em que foi estocado poderia sofrer modificações resultando na coalescência das partículas.

Entre estas duas atribuições a primeira, foi descartada, uma vez que os resultados experimentais obtidos para a amostra A-6 a  $156^{\circ}\text{C}$  (Figura 4.2.3) demonstram que praticamente não existe variação de área superficial específica em função do tempo de aquecimento a  $156^{\circ}\text{C}$ , num intervalo de até 8 horas.

Portanto, não poderia a amostra A-6.1 empregada nas medições de área superficial específica em função da temperatura de aquecimento (Figura 4.2.2), que no total foi aquecida por 4 h a  $156^{\circ}\text{C}$ , apresentar qualquer diminuição de área superficial específica.

Considera-se então como aceitável a segunda hipótese uma coalescência das partículas muito lenta, mas detectável à tempe

ratura ambiente.

Com relação às medições de área superficial específica em função do tempo de aquecimento a várias temperaturas (Figura 4.2.3) e às perdas de massa sofridas pelo sólido (Figura 4.2.4) é possível estabelecer algumas relações visando o esclarecimento dos eventos de ativação e sinterização discutidos no item 1.3.

Comparando-se as curvas de área superficial específica e de perdas de massa vs tempo de aquecimento na temperatura de  $224^{\circ}\text{C}$ , por exemplo, nota-se que: i) existe um aumento na coalescência e/ou crescimento das partículas do sólido à medida que se aumenta o tempo de aquecimento; ii) os aumentos nas perdas de massa não resultam em ativação do sólido uma vez que ocorre concomitantemente uma diminuição na área superficial específica, o que indica serem os efeitos de sinterização, resultantes da mobilidade dos íons e moléculas, preponderantes sobre os de ativação.

Com relação aos resultados obtidos a  $234^{\circ}\text{C}$  nota-se que no intervalo de tempo entre 1 e 2 horas os valores de área superficial específica permanecem praticamente inalterados, embora, exista uma perda de massa significativa.

No intervalo entre 2 e 6 horas a  $234^{\circ}\text{C}$  existe um aumento na velocidade de sinterização que se processa simultaneamente com o aumento na velocidade de perda de massa, o mesmo ocorrendo no intervalo entre 6 e 8 horas; apenas neste último intervalo tal ocorrência se dá em menor grau.

Os fatos até aqui analisados, permitem concluir que existe nas amostras em estudo um limiar de temperatura, a partir do qual os efeitos de sinterização passam a ser preponderantes sobre os de ativação do sólido.

Os demais resultados obtidos nas temperaturas de  $156^{\circ}\text{C}$  e  $214^{\circ}\text{C}$  podem ser explicados usando-se os mesmos argumentos, já mencionados anteriormente.

Deve-se registrar que a amostra aquecida por 1 h a  $224^{\circ}\text{C}$  (Figura 4.2.3) apresenta um valor de área superficial específica bem maior em relação aos demais, de amostras aquecidas no mesmo intervalo de tempo e a temperaturas menores ( $156^{\circ}\text{C}$  e  $214^{\circ}\text{C}$ ).

A explicação deste resultado pode ser dada considerando-se que o sólido encontra-se com uma energia livre de superfície elevada (ativado) e o efeito térmico não é suficiente para que haja mobilidade dos íons e moléculas resultando em sinterização.

O fenômeno de coalescência que ocorre nas amostras de HAF é diferente da coalescência de sólidos amorfos acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), isto porque existe uma transformação química das amostras de HAF, ocasionada pelas perdas de água e acetato.

As transformações térmicas foram acompanhadas, também, por difração de raios X e os resultados obtidos (Ítem 4.2.4) mostram que há um aumento no grau de cristalinidade do material inicialmente amorfo, com o aquecimento. A difração de raios X permitiu a caracterização física do produto da termólise como sendo a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

A termólise das amostras de acetato mostrou o papel redutor do acetato ao ser liberado com o aquecimento em atmosfera de  $\text{N}_2$ .

A capacidade redutora dos íons acetato tem sido demonstrada em outros estudos de termólise de acetatos metálicos mencionados no ítem 1.5. Com relação as amostras de HAF foram feitos para

lealmente a este trabalho, estudos sobre a cinética de formação de ferro (II) e análise dos voláteis, produzidos durante a termólise. Os resultados encontram-se apresentados no item 4.2.10.

Foram detectados também teores significativos de carbono (item 4.2.7) quando já não se detecta mais acetato nos espectros de IV. Isto demonstrou a formação de carbono elementar durante a termólise do HAF; este carbono passa a fazer parte do produto final da reação, embora, numa quantidade bastante pequena (0,8%).

#### 4.2.11.5 - Características magnéticas dos óxidos obtidos.

Entre os produtos da termólise das amostras de HAF em atmosfera de  $N_2$ , destaca-se a magnetita ( $Fe_3O_4$ ) que foi caracterizada fisicoquimicamente, conforme mencionado nos itens 4.2.4 e 4.2.6.

Foram realizados experimentos de conversão de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) em maghemita ( $\gamma - Fe_2O_3$ ) (Item 4.2.9) e os resultados revelaram que o produto obtido apresenta propriedades magnéticas semelhantes às descritas na literatura (Item 1.3.6, tabela 1.3.3) para partículas pequenas e de formato não-acicular.

Na tabela 4.2.5 encontram-se tabulados para efeito de comparação os resultados experimentais (já relatados no item 4.2.9), juntamente com os da literatura (descritos no item 1.3.6).

TABELA 4.2.5 - Propriedades magnéticas das partículas de  $\gamma-Fe_2O_3$

	Resultados Experimentais	Dados da literatura
Força coercitiva ( $H_c$ )	189 Oe	75 - 150 Oe
Magnetização de remanência ( $\sigma_r$ )	17,9 emu/g	34 emu/g

---

## CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

## 5 - Conclusões

- 1.<sup>a</sup>) Os processos de sinterização e ativação, nos hidroxossais de ferro III amorfos, dependem da natureza do co-ânion.
- 2.<sup>a</sup>) As transformações térmicas dos hidroxossais de ferro(III) apresentam uma dependência em relação ao co-ânion. No HPF há uma retenção dos grupos OH ligados, da água residual e também ocorre a não-cristalização do sólido.
- 3.<sup>a</sup>) Existe no HAF, amorfo, um limiar de temperatura ( $\sim 214^{\circ}\text{C}$ ) no qual os efeitos de ativação e de sinterização não resultam em variações na área superficial específica do sólido.
- 4.<sup>a</sup>) A decomposição térmica do HAF amorfo, em atmosfera de  $\text{N}_2$  é um novo método de obtenção de magnetita sintética.
- 5.<sup>a</sup>) A transição amorfo-cristalino no HAF, ocorre simultaneamente com as perdas de acetato e a redução do ferro (III) a ferro (II).
- 6.<sup>a</sup>) Os efeitos do acetato sobre a velocidade de sinterização do sólido são mais acentuados que os efeitos de fosfato e EDTA.
- 7.<sup>a</sup>) Partículas de HAF amorfo coalescem muito lentamente, mesmo à temperatura ambiente.



---

## CAPÍTULO 6

PERSPECTIVAS

## 6 - Perspectivas

Entre os vários resultados experimentais obtidos, os que mais se destacam são: i) a obtenção de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) na termólise do HAF amorfo; ii) a retenção de água pelos íons fosfato, no HPF amorfo e iii) o efeito térmico dos íons  $\text{NO}_3^-$  contaminantes.

Baseando-se nestes resultados, pode-se estabelecer algumas perspectivas para trabalhos futuros, por exemplo:

- a obtenção de partículas aciculares de maghemita, a partir do HAF amorfo, utilizando aditivos modificadores de hábito de cristalização.

- caracterização detalhada de HPF amorfo enfocando os seguintes aspectos: estado da água; cinética de sua adsorção e dessorção; estado do fosfato; efeito do teor de fosfato sobre a cristalização do HPF. Uma tal investigação poderia fornecer informação relevante para a compreensão dos processos de laterização de solos;

- Uma investigação recente sobre o efeito de aditivos termodecomponíveis, exotérmicos, sobre a termólise de óxidos está na literatura (54). Esta parece ser uma forma promissora de obter efeitos térmicos correspondentes a temperaturas muito elevadas, por aquecimento localizado (microscopicamente), sem que toda a massa sólida seja submetida a temperaturas excessivas.

---

## CAPITULO 7

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Taylor, R.J.; Surface Activity, A Unilever Educational Booklets, Advanced Series nº 1; Londres, 1969. p. 3-4.
2. Adamson, R.W.; Physical Chemistry of Surfaces, 2 ed. New York, John Wiley & Sons, 1967; p. 270.
3. Gregg, S.J. and Hill, K.J.; The production of active solids by thermal decomposition, Part II; Ferric oxide; J.Chem.Soc. (1953), 3945-51.
4. Goodman, J.F. and Gregg, S.J.; The preparation of active solids by thermal decomposition, Part IX; The calcination of hydrous ferric oxide and lepidrocrocite; J. Chem. Soc. (1956) 3612-20
5. Jafelicci Jr., M.; Conforto, E. and Galembeck, F.; Characterization of the colloidal products of pentacarbonyliron oxidation; Colloids and Surfaces (no prelo).
6. Conforto, E.; Estudos de Hidroxidos de Ferro (III) por Espectroscopia Mossbauer e Microscopia Eletrônica; Tese de Mestrado, SP, IQ-USP (1984).
7. Molony, B. and Ridge, M.J.; The sintering of trigonal iron (III) oxide at low temperature; J. Chem. Soc. A (1967), 1631-3.
8. Joekes, I.; Óxidos de Ferro(III): Dispersão em Etanol; Tese de Mestrado, SP, IQ-USP (1980).
9. Birchall, J.D. and Kelly, A.; New inorganic materials; Scientific American (1983), 248 (5), 88-95

10. Colomban, P.; Chemical and sol-gel process: The elaboration of ultrafine powders; L'Industrie Ceramique (1985), 792, 186-96.
11. Phillips, C.S.G. and Williams, R.J.P.; Inorganic Chemistry; Oxford Clarendon Press, 1965, V. 1, p. 478.
12. Huheey, J.E.; Química Inorgânica: Princípios de Estrutura y Reactividade, Segunda Edición, México, Harper & Row Latinoamericana, 1981, p. 399-401.
13. Bate, G.; Recording Materials. In: Wohlfar; E.P.; Ferromagnetic Materials. Amsterdam, North-Holland, 1980. V. 2, cap. 7.
14. Kittel, C.; Introdução à Física do Estado Sólido, Quinta Edição, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1978, p. 428.
15. Van Vlack, L.H.; Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais, Quarta Edição, Editora Campus, Rio de Janeiro, 1984, p. 323.
16. Charles, S.W. and Popplewell, J.; Progress in the development of ferromagnetic liquid; IEE Transactions on Magnetics (1980), 16 , 172-7.
17. Camras, M.; Magnetic Impulse Record Member, Magnetic Material, and Method of Making Magnetic Material; US Patent 2.694.656.
18. Klimaszewski, B., Pietrzak, J.; Ferromagnetic Resonance in iron oxides; Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci., Math., Astron. Phys. (1969), 17 , 51-3, apud Ref. 13.
19. Parker, R.; Magnetic Oxides, editor D.J. Craik, Wiley, London, 1975, p. 457, apud Ref. 13.

20. Creer, K.M., Heddley, I.G. and O'Reilly, W.; Magnetic Oxides, editor D.J. Craik, Wiley, New York, 1975, p. 664, apud Ref. 13.
21. Stacey, F.D. and S.K. Banerjei; The Physical Principles of Rock Magnetism, Elsevier, Amsterdam, 1974, p. 35, apud Ref. 13.
22. Chevallier, R.; Magnetic properties of rhombohedral ferric oxide,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. J. Phys. Radium (1951), 12, 172-88,
23. Dezsi, I. and Coey, J.M.D.; Magnetic and thermal properties of  $\epsilon$ -iron(III) oxide; Physica Status Solid A (1973), 15(2), 681-5.
24. Yamamoto, N.; Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. (1968), 46, 28, apud Ref. 13.
25. Johnson, C.E.; Antiferromagnetism of  $\gamma$ -FeOOH: a Mössbauer effect study; Proc. Phys. Soc. London (Solid State Phys.) (1969), 2(11), 1996-2002.
26. Bernal, J.D., Dasgupta D.R. and McKay A.L.; The oxides and hydroxides of iron and their structural interrelations; Clay Minerals Bull. (1959), 4, 15-30.
27. Okamoto, S. and T. Baba (1969); Japan Patent 690 730, apud Ref. 13.
28. Gregg, S.J.; The Production of active solids by thermal decomposition, Part I, Introduction, J. Chem. Soc. (1953), 3940-44.
29. Gregg, S.J. and Packer, R.K.; The production of active solids by thermal decomposition, Part VI, The calcination of magnesium hydroxide, J. Chem. Soc. (1953), 51-5.
30. Dollimore, D. and Nicholson, D.; The thermal decomposition of oxalates, Part I, The Variation of surface area with the temperatura of treatment in air, J.Chem.Soc. (1962), 960-6.

31. Gmelin, "Handbuch der anorganischen Chemie", Eisen, Teil B, Verlag Chemie, Berlin, (1930), p. 131, apud Ref. 30.

---

32. Mehrotra, R.C. and Bohra, R.; Metal Carboxylates, Academic Press, London, 1983, p. 126.
33. Judd, M.D., Plunkett, B.A. and Pope, M.I.; The thermal decomposition of calcium, sodium, silver and copper(II) acetates; J. Thermal Analysis (1924), 6, 555-63.
34. Edwards, D.A. and Hayward, R.N.; Transition metal acetates; Can. J. Chem. (1968), 46, 3443-6.
35. Jewur, S.S. and Kuriacose, J.C.; Studies on the thermal decomposition of ferric acetate, Thermochimica Acta (1977), 19, 195-200.
36. Brown, R.A. and Bevan, S.C.; The thermal decomposition of ferrous oxalate dihydrate; J. Inorg.Nucl. Chem. (1966), 28, 387-391.
37. K. Seshan, M.R. Anantharaman, Venkatesh Rao A.L. Shashimohan, H. V. Keer and D.K. Chakrabarty ; Preparation and characterisation of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as tape recording material; Bull. Mater. Sci. (1981), 3(2), 201-8.
38. Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E.; Adsorption of gases in multimolecular layers; J. Am. Chem. Soc. (1938), 60, 309-19.
39. Serna, C.J., Rendon, J.L. and Iglesias, J.E.; Infrared surface modes in corundum type microcrystalline oxides; Spectrochimica Acta (1982), 38A, 797-802.
40. Schwertman, U. and Fisher, W.R.; Natural "amorphous" ferric hydroxide; Geoderma (1973), 10, 237-47.

41. Hauffman, K. and Hazel, F.; Infrared and Mössbauer spectroscopy electron microscopy and chemical reactivities of ferric chloride hydrolysis products; J. Inorg. Nucl. Chem. (1975), 37, 1139-48.
42. Nyquist, R.A. and Hagel, R.O.; Infrared Spectra of Inorganic Compounds, Academic Press, New York and London, 1971, p. 219-218.
43. Nakamoto, K.; Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, second edition, John Wiley & Sons, New York, 1970, p.222.
44. Ito, K. and Bernstein, H.J.; The vibrational spectra of the formate, acetate and oxalate ions; Can. J. Chem. (1956), 34, 170-8.
45. Nakamoto, K.; Fujita, J., Tanaka, S. and Kobayashi, M.; Infrared spectra of metallic complexes. IV. Comparison of the infrared spectra of unidentate and bidentate metallic complexes; J. Am. Chem. Soc. (1957), 79, 4904-8.
46. Wilmshurst, K.J.; Vibrational assignment for sodium acetate; J. Chem. Phys. (1955), 23, 2463.
47. Alexeyev, V.N.; Qualitative Analysis, Mir Publischers (1967), p. 469.
48. Basset, J.; Denney, R.C.; Jeffery, G.H.; Mandhan J.; Vogel - Análise Inorgânica Quantitativa, Quarta Edição, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1981, p. 269.
49. Ciola, R.; Fundamentos da Catálise, editora USP, SP, 1981, cap. 5, p. 73.



50. Chapman, D.; The infrared spectra of ethylenediaminetetra-acetic acid and its di and tetra-sodium salts ; J. Chem. Soc. (1955), 1766-69.
51. Davidson, W.L.; X-ray diffraction methods as applied to powders and metals. In: Berl , W.G. Physical Methods in Chemical Analysis, 2 ed.. New York, 1960, V. 1, p. 69.
52. Pinheiro, E.A.; Abreu Filho, P.P., Silva, E.C., Vargas, H. and Galembeck, F.; Magnetite crystal formation from iron (III) hydroxoacetate an ESR study, Langmuir (no prelo).
53. Abreu Filho, P.P., Pinheiro, E.A. and Galembeck, F.; Magnetite formation from non-crystalline iron (III) hydroxoacetate; Reactivity of Solids (no prelo).
54. Zaki, M.I. and Fonad, N.E.; Thermal decomposition and creation of reactive solid surfaces. IV Effect of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  inclusion on the thermal genesis of chromia catalyst from a parent gel.; Thermochimica Acta (1985), 95, 73-85.
55. Galal-Gorchev, H. and Stumm, W.; The reaction of ferric iron with ortho-phosphate.; J. Inorg. Nucl. Chem. (1963), 25, 567-74.
56. Arden, T.V.; The hydrolysis of ferric iron in sulphate solution.; J. Chem. Soc. (1951), 350-62.