

"Este exemplar corresponde à redação final da Tese defendida por Pompeu Pereira de Abreu Filho e aprovada pela comissão Julgadora"

Campinas, 02 de Agosto de 1990.

Fernando Galembek

Fernando Galembek

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"OBTENÇÃO DE NOVOS MATERIAIS PELO PROCESSO

SOL-GEL: ÓXIDOS E FOSFATOS DE FERRO"

POMPEU PEREIRA DE ABREU FILHO

TESE DE DOUTORADO

Orientador: FERNANDO GALEMBECK

1990

BC/910/1050

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

ao Fernando Galembeck pela sugestão do tema, idéias, sugestões, críticas e orientação durante o trabalho;

ao Nilso pelo microscópio eletrônico de varredura;

ao Moniz e Wanderley pelo difratômetro de raios-X;

ao Miguel pelo picnômetro;

ao Hercílio e Cármen pelos espectros Mössbauer e medições de suscetibilidade magnética;

ao Valentim e José Carlos pelas determinações de carbono;

ao Mauro, Edson, Helion e Flávio pelos espectros fotoacústicos e de ressonância paramagnética eletrônica;

aos colegas Carminha, Cecília, Dario, Denise, Eduardo, Edvani, Emília, Maria Célia, Maria do Carmo, Mariete, Míriam, Norma, Ricardo, Sandra e Wilson pelo convívio no laboratório;

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

à FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro.

Aos meus pais e à Sônia

ÍNDICE

RESUMO.....	01
ABSTRACT.....	03
1. INTRODUÇÃO	
1.1. Aspectos gerais.....	05
1.2. Antecedentes.....	06
1.3. Objetivos.....	06
1.4. Revisão bibliográfica.....	07
1.4.1. Processos sol-gel.....	07
1.4.2. Processos hidrotermais.....	08
1.4.3. Sóis e géis de óxidos de metais de transição tri- valentes.....	09
1.4.4. Efeito dos anions.....	12
1.4.5. Fosfatos de ferro.....	14
2. MATERIAIS e MÉTODOS	
2.1. Materiais.....	17
2.2. Metodologia.....	18
2.2.1. Preparação das amostras.....	18
2.2.1.1. Hidroxoacetato de ferro(III) amorfo(HAF).....	18
2.2.1.2. Hidroxofosfato de ferro(III) amorfo(HPF).....	19
2.2.1.3. Metafosfato de ferro(III)(MPF).....	20
2.2.2. Tratamentos térmicos.....	21
2.2.3. Tratamentos hidrotermais.....	22
2.2.4. Determinações de ferro(II) e ferro total.....	24
2.2.5. Determinações de carbono.....	24
2.2.6. Determinações de fósforo.....	24
2.2.7. Determinações de sódio.....	25
2.2.8. Análises de nitrato.....	26
2.2.9. Determinações de área superficial específica....	26
2.2.9.1. Cálculo da área superficial específica.....	27
2.2.9.2. Pré-aquecimento dos sólidos nas determi- nações de área superficial específica..	28

2.2.10. Determinações de densidade absoluta.....	28
2.2.11. Termogravimetria.....	29
2.2.12. Espectrofotometria no infravermelho.....	29
2.2.13. Difração de raios-X.....	29
2.2.14. Espectrofotometria Mössbauer.....	30
2.2.15. Medições de suscetibilidade magnética.....	31
2.2.16. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	31
2.2.17. Ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	32
2.2.18. Espectroscopia fotoacústica.....	32

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1. Hidroxoacetato de ferro(III) amorfo (HAF).....	33
3.1.1. Caracterização das amostras originais.....	33
3.1.1.1. Teores de ferro e carbono.....	33
3.1.1.2. Espectrofotometria no infravermelho....	33
3.1.1.3. Difração de raios-X.....	35
3.1.1.4. Espectroscopia Mössbauer.....	35
3.1.1.5. Medições de suscetibilidade magnética..	36
3.1.2. Caracterização do HAF tratado termicamente.....	40
3.1.2.1. Teores de ferro(II) e ferro total.....	40
3.1.2.2. Espectrofotometria no infravermelho....	41
3.1.2.3. Difração de raios-X.....	42
3.1.3. Tratamentos hidrotermais.....	42
3.1.3.1. Teores de ferro(II) e ferro total.....	42
3.1.3.2. Espectrofotometria no infravermelho....	44
3.1.3.3. Difração de raios-X.....	46
3.1.3.4. Microscopia eletrônica de varredura....	48
3.2. Hidroxofosfato de ferro(III) amorfo (HPF).....	53
3.2.1. Caracterização das amostras originais.....	53
3.2.1.1. Teores de ferro e fósforo.....	53
3.2.1.2. Espectrofotometria no infravermelho....	53
3.2.1.3. Difração de raios-X.....	55
3.2.2. Transformações térmicas.....	56
3.2.2.1. Espectrofotometria no infravermelho....	56

3.2.2.2. Difração de raios-X.....	59
3.3. Metafosfato de ferro(III) (MPF).....	67
3.3.1. Caracterização da amostra original.....	67
3.3.1.1. Teores de ferro, fósforo e sódio.....	67
3.3.1.2. Espectrofotometria no infravermelho....	67
3.3.1.3. Difração de raios-X.....	68
3.3.1.4. Ressonância paramagnética eletrônica...68	
3.3.1.5. Espectroscopia fotoacústica.....	70
3.3.1.6. Microscopia eletrônica de varredura....	72
3.3.2. Transformações térmicas.....	73
3.3.2.1. Área superficial específica e perda de massa.....	73
3.3.2.2. Densidade absoluta.....	73
3.3.2.3. Relações molares Fe/P.....	76
3.3.2.4. Espectrofotometria no infravermelho....	77
3.3.2.5. Difração de raios-X.....	78
3.3.2.6. Ressonância paramagnética eletrônica...78	
3.3.2.7. Espectroscopia fotoacústica.....	80
3.3.2.8. Microscopia eletrônica de varredura....	85
3.3.2.9. Teores de ferro(II) e ferro total.....	86

4. DISCUSSÃO

4.1. Hidroxoacetato de ferro(III) amorfo (HAF).....	88
4.1.1. Método de preparação.....	88
4.1.2. Estrutura e composição das amostras originais...88	
4.1.3. Transformações térmicas.....	97
4.1.4. Transformações hidrotermais.....	98
4.2. Hidroxofosfato de ferro(III) amorfo (HPF).....	103
4.2.1. Métodos de preparação.....	103
4.2.2. Estruturas e composições das amostras originais104	
4.2.3. Transformações térmicas.....	106
4.3. Metafosfato de ferro(III) (MPF).....	108
4.3.1. Método de preparação.....	108
4.3.2. Estrutura e composição da amostra original.....	108

4.3.3. Transformações térmicas.....	110
5. CONCLUSÕES.....	114
6. PERSPECTIVAS.....	115
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	116

RESUMO

Transformações térmicas e hidrotermais do hidroxacetato de ferro (III) amorfo (HAF), hidroxofosfato de ferro (III) amorfo (HPF) e metafosfato de ferro (III) foram estudadas usando-se os seguintes métodos: determinações de ferro (II) e ferro total; espectrofotometria infravermelha; determinações de área superficial e densidade; espectroscopias Mössbauer, fotoacústica (UV-VIS) e de ressonância paramagnética eletrônica; microscopia eletrônica de varredura.

HAF e HPF foram preparados por hidrólise de nitrato férrico com amônia, na presença de acetato e fosfato, respectivamente. MPF foi precipitado misturando-se nitrato férrico e metafosfato de sódio, em meio aquoso. Estes três compostos apresentaram estruturas amorfas (ao raios-X) e as seguintes composições químicas:

- i) HAF: $\text{FeO}_{1,26}(\text{CH}_3\text{COO})_{0,40-0,70} \cdot (0,96-1,45)\text{H}_2\text{O}$;
- ii) HPF: $\text{FeO}_{1,39}(\text{HPO}_4)_{0,11} \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{FeO}_{1,30}(\text{HPO}_4)_{0,20} \cdot 1,00\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{FeO}(\text{HPO}_4)_{0,50} \cdot 1,64\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{FeO}_{0,79}(\text{HPO}_4)_{0,71} \cdot 0,98\text{H}_2\text{O}$;
- iii) MPF: $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{13} \cdot 3,81\text{H}_2\text{O}$.

Os tratamentos hidrotermais (em dispersões aquosas, a 120°C, 48 horas, sob ar ou N_2 em ampolas fechadas) foram feitos apenas com o HAF e misturas sólidas de magnetita-HAF (HAF-1). Os resultados mostraram que:

- i) fosfato e citrato em concentrações de $5 \cdot 10^{-3}$ moles. l^{-1} ou maiores, inibem a cristalização e estabilizam a fração magnética da mistura sólida;
- ii) houve desorção do acetato, e adsorção do fosfato e citrato;
- iii) na ausência de fosfato e citrato o HAF cristaliza formando hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

O aquecimento do HAF (270°C, 1 hora, sob N₂) provocou a perda parcial do acetato e a formação de magnetita. As transformações mais completas foram observadas nas temperaturas mais elevadas.

O aquecimento do HPF a 770°C levou à formação de várias fases cristalinas: FePO₄.2H₂O, FePO₄, Fe₄(P₂O₇)₃ e α-Fe₂O₃ dependendo do teor de fósforo da amostra.

Nas amostras contendo até 10,2 % de fósforo, o HPF resiste à cristalização até 590°C sob ar; enquanto que, nas amostras contendo 14,0 % de fósforo ocorre um início de cristalização na forma de FePO₄, nesta temperatura.

O aquecimento do MPF mostrou os seguintes resultados:

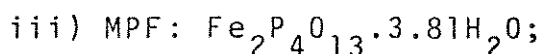
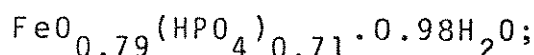
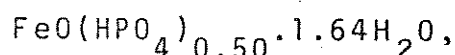
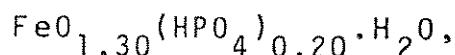
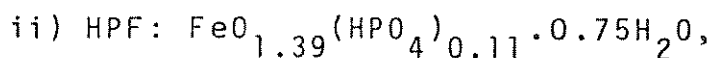
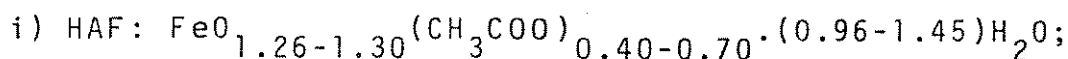
- i) coexistência de fases cristalina e não cristalina, sob muitas condições; formação de três fases diferentes, sob várias condições;
- ii) formação de uma espuma a 620°C e um vidro contendo íons Fe (II) e Fe (III), a 1200°C.

Sais e hidroxossais de ferro (III), preparados por técnicas sol-gel e de precipitação são, portanto, materiais de partita úteis nas preparações de pigmentos, vidros e cerâmicas. O controle das transformações amorfo/cristalino pode ser feito usando-se co-anions, igualmente, nos processos térmico e hidrotermal.

ABSTRACT

Thermal and hydrothermal transformations of non-crystalline iron (III) hydroxoacetate (HAF), hydroxophosphate (HPF) and metaphosphate (MPF) were followed using these methods: iron (II) and total-iron determinations; infrared spectrophotometry; surface area and density measurements; Mössbauer, (VIS-UV) photoacoustic and electron spin resonance spectroscopies; scanning electron microscopy.

HAF and HPF were prepared by hydrolysis of iron(III) nitrate with ammonia, in the presence of acetate and phosphate, respectively. MPF was precipitated by admixture of aqueous iron(III) nitrate and sodium metaphosphate. These three substances are non-crystalline (by X-ray diffraction) and have the following chemical compositions:



Hydrothermal treatments (in aqueous dispersions at 120°C, 48 hours under air or N_2 in closed ampoules) were done on HAF and on mixtures of HAF and magnetite. The results show that:

i) phosphate and citrate ions in concentrations equal to or greater than $5 \cdot 10^{-3}$ moles. $\cdot$ l $^{-1}$ inhibit crystallization and stabilize the magnetic fraction of the solid mixture;

ii) acetate ions are desorbed; both phosphate and citrate are sorbed;

iii) HAF crystallises to hematite, in the absence of phosphate and citrate.

Heating of HAF (270°C, 1 hour under N₂) leads to partial loss of acetate and formation of magnetite. More complete transformations are observed at higher temperatures.

Heating of HPF to 770°C yields various crystalline phases: FePO₄·2H₂O, FePO₄, Fe₄(P₂O₇)₃ and α-Fe₂O₃, depending on phosphorus content of the sample.

At 10.2 % phosphorus content, HPF resists crystallization up to 590°C under air; at 14 % phosphorus there is partial conversion to FePO₄, at this temperature.

Heating of MPF gives the following results:

i) coexistence of amorphous and crystalline phases, under many conditions; formation of three different crystalline phases, under various conditions;

ii) formation of foam at 620°C and a Fe(II)-Fe(III) glass at 1200°C.

Salts and hidroxosalts of iron (III), prepared by sol-gel and precipitation techniques are thus suitable starting materials in the preparation of pigments, glasses and ceramics. Control of amorphous/crystalline transformations can be adequately done by using suitable co-anions, both in thermal and hydrothermal processes.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Aspectos gerais

Íons ferro(III) em solução aquosa podem ser hidrolizados, formando hidroxoferro(III) ou hidroxocomplexos de ferro(III). Um estágio posterior da hidrólise é a formação de derivados polinucleares, que podem adquirir dimensões poliméricas e precipitar; resultam então fases sólidas amorfas e/ou cristalinas.

A elucidação do fenômeno de formação de óxidos hidratados de ferro por hidrólise de seus sais requer o conhecimento pormenorizado do seguinte: i) termodinâmica e cinética das reações de hidrólise do íon $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e de íons $[\text{FeL}_x(\text{H}_2\text{O})_y]^{3+}$, em solução; ii) reações de polimerização dos íons hidroxoferro(III); iii) solubilidade dos produtos da hidrólise; iv) características dos géis e sólidos formados por hidrólise; v) estabilidade coloidal das dispersões dos sólidos formados por hidrólise.

Há vários esforços de integração da informação já existente a este respeito, apresentados na literatura (1-3).

Os estágios finais da obtenção de produtos de hidrólise de sais polivalente (inclusive os de ferro(III)) podem se dar através de três tipos de processos diferentes: precipitação, tratamento hidrotermal e sol-gel.

Precipitação é a simples formação de uma fase sólida como resultado de uma reação em fase líquida.

Processo ou tratamento hidrotermal consiste na exposição de um sólido a um dado meio líquido, a temperaturas (e às vezes pressões) elevadas, de maneira a obter-se um precipitado com características (composição química, estrutura cristalina, hábito e tamanho de partículas) bem definidas (4).

Processo sol-gel é aquele em que as partículas formadas inicialmente coalescem, formando um gel monolítico, que pode ser recolhido, seco e conformado para uso posterior (5).

A distinção entre esses três tipos de processos não é sempre nítida: a distinção entre um gel fragmentado e um precipitado cristalino não é óbvia. Por isto, a precipitação de cloreto de prata cristalino é sempre chamada precipitação, mas a precipitação de um hidroxossal de ferro(III) pode ser chamada de sol-gel. Também, pode-se fazer uma precipitação em condições de temperatura (e pressão) elevada, ou seja, hidrotermais.

Sóis de óxido de ferro podem ainda formar superfases (6).

1.2. Antecedentes

Os trabalhos anteriores sobre obtenção e propriedades de óxidos de ferro realizados neste laboratório consistiram no seguinte: i) verificação da formação in situ de óxido de ferro, em polímeros (7); ii) demonstração da modificação de superfícies de polímeros por óxido de ferro (8 e 9); iii) descrição de sóis de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ em etanol (10); iv) verificação da ocorrência de coalescência, análoga à sinterização, de partículas de hidroxoacetato de ferro(III), a baixas temperaturas (11); v) obtenção de magnetita sintética, por termólise de hidroxoacetato de ferro(III) (HAF) (12); vi) a demonstração da existência de um limiar de temperatura para a ocorrência de cristalização de magnetita a partir de HAF (13); vii) a verificação de que o hidroxofosfato de ferro(III) (HPF) pode ser aquecido até ca. 490°C , sem cristalizar (14).

1.3. Objetivos

Este trabalho foi iniciado com os seguintes objetivos:

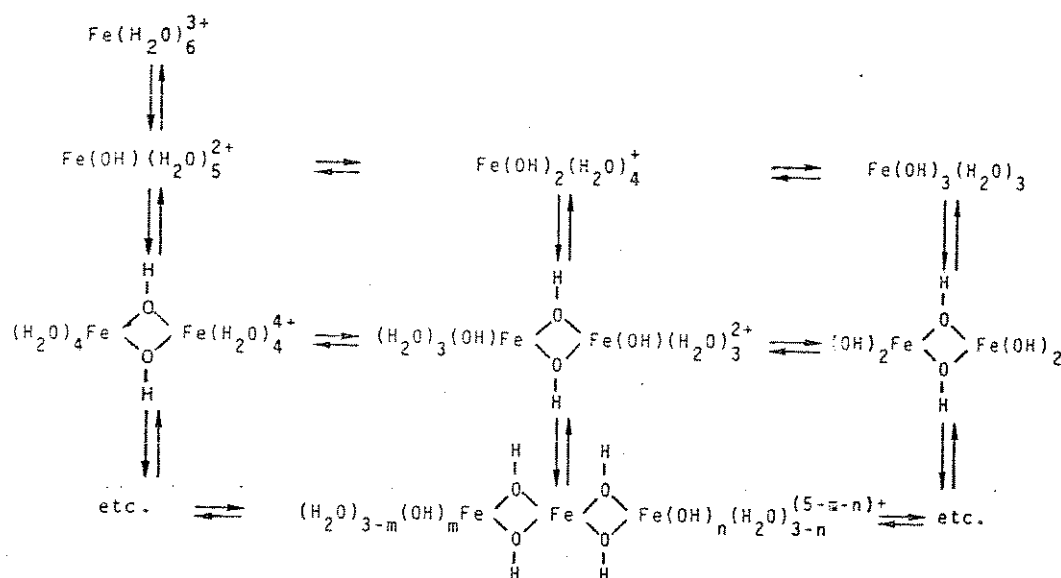
- i) determinações dos efeitos do fosfato e citrato na termólise do HAF e cristalização de magnetita;
- ii) determinação do efeito do teor de fosfato nas transformações térmicas do HAF.

1.4. Revisão bibliográfica

1.4.1. Processos sol-gel

Os processos sol-gel têm sido empregados nas preparações de vidros e cerâmicas partindo-se de precursores organometálicos e moleculares que se transformam em óxidos inorgânicos reticulados, via reações de hidrólise e polimerização.

Um exemplo de hidrólise e polimerização é a obtenção de hidróxido de ferro (III) a partir do íon $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$. Neste caso, tem-se a polimerização a partir de uma desprotonação segundo o esquema abaixo:



Este esquema representa um processo de polimerização com a formação de pontes hidroxilados ($\text{Fe}-\overset{\text{H}}{\text{O}}-\text{Fe}$), chamado olação. Trata-se de um processo reversível que predomina nos primeiros estágios da polimerização; a despolimerização pode ocorrer com a diminuição do pH (15-17).

Um segundo tipo de polimerização, também existente na formação do hidróxido de ferro(III) é a oxolação; neste caso forma-se pontes oxo:



Nesta equação os reagentes são polímeros com tamanhos variáveis e a ponte oxo resulta da ligação de dois hidróxidos com a liberação de H_2O . Segundo Dousma et al. (15) a oxolação é irreversível, portanto, a adição de ácido à solução onde complexos Fe-oxo estão presentes não restabelece as condições iniciais.

As vantagens do processo sol-gel são muitas (18) quando este é comparado a processos cerâmicos convencionais, baseados em reações em fase sólida, entre pós. Por exemplo: i) sistemas homogêneos de multicomponentes podem ser facilmente obtidos misturando-se os precursores moleculares (18 e 19); ii) as temperaturas necessárias para o processamento dos vidros e cerâmicos podem ser bastante reduzidas (19); iii) as propriedades reológicas dos sôis e géis permitem a obtenção de fibras, filmes ou compósitos por técnicas de fiação (20 e 27), cobertura por imersão (22) ou impregnação (23).

Estas vantagens justificam o atual interesse científico e tecnológico no processo sol-gel resultando em muitas publicações. A maioria destas tratam de silicatos (24). O número de publicações sobre Al_2O_3 , TiO_2 ou ZrO_2 é pequeno e diminui ainda mais quando se trata dos óxidos de metais de transição (25).

1.4.2. Processos hidrotermais

Os processos hidrotermais podem ser classificados em três categorias:

(1) Síntese hidrotermal-síntese de um composto a partir dos reagentes sob condições hidrotermais, isto é: presença de fase aquosa sob temperatura e pressão elevadas.

(2) Crescimento hidrotermal-crescimento de cristais de um composto pouco solúvel provocado pelo aumento da solubilidade das condições hidrotermais

(3) Tratamento hidrotermal-purificação e melhoramento das características de materiais preparados por outros métodos sob condições hidrotermais.

Nestes sistemas, todas as reações hidrotermais são feitas na presença de água, acima de 100°C e em recipientes pressurizados.

Existem muitas aplicações dos processos hidrotermais na obtenção de materiais inorgânicos em escala industrial. Um exemplo clássico é a obtenção de alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) a partir da bauxita (processo Bayer) (4).

Atualmente, o interesse pelos processos hidrotermais tem sido na preparação de cerâmicas com características especiais aplicadas na eletrônica, por exemplo, pós cerâmicos dielétricos.

As razões para isto são as deficiências encontradas nas tecnologias convencionais (sol-gel e coprecipitação/calцинаção) na obtenção de pós homogêneos com partículas uniformes.

O tratamento hidrotermal permite a obtenção de soluções sólidas e o controle do tamanho das partículas. Alguns exemplos, são as composições complexas do tipo perovskita (ABO_3) como titanato de bário que pode ser dopado com mais de oito óxidos diferentes. Estas composições têm constantes dielétricas altas, que permitem o uso em capacitores de multicamadas.

Existem outras aplicações dos processos hidrotermais que se estendem a uma variedade de pós de óxidos complexos incluindo zinconato-titanato de chumbo (PZT) e zinconato-titanato de chumbo e lantânio (PLZT) (4).

Também, uma grande variedade de óxidos magnéticos incluindo ferritas de bário e estrôncio, é obtida pelos processos hidrotermais (4).

1.4.3. Sóis e géis de óxidos de metais de transição trivalentes

As publicações sobre a obtenção e propriedades de óxidos de metais de transição trivalentes tratam principalmente dos óxidos hidratados de cromo(III) e ferro(III).

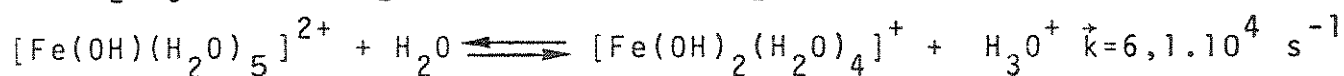
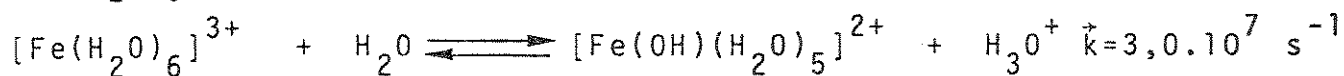
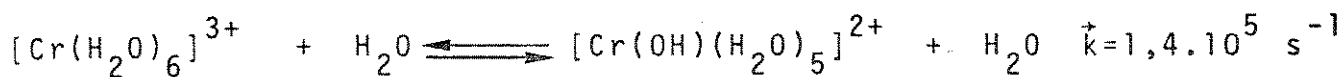
Os óxidos de cromo(III) hidratados têm sido preparados na forma de géis monolíticos por hidrólise alcalina de sulfato, nitrato, cloreto ou acetato de cromo(III) (26 e 27).

Com relação aos óxidos de ferro(III) hidratados apesar das semelhanças de eletronegatividade e número de coordenação em relação ao cromo(III), tem-se observado um comportamento bem diferente. No lugar de géis monolíticos obtém-se precipitados gelatinosos, quando se adiciona NH_3 ou NaOH aos precursores (cloreto, sulfato, nitrato, perclorato, acetato ou oxalato de ferro(III)). Estas diferenças de comportamento decorrem das diferenças entre as velocidades da reação de condensação (via olação)(3) dos precursores (aquo-hidroxocomplexos de ferro(II) e cromo(III)). Se a condensação (olação) é rápida, o gel monolítico se parte e forma-se um precipitado gelatinoso.

A tendência à formação de precipitado gelatinoso, no lugar de gel monolítico, pode ser entendida considerando-se que a reação de dimerização do íon $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ é mais rápida ($k=450 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a 25°C) (28) que a do íon $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ ($k=10^{-5} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a 25°C) (29). Esta diferença é por sua vez atribuída ao seguinte: os hexa-aquo cátions de ferro(III) e cromo(III) são muito semelhantes, mas o íon cromo(III) ($3d^3$) é fortemente estabilizado pelo campo cristalino, o que não ocorre com o ferro(III) ($3d^5$). Esta maior estabilidade do cromo(III) é que provoca a diminuição na sua reatividade.

Os precipitados gelatinosos são amorfos e possuem uma composição intermediária entre os de ferrihidrita, goethita e hematita (30 e 31). A estequiometria e a cristalinidade destes produtos variam com o pH. Predomina a hematita quando o envelhecimento é feito no intervalo de pH entre 7 e 8; obtém-se mais goethita em $\text{pH}=4$ e $\text{pH}=12$ (33 e 34).

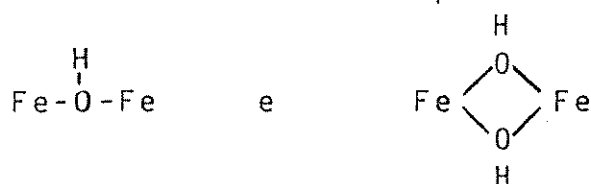
Outra diferença entre ferro (III) e cromo (III) está na cinética de hidrólise do aquo-íon (35 e 36):



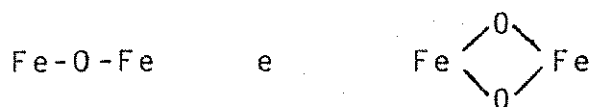
Os resultados disto é que soluções de íons ferro (III) são ácidas e altamente instáveis precipitando por hidrólise espontânea. O mecanismo desta precipitação tem sido amplamente estudado (15-17 e 37-43) notando-se as seguintes transformações (2 e 44):

i) o precursor $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ sofre uma dimerização nucleando a fase $\gamma\text{-FeOOH}$ através de uma mistura de reações de oxidação/oxidação;

ii) à temperatura ambiente o precursor $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ pode formar um polícatión cuja composição é $[\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{OH})_4]_n^{2n+}$ com uma massa molar de aproximadamente 10^4 g/mol ($n=25$). No polícatión pode estar presente uma mistura de pontes hidroxó:



e oxo-



O polícatión dá origem a esferas de aproximadamente 2-4 nm de diâmetro, que são responsáveis pela coloração avermelhada das soluções coloidais de ferro. Segundo Brady (45) o polícatión possui uma estrutura onde todos os átomos de ferro, localizados internamente, tem coordenação tetraédrica e os próximos da superfície tem coordenação octaédrica. Entretanto, existem outros resultados (46) indicando que todos os átomos de ferro têm coordenação octaédrica.

iii) em temperaturas elevadas não ocorre a formação do polícatión. Neste caso, o precursor $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ transforma-se rapidamente em partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, as quais podem apresentar diferentes morfologias (47 e 49).

1.4.4. Efeitos dos anions

Nas discussões anteriores sobre a hidrólise de íons ferro(III), os efeitos dos anions não foram mencionados. Admitiu-se que os íons ferro(III) tivessem como ligantes apenas H_2O , OH^- e O^{2-} . Na maioria dos casos, os anions orgânicos e/ou inorgânicos são mantidos e/ou adicionados às soluções para controlar o processo de precipitação. Os efeitos destes anions são decisivos nas precipitações de óxidos metálicos homogêneos (50-57). Em muitos casos os anions afetam fortemente a morfologia das partículas e a sua estabilidade coloidal (Figura 1.1)(48-51 e 58).

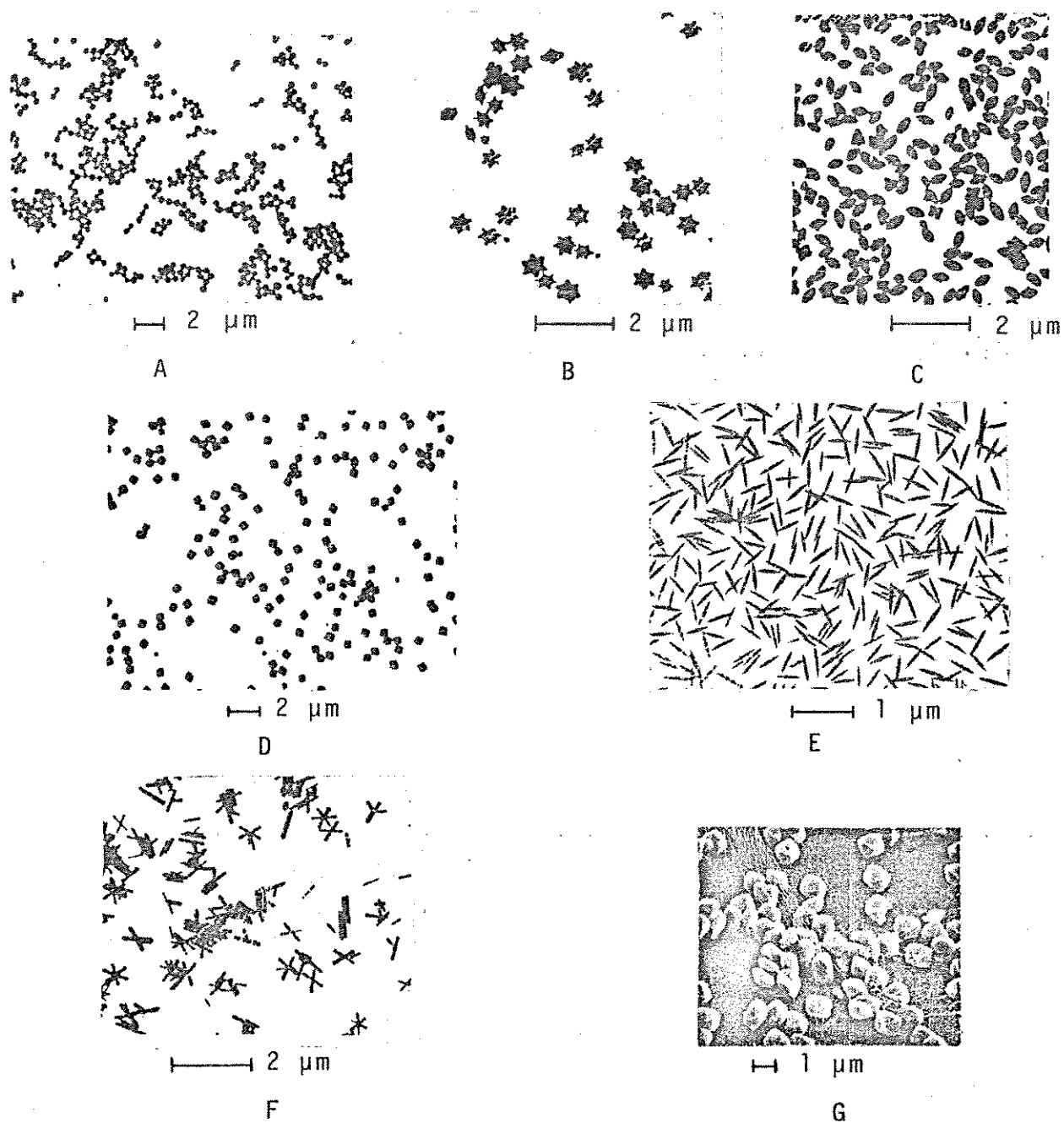
Os efeitos dos anions na precipitação podem ser interpretados de três maneiras distintas:

i) Os anions se incorporam na fase sólida produzindo hidroxossais hidratados no lugar de óxidos hidratados. Por exemplo, o envelhecimento de soluções de íons ferro(III) contendo fosfato ($3 \cdot 10^{-2}$ moles. l^{-1}) produz hidroxofosfatos (59), enquanto, que em soluções contendo sulfato ($0,27$ moles. l^{-1}) forma-se hidroxossulfatos de ferro(III)(58).

ii) Os anions alteram a estrutura dos produtos da hidrólise de íons ferro(III). Por exemplo, ocorre a formação de goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) na presença de nitrato, e akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$) na presença de cloreto.

Segundo, Murphy et al.(40) os íons cloreto difundem para o interior dos polícatións de hidróxido de ferro provocando uma mudança de estrutura, já os íons nitrato permanecem do lado de fora dos polícatións como contra-íons favorecendo a formação de goethita.

Figura 1.1 - Morfologia de partículas de óxidos de ferro obtidos em presença de varios anions, segundo Matijević, E. et al.



(A) Cl^- , α - Fe_2O_3 (51)

(B) ClO_4^- , α - Fe_2O_3 (47)

(C) NO_3^- , α - Fe_2O_3 (47)

(D) Cl^-/EtOH , α - Fe_2O_3 (48)

(E) H_2PO_4^- , α - Fe_2O_3 (51)

(F) Cl^- , β - FeOOH (51)

(G) HSO_4^- , $\text{Fe}_3(\text{OH})_5(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (58)

iii) A morfologia e o tamanho das partículas também dependem da natureza e concentração dos ânions presentes na solução.

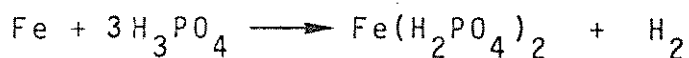
Soluções de íons ferro(III) na presença de pequenas quantidades de fosfato (entre $1 \cdot 10^{-4}$ e $4,5 \cdot 10^{-4}$ moles. l^{-1}) ou hipofosfito (entre $1 \cdot 10^{-5}$ e $3,3 \cdot 10^{-4}$ moles. l^{-1})(60), tratadas hidrotermicamente produzem partículas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de formato acicular. O que ocorre, neste caso, é a adsorção dos íons fosfato nas superfícies dos núcleos influenciando o mecanismo de crescimento das partículas que se tornam aciculares.

1.4.5. Fosfatos de ferro

Os fosfatos de ferro estão envolvidos em vários processos tais como: purificação de água, revestimento de proteção contra a corrosão em aços, na adsorção de fertilizantes fosfatados pelos solos e na obtenção de vidros formados pela mistura binária $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$.

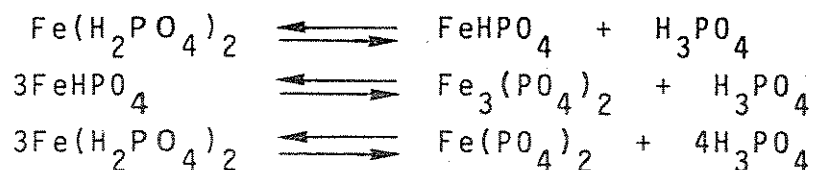
Na purificação da água um dos contaminantes a serem removidos é o fosfato. O processo de remoção consiste em adicionar à água uma pequena quantidade (1000 ppm) de magnetita (Fe_3O_4) que adsorve o fosfato. Em seguida, é feita a remoção das partículas de magnetita com o fosfato adsorvido por filtração magnética (61).

No revestimento de fosfato em aço usa-se soluções de ácido fosfórico e fosfato de ferro primário, seja separadamente ou combinadas (62). A reação entre a solução de ácido fosfórico livre, e a superfície do aço produz inicialmente fosfato de ferro primário solúvel e hidrogênio segundo a equação:



o que resulta em neutralização do ácido próximo à superfície. Nesta solução neutralizada a solubilidade do fosfato de ferro é baixa o que provoca a sua precipitação com as partículas sendo atraídas eletrostaticamente para a superfície. Isto leva ao esgotamen

to do ácido fosfórico livre na interface metal-solução. Neste ponto, o fosfato de ferro primário reage de acordo com as equações:



e os fosfatos pouco solúveis depositam sobre a superfície do aço.

Quanto ao envolvimento do fosfato de ferro nas propriedades dos solos, sabe-se que a capacidade de adsorção dos fertilizantes fosfatados está diretamente relacionada com os teores e a natureza dos óxidos de ferro presentes nos solos.

Todos estes fatos tem despertado o interesse no estudo da adsorção de fosfato em geis de óxidos de ferro (63-69) e das dispersões coloidais de fosfato de ferro (59 e 70) para elucidar as interações ferro-fosfato.

Fosfatos e metafosfato de ferro tem sido estudados devido ao interesse nos vidros formados por Fe_2O_3 - P_2O_5 . Estes vidros se comportam como semi-condutores por possuírem íons ferro (II) e ferro(III) o que torna possível a transferência de eletrons (71). Além disso, os vidros de fosfatos de ferro tem um comportamento típico de "spin glasses"(72).

Um "spin glass" típico é o formado pela dispersão de uns poucos átomos de ferro em cobre metálico (73). Suas propriedades magnéticas podem ser bastante complexas e freqüentemente imprevisíveis. O "spin glass" é um sistema "sujo" (no sentido de ser muito complexo) por excelência e o seu estudo tem exigido o desenvolvimento de técnicas muito poderosas, que encontram aplicações em muitas áreas: computação, neurologia, bioquímica e evolução (73).

Os vidros de fosfatos de ferro descritos na literatura são sempre preparados por reações em fase sólida usando-se mistura de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e P_2O_5 em transformações térmicas do fosfato ferrico.

Doupovec, et al.(75) descrevem a preparação do vi-

dro de fosfatos de ferro(III) e (II) fundindo-se $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5$ e dextrose. O produto cristaliza a 500-700°C produzindo uma mistura de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A formação de vidros de metafosfato de ferro também foi observada por aquecimento de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ a 230-290°C(76). Aquecimento em temperaturas mais elevadas (480-800°C) produziu $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$, um metafosfato cíclico; a 850°C obteve-se pirofosfato férrico $[\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3]$.

A precipitação de metafosfato de ferro foi descrita por Mehrotra et al. Estes autores encontraram que a adição de metafosfato de sódio a FeCl_3 , em solução, produz um sólido de fórmula $[\text{Fe}(\text{OH})_{1,5}(\text{PO}_3)_{1,5}]_3$. Este produto não foi utilizado como material cerâmico (77).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

- Nitrato fêrrico p.a.- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - Riedel
- Ácido fosfórico(85%) p.a. - Merck
- Ácido sulfúrico(95-97%) p.a. - Merck
- Ácido clorídrico(32%) p.a. - Merck
- Hidróxido de amônio(25% em NH_3) p.a. - Merck
- Álcool etílico(95%) p.a. - Merck
- Sulfato ferroso amoniaco p.a. $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Merck
- Bicromato de potássio p.a. - Ecibra
- Cloreto estânico p.a. $\text{Sn Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Química Moderna
- Acetona p.a. - Merck
- Acetato de celulose - Carlo Erba
- Difenilamina sulfonato de sódio p.a. - Casa da Química
- Fosfato monoácido de sódio p.a. Na_2HPO_4 - Química Moderna
- Molibdato de amônio p.a. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - Merck
- Ácido perclórico(70%) p.a. - Química Moderna
- Sulfito de sódio p.a. - Merck
- Sulfato de hidrazina p.a. - Casa da Química
- Butanol p.a. - Merck
- Iodeto de césio p.a. - Riedel
- Cloreto de sódio p.a. - QEEL
- Metafosfato de sódio vítreo p.a. $(\text{NaPO}_3)_n$ - Reagen
- Nitrogênio SS - S/A White Martins
- Hélio Alta Pureza - S/A White Martins
- Mistura padrão N_2/He (10% em N_2) - S/A White Martins

A água destilada foi obtida por bidestilação usando-se um destilador metálico.

2.2. Metodologia

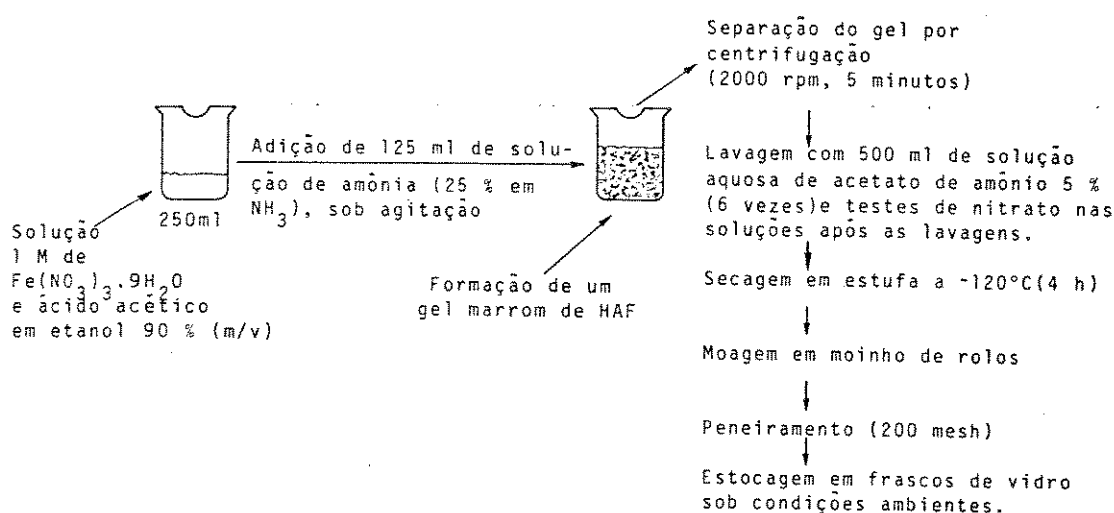
2.2.1. Preparação das amostras

Foram preparadas por hidrólise obtendo-se géis de hidroxossais de ferro por: i) adição de amônia a nitrato férrico na presença de um co-ânion (acetato ou fosfato); ii) precipitação por adição de metafosfato de sódio a nitrato férrico.

2.2.1.1 Hidroxoacetato de ferro(III) amorfo (HAF)

As preparações do HAF foram feitas empregando-se os métodos A e B (12). Neste trabalho empregou-se o método B apresentado na Figura 2.1

Figura 2.1 - Preparação do hidroxoacetato de ferro(III) amorfo (HAF). Método B.



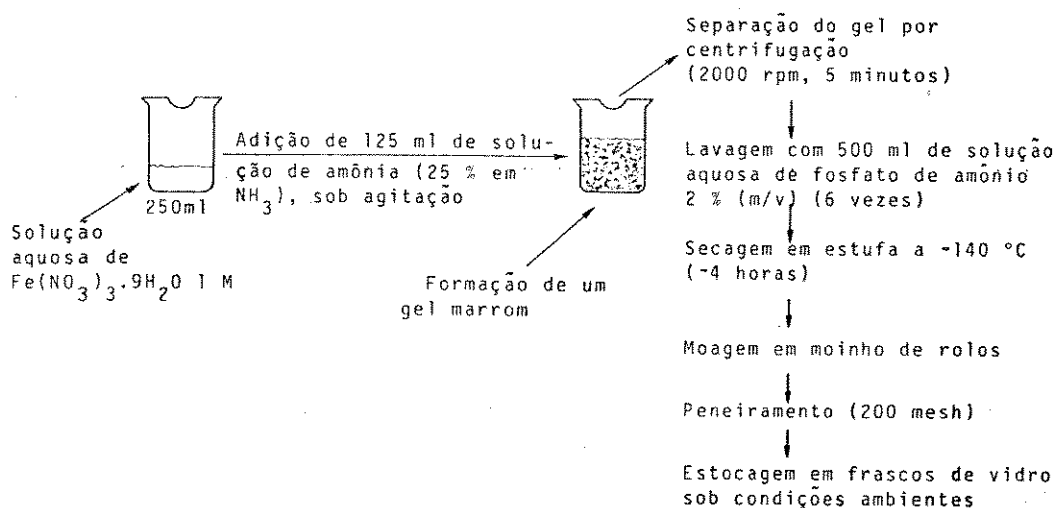
Usando-se o método B foram feitas quatro preparações, das quais resultaram as amostras: A-1, A-2, A-3 e A-4.

2.2.1.2. Hidroxofosfato de ferro(III) amorfo(HAF)

Empregou-se os métodos C e D descritos nas figuras 2.2 e 2.3. A diferença entre eles está na forma de introdução do fosfato ao gel, durante a preparação. No método C o fosfato foi incorporado lavando-se o gel com uma solução aquosa de fosfato de amônio 2%(m/v). Já no método D, o fosfato foi adicionado na forma de ácido fosfórico à solução de nitrato férrico fazendo-se, a seguir, a adição de amônia.

Figura 2.2 - Preparação do hidroxofosfato de ferro(III) amorfo(HPF).

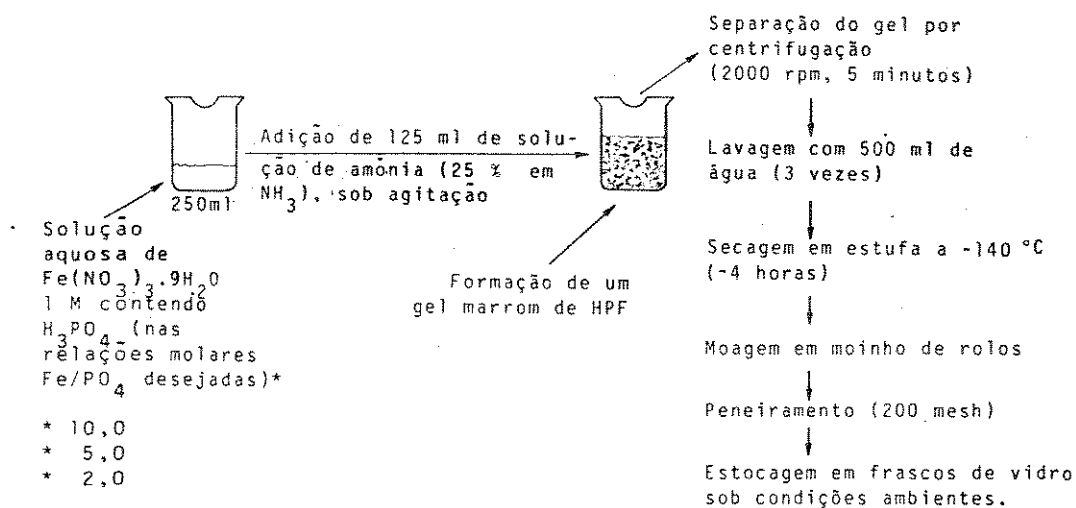
Método C:



A amostra P-1/1 (relação molar $\text{Fe}/\text{PO}_4 = 1,4$) foi preparada por este método.

Figura 2.3 - Preparação do hidroxofosfato de ferro (III) amorfo (HPF).

Método D:



Foram preparadas por este método as amostras P-4/1 (relação molar $\text{Fe}/\text{PO}_4 = 9,2$), P-5/1 (relação molar $\text{Fe}/\text{PO}_4 = 4,9$) e P-6/1 (relação molar $\text{Fe}/\text{PO}_4 = 2,0$).

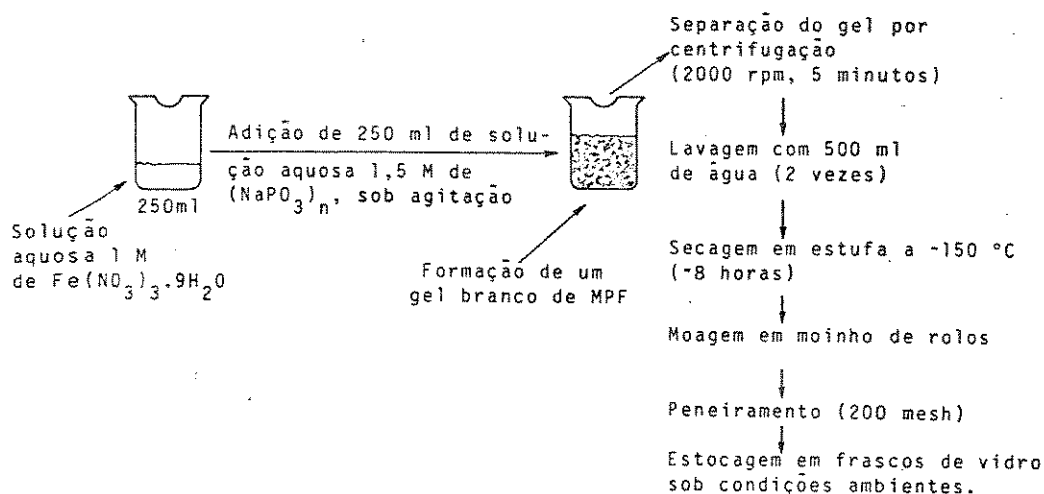
2.2.1.3. Metafosfato de ferro(III) (MPF)

Empregou-se o método E apresentado na Figura 2.3.

A preparação do MPF (Figura 2.4) foi feita em duplicata e a amostra resultante identificada como P-11/3.

Figura 2.4 - Preparação do metafosfato de ferro(III)(MPF)

Método E:

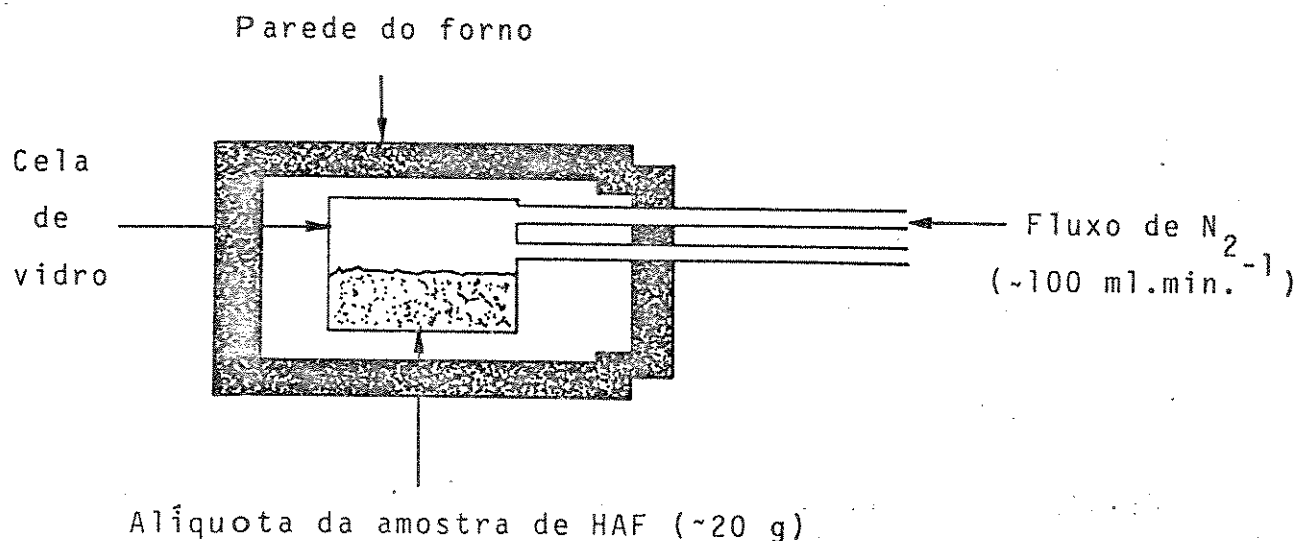


2.2.2. Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos do HAF foram feitos empregando-se um forno e uma cela de vidro apropriado (Figura 2.5), de maneira, a permitir um fluxo de N_2 ($100 \text{ ml} \cdot \text{mm}^{-1}$). Foram tomadas alíquotas de aproximadamente 20g das amostras de HAF originais (A-1, A-2, A-3 e A-4), as quais foram aquecidas a $270 \pm 2^\circ\text{C}$, sob N_2 , por 1 hora. Após, o tratamento térmico as alíquotas das amostras de HAF passaram a ser identificadas como: A-1/1, A-2/1, A-3/1 e A-4/1.

Também foi feito um aquecimento a $400 \pm 5^\circ\text{C}$, sob N_2 , por 3 horas de uma alíquota de aproximadamente 5g da amostra A-2 de HAF original. Obteve-se como resultado uma amostra de magnetita sintética (Fe_3O_4).

Figura 2.5 - Arranjo experimental usado nos tratamentos térmicos



Com relação aos tratamentos térmicos das amostras de HPF e MPF usou-se um forno e cadinhos de porcelana (previamente tarados) contendo aproximadamente 1g (pesadas até 0,01mg) das amostras. Os aquecimentos foram feitos nas diversas temperaturas (com um desvio padrão de $\pm 2^\circ\text{C}$), por 2 horas e sob ar.

2.2.3. Tratamentos hidrotermais

Os tratamentos hidrotermais foram feitos usando-se ampolas de vidro Pyrex (250 ml) fechadas a fogo, contendo dispersões das amostras de HAF com e sem aditivos (fosfato e citrato). No tratamento hidrotermal sob N_2 a ampola contendo a dispersão foi evacuada até ocorrer um princípio de evaporação. Em seguida, a ampola foi pressurizada com N_2 numa pressão ligeiramente acima da atmosférica mantendo-se um fluxo de N_2 de aproximadamente 100ml.min^{-1} por 35 minutos. As operações de evacuação e pressurização foram repetidas por cinco vezes e a ampola pressu-

rizada foi fechada usando-se um maçarico.

As ampolas, uma vez lacradas, foram colocadas em estufa a $120 \pm 2^\circ\text{C}$ por 48 horas, sendo agitadas ocasionalmente.

Na Figura 2.5 encontram-se apresentadas as condições experimentais dos tratamentos hidrotermais das amostras de HAF.

Tabela 2.1 - Tratamentos hidrotermais: condições experimentais

Nº do ensaio hidrotermal	Atmosfera	Temperatura de aquecimento ($^\circ\text{C}$)	Tempo de aquecimento (horas)	Amostra de partida	Concentração de ferro na dispersão (moles.l^{-1})	Aditivo	Concentração de aditivo na dispersão (moles.l^{-1})	Designação da amostra obtida
1	ar	120 ± 2	48	A-3/1	0,2	—	—	B-1
2	"	"	"	A-2/1	"	Fosfato	5.10^{-5}	B-2
3	"	"	"	A-2/1	"	Fosfato	5.10^{-4}	B-3
4	"	"	"	A-2/1	"	Fosfato	5.10^{-3}	B-4
5	"	"	"	A-2/1	"	Fosfato	1.10^{-2}	B-5
6	"	"	"	A-2	"	—	—	B-6
7	"	"	"	A-2	"	Fosfato	5.10^{-3}	B-7
8	"	"	"	A-2	"	Fosfato	1.10^{-2}	B-8
9	"	"	"	A-1/1	"	Citrato	5.10^{-3}	B-9
10	"	"	"	A-4/1	"	—	—	B-10
11	H_2	"	"	A-4/1	"	—	—	B-11

Após os tratamentos hidrotermais, os sólidos foram isolados por filtração comum ou ultrafiltração centrífuga(78) e, em seguida, secos a aproximadamente 100°C , por 1 hora, sob ar.

Os sólidos obtidos nos tratamentos hidrotermais foram identificados de acordo com os números dos respectivos ensaios (Tabela 2.1) precedidos da letra B. Por exemplo, a amostra B-1 corresponde ao sólido resultante do ensaio de tratamento hidrotermal nº 1.

2.2.4. Determinações de ferro (II) e ferro Total

As determinações de ferro(II) e ferro total foram feitas pelo método volumétrico de titulação com bicromato de potássio(79). Dissolveu-se as amostras com 20ml de HCl(1:1), a quente e sob refluxo. Nas determinações de ferro(II) usou-se atmosfera de CO_2 e nas determinações de ferro total fez-se a redução do ferro(III) após a dissolução das amostras usando-se uma solução de cloreto estanoso 12,5%(m/v).

Este procedimento também foi usado nas determinações de ferro(II) e ferro total na dispersão resultante do tratamento hidrotermal sob N_2 ; neste caso, as determinações foram feitas a partir de aproximadamente 14g(pesadas até 0,01mg) da dispersão homogeneizada.

2.2.5. Determinações de carbono

As determinações de carbono foram feitas por combustão usando-se um determinador de C, Leco-IR12, modelo 762-500 (pertencente à Eletrometal S/A, Campinas, SP). As amostras foram fundidas no determinador de carbono em cadinhos de porcelana a aproximadamente 1200°C , sob oxigênio e na presença de um fundente (cobre eletrolítico).

2.2.6. Determinações de fósforo

As determinações de fósforo foram feitas espectrofotometricamente usando-se o método do azul de molibdênio(80). Este método baseia-se na medição da absorbância a 825 nm do complexo de coloração azul formado pelo fosfato e molibdato na presença de um agente redutor(sulfato de hidrazina).

A dissolução das amostras foi feita transferindo-se para um erlenmeyer 0,1g do sólido(pesadas até 0,1mg) e 15ml de uma solução 3:1 de ácido clorídrico e nítrico concentrados. Aqueceu-se a mistura até a dissolução e, após esfriar, adicionou-se 10ml de ácido perclórico 20%(m/v), aqueceu-se novamente até a liberação de vapores brancos e manteve-se o aquecimento neste ponto por 1 minuto. Em seguida, deixou-se a solução esfriar à temperatura ambiente, adicionou-se 60ml de ácido perclórico 1:5, agitou-se para dissolver o precipitado e filtrou-se transferindo-se a solução para um balão volumétrico.

As determinações de fósforo foram feitas a partir de uma alíquota da solução obtida na dissolução da amostra fazendo-se o desenvolvimento da cor conforme descrito na referência(80).

As medições de absorbância(feitas num espectrofotômetro UV-Visível Micronal, modelo B382) foram convertidas em mg de fósforo usando-se uma curva padrão feita a partir de soluções padrões de Na_2HPO_4 com concentrações de fósforo entre 0,05 e 0,25ppm.

2.2.7. Determinação de sódio

A determinação de sódio foi feita por fotometria de chama usando-se um fotômetro de chama Micronal.

Para efetuar a determinação fez-se a dissolução de 0,1g(pesadas até 0,01mg) da amostra em 20ml de HCl 1:1 a quente e, a seguir, transferiu-se a solução resultante para um balão volumétrico de 200ml.

O valor da intensidade de radiação emitida pela chama no fotômetro quando a solução da amostra foi aspirada foi convertido em mg de sódio usando-se uma curva padrão. A curva padrão foi feita usando-se soluções padrões de NaCl com concentrações de Na entre 2 e 10ppm.

2.2.8. Análises de nitrato

As análises de nitrato foram feitas nas águas de lavagem do gel obtido na preparação do HAF(ítem 2.2.1.1.) empregando-se o procedimento descrito na referência (81)

2.2.9. Determinações de área superficial específica

As determinações de área superficial específica foram feitas usando-se um medidor de área superficial específica C.G. 2000(Instrumentos Científico C.G., São Paulo) e o método BET(Brunauer, Emmett e Teller) (82).

A técnica consiste em colocar a amostra na quantidade desejada no interior de uma cela de vidro e, a seguir, ativá-la aquecendo por um tempo pré-determinado nas temperaturas desejadas, sob fluxo de N_2 (40ml.min.^{-1}). Após este aquecimento, troca-se o fluxo de N_2 pelo de uma mistura padrão contendo 10% de N_2 em He(vazão 300ml.min.^{-1}).

A adsorção do N_2 é feita submetendo-se a cela de amostra a pressões de 1,0; 1,3; 1,6 e 2,0 atmosferas e, em seguida, resfriando-a na temperatura do N_2 líquido(77 K). O N_2 da mistura padrão é, portanto, adsorvido fisicamente pelo sólido e, assim, altera a composição de saída da mistura N_2 /He. O He é usado apenas como diluente, já que não é adsorvido na temperatura do N_2 líquido.

A alteração na composição de saída da mistura padrão é detectada por um detector de condutividade térmica ligado a um registrador potenciométrico com integrador que fornece a área dos picos.

Após a adsorção, o N_2 é dessorvido pelo aquecimento da amostra, até a temperatura ambiente. A adsorção e dessorção são registradas sob a forma de picos de sinais contrários,

porém, com a mesma linha de base correspondente à posição de equilíbrio do detector. Somente o pico de dessorção foi empregado no cálculo das áreas eliminando-se assim os efeitos indesejáveis de difusão e alteração da viscosidade (83).

O desvio padrão nestas determinações de área superficial específica é de $\pm 5\%$.

2.2.9.1 Cálculo da área superficial específica

O cálculo da área superficial específica foi feito empregando a equação BET (Brunauer, Emmett e Teller) (82), na forma linear:

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

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 monocamada.

C = uma constante, na qual, intervêm as energias de condensação do líquido e de adsorção na primeira monocamada.

P_0 = pressão de saturação do N_2 líquido.

A equação de BET pode assumir a seguinte forma típica:

$$y = a + bx$$

$$\text{onde: } y = \frac{P}{V(P_0 - P)}, \quad x = \frac{P}{P_0}, \quad a = \frac{1}{CV_m}, \quad b = \frac{(C-1)}{CV_m}$$

O cálculo de V_m é feito pela equação:

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

A partir das determinações experimentais feitas para y em função de quatro valores x , sendo $x(P/P_0)$ sempre inferior a 0,3, tabelou-se os resultados conforme o protocolo descrito por Ciola, R. (83). A seguir, calculou-se os valores de a e b e a partir destes V_m .

A partir do valor de V_m a superfície específica foi calculada pela equação:

$$S_g = S_o \cdot V_m = S_o \cdot \frac{1}{a + b}$$

onde S_o representa a área de sólido coberto por cm^3 de N_2 (CNPT) dada pela equação:

$$S_o = 4,238 + 0,000176 P_o \quad (83)$$

2.2.9.2 Pré-aquecimento dos sólidos nas determinações de área superficial específica.

O pré-aquecimento foi feito usando-se o forno acoplado ao medidor de área superficial específica C.G. 2000. Transferiu-se para uma cela de vidro apropriada alíquotas das amostras com massa variando entre 1,8 e 2,0 gramas (pesadas até 0,01 mg). Em seguida, aqueceu-se as amostras, nas temperaturas desejadas (com um desvio padrão de $\pm 2^\circ\text{C}$), por 2 horas e sob N_2 (40 ml. min^{-1}).

2.2.10. Determinações de densidade absoluta

As determinações de densidade absoluta foram feitas usando-se um picnômetro de multi-volume, Micromeritics, mode

lo 1305 (pertencente ao Instituto de Química da UNESP, Araraquara, SP), cujo princípio de operação baseia-se na redução no volume da célula de amostra devido à presença do sólido. Esta diferença de volumes, que é equivalente ao volume da amostra, foi determinada medindo-se o deslocamento de gás He no interior da célula.

As massas das amostras usadas nas determinações variaram entre 0,3 e 0,4 g (pesadas até 0,01mg).

2.2.11. Termogravimetria

A curva de perda de massa em função de temperaturas foi feita pesando-se alíquotas das amostras antes e após as determinações de área superficial específica (item 2.2.9).

2.2.12. Espectrofotometria no infravermelho

Obteve-se espectros à temperatura ambiente, na região entre 4000 e 200 cm^{-1} usando-se um espectrofotômetro infravermelho Perkin Elmer, modelo 1430, e pastilhas preparadas pela dispersão dos sólidos em CsI (1:200) e prensadas a 13000 psi após prévia evacuação.

2.2.13. Difração de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos usando-se um difratômetro Phillips, modelo PW-1050/25 acoplado a um gerador da mesma marca (pertencentes ao Instituto Agrônomo de Campinas, SP) com radiação $\text{Co-K}\alpha$, gerada a 36 kV e 20 mA. A amostra foi exposta à radiação sobre uma lâmina de vidro escavada e os difratogramas foram registrados com velocidades de $2^\circ \text{ min.}^{-1}$

no goniômetro e 1 cm.min.^{-1} no registrador, constante de tempo de 2 segundos e faixa de 1000 CPS.

Todos os difratogramas de raios X foram obtidos nas condições experimentais mencionadas, exceto os difratogramas das amostras B-11 (Figura 3.11) onde usou-se: i) 30 kV; ii) 18 mA; iii) velocidade do goniômetro = $1^\circ (2\theta) \text{ min.}^{-1}$; iv) velocidade do registrador = 2 cm.min.^{-1} ; v) constante de tempo = 2 segundos; vi) faixa = 400 CPS.

2.2.14. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos no Instituto de Física da USP, SP, usando-se um espectrômetro Mössbauer em geometria de transmissão, com uma fonte de ^{57}Co em matriz de Rh movimentada por um transdutor, modelo Elscint MVT-3; a varredura em velocidade foi efetuada por um gerador de funções Elscint MD-3A em regime de aceleração constante. O acoplamento do gerador de funções ao transdutor foi feito por um controlador Elscint MD-3.

Nos espectros obtidos em diferentes temperaturas utilizou-se um criostato de N_2 líquido com uma resistência aquecedora que permitiu trabalhar com temperaturas variando entre 79 e 340 K, com uma estabilidade de $\pm 1\text{K}$. As medições de temperaturas foram feitas com um termopar cobre-constantana.

Os absorvedores foram preparados lacrando-se o sólido (10 mg.cm^{-2}) em suportes de lucite. O ferro metálico foi usado como padrão para calibração da velocidade e como material de referência para os deslocamentos isoméricos.

2.2.15. Medições de suscetibilidade magnética

As medições de suscetibilidade magnética foram feitas no Instituto de Física da USP, SP, usando-se uma ponte de indutância mútua ac, acoplada a um amplificador lock-in operando a 155Hz. As diferentes temperaturas foram obtidas usando-se um criostato de He líquido com uma resistência aquecedora para permitir a variação de temperatura entre 4,2 e 120K, com uma estabilidade de $\pm 0,1$ K. A calibração foi feita com sulfato de amônio e manganês ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

2.2.16. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas empregando-se um microscópio eletrônico de varredura Jeol, modelo T 300. As amostras foram preparadas dispersando o sólido em butanol (1mg/5ml) com auxílio de ultra-som. A dispersão obtida foi gotejada sobre a superfície de um suporte (cilindro de latão 1cm x 1cm) previamente coberto com fita adesiva de alumínio (Balzers). Em seguida, deixou-se evaporar o butanol e o sólido foi coberto (por evaporação) com camadas de carbono e de ouro. Da amostra de espuma sólida de MPF (item 3.3.2.6) obteve-se a micrografia eletrônica de varredura fixando-se (com cola condutora) um fragmento da espuma sobre o suporte e, em seguida, cobrindo-se a espuma com camadas de carbono e ouro conforme mencionado anteriormente.

O filme fotográfico foi o Fuji Neopan SS120, 6x7 com, branco e preto, ASA 100 e com 10 posições. As revelações dos negativos e cópias foram feitas segundo as instruções do fabricantes de filmes e papéis.

2.2.17. Ressonância paramagnética eletrônica(RPE)

Os espectros de RPE foram obtidos usando-se um espectrômetro Varian E-12(pertencente ao Instituto de Física da UNICAMP), operando a 9,5 GHz(banda X) e à temperatura ambiente.

O monitoramento do acoplamento da eletrônica à cavidade foi feito com amostra padrão de DPPH(N,N-difenil-picril-hidrazila).

As amostras foram preparadas pesando-se massas entre 0,6 e 0,8mg(pesadas até 0,01mg), que foram transferidas para tubos de Teflon, os quais, foram preenchidos com graxa de vácuo. Cada tubo de Teflon foi colocado no interior de um tubo de quartzo, que, foi colocado na cavidade tomando-se o cuidado de manter em todos os experimentos as amostras na mesma posição. Os experimentos foram feitos com uma potência de 5mW na ponte de micro-ondas e os espectros armazenados num microcomputador(IBM-PC-compatível) desprezando-se o background da cavidade.

2.2.18. Espectroscopia fotoacústica

Os espectros fotoacústicos foram obtidos empregando-se um espectrômetro EDT, modelo OAS-400, pertencente ao Instituto de Física da UNICAMP. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, diretamente dos sólidos pulverizados, entre 300 e 700 nm e com uma frequência de modulação de 10 Hz.

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1. Hidroxoacetato de ferro (III) amorfo (HAF)

3.1.1. Caracterização das amostras originais

3.1.1.1. Teores de ferro e carbono

Os teores de ferro e carbono foram determinados nas amostras de HAF: A-1, A-2, A-3 e A-4 preparadas pelo método B (item 2.2.1.1). Os teores encontrados (Tabela 3.1) mostraram que o HAF, pode ser descrito pela fórmula:

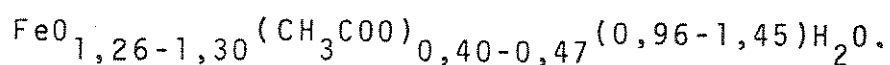


Tabela 3.1 - Teores de ferro e carbono nas amostras de HAF. Determinações de ferro por volumetria com bi-cromato de potássio (item 2.2.4) e de carbono por combustão (item 2.2.5).

Amostras	%Fe	%C
A-1	45,0 ± 0,2	7,7 ± 0,1
A-2	42,9 ± 0,2	8,6 ± 0,1
A-3	46,5 ± 0,2	8,7 ± 0,1
A-4	45,6 ± 0,2	8,7 ± 0,1

3.1.1.2. Espectrofotometria no infravermelho

Os espectros infravermelhos (Figura 3.1) obtidos para as amostras de HAF: A-1, A-2, A-3 e A-4 mostraram:

i) uma banda larga na frequência de 3400 cm^{-1} atribuída a vibrações de estiramento dos grupos hidroxila(84);

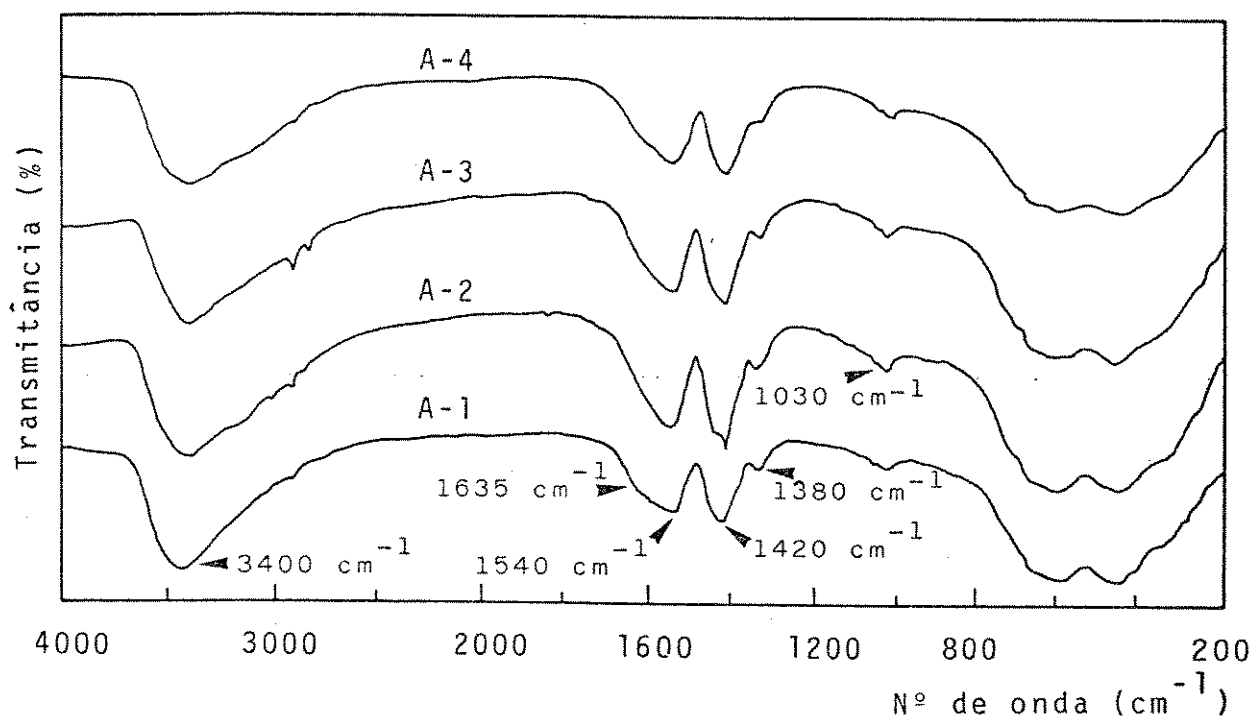
ii) uma banda a 1635 cm^{-1} , de deformação dos grupos hidroxila(84) que se encontra obscurecida pela banda a 1540 cm^{-1} .

iii) três bandas nas frequências de 1540 , 1420 e 1030 cm^{-1} , atribuídas ao acetato(85).

iv) uma banda a 1380 cm^{-1} , atribuída ao nitrato(86);

v) uma banda larga abaixo de 700 cm^{-1} , atribuída a deformação axial das ligações Fe-O(87), que é típica de óxidos de ferro amorfos.

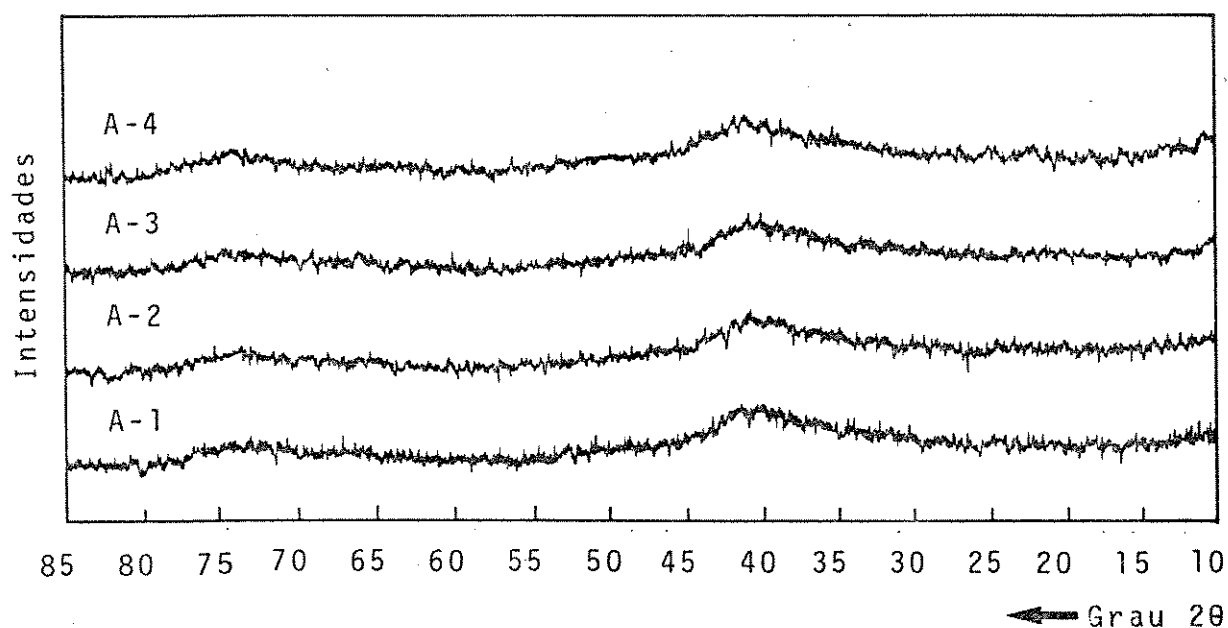
Figura 3.1 - Espectros vibracionais no infravermelho das amostras de HAF indicadas. Pastilhas de CsI (1:200).



3.1.1.3. Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X (Figura 3.2) obtidos das amostras de HAF: A-1, A-2, A-3 e A-4 mostraram que o HAF não apresenta nenhum pico de difração, o que se observa é apenas um halo amorfo típico em óxidos de ferro amorfos.

Figura 3.2 - Difratogramas de raios-X das amostras de HAF indicadas. Difratogramas obtidos empregando-se radiação Co-K α gerada a 36 kV e 20 mA.

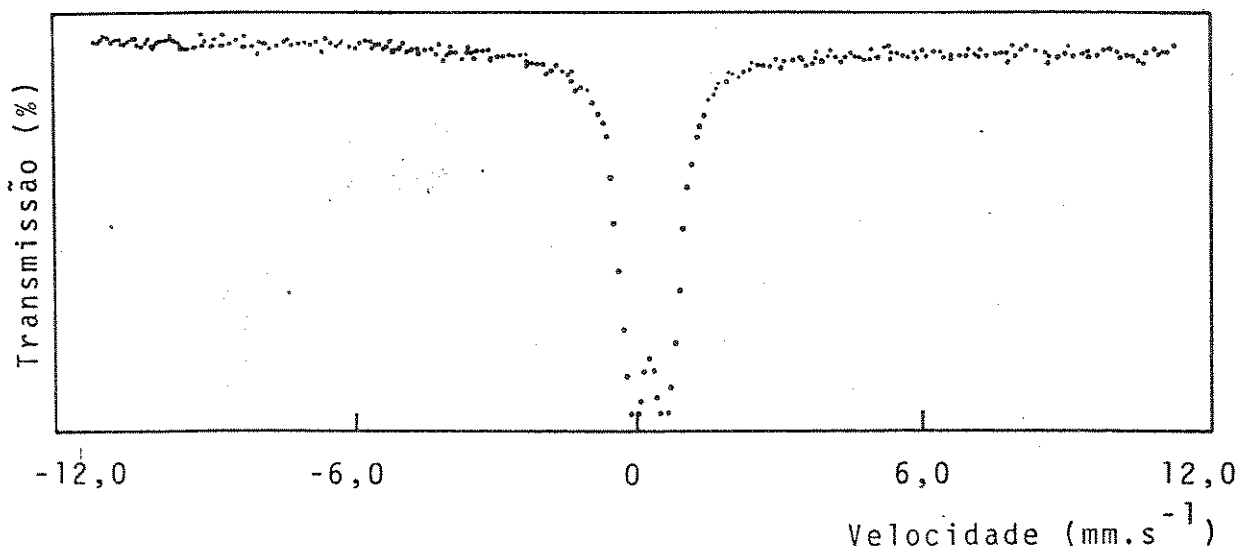


3.1.1.4. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos da amostra de HAF (A-4) entre 79-340 K fazendo-se todos os ajustes com dois singletos. O espectro Mössbauer obtido à temperatura ambiente (298 K) (Figura 3.3), assim como as demais, apresentaram dubletos quadrupolares, devido à relaxação superparamagnética (88)

típica de hidróxidos de ferro(III) amorfos(89-96).

Figura 3.3 - Espectro Mössbauer do HAF(amostra(A-4))
obtido a temperatura ambiente(298 K).



Os parâmetros apresentados pelos espectros Mössbauer do HAF, entre 79 e 340 K(Tabela 3.2) são semelhantes aos do hidróxido de ferro(III) amorfo(89-96). O mesmo ocorre com as variações do deslocamento isomérico(δ) e desdobramento quadrupolar(Δ) com a temperatura(Figuras 3.4 e 3.5)

3.1.1.5. Medições de suscetibilidade magnética

Os resultados das medições de suscetibilidade magnética(χ) para a amostra de HAF(A-4)(Figura 3.6) mostram que: i) existe um máximo de suscetibilidade a 29 K, que corresponde a temperatura de bloqueio(blocking temperature) (T_B)(88); ii) acima de 36 K o comportamento do HAF segue a lei de Curie, com a suscetibilidade magnética diminuindo com o aumento da temperatura.

Tabela 3.2 - Parâmetros apresentados pelos espectros
Mössbauer entre 79 e 340 K.

Temperatura (K)	Deslocamento isomérico (mm.s ⁻¹)	Deslocamento quadrupolar (mm.s ⁻¹)	Largura de linha (mm.s ⁻¹)
79	0,463(5)*	0,714(8)	0,560(7)
99	0,450(5)	0,714(8)	0,535(9)
118	0,445(5)	0,707(8)	0,536(8)
139	0,442(5)	0,709(8)	0,534(9)
161	0,426(5)	0,705(8)	0,535(8)
180	0,419(5)	0,703(8)	0,534(8)
200	0,408(4)	0,703(8)	0,532(8)
219	0,391(5)	0,698(8)	0,527(9)
238	0,365(4)	0,696(8)	0,538(9)
261	0,370(4)	0,688(8)	0,515(9)
282	0,357(4)	0,683(8)	0,505(9)
298	0,348(4)	0,687(8)	0,512(9)
319	0,335(4)	0,685(8)	0,501(9)
340	0,318(4)	0,692(8)	0,501(9)

(*) os valores entre parênteses correspondem aos desvios padrões

Figura 3.4 - Deslocamento isomérico em função da temperatura do HAF(amostra A-4)

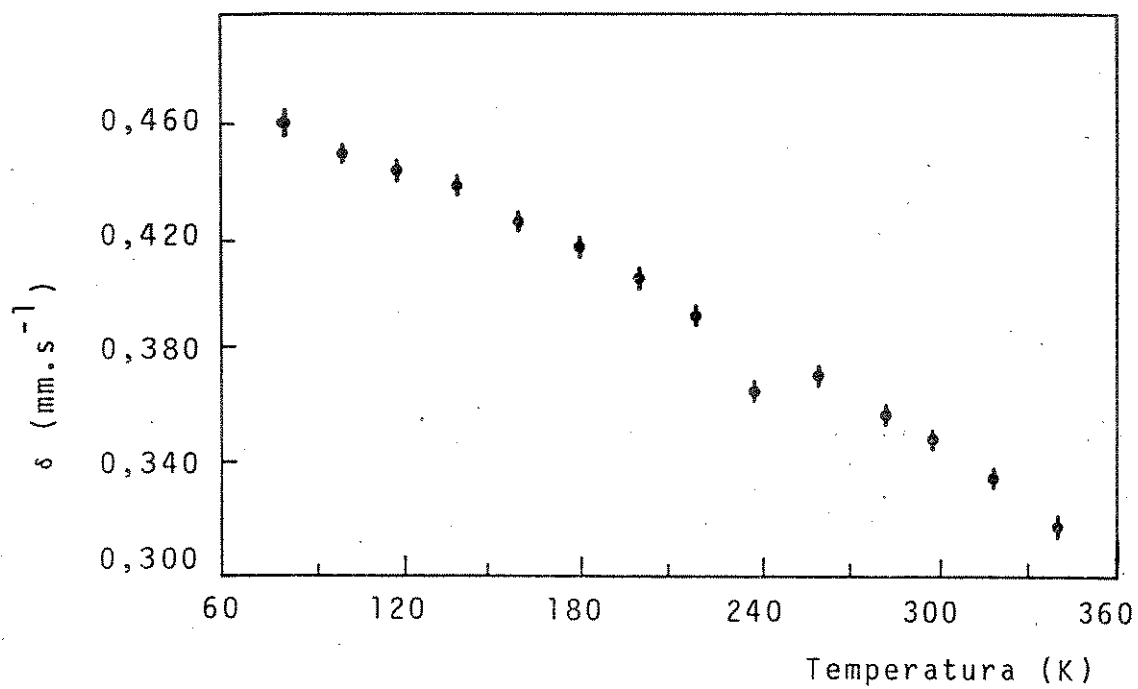


Figura 3.5 - Desdobramento quadrupolar em função da temperatura do HAF(amostra A-4)

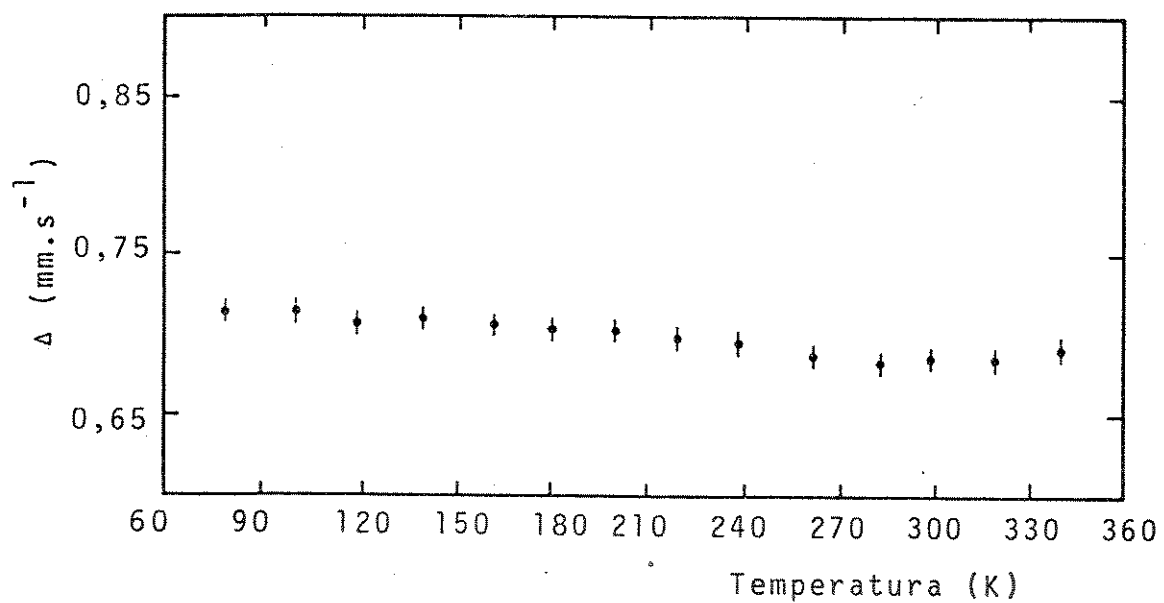
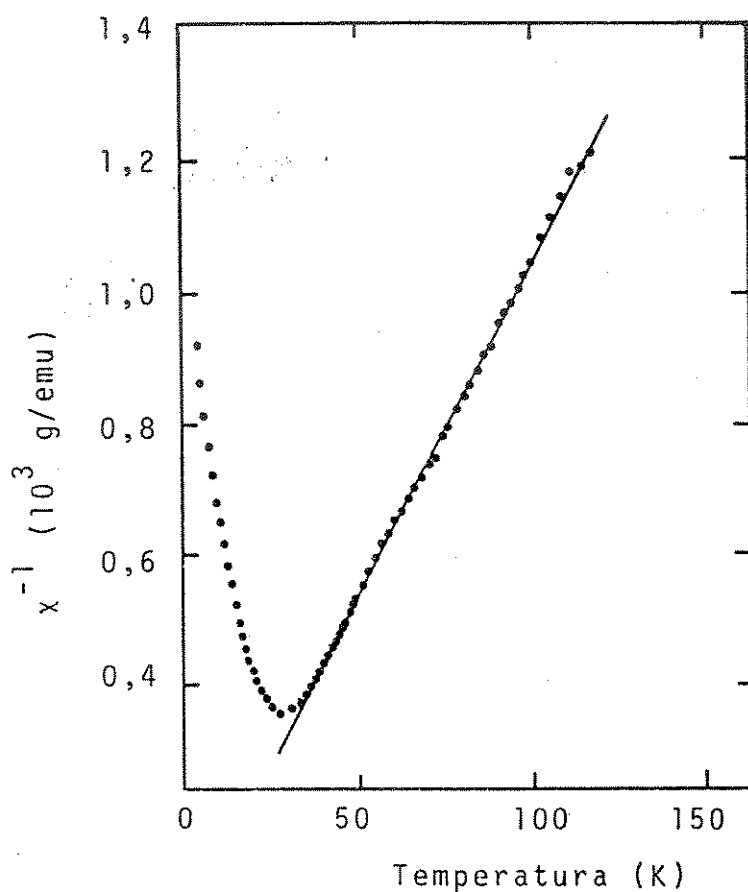


Figura 3.6 - Inverso da suscetibilidade magnética em função da temperatura do HAF(amostra A-4). Medidas feitas num campo ac com frequência de 155 Hz.



A partir da temperatura de suscetibilidade máxima (29 K) é possível calcular o diâmetro médio das partículas do HAF. O cálculo é feito empregando-se a seguinte equação:

$$kT_B = 2K\bar{V} / \ln \omega\tau_0 \quad (97)$$

onde: $k = 1,38 \cdot 10^{-6} \text{ ergK}^{-1}$ (constante de Boltzman)

$T_B = 29 \text{ K}$ (temperatura de suscetibilidade máxima)

$K = 5 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ (densidade de energia anisotrópica)
(89,92 e 115)

$\bar{V}$ = volume médio das partículas

ω = 155s^{-1} (frequência angular do campo magnético)

τ_0 = 10^{-9}s (tempo de relaxação) (115)

A partir destes dados encontrou-se um $\bar{V}$ igual a $6,27 \cdot 10^{-20}\text{ cm}^3$, que corresponde a partículas com um diâmetro médio($\bar{d}$) igual a $49\text{\AA}$.

3.1.2. Caracterização do HAF tratado termicamente(HAF/1)

O aquecimento das amostras A-1 a A-4, feito conforme está descrito no item 2.2.2, produziu as amostras A-1/1, A-2/1, A-3/1 e A-4/1.

3.1.2.1. Teores de ferro(II) e ferro total

Os teores de ferro(II) e ferro total encontrados (Tabela 3.3) mostram que: i) o ferro(III) no HAF foi parcialmente reduzido a ferro(II) durante o aquecimento sob N_2 ; ii) houve, uma diminuição no grau de hidratação dos sólidos, que é evidenciado pelo aumento dos teores de ferro total.

Tabela 3.3 - Teores de ferro(II) e ferro total das amostras de HAF tratadas termicamente(item 2.2.2).

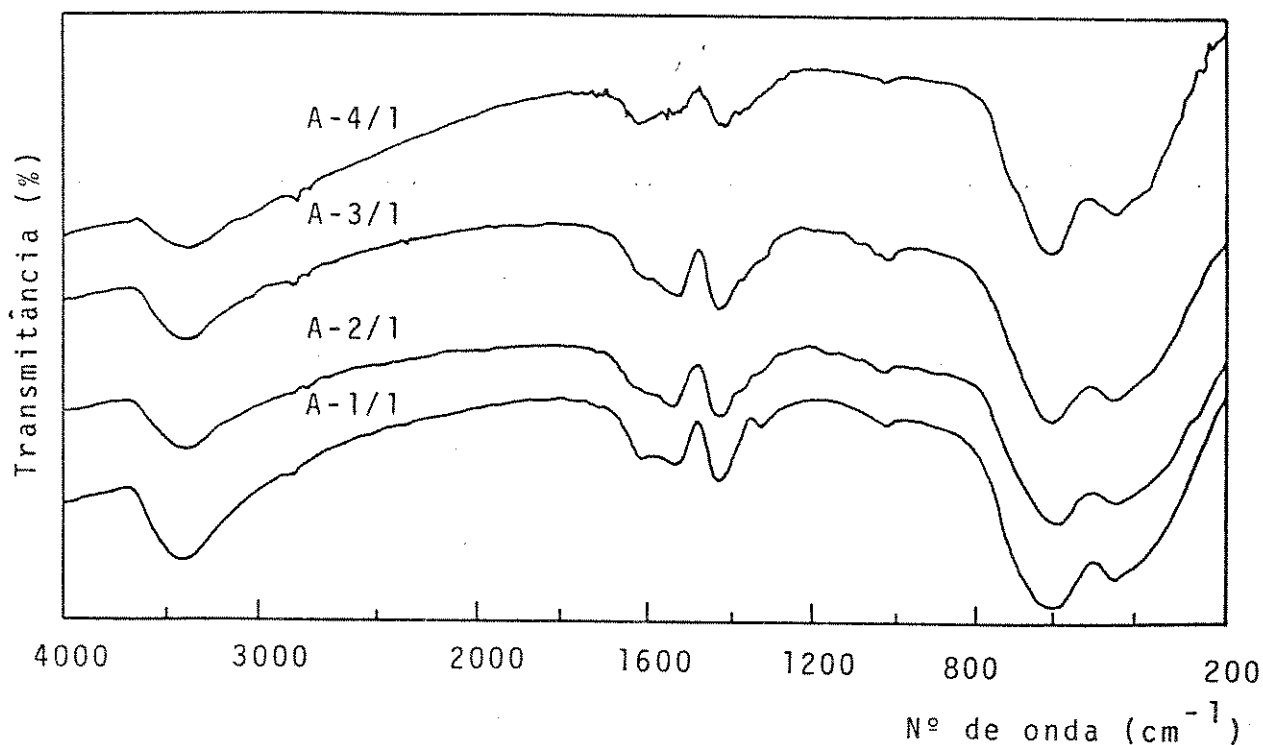
Amostra	%Fe(II)	%Fe total
A-1/1	$6,00 \pm 0,03$	$65,6 \pm 0,3$
A-2/1	$5,20 \pm 0,03$	$67,2 \pm 0,3$
A-3/1	$4,50 \pm 0,03$	$63,9 \pm 0,3$
A-4/1	$7,34 \pm 0,03$	$65,5 \pm 0,3$

3.1.2.2. Espectrofometria no infravermelho

Os espectros infravermelhos obtidos das amostras de HAF tratadas termicamente (Figura 3.7) mostram as seguintes transformações térmicas:

- i) diminuição nas intensidades das bandas atribuídas ao grupo OH (3400 cm^{-1}) devido à perda parcial de água;
- ii) diminuição nas intensidades das bandas atribuídas ao acetato (1540 e 1420 cm^{-1}) devido à perda parcial de acetato;
- iii) aumento na resolução das bandas largas abaixo de 700 cm^{-1} (atribuídas as ligações Fe-O) devido ao ordenamento (a curta distância) do sólido.

Figura 3.7 - Espectros infravermelhos das amostras de HAF tratadas termicamente (item 2.2.2). Pastilhas de CsI (1:200).



3.1.2.3. Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X das amostras de HAF tratadas termicamente (Figura 3.8) mostram a existência de picos de difração, largos e pouco intensos, indicando que houve um início de cristalização (ordenamento) devido ao aquecimento.

Para confirmar a identificação da fração cristalina existente nas amostras de HAF tratadas termicamente obteve-se um difratograma de raios-X de uma amostra de magnetita (Fe_3O_4) sintética (Figura 3.8) preparada conforme descrito no item 2.2.2.

3.1.3. Transformações hidrotermais

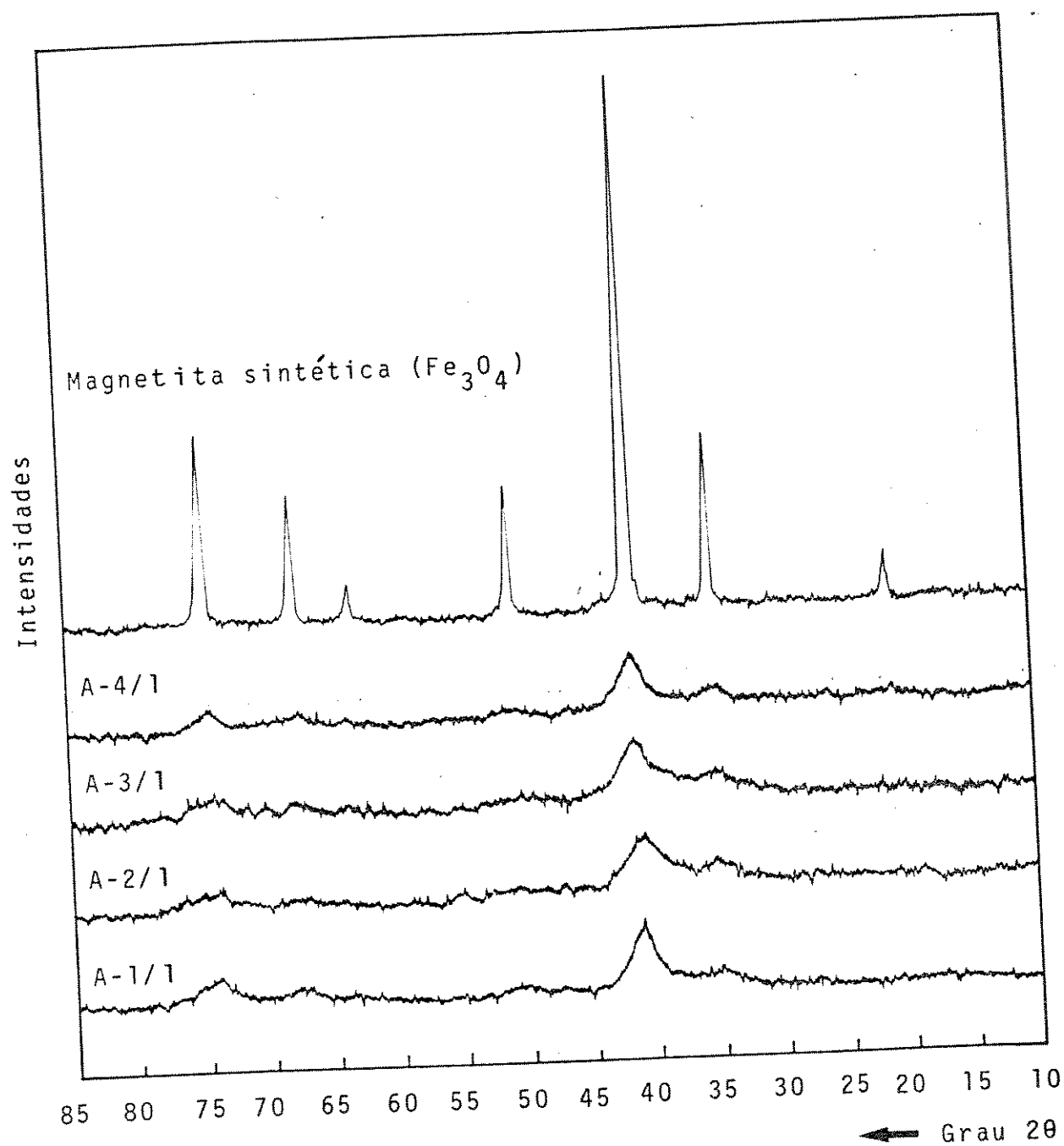
As transformações hidrotermais nas amostras de HAF, originais (item 2.2.1.1) e tratadas termicamente (item 2.2.2) foram monitoradas por: determinações dos teores de ferro(II) e ferro total, espectrofotometria infravermelha difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

3.1.3.1. Teores de ferro(II) e ferro total

Verificou-se que os íons ferro(II) quando presentes nas amostras antes dos tratamentos hidrotermais foram em grande parte oxidados restando, após os tratamentos hidrotermais sob ar (item 2.2.3), apenas traços (<0,3%) de íons ferro(II).

Com relação ao tratamento hidrotermal feito sob N_2 (item 2.2.3) houve a oxidação parcial dos íons ferro(II). Obteve-se relações de massa $\text{Fe(II)}/\text{Fe total}$ de 0,11 e 0,07 antes e após o tratamento hidrotermal sob N_2 , respectivamente.

Figura 3.8 - Difratoogramas de raios-X das amostras de HAF tratadas termicamente e da magnetita sintética (item 2.2.2). Difratoogramas obtidos com radiação Co-K α a 36kV e de 20mA.



3.1.3.2. Espectrofotometria no infravermelho

Os espectros infravermelhos das amostras antes e após os tratamentos hidrotermais (Figura 3.9) mostram que:

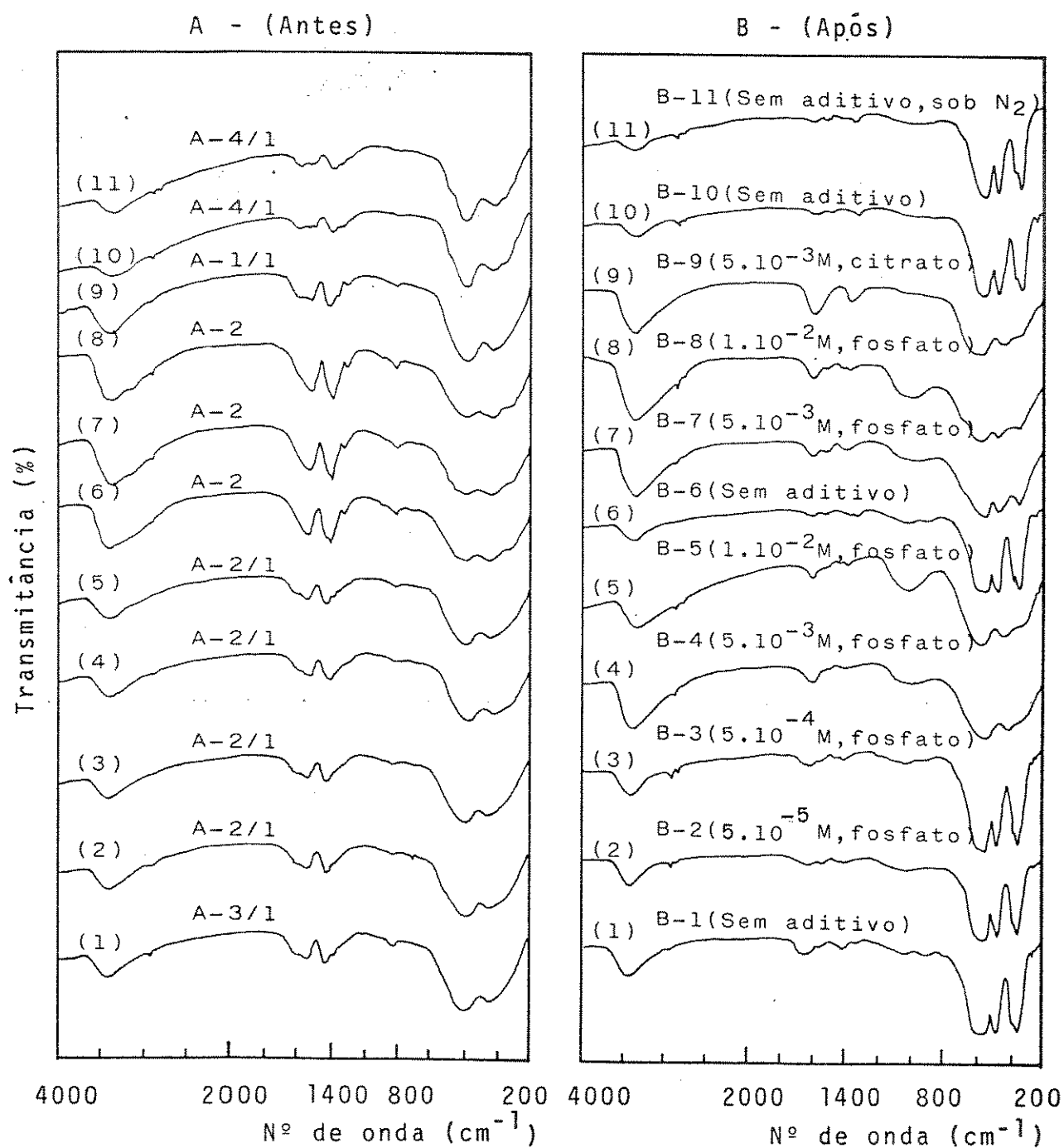
a) o acetato presente nos sólidos foi liberado durante os tratamentos hidrotermais (sob ar e sob N_2), inclusive na presença dos aditivos (fosfato ou citrato);

b) nos tratamentos hidrotermais feitos na ausência de aditivos (fosfato ou citrato) ou com teores de aditivos baixos ($5 \cdot 10^{-4}$ moles. l^{-1} e $5 \cdot 10^{-5}$ moles. l^{-1}) houve a cristalização dos sólidos na forma de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Esta cristalização pôde ser constatada devido ao aparecimento das bandas a 560 , 480 e 350cm^{-1} e o ombro a 380cm^{-1} (da hematita) (98) (Figura 3.9-B).

c) nos tratamentos hidrotermais feitos na presença de fosfato nas concentrações de $5 \cdot 10^{-3}$ moles. l^{-1} e $1 \cdot 10^{-2}$ moles. l^{-1} constatou-se que: i) os sólidos permaneceram amorfos, não havendo, portanto, alterações significativas na banda larga abaixo de 600cm^{-1} , atribuída às ligações Fe-O em sólidos amorfos (87)); ii) houve incorporação de fosfato aos sólidos o que ficou evidenciado pelo aparecimento da banda a 1050cm^{-1} , atribuída ao fosfato (103); iii) a intensidade da banda correspondente ao fosfato (1050cm^{-1}) aumentou com a sua concentração na fase aquosa (Figura 3.9-B);

d) no tratamento hidrotermal feito na presença de citrato ($5 \cdot 10^{-3}$ moles. l^{-1}) constatou-se que: i) o sólido permaneceu amorfo; ii) houve a incorporação de citrato ao sólido, provocando o aparecimento das bandas a 1620 e 1400cm^{-1} , atribuídas ao citrato (99) (Figura 3.9-B).

Figura 3.9 - Espectros infravermelhos das amostras de HAF antes e após os tratamentos hidrotermais (item 2.2.3). Pastilhas de CsI(1:200).



3.1.3.3. Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X das amostras antes e após os tratamentos hidrotermais (Figura 3.10) mostram as seguintes transformações:

a) nos tratamentos hidrotermais feitos na ausência de aditivos (fosfato ou citrato) ou contendo fosfato em concentrações baixas ($5 \cdot 10^{-4}$ moles. $\cdot$ l $^{-1}$ e $5 \cdot 10^{-5}$ moles. $\cdot$ l $^{-1}$) houve a cristalização dos sólidos na forma de hematita (α -Fe $_2$ O $_3$), que foi identificada pelo método de Hanawalt (100) a partir das distâncias interplanares mostradas no difratograma 1B (Figura 3.10-B);

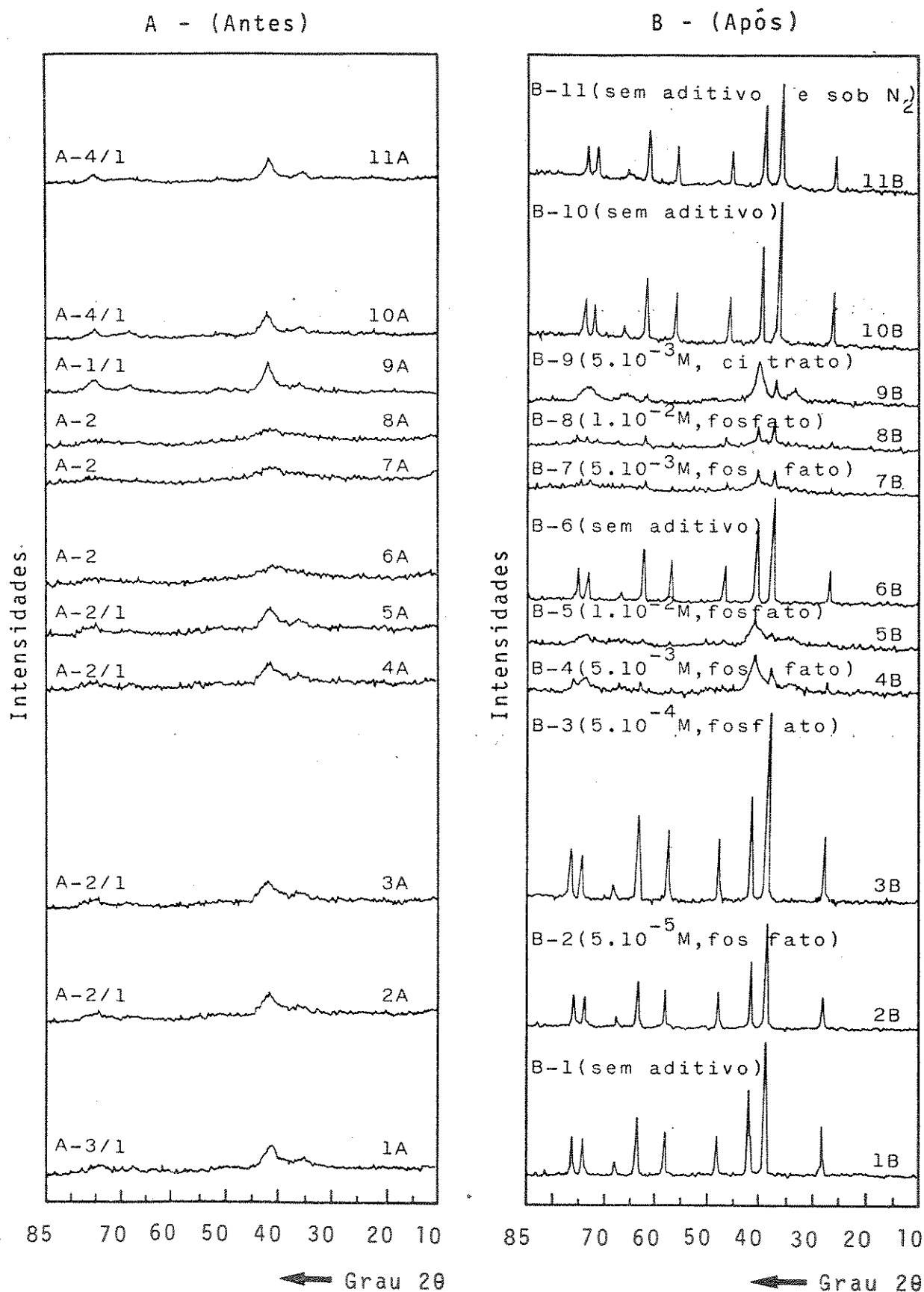
b) nos tratamentos hidrotermais feitos na presença de fosfato ou citrato em concentrações de $5 \cdot 10^{-3}$ moles. $\cdot$ l $^{-1}$ ou maiores constatou-se que: i) nas amostras (A-2/1 e A-1/1), onde já existia um início de cristalização, houve um pequeno aumento na intensidade dos picos de difração, porém, ainda permaneceram largos (Figura 3.10-B, difratogramas 4B, 5B e 9B); ii) houve o surgimento de um pico de difração pouco intenso (assinalado na Figura 3.10-B, difratogramas 4B, 5B e 9B) correspondente ao plano de índice 104 atribuído à hematita (α -Fe $_2$ O $_3$) (101);

c) nos tratamentos hidrotermais feitos com amostra de HAF original (A-2) na presença de fosfato em concentrações de $5 \cdot 10^{-3}$ moles. $\cdot$ l $^{-1}$ e $1 \cdot 10^{-3}$ moles. $\cdot$ l $^{-1}$ notou-se um início de cristalização (picos de difração pouco intensos) do sólido na forma de hematita (α -Fe $_2$ O $_3$) (Figura 3.10-B, difratogramas 7B e 8B);

d) nos tratamentos hidrotermais feitos com a amostra A-4/1, sem a presença de aditivos, tanto sob ar como sob N $_2$, os sólidos cristalizaram formando hematita (α -Fe $_2$ O $_3$).

Entretanto, no tratamento hidrotermal sob N $_2$ notou-se, além dos picos de difração atribuídos à hematita (α -Fe $_2$ O $_3$), um pico de difração de intensidade baixa a $35,3^\circ$ (2 θ) (assinalado na Figura 3.10-B, difratograma 11B). Este pico de difração foi melhor definido quando se obteve difratogramas pa-

Figura 3.10 - Difratoogramas de raios-X das amostras de HAF antes e após os tratamentos hidrotermais (item 2.2.3). Difratoogramas obtidos com radiação Co-K α a 36kV e 20mA.



ra a amostras B-10 e B-11, alterando-se as condições de operação do difratômetro de raios-X (item 2.2.13) (Figura 3.11).

O pico de difração existente a $35,3^\circ$ (2θ), que aparece apenas no difratograma da amostra tratada hidrotermicamente sob N_2 (B-11) (Figura 3.11), foi atribuído à fração magnética existente no sólido, podendo ser devido à presença de magnetita e/ou maghemita.

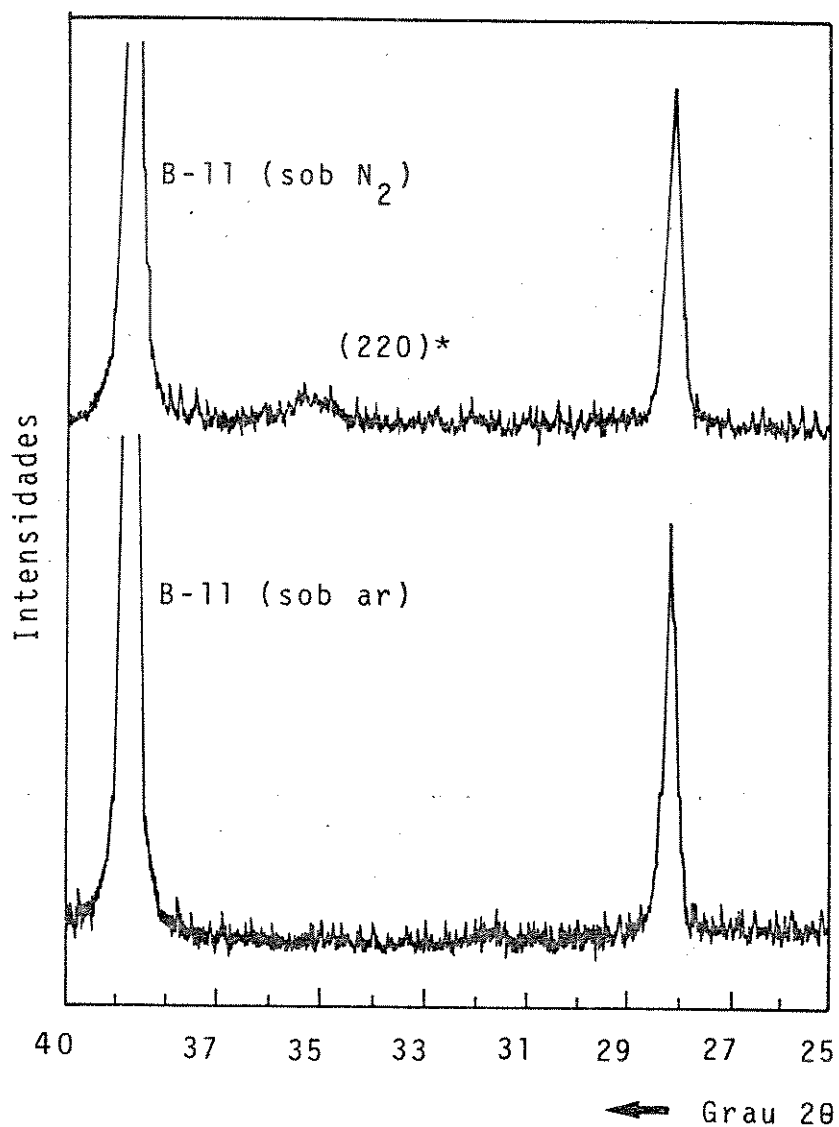
3.1.3.4. Microscopia eletrônica de varredura

A observação no microscópio eletrônico de varredura das amostras de HAF antes dos tratamentos hidrotermais mostrou que os sólidos são formados por aglomerados informes tendo uma superfície lisa, ao nível de resolução empregado (Figura 3.12).

Após, os tratamentos hidrotermais, na ausência de aditivos, notou-se que os sólidos permaneceram como aglomerados informes, porém, com superfícies bastante irregulares (Figura 3.13).

Com relação as amostras tratadas hidrotérmicamente na presença de fosfato ou citrato foi possível observar que a superfície dos aglomerados se tornou lisa com o aumento na concentração dos aditivos (Figura 3.14).

Figura 3.11 - Difratomogramas de raios-X das amostras resultantes dos tratamentos hidrotermais sob ar(B-10) e sob N_2 (B-11). Difratomogramas obtidos com radiação Co-K α a 30kV e 18mA.



(*)-pico de difração correspondente ao plano de índice 220 da magnetita (Fe_3O_4) e/ou maghemita (γ - Fe_2O_3) (101).

Figura 3.12 - Micrografias eletrônicas de varredura de HAF antes do tratamento hidrotermal (amostra A-2).

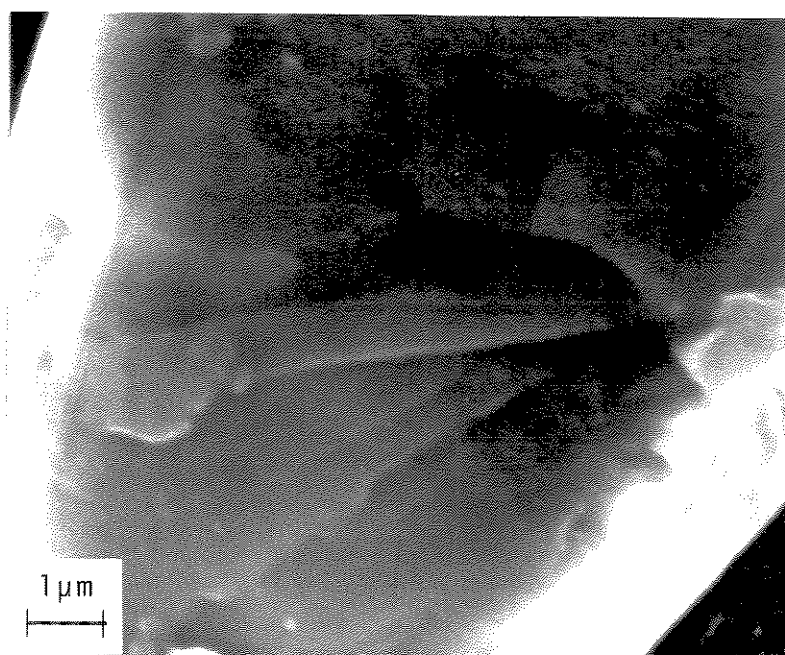
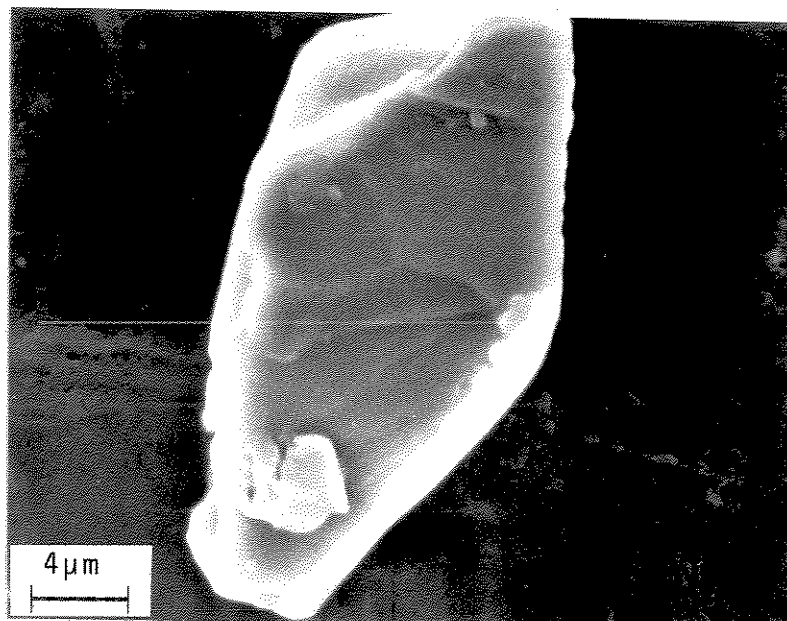


Figura 3.13 - Micrografias eletrônicas de varredura da amostra de HAF após o tratamento hidrotermal sem aditivos (Amostra B-6).

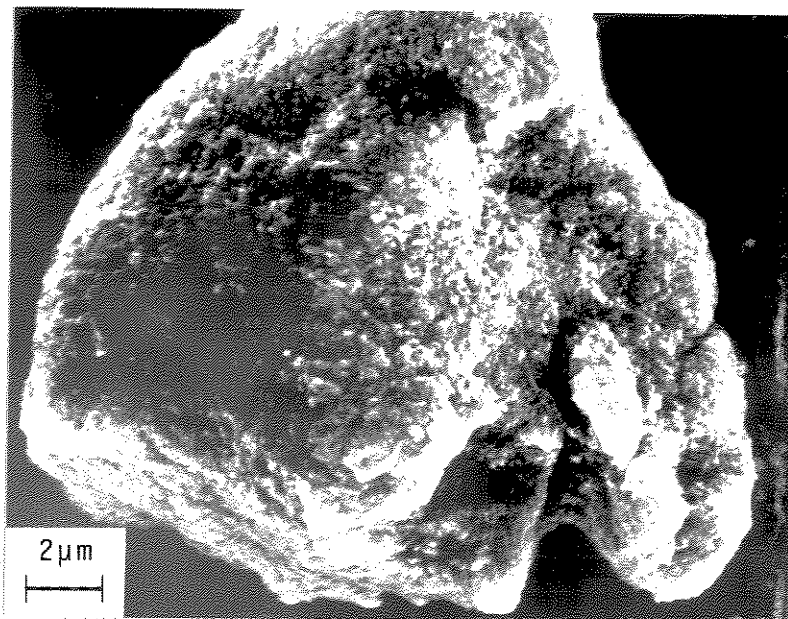
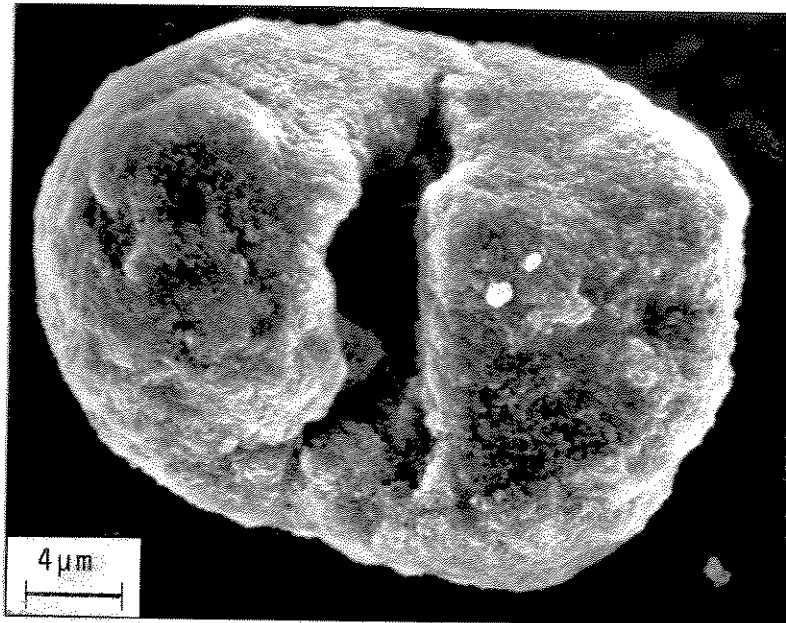
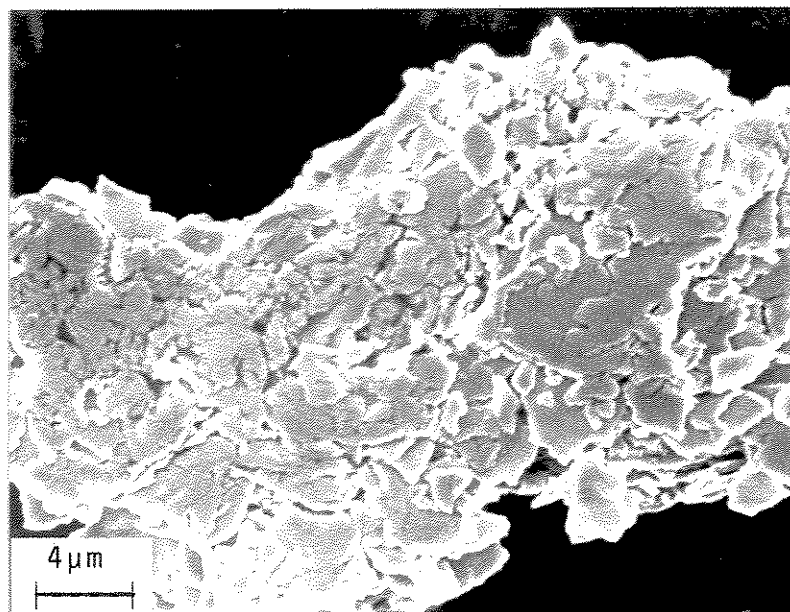
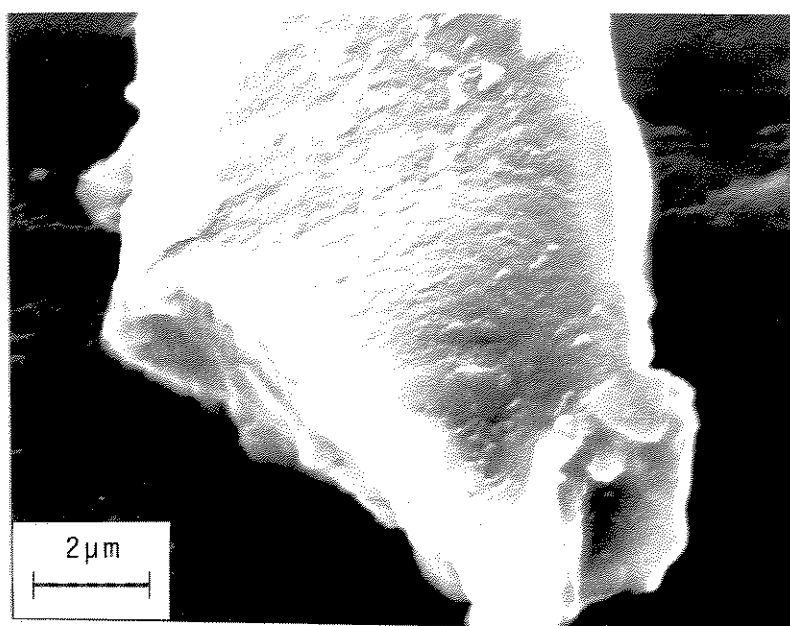


Figura 3.14 - Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de HAF tratadas hidrotêrmicamente na presença de fosfato nas concentrações indicadas.

(A) - Amostra B-3
($5 \cdot 10^{-4}$ moles. l^{-1})



(B) - Amostra B-4
($5 \cdot 10^{-3}$ moles. l^{-1})



3.2. Hidroxofosfato de ferro(III) amorfo(HPF)

3.2.1. Caracterização das amostras originais

3.2.1.1. Teores de ferro e fósforo

Os teores de ferro e fósforo foram determinados nas amostras de HPF: P-4/1, P-5/1, P-6/1 e P-1/1, preparadas pelos métodos C e D(ítem 2.2.1.2). Pelos teores encontrados (Tabela 3.3) constatou-se que as relações molares Fe/PO_4 dos sólidos estão próximas às dos reagentes usados nas preparações.

Tabela 3.3 - Teores de ferro e fósforo e relações molares Fe/PO_4 das amostras de HPF. Determinações de ferro por volumetria com bicromato de potássio(ítem 2.2.4) e de fósforo por espectrofotometria(ítem 2.2.6).

Amostra	Método de preparação	Ferro (%)	Fósforo (%)	Relações Molares Fe/PO_4	
				No produto	Nos reagentes
P-4/1	D	$54,7 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,1$	9,2	10,0
P-5/1	D	$49,0 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,1$	4,9	5,0
P-6/1	D	$32,4 \pm 0,2$	$10,2 \pm 0,2$	2,0	2,0
P-1/1	C	$36,2 \pm 0,2$	$14,0 \pm 0,3$	1,4	-

3.2.1.2. Espectrofotometria no infravermelho

Os espectros infravermelhos(Figura 3.15) para as amostras de HPF; P-4/1, P-5/1, P-6/1 e P-1/1 preparadas pelos métodos C e D(ítem 2.2.1.2) mostram os seguintes resultados:

i)bandas a 3400 e 1635 cm^{-1} características, respectivamente, do estiramento e deformação dos grupos OH das moléculas de água (84);

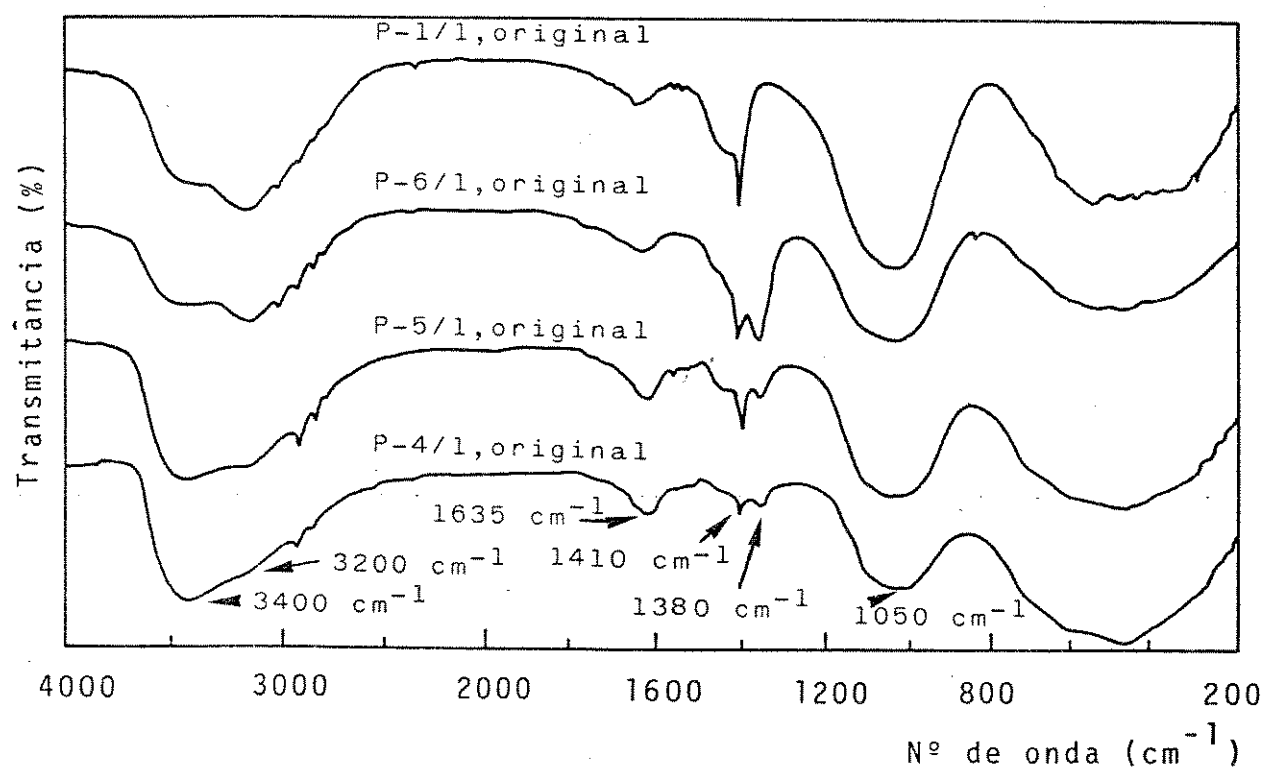
ii) bandas a 3200 e 1410cm^{-1} atribuídas ao estiramento da ligação N-H do íon NH_4^+ (102);

iii) banda a 1380cm^{-1} atribuída ao nitrato (86);

iv) banda a 1050cm^{-1} atribuída ao estiramento P-O do fosfato (103);

v) banda larga abaixo de 700cm^{-1} atribuída à deformação axial da ligação Fe-O (87).

Figura 3.15 - Espectros infravermelhos das amostras de HPF.
Pastilhas de CsI (1:200).

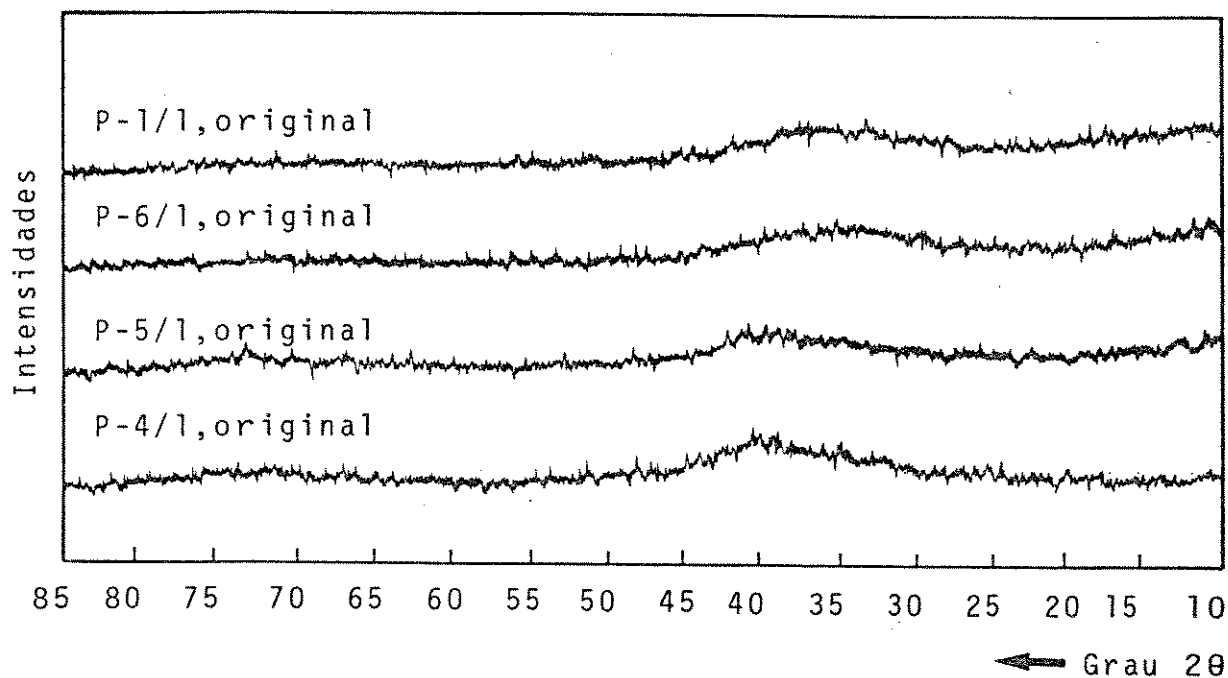


3.2.1.3. Difração de raios-X.

Os difratogramas de raios-X (Figura 3.16) obtidos das amostras de HPF: P-4/1, P-5/1, P-6/1 e P-1/1 mostram que o HPF não apresenta nenhum pico de difração, o que se observa é apenas um halo amorfo.

Figura 3.16 - Difratogramas de raios-X das amostras de HPF.

Difratogramas obtidos com radiação Co-K α a 36kV e 20mA.



3.2.2. Transformações térmicas

As transformações térmicas nas amostras de HPF: P-4/1, P-5/1, P-6/1 e P-1/1 preparadas pelos métodos C e D (item 2.2.1.2) e, em seguida aquecidas a (410, 590 e 700)°C (item 2.2.2) foram monitoradas por espectrofotometria no infravermelho e difração de raios-X.

3.2.2.1. Espectrofotometria no infravermelho

Os espectros infravermelhos (Figura 3.17) da amostra de HPF: P-4/1 (relação molar $\text{Fe}/\text{PO}_4 = 9,2$) e dos seus produtos de aquecimento mostram que:

i) não houve eliminação de fósforo durante o aquecimento, assim, a banda a 1050cm^{-1} (do fosfato) não desapareceu;

ii) houve, uma desidratação parcial dos sólidos e, em consequência, uma diminuição nas intensidades das bandas a 3400cm^{-1} e 1635cm^{-1} (das moléculas de água);

iii) houve perda de nitrato causando o desaparecimento da banda a 1350cm^{-1} (do nitrato);

iv) o sólido permaneceu amorfo, até 590°C, o que está mostrado pelo fato da banda larga abaixo de 600cm^{-1} permanecer inalterada;

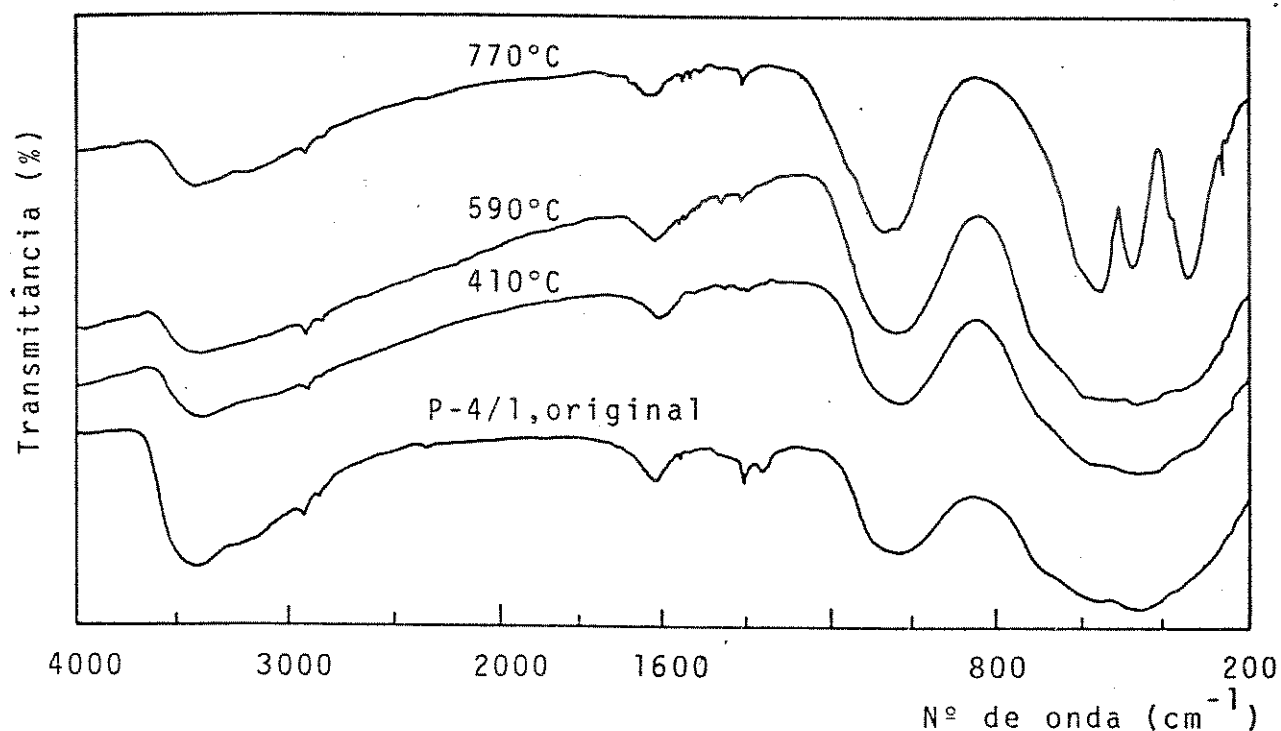
v) o sólido cristalizou a 700°C, como está mostrado pela definição das bandas abaixo de 600cm^{-1} , típicas da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

As transformações térmicas da amostra de HPF: P-5/1 (relação molar $\text{Fe}/\text{PO}_4 = 4,9$), foram mostradas pela espectrofotometria infravermelha (Figura 3.18). Verifica-se que:

i) até 590°C as transformações térmicas são semelhantes às aquelas descritas anteriormente para a amostra P-4/1;

ii) a 700°C, a banda a 1050cm^{-1} (do fosfato) apresenta maior resolução indicando uma mudança no ordenamento do fosfato. Já as bandas abaixo de 600cm^{-1} (da hematita) apresentam intensidades menores em relação às da amostra P-4/1 aquecida nas mesmas condições (Figura 3.17).

Figura 3.17 - Espectros infravermelhos do HPF, amostra P-4/1 original, (relação molar $\text{Fe}/\text{PO}_4 = 9,2$) e dos seus produtos de aquecimento nas temperaturas indicadas por 2 horas, sob ar. Pastilhas de CsI (1:200).

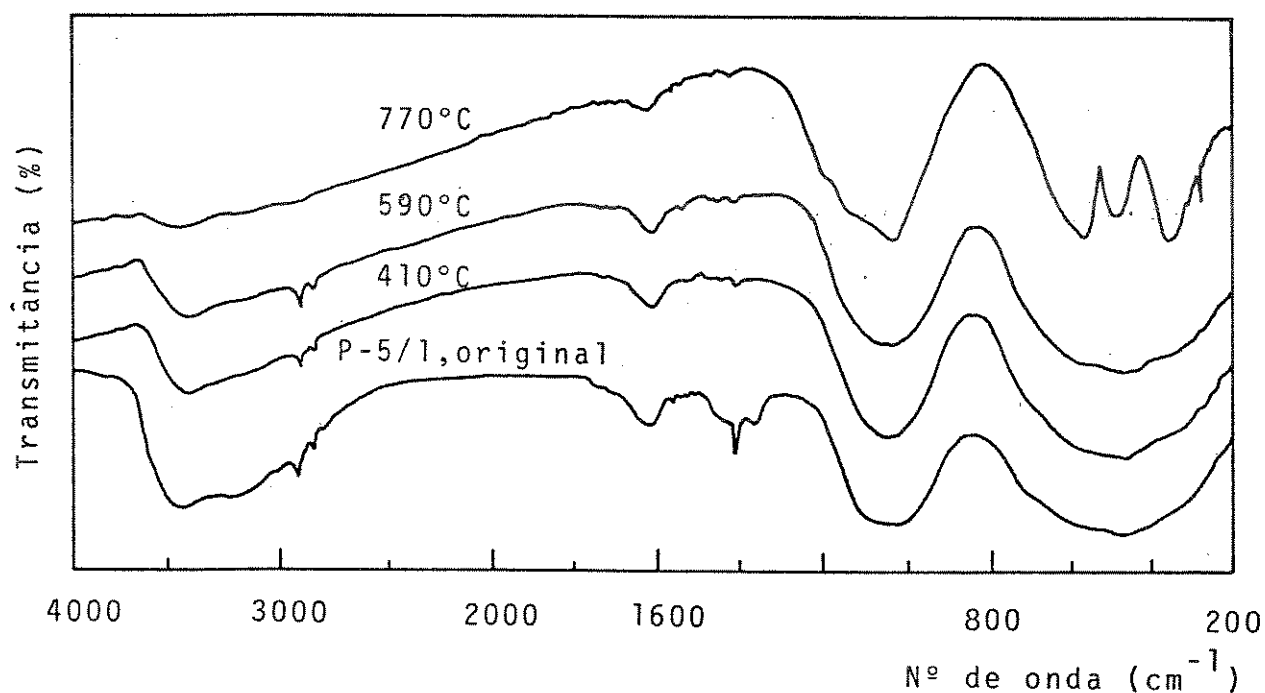


Os espectros infravermelhos da amostra de HPF P-6/1 (relação molar $\text{Fe}/\text{PO}_4 = 2,0$), (Figura 3.19) mostram que até 410°C as transformações térmicas são semelhantes às aquelas das amostras de HPF: P-4/1 e P-5/1 (Figuras 3.16 e 3.17, respectivamente). Já, no aquecimento a 770°C observou-se que:

i) surgiu uma banda a 930cm^{-1} , atribuída às ligações P-O-P que se formaram (103);

ii) houve, um aumento de resolução das bandas abaixo de 600cm^{-1} .

Figura 3.18 - Espectros infravermelhos do HPF, amostra P-5/1 original, (relação molar $\text{Fe}/\text{PO}_4 = 4,9$) e dos seus produtos de aquecimento nas temperaturas indicadas, por 2 horas, sob ar. Pastilhas de $\text{CsI}(1:200)$.

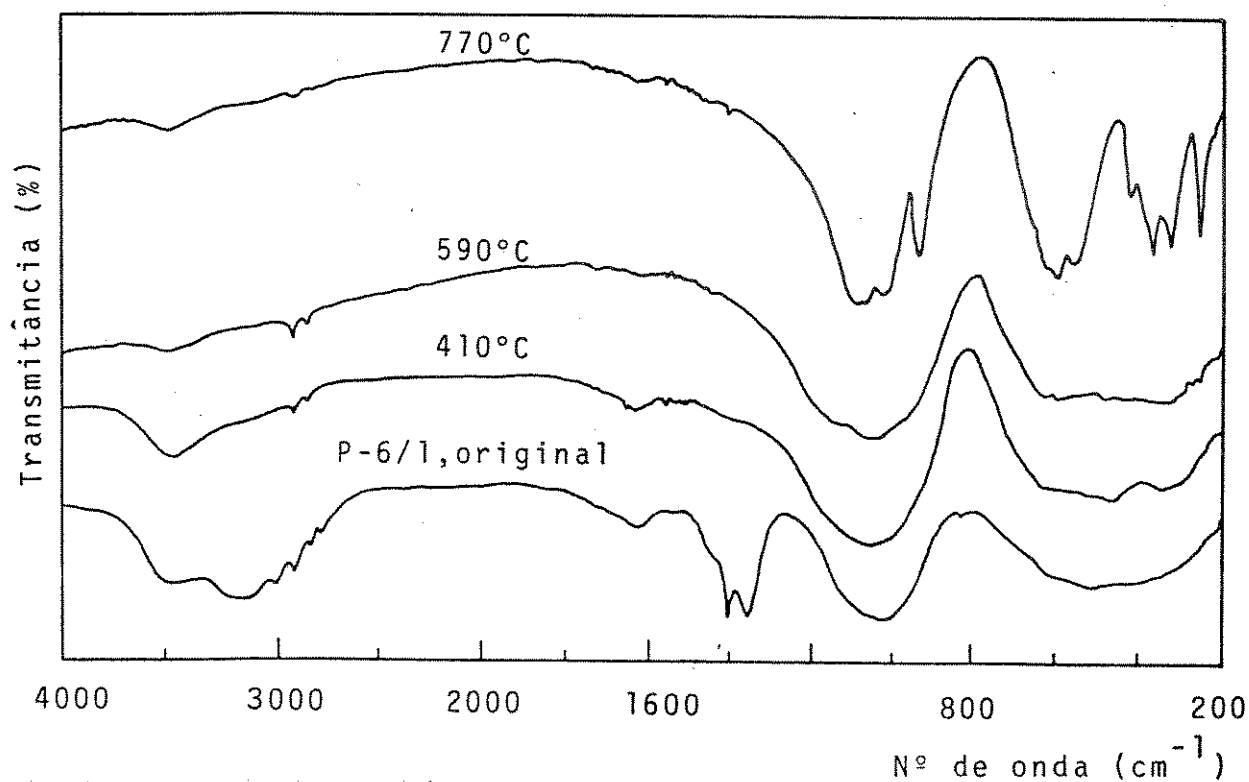


Finalmente, para a amostra de HPF, P-1/1 (relação molar de $\text{Fe}/\text{PO}_4 = 1,4$) os resultados da espectrofotometria no infravermelho (Figura 3.20) mostram-se semelhantes aos da amostra de HPF P-4/1 (Figura 3.17), apenas, até 490°C. Nas temperaturas mais elevadas observou-se que:

i) a 590°C houve um aumento nas resoluções das bandas a 1050 cm^{-1} (do fosfato) e a 600 cm^{-1} (das ligações Fe-O);

ii) a 770°C houve, o aparecimento de uma banda a 930 cm^{-1} (assinada na Figura 3.20), atribuída às ligações P-O-P(103) e, também houve aumentos de resolução das bandas a 1050 cm^{-1} e abaixo de 600 cm^{-1} .

Figura 3.19 - Espectros infravermelhos do HPF, amostra P-6/1 original, (relação molar de $\text{Fe}/\text{PO}_4 = 2,0$), e dos seus produtos de aquecimento nas temperaturas indicadas por 2 horas, sob ar. Pastilhas de $\text{CsI}(1:200)$.

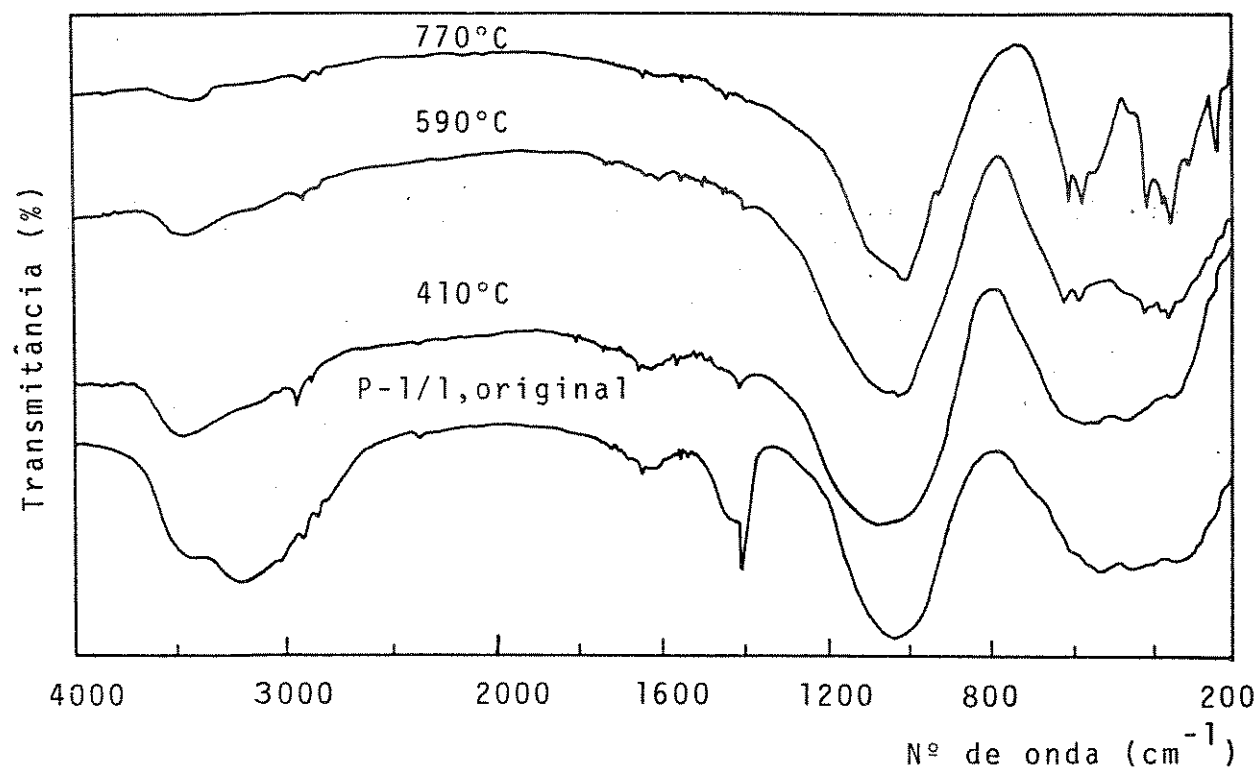


3.2.2.2. Difração de raios-X

Os resultados da difração de raios-X (Figura 3.21) para a amostra de HPF, P-4/1 (relação molar $\text{Fe}/\text{PO}_4 = 9,2$), mostram que:

- i) o sólido permaneceu amorfo até 410°C;

Figura 3.20 — Espectros infravermelhos do HPF, amostra P-1/1 original, (relação molar $\text{Fe}/\text{PO}_4 = 1,4$), e dos seus produtos de aquecimento nas temperaturas indicadas por 2 horas, sob ar. Pastilhas de CsI (1:200).



ii) a 590°C, o sólido, embora, permanecendo em grande parte a morfo mostrou a existência de um início de cristalização na forma de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) com picos de difração pouco intensos (assinados na Figura 3.21);

iii) a 770°C constatou-se que houve a cristalização do sólido formando principalmente hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) havendo, também um início de formação de fosfato férrico (FePO_4).

As transformações térmicas da amostra de HPF, P-5/1 (relação molar $\text{Fe}/\text{PO}_4 = 4,9$) mostradas pela difração de raios-X (Figura 3.22) foram as seguintes:

i) o sólido permaneceu amorfo até 590°C , ao contrário, da amostra citada anteriormente (P-4/1) onde nesta temperatura já havia um início de cristalização (Figura 3.21);

ii) a 770°C o sólido cristalizou apresentando picos de difração típicos da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e do fosfato férrico (FePO_4) (assinalados na Figura 3.22).

Os resultados da difração de raios-X da amostra de HPF, P-6/1 (relação molar $\text{Fe}/\text{PO}_4 = 2,0$) (Figura 3.23) mostram que até 410°C o sólido permaneceu amorfo. Acima de 410°C constatou-se que:

i) a 590°C começou a cristalização formando fosfato férrico (FePO_4) conforme mostra o pico de difração apresentado pelo difratograma de raios-X (assinalado na Figura 3.23);

ii) a 770°C o sólido cristalizou possibilitando a identificação pelo difratograma de raios-X de $\text{Fe}_4(\text{P}_{207})_3$, FePO_4 e $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (101);

Finalmente, os difratogramas da amostra de HPF, P-1/1 (relação molar $\text{Fe}/\text{PO}_4 = 1,4$) (Figura 3.24) mostram que, até 410°C , o sólido permaneceu amorfo. Acima de 410°C constatou-se que:

i) a 590°C os picos de difração mostraram o início da cristalização do sólido na forma de fosfato férrico (FePO_4);

ii) a 770°C o sólido cristalizou mostrando picos de difração correspondentes às seguintes fases cristalinas: FePO_4 , $\text{Fe}_4(\text{P}_{207})_3$, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (101).

Um resumo das transformações térmicas das amostras de HPF mostradas pelos espectros infravermelhos e difratogramas de raios-X encontra-se na tabela 3.4.

Figura 3.21 - Difrátogramas de raios-X do HPF, amostra P-4/1 original (relação molar $\text{Fe}/\text{PO}_4 = 9,2$), e dos seus produtos de aquecimento nas temperaturas indicadas, por 2 horas, sob ar. Difrátogramas de raios-X obtidos com radiação $\text{Co-K}\alpha$ a 36kV e 20mA.

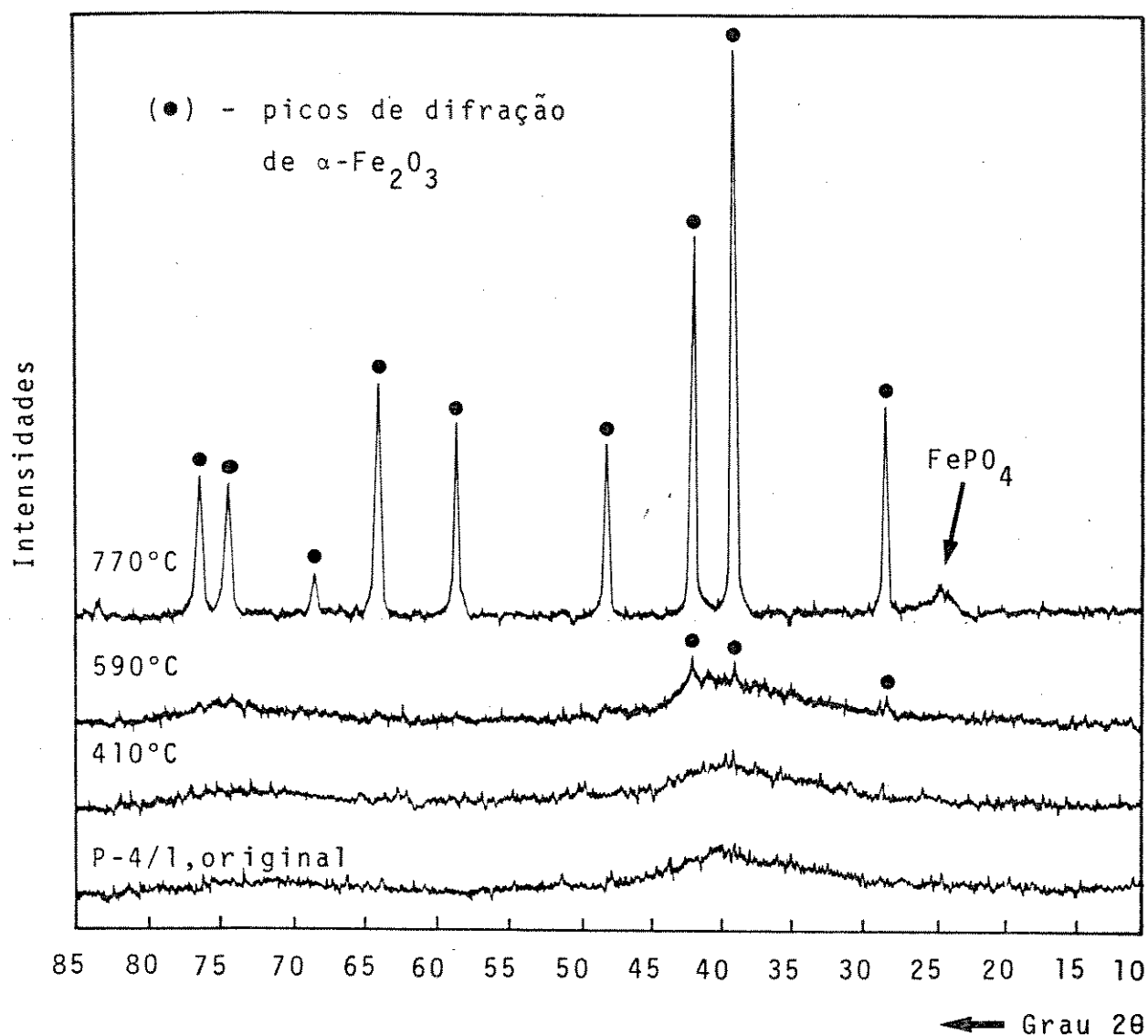


Figura 3.22 - Difratoogramas de raios-X do HPF, amostra P-5/1 original (relação molar $\text{Fe}/\text{PO}_4 = 4,9$), e dos seus produtos de aquecimento nas temperaturas indicadas, por 2 horas, sob ar. Difratoogramas obtidos com radiação $\text{Co-K}\alpha$ a 36kV e 20mA.

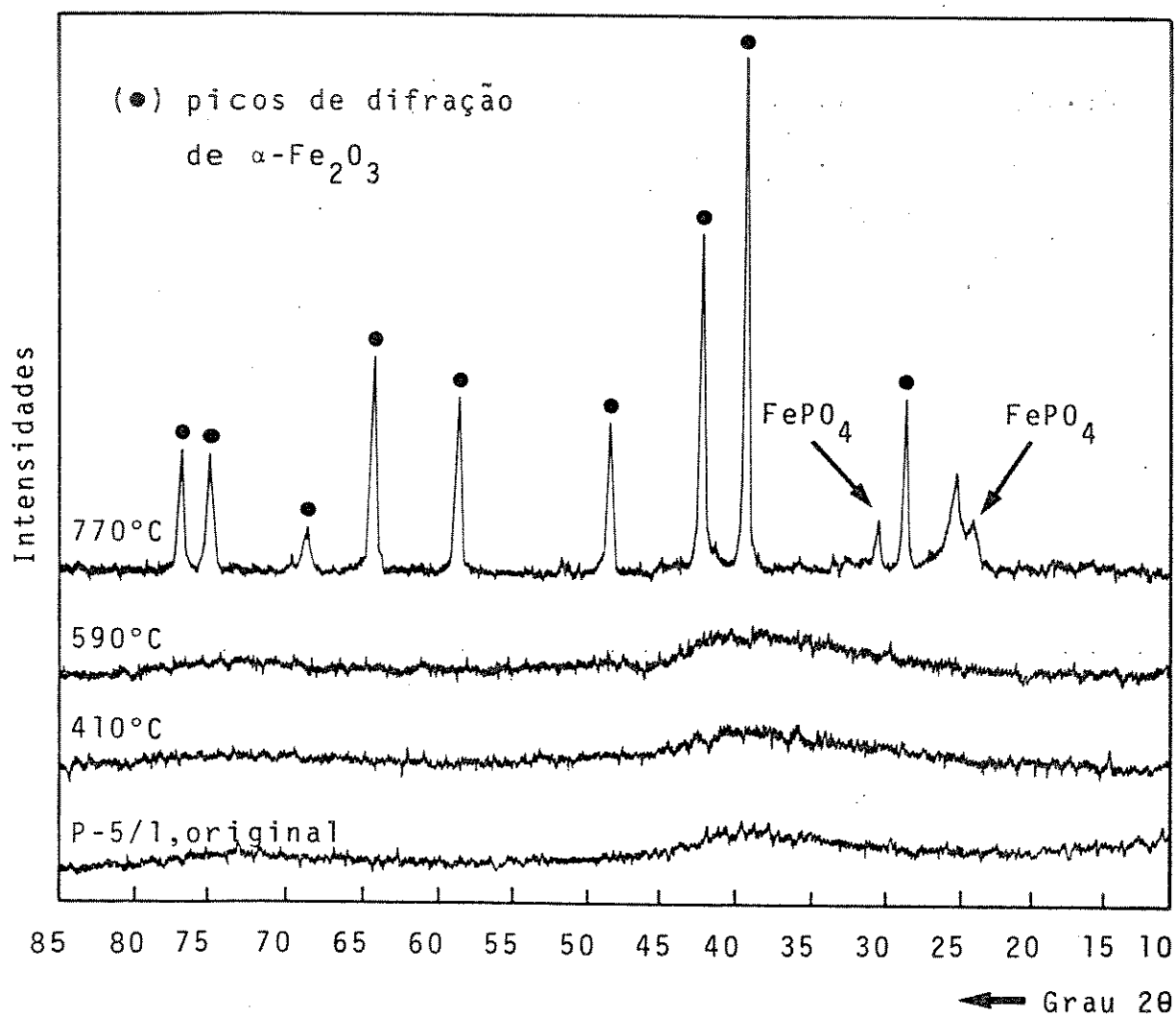


Figura 3.23 - Difratomogramas de raios-X do HPF, amostra P-6/1, original (Relação molar $\text{Fe}/\text{PO}_4 = 2,0$), e dos seus produtos de aquecimento nas temperaturas indicadas, por 2 horas, sob ar. Difratomogramas de raios-X obtidos com radiação $\text{Co-K}\alpha$ a 36kV e 20mA.

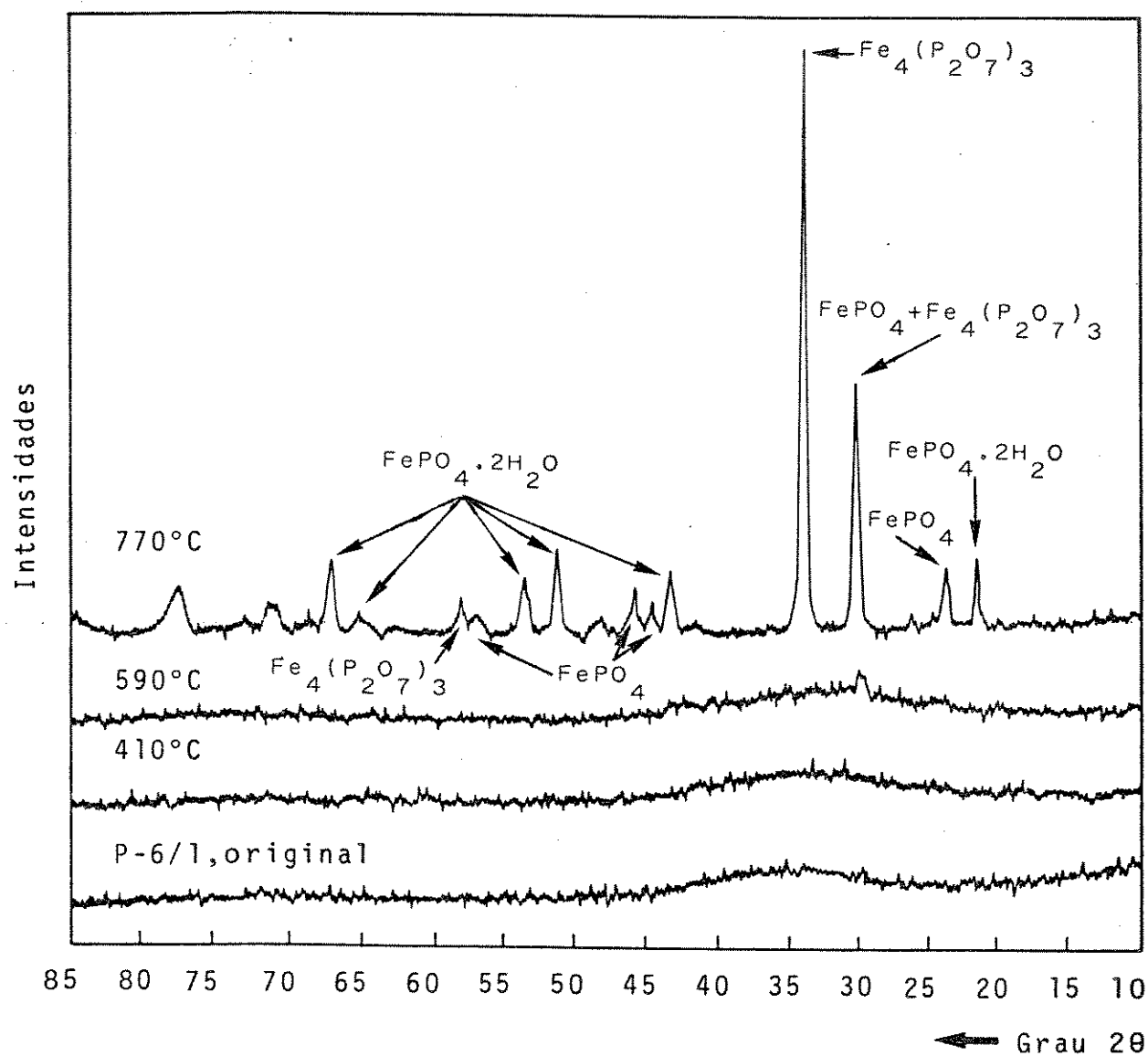


Figura 3.24 - Difrátogramas de raios-x do HPF, amostra P-1/1, original (relação molar $\text{Fe}/\text{PO}_4 = 1,4$), e dos seus produtos de aquecimentos nas temperaturas indicadas por 2 horas, sob ar. Difrátogramas obtidos com radiação $\text{Co-K}\alpha$ a 36kV a 20mA.

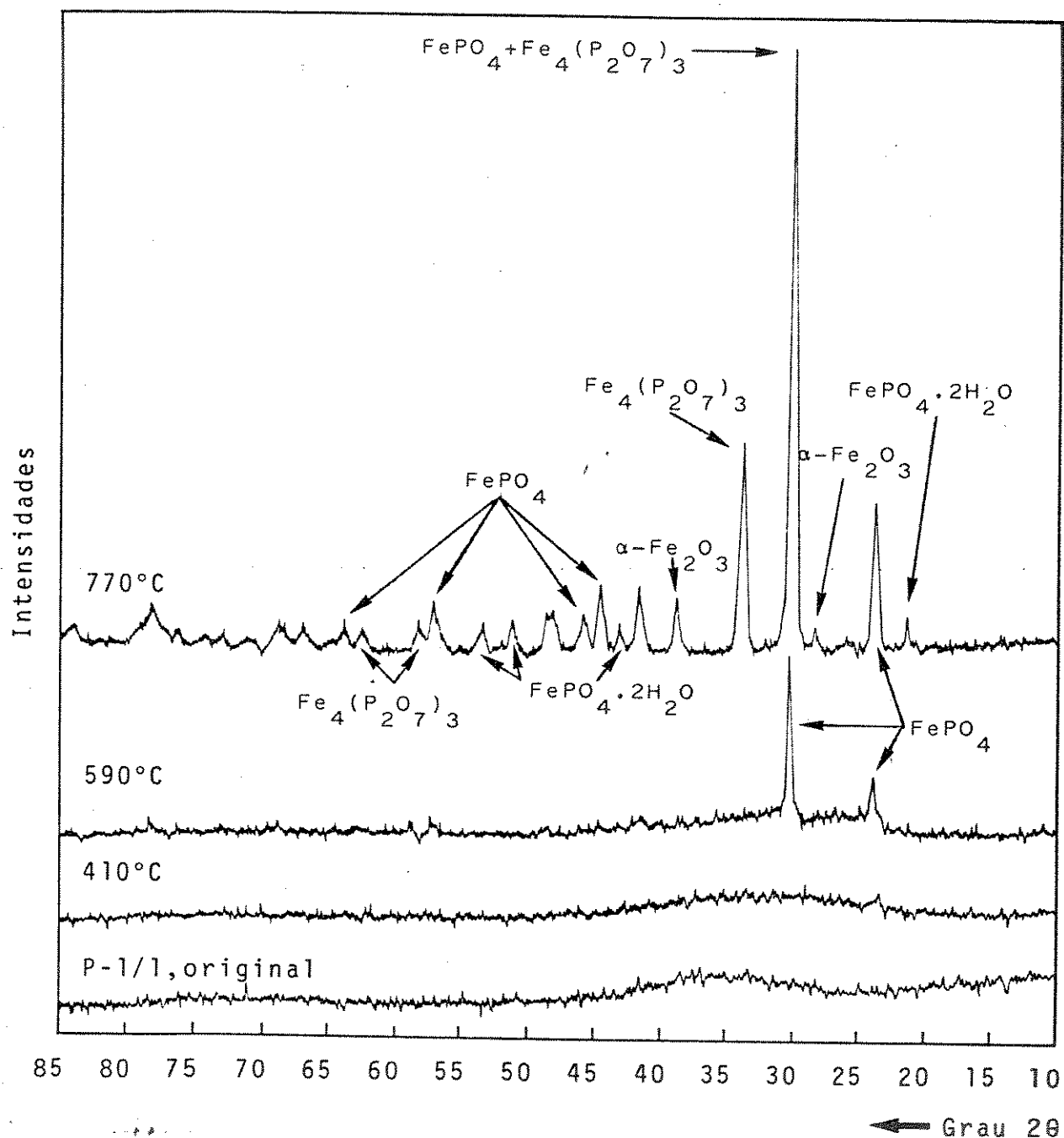


Tabela 3.4 - Transformações térmicas das amostras de HPF, aquecidas por 2 horas, sob ar, nas temperaturas indicadas.

Amostra	Relação molar Fe/P ₂ O ₅	Temperatura de aquecimento (°C)	Transformações térmicas mostradas pelos espectros IV e difratogramas de raios-X
P-4/1	9,2	410	-desidratação parcial -perda de nitrato -o sólido permaneceu amorfo
		590	-desidratação parcial -perda de nitrato -início da cristalização formando hematita
		770	-cristalização do sólido formando hematita e uma pequena fração de FePO ₄
P-5/1	4,9	410	-idem à amostra P-4/1
		590	-idem à amostra P-4/1, exceto que não se notou nenhuma cristalização
		770	-idem à amostra P-4/1, exceto que aumentou a fração de FePO ₄ cristalina
P-6/1	2,0	410	-idem à amostra P-4/1
		590	-idem à amostra P-5/1
		770	-cristalização formando as seguintes fases cristalinas: Fe ₄ (P ₂ O ₇) ₃ , FePO ₄ , FePO ₄ ·2H ₂ O
P-1/1	1,4	410	-idem à amostra P-4/1
		590	-desidratação parcial -perda de nitrato -início da cristalização formando FePO ₄
		770	-cristalização formando as seguintes fases cristalinas: FePO ₄ , Fe ₄ (P ₂ O ₇) ₃ , FePO ₄ ·2H ₂ O e α-Fe ₂ O ₃

3.3. Metafosfato de ferro(III)(MPF)

3.3.1. Caracterização da amostra original

3.3.1.1. Teores de ferro, fósforo e sódio

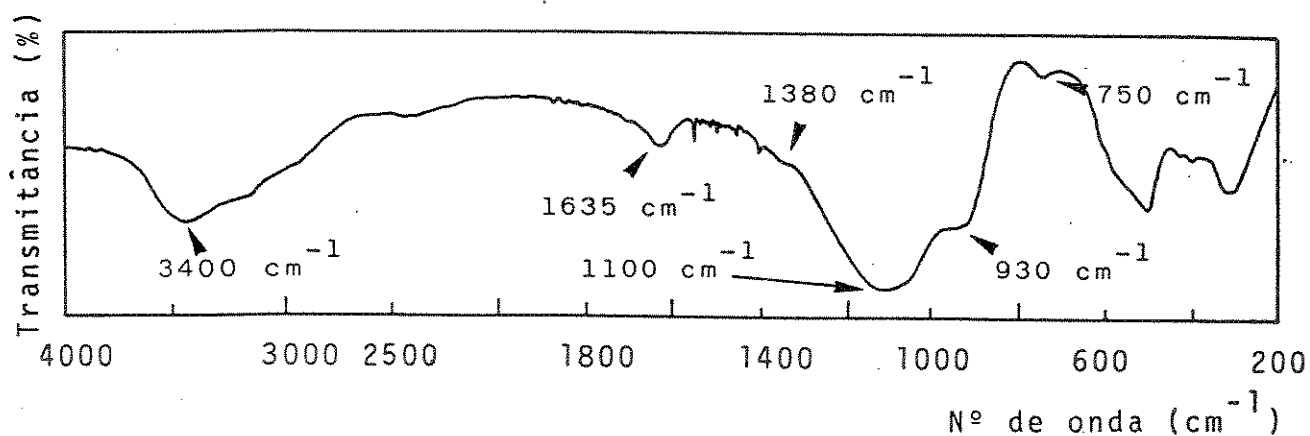
Os teores de ferro, fósforo e sódio da amostra de MPF, P-11/3 original(preparada pelo método E, item 2.2.1.3) foram as seguintes: Fe = $(21,8 \pm 0,1)\%$, P = $(22,6 \pm 0,4)\%$ e Na = $(1,30 \pm 0,03)\%$. A relação molar Fe/P é, portanto, igual a 0,53.

3.3.1.2. Espectrofotometria no infravermelho

O espectro infravermelho(Figura 3.25) da amostra de MPF, P-11/3 original, mostra os seguintes resultados:

- i)bandas a 3400 e 1635cm^{-1} atribuídas, respectivamente, ao estiramento e deformação dos grupos OH das moléculas de água(84);
- ii)banda a 1380cm^{-1} atribuída ao nitrato(86);
- iii)banda a 1100cm^{-1} atribuída ao estiramento P-O do grupo fosofato(103);
- iv)bandas a 930 e 750cm^{-1} atribuídas às ligações P-O-P(103);
- v)bandas na região abaixo de 800cm^{-1} atribuídas às deformações axiais das ligações Fe-O(104).

Figura 3.25 - Espectro infravermelho do MPF, amostra P-11/3, original. Pastilha de CsI(1:200).



3.3.1.3. Difração de raios-X

O difratograma de raios-X (Figura 3.26) da amostra P-11/3, original, apresentou as características de um sólido pouco cristalino tais como: halo amorfo e picos de difração com baixas intensidades.

3.3.1.4. Ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

O espectro de RPE (Figura 3.27) da amostra P-11/3, original, pode ser desdobrado em dois componentes espectrais. Os valores de g , larguras das linhas e intensidades normalizadas (Tabela 3.5) obtidas do espectro de RPE foram atribuídos à existência de duas fases (A e B) no MPF.

Figura 3.26 - Difratoograma de raios-X do MPF, amostra P-11/3, original. Difratoograma obtido com radiação $\text{Co-K}\alpha$ a 36kV e 20mA.

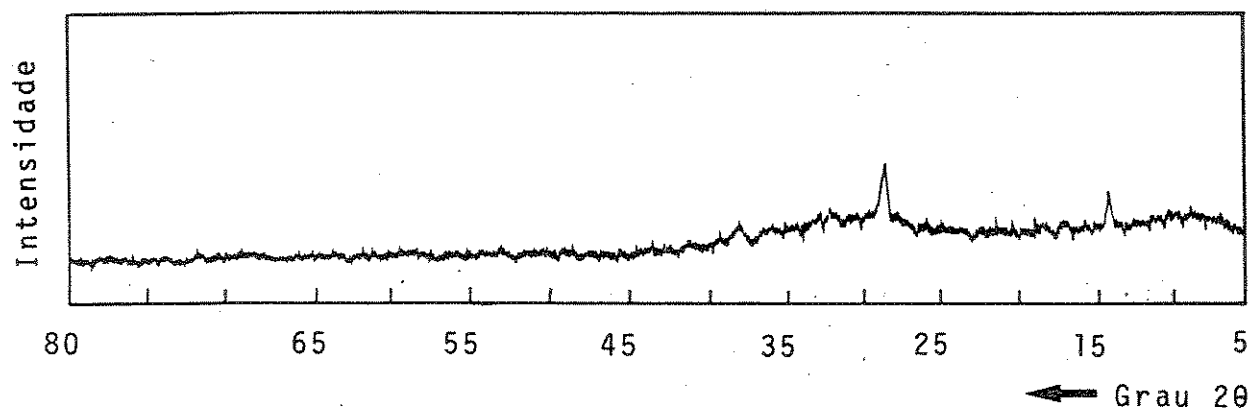


Figura 3.27 - Espectro de RPE do MPF, amostra P-11/3, original. Espectro obtido à temperatura ambiente e com ganho de 160.

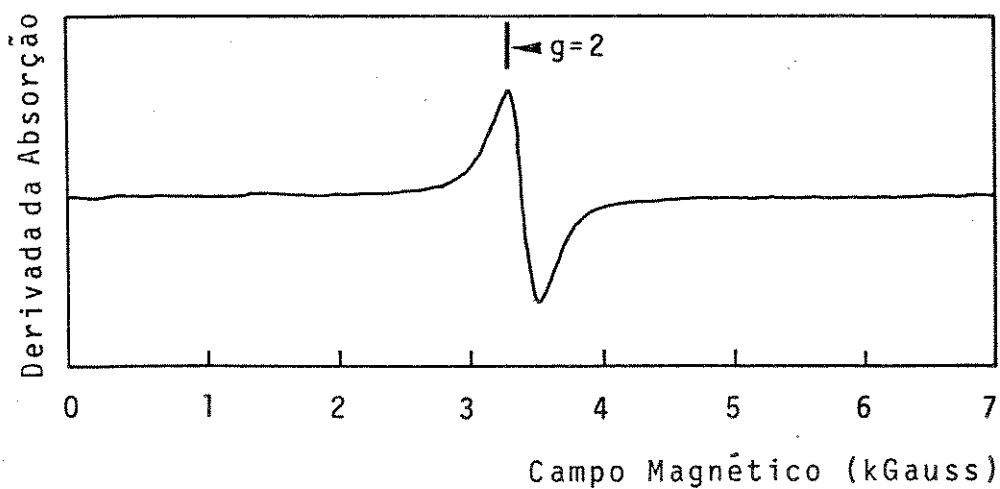


Tabela 3.5 - Parâmetros do espectro de RPE, obtido à temperatura ambiente da amostra de MPF, P-11/3 original. Os erros experimentais são: 0,03 para o fator g e 50 G para as larguras de linha e intensidades normalizadas.

Amostra	Linha 1 (Fase A)			Linha 2 (Fase B)		
	g	Largura de linha (G)	Intensidade normalizada	g	Largura de linha (G)	Intensidade normalizada
P-11/3, original	1,98	236	454	1,99	128	93

3.1.3.5 - Espectroscopia fotoacústica

O espectro fotoacústico (Figura 3.28) da amostra P-11/3 original mostra a existência de:

i) uma banda de transferência de carga metal-ligante (105) (banda 5, assinalada na Figura 3.28) que, comparada com o da hematita (133) encontra-se deslocada para a região do ultravioleta;

ii) quatro bandas atribuídas a transições do estado fundamental ${}^6A_1(6S)$ do ferro(III) (106) (bandas 1, 2, 3 e 4; assinaladas na Figura 3.28).

Os valores dos comprimentos de onda das bandas de transições, mencionadas anteriormente, obtidos a partir do espectro fotoacústico (Tabela 3.6) encontram-se próximos de valores referidos na literatura (106).

Figura 3.28. - Espectro fotoacústico do MPF, amostra P-11/3 original. Espectro obtido com uma frequência de modulação 10Hz e sensibilidade 100.

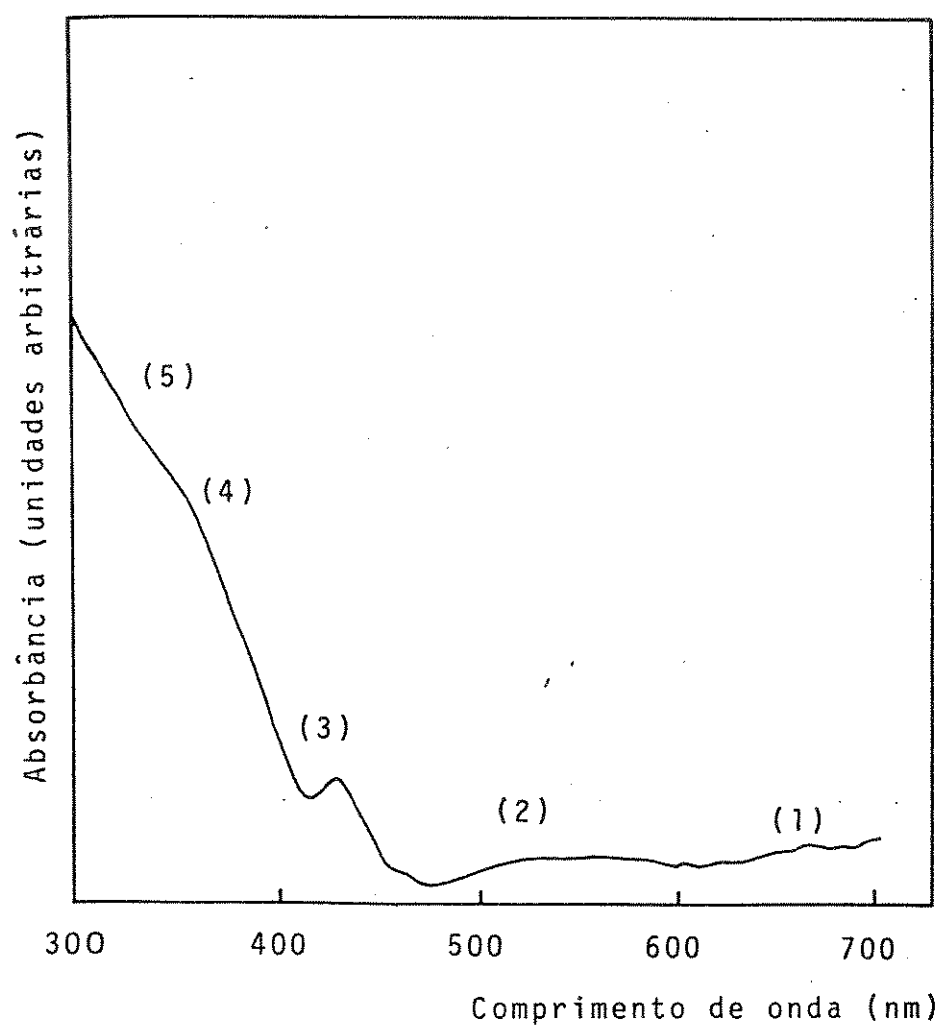


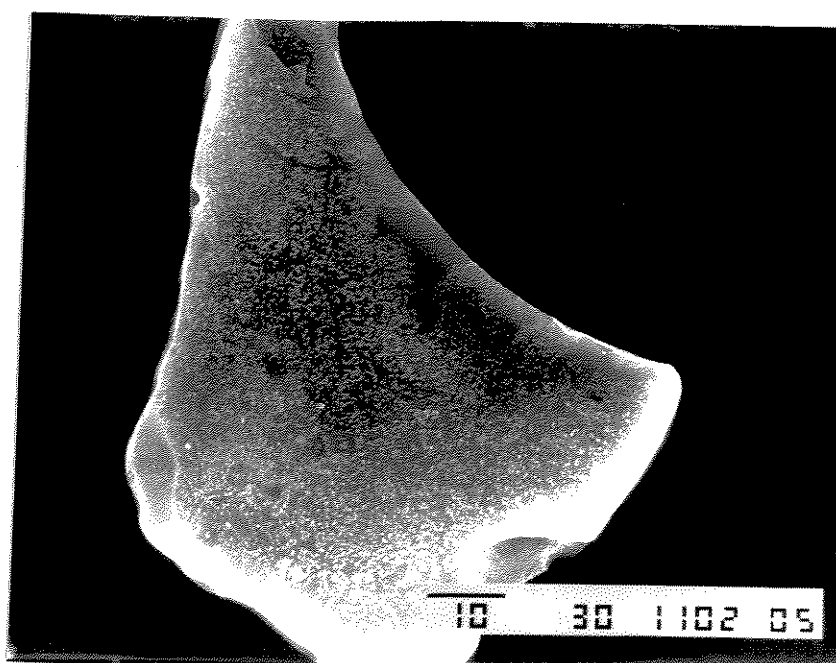
Tabela 3.6 - Comprimentos de onda experimentais e teóricos para as transições do estado fundamnetal 6A_1 (6S) do ferro(III) aos níveis de energia indidos.

Banda	1	2	3	4
Nível de energia	${}^4T_1({}^4G)$	${}^4T_2({}^4G)$	${}^4T_2({}^4D)$	${}^4E({}^4D)$
Experimental (nm)	660	530	435	365
Teórico (nm)(106)	635	530	419	392

3.3.1.6. Microscopia eletrônica de varredura

A micrografia eletrônica de varredura da amostra P-11/3, original, mostra um sólido formado por partículas de diensões avantajadas e com poucos detalhes morfológicos.

Figura 3.29 - Micrografia eletrônica de varredura do MPF, amostra P-11/3 original.



3.3.2. Transformações térmicas

As transformações térmicas na amostra P-11/3, foram monitoradas entre 154-1200°C por: determinações de área superficial específica, perdas de massa, densidade absoluta, teores de ferro(II), ferro total e fósforo; espectrofotometria no infravermelho; difração de raios-X; microscopia eletrônica de varredura; ressonância paramagnética eletrônica e espectroscopia fotoacústica.

3.3.2.1. Área superficial e perdas de massa

Os resultados das variações de área superficial específica e de perdas de massa com a temperatura (Figura 3.30) obtidas da amostra P-11/3, original, mostram que:

i) houve um aumento da área superficial específica até 460°C e uma queda brusca a 540°C;

ii) houve uma acentuada perda de massa entre 154 e 250°C, seguida de variações menores nas temperaturas mais elevadas.

3.3.2.2. Densidade absoluta

A densidade absoluta do MPF (Figura 3.31) varia, com a temperatura, da seguinte forma:

i) aumenta entre 154 e 209°C

ii) diminui entre 209 e 403°C

iii) apresenta valores constantes entre 403 e 540°C.

Figura 3.30 - Valores de área superficial específica e perdas de massa em função da temperatura de aquecimento (2 horas, sob N_2) para as alíquotas do MPF (amostra P-11/3 original).

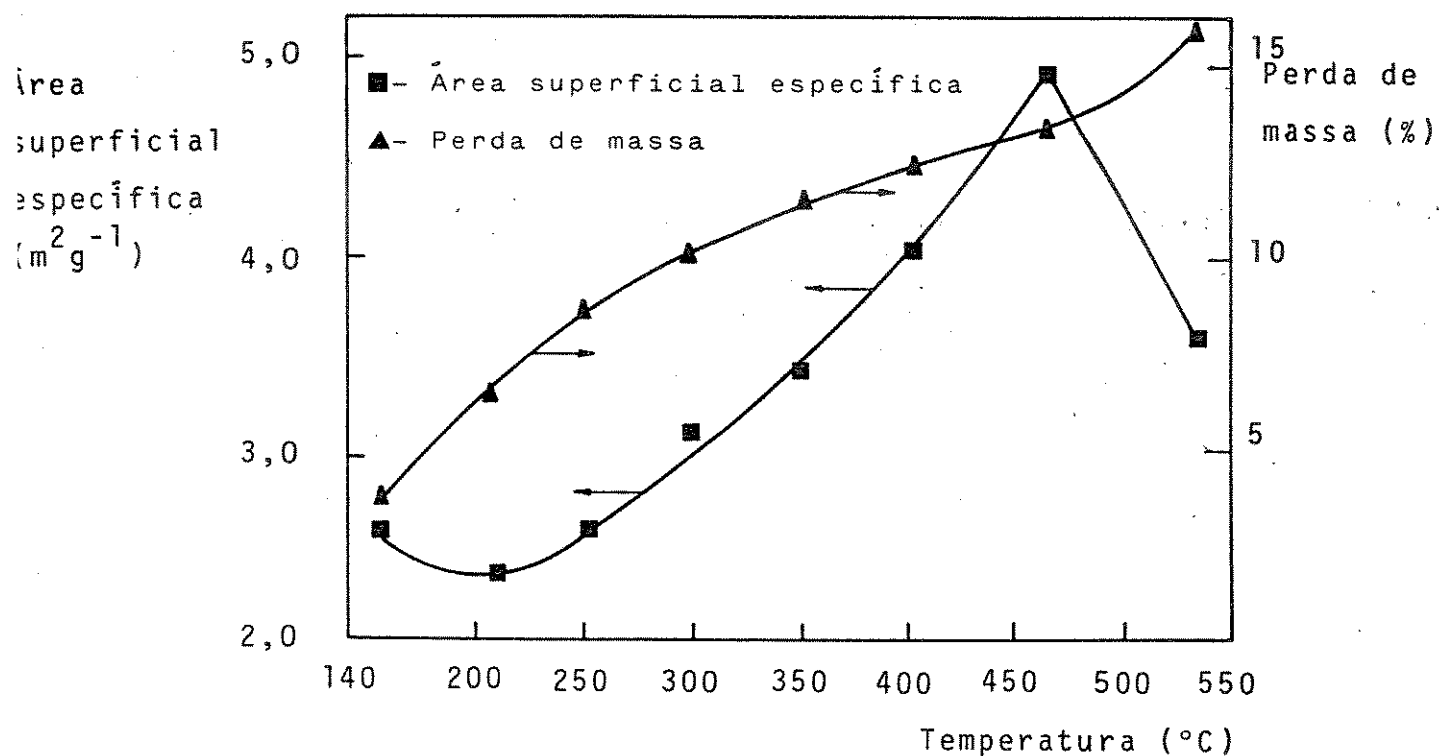
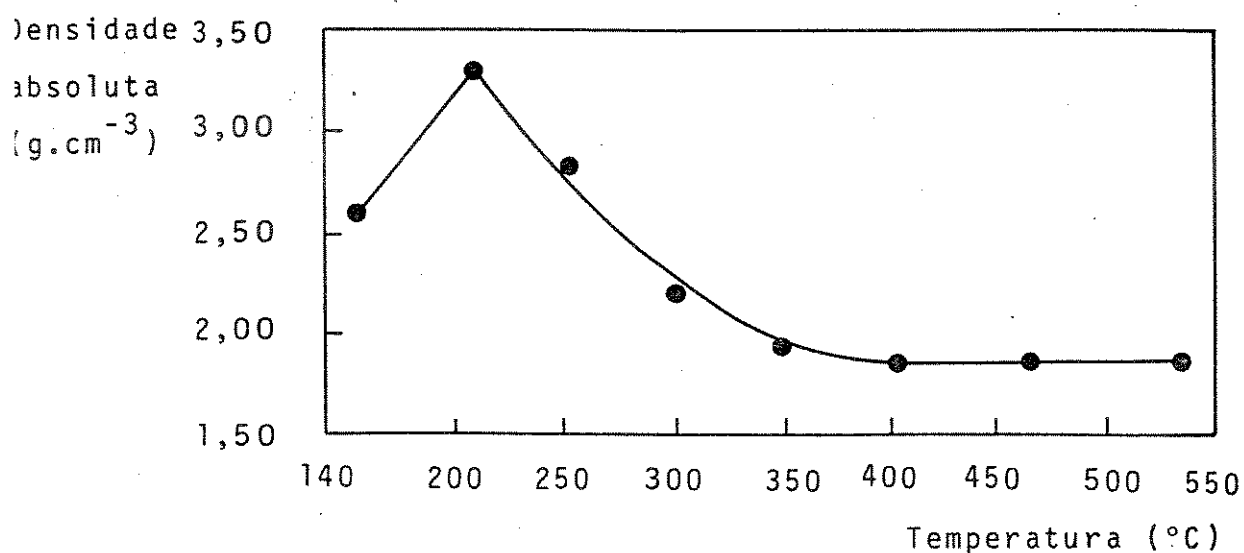


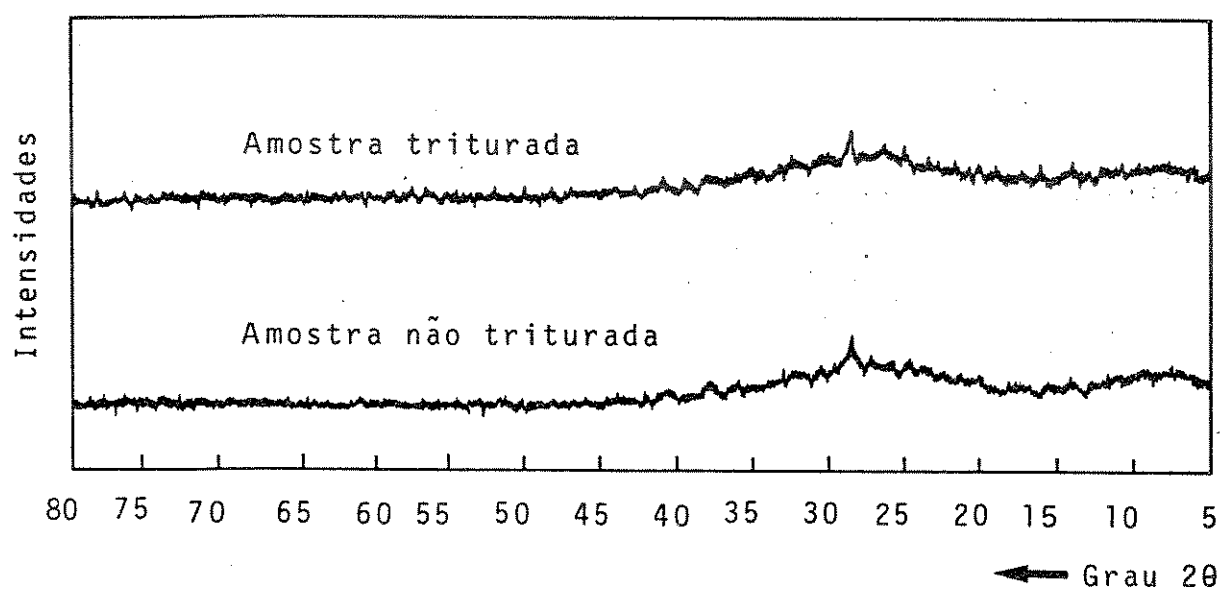
Figura 3.31 - Valores de densidade absoluta em função da temperatura de aquecimento(2 horas, sob N_2) para as alíquotas do MPF(amostra P-11/3 original). Determinações de densidade absoluta feitas usando-se um picnômetro de gás hélio (item 2.2.10).



Para verificar a existência de células fechadas no sólido(impermeáveis ao hélio) a alíquota da amostra P-11/3, aquecida a 466°C e usada na determinação de densidade absoluta foi triturada em almofariz determinando-se, em seguida, a sua densidade. Encontrou-se um valor de 2,40g.cm⁻³, portanto, maior que o do sólido não triturado(1,83 g.cm⁻³).

Para verificar uma eventual mudança de estrutura foi obtido um difratograma de raios-X do sólido triturado. O resultado se mostrou idêntico ao do sólido não triturado(Figura 3.32).

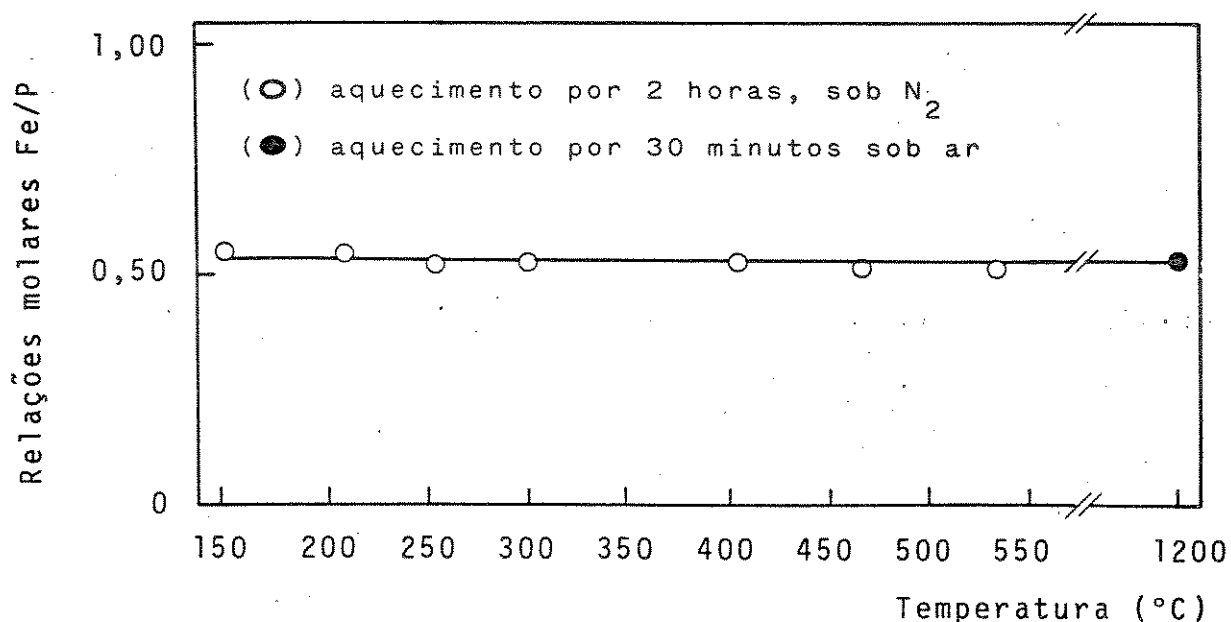
Figura 3.32 - Difrátogramas de raios-X da alíquota do MPF (amostra P-11/3 original) aquecida a 466°C, por 2 horas, sob N_2 . Difrátogramas obtidos para a alíquota triturada e não triturada, ambos com radiação Co- $K\alpha$ a 36kV e 20mA.



3.3.2.3. Relações molares Fe/P

As relações molares Fe/P (Figura 3.33) permaneceram inalteradas até 1200°C.

Figura 3.33 - Relações molares Fe/P em função da temperatura de aquecimento das alíquotas do MPF (amostra P-11/3 original).



3.3.2.4. Espectrofotometria no infravermelho

Os espectros no infravermelho (Figura 3.34) dos produtos de aquecimento da amostra de MPF (P-11/3) mostram que:

i) o aquecimento produziu a desidratação dos sólidos e, assim, a diminuição nas intensidades das bandas a 3400 e 1635cm^{-1} , atribuídas, respectivamente, ao estiramento e deformação dos grupos OH das moléculas de água(84);

ii) houve aumento nas intensidades das bandas a 1100cm^{-1} (do fosfato)(103) e a 980 e 750cm^{-1} (das ligações P-O-P)(103);

iii) nos tratamentos térmicos entre 620 e 850°C, houve aumento de resolução das bandas entre 1100 e 700cm⁻¹, atribuídas às ligações P-O e P-O-P. O mesmo ocorreu nas bandas entre 600 e 200cm⁻¹, atribuídas às ligações Fe-O(104);

iv) a 1200°C, houve perda de resolução das bandas a 1100cm⁻¹ (do fosfato) e, a 980 e 750cm⁻¹ (das ligações P-O-P).

3.3.2.5. Difração de raios-X

Os resultados da difração de raios-X (Figura 3.34), obtidos para os produtos de aquecimento da amostra de MPF(P-11/3) mostram as seguintes transformações térmicas:

i) entre 154 e 235°C, houve pequeno aumento nas intensidades dos picos de difração;

ii) entre 300 e 466°C, houve diminuição nas intensidades dos picos de difração, que desapareceram entre 540 e 620°C;

iii) entre 680 e 850°C, notou-se duas transformações térmicas. Primeiro, a formação de uma nova fase cristalina a 680°C que cresceu até 850°C. Segundo, o surgimento de pelo menos mais uma fase cristalina a 760°C, que é evidenciado pelo fato das intensidades dos picos mais intensos entre 720 e 760°C (assinaladas na Figura 4.34) não estarem correlacionadas.

iv) a 1200°C os picos de difração desapareceram restando apenas um halo amorfo.

3.3.2.6. Ressonância Paramagnética eletrônica(RPE)

Os espectros de RPE (Figura 3.35 e tabela 3.7) dos produtos de aquecimento da amostra de MPF(P-11/3) mostram que:

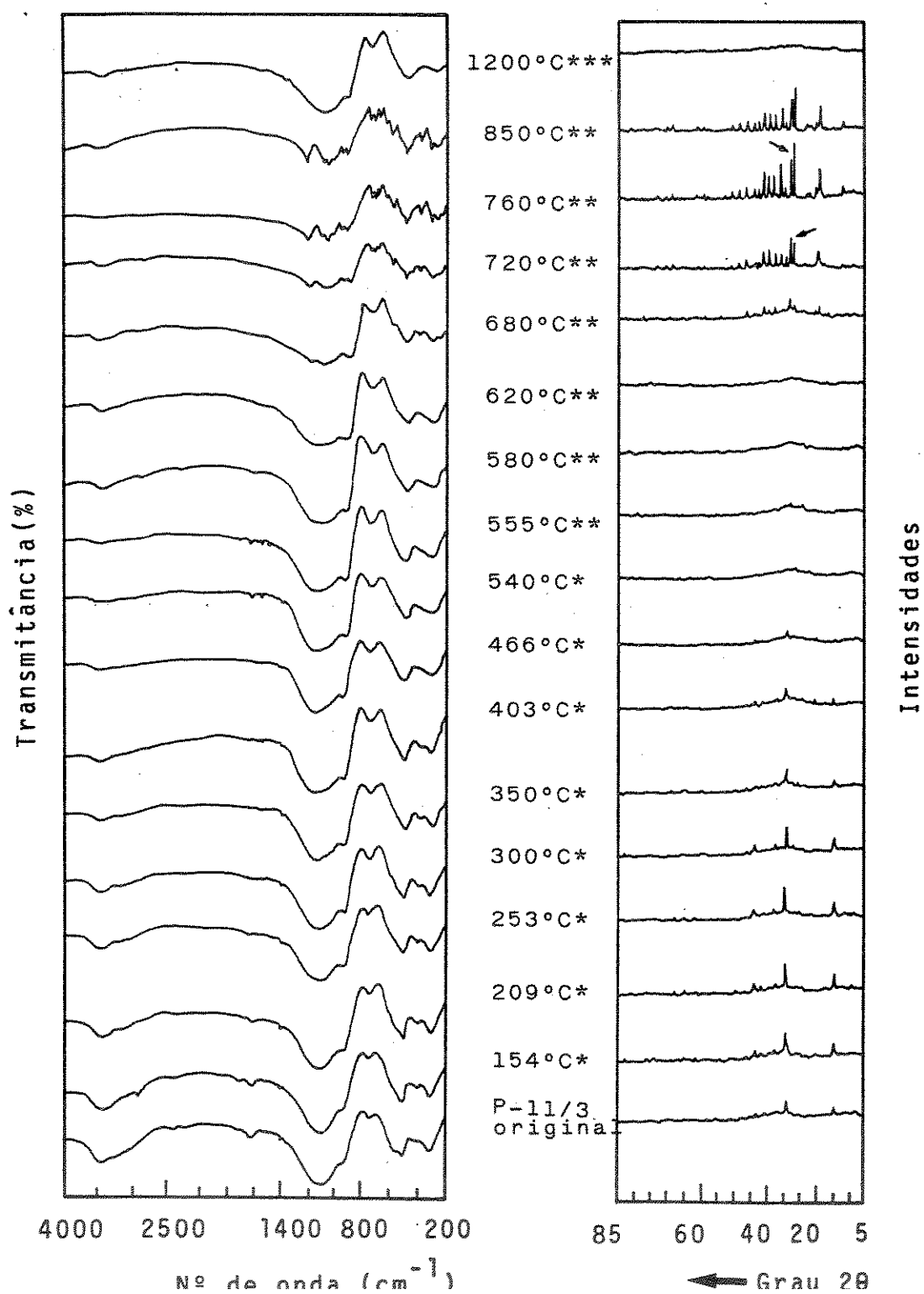
i) os espectros se tornaram mais complexos nas temperaturas acima de 540°C apresentando um estreitamento na largura de linha

Figura 3.34 - Espectros infravermelhos e difratogramas de raios-X do MPF (amostra de P-11/3 original), e dos seus produtos de aquecimento. Pastilhas de CsI(1:200) e difratogramas obtidos com radiação Co-K α a 36kV e 20mA.

(*)-Aquecimento por 2 horas, sob N₂

(**)-Aquecimento por 2 horas, sob ar

(***)-Aquecimento por 30 minutos, sob ar



nas temperaturas mais elevadas(até 850°C);

ii)os espectros apresentaram dois ou três componentes espectrais.

Os parâmetros apresentados pelos espectros de RPE foram calculados pelo prof. Flávio C.G. Gandra e encontram-se apresentados na tabela 3.7. As variações com a temperatura das larguras de linhas(Figura 3.36) e das intensidades normalizadas(Figura 3.37) mostram que: o sólido é composto por duas fases(A e B), com valores de g próximos, tendo a fase A largura de linha e intensidade normalizada maiores que a fase B. Com o aumento da temperatura a largura de linha e a intensidade normalizada da fase A aumentaram até 680°C diminuindo nas temperaturas mais elevadas(até 850°C). Já a largura de linha da fase B é aproximadamente constante, enquanto que a intensidade normalizada aumentou até aproximadamente 250°C, diminuindo em temperaturas ainda mais elevadas (até 620°C)(Figura 3.37).

A partir de 680°C os espectros RPE puderam ser desdobrados em três linhas que foram atribuídas à fase A, existente nas temperaturas mais baixas, e ao surgimento de duas novas fases C e D, com valores de g iguais a 2,00. As novas fases(C e D) apresentaram intensidades normalizadas crescentes com a temperatura de aquecimento(Figura 3.37).

3.3.2.7. Espectroscopia fotoacústica

Os espectros fotoacústicos(Figura 3.38) obtidos dos produtos de aquecimento da amostra de MPF(P-11/3) mostram que:

i)houve mudança da banda de transferência de carga (105);

ii)houve variações nas intensidades das bandas de transição eletrônica, ou seja:diminuições de intensidades, até 680°C, seguidas de aumentos e pequenos deslocamentos das bandas para comprimentos de onda maiores, nas temperaturas mais elevadas, até 760°C.

Figura 3.35 - Espectros de RPE do MPF (amostra P-11/3 original), e dos seus produtos de aquecimento nas condições indicadas. Espectros obtidos à temperatura ambiente.

(*) aquecimento de 2 horas, sob N_2

(**) aquecimento de 2 horas, sob ar

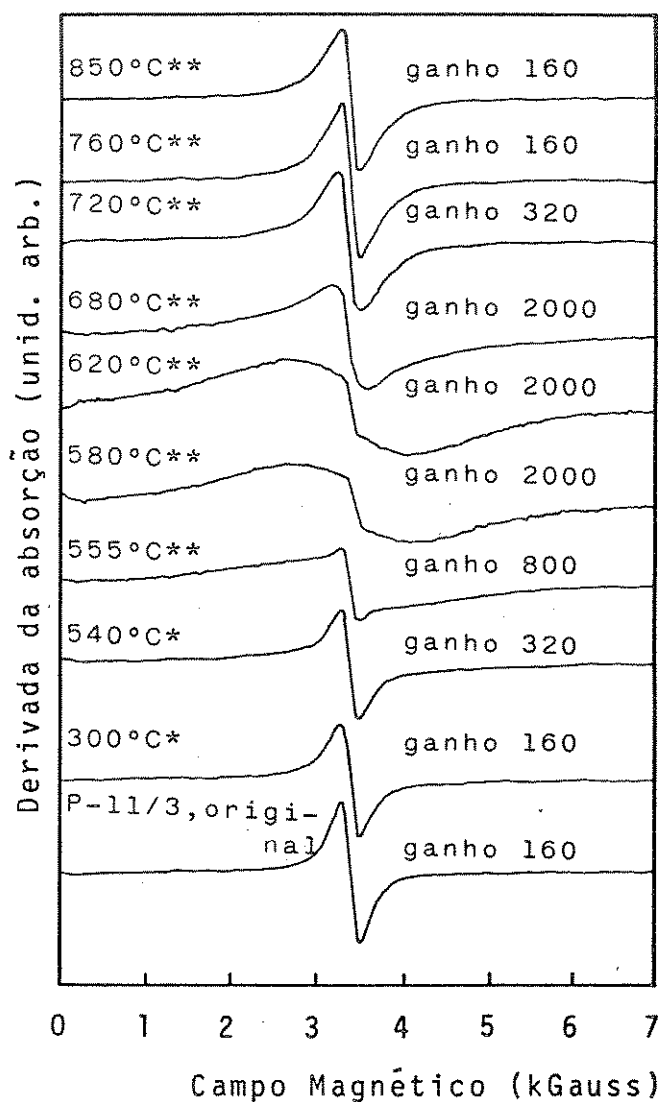


Tabela 3.7 - Parâmetros calculados a partir dos espectros RPE, dos produtos de aquecimento do MPF (amostra P-11/3, original), nas condições indicadas. Os erros experimentais são: 0,03 para o fator g e 50 G para as larguras de linha e intensidades normalizadas.

(*) aquecimento de 2 horas, sob N_2

(**) aquecimento de 2 horas, sob ar

Temperatura de aquecimento (°C)	Linha 1 (Fase A)			Linha 2 (Fases B e C)			Linha 3 (Fase D)		
	g	Largura de linha (G)	Intensidade normalizada	g	Largura de linha (G)	Intensidade normalizada	g	Largura de linha (G)	Intensidade normalizada
154*	1,99	287	569	1,99	147	289	-	-	-
209*	2,01	608	349	1,99	188	509	-	-	-
253*	2,02	746	505	1,99	192	522	-	-	-
300*	2,01	838	670	1,99	203	484	-	-	-
350*	2,02	865	643	1,99	206	380	-	-	-
403*	2,05	903	659	1,99	205	273	-	-	-
466*	2,03	966	799	1,99	192	262	-	-	-
540*	2,00	1124	846	1,99	191	153	-	-	-
555**	2,00	1169	984	1,98	150	24	-	-	-
580**	1,96	1244	748	1,92	181	6	-	-	-
620**	1,99	1245	802	1,98	149	5	-	-	-
680**	2,06	1268	866	2,00	114	5	2,00	361	151
720**	2,04	1241	402	1,99	141	51	1,99	353	440
760**	2,03	514	277	1,99	134	140	2,02	334	688
850**	1,98	122	88	2,01	267	142	2,01	397	738

Figura 3.36 - Largura de linha das componentes dos espectros RPE dos produtos de aquecimento do MPF (amostra P-11/3 original) em função da temperatura de aquecimento. Espectros obtidos à temperatura ambiente.

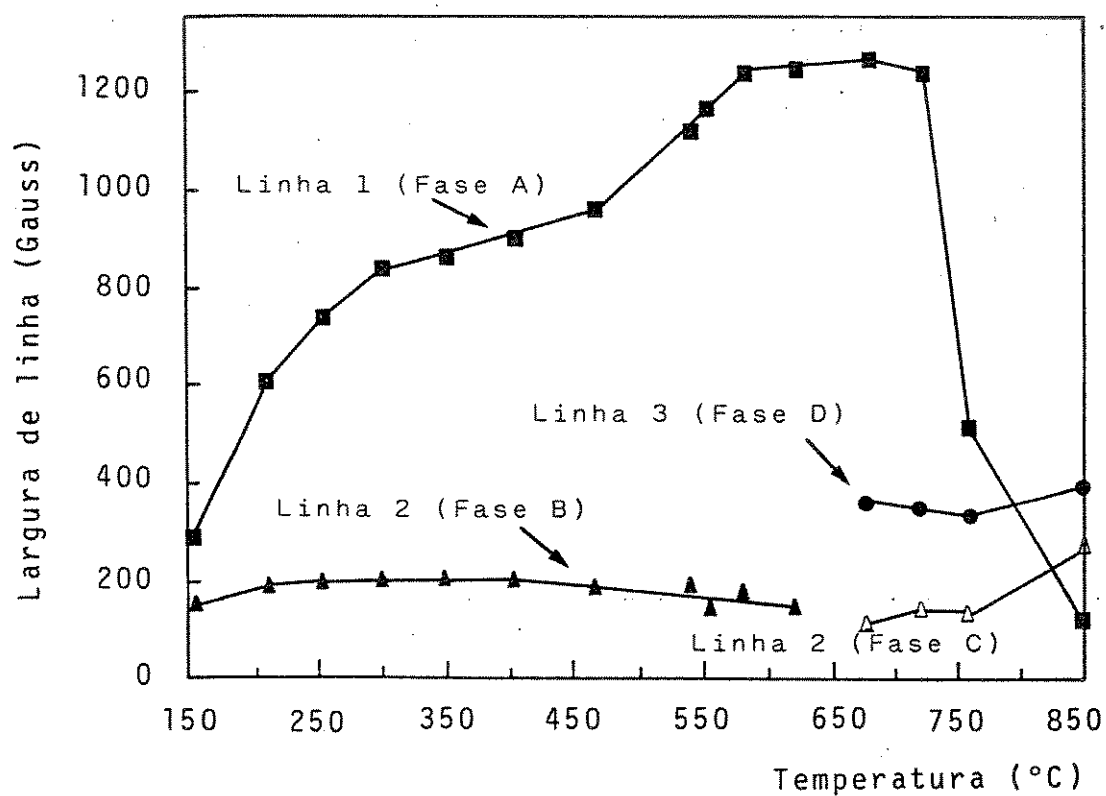


Figura 3.37 - Intensidades normalizadas das bandas dos espectros RPE dos produtos de aquecimento do MPF (amostra P-11/3 original) em função da temperatura. Espectros obtidos à temperatura ambiente.

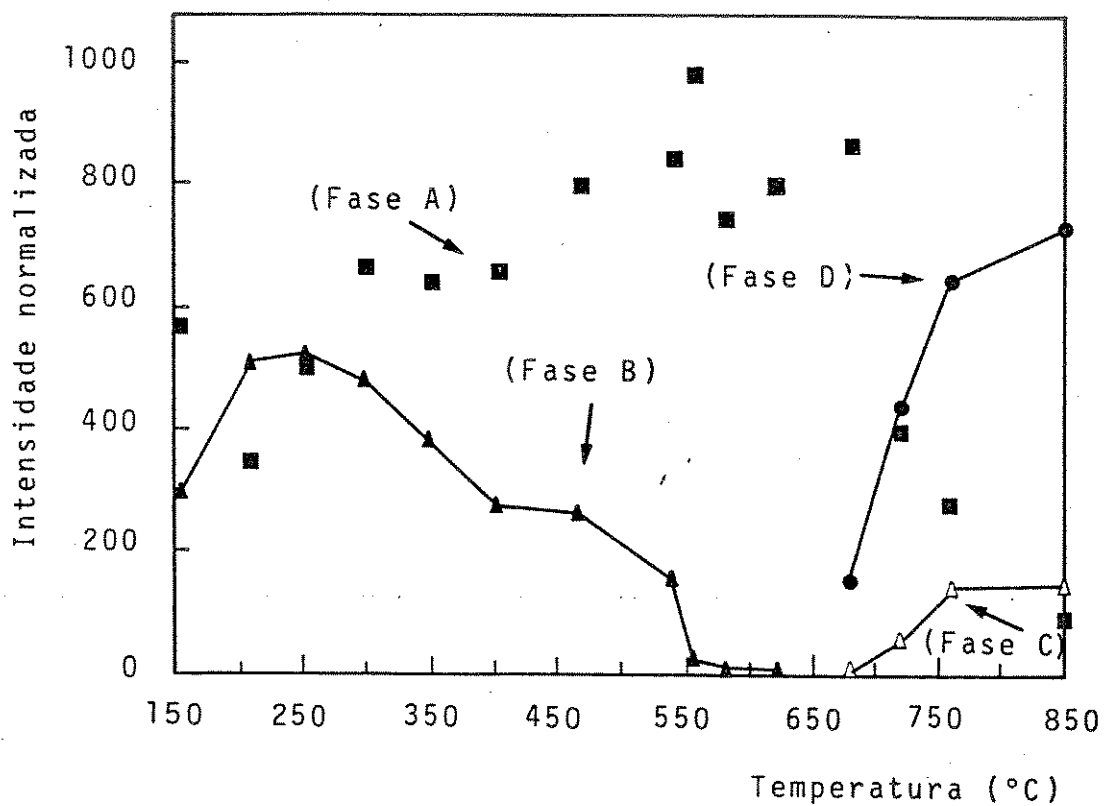
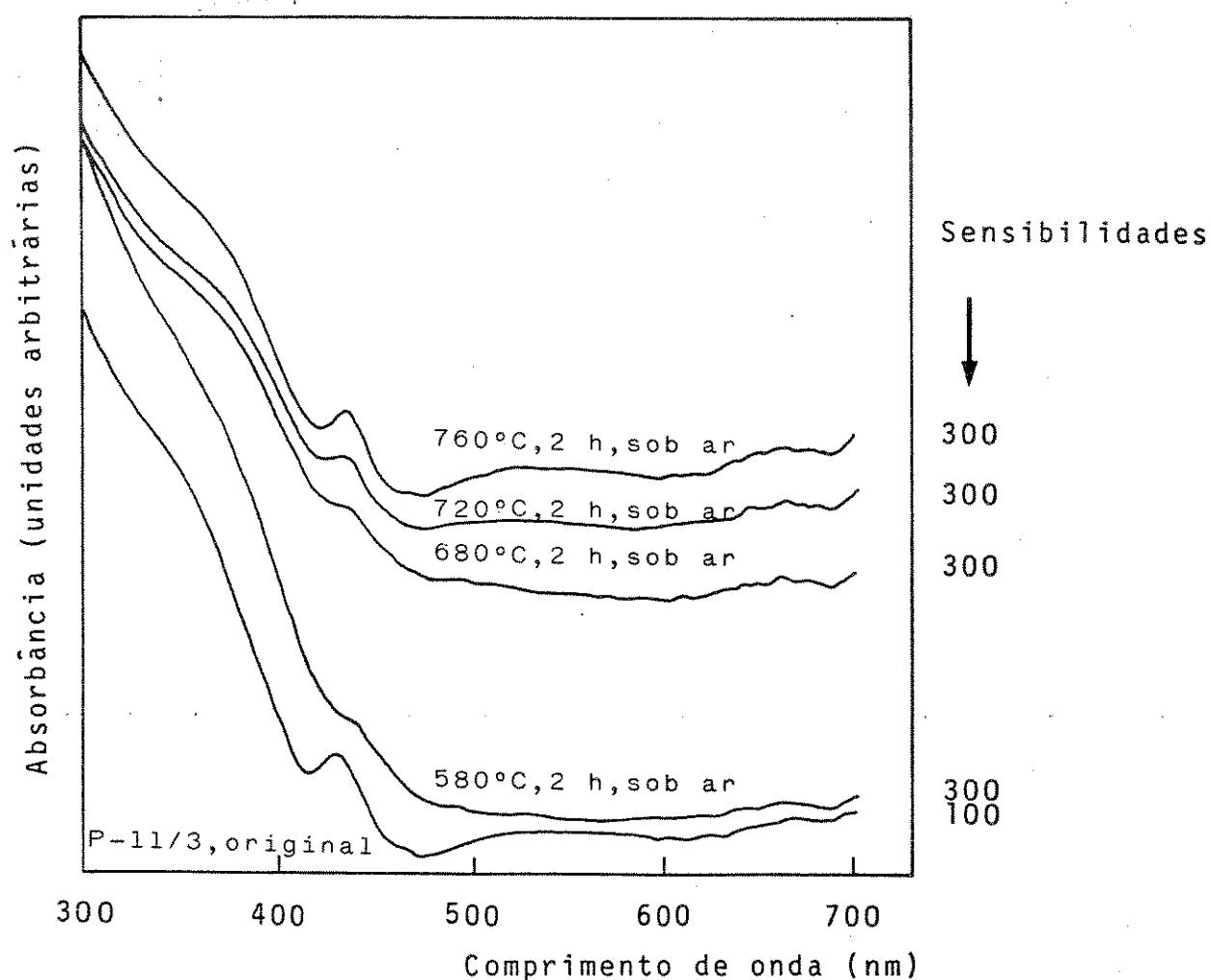


Figura 3.38 - Espectros fotoacústicos do MPF (amostra P-11/3 original), e dos seus produtos de aquecimento nas condições indicadas. Frequência de modulação de 10Hz.



3.3.2.8. Microscopia eletrônica de varredura

Os produtos de aquecimentos da amostra de MPF (P-11/3) mostram que o sólido apresenta características de uma espuma sólida entre 620 e 850°C, tendo uma rigidez que aumenta com a tem

peratura de aquecimento.

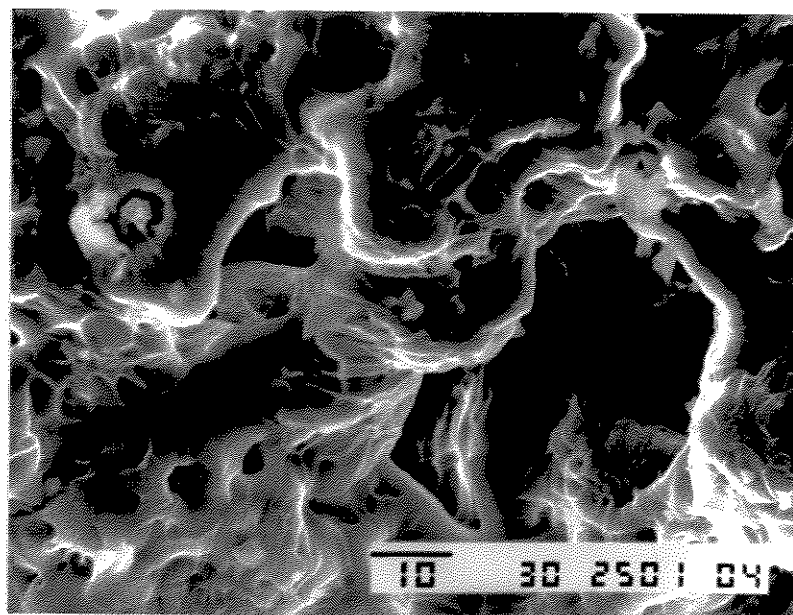
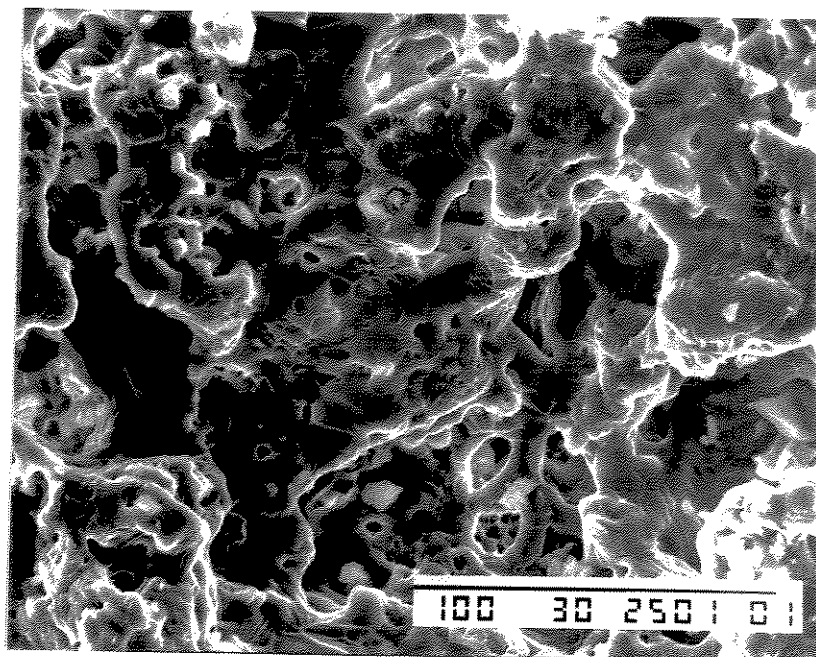
A espuma obtida após o aquecimento a 760°C, por 2 horas e sob ar foi fraturada por impacto e a sua superfície de fratura foi examinada por microscopia eletrônica de varredura. As micrografias (Figura 3.39) mostram que a espuma sólida apresenta uma morfologia complexa e inúmeros poros.

3.3.2.9. Teores de ferro(II) e ferro total

A presença de ferro(II) nos produtos de aquecimento da amostra de MPF(P-11/3) foi detectada apenas no sólido aquecido a 1200°C, por 30 minutos, sob ar. Nestas condições notou-se que: ocorreu a fusão do sólido, que após resfriamento à temperatura ambiente formou uma massa vítrea de coloração preta.

A massa vítrea foi triturada e os teores de ferro(II) e ferro total determinados foram $(7,10 \pm 0,03)\%$ e $(23,3 \pm 0,1)\%$, respectivamente. Portanto, a relação Fe(II)/Fe(III) é igual a 1:2, ou seja, a mesma que é observada na magnetita (Fe_3O_4).

Figura 3.39 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície da fratura da espuma sólida obtida pelo aquecimento da amostra de MPF, P-11/3 original, a 760°C, por 2 horas, sob ar.



4. DISCUSSÃO

4.1. Hidroxoacetato de ferro (III) amorfo (HAF)

4.1.1. Método de preparação

O método B, empregado nas preparações do HAF (item 2.2.1.1) foi desenvolvido num trabalho anterior (12) baseando-se na hidrólise de uma solução de nitrato férrico e acetato (adicionado sob a forma de ácido acético) num meio etanol-água (90 % de etanol, v/v). A formação do gel de HAF foi feita adicionando-se uma solução aquosa de amônia (25 % em NH_3).

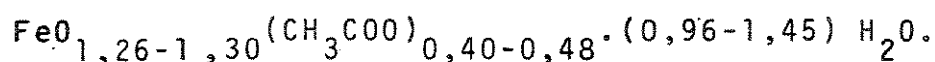
Para eliminar o nitrato contaminante foram feitas seis lavagens do gel com uma solução de acetato de amônio 5%(m/v), analisando-se nitrato nas lavagens. Constatou-se que durante as lavagens ocorre adsorção de acetato ao gel provocando um aumento no teor de carbono do HAF (item 3.1.1.1), em relação ao obtido pelo método A (12), no qual as lavagens foram feitas com uma solução etanol-água (90 % em etanol, v/v).

A secagem do gel recolhido por centrifugação foi feita em estufa a $(120 \pm 5)^\circ\text{C}$, sob ar, até a massa ser reduzida a 27 ± 2 g. A perda de massa durante a secagem foi de aproximadamente 88 % em todas as preparações. Este procedimento de secagem não foi alterado em nenhuma das preparações, para evitar grandes discrepâncias nos graus de hidratação das amostras de HAF, que poderiam influenciar os resultados posteriores.

4.1.2. Estrutura e composição das amostras originais

A composição e características estruturais do HAF foram determinadas a partir dos: i) teores de ferro e carbono; ii) espectros infravermelhos, iii) espectros Mössbauer; iv) difratogramas de raios-X; v) micrografia eletrônica de varredura.

Com os teores de ferro (42,9-45,6) % e carbono (7,7-8,7) % (Tabela 3.1) obteve-se a fórmula:



A micrografia eletrônica de varredura do HAF (Figura 3.12) mostrou apenas a existência de aglomerados informes com poucos detalhes morfológicos.

Os espectros infravermelhos do HAF (Figura 3.1) mostraram bandas correspondentes aos estiramentos simétrico (1420 cm^{-1}) e assimétrico (1540 cm^{-1}) do acetato. Tais bandas apresentaram posições semelhantes às de outros acetatos metálicos (107), portanto, indicam a existência de ligações ferro-acetato.

O acetato pode formar ligações com metais do tipo iônica, monodentada, bidentada e na forma de ponte. Alguns autores tentaram correlacionar as informações fornecidas pelo espectro infravermelho com o tipo de ligação metal-acetato. Por exemplo, Nakamoto(108) propôs que a diferença entre as frequências dos estiramentos assimétrico e simétrico ($\Delta\nu$) indica o tipo de ligação metal-acetato. Assim os valores de $\Delta\nu$ para os acetatos metálicos seriam entre 200 e 300 cm^{-1} , para os monodentados; entre 140 e 170 cm^{-1} , para os que formam pontes e entre 40 e 80 cm^{-1} , para os bidentados.

Entretanto, a aplicação dos valores de $\Delta\nu$ é muito controvertida. Segundo Deacon et. al.(107), que compilaram os dados para sessenta complexos metal-acetato, muitos deles monodentados e com estruturas confirmadas por espectrofotometria infravermelha e difração de raios-X, existem muitas evidências de que os valores de $\Delta\nu$ não podem ser usados para definir formas de existência do acetato. Ficou constatado que haviam atribuições incorretas e alterações na estrutura cristalina, provocadas tanto por interações com a matriz de KBr, como por prensagens feitas a pressões e levadas. A conclusão foi que, ao contrário do que Nakamoto(108) havia proposto, nem todos os acetatos monodentados possuem valores de $\Delta\nu$ elevados e nem todos os acetatos bidentados ou formadores de pontes têm $\Delta\nu$ pequenos ($< 170 \text{ cm}^{-1}$).

Devido a estas dificuldades outros autores (109-111) também rejeitam o uso do $\Delta\nu$, como indicador do modo de coordenação do acetato mostrando que coordenações assimétricas e/ou outros ligantes influenciam as frequências de absorção dos carboxilatos.

As bandas a 3400 e 1635 cm^{-1} no espectro do HAF (Figura 3.1) são semelhantes às encontradas em hidróxidos de ferro (III) amorfos sintéticos (84) ou naturais (87). A banda a 3400 cm^{-1} é atribuída aos estiramentos das ligações O-H das hidroxilas ligadas aos átomos de ferro e das pertencentes às moléculas de água adsorvidas (84).

Na região entre 900 e 200 cm^{-1} existem algumas diferenças entre os espectros do HAF e do hidróxido de ferro (III) amorfo. Para uma melhor comparação dos resultados foi preparada uma amostra de hidróxido de ferro (III) amorfo de maneira semelhante ao HAF (método B, item 2.2.1.1), porém, hidrolizando-se o nitrato férrico com amônia (na ausência de ácido acético) e fazendo-se as lavagens com água. Os espectros obtidos (Figura 4.1) apresentaram algumas características semelhantes, por exemplo, as bandas a 615 e 455 cm^{-1} e o ombro a 340 cm^{-1} , atribuídos às ligações Fe-O, têm posições semelhantes em ambos os espectros. As diferenças são, apenas um ombro a 660 cm^{-1} no espectro do HAF, atribuído à deformação COO^- (85) e uma intensidade maior das bandas, atribuídas às ligações Fe-O, no espectro do hidróxido de ferro(III) amorfo.

Outra observação é que as bandas entre 900 e 200 cm^{-1} são bandas largas e pouco resolvidas indicando o desordenamento da estrutura do HAF.

Tabela 4.] - Parâmetros Mössbauer de hidróxidos e hidroxoacetato de ferro (III) amorfos.

Amostra	T (K)	Deslocamento isomérico (mm.s^{-1})	Desdobramento quadrupolar (mm.s^{-1})	Ref.
HAF(A-4) ^a	298	0,35	0,69	-
HFAN ^b	296	0,35	0,72	89
HFAS ^c	300	0,36	0,62	90
"	300	0,37	0,63	91
"	300	0,33	0,65	92
"	298	0,32	0,62	92
"	300	0,32	0,54	94
"	298	0,45	0,60	95
Ferritina ^d	300	0,50	0,60	45
HAF ^e	298	0,36	0,84	96

(a) Hidroxoacetato de ferro (III) amorfo (Tabela 3.2)

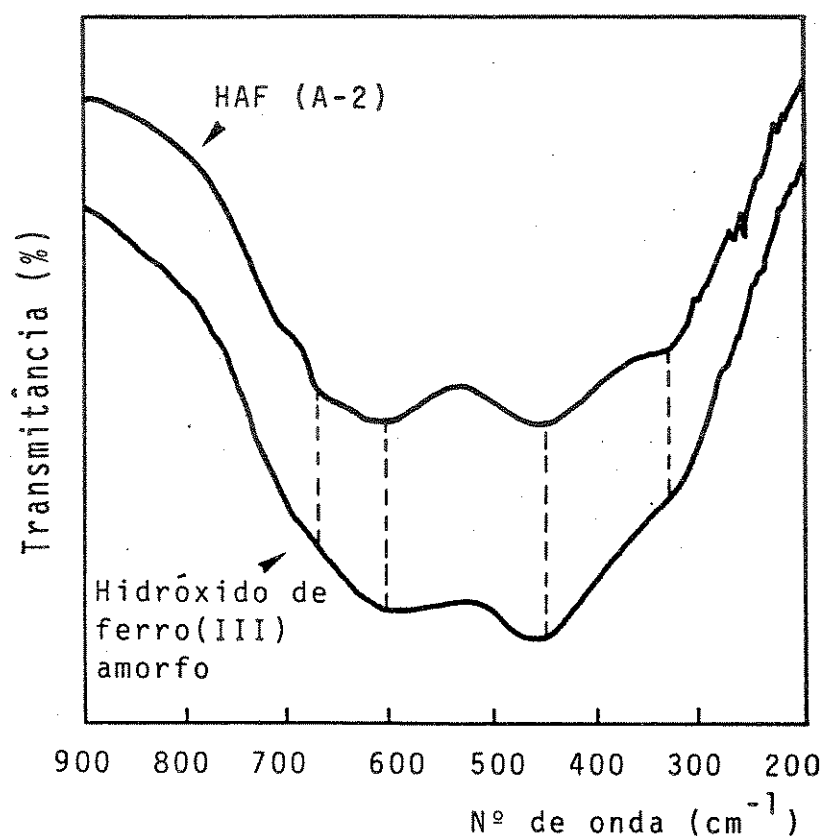
(b) Hidróxido de ferro (III) amorfo natural

(c) Hidróxido de ferro (III) amorfo sintético

(d) Proteína solúvel em água, de $\sim 120 \text{ \AA}$, formada por uma micela interna, inorgânica, de hidroxofosfato de ferro ($\sim 75 \text{ \AA}$) envolvida por uma camada orgânica (47).

(e) Hidroxoacetato de ferro (III) amorfo preparado por Jafelicci, Jr., M. et al. (11) adicionando-se uma solução aquosa de H_2O_2 a uma solução etanólica de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, sob agitação.

Figura 4.1 - Espectros infravermelhos do HAF (amostra A-2) e do hidróxido de ferro (III) amorfo. Patilhas de CsI (1:200)



Os espectros Mössbauer (item 3.1.1.4) obtidos para o HAF são semelhantes aos dos hidróxidos de ferro (III) amorfos (Tabela 4.1). Tais compostos têm sido identificados por ferrihidritas por alguns autores(110), devido à semelhança estrutural com o mineral Ferrihidrita, que é um sólido pouco cristalino de fórmula $\text{FeOOH} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ (84).

Os parâmetros Mössbauer obtidos para o HAF à temperatura ambiente (298 K) (Tabela 3.2) mostraram um sólido com as seguintes características:

i) formado por partículas pequenas ($<100 \text{ \AA}$), conseqüentemente, o espectro Mössbauer à temperatura ambiente não apresentou nenhum desdobramento magnético hiperfino. Isto indica um tempo de relaxação do vetor de magnetização das partículas menor que o tempo de

precessão de Larmor, para o primeiro estado excitado no núcleo ^{57}Fe ($2,5 \cdot 10^{-8} \text{ s}$) (113);

ii) possui átomos de ferro (III) ($3d^5$) com uma coordenação octaédrica distorcida o que resulta num espectro Mössbauer com um duplete quadrupolar;

iii) possui átomos de ferro (III) com vizinhanças diferentes em seus sítios octaédricos resultando num espectro Mössbauer com largura de linha de aproximadamente $0,5 \text{ mm.s}^{-1}$ (Tabela 3.2), portanto maior que o padrão de ferro metálico ($0,30 \text{ mm.s}^{-1}$). Este alargamento de linhas é típico de sólidos amorfos.

Nos espectros Mössbauer do HAF nas temperaturas inferiores à ambiente até 80 K (Tabela 3.2) constatou-se que:

i) não houve nenhum sinal de desdobramento magnético hiperfino, resultante de ordenamento magnético a longa distância.

ii) houve um aumento no deslocamento isomérico (δ) com a diminuição da temperatura (Figura 3.4). Este aumento corresponde a um efeito secundário, provocado pelo efeito Doppler de segunda ordem e pela alteração nas distâncias de ligação entre os átomos de ferro e os seus ligantes(114). Uma variação semelhante ocorre no HAF, preparado a partir do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (96), e no hidróxido de ferro (III) amorfo (90);

iii) o desdobramento quadrupolar (Δ) variou lentamente com o aumento da temperatura, diminuindo aproximadamente 3 % num intervalo de 260 K (Figura 3.5). Normalmente o desdobramento quadrupolar em sais e óxidos de ferro (III) varia muito pouco com a temperatura. Admite-se que as variações são provocadas apenas, pela expansão térmica dos sólidos(113). Alguns exemplos, de pequenas variações no desdobramento quadrupolar (Δ), são o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ microcristalino (115), o HAF preparado a partir do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (96) e o hidróxido de ferro (III) amorfo (90).

As conclusões obtidas pela espectroscopia Mössbauer, embora, importantes não são suficientes para estabelecer uma distinção entre, a ausência de ordenamento magnético (paramagnetismo) e

a existência de um ordenamento magnético a curta distância (superparamagnetismo ou "superomagnetism" (116)). Segundo Collins, D. W. et al. (117) o superparamagnetismo é melhor identificado pelas medições de suscetibilidade magnética, que são suscetíveis ao comportamento coletivo dos "clusters". Estes autores usam o termo "cluster" no lugar de partícula porque geralmente, a partícula tem dimensões de micron ou submicron sendo uma entidade física com limites definidos. Embora as partículas existam em alguns exemplos, o termo "cluster" é o mais adequado, sendo equivalente a uma região de raio entre 10 e 150 Å e com uma alta densidade de ordenamento em relação à vizinhança.

Para se constatar o superparamagnetismo do HAF, foram feitas medições de suscetibilidade magnética entre (4,2 e 120) K (item 3.1.1.5). Os resultados (Figura 3.6) mostraram a ocorrência de um máximo na suscetibilidade magnética a 29 K. O que ocorreu a 29 K pode ser explicado a partir do comportamento típico de sistemas magnéticos formados por partículas ferromagnéticas, isoladas e de domínio simples. Tais sistemas, apresentam um tempo de relaxação (τ) dado por $\tau = \tau_0 \exp(KV/kT)$ (88) e, portanto, dependem do valor de energia térmica (kT) em relação ao valor da energia anisotrópica (KV), onde V é o volume da partícula e K a constante de anisotropia magnética. Quando $kT \gg KV$ o vetor de magnetização de cada partícula pode mudar sua direção, em resposta às mudanças da temperatura ou do campo magnético externo, atingindo o estado de equilíbrio térmico num tempo muito curto ($\sim 10^{-10}$ s). Quando $kT \ll KV$ existe uma barreira de energia anisotrópica impedindo a rotação dos vetores de magnetização e o sistema só irá atingir o equilíbrio num tempo superior a 10^{-10} s. Assim, o tempo de relaxação será superior ao tempo de medida (da ordem de alguns segundos) e o estado de equilíbrio não será observado. Isto foi o que ocorreu a 29 K (Figura 3.6), chamada temperatura de bloqueio (T_B) (blocking temperature) (88). Abaixo de T_B a suscetibilidade magnética diminui com a temperatura apresentado um desvio da lei de Curie (118).

O valor de T_B igual a 29 K, portanto bem abaixo da temperatura ambiente indica o comportamento superparamagnético do HAF. Normalmente, valores de T_B desta ordem são encontrados nos hidróxidos de ferro (III) amorfos com tamanhos inferiores a 100 Å (95).

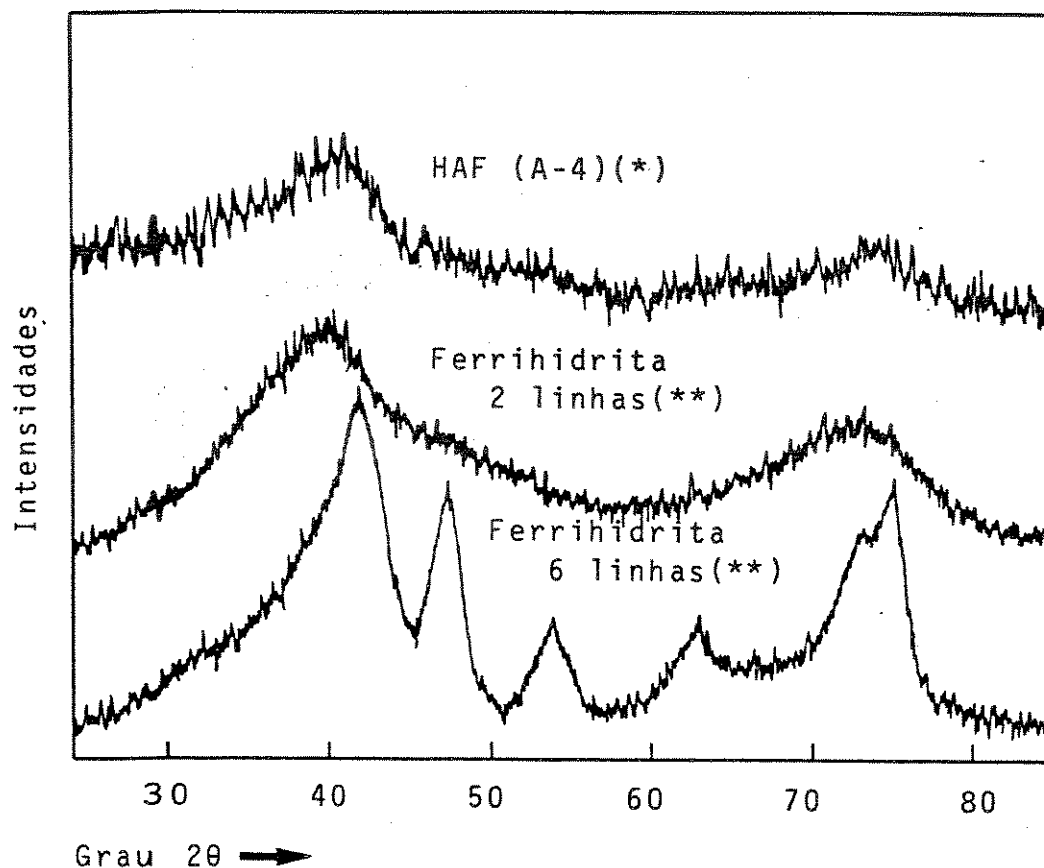
O comportamento do HAF acima de 35 K (Figura 3.6) segue a lei de Curie, até 120 K, ou seja a suscetibilidade magnética é inversamente proporcional à temperatura absoluta. Além disso, até 120 K não houve nenhum desvio da lei de Curie, que pudesse indicar a temperatura de transição para um ordenamento paramagnético (temperatura de ordenamento magnético). Este comportamento, embora, semelhante ao do hidróxido de ferro (III) amorfo (119) é diferente do obtido para o HAF, preparado a partir do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (120). Neste caso, o sólido apresentou uma temperatura de ordenamento magnético de 85 K, acima da qual, até 120 K, a suscetibilidade magnética passou a obedecer a lei de Curie-Weiss (121) ou seja, o sólido passou a ter um comportamento paramagnético.

Com relação ao diâmetro médio das partículas ou "clusters" do HAF, o valor encontrado de 49 Å (item 3.1.1.5) é semelhante ao obtido por Nunes Filho, E. et al. (121) para o HAF, preparado a partir do $\text{Fe}(\text{CO})_5$, cujo diâmetro médio determinado foi de 47 Å. Além disso, o valor obtido (49 Å) encontra-se entre os diâmetros médios dos hidróxidos de ferro (III) amorfos determinados por van der Giessen, A.A. (122) e Okamoto, S. et al. (95).

Os difratogramas de raios-X das amostras de HAF (Figura 3.2) apresentaram picos de difração largos e pouco intensos, indicando a existência de partículas muito pequenas. Tais características, são típicas de hidróxidos de ferro amorfos ou ferrihidritas sintéticas (Figura 4.2).

As ferrihidritas sintéticas, segundo Eggleton, R. A. et al. (112) são classificadas de acordo com os picos de difração, ou seja: ferrihidritas 2 linhas e 6 linhas possuindo, respectivamente, dois e seis picos de difração.

Figura 4.2 - Difrátogramas de raios-X do HAF (A-4) (item 2.2.1.1) e das ferrihidritas 2 e 6 linhas. Difrátogramas obtidos com radiação Co-K α .



(*)-Difrátograma obtido conforme descrito no item 2.2.1.3, exceto que usando-se uma faixa de 400 CPS.

(**)-Difrátogramas obtidos por Eggleton, R.A. et al. (112);

A diferença entre as ferrihidritas é a pequena cristalinidade da ferrihidrita 6 linhas resultante de uma diálise com água durante 3 semanas (112).

Comparando-se os difratogramas da amostra de HAF e das ferrihidritas sintéticas (Figura 4.2) nota-se que a estrutura do HAF é semelhante à ferrihidrita 2 linhas, que, é formada por aglomerados de pequenas partículas (<60 Å) (112).

A semelhança estrutural do HAF também ocorre com relação aos géis obtidos na hidrólise alcalina dos sais de ferro(III) (119 e 123).

A conclusão final, considerando-se todos os resultados de caracterização discutidos é que: o HAF consiste num sólido formado por "clusters" muito pequenos (diâmetro médio=49 Å) tendo uma estrutura ordenada apenas a curta distância, na qual os átomos de ferro (III) ocupam sítios octaédricos com simetria distorcida.

4.1.3. Transformações térmicas

O tratamento térmico (aquecimento a 270°C, por 1 hora, sob N₂) das alíquotas de HAF (ítem 2.2.2) foi feito com o objetivo de preparar amostras com as seguintes características:

- i) parcialmente cristalinas;
- ii) com baixos teores de ferro (II), portanto, contendo uma pequena fração de microcristais de magnetita (Fe₃O₄), formando uma mistura sólida magnetita-HAF. Tais características foram necessária para possibilitar, posteriormente, o estudo dos efeitos dos microcristais de magnetita nas transformações hidrotermais da mistura sólida magnetita-HAF.

As transformações térmicas do HAF foram monitoradas por: i) determinações dos teores de ferro (II) e ferro total; ii) espectrofotometria infravermelha; iii) difração de raios-X.

Os teores de ferro (II) e ferro total (Tabela 3.3) mostraram que: i) houve uma redução parcial dos íons ferro (III), provocada pelas reações de decomposição do HAF em fase sólida (12); ii) houve perda de massa evidenciada pelo aumento nos teores de ferro total em relação às amostras originais (Tabela 3.1).

Os espectros infravermelhos das amostras tratadas termicamente (Figura 3.7) mostraram as seguintes transformações térmicas: i) desidratação, evidenciada pela diminuição nas intensidades das bandas a 1635 cm⁻¹ (da água) e 3400 cm⁻¹ (do O-H) ; ii) perda parcial de acetato, evidenciada pela diminuição nas intensidades das bandas a 1420 e 1540 cm⁻¹ (do acetato); iii) amento no ordenamento dos átomos de ferro, provocando um aumento nas

intensidades das bandas abaixo de 700 cm^{-1} (das vibrações de estramento das ligações Fe-O).

O aumento no ordenamento do HAF tratado térmicamente em relação às amostras originais também foi mostrado pelos picos de difração largos e pouco intensos dos difratogramas de raios X (Figura 3.8), atribuídos aos microcristais de magnetita.

4.1.4. Transformações hidrotermais

Os tratamentos hidrotermais do HAF foram feitos com os seguintes objetivos: i) mostrar quais as transformações hidrotermais que ocorrem no HAF e na mistura sólida magnetita-HAF ; ii) verificar como os efeitos, já conhecidos do fosfato e citrato na cristalização (59,124,125) e no hábito de cristalização (60, 125) dos óxidos de ferro (III), poderiam influenciar as transformações do HAF e da mistura sólida magnetita-HAF.

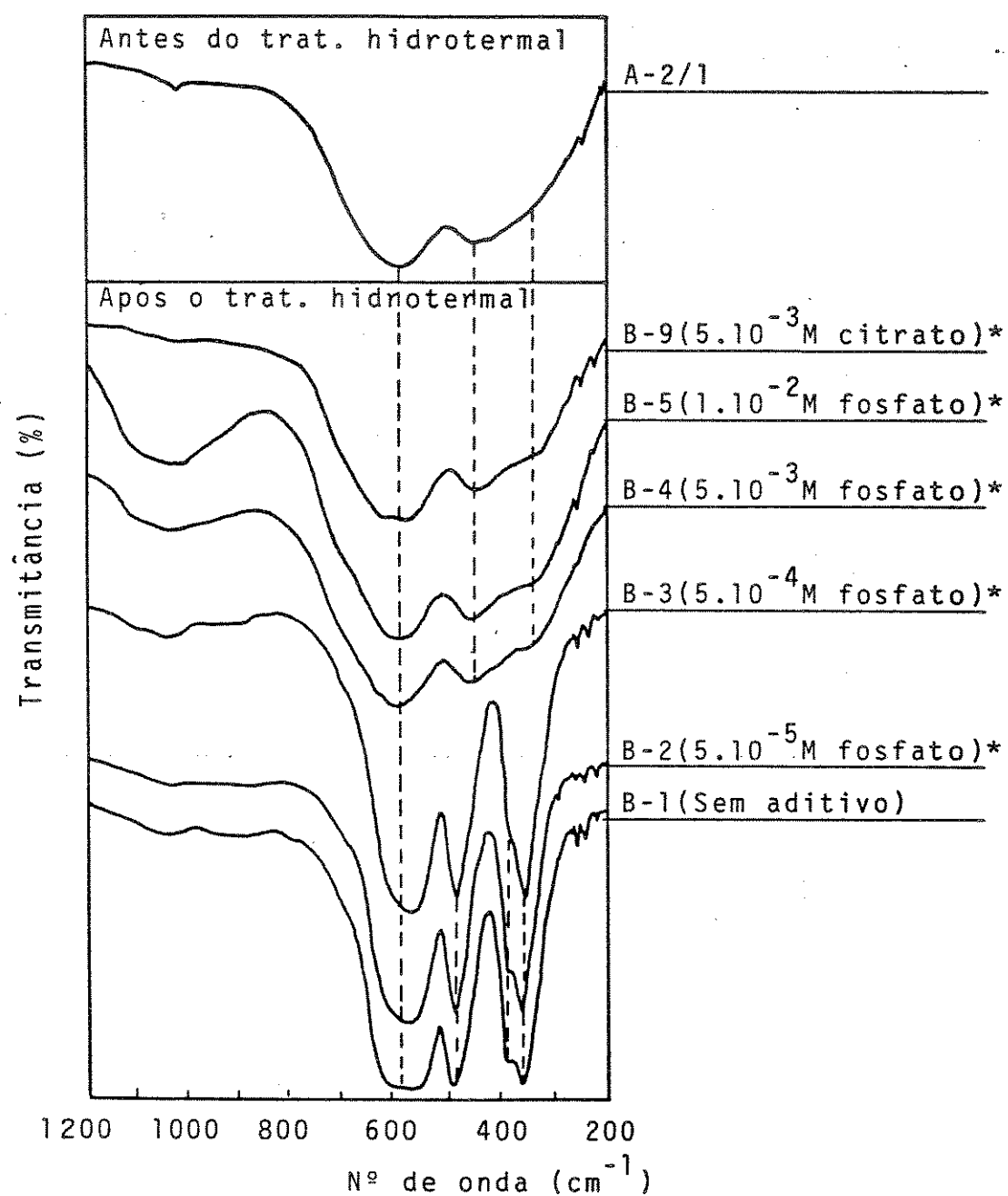
Usou-se o processo hidrotermal no estudo dos efeitos do fosfato e citrato, devido à possibilidade de formação de pós diretamente a partir das dispersões aproveitando as vantagens da temperatura baixa ($120\text{ }^{\circ}\text{C}$) e das reações que ocorrem na presença de água e dos aditivos. Além disso, evitou-se o uso de temperaturas elevadas na calcinação dos produtos. Tais vantagens têm contribuído para o uso de processos hidrotermais na obtenção de pós cerâmicos, substituindo os processos sol-gel ou de co-precipitação (123).

As transformações hidrotermais foram monitoradas por: i) determinações dos teores de ferro (II) e ferro total; ii) espectrofotometria infravermelha; iii) difração de raios-X.

Os teores de ferro(II), após os tratamentos hidrotermais sob ar, diminuíram drasticamente restando apenas traços de ferro (II) (item 3.1.3.1). Houve, portanto, oxidação da magnetita presente na mistura sólida magnetita-HAF.

No tratamento hidrotermal sob N_2 , a atmosfera inerte impediu a oxidação dos íons ferro (II), consequentemente, a va

Figura 4.3 - Espectros infravermelhos das amostras da mistura sólida magnetita-HAF (A-2/1) antes e após os tratamentos hidrotermais (item 2.2.3). Pastilhas de CsI(1:200). (*)-Concentrações dos aditivos na fase aquosa.



riação nas relações de massa Fe(II)/Fe total (antes e após o tratamento) foi de apenas 0,03 (item 3.1.3.1).

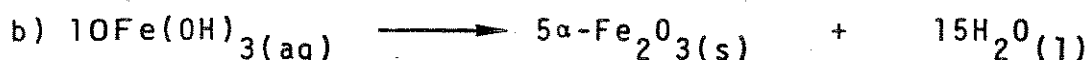
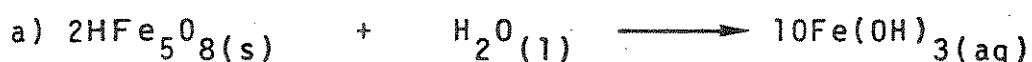
O monitoramento das transformações hidrotermais por espectrofotometria infravermelha forneceu os resultados mais significativos (item 3.1.3.2). Alguns foram semelhantes nos vários ensaios hidrotermais. Por exemplo, ocorreu sempre a perda de acetato, que provocou o desaparecimento das bandas a 1540 e 1420 cm^{-1} (Figura 3.9-B). Além disso, em todos os tratamentos hidrotermais os produtos apresentaram bandas a 3400 e 1635 cm^{-1} (Figura 3.9-B) indicando a presença de OH e água absorvida, respectivamente.

Com relação aos efeitos do fosfato e citrato, os resultados mais significativos foram mostrados pelos espectros infravermelhos (na região entre 1200 e 200 cm^{-1}) (Figura 3.9-B) e pelos difratogramas de raios-X (Figura 3.10-B). Para facilitar as discussões encontram-se reapresentados na figura 4.3 os espectros da mistura sólida magnetita-HAF (antes e após os tratamentos hidrotermais, na região entre 1200 e 200 cm^{-1}).

Os mecanismos propostos para as transformações hidrotermais serão discutidos separadamente para cada uma das frações que compõem a mistura sólida. Assim, o mecanismo proposto para as transformações hidrotermais dos microcristais de magnetita, existentes na mistura sólida, possui as seguintes etapas:

(1) Oxidação dos microcristais de magnetita (Fe_3O_4) formando maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mantendo a estrutura do tipo espinélio invertido, porém, com deficiência de cátions (vazios). Esta deficiência, faz com que durante os tratamentos hidrotermais a maghemita seja estabilizada pela ocupação parcial ou total dos vazios por íons H^+ (127) formando HFe_5O_8 ($5\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (128).

(2) Transformação dos microcristais de maghemita, estabilizada por íons H^+ (HFe_5O_8), em hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) conforme o mecanismo proposto por Swaddle, T. W. et al. (128) descrito como:



Neste mecanismo tem-se a dissolução de HFe_5O_8 formando hidróxido de ferro (III) em solução, que, posteriormente, precipita e sofre desidratação formando hematita.

Com relação à fração amorfa da mistura sólida o mecanismo proposto para as transformações hidrotermais possui as seguintes etapas:

- (1) Solubilização da fração amorfa de HAF.
- (2) Precipitação da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a partir dos íons ferro(III) em solução.

Os mecanismos apresentados concordam com os resultados dos tratamentos hidrotermais feitos, sob ar, na ausência ou em concentrações baixas de aditivos (5.10^{-5} moles. l^{-1} e 5.10^{-4} moles. l^{-1}). Por exemplo, constatou-se que:

- i) ocorreu a dispersão parcial da mistura sólida, evidenciada pelo surgimento de uma coloração vermelho-claro na fase aquosa, devido às partículas em suspensão;
- ii) ocorreu a precipitação da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que foi identificada pelas bandas a 560, 480 e 350 cm^{-1} , pelo ombro a 380 cm^{-1} (Figura 4.3, amostras B-1, B-2 e B-3) e pelos difratogramas de raios-X (Figura 3.10, difratogramas 1B, 2B e 3B).

As evidências dos efeitos do fosfato e citrato foram observadas apenas nos tratamentos hidrotermais com concentrações de fosfato ou citrato (na fase aquosa) de 5.10^{-3} moles. l^{-1} e 1.10^{-2} moles. l^{-1} . O efeito mais significativo foi a estabilização da mistura sólida (magnetita-HAF), igualmente, pelo fosfato e citrato. Conseqüentemente, ocorreram apenas pequenas transformações, que foram mostradas pelos espectros infravermelhos e difratogramas de raios-X.

Nos espectros infravermelhos as bandas na região abaixo de 600 cm^{-1} apresentaram apenas um ligeiro aumento nas intensidades, comparadas com as bandas do espectro da mistura sólida.

da antes do tratamento hidrotermal (Figura 4.3, amostras B-4, B-5, B-9 e A-2/1). Além disso, os espectros mostraram que a estabilidade da mistura sólida está correlacionada com a adsorção de fosfato ou citrato conforme foi evidenciado pelas bandas a 1050 cm^{-1} (do fosfato) (Figura 4.3, amostras B-3 e B-4) e a 1620 e 1400 cm^{-1} (do citrato) (Figura 3.9, amostra B-9).

Os difratogramas de raios-X (Figura 3.10) forneceram algumas informações adicionais sobre os efeitos do fosfato e citrato na estabilização da mistura sólida magnetita-HAF. Constatu-se que:

- i) apenas uma fração muito pequena da mistura se transforma em hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), identificada pelo pico de difração a $38,6^\circ(2\theta)$ (plano de índice 104 da hematita (101)) (Figura 3.10, difratogramas 4B e 5B). Além disso, a intensidade deste pico diminui com o aumento da concentração de fosfato na fase aquosa;
- ii) a fração magnética existente antes do tratamento hidrotermal foi preservada, conforme mostrou o pico de difração a $41,4^\circ(2\theta)$ (Figura 3.10, difratogramas 4B, 5B e 9B), atribuído aos planos de índices 119 e 313 da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (101).

A preservação da fração magnética também foi constatada pelas suscetibilidades magnéticas que permaneceram elevadas, tornando os sólidos susceptíveis à atração de imãs.

No tratamento hidrotermal, sob N_2 e sem aditivos, os espectros infravermelhos (Figura 3.9, amostras B-10 e B-11) e os difratogramas de raios-X mostraram os seguintes resultados:

- i) a preservação da fração magnética;
- ii) a formação de hematita, cujo mecanismo de formação é considerado idêntico ao já mencionado para as transformações hidrotermais sob ar.

Nota-se que a principal diferença do tratamento hidrotermal (sob N_2 e sem aditivos) em relação ao tratamento sob ar, nas mesmas condições, foi a preservação da fração magnética mostrada pelos difratogramas de raios-X (Figura 3.11, amostra B-11).

Este resultado está de acordo com o mecanismo proposto para a transformação hidrotermal (sob ar) magnetita $\rightarrow$ hematita (128), na qual, a primeira etapa corresponde à oxidação da magnetita pelo oxigênio. Sob N_2 , não ocorre oxidação, conseqüentemente, a estrutura do espinelho invertido da magnetita permanece inalterada.

Com relação às transformações hidrotermais sofridas pelo HAF constatou-se que os efeitos do fosfato foram semelhantes aos descritos para a mistura sólida magnetita-HAF. Os espectros infravermelhos (Figura 3.9, amostras B-6, B-7 e B-8) mostraram que:

- i) na ausência de fosfato ocorre a formação de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$);
- ii) na presença de fosfato na fase aquosa em concentrações de 5.10^{-3} moles. l^{-1} e 1.10^{-2} moles. l^{-1} , a cristalização é inibida.

Estes resultados também foram mostrados pelos difratogramas de raios-X (Figura 3.9, difratogramas 6B, 7B e 8B).

O mecanismo das transformações hidrotermais do HAF pode ser considerado idêntico ao descrito para as transformações hidrotermais da fração de HAF da mistura sólida magnetita-HAF.

Nas micrografias eletrônicas de varredura (Figura 3.13), ao nível de resolução empregado foram observados aglomerados de partículas com superfícies bastante irregulares. Notou-se também que, na presença de fosfato, os aglomerados apresentaram um aumento na regularidade das superfícies com o aumento da concentração de fosfato (Figura 3.14).

4.2. Hidroxofosfato de ferro (III) amorfo (HPF)

4.2.1. Métodos de preparação

As preparações do HPF foram feitas em meio aquoso hidrolizando-se nitrato férrico $1 \text{ mol } l^{-1}$ com solução de amônia (25 % em NH_3). Entre os métodos de preparação (item 2.2.1.2) a única diferença foi a forma de introduzir o fosfato. Por exemplo, no método C, primeiro foram feitas a precipitação e a coleta

do gel de hidróxido de ferro (III). Somente, após estas etapas é que se deu a adsorção do fosfato, dispersando-se o gel numa solução aquosa de fosfato de amônio 2 % (m/v) e, em seguida, recolhendo-o por centrifugação. Esta etapa foi repetida por seis vezes para aumentar a quantidade de fosfato adsorvida e eliminar o nitrato contaminante. Notou-se uma pequena peptização do gel durante as lavagens.

No método D, a precipitação se deu na presença de fosfato adicionado à solução inicial de nitrato férrico 1 M, sob a forma de ácido fosfórico. Obteve-se, portanto um gel de hidroxofosfato de ferro (III), que foi recolhido por centrifugação e lavado com água para eliminar o nitrato. Durante as lavagens constatou-se que: i) houve peptização do gel; ii) a peptização aumentou com o teor de fosfato. Isto provocou uma redução do número de lavagens do gel para evitar baixos rendimentos nas preparações. Assim, para as amostras P-4/1 e P-5/1 (teores de fósforo de 3,3 e 5,5 %, respectivamente) foram feitas três lavagens e para a amostra P-6/1 (teor de fósforo de 10,2 %) duas lavagens. Esta redução do número de lavagens prejudicou a remoção do nitrato conforme mostraram os espectros infravermelhos (Figura 3.15).

Apesar das perdas por peptização nos métodos C e D, os rendimentos obtidos foram de aproximadamente 70 %. Além disso, as relações molares Fe/PO_4 encontradas nas amostras foram praticamente as mesmas que as usadas nos reagentes (Tabela 3.3), o que está de acordo com a elevada capacidade de adsorção de fosfato pelo hidróxido de ferro (III) amorfo (63).

Durante as secagens dos géis de HPF (140 °C, 4 horas, sob ar) as perdas de massa não ultrapassaram 84 % ficando um teor de água residual entre 11 e 20 %, que não é perdido por secagem adicional (até 4 horas) a 140 °C.

4.2.2. Estruturas e composições das amostras originais

As composições e as características estruturais

das amostras de HPF foram determinadas a partir de: i) determinações de ferro e fósforo; ii) espectros infravermelhos; iii) difratogramas de raios-X.

Os teores de ferro e fósforo encontrados nas amostras de HPF (Tabela 3.3) são compatíveis com as seguintes fórmu-

las: $\text{FeO}_{1,39}(\text{HPO}_4)_{0,11} \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ (amostra P-4/1);

$\text{FeO}_{1,30}(\text{HPO}_4)_{0,20} \cdot 1,00\text{H}_2\text{O}$ (amostra P-5/1);

$\text{FeO}(\text{HPO}_4)_{0,50} \cdot 1,64\text{H}_2\text{O}$ (amostra P-6/1);

$\text{FeO}_{0,79}(\text{HPO}_4)_{0,71} \cdot 0,98\text{H}_2\text{O}$ (amostra P-1/1).

As fórmulas obtidas para as amostras P-4/1, P-5/1 e P-6/1 mostram que a adsorção de fosfato nos géis aumenta de acordo com os teores de fosfato adicionado durante as preparações (método D, item 2.2.1.2) e pode provavelmente atingir valores maiores do que os obtidos neste trabalho.

Os espectros infravermelhos das amostras de HPF (Figura 3.15) mostraram bandas a 1050 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento P-O (do fosfato) (103) e semelhantes às apresentadas pelos fosfatos de ferro sintéticos ou naturais (59 e 129).

Com relação às bandas a 3200 cm^{-1} (do NH_4^+) (102) e a 1360 cm^{-1} (do nitrato) (86) (Figura 3.15), houve variações nas suas intensidades, provocadas pelas diferenças nas lavagens dos géis durante as preparações (item 4.2.1). Por exemplo, quando o número de lavagens dos géis foi reduzido (amostras P-4/1, P-5/1 e P-6/1) aumentaram as intensidades das bandas a 3200 e 1410 cm^{-1} .

Para a amostra P-1/1 (Figura 3.15), na qual as lavagens foram feitas com solução de fosfato de amônio (método D, item 2.2.1.2), houve: i) a eliminação do nitrato, evidenciada pelo desaparecimento da banda a 1380 cm^{-1} ; ii) aumento no teor de amônia adsorvida, evidenciado pelo aumento nas intensidades das bandas a 3200 e 1410 cm^{-1} .

Na região abaixo de 800 cm^{-1} (Figura 3.15) os espectros infravermelhos foram semelhantes para todas as amostras

de HPF. Apresentaram bandas largas, semelhantes às do hidróxido de ferro (III) amorfo (84 e 87), atribuídas às ligações Fe-O.

Os difratogramas de raios-X das amostras de HPF (Figura 3.16) apresentaram picos de difração largos e pouco intensos típicos de material mal cristalizado. Além disso, constatou-se que o aumento nos teores de fósforo provoca mudanças na estrutura do HPF. Por exemplo, nas amostras P-6/1 (10,2 % de P) e P-1/1 (14,0 % de P) notou-se alargamento e deslocamento do halo amorfo, com relação às demais amostras (Figura 3.16). Nas amostras com teores de fósforo menores (P-4/1 e P-5/1) foram obtidos difratogramas semelhantes aos hidróxidos de ferro amorfos ou ferrinidritas sintéticas (112, 119 e 123).

Tais resultados, mostraram que o HPF foi obtido na forma de sólido em pó, sendo formado por aglomerados de pequenas partículas, fortemente hidratadas.

4.2.3. Transformações térmicas

Experimentos anteriores (14) mostraram que existem aspectos interessantes nas transformações térmicas do HPF. Por exemplo, o sólido permaneceu não cristalino, sob aquecimento até 490 °C (2 horas, sob N₂) e apresentou retenção de água.

A partir destes resultados foram realizados novos experimentos, objetivando-se estudar as transformações térmicas em amostras de HPF, com diferentes teores de fosfato e aquecidas acima de 490 °C.

Os estudos das transformações térmicas por espectro fotometria infravermelha (item 3.2.2.3) mostraram que, até 410 °C, não existe nenhuma diferença no comportamento das amostras em função dos teores de fósforo (entre 3,3 e 14,0 %). O que se observou, foi um resultado semelhante ao verificado anteriormente (14), ou seja: os sólidos permaneceram não cristalinos. Isto evidencia que o fosfato inibe a cristalização dos óxidos de ferro.

As transformações térmicas só começaram a ser nota-

das nos produtos de aquecimento a 590 °C (2 horas, sob ar). Nestas amostras os difratogramas de raios-X apresentaram picos de difração pouco intensos. Tais resultados, indicaram um início de cristalização com a formação de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) na amostra P-4/1 (3,3% de fósforo) (Figura 3.21) e fosfato férrico (FePO_4) nas amostras P-6/1 (Figura 3.23) e P-1/1 (Figura 3.24), com 10,2 e 14,0 % de fósforo, respectivamente. Além disso, constatou-se que a amostra P-5/1, com 5,5 % de fósforo e aquecida a 590 °C (2 horas, sob ar), ao contrário, das demais não sofreu nenhuma mudança de estrutura, permanecendo amorfa ao raio-X.

As transformações térmicas mais drásticas nas amostras de HPF foram notadas nos tratamentos térmicos a 770 °C (2 horas, sob ar). Os difratogramas de raios-X (item 3.2.2.3), dos produtos de aquecimento, mostraram picos de difração bastante intensos indicando um alto grau de cristalinidade. Além disso, mostraram uma mistura de fases cristalinas cuja composição variou de acordo com os teores de fósforo. Assim, nas amostras com teores de fósforo baixos (3,3 % 5,5 %) os difratogramas de raios-X (Figuras 3.21 e 3.22) mostraram produtos de aquecimento formados principalmente por hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e uma pequena fração de fosfato férrico (FePO_4). Nas amostras com teores de fósforo maiores (10,2 % e 14,0 %) os produtos de aquecimento foram principalmente FePO_4 , $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ e pequenas frações de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Figuras 3.23 e 3.24). Notou-se, também, que a quantidade de $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ produzida no aquecimento da amostra P-6/1 (10,2 % de fósforo) foi maior do que na amostra P-1/1 (14,0 % de fósforo).

As transformações térmicas do HPF, portanto, ocorrem em temperaturas superiores às do HAF (12) e os produtos de cristalização variam com a proporção Fe:P e a temperatura.

4.3. Metafosfato de ferro (III) (MPF)

4.3.1. Método de preparação

A preparação do MPF (item 2.2.1.3) foi feita em meio aquoso precipitando-se o gel de MPF (coloração branca) adicionando-se solução aquosa de metafosfato de sódio vítreo $[(NaPO_3)_n]$ $1,5 \text{ moles.l}^{-1}$ a nitrato férrico $1,0 \text{ mol.l}^{-1}$, sob agitação. O gel de MPF foi recolhido por centrifugação e lavado duas vezes com água para remover o nitrato contaminante.

Notou-se a peptização do gel a partir da terceira lavagem o que limitou o número de lavagens a duas, apenas. Consequentemente, o MPF obtido apresentou uma pequena contaminação com nitrato, evidenciada pelo ombro no espectro infravermelho, a 1380 cm^{-1} (Figura 3.25).

A secagem do gel foi feita em estufa a $(150 \pm 5)^\circ\text{C}$ (sob ar, ~8 horas) espalhando-se o gel, de maneira, a formar uma camada com aproximadamente 2 cm de espessura para facilitar a desidratação. Durante a secagem as perdas de água não ultrapassaram 88% ficando um teor de água residual de 13 %, que não é liberado por secagem adicional (até 8 horas) a $(150 \pm 5)^\circ\text{C}$.

4.3.2. Estrutura e composição da amostra original

A composição e as características estruturais do MPF foram determinadas a partir de: i) determinações de ferro, fósforo e sódio; ii) espectro infravermelho; iii) difratograma de raios-X; iv) ressonância paramagnética eletrônica (RPE); v) espectroscopia fotoacústica; vi) micrografia eletrônica de varredura.

Os teores de ferro (21,8 %) e fósforo (22,6 %) sódio (1,3 %) (item 3.3.1.1) são compatíveis com a seguinte fórmula para o MPF: $Na_{0,13}FeP_{1,87}O_{6,23} \cdot 2,20 H_2O$.

A micrografia eletrônica de varredura (Figura 3.29) mostrou que o MPF é formado por partículas de grandes dimensões e com poucos detalhes morfológicos.

O espectro infravermelho (Figura 3.25) mostrou que no MPF existem: i) grupos fosfato responsáveis pela banda a 1100cm^{-1} ; ii) ligações P-O-P originando as bandas a 930 e 750cm^{-1} ; iii) ligações Fe-O mostradas pelas bandas abaixo de 800cm^{-1} ; iv) água de hidratação mostrada pelas bandas a 1635 e 3400cm^{-1} . Também pôde ser detectado a existência de nitrato mostrada pelo ombro a 1380cm^{-1} .

O difratograma de raios-X (Figura 3.26) mostrou que o MPF tem as características de um sólido mal cristalizado ou seja: halo amorfo e picos de difração pouco intensos.

O espectro de RPE (Figura 3.27) do MPF apresentou uma forte absorção centrada em $g \approx 2$, típica de íons Fe(III) (130 e 131). Além disso, o espectro de RPE mostrou uma característica interessante da estrutura do MPF, evidenciada pela existência de duas componentes espectrais com valores de g próximos (Tabela 3.5). Tais componentes foram atribuídas a átomos de ferro (III) situados em ambientes diferentes, ou seja: fase amorfa (Fase A), $\Delta H = 236 \pm 2\text{ G}$, e fase cristalina (Fase B), $\Delta H = 128 \pm 7\text{ G}$. Tais resultados, estão de acordo com o difratograma de raios-X (Figura 3.26) onde o halo amorfo e os picos de difração representam as fases amorfa e cristalina, respectivamente.

O espectro fotoacústico do MPF (Figura 3.28) mostrou uma banda de transferência de carga metal-ligante (item 3.1.3.5), deslocada para a região do ultravioleta, portanto, consistente com a coloração branca do MPF (amostra P-11/3, original). Tal resultado, também evidencia que os átomos de ferro não formam ligações com H_2O e/ou OH , já que compostos desta natureza são coloridos e apresentam bandas de transferência de carga na região do visível (132 e 133).

As demais bandas do espectro fotoacústico do MPF são atribuídas segundo o diagrama de energia de Tanabe-Sugano (134), às transições do estado fundamental $^6\text{A}_1(^6\text{S})$, do ferro (III) (d^5), para os níveis $^4\text{T}_1(^4\text{G})$ (banda 1), $^4\text{T}_2(^4\text{G})$ (banda 2), $^4\text{T}_2(^4\text{D})$ (banda 3) e $^4\text{E}(^4\text{D})$ (banda 4). Todos os comprimentos de onda observados nas

bandas de transição mencionadas encontram-se próximos dos valores calculados e encontrados em muitos vidros contendo óxido de ferro (135 e 136).

Os resultados da espectroscopia fotoacústica não permitiram identificar a coordenação dos átomos de ferro (III). O que ocorre, segundo Baltã et al.(137) é que, ao contrário, dos demais sistemas o estado fundamental nos átomos de ferro (III) (d^5) não sofre o efeito da energia de estabilização do campo ligante. Quando existe este efeito, há uma diminuição na energia do estado fundamental para uma coordenação mais estável (octaédrica ou tetraédrica) facilitando a identificação do tipo de coordenação.

4.3.3. Transformações térmicas

O monitoramento das transformações térmicas do MPF (item 3.3.2) mostrou o surgimento de pelo menos três fases cristalinas em diferentes estágios; fases cristalina e não cristalinas coexistem em muitas situações (138 e 139).

Os espectros no infravermelho (Figura 3.34) mostraram que sob aquecimento o MPF sofre desidratação entre 620 e 850°C seguido de um desordenamento nas temperaturas mais elevadas (até 1200°C). Estas transformações térmicas podem ser entendidas considerando-se os seguintes resultados: i) diminuição de intensidade das bandas atribuídas a água (3400 e 1635 cm^{-1}) com o aumento da temperatura; ii) aumento de resolução das bandas atribuídas a P-O e P-O-P (1100 e 700 cm^{-1}) e a Fe-O (600 a 200 cm^{-1}) no intervalo entre 620 e 850°C; iii) perda de resolução das bandas do fosfato (1100 cm^{-1}) e das ligações P-O-P (980 e 750 cm^{-1}) a 1200°C.

Os difratogramas de raios-X (Figura 3.34) mostraram que o aumento da temperatura provoca inicialmente, um aumento nas intensidades dos picos de difração seguido de um decréscimo, até 620°C. Nas temperaturas mais elevadas surgem pelo menos duas fases cristalinas. Alguns picos são observados a 680°C e a 760°C surge uma nova fase cristalina que provoca uma mudança nas inten-

sidades dos picos mais intensos (Figura 3.34).

Na temperatura mais elevada (1200°C) o sólido se torna amorfo, conseqüentemente, os picos de difração desaparecem dando lugar a um halo amorfo. Além disso a 1200°C o MPF funde. Sob resfriamento resulta um vidro de coloração preta. A coloração preta é atribuída à coexistência dos íons ferro(II) e ferro(III) (item 3.3.2.9), que são responsáveis pela existência de uma banda de transferência de carga (metal-metal) (72 e 132). A presença dos íons ferro(II) é provocada pela redução parcial dos íons ferro(III) com a perda de oxigênio.

As mudanças de área superficial específica (Figura 3.30) mostraram uma diminuição entre 154 e 209°C provocada pela coalescência do sólido. Até 460°C, notou-se o aumento da área superficial específica devido à formação de poros. A 540°C ocorrem uma queda brusca da área superficial específica devido a coalescência e/ou fechamento de poros.

A densidade do MPF (Figura 3.31) mostrou um decréscimo entre 209 e 403°C atingindo valores inferiores a 2 g cm^{-3} . Este decréscimo está de acordo com as perdas de massa (Figura 3.30) e de água mostrada pelos espectros no infravermelho (Figura 3.34).

A densidade baixa resultante da perda de água pode ser entendida assumindo-se que se formam células fechadas (impermeáveis ao hélio) no interior das partículas de MPF.

Acima de 680°C o MPF perde água e sofre uma expansão muito rápida originando uma espuma sólida com uma densidade aparente de $0,5 \text{ g.cm}^{-3}$.

As micrografias eletrônicas de varredura (Figura 3.39) da superfície de fratura da espuma sólida mostram as células formadas durante a expansão.

A formação da espuma sólida de MPF é atribuída à expansão das células contendo gás no interior do sólido (devido à volatilização de água). Sob estas condições a fração não volátil tem uma fluidez suficiente para permanecer aglutinada, porém, apre

senta uma viscosidade alta que permite reter bolhas e resistir ao colapso sob gravidade.

Os espectros de RPE (Figura 3.35) mostraram alguns aspectos das transformações térmicas muito interessantes. Obteve-se um espectro com duas componentes espectrais para a amostra original de MPF (P-11/1); espectros mais complexos nas temperaturas intermediárias (entre 540 e 680°C) e um estreitamento de linha nas temperaturas mais elevadas (até 850°C). Além disso, os espectros puderam ser desdobrados em dois ou três componentes espectrais para os quais as larguras de linha e intensidade normalizadas foram apresentadas nas figuras 3.36 e 3.37.

Nas temperaturas mais baixas foram observados dois componentes com os mesmos valores de g , porém com larguras de linha e intensidades diferentes (componente A > componente B). Além disso, a largura de linha do componente B é aproximadamente constante; a sua intensidade aumenta até ca. 300°C diminuindo em temperaturas maiores.

Estes resultados são consistentes com os difratogramas de raios-X, atribuindo-se a linha estreita à fase cristalina e a larga à fase amorfa. O alargamento de linha no sólido amorfo pode ser atribuído a uma aproximação dos íons ferro(III) que favorece a interação spin-spin. A aproximação dos íons ferro(III) se deve à desidratação e conseqüentemente transformação de "clusters" do tipo $\text{Fe-O}-(\text{H}_2\text{O})-\text{Fe}$ em Fe-O-Fe .

Acima de 680°C, os espectros foram desdobrados em três componentes com valores de g próximos (2,06; 2,00 e 2,00) e com diferentes larguras de linhas. Dois deles (C e D) apresentaram uma mudança lenta nas larguras de linha, mas o terceiro (A) mostrou uma queda brusca. Novamente, estes resultados estão correlacionados com os difratogramas de raios-X. Assumindo-se C e D como fases cristalinas, formadas acima de 680°C, a terceira linha é atribuída à fase amorfa (A).

O decréscimo na largura de linha da fase amorfa.

nas temperaturas mais elevadas é atribuído à diminuição de ferro no sólido devido à sua transferência para fases cristalinas, durante a cristalização. Neste caso, os "clusters", Fe-O-Fe (aos quais foi atribuído o alargamento de linha, na fase amorfa) tenderiam ao desaparecimento.

A espectroscopia fotoacústica (Figura 3.38) mostrou uma estrutura com bandas bem resolvidas para a amostra original; com o aumento da temperatura a resolução diminuiu até 580°C. Estes resultados são atribuídos à transformação do MPF num sólido amorfo a 580°C; esta interpretação está de acordo com os espectros de RPE e difratogramas de raios-X (Figura 3.34 e 3.35).

Nas temperaturas mais elevadas (até 760°C) o MPF sofre novas transformações, observando-se o aumento na resolução das bandas devido a cristalização.

5. CONCLUSÕES

- a) O tratamento hidrotermal do hidroxoacetato de ferro (III) leva à formação de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) finamente dividida. Na presença de fosfato ou citrato, em concentrações de $5 \cdot 10^{-3}$ moles. l^{-1} ou maiores, não ocorre a formação da fase cristalina.
- b) Pode-se obter o hidroxofosfato de ferro (III) amorfo, por precipitação. Os seus produtos de aquecimento são misturas das seguintes fases cristalinas: FePO_4 , $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. As proporções destas fases dependem das relações Fe:P e da temperatura de aquecimento.
- c) O metafosfato de ferro (III) obtido por precipitação forma uma espuma sólida rígida quando aquecido acima de 620°C . Este comportamento se deve à volatilização da água, que forma células no interior do sólido, concomitantemente com a sua cristalização.

A 1200°C o metafosfato de ferro (III) funde e, após resfriamento à temperatura ambiente forma um vidro de coloração preta.

Hidroxossais de ferro não cristalinos, obtidos por precipitação, são precursores de vários materiais interessantes como partículas, géis, espumas e vidros.

6. PERSPECTIVAS

A partir dos resultados desta Tese pode-se estabelecer algumas perspectivas para trabalhos futuros, por exemplo:

i) estudo dos efeitos da relação molar Fe/P sobre as propriedades do metafosfato de ferro (III);

ii) estudo das propriedades do metafosfato de ferro (III) como pigmento;

iii) estudo das transformações térmicas de metafosfatos de Al, Cr, Ti, etc., preparados por precipitação;

iv) caracterização estrutural do metafosfato de ferro (III), verificando a natureza da cadeia polimérica de fosfato e das interações Fe-fosfato.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Blesa, M.A. and Matijević, E.; Phase transformation of iron oxides, oxohydroxides, and hydrous oxides in aqueous media. Advances in Colloid and Interface Science, 29, 173-221, 1989.
- 2- Flynn Jr, C.M.; Hydrolysis of inorganic iron (III) salts. Chemical Reviews, 84, 31-41, 1984.
- 3- Livage, S.; Henry, M. and Sanchez, C.; Sol-gel chemistry of transition metal oxides. Progress in Solid State Chemistry, 18, 259-341, 1988.
- 4- Dawson, J.W.; Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders. American Ceramic Society Bulletin, 67(10), 1673-8, 1988.
- 5- Iler, R.K.; Inorganic colloids for forming ultra-structures. In: Hench, L.L. and Ulrich, D.R.; Science of Ceramic Chemical Processing. New York, Wiley, 1986, p.5.
- 6- Zocher, H. and Török, C.; Crystals of higher order and their relation to other superphases. Acta Crystallographica, 22, 751-755, 1967.
- 7- Galembeck, F.; Sorption of iron pentacarbonyl in teflon. J. of Polymer Science, 16, 3015-7, 1978.
- 8- Galembeck, F.; Surface modification of teflon contact angle measurements. Polymer Letters Edition, 15, 107-9, 1977.
- 9- Baumhardt Neto, R.; Galembeck, S.E.; Joekes, I. and Galembeck, F.; Polytetrafluoroethylene surface modification by impregnation with iron and manganese oxides. J. of Polymer Science, 19, 819-29, 1981.

- 10- Joeques, I. and Galembeck, F.; Preparation and characterization of monodisperse iron (III) hydroxide aqueous-ethanolic sols. J. of Colloid and Interface Science, 84(1), 278-80, 1981.
- 11- Jafelicci Jr, M.; Conforto, E. and Galembeck, F.; Characterization of the colloid products of pentacarbonyliron oxidation. Colloids and Surfaces, 23, 69-8, 1987.
- 12- Abreu Filho, P.P.; Pinheiro, E.A.; Galembeck, F. and Labaki, L. L.; Formation of magnetite from non-crystalline iron (III) hydroxoacetate. Reactivity of Solids, 3, 241-50, 1987.
- 13- Pinheiro, E.A.; Abreu Filho, P.P.; Galembeck, F.; Silva, E.C. and Vargas, H.; Magnetite crystal formation iron (III) hydroxide acetate. An ESR study. Langmuir, 3, 445-8, 1987.
- 14- Abreu Filho, P.P.; Termólise de Hidroxossais de Ferro (III). Tese de Mestrado, I.Q.; UNICAMP, SP, 1987.
- 15- Dousma, J. and Bruyn, P.L.; Hydrolysis-precipitation studies of iron solutions. I. Model for hydrolysis and from Fe (III) nitrate solutions. J. of Colloid and Interface Science, 56(4), 527-39, 1976.
- 16- Dousma, J. and Bruyn, P.L.; Hydrolysis-precipitation studies of iron solutions. II. Aging studies and the model for precipitation from Fe (III) nitrate solutions. J. of Colloid and Interface Science, 64(1), 154-70, 1978.
- 17- Dousma, J. and Bruyn, P.L.; Hydrolysis-precipitation studies of iron solutions. III. Application of grow models to the formation of colloidal α -FeOOH from acid solutions. J. of Colloid and Interface Science, 72(2), 314-20, 1979.

- 18- Zelinski, B.J.J. and Uhlmann, D.R.; Gel technology in ceramics J. of Physical Chemistry of Solids, 45 (10), 1069-100, 1984.
- 19- Mackenzie, J.P.; Unusual non-crystalline solids from gels in 2004. J. of Non-Crystalline Solids, 73, 631-7, 1985.
- 20- Sakka, S. and Kamiya, K.; The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films. J. of Non-Crystalline Solids, 48, 31-46, 1982.
- 21- Sowaman, H.G.; A new era in ceramic fibers via sol-gel technology. American Ceramic Bulletin, 67 (12), 1911-16, 1988.
- 22- Dislich, H. and Hinz, P.; History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings. J. of Non-Crystalline Solids, 48, 11-6, 1982.
- 23- Clark, D.E.; Sol-gel derived ceramic matrix composites. In: Hench, L.L. and Ulrich, D.R.; Science of Ceramic Chemical Processing, Wiley, New York, p. 237, 1986.
- 24- Klein, L.C.; Sol-gel processing of silicates. Annual Reviews of Materials Science, 15, 227-48, 1985.
- 25- Livage, J.; The gel route to transition metal oxides. J. of Solid State Chemistry, 64, 322-30, 1986.
- 26- Bunce, E.H. and Finch, S.L.; Chromic oxide jellies. J. of Physical Chemistry, 27, 769-79, 1913.
- 27- Laswick, J.A. and Plane, R.A.; Hydrolytic polymerization in boiled chromic solutions. J. of the American Chemical Society 81, 3564-7, 1959.

- 28- Wendt, H.; The mechanism of formation of bi-nuclear isopolybases. Inorganic Chemistry, 8, 1527-8, 1969.
- 29- Grant, K.M. and Hamm, R.E.; Complex ions of chromium. VI. Kinetics of formation of diol bands in chromium solutions. J. of American Chemical Society, 78, 3006-9, 1956.
- 30- Rajendran, S.; Rao, V.S. and Maiti, H.S.; Thermal transformation of hydrated ferric oxide gel and preparation oxide. J. of Materials Science, 17, 2709-14, 1982.
- 31- Prasad, S.V.S. and Rao, V.S.; Thermal transformation of iron (III) oxide hydrate gel. J. of Materials Science, 19, 3266-70, 1984.
- 32- Saraswat, I.P.; Vajpei, A.C.; Grag, V.K.; Sharma, V.K.; and Prakash, N.; Characterization and thermal transformation of ferric oxide hydrate gel. J. of Colloid and Interface Science, 73(2), 373-80, 1980.
- 33- Schwertmann, H. and Murad, E.; Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. Clay and Clays Minerals, 31(4), 277-84, 1983.
- 34- Weiser, H.B. and Milligan, W.O.; X-ray studies on the hydrous oxides. VII. Ferric oxide. J. of Physical Chemistry, 39, 25-34, 1935.
- 35- Rich, D.L.; Cole, K.L. and Eyring, E.M.; Hydrolysis kinetics of dilute aqueous chromium (III) perchlorate. J. of Physical Chemistry, 23(8), 713-6, 1969.
- 36- Hemmes, P.; Rich, L.D.; Cole, D.L. and Eyring, E.M.; Kinetics of hydrolysis of ferric iron in dilute aqueous solution. J. of

Physical Chemistry, 75(7), 929-32, 1971.

- 37- Murphy, P.J.; Posner, A.M. and Quirk, J.P.; Characterization of partially neutralized ferric nitrate solutions. J. of Colloid and Interface Science, 56(2), 270-83, 1976.
- 38- Murphy, P.J.; Posner, A.M. and Quirk, J.P.; Characterization of partially neutralized ferric chloride solution. J. of Colloid and Interface Science, 56(2), 284-97, 1976.
- 39- Murphy, P.J.; Posner, A.M.; and Quirk, J.P.; Characterization of partially neutralized ferric perchlorate solution. J. of Colloid and Interface Science, 56(2), 298-309, 1976.
- 40- Murphy, P.J.; Posner, A.M. and Quirk, J.P.; Characterization of hydrolyzed ferric ion solutions. A comparison of the effects of various anions on the solutions. J. of Colloid and Interface Science, 56(2), 312-9, 1976.
- 41- Van der Woude, J.H.A.; Bruyn, P.L. and Pieters, J.; Formation of colloidal dispersions from supersaturated iron (III) nitrate solutions. III. Development of goethite at room temperature. Colloids and Surfaces, 9, 173-188, 1984.
- 42- Van der Woude, J.H.A. and Bruyn, P.L.; Formation of colloidal dispersions from supersaturated iron (III) nitrate solutions.V. Synthesis of monodisperse goethite sols. Colloids and Surfaces 12, 179-88, 1984.
- 43- Misawa, T.; Hashimoto, K. and Shimodaira, S.; The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous at room temperature. Corrosion Science, 14, 131,49, 1974.

- 44- Knight, R.J. and Sylva, R.N.; Precipitation in hydrolysed iron (III) solutions. J.of Inorganic and Nuclear Chemistry, 36, 591-7, 1974.
- 45- Brady, G.W.; Kurkjian, C.R.; Lyden, E.F.X.; Kobin, M. B.; Saltman, P.; Spiro, T. and Terzis, A.; The structure of iron core analog of ferritin. Biochemistry, 7(6), 2185-92, 1968.
- 46- Magini, M. and Caminitti, R.; On the structure of highly concentrated iron (III) salt solutions. J. of Inorganic and Nuclear Chemistry, 39, 91-4, 1977.
- 47- Matijević, E. and Scheiner, P.; Ferric hydrous oxide sols.III. Preparation of uniform particles by hydrolysis of Fe (III) Chloride nitrate and perchlorate solutions. J.of Colloid and Interface Science, 63(3), 509-24, 1978.
- 48- Hamada, S. and Matijević, E.; Formation of dispersed colloidal cubic haematite particles in ethanol + water solutions. J.of Chemical Society Faraday Trans.I, 78, 2147-56, 1982.
- 49- Fischer, W.R. and Schwertmann, H.; The formation of hematite from amorphous iron (III) hydroxide. Clays and Clay Minerals 23, 33-7, 1975.
- 50- Matijević, E.; Monodispersed metal (hydrous) oxides-A Fascinating field of colloid science. Accounts of Chemical Reserarch, 14, 22-9, 1981.
- 51- Matijević, E.; Production of monodispersed colloidal particles Annual Reviews of Materials Science, 15, 483-515, 1981.

- 52- Matijević, E.; Bell, A.; Brace, R. and Mcfadyen, P.; Formation and surface characteristics of hydrous metal oxide sols. J. of Electrochemical Society, 120, 893-9, 1973.
- 53- Matijević, E.; Preparation and characterization of monodispersed metal hydrous oxide sols. Progress in Colloid and Polymer Science, 61, 24-35, 1976.
- 54- Matijević, E.; The role of chemical complexing in the formation and stability of colloidal dispersions. J. of Colloid and Interface Science, 58(2), 374-89, 1977.
- 55- Matijević, E.; Preparation and properties of monodispersed colloidal metal hydrous oxides. Pure and Applied Chemistry, 50, 1193-211, 1978.
- 56- Matijević, E.; Monodispersed colloids: Art and science. Langmuir, 2, 12-20, 1986.
- 57- Sugimoto, T.; Preparation of monodispersed colloidal particles Advances in Colloid and Interface Science, 28, 65-108, 1987.
- 58- Matijević, E.; Sapieszko, R.S, and Melville, J.B.; Ferric hydrous oxides sols. I. Monodispersed basic iron (III) sulfate particles. J. of Colloid and Interface Science, 50(3), 567-81, 1975.
- 59- Wilhelmy, R.B. and Matijević, E.; Preparation and growth kinetics of monodispersed ferric phosphate hydrosols. Colloids and Surfaces, 22, 111-31, 1987.
- 60- Ozaki, M.; Kratochvil, S. and Matijević, E.; Formation of monodispersed spindle-type hematite particles. J. of Colloidal and Interface Science, 102(1), 146-51, 1984.

- 61- Latour, C.; Magnetic separation in water pollution control. IEEE Transactions on Magnetism, 9(3), 314-16, 1973.
- 62- Ramanathan, L.V.; Corrosão e o seu Controle. Hemns Editora Ltda. São Paulo, p.250-1.
- 63- Ryden, J.C.; McLanghlin, J.R. and Syers, J.K.; Mechanisms of phosphate sorption by soils and hydrous ferric oxide gel. J. of Soil Science, 28, 72-92, 1977.
- 64- Parfitt, P.L.; Atkinson, R.J. and Smart, R.St.C.; The mechanism of phosphate fixation by iron oxides. Soil Sci.Soc. Amer.Proc., 39, 837-41, 1975.
- 65- McLanghlin, J.R.; Ryden, J.C. and Syers, J.k.; Sorption of inorganic phosphate by iron and aluminium containing components. J. of Soil Science, 32, 365-77, 1981.
- 66- Borggard, O.K.; The influence of iron oxides on phosphate adsorption by soil. J. of Soil Science, 34, 333-4, 1983.
- 67- Parfitt, R.L. and Atkinson, R.J.; Phosphate adsorption on goethite (α -FeOOH). Nature, 264, 740-2, december 23/30, 1977.
- 68- Atkinson, R.J.; Parfitt, R.L. and Smart, R.S.C.; Infrared study of phosphate adsorption on goethite. J. of Chemical Society, Faraday Trans.I, 70, 1472-9, 1974.
- 69- Parfitt, R.; Russel, J.D. and Farmer, V.C.; Confirmation of the surface structures of goethite (α -FeOOH) and phosphated goethite by infrared spectroscopy. J. of Chemical Society Faraday Trans.I, 72, 1082-7, 1976.

- 70- Gorchev, J.G. and Stumm, W.; The reaction of ferric iron with ortho-phosphate. J.of Inorganic and Nuclear Chemistry, 25, 567-74, 1963.
- 71- Chomba, W. and Samatowicz, K.; Internal friction of alkaline-earth-iron-metaphosphate glasses. J. of Non-Crystalline Solids 57, 327-37, 1983.
- 72- Tanaka, K.; Soga, N.; Ota, R. and Hirao, K.; ESR and Mössbauer studies of crystallization process of iron phosphate glass. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 59, 1079-85, 1986.
- 73- Moorjani, K. and Coey, J.M.D.; Magnetic Glasses, Elsevier, New York, cap.1, p.37, 1984.
- 74- Stein, D.L.; Spin glasses. Scientific American, 261(1), 36-42, 1989.
- 75- Doupovec, J.; Sitek, J. and Kākos, J.; Crystallization of iron phosphate glasses. J. of Thermal Analysis, 22, 213-19, 1981.
- 76- Yvoire, F.; Étude des phosphates d' aluminium et de fer trivalent II. Les orthophosphates monométalliques. Bulletin de la Société Chimique de France, 2277-92, 1962.
- 77- Mehrotra, R.C. and Gupta, V.S.; Studies in condensed phosphates Part V. Reactions of sodium metaphosphate with ferric salt in solution. J.of Indian Chemical Society, 39(2), 97-102, 1962.
- 78- Nunes, S.P.; Winkler-Hechenleitner A.D. and Galembeck, F.; A new centrifugal ultrafiltration device. Separation Sciences and Technology, 21(8), p.823-30, 1986.
- 79- Basset, J.; Denney, R.C.; Jeffery, G.H.; Mandhan, J.; Vogel-

Análise Inorgânica Quantitativa, 4ª Edição, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, p.269, 1981.

- 80- Dee, Foster Snell and Ettre, L.S.; Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Interscience Publishers ,vol.17, p.82-4, 1973.
- 81- Alexeyev, V.N.; Qualitative Analysis, Mir Publishers, p.469, 1968.
- 82- Brunauer, S.; Emmett, P.H. and Teller, E.; Adsorption of gases in multimolecular layers. J. of American Chemical Society, 60, 309-19, 1938.
- 83- Ciola, R.; Fundamentos da Catálise, editora da Universidade de São Paulo, SP, cap.5, p.76, 1981.
- 84- Russel, J.D.; Infrared spectroscopy of ferrihydrite: evidence for the presence of structural hydroxyl groups. Clay Minerals, 14, 109-14, 1979.
- 85- Ito, K. and Bernstein, H.J.; The vibrational spectra of the formate, acetate and oxalate ions. Canadian Journal of Chemistry 34, 170-8, 1956.
- 86- Miller, F.A. and Wilkins, C.H.; Infrared and characteristic frequencies of inorganic ions. Analytical Chemistry, 24, 1253-94, 1952.
- 87- Schwertmann, U. and Fischer, W.R.; Natural "amorphous" ferric hydroxide. Geoderma, 10, 237-47, 1973.
- 88- Mørup, S.; Dumesic, J.A. and Topsøe, H. Magnetic Microcrystals In: Coken, R.L.; Applications of Mössbauer Spectroscopy, London Academic Press, vol.II, cap.1, 1980.

- 89- Coey, J.M.D. and Readman, P.W.; Characterization and magnetic properties of natural ferric gel. Earth and Planetary Science Letters, 21, 45-51, 1973.
- 90- Van der Giessen, A.A.; Rensen, J.G. and Van Wieringh, J. S.; A study of the constitution and freezing behaviour of iron oxide-hydrate gels by means of the Mössbauer effect. J. of Inorganic and Nuclear Chemistry, 30, 1739-44, 1968.
- 91- Kauffaman, K. and Hazel, F.; Infrared and Mössbauer spectroscopy electron microscopy and chemical reactivities of ferric chloride hydrolysis products. J. of Inorganic and Nuclear Chemistry, 37, 1139-48, 1975.
- 92- Matholone, Z. and Ron, M.; Magnetic ordering in iron gel. Solid State Communications, 8, 333-6, 1970.
- 93- Loseva, G.V. and Murashko, N.V.; Use of Mössbauer spectroscopy to investigate the formation of hematite from amorphous iron hydroxide. Inorganic Materials, 9, 1301-2, 1973.
- 94- Saraswat, I.P.; Vajpei, A.C. and Gorg, V.K.; Mössbauer resonance study of brown ferric oxyhydroxide gel. Indian Journal of Chemistry, 15A, 493-4, 1977.
- 95- Okamoto, S.; Sekizawa, H. and Okamoto, S.I.; Characterization and phase transformation of amorphous ferric hydroxide. In: Anderson, J.S.; Roberts, M.W. and Store, S.F.; Proc. of seventh Int. Symp. on the Reactivity of Solids, London, Chapman and Hall, 1972, p. 341-53.
- 96- Conforto, E.; Rechemberg, H.R. and Jafelicci Jr, M.; Mössbauer spectroscopic study of the early crystallization stage of iron (III), hydroxide particles. J. of Physical Chemistry Solids, 47(12), 1179-84, 1986.

- 97- Gittleman, I.J.; Abeles, B. and Bozowski, S.; Superparamagnetism and effects in granular Ni-SiO_2 and $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ films. Physical Review B, 9(9), 3891-7, 1974.
- 98- McDevitt, N.T. and Baun, W.L.; Infrared absorption study of metal oxides in low frequency region ($700\text{-}240\text{ cm}^{-1}$). Spectrochimica Acta, 20, 799-808, 1964.
- 99- Srivastava, A.; Sinch, P.; Gunjkar, V.G. and Sinha, A.P.B. ; Study of the thermal decomposition of iron and barium citrates. Thermochimica Acta, 86, 77-84, 1975.
- 100- Davidson, W.L.; X-ray diffraction methods as applied to powders and metals. In: Berl. W.G.; Physical Methods in Chemical Analysis, 2^a edition, New York, Academic Press, 1968, vol. 1, p. 69.
- 101- Selected Powders Diffraction Data for Minerals, Published by Joint Committee on Powder Diffraction Standards; Pennsylvania, 1974; index cards n^os: 13-534 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), 11-614 (Fe_3O_4), 15-615 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), 3-0124 ($\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$), 17-837 (FePO_4)e, 15-390 ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
- 102- Bellamy, L.J.; The Infra-Red Spectra of Complexes Molecules, London, Wiley, 2^a edition, 1968, p. 346.
- 103- Corbridge, D.E.C. and Lowe, E.; The infra-red of some inorganic phosphorus compounds. J. of the Chemical Society, p.493-502, 1954.
- 104- Greenfield, S. and Clift, M.; Analytical Chemistry of the Condensed Phosphates, Pergamon Press, New York, 1975.

- 105- Bates, T.; Ligand field theory and absorption spectra of transition-metal ions in glasses. In: Mackenzie, J.D.; Modern Aspects of the Vitreous State, London, Butterworths, 1962, cap. 5, p. 199-200.
- 106- Abritta, T. and Barros, F.S.; Luminescence and photoacoustic measurements of $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$. J. of Luminescence, 40-41, 187-8, 1988.
- 107- Deacon, G.B and Phillips, R.J.; Relationship between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. Coordination Chemistry Reviews, 33, 227-50, 1980.
- 108- Nakamoto, K.; Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3^a edition, New York, Wiley, 1989.
- 109- Edwards, D.A. and Hayward, R.N.; Transition metal acetates. Canadian Journal of Chemistry, 46, 3443-6, 1968.
- 110- Garner, C.D. and Huggles, B.; Inorganic compounds containing the trifluoroacetate group. In: Emeléus, H.J. and Sharpe, P.A.; G.; Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, London, Academic Press, vol.17, p.1-47, 1975.
- 111- Casellato, H.; Vigato and Vidali, M.; Actinide complexes with carboxylic acids. Coordination Chemistry Reviews, 26, 85-159, 1978.
- 112- Eggleton, R.A. and Fitzpatrick, R.W.; New data and a revised structural model for ferrihydrite. Clays and Clays Minerals, 36(2), 111-24, 1988.

- 113- Wertheim, G.H.; Mössbauer Effect: Principles and Applications
London, Academic Press, 1965.
- 114- Spijkerman, J.J.; Ruegg, F.C. and May, L.; The use of Mössbauer spectroscopy in iron coordination chemistry. In: Gruverman, J.I. Mössbauer Effect Methodology, London, Plenum Press, vol.7, p. 85-93, 1971.
- 115- Rotemberg, L.R.K.; Espectroscopia Mössbauer em Pequenas Partículas de Fe_2O_3 Dispersas em Teflon. Tese de Mestrado, SP, IF-USP 1981.
- 116- Coey, J.M.D. and Readman, P.W.; New spin structure in an amorphous ferric gel. Nature, 246, 476-8, 1973.
- 117- Collins, D.W.; Dehn, J.T. and Mulay, L.N.; Superparamagnetism and Mössbauer spectroscopy: A review and new results on iron dispersion. In: Gruverman, J.I.; Mössbauer Effect Methodology, New York, Plenum Press, 1967, vol. 3, p. 103-22.
- 118- Chikazani, S.; Physics of Magnetism, London, Wiley, 1964, p.8.
- 119- Van der Giessen, A.A.; The structure of iron (III) oxide-hydrate gels. J. of Inorganic and Nuclear Chemistry, 28, 2155-9, 1966.
- 120- Nunes Filho, E.; Conforto, E. and Rechemberg, H.R.; Magnetic ordering transition in amorphous Fe(III) hydroxide. J. of Magnetism and Magnetic Materials, 74, 370-6, 1988.
- 121- Moorjani, K. and Coey, J.M.D.; Magnetic Glasses, Amsterdam, 1984, cap. 1, p. 37.
- 122- Van der Giessen, A.A.; Magnetic properties of ultra-fine iron

(III) oxide hydrate particles prepared from iron (III) oxide-hydrate gels. J. of Physical Chemistry of Solids, 28, 343-6, 1967.

- 123- Weiser, H.B. and Milligan, W.O.; An electron diffraction study of hydrous oxides amorphous to x-rays. J. of Physical Chemistry, 44, 1081-94, 1940.
- 124- Couling, S.B. and Nann, S.; The influence of inorganic phosphate on the crystallization of magnetite (Fe_3O_4) from aqueous solution. J. of the Chemical Society, Chemical Communications, , 1713-15, 1985.
- 125- Cornell, R.M. and Schwertmann, H.; Influence of organic anions on the crystallization of ferrihydrite. Clays and Clays Minerals, 27(6), 402-10, 1979.
- 126- Dawson, J.W.; Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders. American Ceramic Bulletin, 67(10), 1673-8, 1988.
- 127- Aharoni, A.; Frei, H. E. and Schieber, M.; Some properties of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtained by hydrogen reduction, of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. J. of Physical Chemistry of Solids, 23, 545-54, 1962.
- 128- Swaddle, W.T. and Oltmann, P.; Kinetics of the magnetite-maghemite-hematite transformation, with special reference to hydrothermal systems. Canadian Journal of Chemistry , 58, 1763-72, 1980.
- 129- Arlidge, E. Z.; Farmer, V.C.; Mitchell, B.D. and Mitchell, W. A.; Infra-red, x-ray and thermal analysis of some aluminium and ferric phosphates. J. of Applied Chemistry, 13, 17-27, 1963.
- 130- Castner Jnr., T.; Newell, G.S.; Holton, W.C. and Slichter, C. P.; Note on the paramagnetic resonance of iron glass. J. of

Chemical Physics, 32(3), 668-73, 1960.

- 131- Kokoszka, G.F. and Gordon, G.; Electron paramagnetic resonance. In: Jonassen, H.B. and Weissberger, A.; Technique of Inorganic Chemistry, New York, Interscience Publishers, 1968, vol. VIII, p. 238.
- 132- Moore, P.; Colour in transition metal chemistry. Education in Chemistry, 19(1), 10-4, 1982.
- 133- Marusak, L.A.; Messier, R. and White, W.B.; Optical absorption spectrum of hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ near IR to UV; J. of Physical Chemistry of Solids, 41, 981-4, 1980.
- 134- Tanabe, Y. and Sugano, S.; On the absorption spectra of complex ions. (II). J. of the Physical Society of Japan, 9(5), 766-79, 1954.
- 135- Kurkjian, C.R. and Sigety, E.A.; Co-ordination of Fe^{3+} in glass. Physics and Chemistry of Glasses, 9(3), 73-83, 1968.
- 136- Bates, T.; Ligand field theory and absorption spectra of transition-metal ions in glasses. In: Mackenzie, J.D.; Modern Aspects of the Vitreous State, London, Butterworths, 1962, vol. 2, p. 239-44.
- 137- Baltã, P. and Baltã, E.; Introdution to the Physical Chemistry of the Vitreous State, England, Abacus Press, 1976, cap. 6, p. 240.
- 138- Abreu Filho, P.P.; Galembeck, F.; Gandra, F.C.G.; Baesso, M. L.; Silva, E.C. and Vargas, H.; Genesis of a solid foam: iron (III) metaphosphate transformation in sol-gel crystallization processes. Langmuir, 6(5), 1013-16, 1990.

139- Baesso, M.L.; Silva, E.C.; Gandra, F.C.G.; Vargas, H.; Abreu Filho, P.P. and Galembeck, F.; Electron spin resonance and photoacoustic studies of the crystallisation of iron (III) metaphosphate. Physics and Chemistry of Glasses, in press, 1990.