

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por MARIA DO CARMO RANGEL SANTOS VARELA e aprovado pela Comissão Julgadora.

Campinas, 24 de maio de 1991

Fernando Galembeck

Prof. FERNANDO GALEMBECK - Presidente da Banca

" OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE

(HIDR)ÓXIDOS DE FERRO "

MARIA DO CARMO RANGEL SANTOS VARELA

TESE DE DOUTORADO

Orientador: FERNANDO GALEMBECK

1991

82-9112040

À Luiz, Juliana
e Fernando

AGRADECIMENTOS

- ao Prof. Fernando Galembeck pela atenção e pela valiosa orientação recebidas;
- a Luiz Antônio Moskin e à ACRINOR-Acrilonitrila do Nordeste S.A pelas determinações de área específica e de perfil granulométrico;
- a Moniz, Vanderley e ao Instituto Agronômico de Campinas pelos difratogramas de raios-X;
- à DOW QUÍMICA S.A. pelos espectros no infravermelho;
- ao CEPED- Centro de Pesquisa e Desenvolvimento pelos termogramas;
- ao Prof. Flávio Gandra pelas medidas de susceptibilidade magnética;
- a Valentim, José Carlos e à ELETROMETAL S. A. pelas determinações de carbono;
- a Carlos pela ajuda na microscopia eletrônica de transmissão;
- a José Carlos Oliveira pelas determinações de cloreto;
- a Joseína e Marcos pela ajuda nas análises de cromo;
- a TENACE - Engenharia e Consultoria Ltda pelo uso do microcomputador;
- a Adelson pelos desenhos;
- a Pompeu e Eduardo pela colaboração recebida;
- aos Profs. Celso Spínola, Jailson, Heloysa, Antônio e Adelaide pelo apoio recebido;
- a Norma, Ligia, Ângela e Sérgio pelo apoio recebido em Campinas;
- aos colegas Carminha, Dario, Denise, Edvani, Emília, Célia, Maria do Carmo, Mariete, Miriam, Regina, Ricardo, Sandra e Wilson pelo convívio no laboratório;
- a todos os professores e funcionários do IQ-UNICAMP e IQ-UFBA que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho;
- à CAPES pela bolsa concedida.

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

HAF - Hidroxoacetato de Ferro III

DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura

TGA - Análise Termogravimétrica

DTA - Análise Térmica Diferencial

ESR - Espectroscopia de Ressonância do Spin

Sg - Área Superficial Específica

HTS - Reação de Deslocamento a Altas Temperaturas (High Temperature Shift)

V - Vazão

SUMÁRIO

RESUMO.....	01
ABSTRACT.....	03
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	
1.1 Introdução.....	05
1.2 Objetivos.....	05
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1 Química dos Cátions Trivalentes em Meio Aquoso.....	06
2.2 Sólidos Amorfos e Sólidos Cristalinos.....	08
2.3 Decomposição Térmica de Sólidos.....	12
2.4 (Hidr)óxidos de Ferro.....	14
2.4.1 Estrutura e Propriedades de (Hidr)óxidos de Ferro.....	14
2.4.2 Decomposição Térmica de Hidroxoacetatos de Ferro III	16
2.4.3 Atividade Catalítica dos Óxidos de Ferro.....	17
2.5 Estrutura e Propriedades da Alumina. Uso como Suporte de Catalisadores.....	18
2.6 Estrutura e Propriedades da Sílica. Uso como Suporte de Catalisadores.....	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1 Procedência dos Materiais Utilizados.....	23
3.2 Metodologia.....	24
3.2.1 Preparação das Amostras de Hidroxoacetatos de Ferro III Puros ou Associados a Alumina, Sílica ou Cromo.....	24
3.2.2 Tratamento Térmico das Amostras de HAF.....	28
3.2.3 Fracionamento Magnético da Magnetita Suportada em Alumina	29
3.2.4 Análise de Nitrato.....	29
3.2.5 Determinação dos Teores de Fe(II) e Fe(total).....	30
3.2.6 Determinação do Teor de Carbono.....	30
3.2.7 Determinação do Teor de Cloreto.....	30
3.2.8 Determinação do Teor de Cromo.....	31
3.2.9 Determinação do Teor de Alumínio.....	31
3.2.10 Espectrofotometria no Infravermelho.....	31
3.2.11 Difração de Raios-X.....	32
3.2.12 Determinação da Área Superficial Específica.....	32
3.2.13 Perfil Granulométrico.....	33
3.2.14 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	33
3.2.15 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	33

3.2.16	Análise Termogravimétrica (TGA).....	34
3.2.17	Análise dos Gases Desprendidos na Decomposição Térmica do HAF	34
3.2.18	Microscopia Eletrônica de Transmissão e Difração de Elétrons.....	34
3.2.19	Medidas de Susceptibilidade Magnética.....	35

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1	Preparação de Hidroxoacetatos de Ferro. Efeito da Concentração de Acetato.....	36
4.1.1	Análise Elementar.....	36
4.1.2	Espectrofotometria no Infravermelho.....	36
4.1.3	Difração de Raios-X.....	38
4.1.4	Perfil Granulométrico.....	38
4.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	40
4.1.6	Reprodutibilidade na Preparação das Amostras.....	40
4.1.7	Discussão.....	40
4.2	Termólise de Hidroxoacetatos de Ferro III.....	43
4.2.1	Determinação de Fe(II) e Fe(total).....	44
4.2.2	Espectrofotometria no Infravermelho.....	46
4.2.3	Difração de Raios-X.....	47
4.2.4	Determinação de Carbono.....	48
4.2.5	Determinação de Área Específica.....	49
4.2.6	Perfil Granulométrico.....	50
4.2.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	52
4.2.8	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	52
4.2.9	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Difração de Elétrons (ED).....	57
4.2.10	Análise dos Gases Desprendidos na Reação de Decomposição do HAF.....	61
4.2.11	Análise Termogravimétrica (TGA).....	62
4.2.12	Reprodutibilidade dos Experimentos de Termólise.....	63
4.2.13	Discussão.....	64
4.3	Influência do Cloreto e Nitrato do Material de Partida na Formação e Termólise do HAF.....	75
4.3.1	Caracterização da Amostra Obtida a Partir do Cloreto Férrico.....	76
4.3.2	Termólise da Amostra CLHAF5.....	76
4.3.3	Discussão.....	80
4.4	Influência da Alumina na Formação e Termólise do HAF.....	82
4.4.1	Caracterização da Amostra de HAF Suportada em Alumina.....	82
4.4.2	Termólise da Amostra de HAF Suportada em Alumina.....	83
4.4.3	Fracionamento da Magnetita Suportada em Alumina	91
4.4.4	Discussão.....	99
4.5	Caracterização e Termólise do Sólido Obtido por Hidrólise Simultânea do Nitrato de Ferro e de Alumínio.....	101
4.5.1	Caracterização do Co-precipitado (ALPHAF5).....	101
4.5.2	Termólise do Co-precipitado (ALPHAF5).....	103
4.5.3	Discussão.....	103

4.5.4	Comparação entre os Métodos de Impregnação e Co-precipitação na Obtenção de (Hidr)óxidos Mistos de Ferro e de Alumínio.....	109
4.6	Influência da Sílica na Formação e Termólise do Hidroxoacetato de Ferro III.....	110
4.6.1	Caracterização do Hidroxoacetato de Ferro Obtido em Presença de Sílica.....	110
4.6.2	Termólise das Amostras de Hidroxoacetato de Ferro III Obtidas em Presença de Sílica.....	113
4.6.3	Discussão.....	118
4.7	Caracterização e Termólise de Hidroxoacetatos de Ferro contendo Cromo.....	119
4.7.1	Caracterização do HAF contendo Cromo.....	119
4.7.2	Termólise das Amostras de HAF contendo Cromo.....	121
4.7.3	Discussão.....	127
5	DISCUSSÃO GERAL.....	129
6	CONCLUSÕES.....	133
7	PERSPECTIVAS	134
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	135
ANEXOS		
ANEXO I.....		144
ANEXO II.....		146

RESUMO

Magnetita foi obtida pela decomposição térmica do hidroxoacetato de ferro III (HAF), sob nitrogênio. Foram preparados materiais de diferentes propriedades variando-se a temperatura de aquecimento do HAF e as condições de sua preparação (teor de acetato nos sólidos, material de partida e associação com outros metais).

Géis de hidróxidos de ferro III foram produzidos por hidrólise de nitrato ou cloreto férrico com amônia e transformados em HAF por sorção com acetato de amônia. A associação do HAF com outros metais foi feita por impregnação ou co-precipitação. No primeiro caso, o nitrato férrico foi hidrolisado em presença de sílica ou alumina. No outro, fêz-se a hidrólise simultânea de nitratos de ferro e de alumínio ou de nitratos de ferro e de cromo obtendo-se hidroxoacetatos mistos. Amostras de HAF, impregnadas com cromo, foram preparadas por sorção de nitrato crômico pelo sol de hidróxido de ferro, seguida de sorção do acetato. Em todos os casos os géis foram secos em estufa a 120°C.

Os sólidos assim obtidos foram aquecidos a temperaturas na faixa de 150 - 420°C, passando por transformações físicas e químicas.

A caracterização dos produtos formados e o monitoramento da termólise foram feitos usando-se os seguintes métodos: determinação de Fe(II), Fe(total) e carbono, espectrofotometria infravermelha, determinação de área específica, análise térmica (DSC e TGA), análise granulométrica, difração de raios-X, difração de elétrons e microscopia eletrônica de transmissão e de varredura.

Os resultados mostraram que a decomposição do HAF ocorre através da redução do Fe(III) pelo acetato e/ou ácido acético; paralelamente este se decompõe para dar acetona e CO₂. A quantidade mínima de acetato e/ou ácido acético necessária para converter todo o HAF em magnetita foi calculada como sendo igual a 0,04 mol de acetato / mol de ferro.

O aquecimento de amostras de HAF com diferentes teores de acetato, a cerca de 400°C, levou à formação da magnetita; entretanto a temperaturas inferiores a 360°C, os sólidos com relação molar acetato/ferro = 0,04 e 0,25 produziram uma mistura de hematita e magnetita, presumivelmente devido à existência de domínios no sólido isentos do agente redutor. Nos demais casos apenas a magnetita foi formada ao longo do aquecimento.

O uso do cloreto férrico, no lugar do nitrato férrico, não alterou as características químicas e morfológicas das magnetitas obtidas.

O HAF obtido em presença de alumina produziu, por aquecimento,

magnetita depositada de modo não uniforme sobre o suporte e com partículas menores e menos cristalinas, em relação ao material isento de alumina. O hidroxacetato misto de ferro e alumínio, por outro lado, formou por aquecimento um sólido não cristalino e de alta área superficial ($363 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

A sílica inibiu a formação da magnetita; em seu lugar foram obtidos silicatos contendo íons férrico e ferrosos.

As amostras de HAF contendo cromo formaram, com o aquecimento, magnetitas subestequiométricas e com área superficial da ordem de $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Os métodos de impregnação e co-precipitação levaram a produtos com diferentes graus de cristalinidade, áreas específicas e tamanhos de partículas.

Devido às suas propriedades morfológicas, os materiais obtidos são potencialmente úteis como catalisadores. As técnicas utilizadas na sua preparação constituem uma opção atraente para a obtenção desses materiais, em substituição aos tradicionais métodos de fusão usados na produção de catalisadores.

ABSTRACT

Magnetite was produced by heating iron(III)hydroxoacetate (IHA) under nitrogen. By varying the conditions of IHA preparations (acetate concentration in solids, starting reagents and association with other metals) and its heating temperature, materials of different properties were prepared.

Iron(III)hydroxoacetate gels were obtained through hydrolysis of iron nitrate or chloride with ammonia, followed by acetate and/or acetic acid sorption. The association with other metals was done by impregnation and coprecipitation methods. In the first case, iron nitrate was hydrolysed with ammonia in the presence of silica or alumina. In the second case, iron and chromium nitrates, or iron and aluminum nitrates, were hydrolysed simultaneously to produce mixed hydroxoacetates. IHA samples impregnated with chromium were prepared by chromium sorption in iron(III)hydroxide, followed by acetate sorption. All gels were dried in an oven at 120°C.

The solids thus obtained were heated under nitrogen in the range of 150-420°C and underwent chemical and physical transformations.

Magnetite formation was monitored by characterization of the solids, produced in several temperatures using the methods: Fe(II), Fe(total) and carbon determination, infrared spectroscopy, surface area determination, thermal analysis (DSC and TGA), particle size distribution, X-ray diffraction, electron diffraction and transmission and scanning electron microscopy.

The experimental results given in this work demonstrated that IHA produces magnetite via Fe(III) reduction by acetate and/or acetic acid; simultaneously it decomposes itself to give acetone and CO₂. 0,04 mole of acetate / mole of iron was calculated as the minimum amount of acetate required to convert all the IHA into magnetite.

By heating IHA samples containing different acetate concentrations, magnetite was produced at temperatures around 400°C; below 360°C solids with acetate/iron = 0,04 and 0,25 give a mixture of hematite and magnetite, probably due to solid domains exempt of the reducing agent. In the other cases, only magnetite was formed.

The use of iron chloride instead of iron nitrate does not modify the magnetite chemical and morphological characteristics.

Heating of IHA formed in the presence of alumina yields magnetite non-uniformly deposited on the support. These particles are smaller and less crystalline than those prepared

in the absence of alumina. On the other hand mixed aluminum and iron hydroxoacetate forms a non crystalline solid with high surface area ($363 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

Silica inhibits magnetite formation; silicates with ferric and ferrous ions were produced instead.

By heating IHA samples containing chromium, substoichiometric magnetite with high surface area was produced. Impregnation and coprecipitation methods give products with different crystallinity degrees, surface areas and particle sizes.

Due to its morphological properties the solids produced in this work can probably be used as catalysts. The methods used in this work are good options for their preparation, instead of using the traditional fusion methods.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

A química e a física dos sólidos são tópicos de importância crescente na área científica e tecnológica. É cada vez maior o interesse pela preparação reprodutível de sólidos inorgânicos com propriedades físicas e químicas bem determinadas. Entre esses sólidos destacam-se os óxidos metálicos, não só pela riqueza de suas propriedades, mas também pela sua importância na fabricação de materiais eletrônicos e magnéticos, pigmentos, catalisadores e como produtos de corrosão.

Na preparação de catalisadores os métodos usados são frequentemente empíricos. Embora exista uma vasta literatura abordando a síntese, caracterização e utilização desses materiais, poucos trabalhos se referem à natureza dos intermediários e das transformações envolvidas na formação de um catalisador.

Os processos sol-gel constituem uma boa opção para produzir catalisadores. Envolvendo precursores moleculares ou iônicos, essas técnicas permitem a formação de uma rede macromolecular inorgânica através de reações de hidrólise e condensação. A maioria das reações ocorre à temperatura ambiente, o que possibilita a fácil obtenção de sistemas multicomponentes homogêneos pela mistura das soluções correspondentes. O controle químico das reações de polimerização conduz a materiais "sob medida" tais como polímeros lineares ou pós monodispersos. Pode-se obter também pós de alta área específica com distribuições de poro otimizadas.

Neste trabalho o método sol-gel foi usado para preparar hidroxacetatos de ferro III (HAF) por hidrólise alcalina de sais de ferro. A decomposição térmica desse hidroxossal, sob nitrogênio, produziu magnetita que é a forma ativa do catalisador usado comercialmente na conversão de CO a CO₂ a altas temperaturas (1). Para obter um maior controle na preparação desses materiais, foram estudadas as transformações físicas e químicas que ocorrem ao longo da decomposição do HAF.

Os hidroxacetatos foram obtidos puros ou associados a alumina, sílica ou íons de cromo e de alumínio.

1.2 OBJETIVOS

- 1.2.1 Preparar e caracterizar magnetitas com características morfológicas e químicas adequadas ao seu uso como catalisador;

1.2.2 Determinar as transformações que ocorrem na decomposição térmica de hidroxoacetatos de ferro III (HAF), sob nitrogênio, e sua dependência com:

- (i) Teor de acetato no hidroxoacetato;
- (ii) Natureza do sal de ferro usado na preparação do HAF;
- (iii) Presença de sílica, alumina, íons de alumínio ou cromo (III) na formação dos hidroxoacetatos.

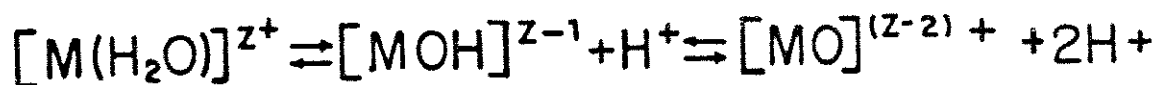
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Química dos Cátions Trivalentes em Meio Aquoso

A química dos sais inorgânicos em meio aquoso é complexa, devido às numerosas espécies que podem existir em função do estado de oxidação, do pH e da concentração (2). Quando se dissolve um cátion M^{z+} em água, ele se torna solvatado de acordo com a reação:



Dependendo da intensidade da transferência eletrônica pode ocorrer também a reação:



Portanto, em meio aquoso não complexante podem existir três tipos de ligantes: aquo (H_2O), hidroxio (OH) e oxo (O) (2). As espécies formadas podem se condensar posteriormente, resultando em outras espécies polinucleares, poliméricas ou polieletrólíticas.

No caso da hidrólise de sais de ferro III, os mecanismos de hidrólise e condensação das espécies formadas vêm sendo estudados extensivamente, mas esse estudo é limitado por difi-
cul-

dades conceituais e experimentais relacionadas aos numerosos caminhos de reação que ocorrem simultaneamente e que são impossíveis de separar (2). BLESÁ e MATIJEVIĆ (3) propuseram um esquema simplificado (figura 2.1) para os primeiros estágios de polimerização na transformação do $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ em $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Este processo resulta na formação de espécies polinucleares lineares e ramificadas (estas últimas não estão representadas na figura 2.1)

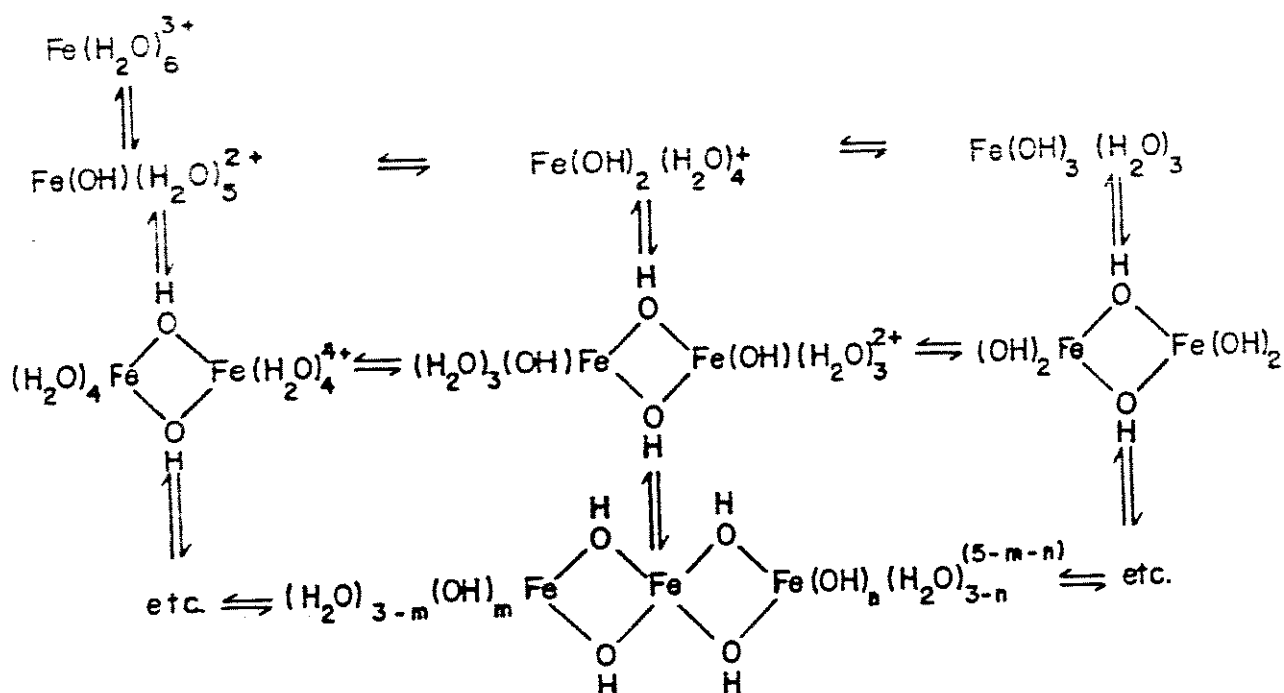


FIGURA 2.1 Matriz das reações de hidroxilação (3)

A formação de um gel ou de um precipitado a partir de precursores inorgânicos é um processo complexo que depende de vários parâmetros (4). No caso do íon Fe^{3+} , se obtém um precipitado gelatinoso quando uma base como amônia ou hidróxido de sódio é adicionada a uma solução de cloreto, sulfato, nitrato, perclorato, acetato ou oxalato de ferro III (2). Estes precipitados são amorfos e têm composição intermediária entre $\alpha\text{-FeOOH}$ (goethita) e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) (5). Géis ou sóis de óxido de ferro podem também ser obtidos pela oxidação de precursores de $\text{Fe}(\text{II})$ ou pela redução de sais de $\text{Fe}(\text{III})$. Dependendo das condições experimentais, as fases sólidas que se formam são Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\delta\text{-FeOOH}$ (2).

Com relação à influência do ânion no curso dos processos hidrolíticos sabe-se que apenas alguns deles (essencialmente nitrato e perclorato) são inertes na formação de (hidr)óxidos de ferro, embora mesmo esses possam modificar a morfologia das partículas finais. Os ânions podem influir nos processos de precipitação de três maneiras (3): (i) eles podem ser incorporados à fase sólida gerando sais básicos ou apenas sais hidratados, em vez de formar (hidr)óxidos; (ii) a estrutura das partículas pode ser determinada pela natureza do ânion; a formação da akaganeita a partir de soluções de cloreto é o melhor exemplo conhecido; (iii) a morfologia e o tamanho das partículas podem ser altamente dependentes da natureza e da concentração dos ânions presentes na solução. Essas variações são devidas ao efeito dessas espécies nos primeiros estágios de polimerização. QUIRK et alii (6) mostraram que nenhum efeito é observado quando cloreto é adicionado às soluções de Fe (III) envelhecidas.

Na hidrólise de sais de alumínio, a composição das espécies formadas não está bem determinada apesar de extensivas investigações (7). As dificuldades são decorrentes da lentidão com que o equilíbrio é alcançado especialmente na região em que ocorre a precipitação. Entretanto, os estudos feitos por diversos autores sugerem que os principais produtos da hidrólise do Al^{3+} são complexos polinucleares, mesmo quando a taxa de hidrólise é baixa. Para explicar esses resultados foram consideradas espécies do tipo $Al(OH)_3 Al^{3+}_n$ e $Al_6(OH)_{15}^{3+}$ em meio ácido e $[Al(OH)_3]_3 OH^-$ em meio básico (8,9).

Quando sais de ferro e de alumínio são hidrolisados, obtém-se um co-precipitado frequentemente referido como ferridrita de alumínio (10). Entretanto, são encontrados na literatura registros da formação de fases sólidas, contendo ferro e alumínio, por substituição catiônica ou pela mistura dos (hidr)óxidos, tanto em preparações de laboratório como na natureza (11).

Os géis de (hidr)óxidos de cromo podem ser obtidos por hidrólise de sulfato, nitrato, cloreto ou acetato de cromo III com amônia ou hidróxido de potássio (12). SINGH et alii (13) mostraram que estes géis têm a estequiometria $[Cr(OH)_3 (H_2O)_3]_n$, nH_2O e que os grupos hidroxilas se condensam para formar ligações Cr-O-Cr sem decréscimo do número de coordenação do Cr^{+3} . O produto final da oxidação é $\alpha-Cr_2O_3$ (2).

2.2. Sólidos Amorfos e Sólidos Cristalinos

Os sólidos amorfos são caracterizados por um ordenamento de curto alcance e ausência de ordenamento a longas distâncias. Nesta classe estão incluídos muitos materiais de grande importância na área científica e de engenharia (14).

Esses materiais podem ser obtidos quando a velocidade de cristalização é desprezível em relação à de resfriamento do fundido. Quando um vidro é resfriado, a temperaturas altas os átomos têm liberdade para se movimentar e responder às tensões de cisalhamento. Durante o resfriamento, ele contrai rápida e continuamente porque, com o aumento da agitação térmica, os átomos desenvolvem arranjos de empacotamentos mais eficientes.

Na ausência de cristalização, a contração continua até uma certa temperatura, denominada temperatura de transição vítrea, T_g , em que o coeficiente de expansão diminui bruscamente e o material se torna um vidro rígido. Abaixo de T_g não existem mais mudanças de posição dos átomos e apenas as vibrações podem causar ainda alguma contração (figura 2.2) (14).

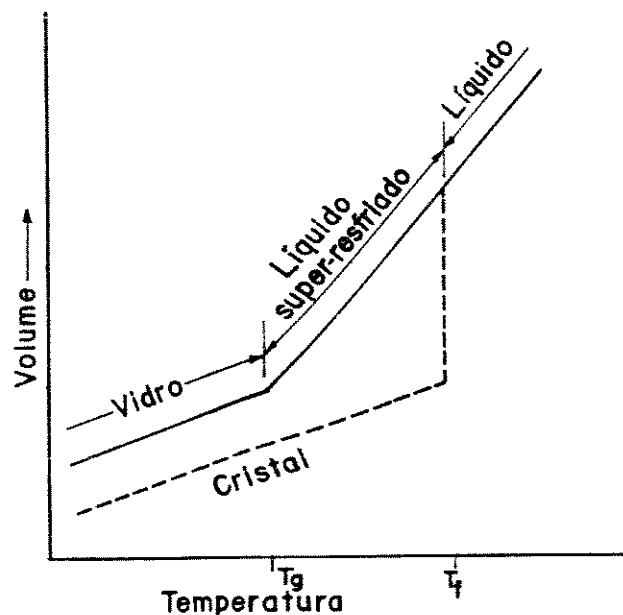


FIGURA 2.2 Variações volumétricas em líquidos super-resfriados e vidros (14)

Os materiais amorfos podem também ser obtidos quando a velocidade da reação química de formação de uma substância é maior que a de sua cristalização (15). Isto ocorre com muitos óxidos metálicos; o óxido de ferro hidratado amorfo, por exemplo, pode ser obtido em meio aquoso pela mistura de uma solução de sal de ferro e hidróxido de amônio (16).

Nos materiais cristalinos os átomos estão arrançados num modelo tridimensional ordenado e repetido. Nos sólidos amorfos, entretanto, não existe um padrão regular de repetição (ausên-

cia de ordenamento a longas distâncias). A figura 2.3 ilustra a diferença entre o arranjo de átomos num cristal hipotético A e num vidro B de mesma composição A_2B_3 . Nos dois casos o arranjo de átomos de oxigênio em torno de A é uniforme, mas o cristal possui um ordenamento adicional dos grupos AB_3 num padrão repetitivo que falta no vidro (17).

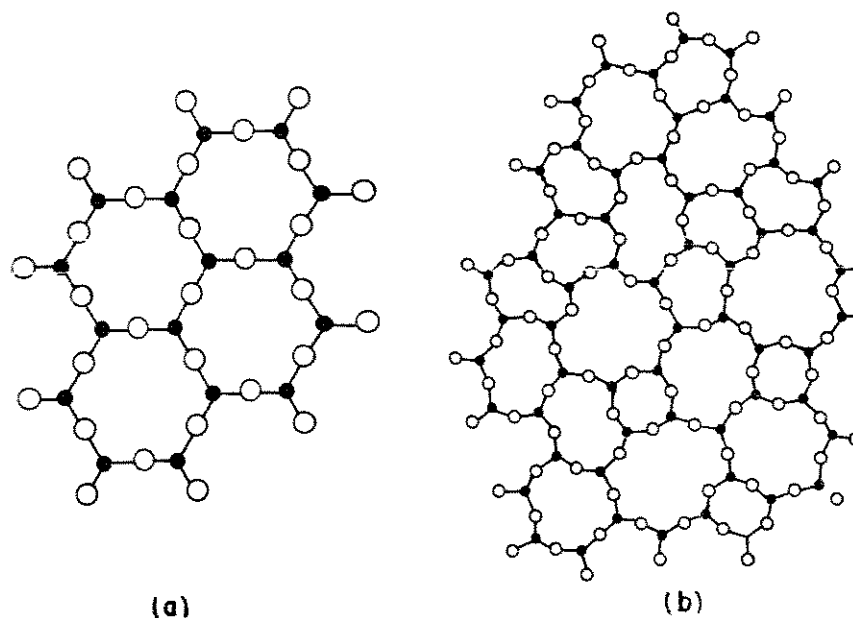


FIGURA 2.3 Representação bidimensional da diferença entre
(a) um cristal A e
(b) um vidro B
de mesma composição química A_2B_3 (17)

O ordenamento a curtas distâncias, observado nos materiais cristalinos e amorfos, se deve às forças de curto alcance que aparecem quando as espécies (átomos, moléculas ou íons) estão tão próximas que a superposição das distribuições eletrônicas não podem ser negligenciadas (18). Este ordenamento pode ser detectado por espectrofotometria no infravermelho, já que este método é sensível aos movimentos vibracionais da espécie.

As forças de longo alcance são responsáveis pelo ordenamento a longas distâncias e aparecem quando as espécies se encontram a distâncias em que as superposições das distribuições eletrônicas podem ser negligenciadas. Dessa forma, as interações entre essas espécies podem ser tratadas em termos da eletrostática clássica. Estas forças são do tipo atrativo e são devidas à natureza elétrica dos núcleos e elétrons. Existem três possíveis contribuições para as forças atrativas dependendo da natureza das

espécies que interagem: (i) eletrostática, que se deve à energia coulombiana associada com os momentos dipolares, quadripolares e de ordem superior; (ii) de indução, devidas à polarização de uma espécie neutra por outra; (iii) de dispersão, resultante da interação entre dipolos instantâneos de duas moléculas (18).

O ordenamento a longas distâncias é detectado por métodos de difração tais como difração de elétrons ou de raios-X. Por isso os sólidos cristalinos apresentam acentuados efeitos de difração enquanto os materiais amorfos mostram apenas halos nos difratogramas de raios-X (17). Entretanto, a experiência mostra que um sólido pode apresentar picos nos difratogramas de elétrons e bandas largas e difusas no de raios-X devido ao comprimento de onda menor e eficiência maior da difração de elétrons (19). Nesta técnica a voltagem utilizada depende do microscópio, mas o comprimento de onda dos elétrons é da ordem de 10^{-2} Å; nos métodos de difração de raios-X o comprimento de onda depende do tubo de radiação usado para produzir esses raios, mas o comprimento de onda é da ordem de 0,4 - 2 Å. Pela equação de Scherrer o tamanho dos cristais pode ser calculados através da expressão (20):

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.1)$$

que expressa a dimensão principal do cristal, D , normal aos planos de difração, como uma função inversa da largura de difração, β . Na equação:

λ = comprimento de onda dos raios-X, em Å

θ = ângulo de Bragg

K = constante de forma do cristal

O meio mais rápido e simples para se obter β é a medida das larguras à meia altura dos picos nos difratogramas, seguida das correções instrumentais e devidas à largura do duplete $K\alpha$.

A constante K na equação de Scherrer é geralmente referida como uma constante de forma e seu valor depende da forma do cristal e dos índices dos planos de difração.

Usando a equação de Scherrer pode-se entender por que um material pode apresentar anéis nítidos nos difratogramas de elétrons e halos nos difratogramas de raios-X. Comparando-se os resultados de

difração de um microscópio que opere a 80 KV ($\lambda=0,03 \text{ \AA}$) com os de um difratômetro que use radiação de $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda=1,7889 \text{ \AA}$) tem-se, pela equação de Scherrer:

$$\frac{\beta_x}{\beta_e} = 59,6$$

onde β_x e β_e representam a largura do pico à meia altura obtido por difração de raios-X e de elétrons respectivamente.

A relação β_x/β_e mostra que para um mesmo material, de mesmo tamanho de partícula, a largura de linha no difratograma de raios-X será cerca de 60 vezes maior do que aquela no difratograma de elétrons. Isto quer dizer que na difração de elétrons poucos planos ordenados já são suficientes para causar difração.

A difração de raios-X e de elétrons detectam ordenamentos a distâncias de até $0,1-100 \text{ \AA}$.

2.3 Decomposição Térmica de Sólidos

A reação de decomposição térmica de sólidos pode ser representada pela equação:



Essa reação é localizada começando em regiões específicas do material e depois se estendendo por todo o volume. Se o produto sólido formar uma camada porosa em torno do reagente, os gases formados durante a reação podem escapar sem dificuldade através dos poros e neste caso a etapa determinante da velocidade de reação será a que ocorre na interface A/B. Por outro lado, se a camada B for compacta, a velocidade depende do transporte do gás através da película do produto. A ocorrência de um ou outro fenômeno depende da natureza das regiões onde a reação começa, que podem ser deslocamentos ou microfalhas cristalinas (21).

As reações no estado sólido diferem daquelas que ocorrem em sistemas líquidos ou gasosos, nos quais a velocidade das reações isotérmicas pode ser descrita pela concentração dos reagentes e produtos. Devido à complexidade dos sistemas sólidos, a velocidade não pode ser interpretada do modo usual; a concentração, e parâmetros como ordem de reação e molecularidade, por exemplo, perdem completamente o significado. Entretanto, a morfologia e o estado atômico dos sólidos determinam suas transformações químicas, sua velocidade e seu mecanismo. Não foi ainda formulada uma teo-

ria geral sobre esse tipo de reação, já que é difícil controlar ou conhecer de antemão algumas variáveis, como o tipo e a concentração das imperfeições superficiais. Experimentalmente, contudo, encontra-se curvas cinéticas, como aquela mostrada na figura 2.4, onde se representa o grau de decomposição em função do tempo, em condições isotérmicas (21).

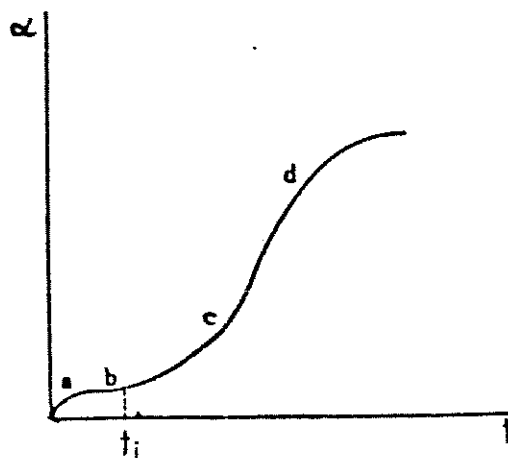


FIGURA 2.4 Variação do grau de decomposição (α) com o tempo de reação (21)

Do ponto de vista microscópico os sólidos nunca são isotrópicos, e os sítios na rede, em dimensões atômicas, não são homogêneos, ou seja, não possuem a mesma energia. Estes sítios são as extremidades, picos e, em dimensões maiores, os deslocamentos, etc. Nessas regiões existe excesso de energia livre e as espécies possuem maior mobilidade, de modo que a reação química pode começar nestes locais. O progresso da reação é facilitado pelo contínuo aumento da desordem e de vacâncias. Durante os processos de decomposição, o número crescente de moléculas provoca tensões mecânicas destruindo a rede e aumentando as possibilidades de uma nucleação posterior. Portanto, o progresso de reações desse tipo é principalmente controlado por eventos mecânicos.

O primeiro estágio da reação é a etapa de iniciação (trecho *ab* da figura 2.4) que é a de maior energia de ativação. Ela gera deslocamentos em sítios de alta energia, mais favoráveis à reação por causa das tensões desenvolvidas. Nesta fase, ocorre evolução de gás devido à sua dessorção e/ou à decomposição de regiões superficiais particularmente ativas. No tempo t_i a velocidade de decomposição começa a aumentar rapidamente (zona *c*) até alcançar o ponto de inflexão em que a mesma decresce, até que a zona *d* seja atingida. Nesta região a velocidade da reação é praticamente nula (21).

A cinética e o mecanismo de decomposição térmica de sólidos são

influenciadas por muitos fatores (24):

1. Geometria da rede cristalina, tipo e direção das ligações químicas e anisotropia das propriedades químicas por elas determinadas;
2. Tamanho e morfologia dos cristais;
3. Macro e microdefeitos dos cristais;
4. Pressões dos produtos gasosos de decomposição;
5. Dependência do mecanismo e localização da reação com as condições nas quais ela ocorre e com as variações do grau de decomposição da substância original.

2.4 (Hidr)óxidos de Ferro

2.4.1 Estrutura e Propriedades dos (Hidr)óxidos de Ferro

Os óxidos de ferro são encontrados na forma anidra (izoita, magnetita, hematita, maghemita e martita) e na forma hidratada (goethita, lepidocrocita, akaganeita e ferridrita).

A izoita ou FeO pode ser preparada pelo aquecimento do ferro sob oxigênio numa pressão parcial baixa, ou pelo aquecimento do oxalato de ferro II no vácuo. É instável abaixo de 575°C , mas pode ser obtida como fase metaestável por resfriamento rápido. É sempre deficiente de ferro, com proporções ferro/oxigênio variando entre $\text{Fe}_{0,84}\text{O}$ ou $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$, e cristaliza no sistema cúbico de face centrada, semelhante ao do NaCl (24).

A magnetita, Fe_3O_4 , é um óxido não estequiométrico contendo íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . Ele pode ser preparado pela oxidação parcial do FeO ou pelo aquecimento do Fe_2O_3 acima de 1400°C sob nitrogênio, entre outros métodos (24). A estrutura desse óxido pode ser descrita como um conjunto cúbico de face centrada formado por átomos de oxigênio que delimitam dois sítios cristalográficos: o do tipo B é octaédrico, definido por seis átomos de oxigênio dispostos como num octaedro; o do tipo A é tetraédrico, definido por quatro átomos de oxigênio nos vértices de um tetraedro (figura 2.5). Existem dois sítios B e um sítio A por grupo Fe_3O_4 . Essa estrutura é considerada um espinélio inverso porque os íons divalentes ocupam a metade dos sítios B enquanto os trivalentes ocupam os sítios A e metade dos sítios B (24,25).

A hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, tem a estrutura do corundum com oxo-ânions densamente empacotados de forma hexagonal e com átomos de ferro ocupando $2/3$ dos sítios octaédricos. Este óxido é paramagnético e

pode ser obtido pela oxidação do ferro a temperaturas elevadas ou por oxidação do FeO e Fe_3O_4 a temperaturas moderadas (24,25).

A maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, é a forma metaestável do trióxido de di-ferro e pode ser preparada por oxidação da magnetita. É ferromagnética e possui estrutura de um espinélio com os íons férricos ocupando os sítios tetraédricos e octaédricos (24,25).

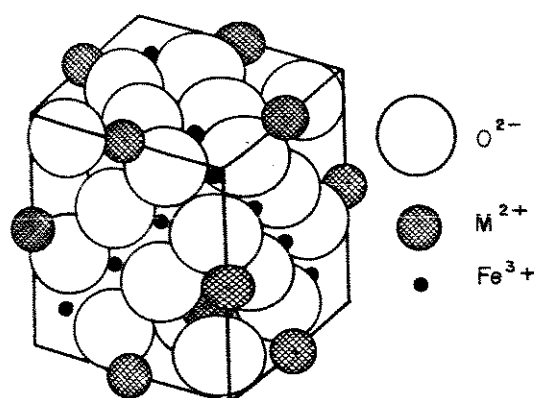


FIGURA 2.5 Estrutura de um espinélio (25)

O trióxido de di-ferro pode ainda cristalizar em octaedros numa forma diferente da que lhe é própria (pseudomorfose) conhecida como martita, Fe_2O_3 (25).

A goethita, $\alpha\text{-FeO.OH}$ cristaliza no sistema ortorrômbico com os átomos de oxigênio formando um conjunto hexagonal compacto com oito sítios octaédricos e dezesseis sítios tetraédricos. Pode ser obtida por oxidação do Fe(OH)_2 ou por hidrólise de sais de ferro, entre outros métodos (25).

A lepidocrocita, $\gamma\text{-FeO.OH}$, possui estrutura ortorrômbica com os íons Fe^{3+} ocupando os sítios octaédricos (25).

A akaganeita, $\delta\text{-FeO.OH}$, tem estrutura hexagonal compacta com os íons Fe^{3+} ocupando sítios tetraédricos e octaédricos (25).

A estrutura e a constituição mineralógica da ferridrita estão sendo estudadas extensivamente (26,27) mas os resultados são conflitantes. De acordo com esses estudos a composição da ferridrita sintética deve estar entre $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sendo $\text{Fe}_5\text{O}_{12}\text{H}_9$ a fórmula mais aceita. A coordenação do ferro varia entre totalmente octaédrica ou tetraédrica ou uma mistura das duas. A distribuição do ferro não segue um padrão regular. Foram propostos modelos estruturais com átomos de oxigênio densamente

empacotados tanto em forma hexagonal como duplamente hexagonal. O tamanho dos cristais varia entre 30 e 70 Å (28).

No modelo estrutural da ferridrita, proposto por EGGLETON e FITZPATRICK (26), os átomos de oxigênio estão densamente empacotados de forma duplamente hexagonal, em concordância com aquele sugerido por HARRISON *et alii* (29) (figura 2.6). Duas camadas de átomos de ferro octaédricamente coordenados são ligadas por duas outras camadas de átomos de ferro coordenados tetraédrica e octaédricamente na razão 5:2 respectivamente.

Os estudos desenvolvidos por EGGLETON e FITZPATRICK (26) permitiram explicitar os picos largos observados nos difratogramas de raios-x como sendo o resultado do pequeno tamanho das partículas e não da deformação dos cristais ou não cristalinidade do material. A distribuição não regular dos cátions pode ser responsável pela instabilidade relativa e pelo pequeno tamanho dos cristais e as distorções resultantes de um padrão não repetitivo em cada camada pode limitar o crescimento deles.

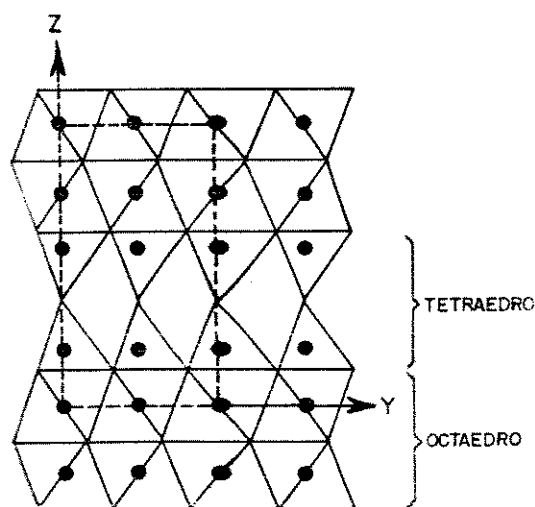


FIGURA 2.6 Modelo estrutural da ferridrita (26)

2.4.2 Decomposição Térmica de Hidroxoacetatos de Ferro III

Em 1978 SHIMOKAWABE *et alii* (30) obtiveram magnetita a partir da decomposição térmica do $\text{Fe}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$, quando estudavam a influência da atmosfera de preparação na atividade catalítica de óxidos de ferro. Os experimentos nos quais foi produzida a magnetita foram conduzidos sob nitrogênio a temperaturas de 500 a 800°C.

Em 1987 GALEMBECK *et alii* (31) mostraram que a decomposição térmica do hidroxoacetato de ferro III (HAF), não estequiométrico e não cristalino, é acompanhada de transformações químicas e físicas, evidenciadas por mudanças no grau de cristalinidade, área específica e composição química dos sólidos tratados a diferentes temperaturas na faixa de 150 a 400°C. Neste trabalho observou-se que com o aquecimento, sob nitrogênio, o HAF amorfo perde os grupos acetato e hidroxila, e libera amônia, CO₂, acetona e ácido acético formando a magnetita como produto final. A partir de experimentos usando ESR (Espectroscopia de Ressonância do Spin) (32) foi constatada a existência de um limiar de temperatura do início da decomposição do HAF. Esta temperatura, entretanto, difere da temperatura de transição vítrea (T_g) para vidros e polímeros porque a decomposição do HAF envolve também uma reação química.

2.4.3 Atividade Catalítica dos Óxidos de Ferro

Os óxidos de ferro constituem um importante grupo de catalisadores industriais devido às suas propriedades químicas e ao seu baixo custo. Eles vêm sendo utilizados comercialmente numa grande variedade de reações químicas tais como: síntese do amônia, conversão de monóxido a dióxido de carbono a altas temperaturas (1), reação de Fischer-Tropsch (33), desidrogenação oxidativa do buteno a butadieno, desidrogenação do etilbenzeno a estireno e oxidação do propeno a acrilonitrila (34). Fora do âmbito industrial existem registros da atividade catalítica dos óxidos de ferro em reações como a isomerização do ciclopropano (35) e conversão do etanol a acetona (36).

Os catalisadores usados industrialmente na síntese da amônia são preparados pela fusão da magnetita com pequenas quantidades de óxidos de silício, alumínio, potássio e cálcio e traços de óxidos de titânio, vanádio e zircônio a temperaturas de aproximadamente 1600°C. Os óxidos adicionados ou promotores são geralmente classificados como texturais ou estruturais dependendo da sua função básica. Os promotores texturais (óxidos refratários) contribuem para formar catalisadores de áreas específicas altas e estáveis. Os promotores estruturais (óxidos metálicos básicos) aumentam a atividade do catalisador. A forma ativa do catalisador da síntese da amônia é o ferro metálico produzido pela redução da magnetita sob atmosfera de H₂/N₂ a cerca de 450°C, normalmente *in situ* (37).

Na conversão do monóxido a dióxido de carbono a altas temperaturas ("high temperature shift " ou HTS) a fase estável do óxido de ferro sob as condições operacionais é a magnetita que é provavelmente a fase ativa. O catalisador também contém Cr₂O₃ que atua como promotor textural. Quando preparado, o ferro está na forma de hematita e é reduzido a magnetita *in situ* (1).

Os catalisadores de ferro usados na síntese de Fischer-Tropsch contêm Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , Cr_2O_3 e K_2O como promotores e SiO_2 como suporte. Eles são preparados por técnicas de precipitação ou por fusão a temperaturas elevadas. Na temperatura de fusão, e em contato com o ar, a magnetita é a fase estável do óxido de ferro, mas a forma ativa do catalisador é ferro metálico. Normalmente essa redução é feita com o hidrogênio antes do material ser introduzido no reator (33).

Na desidrogenação oxidativa do buteno a butadieno o catalisador passa por um ciclo de oxidação-redução em que o ferro é reduzido e a seguir oxidado. Os promotores mais comuns são zinco, manganês e cromo que são considerados promotores estruturais e texturais (34).

Na produção comercial do estireno a partir da desidrogenação do etilbenzeno, o catalisador é um óxido de ferro contendo carbonato de potássio. Neste caso uma corrente de vapor d'água é suprida ao sistema para manter o ferro num alto estado de oxidação (34).

A produção da acrilonitrila, através da amoxidação do propeno, se tornou um processo industrialmente importante a partir da descoberta de uma série de catalisadores de óxidos metálicos por IDOL *et alii* (38) na SOHIO. Os catalisadores de terceira geração, anunciados em 1972 por esta empresa, possuem uma composição complexa tal como Mg^{II} , $\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{Bi}^{\text{III}}(\text{MoO}_4)_{12}\text{O}_{12}$, onde M^{II} representa diversas quantidades de Ni^{2+} e Co^{2+} (38).

Os catalisadores de ferro usados na isomerização do ciclopropano são sólidos ácidos preparados por sulfatação do Fe_2O_3 . Foi demonstrado (35) que o íon sulfato aumenta as propriedades ácidas de alguns sólidos (ZrO_2 , TiO_2 e Fe_2O_3) tornando-os ativos cataliticamente em reações de isomerização.

A transformação do etanol em acetona sobre hematita foi estudada usando-se diversos promotores. Concluiu-se que o mais eficiente é o $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ que mostrou a mais alta estabilidade, atividade e seletividade (36).

2.5 Estrutura e Propriedades da Alumina. Uso como Suporte de Catalisadores

A química estrutural da alumina é complexa devido à existência de numerosas fases e da dependência da estrutura desse sólido com o método de preparação. Quando um precipitado é formado a partir de uma solução de alumínio, a sua natureza (se é amorfo ou cristalino e a estrutura do cristal) depende de condições tais como temperatura e pH. Entretanto, mesmo quando o precipitado inicial é um hidrogel, a estrutura amorfa nunca é mantida (exceto transitoriamente) na desidratação (39).

Os produtos da desidratação dependem dos materiais de partida, condições de reação e impurezas existentes no meio. Muitos desses sólidos não são fases estáveis e distintas termodinamicamente e muitas estruturas são bastante semelhantes. Entretanto o produto final obtido a altas temperaturas (1470 K) é sempre a α -alumina (corundum). Todas as outras formas, que resultam da desidratação a temperaturas mais baixas, se aproximam em alguma extensão de um modelo no qual os átomos de oxigênio estão distribuídos na estrutura de um espinélio distorcido de simetria cúbica, onde nem todas as posições dos cátions estão ocupadas e na qual existem vários graus de desordem desses cátions. Em termos gerais, os produtos da desidratação podem ser classificados em duas categorias, dependendo da temperatura de desidratação. Abaixo de 720 K os sólidos obtidos são γ -, η - e χ -alumina. As formas θ e κ são formadas a temperaturas mais altas (1070 -1170 K) (39).

A sequência de desidratação envolvendo a gibbsita, bayerita e bohemita (de composição $\text{AlO}(\text{OH})$) está sumarizada na figura 2.7 (40).

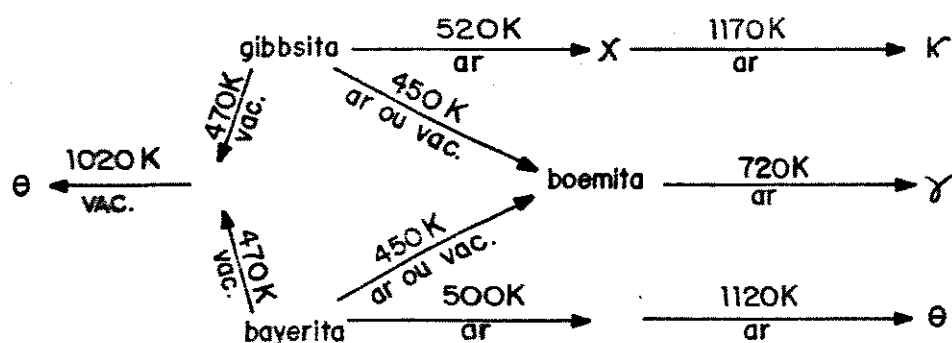


FIGURA 2.7 Sequência de desidratação dos (hidr)óxidos de alumínio (40)

A extensão com a qual essas reações ocorrem nos diversos caminhos alternativos é controlada pelo tamanho de partícula, grau de cristalinidade e temperatura (39).

A alumina é o suporte para catalisadores mais amplamente utilizado. Ela é inerte em relação à maioria dos sistemas reacionais, é estruturalmente estável em temperaturas altas e existe numa variedade de formas com áreas superficiais que variam entre valores inferiores a $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ até cerca de $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (41).

Em reações que ocorrem a altas temperaturas existem várias formas adequadas de alumina que podem ser usadas como suporte. Elas são produzidas por fusão a cerca de 2000°C num forno elétrico de modo a tornar o material um suporte refratário com boa estabilidade mecânica (41).

2.6 Estrutura e Propriedades da Sílica. Uso como Suporte de Catalisadores

Assim como a alumina, a sílica ocorre em muitas formas sólidas mostradas na figura 2.8 e na tabela 2.1. Ela ocorre na natureza principalmente como quartzo, mas também ocorre como cristobalita e tridimita. Estes sólidos diferem no modo como os tetraedros de SiO_4 estão arrumados no espaço (42, 43).

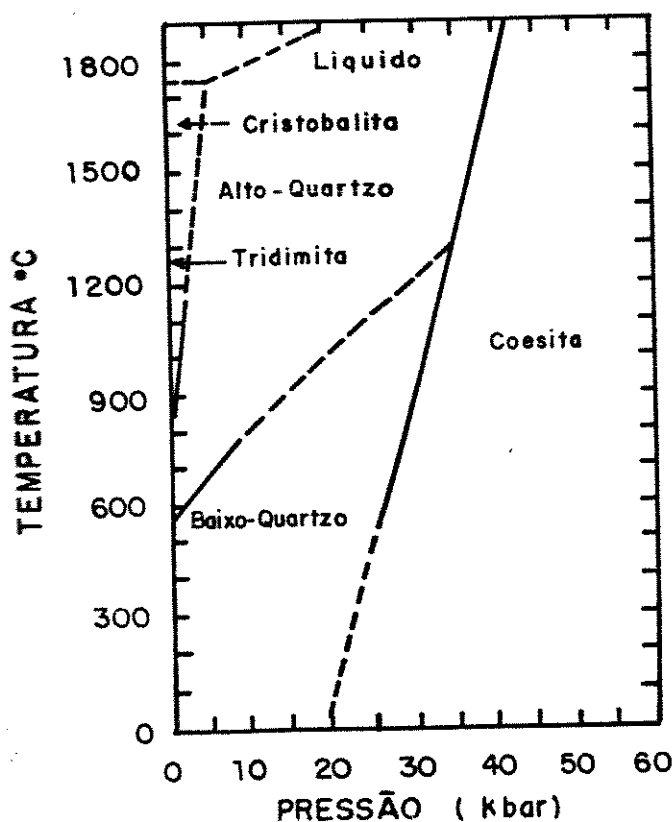


FIGURA 2.8 Diagrama de fases da sílica (42)

A pressões ultra-altas (cerca de $1,2 \cdot 10^{10}$ Pa) e temperaturas em torno de 1300°C se forma um tipo especial de sílica ("stishovita") que é 60% mais densa que o quartzo e também menos reativa que ele (43).

TABELA 2.1 Formas sólidas da sílica (42)

Nome	Faixa de estabilidade térmica a 1 atm	Simetria
Quartzo	Abaixo de 573°C	Hexagonal-P, trigonal trapezoidal
Alto quartzo	$573-870^{\circ}\text{C}$	Hexagonal-P, hexagonal trapezoidal
Baixa tridimita	Abaixo de 117°C	Ortorrômico
Tridimita média	$117-163^{\circ}\text{C}$	Hexagonal
Alta tridimita	$163-1470^{\circ}\text{C}$ (estável a $870-1470^{\circ}\text{C}$)	Hexagonal, dihexagonal dipiramidal
Baixa cristobalita	Abaixo de 200°C	Tetragonal, tetragonal trapezoidal
Alta cristobalita	$200-1720^{\circ}\text{C}$	Isométrico, "tetaroidal"
Caetita	Metaestável nas condições ordinárias	Tetragonal, tetragonal trapezoidal
Coesita	Metaestável nas condições ordinárias	Monoclínico, prismático
"Stishovite"	Metaestável nas condições ordinárias	Tetragonal, ditetragonal dipiramidal

A sílica é facilmente vitrificada. Em contraste com suas formas cristalinas, o quartzo vítreo tem unidades SiO_4 tetraédricas arrumadas de forma desordenada (figura 2.9). O quartzo vítreo é estável térmica e quimicamente sendo por isso usado na fabricação de aparelhos químicos e instrumentos óticos (43).

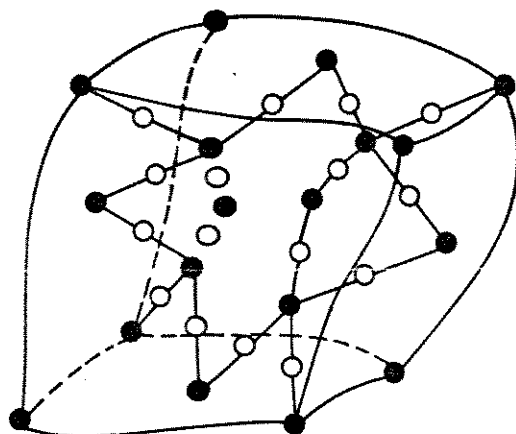


FIGURA 2.9 Estrutura da sílica amorfa (44)

Embora a sílica não seja usada como suporte de catalisadores, tão frequentemente quanto a alumina, ela é útil em muitos casos em que a alumina não é adequada. A sílica é muito mais resistente ao meio ácido e como consequência é mais satisfatória que a alumina nestes casos. A baixa reatividade da sílica com outros componentes do catalisador, sob calcinação, pode também ser uma vantagem. Entretanto, um fator que deve ser considerado com relação a esse suporte é que a temperaturas iguais ou superiores a 600°C e pressões de 1 mPa ou mais, em atmosfera redutora, ela sublima e depois se deposita nos pontos mais frios ou de pressões mais baixas (42).

A sílica pode ser preparada por vários métodos mas vale a pena mencionar aquela obtida na fase vapor ("fumed silica"). Ela é derivada da oxidação do tetracloreto de silício numa corrente de oxigênio ou ar e é um material altamente disperso e pouco denso. Esse tipo de sílica é o mais reativo e possui uma maior tendência para formar silicatos (42).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Procedência dos Materiais Utilizados

- *Ácido acético glacial (99,7 %) p.a.- Merck
- *Ácido bórico p.a.- Merck
- *Ácido fosfórico (85 %) p.a.- Merck
- *Ácido nítrico (65 %) p.a.- ACS
- *Ácido sulfúrico (95-97 %) p.a.- Merck
- *Aerosil 200 -doado por Unilever,Port Sunlight
- *Alcool etílico absoluto (99,8 %) p.a.- Merck
- *Alumina 90 - Merck
- *Bicromato de potássio p.a.- Ecibra
- *Carbonato de potássio anidro p.a.- Reagen
- *Carbonato de sódio anidro p.a.- ACS
- *Cloreto estanoso p.a., $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Merck
- *Cloreto férrico p.a., $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Riedel
- *Cloreto de mercúrio II p.a.- Merck
- *Difenilaminosulfonato de bário p.a.- Quimis
- *Hidróxido de amônio (25 %) p.a.- Merck
- *Hélio de alta pureza- White Martins
- *Iodeto de cézio p.a.- Riedel
- *Mistura padrão N_2/He (10 % em N_2)- White Martins
- *Nitrato de alumínio p.a., $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - Mallinckrodt
- *Nitrato de cromo III p.a., $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - Vetec
- *Nitrato de ferro III p.a., $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -Reagen
- *Nitrato de prata p.a.- Reagen
- *Nitrogênio pré-purificado- White Martins

- *Permanganato de potássio p.a. - Baker
- *Silicagel 60 - Merck
- *Silicagel 60G - Merck
- *Sulfato de sódio p.a., $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - Carlo Erba
- *Sulfato ferroso p.a., $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - Reagen
- *Sulfato ferroso amoniacal p.a., $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Merck
- *Tiocianato de mercúrio II p.a. - Reagen

3.2 Metodologia

A metodologia empregada neste trabalho consta de três etapas:

- (i) Preparação das amostras de hidroxacetato de ferro III (HAF) puras ou associadas a alumina, sílica ou íons de alumínio e cromo;
- (ii) Tratamento térmico dessas amostras a seis diferentes temperaturas, sob atmosfera de nitrogênio;
- (iii) Caracterização das amostras de HAF, e daquelas tratadas termicamente, por análise elementar, espectrofotometria no infravermelho, difração de raios - X, determinação da área superficial específica, determinação do perfil granulométrico, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, difração de elétrons, calorimetria diferencial de varredura e análise termogravimétrica.

3.2.1 Preparação das Amostras de Hidroxacetato de Ferro III Puros ou Associadas a Alumina, Sílica ou Cromo

As amostras de HAF foram preparadas usando-se o método descrito na ref.(31) com algumas modificações (figura 3.1).

0,25 mol do sal de ferro foi dissolvido em água completando-se o volume de 250 ml. A seguir, 125 ml de uma solução aquosa de hidróxido de amônio concentrado (25%) foram adicionados sob agitação e à temperatura ambiente.

A adição da base foi feita lentamente no início (10% do volume) e depois rapidamente. 100 ml de água foram adicionados para reduzir a viscosidade do meio. Após 15 min de vigorosa agitação, o sol foi centrifugado (2000 rpm, 5 min), o sobrenadante foi descartado e o gel foi lavado com uma solução de acetato de amônio cuja concentração foi variada em algumas amostras (vide tabela 3.1).

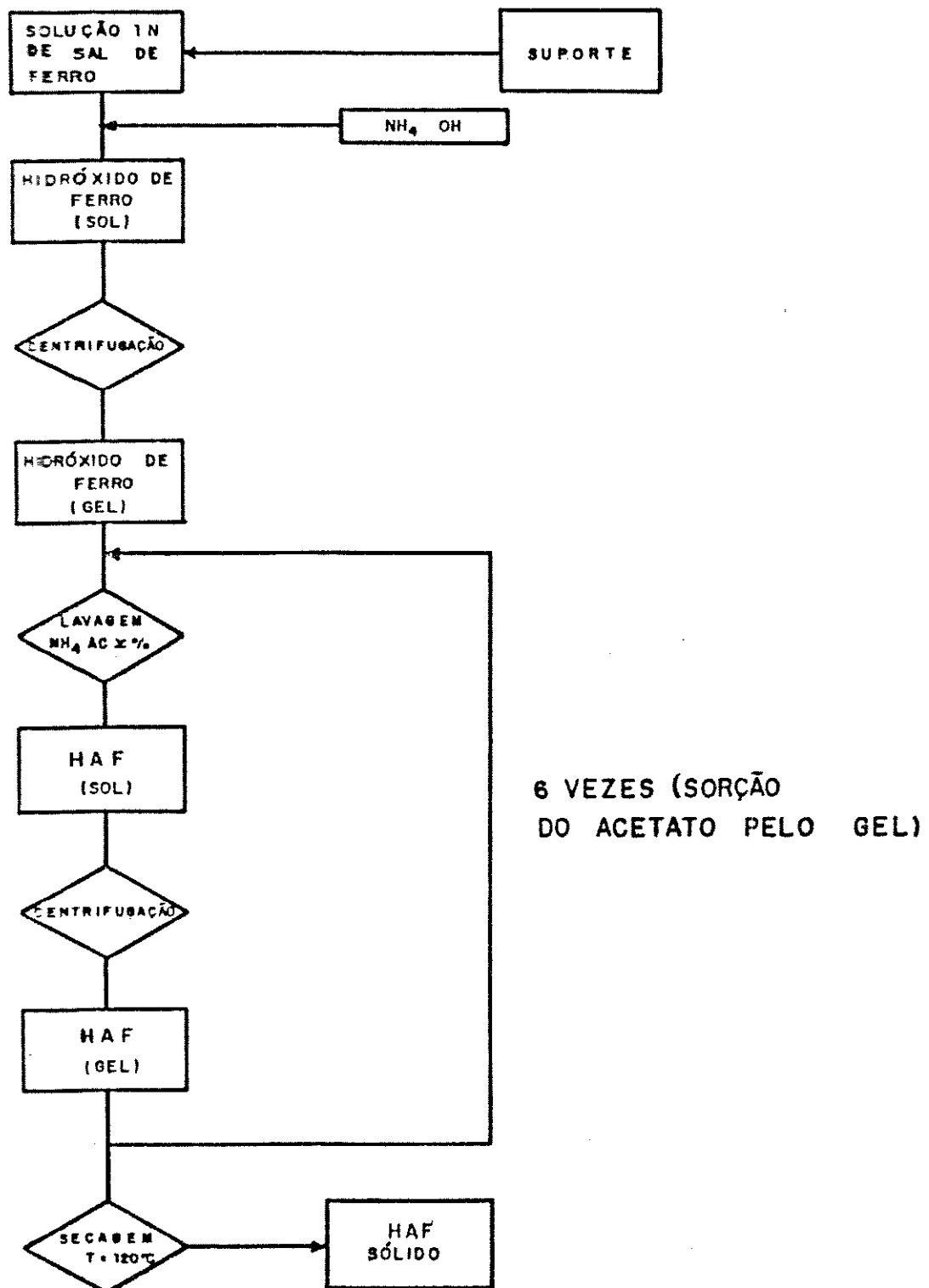


FIGURA 3.1 Esquema geral de obtenção de amostras de HAF

A dispersão foi centrifugada (2000 rpm, 5 min) e o gel foi novamente lavado. O processo foi repetido até completar um total de 6 lavagens ou sorções.

Após a sétima centrifugação o gel foi seco em estufa a cerca de 120°C por um tempo necessário para se obter uma massa de 27g do sólido final (aproximadamente 3 horas). Este valor de massa final foi estabelecido arbitrariamente visando padronizar o procedimento.

Depois de seco, o sólido foi moído num moinho de rolos, passado numa peneira de 200 mesh e homogeneizado por agitação mecânica durante cerca de meia hora. Depois disso, o material foi estocado sob as condições ambientes.

TABELA 3.1 Preparação de amostras de HAF puras e suportadas por impregnação

Método	Sal de ferro	c	Suporte	Amostra de HAF obtida
A	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0,5	-	HAF05
B	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2	-	HAF2
C	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	5	-	HAF5
D	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	20	-	HAF20
E	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5	-	CLHAF5
F	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	5	ALUMINA (39,8 g)	ALHAF5
G	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	5	SILICAGEL 60 (46,9 g)	SIHAF5
H	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	5	SILICAGEL 600 (46,9 g)	SIGHAF5
I	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	5	AEROSIL 200 (46,9 g)	AEHAF5

c = Concentração da solução de acetato de amônia usada nas lavagens do gel (m/v).

Foram preparadas amostras de HAF puras e suportadas. No primeiro caso, usou-se soluções de lavagem de várias concentrações e

diferentes materiais de partida. No segundo caso utilizou-se a alumina e três tipos de sílica como suporte (tabela 3.1).

As amostras de HAF contendo cromo foram preparadas através dos métodos de impregnação e co-precipitação.

No método de impregnação foi preparada uma dispersão coloidal de hidróxido de ferro nas mesmas condições descritas anteriormente. Após agitação do sistema durante meia hora adicionou-se 0,039 mol (15,5 g) de nitrato de cromo previamente dissolvido em 100 ml de água. O sol foi então agitado mecânicamente durante 24 horas e depois centrifugado (2000 rpm, 10 min). O gel obtido foi lavado com acetato de amônio 5 % (m/v) de acordo com o procedimento geral (figura 3.1). Para se obter a completa sedimentação das partículas, foi necessário um tempo de centrifugação de 10 min.

No método de co-precipitação 0,025 mol (101 g) de nitrato férrico foi dissolvido em água para dar um volume de 250 ml. A esta solução, adicionou-se 0,039 mol (15,5 g) de nitrato de cromo previamente dissolvido em 159 ml de água, e completou-se o volume até 1 litro. Em seguida 155 ml de uma solução concentrada de hidróxido de amônio (25 %) foram adicionados sob agitação e à temperatura ambiente. A adição da base foi feita lentamente no início (cerca de 10 % do volume) e depois rapidamente. Após 15 min de agitação, o sol foi centrifugado e o gel obtido foi lavado com uma solução aquosa 5 % (m/v) de acetato de amônio. A partir daí procedeu-se como mostrado na figura 3.1, sendo feitas apenas cinco lavagens para evitar a peptização do material.

Para comparar os métodos de impregnação e co-precipitação, na obtenção de amostras de HAF suportadas, foi preparado um sólido a partir da hidrólise simultânea de sais de ferro e alumínio.

0,25 mol (101 g) de nitrato férrico foi dissolvido em água para dar um volume de 250 ml. À parte, 0,75 mol (281,3 g) de nitrato de alumínio foi dissolvido em água para dar um volume de 500 ml. As duas soluções foram misturadas. Adicionou-se 500 ml de hidróxido de amônio sob agitação e à temperatura ambiente. Os primeiros 50 ml foram adicionados lentamente e o restante rapidamente. Para reduzir a viscosidade do meio, foram adicionados 400 ml de água. O sistema foi agitado durante 15 min, ao final dos quais foi centrifugado (2000 rpm, 10 min). O sobrenadante foi descartado e o gel foi lavado com uma solução aquosa 5 % (m/v) de acetato de amônio, conforme o procedimento geral descrito anteriormente (figura 3.1).

A tabela 3.2 resume as modificações feitas no método geral na obtenção de amostras contendo cromo e dos sólidos preparados a partir de hidróxidos de ferro e de alumínio usando o método de co-precipitação.

TABELA 3.2 Preparação do sólido obtido pela hidrólise simultânea de sais de ferro e de alumínio e de amostras de HAF contendo cromo

Método	Materiais de Partida	Técnica	n	Amostra obtida
J	Nitrato de cromo e de ferro	Impregnação	6	CRIHAF5
L	Nitrato de cromo e de ferro	Co-precipitação	5	CRFHAF5
M	Nitrato de alumínio e de ferro	Co-precipitação	6	ALFHAF5

n = nº de lavagens do gel com solução aquosa 5% (m/v) de acetato de amônio.

3.2.2 Tratamento Térmico das Amostras de HAF

A termólise dos hidroxossais de ferro III, sob nitrogênio, foi feita de diferentes maneiras, visando obter o maior número possível de informações sobre o processo. Entre aquelas que foram utilizadas, uma é de particular interesse: a termólise conduzida no forno de um calorímetro diferencial de varredura (DSC). Com esta técnica pôde-se monitorar a decomposição do HAF, estabelecendo-se em cada amostra a temperatura limite para o início do processo, que é uma informação importante para a fabricação e processamento de materiais vítreos (14). As perdas de massa durante a decomposição do HAF foram acompanhadas usando-se a termogravimetria.

As outras duas modalidades de tratamento térmico foram do tipo estático: aqueceu-se previamente o forno até a temperatura desejada, procedendo-se em seguida o aquecimento, sob fluxo de nitrogênio, durante um tempo fixo de duas horas. Na primeira versão usou-se uma massa de cerca de 6g e uma vazão de nitrogênio de 100 ml/min, efetuando-se o aquecimento em mufla. Na segunda, a massa foi de aproximadamente 0,4g sob fluxo de 300 ml/min de nitrogênio e a termólise foi conduzida no forno do medidor de área específica. Neste último caso, o aquecimento foi usado para ativar as amostras, numa etapa que precede a medida da área específica. Cada amostra de HAF foi tratada termicamente a temperaturas de cerca de 150, 200, 250, 300, 350 e 400°C na mufla e no forno do medidor de área específica.

A irreversibilidade da decomposição do HAF foi verificada usando-se o DSC. Foi feito um aquecimento programado (1ª corrida) de cada amostra, seguido de resfriamento até à temperatura ambiente. O sólido foi então novamente aquecido (2ª corrida) usando o mesmo procedimento.

3.2.3 Fracionamento Magnético da Magnetita Suportada em Alumina

A separação magnética é amplamente utilizada em separação de minerais e baseia-se na diferença de intensidade da atração sofrida pelos sólidos ao passarem pelo campo de um eletroímã. Para fins de separação os minerais podem ser classificados em altamente magnéticos, moderadamente magnéticos e quase não magnéticos (45).

Para estudar o padrão de deposição do óxido sobre o suporte, foi feito o fracionamento magnético da amostra ALHAF5 aquecida a 364 °C usando um ímã.

No fracionamento do material em pó (1º fracionamento) usou-se um ímã permanente com os polos cobertos por um fino papel para facilitar a posterior remoção dos grãos. Uma fração altamente magnética (M1) foi obtida colocando-se o ímã a uma distância de 2 cm da amostra e uma moderadamente magnética (M2) foi obtida com o ímã situado junto ao sólido e dele separado apenas pelo papel. A fração remanescente foi classificada como quase não magnética e representada por N1.

Como a separação magnética dos sólidos secos é normalmente difícil, já que as partículas tendem a se agregar devido às forças de superfície, a fração remanescente do último processo foi dispersa em etanol e novamente separada. Neste segundo fracionamento, a suspensão foi mantida sob agitação magnética e as partículas fracamente magnéticas foram atraídas por uma barra magnética parcialmente imersa na suspensão. Posteriormente a barra foi lavada com jatos de etanol.

Ainda com o objetivo de estudar o padrão de deposição do óxido sobre o suporte, as amostras M1 e N2 foram lavadas com ácido clorídrico concentrado e refluxadas durante 8 horas para recuperar as aluminas muito cobertas e pouco cobertas com óxido de ferro, respectivamente. Em seguida o material foi filtrado e seco em estufa a 80 °C.

As aluminas recuperadas das duas frações apresentaram cor cinza que poderia ser devido ao carbono elementar resultante da pirólise. Este material foi então calcinado a 800°C produzindo um sólido branco semelhante à alumina original.

3.2.4 Análise de Nitrato

A análise qualitativa do nitrato, nas soluções de lavagem do HAF, foi feita misturando-as com uma solução de sulfato ferroso e em seguida adicionando-se ácido sulfúrico concentrado (46). A presença do ion nitrato foi detectada pela formação de um anel castanho devido ao complexo $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ formado.

3.2.5 Determinação dos Teores de Fe (II) e Fe (total)

As determinações dos teores de Fe (II) e Fe (total) foram feitas por titulação com solução padrão de dicromato de potássio (47). Os sólidos foram dissolvidos em ácido clorídrico concentrado e sob refluxo.

Na análise de Fe (II) o refluxo foi conduzido sob atmosfera de CO_2 e as amostras, depois de resfriadas até a temperatura ambiente, foram tituladas usando difenilaminosulfonato de sódio como indicador.

Na determinação de ferro total, as amostras foram reduzidas a quente com solução de cloreto estanoso 12,5% (m/v) após o refluxo, e em seguida, tituladas com o mesmo indicador.

3.2.6 Determinação do Teor de Carbono

O teor de carbono nos sólidos foi obtido pelo método de combustão, empregando-se um analisador Leco, modelo 761-100, pertencente à ELETROMETAL S/A, Sumaré, S.P. A análise baseia-se na quantidade de dióxido de carbono formada a partir da oxidação do carbono.

A oxidação foi feita a cerca de 1200°C , em um forno de indução (alta frequência) e sob fluxo de oxigênio, usando cobre eletrolítico como acelerador de combustão. A corrente de gás de saída passa sobre um catalisador de oxidação de CO a CO_2 e por uma peneira molecular (mantida à temperatura ambiente) que retém o CO_2 . O posterior aquecimento da peneira a 320°C promove a dessorção do CO_2 , sendo a sua quantidade determinada por um catarômetro, cuja leitura é convertida em percentagem de carbono.

3.2.7 Determinação do Teor de Cloreto

A análise qualitativa do cloreto nas soluções de lavagem do gel (item 3.2.1) foi feita adicionando-se gotas de uma solução AgNO_3 1N e observando-se a formação de um precipitado branco de AgCl (46).

A determinação quantitativa de cloreto nos sólidos, obtidos a partir do cloreto férrico, foi feita através do método espectrofotométrico do tiocianato de mercúrio (II) (47). As amostras foram dissolvidas em solução aquosa de ácido nítrico 1:1 (v/v) e alíquotas dessa solução foram misturadas a soluções de sulfato ferroso amoniacal e tiocianato de mercúrio II. As amostras tratadas a cerca de 350 e 400°C foram dissolvidas usando-se ácido sulfúri-

co nas mesmas condições. A absorvância da solução da amostra foi então medida usando-se um espectrofotômetro DMS 80 com um caminho ótico de 50 mm e num comprimento de onda de 460 nm. Uma solução de ácido nítrico ou ácido sulfúrico de mesma concentração das amostras foi usada como branco.

3.2.8 Determinação do Teor de Cromo

A determinação do teor de cromo nas amostras CRIHAF5 e CRPHAF5 foi feita por titulação com dicromato de potássio (48). As amostras foram fundidas com carbonato de sódio e de potássio e ácido bórico a cerca de 950°C e dissolvidas em ácido sulfúrico. Em seguida, adicionou-se permanganato de potássio a quente para oxidar o Cr^{+3} a cromato, e ácido clorídrico para destruir o excesso de permanganato. A solução foi resfriada e foram adicionados sulfato ferroso amoniacal e ácido fosfórico. O excesso de $Fe(II)$ foi então titulado com uma solução padrão de dicromato de potássio usando difenilaminosulfonato de bário como indicador.

3.2.9 Determinação do Teor de Alumínio

O teor de alumínio na amostra ALPHAF5 foi determinado empregando-se um espectrômetro de plasma Baird Plasma PSX Spectrometer pertencente à ELETROMETAL S/A., Sumaré, S.P.

0,1000g da amostra foi dissolvida a quente em 50 ml de uma solução aquosa de ácido clorídrico 20%, e diluída para dar um volume de 100 ml. A determinação de alumínio foi feita pelo método de adição de padrão: foram preparadas cinco soluções como descrito, e a elas foram adicionadas quantidades conhecidas de alumínio; traçou-se uma curva de concentração de alumínio adicionado *versus* razão da intensidade. O teor de alumínio na amostra ALPHAF5 foi determinado extrapolando-se a reta obtida para a razão de intensidade igual a zero.

3.2.10 Espectrofotometria no Infravermelho

Os espectros infravermelhos, na região de 4000 a 200 cm^{-1} , foram obtidos usando-se um espectrofotômetro Perkin - Elmer, modelo 1430. As pastilhas foram preparadas dispersando-se a amostra em CsI, na proporção de 1:200, e em seguida prensando-as a 13000 psi, sob vácuo.

No registro dos espectros foram utilizadas dois aparelhos: (i) do Instituto de Química da UNICAMP; (ii) da DOW Quí-

mica S.A., Candeias - BA., ambos do mesmo modelo.

3.2.11 Difração de Raios - X

Os difratogramas de raios - X foram obtidas empregando-se um difratômetro Phillips, modelo 1130, usando radiação de $\text{CoK}\alpha$ gerada a 36 KV e 20 mA, e filtro de ferro (Instituto Agrônomo de Campinas, S.P.).

A amostra, sob forma de pó, foi colocada sobre uma lâmina de vidro escavada, e em seguida exposta à radiação sobre o goniômetro, que foi movimentado a uma velocidade de 2 graus/minuto.

3.2.12 Determinação da Área Superficial Específica

As medidas de área específica foram feitas através de um medidor de área superficial CG 2000 (Instrumentos Científicos CG, São Paulo) que utiliza técnicas de adsorção física de nitrogênio, na temperatura do seu ponto de ebulição (cerca de -195°C) e fundamenta-se nos trabalhos de BRUNAUER, EMMET e TELLER (49). Foram usados dois aparelhos:

- (i) Um pertencente à ACRINOR-Acrilonitrila do Nordeste S.A., Camaçari-Ba;
- (ii) Outro pertencente ao Instituto de Química da UNICAMP.

Na medida da área de um sólido, através da adsorção de um gás, é preciso que a amostra esteja isenta de material adsorvido, ou seja, é necessário limpar a sua superfície. A limpeza da superfície é conhecida como ativação e consiste no aquecimento do sólido utilizando um gás de arraste. Durante este processo ocorre um aumento da área específica seguido de um aumento de energia livre de superfície. Com o aquecimento, ocorre a dessorção de quaisquer gases, vapores ou partículas que estejam adsorvidos. A medida da área específica sem a prévia ativação da amostra pode conduzir a valores mais baixos de área, uma vez que alguns sítios podem estar ocupados por contaminantes. Além disso, se o sólido não estiver previamente ativado, a ativação pode ocorrer durante a medida da área.

A temperatura usada para ativar um sólido depende da sua natureza. A escolha deve ser cuidadosa para que neste processo não ocorra sinterização ou quaisquer modificações físicas ou químicas na amostra.

Neste trabalho, as medidas de área foram usadas para acompanhar as transformações térmicas do HAF e por isso foram usadas várias

temperaturas de ativação. Desta forma, cada amostra de HAF foi ativada a seis temperaturas: 150, 200, 250, 300, 350 e 400 °C. Em todos os casos usou-se um tempo de aquecimento de 2 horas, uma vazão de nitrogênio de 300 ml/min e massas da ordem de 0,4g.

3.2.13 Perfil Granulométrico

O perfil granulométrico das amostras foi determinado usando-se um analisador de tamanho de partícula, modelo L3P (ATM Corporation) da ACRINOR - Acrilonitrila do Nordeste S.A, Camaçari - Ba.

4,0000 g da amostra foram separadas em frações de acordo com o tamanho das partículas num conjunto de peneiras vibratórias. Foram usadas peneiras de 170, 200, 230, 270, 325 e 400 mesh.

3.2.14 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas empregando-se um microscópio eletrônico JEOL, modelo JSM - T 300, operando entre 20 e 30 kV.

As amostras foram preparadas colocando-se o pó sobre a superfície de um suporte (cilindro de latão com 1 cm de diâmetro) previamente coberto com uma fita adesiva de dupla face. Em seguida, o material foi recoberto, por evaporação, com uma camada de carbono de cerca de 300 Å de espessura.

Foram usados os detectores de elétrons secundários (sei) e de elétrons retroespalhados (bei). No último caso, foram obtidas imagens de composição química com e sem inversão e/ou topografia com e sem inversão. Em alguns casos foram obtidas também imagens de rastreamento.

3.2.15 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os termogramas de DSC foram obtidos empregando-se um analisador Du Pont, modelo 9900, acoplado a um processador para o cálculo das áreas dos picos nos diagramas. O aparelho usado pertence ao CEPED - Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, Camaçari - Ba.

A calibração foi feita usando-se uma amostra de índio metálico. Foram utilizadas massas na faixa de 6-10 mg, efetuando-se o aquecimento em panela aberta de alumínio, a uma velo-

cidade de 10 graus/min, sob fluxo de nitrogênio a uma vazão de 100 ml/min. O aquecimento foi feito desde a temperatura ambiente até 500°C. Após a primeira corrida, o material foi resfriado até a temperatura inicial, sob atmosfera de nitrogênio e foi novamente submetido a um tratamento térmico nas mesmas condições, para confirmar a irreversibilidade do processo.

3.2.16 Análise Termogravimétrica (TGA)

Na obtenção das curvas termogravimétricas usou-se uma balança termogravimétrica Du Pont, modelo 1090 (Instituto de Química da UNICAMP), num intervalo de temperatura desde a ambiente até aproximadamente 800°C, a uma velocidade de aquecimento de 10 graus/min. Foram usadas massas na faixa de 4-13 mg e nitrogênio com uma vazão de 100 ml/min.

Outras curvas foram obtidas com uma balança termogravimétrica DuPont modelo 9900, pertencente ao CEPED - Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, Camaçari - Ba., nas mesmas condições experimentais.

3.2.17 Análise dos Gases Desprendidos na Decomposição Térmica do HAF

A análise dos gases despreendidos na decomposição térmica da HAF foi feita aquecendo-se a amostra de HAF no forno de medidor de área específica. Os gases desprendidos foram coletados numa corrente de N₂ a uma vazão de 50 ml/min e transferidos para uma cela de gás sendo registrados os espectros correspondentes, ao longo do tempo, até se observar o final da reação de decomposição do HAF. O registro de cada espectro durou cerca de 5 min.

Os espectros dos gases foram obtidos usando-se um espectrofotômetro Shimadzu, modelo IR-408 e uma cela de gás com janelas de NaCl.

Alguns experimentos foram conduzidos isotermicamente. Em outros a temperatura foi aumentada periodicamente, sempre que a reação se tornava muito lenta, até que se observou o final do processo.

3.2.18 Microscopia Eletrônica de Transmissão e Difração de Elétrons

As micrografias eletrônicas de transmissão, em campo claro e es-

curo, e os difratogramas de elétrons foram obtidos usando-se um microscópio ZEISS EM 902 operando a 80 kV.

As amostras foram preparadas dispersando-se cerca de 5 mg do sólido em 10 ml de etanol, seguida de agitação em banho de ultrassom durante 5 min. A suspensão foi então depositada sobre telas de cobre previamente revestidas com uma fina camada de parafina, e secas ao ar.

3.2.19 Medidas de Susceptibilidade Magnética

As medidas de susceptibilidade magnética foram feitas à temperatura ambiente empregando-se um magnetômetro ac com frequência de 1 KHz acoplado a um amplificador "lock in" da PAR, pertencentes ao Instituto de Física da UNICAMP.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Preparação de Hidroxoacetatos de Ferro.Efeito da Concentração do Acetato

Foram obtidas amostras de HAF com diferentes teores de acetato variando-se a concentração da solução de acetato de amônio usada na lavagem do gel(ítem 3.2.1).

4.1.1 Análise Elementar

Os teores de carbono e ferro encontrados nos sólidos obtidos (tabela 4.1) indicam que existe um limite superior para a incorporação do acetato pelo gel, durante as lavagens com soluções de acetato de amônia. De fato, comparando-se as amostras de HAF5 e HAF20 observa-se que um aumento de 300% na concentração da solução produz um aumento de apenas 23% na sorção. Isso é ilustrado na figura 4.1.

TABELA 4.1 Resultados de análise elementar e relação ferro / acetato de amostras de HAF

Amostra	c	% Carbono	% Ferro	Acetato Ferro
HAF05	0,5	$0,9 \pm 0,1$	$46,0 \pm 0,2$	0,04
HAF2	2,0	$4,6 \pm 0,1$	$45,7 \pm 0,2$	0,25
HAF5	5,0	$9,4 \pm 0,1$	$43,5 \pm 0,2$	0,50
HAF20	20,0	$11,0 \pm 0,1$	$41,9 \pm 0,2$	0,63

c = Concentração da solução de acetato de amônio usada na lavagem do gel, % (m/v).

4.1.2 Espectrofotometria no Infravermelho

Os espectros vibracionais das amostras de HAF (figura 4.2) apresentaram:

- (i) Uma banda larga a cerca de 3440 cm^{-1} atribuída à vibração de estiramento dos grupos hidroxila (28,52) da amostra e da água presente no iodeto de cério usado na confecção das pastilhas (50);
- (ii) Uma banda de deformação angular das moléculas de água a 1630 cm^{-1} (28) que aparece como um ombro devido ao obscurecimento pelas bandas de carboxilato;

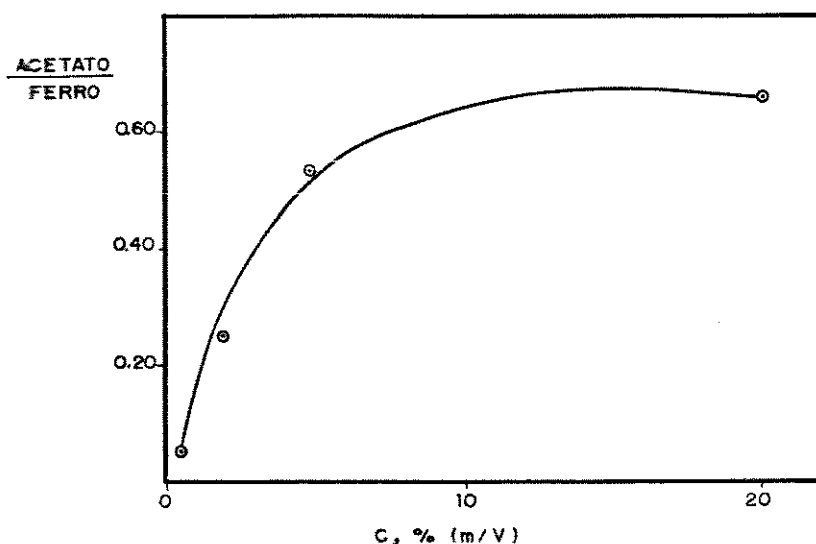


FIGURA 4.1 Relação acetato/ferro, no gel de HAF, em função da concentração da solução de acetato de amônio

- (iii) Bandas a cerca de 1540 cm^{-1} e 1430 cm^{-1} provenientes respectivamente dos estiramentos assimétrico e simétrico do íon carboxilato (51);
- (iv) Um ombro a 1380 cm^{-1} atribuído ao nitrato (50);
- (v) Uma absorção a 1000 cm^{-1} , que aparece como um ombro, atribuída à deformação dos grupos OH na superfície da ferridrita (52);
- (vi) Uma banda larga na região de $800\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ devido ao estiramento das ligações Fe-O em hidróxidos de ferro amorfos (28).

As bandas largas entre $800\text{ e }200\text{ cm}^{-1}$ se estreitam à medida que a relação acetato/ferro aumenta, aparecendo mais resolvidas no espectro da amostra HAF20 (figura 4.2).

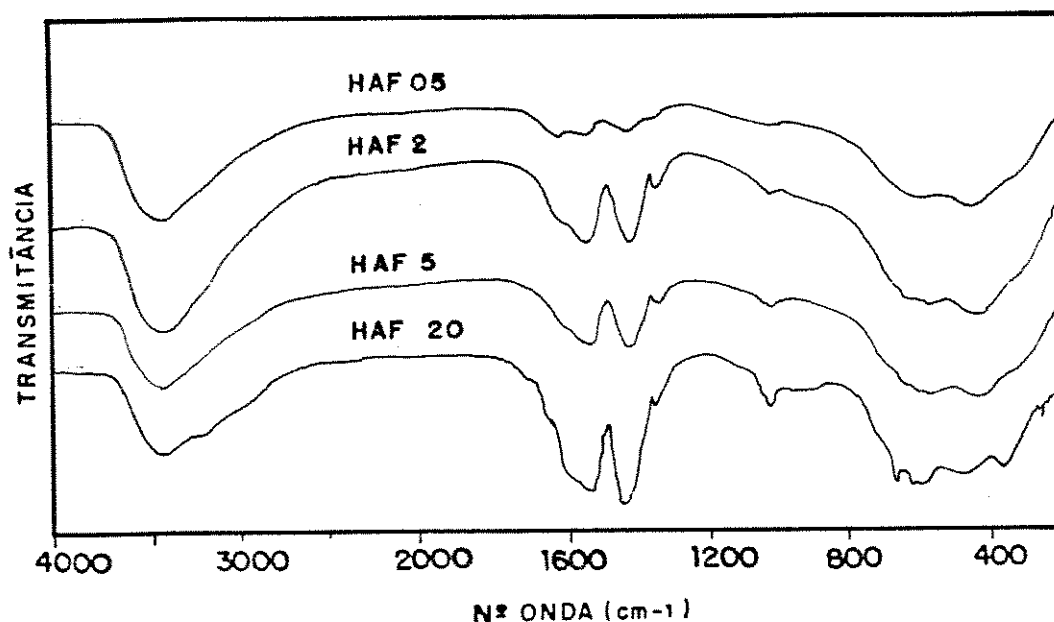


FIGURA 4.2 Espectros infravermelhos de amostras de HAF com diferentes teores de acetato. Pastilhas de CsI (1 : 200)

4.1.3 Difração de Raios - x

Os difratogramas de raios -X das amostras de HAF mostraram um padrão típico de sólidos não cristalinos, apresentando somente halos (figura 4.3).

4.1.4 Perfil Granulométrico

Os perfis granulométricos das amostras de HAF (figura 4.4) foram obtidos separando-se o sólido, de acordo com o tamanho de partículas, num conjunto de peneiras vibratórias, durante uma hora. Este período foi estabelecido experimentalmente como sendo o tempo necessário para se ter uma massa constante para cada fração. Entretanto essa vibração pode levar à ruptura dos aglomerados e esses resultados serem também um reflexo da resistência mecânica do material.

À medida que o teor de acetato nas amostras aumenta a distribuição do tamanho de partículas é deslocada para dimensões maiores.

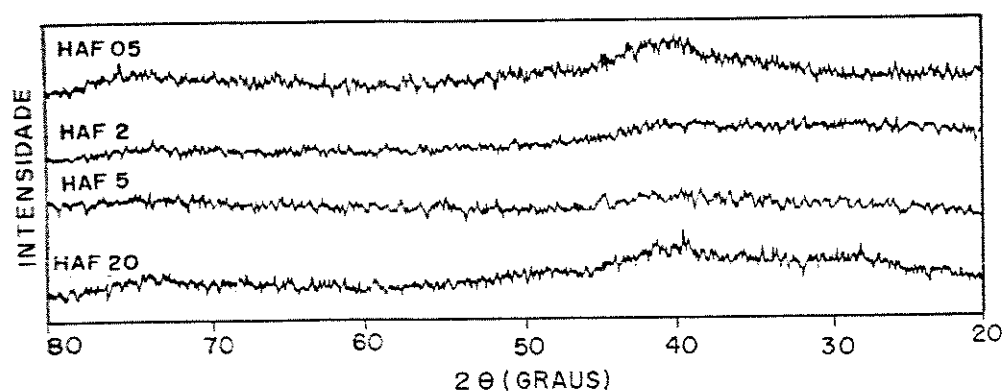


FIGURA 4.3 Difratoogramas de raios-X das amostras de HAF com diferentes teores de acetato. Difratoogramas obtidos com radiação $\text{CoK}\alpha$ gerada a 36KV e 20 mA

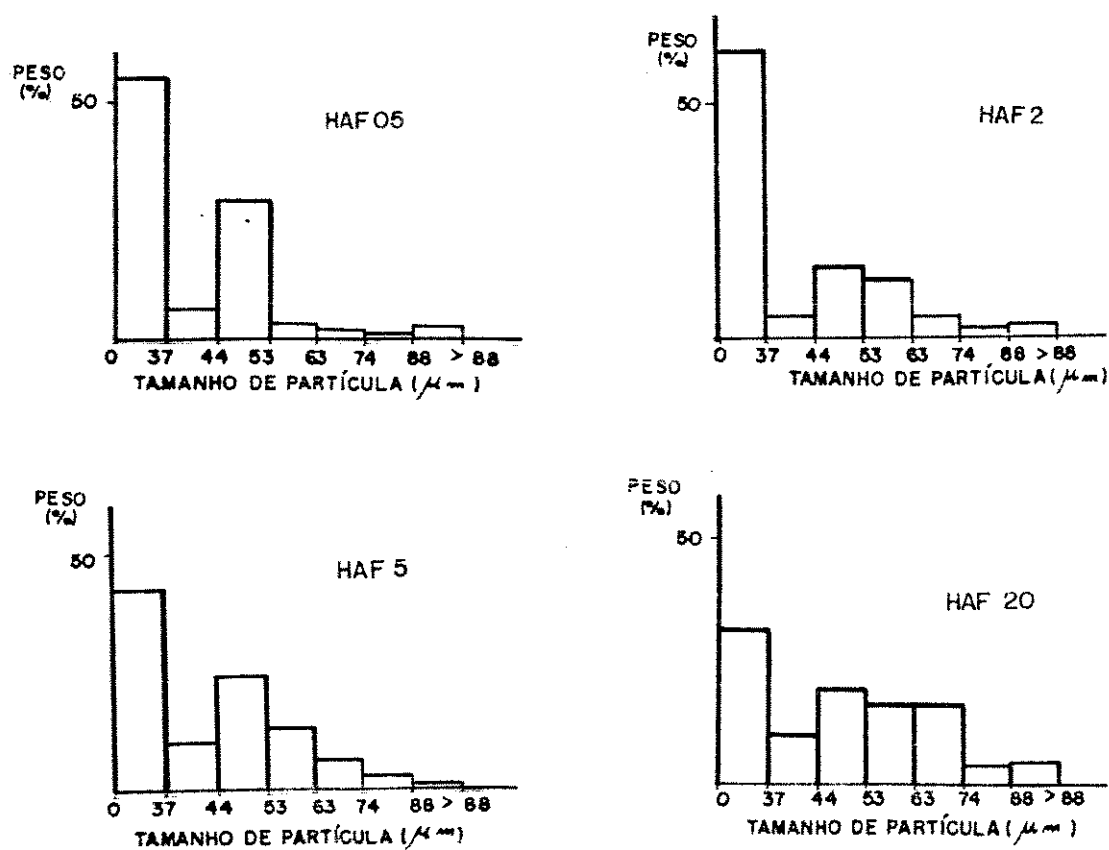


FIGURA 4.4 Histogramas de tamanho de partículas de amostras de HAF com diferentes teores de acetato.

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias eletrônicas de varredura mostraram uma grande variedade no tamanho e forma das partículas (figura 4.5).

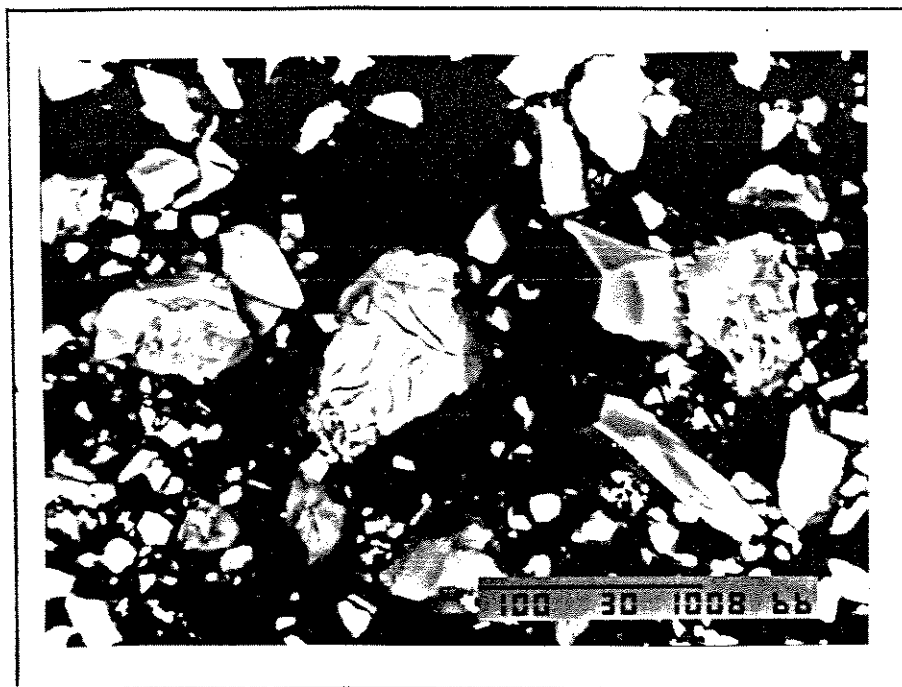


FIGURA 4.5 Micrografia eletrônica de varredura obtida com elétrons secundários (amostra HAF 20)

4.1.6 Reprodutibilidade na Preparação das Amostras

Cada preparação foi repetida quatro vezes e os sólidos obtidos foram analisados por espectrofotometria no infravermelho e determinação de Fe(total). Foi verificada uma reprodutibilidade de 1% nos valores de Fe(total).

4.1.7 Discussão

A hidrólise de soluções de ferro III, em meio alcalino, leva à formação de um sol que é o resultado da floculação de partículas do hidróxido de ferro formado (item 2.1).

Lavando-se o gel, obtido por centrifugação desse sol, com soluções de acetato de amônio, o acetato é sorvido pelo gel formando-se o hidroxacetato de ferro III (HAF). Esta sorção é limitada (figura 4.1) o que pode significar um limite de adsorção do acetato pelo gel ou um limite de coordenação do ferro pelo acetato. A presença de acetato no material foi confirmada pelos espectros no infravermelho (figura 4.2).

Os difratogramas de raios-X dos sólidos formados (figura 4.3) apresentaram bandas largas e pouco intensas indicando a não cristalinidade do material. Esse padrão é típico de hidróxidos de ferro amorfos e de ferridritas sintéticas (26).

De acordo com a literatura, a estequiometria e estrutura da ferridrita podem variar em função do método de preparação e do tamanho da partícula, não existindo um método químico simples que permita distinguir entre as diversas composições dos hidróxidos tais como: $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}(\text{OOH}) \cdot (n+1) \text{H}_2\text{O}$ e do óxido $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (2n+3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (53).

A partir dos resultados de análise elementar (ferro e carbono) são sugeridas as seguintes composições para as ferridritas obtidas:

HAF05: $\text{Fe}(\text{OH})_{2,96} (\text{CH}_3\text{COO})_{0,04} \cdot 0,71 \text{H}_2\text{O}$

HAF2 : $\text{Fe}(\text{OH})_{2,76} (\text{CH}_3\text{COO})_{0,24} \cdot 0,29 \text{H}_2\text{O}$

HAF5 : $\text{Fe}(\text{OH})_{2,5} (\text{CH}_3\text{COO})_{0,50} \cdot 0,03 \text{H}_2\text{O}$

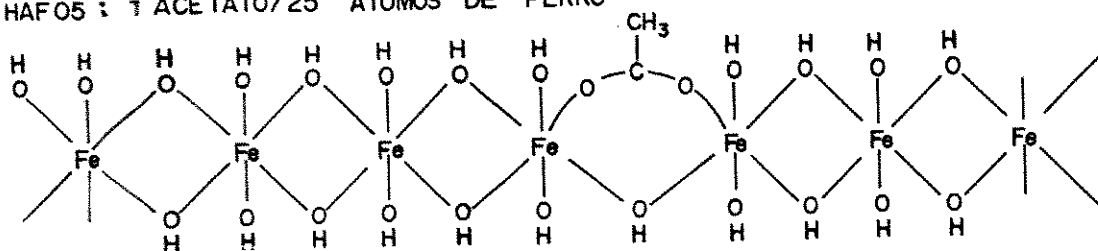
HAF20: $\text{Fe}(\text{OH})_{2,37} (\text{CH}_3\text{COO})_{0,63} \cdot 0,004 \text{H}_2\text{O}$

As moléculas de água, indicadas nas fórmulas podem estar sorvidas na estrutura ou apenas adsorvidas na superfície. Isto é compatível com a quantidade de água necessária para formar uma monocamada adsorvida sobre o HAF.

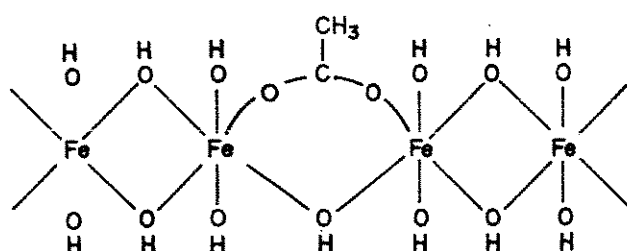
As estruturas esquemáticas desses compostos, baseados no modelo proposto por JAFELICCI (54) são mostradas na figura 4.6.

Embora as fórmulas e estruturas mostradas incluam os grupos OH em concordância com a literatura (52,53), isto não pôde ser confirmado a partir dos espectros vibracionais. Em lugar das absorções a 3615 e 3430 cm^{-1} , atribuídas respectivamente aos grupos OH de superfície e do interior da estrutura da ferridrita (52), foi observada apenas uma banda larga a cerca de 3500 cm^{-1} . A absorção a 800 cm^{-1} , devida à deformação dos grupos OH do interior da estrutura (52), também não foi detectada por causa da banda larga abaixo de 800 cm^{-1} . Somente a absorção a 1000 cm^{-1} , que aparece como um ombro, pôde ser observada. Ela é atribuída à deformação dos grupos OH da superfície da ferridrita (52).

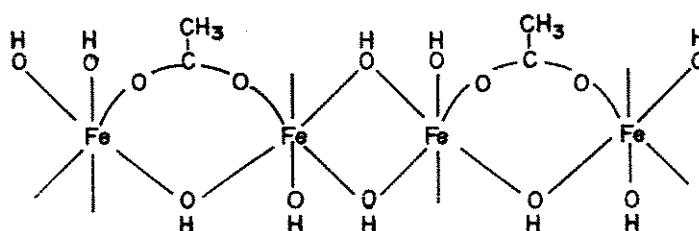
HAF05 : 1 ACETATO/25 ÁTOMOS DE FERRO



HAF2 : 1 ACETATO/4 ÁTOMOS DE FERRO



HAF5 : 2 ACETATOS/4 ÁTOMOS DE FERRO



HAF 20 : 5 ACETATOS/8 ÁTOMOS DE FERRO

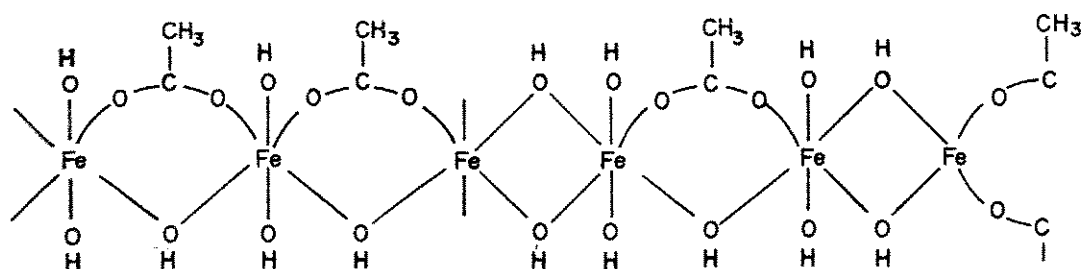


FIGURA 4.6 Estrutura dos compostos formados.*

* Pode-se também desenhar estruturas análogas, representando o acetato como ligante monodentado.

Por outro lado, a possibilidade da existência de íons óxido não deve ser excluída. É provável que o ferro esteja coordenado octaédricamente por H_2O , OH^- , O_2^- (53) e acetato e que os octaedros compartilhem ânions, para formar uma estrutura sem ordenamento a longas distâncias.

Os trabalhos sobre a cristalização da ferridrita em meio aquoso (55, 56) mostraram um efeito não-inibidor do íon acetato sobre o processo, mas não foi feito um estudo sistemático do efeito da sua concentração. Os espectros no infravermelho, obtidos aqui, mostram um crescente estreitamento de bandas abaixo de 800 cm^{-1} à medida que se aumenta o teor de acetato no sólido. Isto indica que um aumento na concentração desse íon conduz a um aumento da uniformidade dos sítios FeO nos sólidos. Devido a ausência de picos nos difratogramas de raios-X, pode-se concluir que essa uniformidade é restrita a curtas distâncias.

Os perfis granulométricos dos sólidos mostraram que eles possuem agregados de tamanhos variados, cuja distribuição depende do teor de acetato nas amostras. Um aumento no teor de acetato favorece a formação de partículas maiores, o que significa que essa espécie atua como plasticizante, facilitando a agregação das partículas.

4.2 Termólise de Hidroxoacetatos de Ferro III

O tratamento térmico das amostras de HAF sob condições estáticas (item 3.2.2) foi acompanhado determinando-se os teores de $Fe(II)$ e Fe (total) nos sólidos resultantes do aquecimento a diversas temperaturas.

A identificação qualitativa desses materiais foi feita por espectrofotometria no infravermelho, difração de elétrons e difração de raios-X. No último caso, observou-se também a evolução do grau de cristalinidade das amostras e do tamanho dos cristais ao longo do aquecimento. As variações morfológicas foram acompanhadas pela medida da área superficial, determinação do perfil granulométrico e exame dos sólidos por microscopia eletrônica de transmissão e de varredura.

A determinação do teor de carbono nas amostras e a análise dos gases despreendidos durante o aquecimento dos sólidos, por espectrofotometria no infravermelho, possibilitaram acompanhar a saída do acetato durante a termólise.

Sob condições dinâmicas, o tratamento térmico foi acompanhado por DSC e TGA.

Com o aquecimento os sólidos passaram gradativamente de marrom a preto e se tornaram magnéticos.

4.2.1 Determinação de Fe (II) e Fe (total)

A formação da magnetita pôde ser convenientemente acompanhada pela variação do teor de Fe(II) em função da temperatura. Embora outros óxidos de ferro (hematita, maghemita, goethita, etc) possam ser formados nestas condições (30), a magnetita é o único óxido estável que contém ferro no estado de oxidação +2.

Em todos os casos, o teor de Fe(II) aumenta com o aquecimento (figura 4.7). Com exceção da amostra HAF05, todos os sólidos apresentam a mesma taxa de variação. A altas temperaturas eles atingem valores de Fe(II) e Fe(total) próximos aos valores estequiométricos da magnetita (24,1% e 72,4% respectivamente) (tabela 4.2).

Os resultados indicam que para se obter magnetita são suficientes pequenas quantidades de acetato (0,04 mol de acetato por mol de ferro). Entretanto, isto requer uma temperatura de cerca de 400°C (amostra HAF05). Nos sólidos com teores mais altos de acetato, a 300°C já se obtém magnetita com valores de Fe(II) e Fe(total) próximos aos estequiométricos (figura 4.7).

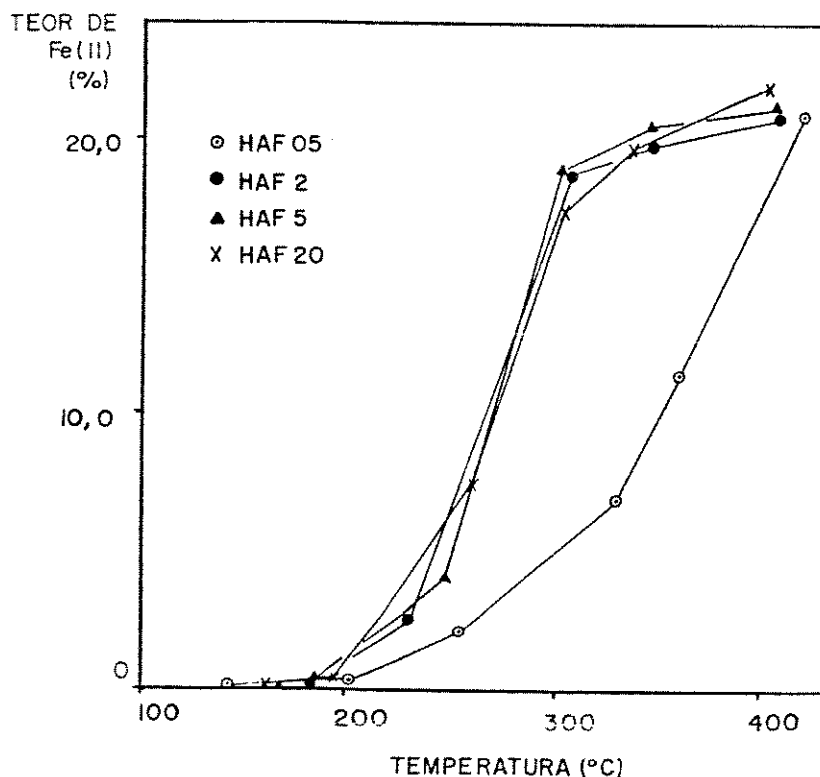


FIGURA 4.7 Teor de Fe(II) em função da temperatura de amostras de HAF com diferentes teores de acetato

TABELA 4.2 Teor de Fe(II) e Fe(total) de amostras de HAF tratadas termicamente

Amostra	Temperatura de aquecimento (°C)	% Fe(II)	% Fe (total)	Fe(II)/Fe(III)
HAF05	419 ± 2	21,6 ± 0,1	75,0 ± 0,2	0,40
HAF2	409 ± 2	21,5 ± 0,1	69,6 ± 0,2	0,45
HAF5	410 ± 2	21,8 ± 0,1	67,9 ± 0,2	0,47
HAF20	406 ± 2	22,5 ± 0,1	67,2 ± 0,2	0,50

A independência da decomposição do HAF com a massa do material, tamanho e geometria da cela e vazão de nitrogênio foi verificada repetindo-se os experimentos estáticos no forno do medidor de área específica durante a ativação das amostras (item 3.2.12). A figura 4.8 ilustra a reprodutibilidade na determinação de Fe(II) na amostra HAF2 aquecida a diversas temperaturas, em três experimentos independentes.

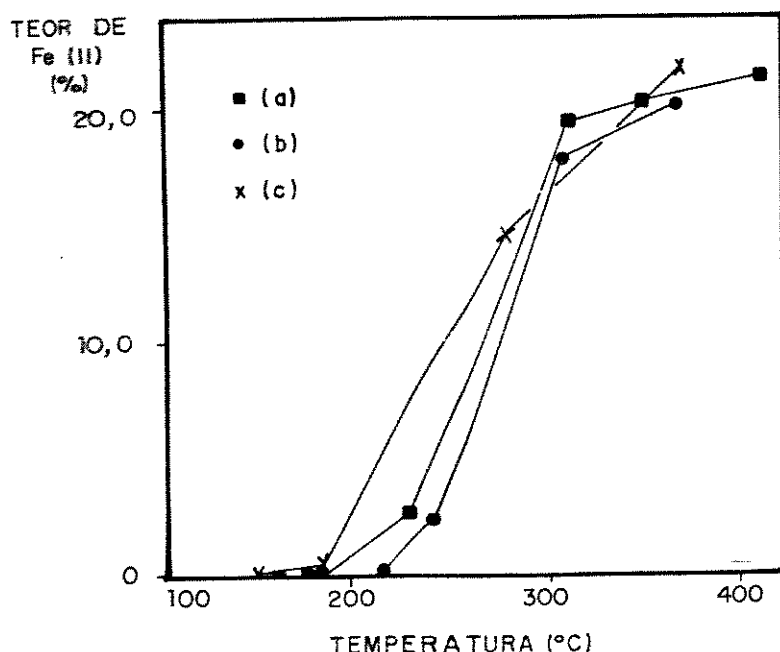


FIGURA 4.8 Variação no teor de Fe(II) com a temperatura de aquecimento da amostra HAF2 em diferentes experimentos
 (a) Aquecimento em mufla ($m \approx 6g$; $V(N_2) = 300ml/min$);
 Aquecimento no forno do medidor de área específica ($m \approx 0,4g$ (b) e $m \approx 1g$ (c); $V(N_2) = 300ml/min$)

4.2.2 Espectrofotometria no Infravermelho

Através dos espectros no infravermelho (figura 4.9) foram observados as seguintes mudanças nos sólidos à medida que eles eram aquecidos:

(i) Saída gradativa dos grupos acetato ;

(ii) Estreitamento das bandas na região de $800-200\text{ cm}^{-1}$, indicando a crescente cristalização dos sólidos. Comparando as amostras com diferentes teores de acetato, tem-se:

* De 140 a 202°C : as bandas são largas;

* De 254 a 360°C : forma-se hematita e magnetita (bandas a 580 , 470 e 355 cm^{-1});

* De 400 a 419°C observa-se a formação da magnetita em todos os casos (bandas a 580 e 370 cm^{-1}).

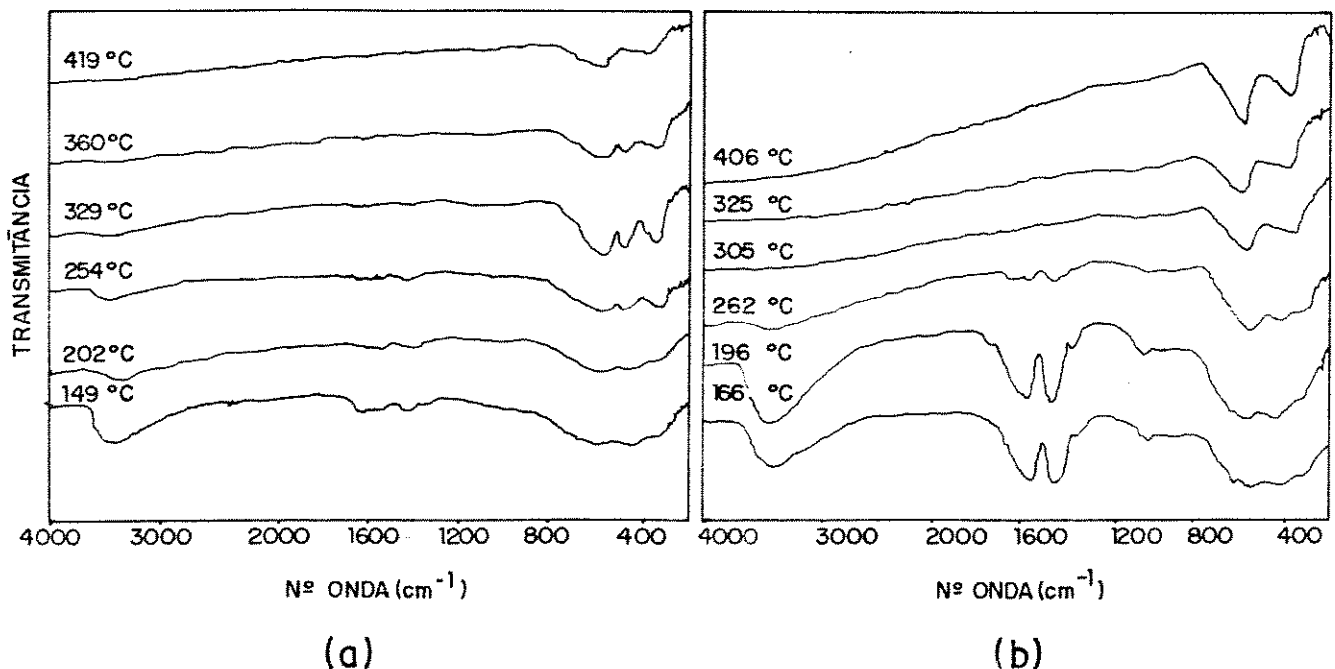


FIGURA 4.9 Espectros infravermelhos de amostras de HAF aquecidas a diversas temperaturas.

(a) Amostra HAF05

(b) Amostra HAF20

4.2.3 Difração de Raios -X

Os difratogramas de raios - X das amostras aquecidas a baixas temperaturas apresentaram somente halos . Com o aquecimento, surgiram picos que se tornaram cada vez mais estreitos indicando um aumento na cristalinidade do material (figura 4.10).

A figura 4.10 e as distâncias interplanares (d), calculadas para os sólidos aquecidos a diferentes temperaturas, mostraram que em todos os casos ocorre a formação da magnetita, com exceção da amostra HAF05 em que se produz uma mistura de hematita e magnetita, a temperaturas inferiores a 360°C.

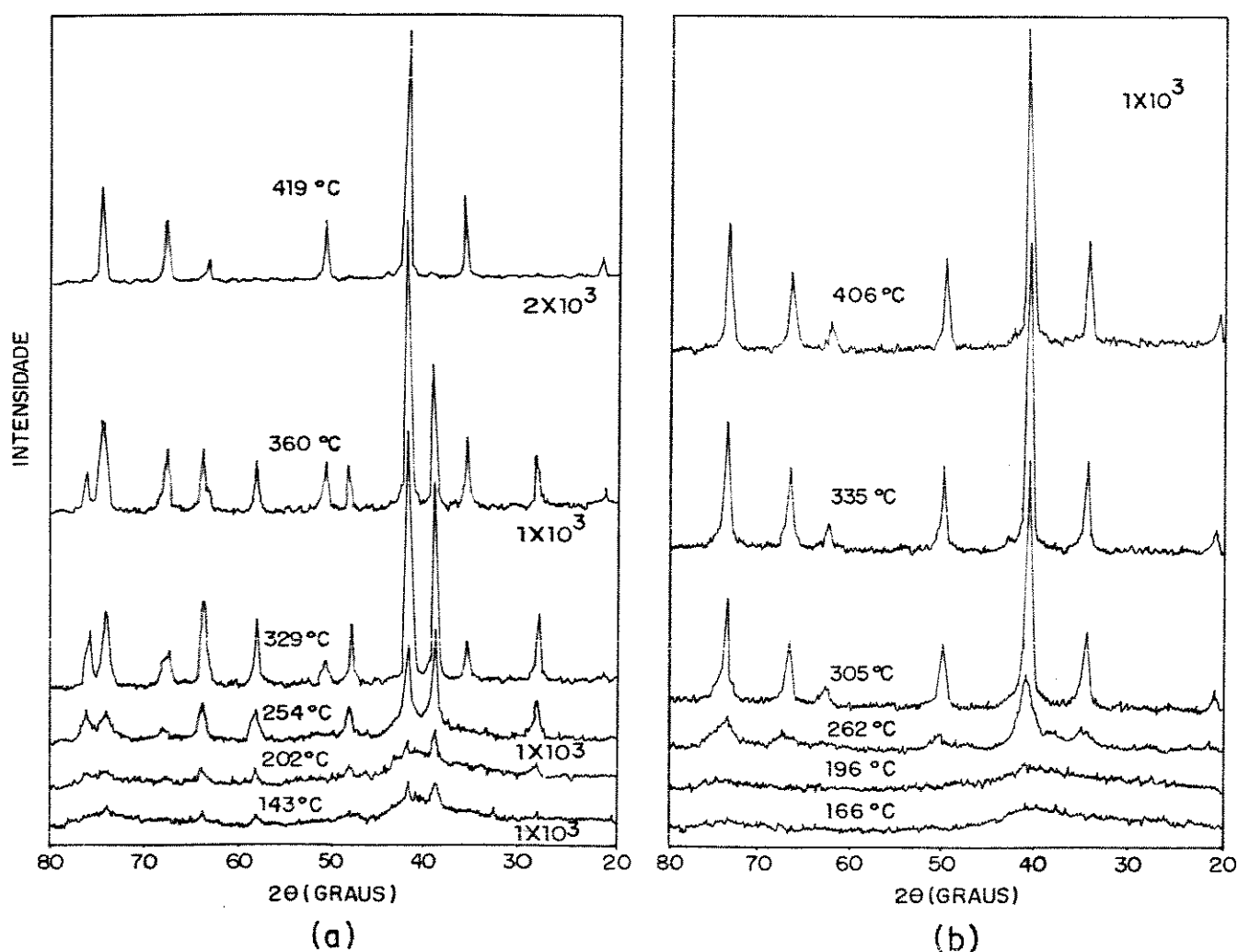


FIGURA 4.10 Difratogramas de raios - X das amostras
(a) HAF05 e
(b) HAF20
aquecidas a diferentes temperaturas

As distâncias interplanares das amostras aquecidas a cerca de 400°C mostraram uma boa concordância com os valores da literatura correspondentes à magnetita (tabela 4.3). Entretanto a concor-

TABELA 4.3 Valores de d e I/I_0 de amostras aquecidas a cerca de 400°C

Magnetita(*)		HAF05(419°C)		HAF2(409°C)		HAF5(413°C)		HAF20(406°C)	
d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0
4,85	8	4,86	7	-	-	4,95	8	4,86	8
2,97	30	2,96	32	2,96	34	2,96	31	2,52	31
2,53	100	2,54	100	2,52	100	2,54	100	2,52	100
2,10	20	2,09	26	2,11	23	2,10	26	2,10	26
1,71	10	1,71	9	1,72	12	1,71	9	1,71	8
1,62	30	1,61	25	1,62	36	1,61	24	1,61	24
1,48	40	1,48	38	1,48	56	1,48	37	1,48	37

(*) ASTM index card nº 11 614

d = distância interplanar, Å

I/I_0 = intensidade relativa

distância das intensidades relativas das reflexões (tabela 4.3) não foi tão boa em relação à literatura. Isto pode ser devido aos diferentes valores das dimensões dos cristais, segundo as perpendiculares aos diferentes planos cristalográficos, sendo esse fato frequentemente observado em materiais obtidos por precipitação. Esta questão poderia ser melhor elucidada através do cálculo do tamanho dos cristais, usando a equação de Scherrer.

4.2.4 Determinação de Carbono

As amostras apresentaram uma queda acentuada no teor de carbono, à medida que a temperatura aumentava (figura 4.11), até cerca de 320°C quando atingiram valores menores que 1%. Estes correspondem provavelmente ao carbono elementar resultante da pirólise de acetato.

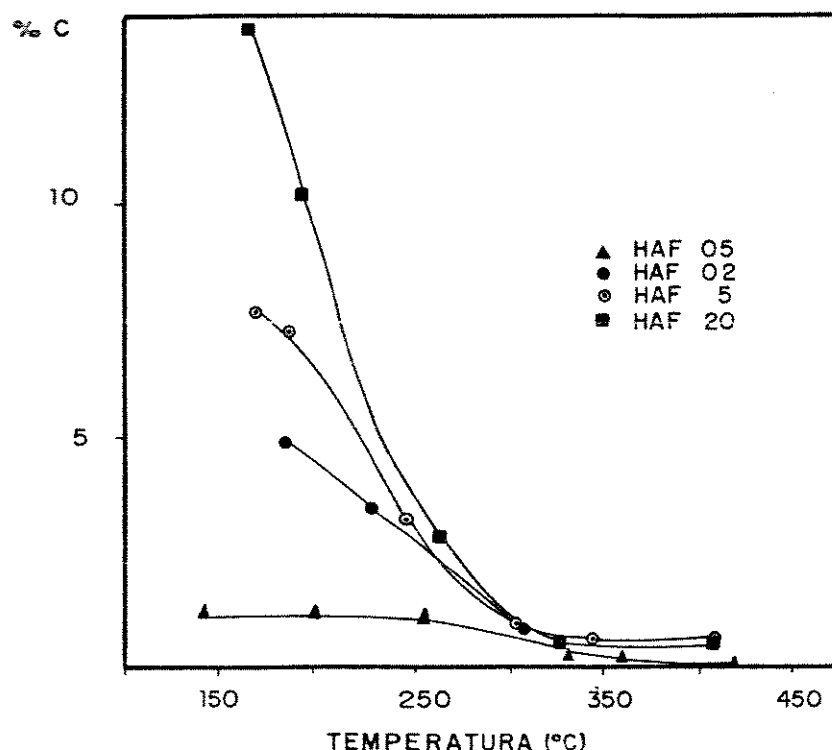


FIGURA 4.11 Teor de carbono em função da temperatura de aquecimento do HAF com diferentes teores de acetato

A figura 4.12 ilustra o consumo de acetato, em relação ao Fe(II) formado, expresso pela relação entre o número de moles de carbono por mol de ferro, $nC/nFe(II)$, em função da temperatura, na formação de magnetita. Abaixo de 250°C esse consumo é alto, mas com o aquecimento são alcançados valores de $nC/nFe(II)$ mais baixos e estacionários. Isto mostra que ocorre perda de acetato não associada à formação da magnetita. Os pontos assinalados por flechas indicam os casos em que houve a formação de magnetita e hematita, e por isso estes pontos estão excluídos da curva.

4.2.5 Determinação da Área Específica

Com relação à variação da área específica com a temperatura, as amostras apresentaram perfis semelhantes (figura 4.13). Até cerca de 200°C, houve um aumento de área seguido de uma queda brusca, na faixa de 200-300 °C. A partir daí, ela atinge valores constantes de cerca de 30m² g⁻¹. O fato de diferentes precursores produzirem magnetitas com áreas específicas próximas indica que, em todos os casos, foi atingida a condição de equilíbrio. Este equi-

líbrio depende de diversos fatores tais como: tensão superficial e energia livre do sólido e entalpia de dessorção dos gases.

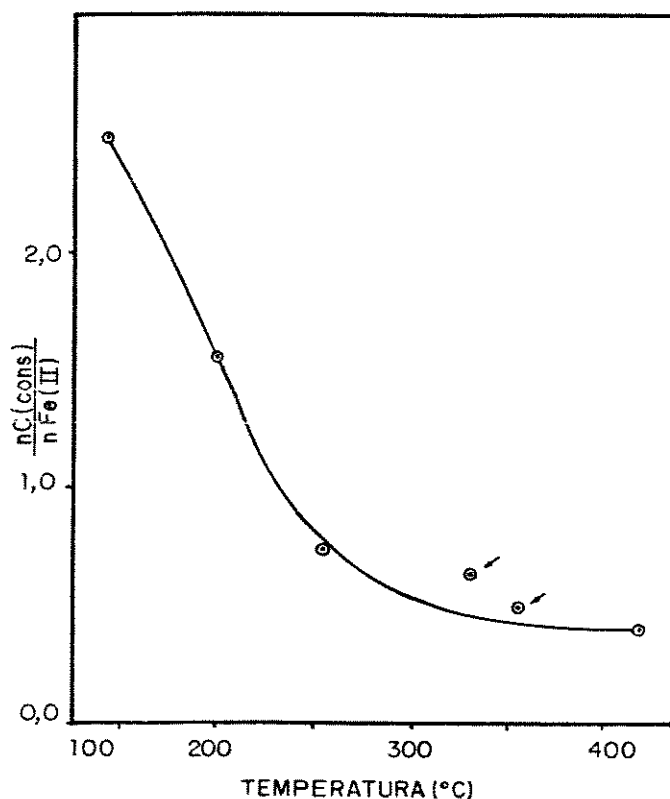


FIGURA 4.12 Relação entre número de moles de carbono consumidos e número de moles de Fe(II) formados em função da temperatura de aquecimento do HAF (amostra HAF2)

4.2.6 Perfil Granulométrico

Os sólidos aquecidos a cerca de 400°C apresentaram histogramas praticamente idênticos (figura 4.14).

Comparando-se esses resultados com aqueles obtidos para as amostras de HAF (figura 4.4), observa-se que o aquecimento conduz à formação de finos, cuja proporção é pouco dependente do material de partida. Este último fato indica novamente o estabelecimento do equilíbrio termodinâmico.

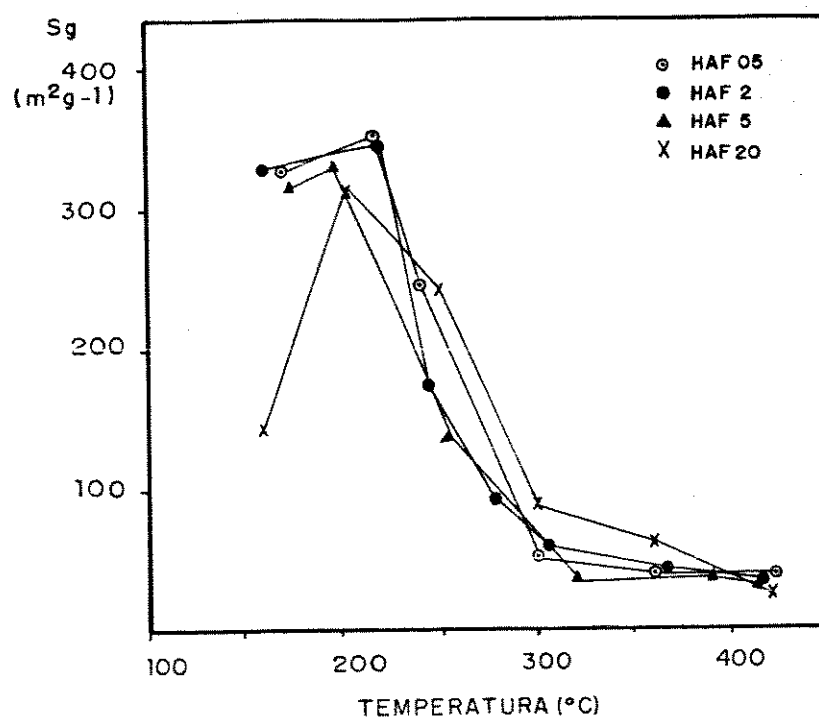
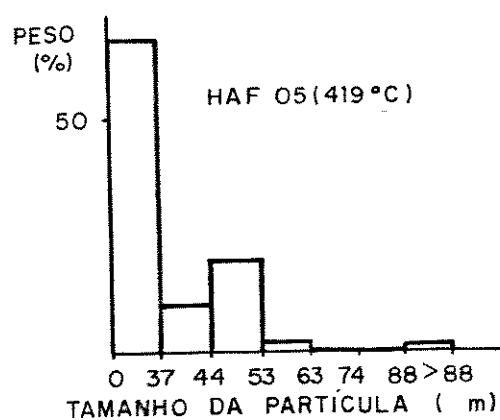
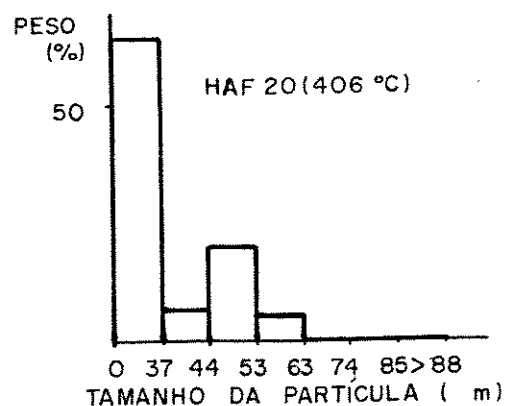


FIGURA 4.13 Variação da área específica com a temperatura em amostras de HAF com diferentes teores de acetato



(a)



(b)

FIGURA 4.14 Histogramas de tamanho de partícula do HAF aquecido a cerca de 400°C (amostras HAF05 e HAF20)

4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

Esta técnica mostrou que, em todos os casos, as partículas são formadas de aglomerados de forma irregular e de diferentes tamanhos, com aspecto semelhante ao das amostras de HAF. Ao longo do aquecimento, foram observadas fraturas nos aglomerados como ilustra a figura 4.15.



FIGURA 4.15 Micrografia eletrônica da varredura obtida com elétrons retroespalhados e modo de composição química (HAF20 aquecida a 262°C)

4.2.8 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Nos termogramas das amostras com diferentes teores de acetato (figura 4.16), foram observados picos endotérmicos a temperaturas inferiores a 100°C ; apenas no caso da HAF20, o pico que se inicia abaixo de 100°C aparece alargado e se estende até cerca de 230°C . Nos sólidos com os mais baixos teores de acetato (HAF05 e HAF2) o pico endotérmico é seguido de uma inflexão e de um pico exotérmico, com máximo centrado a $(319 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ e $(312 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ respectivamente. Nas demais amostras, o pico endotérmico é seguido de uma mudança de linha de base até cerca de 250°C , onde se formam dois picos exotérmicos.

A queda inicial da linha de base, observada nos termogramas, é devido a diferenças nas capacidades caloríficas da amostra e da referência e depende também da taxa de aquecimento. Essa queda pode ser reduzida usando-se uma velocidade de aquecimento mais baixa.

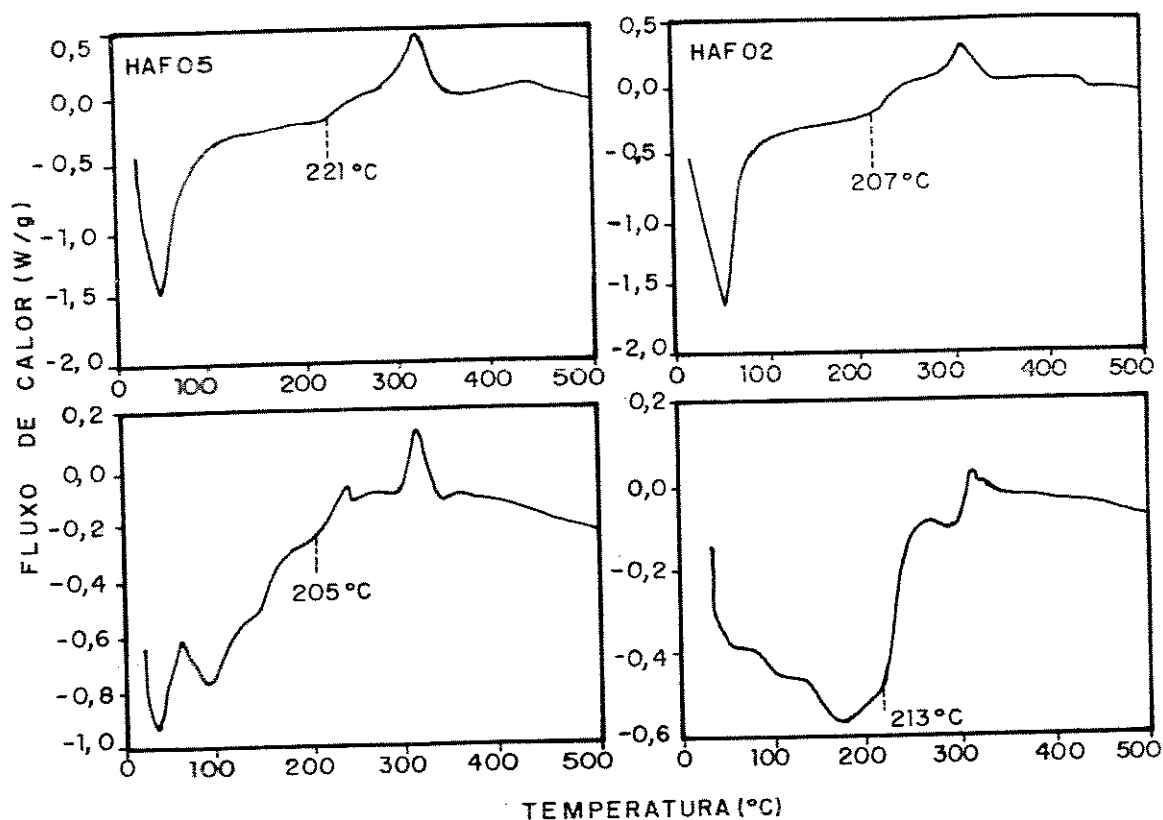


FIGURA 4.16 Termogramas DSC do HAF com diferentes teores de acetato.
Velocidade de Aquecimento: 10 graus / min
Atmosfera: N_2 (100 ml/min)

O item 4.2.9 descreve como os resultados, obtidos por microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons, foram usados para identificar as inflexões observadas, a cerca de 200°C, nos termogramas. Baseado nessas informações, estas inflexões foram atribuídas ao início de formação da fase cristalina, caracterizando o começo da decomposição do HAF. A temperatura de início da decomposição do HAF foi, então, considerada como sendo o ponto em que a curva começa a se desviar da linha de base ("onset temperature"). Esta temperatura não apresentou uma variação regular com o teor de acetato (figura 4.16).

As temperaturas de início do processo de decomposição do HAF mostraram uma reprodutibilidade em torno de 2°C, com os picos endotérmicos apresentando formas diferentes (figura 4.17).

A figura 4.18 ilustra os resultados obtidos num aquecimento programado (2ª corrida) que sucedeu o primeiro (1ª corrida) após o resfriamento do sólido até a temperatura ambiente (item 3.2.15). Não existem efeitos térmicos no termograma da HAF05, mas nos demais a curva se desvia da linha de base indicando que houve transformações exotérmicas do material durante a 2ª corrida.

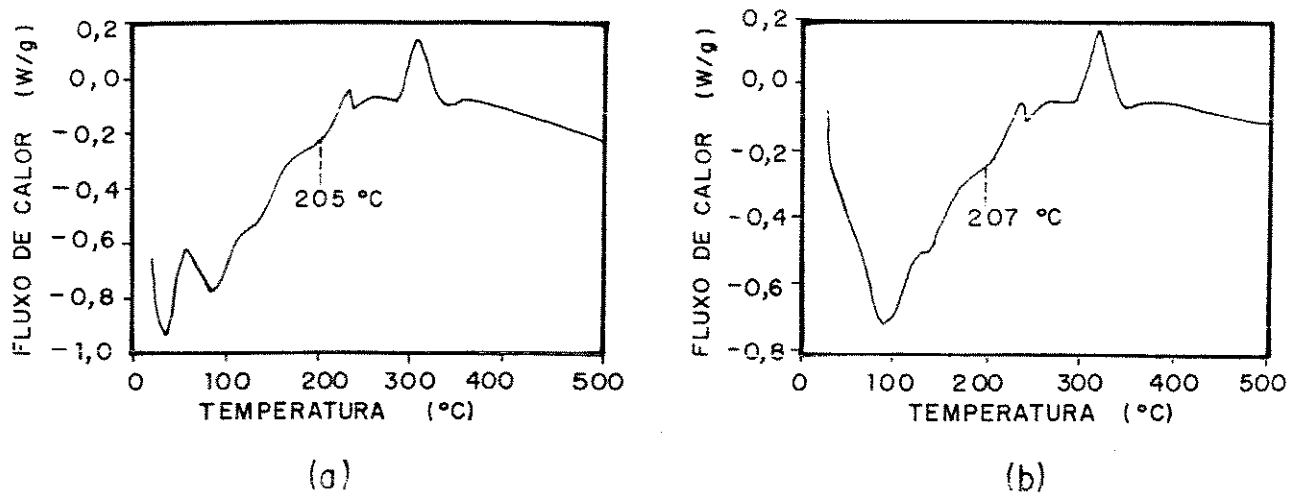


FIGURA 4.17 Termogramas DSC de duas alíquotas da amostra HAF5.
Velocidade de aquecimento: 10 graus/min
Atmosfera: N_2 (100 ml/min)
(a) $m = 6,4000$ mg
(b) $m = 9,1500$ mg.

As curvas de DSC apresentadas foram interpretadas usando-se informações obtidas em experiências complementares:

- (i) Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e difração de elétrons (ED) (item 4.2.9) ;
- (ii) Análise dos gases desprendidos na termólise do HAF (item 4.2.10);
- (iii) Termólise sob condições estáticas (item 3.2.2), a diversas temperaturas, usando o forno do medidor de área específica. Os valores das temperaturas, usadas nessas experiências, foram determinados a partir dos termogramas DSC e correspondem a pontos onde começa ou termina uma inflexão ou um pico (figura 4.19). Os sólidos produzidos a cada temperatura foram caracterizadas por análise de Fe(II) e Fe(total), difração de raios -X e espectrofotometria no infravermelho. Os resultados obtidos usando-se a amostra HAF2, e ilustrados nas figuras 4.20, 4.21 e 4.22, mostram que o sólido permanece não cristalino até $(185 \pm 1)^\circ C$; a temperaturas mais altas ele cristaliza para produzir hematita e magnetita. A $(275 \pm 1)^\circ C$ existe uma mistura dos dois e a $(368 \pm 1)^\circ C$ tem-se apenas a magnetita.

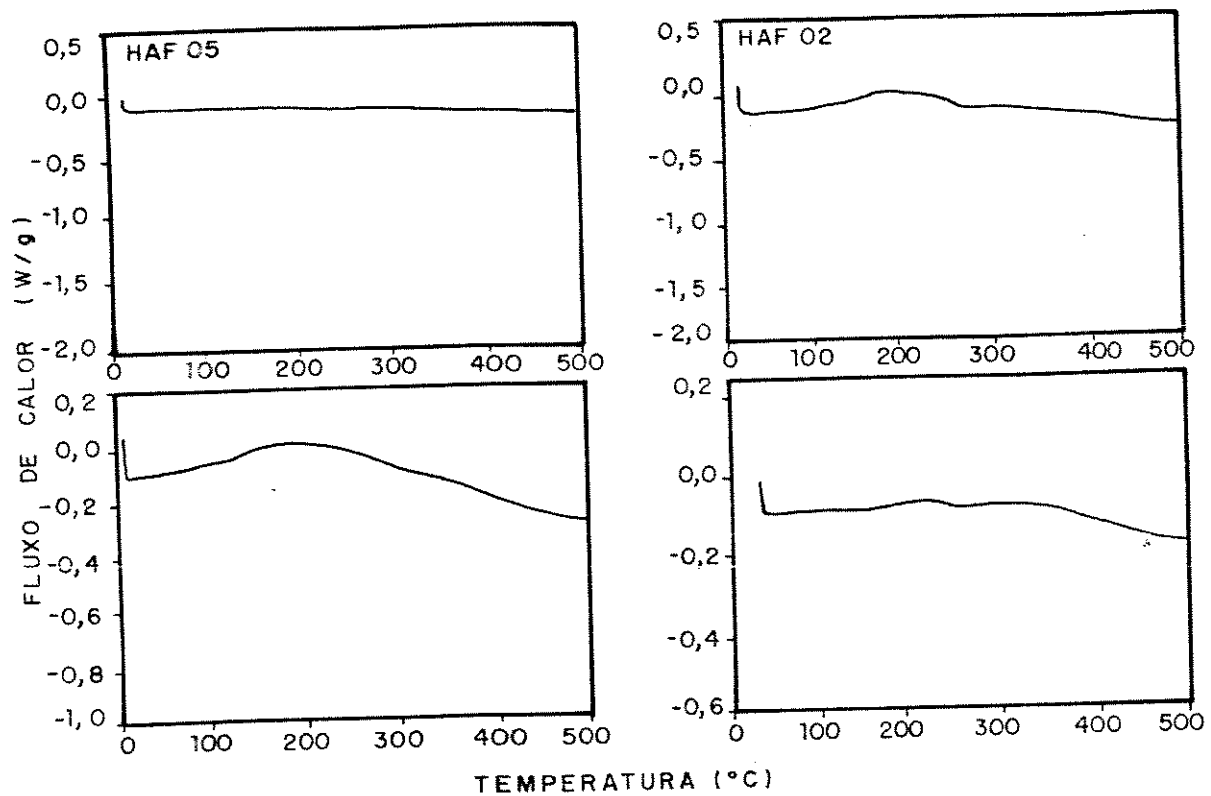


FIGURA 4.18 Termogramas DSC de amostras de HAF com diferentes teores de acetato (2ª corrida)
 Velocidade de aquecimento: 10 graus / min
 Atmosfera: N_2 (100 ml / min)

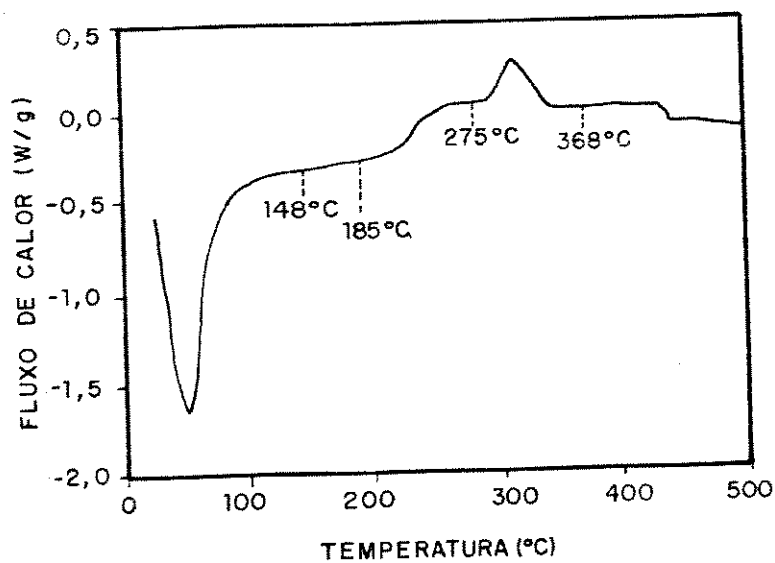


FIGURA 4.19 Termograma DSC indicando as temperaturas em que o HAF foi aquecido no forno do medidor de área específica (amostra HAF2)

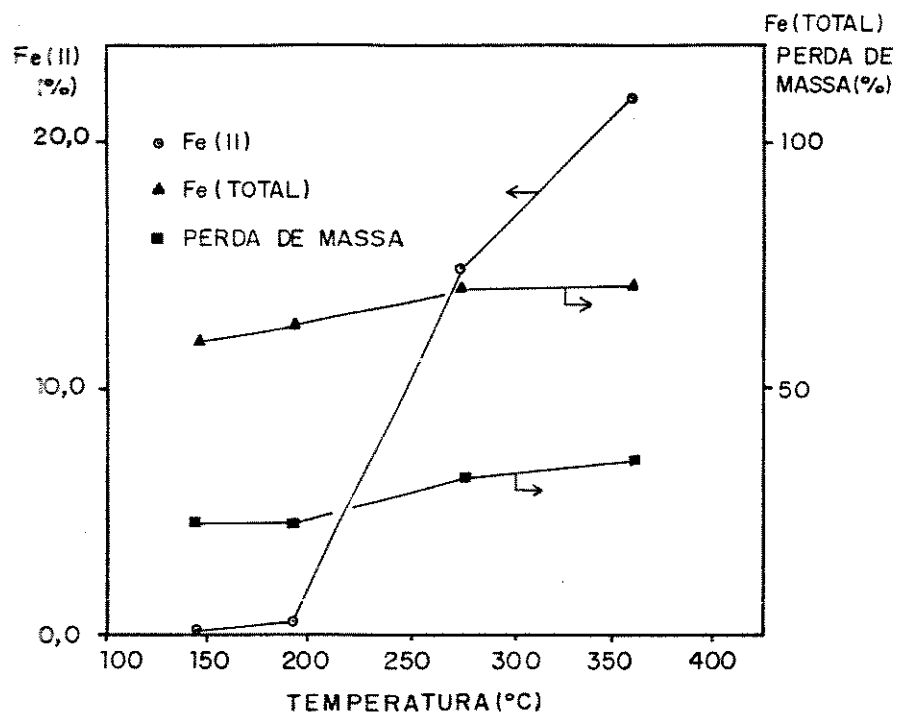


FIGURA 4.20 Teores de Fe(II) e Fe(total) e perdas de massa da amostra HAF2 aquecida a diversas temperaturas

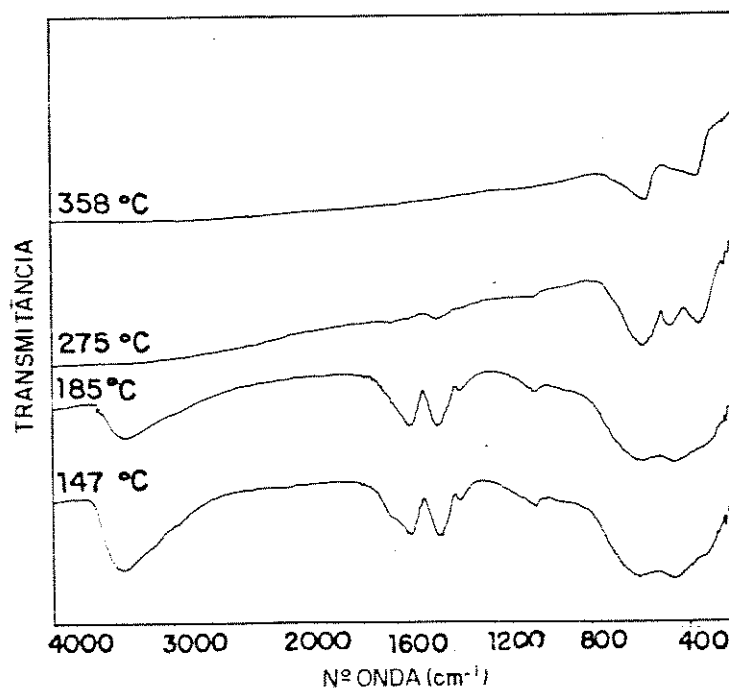


FIGURA 4.21 Espectros infravermelhos da amostra HAF2 aquecida a diversas temperaturas
Pastilhas de CsI (1:200)

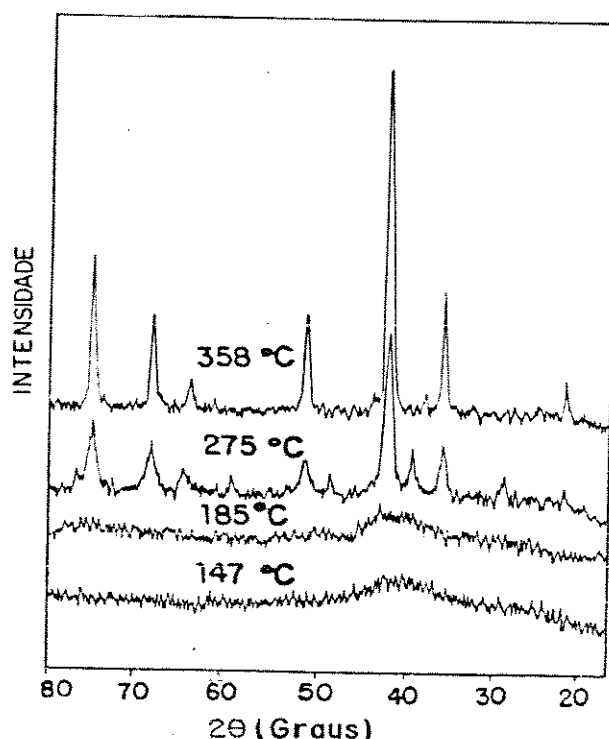


FIGURA 4.22 Difrátogramas de raios-X da amostra HAF2 aquecida a diversas temperaturas

4.2.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Difração de Elétrons (ED)

As amostras examinadas por essas técnicas foram aquecidas no forno do medidor de área específica, sob condições estáticas, a diferentes temperaturas, escolhidas a partir do termograma DSC (figura 4.23)

O exame desses sólidos, por difração de elétrons, mostrou: (i) ausência de reflexões nos difratogramas das amostras aquecidas a $(190 \pm 1)^\circ\text{C}$ e a $(200 \pm 1)^\circ\text{C}$; (ii) poucas reflexões a $(210 \pm 1)^\circ\text{C}$; (iii) aumento do número de reflexões com a temperatura (figura 4.24). Isto indica que a cristalização começa pouco abaixo de 210°C . Esta observação permitiu interpretar a inflexão a $(210 \pm 1)^\circ\text{C}$, no termograma, como devida ao início de formação da fase cristalina. As distâncias interplanares, calculadas a partir dos difratogramas, indicaram que houve cristalização de óxido de ferro. Como os valores das distâncias interplanares da magnetita, hematita e maghemita são muito próximos (57), é difícil distinguir entre os três óxidos. Entre os óxidos de ferro que apresentam picos estreitos nos difratogramas de raios-X, é possível diferenciar a hematita da magnetita (ou maghemita) pelo padrão de difração apresentado. A partir de informações da literatura, os

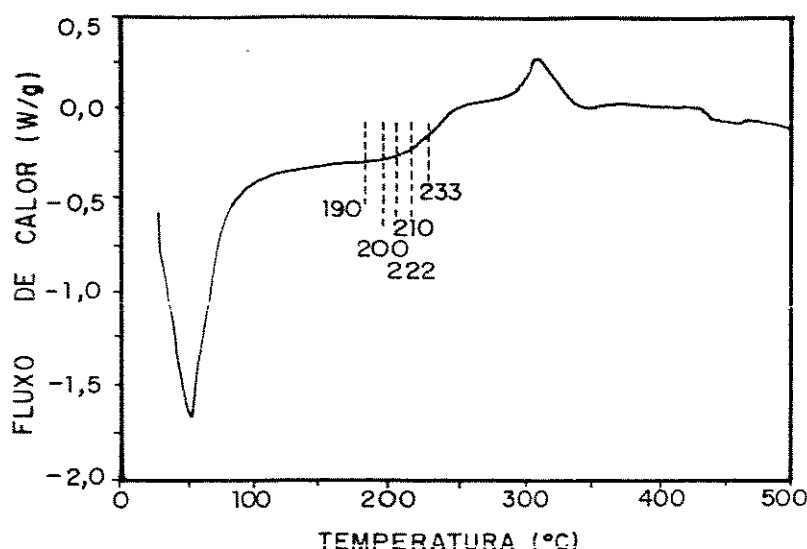


FIGURA 4.23 Termograma DSC indicando as temperaturas de tratamento térmico de amostras examinadas por TEM

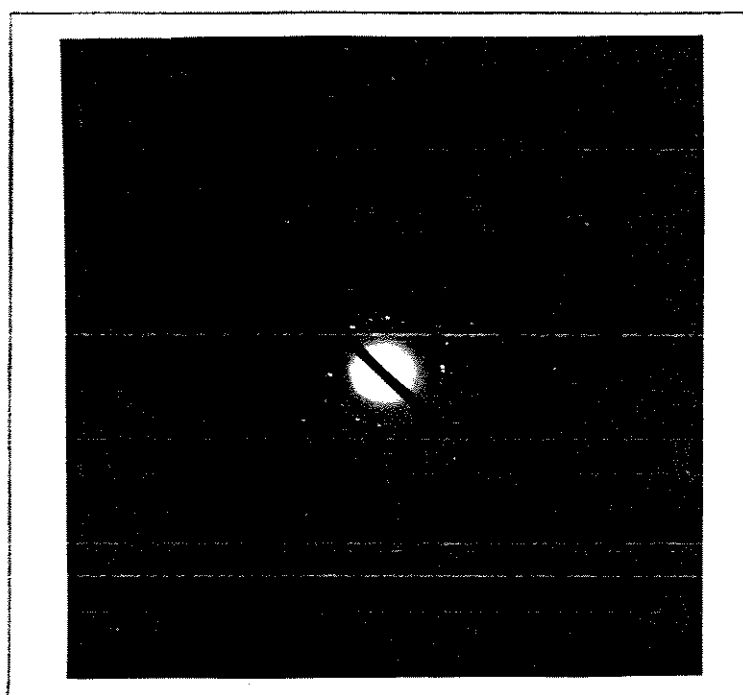
primeiros núcleos formados na decomposição térmica do HAF seriam da magnetita: SCHIMDKAWABE et alii (58) admitiram que, na decomposição do $\text{Fe}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ cristalino ao ar, a formação da hematita é precedida da formação da magnetita. Além disso, RAHMAN et alii (59) observaram que reações de decomposição oxidativa envolvem Fe_3O_4 e FeO como produtos intermediários na formação da magnetita.

A microscopia eletrônica de transmissão, em campo claro e escuro, mostrou que o material não cristalino possui tamanho e formas variadas, e os cristais têm forma de agulhas (figuras 4.25 e 4.26).

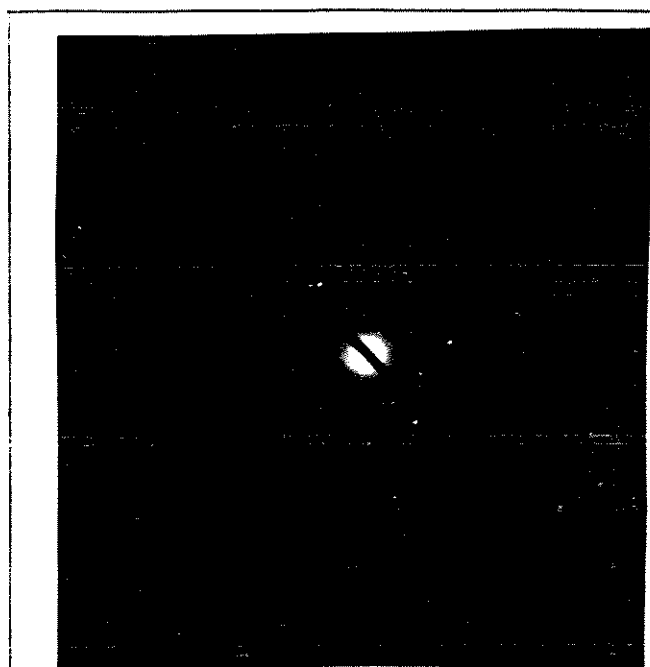
As micrografias, obtidas em campo escuro por TEM, apresentaram pontos cristalinos no material em forma de agulhas, sugerindo que pequenos cristais podem eventualmente se agregar para formar outros maiores (figura 4.26).

O crescimento dos cristais e a possível mudança de hábito foram verificadas examinando-se por TEM a amostra HAF2 aquecida a 409°C (figura 4.27). Nesta temperatura, o sólido cristaliza em forma de agulhas e em forma de agregados esféricos cujos diâmetros variam entre 0,029 e 0,058 μm .

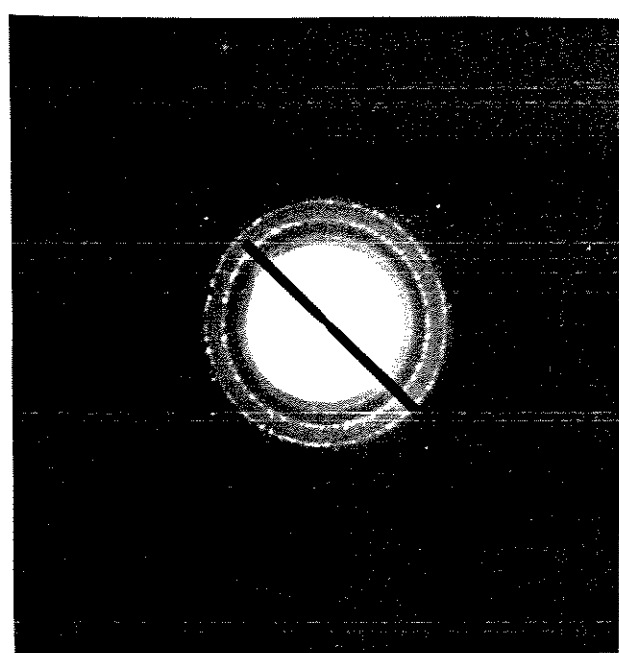
A comparação da amostra HAF2 aquecida a 233°C com aquela aquecida a 409°C (figuras 4.26 e 4.27) mostra que apenas no primeiro caso houve cristalização de partículas esféricas. Além disso, esta última apresentou cristais em forma de agulhas mais alongadas, evidenciando que o aquecimento conduz ao crescimento dos cristais em direções preferenciais.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 4.24 Difrátogramas de elétrons da amostra HAF2 aquecida a diversas temperaturas

(a) a 210°C

(b) a 220°C

(c) a 230°C

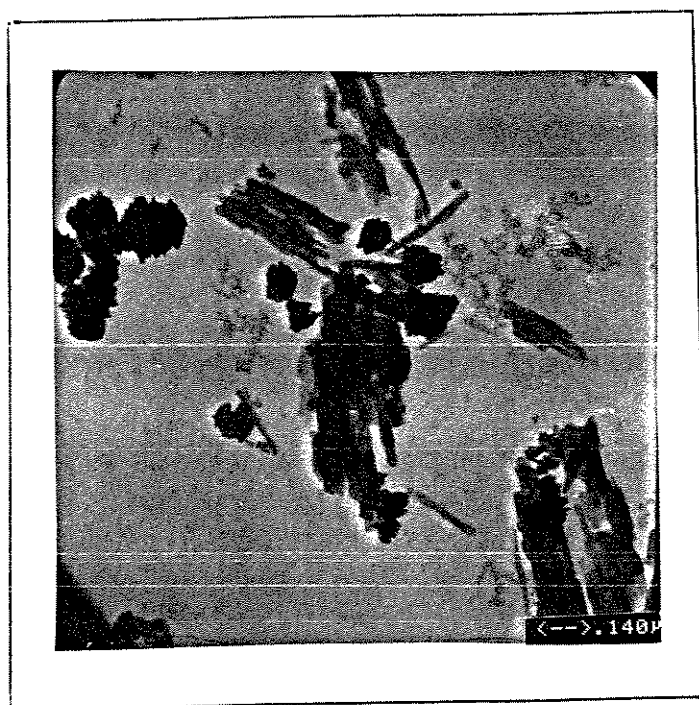


FIGURA 4.25 Imagem em campo claro obtida por TEM (HAF aquecido a 220°C)

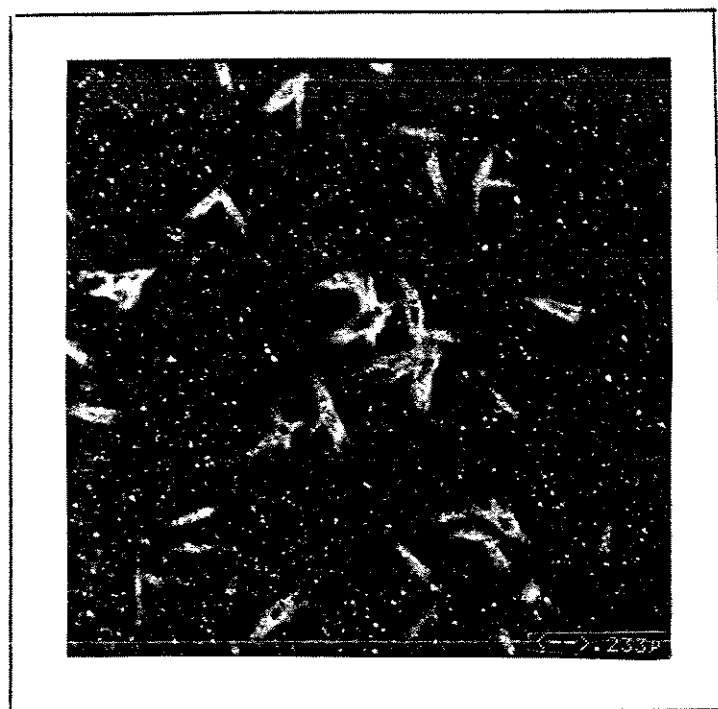


FIGURA 4.26 Micrografia eletrônica de transmissão em campo escuro (HAF aquecido a 233°C)

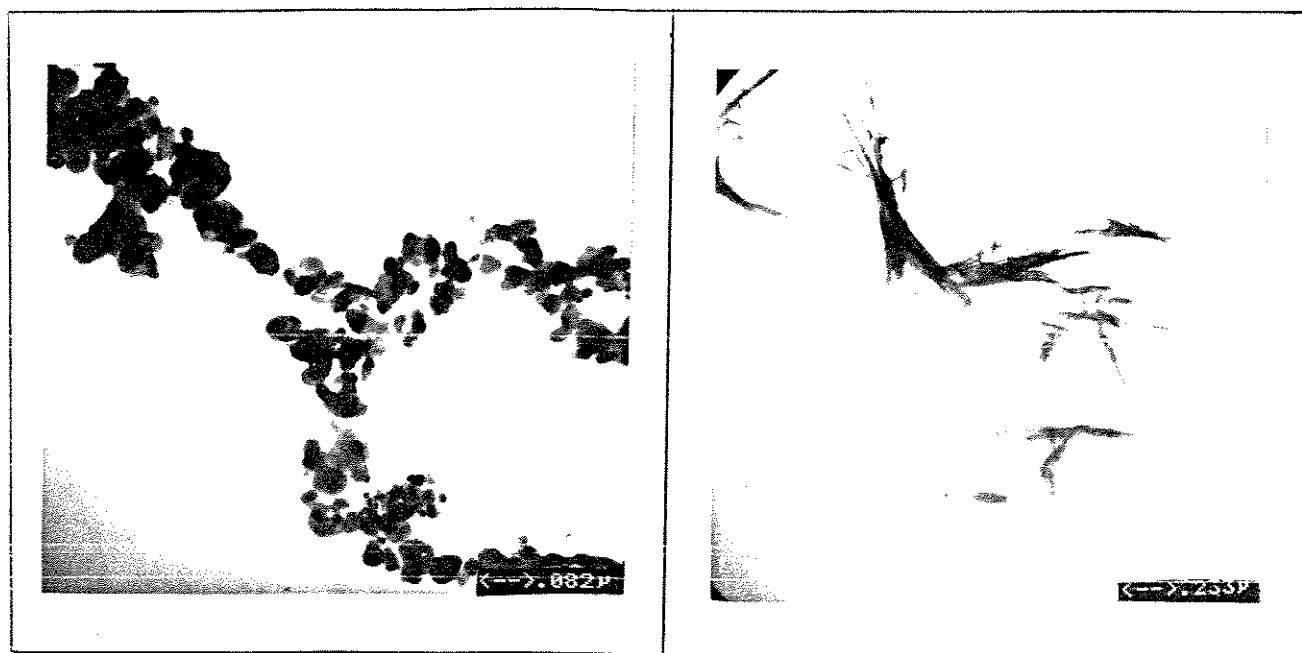


FIGURA 4.27 Micrografias eletrônicas de transmissão em campo claro (HAF aquecido a 409°C)

4.2.10 Análise dos Gases Desprendidos na Reação de Decomposição do HAF

Os gases desprendidos durante a decomposição do HAF foram analisados com o objetivo de se observar a influência do teor de acetato nos produtos gasosos.

Foram feitas experiências com as amostras HAF05, HAF2 e HAF20. Em cada caso, foram escolhidas temperaturas, estabelecidas experimentalmente, em que a decomposição do HAF ocorria a velocidades convenientes para o seu monitoramento.

Os resultados obtidos com a amostra HAF05, numa experiência conduzida isotermicamente, são ilustrados na figura 4.28.

A figura 4.29 mostra um caso em que a temperatura do forno foi variada durante o experimento. Nos primeiros 55 minutos, ela foi mantida em 307°C e detectou-se a saída de amônia (pelas bandas abaixo de 1200 cm^{-1}), seguida da liberação de acetona (1200 cm^{-1} e 1730 cm^{-1}), CO_2 (2350 cm^{-1}) e ácido acético (1295 e 1730 cm^{-1}). Ao final desse tempo, observou-se que a reação ocorria muito lentamente; a temperatura foi então gradativamente aumentada, sendo detectada novamente a saída de CO_2 , indicando que o HAF continuava a se decompor. Isto sugere a existência de duas formas de acetato, sendo uma mais fracamente ligada que produz CO_2 e acetona a baixas temperaturas e outra mais fortemente ligada que forma CO_2 a temperaturas mais elevadas.

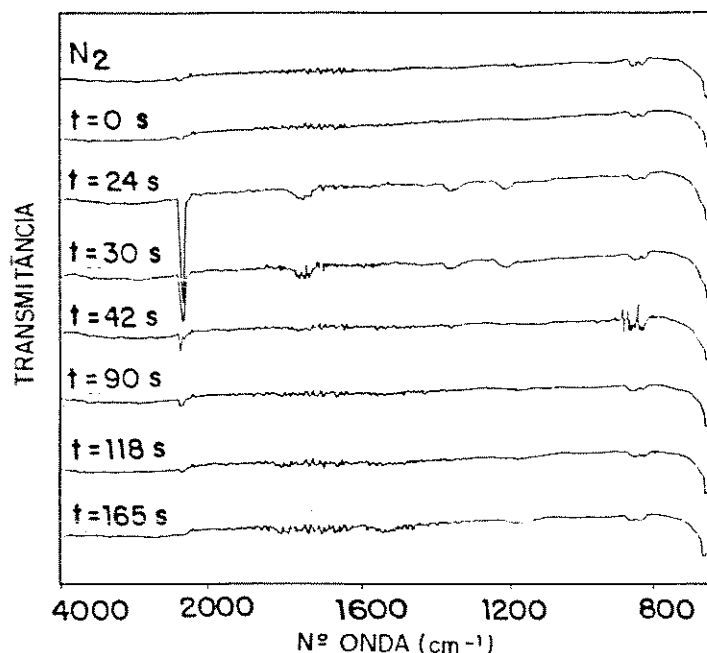


FIGURA 4.28 Espectros infravermelhos dos gases liberados na decomposição da amostra HAF05 ($T = (294 \pm 1)^{\circ}\text{C}$) Janelas de NaCl

Os resultados das experiências feitas com as amostras HAF05, HAF20 e HAF200 estão sumarizados na tabela 4.4. Comparando-se esses resultados, observa-se:

- (i) Em todos os casos há liberação simultânea de CO_2 e acetona no início da decomposição do HAF. Apenas no caso da amostra HAF05 ocorre a saída do CO_2 , sem a liberação da acetona;
- (ii) O ácido acético só é liberado em um caso (HAF200);
- (iii) Todos os produtos do aquecimento que ainda contêm acetato são misturas de hematita e magnetita.

4.2.11 Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas das amostras, com diferentes teores de acetato são mostradas na figura 4.30. Com exceção da amostra HAF20, as perdas de massa ocorrem em três etapas e na primeira delas a perda é mais acentuada. Nas demais etapas, a perda é

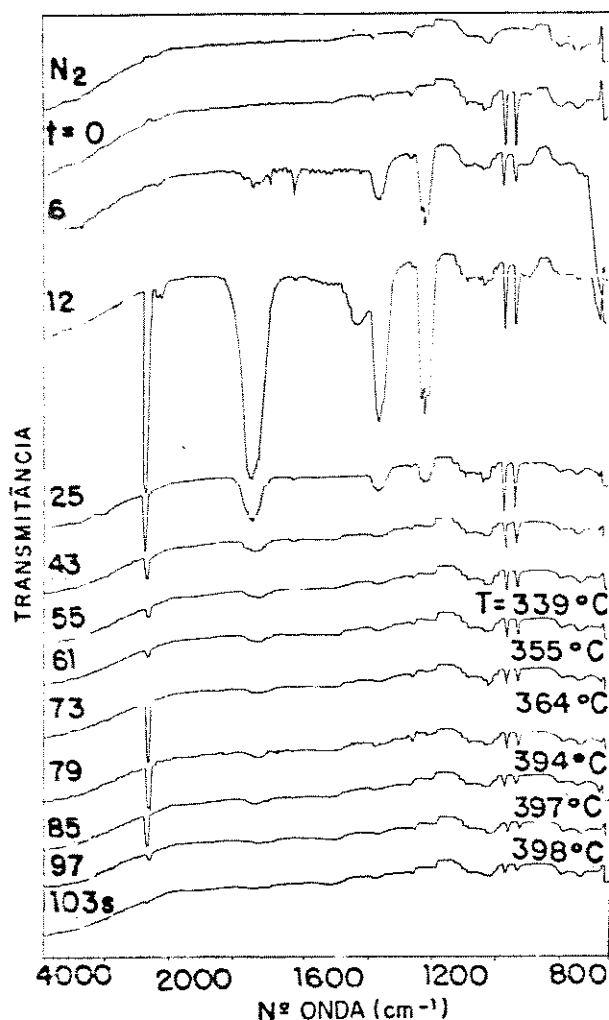


FIGURA 4.29 Espectros infravermelhos dos gases liberados na decomposição do HAF2

tanto maior quanto maior for o teor de acetato no sólido original.

4.2.12 Reprodutibilidade dos Experimentos de Termólise

Nos experimentos estáticos de termólise, a cerca de 400°C, cada amostra de HAF foi submetida a três aquecimentos, sendo obtidas magnetitas com as mesmas características conforme os resultados

TABELA 4.4 Resultados da análise dos produtos gasosos liberados na decomposição do HAF

Amostra	Temp. do Exp. (°C)	Tempo de Duração (min)	Produtos Gasosos	Sólido(s) Obtido(s)	%Fe(II) no Sólido	Presença de Acetato no Sólido Residual?
HAF05	294 $\pm$ 1	165	CO ₂ , acetona	magnetita, hematita	13,0 $\pm$ 0,1	sim
HAF2	281 $\pm$ 1	233	amônia, CO ₂ , acetona	magnetita, hematita	17,2 $\pm$ 0,1	sim
HAF20	291 $\pm$ 1	535	CO ₂ , acetona, ácido acético	magnetita	19,4 $\pm$ 0,1	não

de espectrofotometria no infravermelho e análises de Fe(II) e Fe(total). Nos dois últimos casos, foi obtida uma reprodutibilidade de 0,5%.

Devido à reprodutibilidade dos resultados de Fe(II), correspondentes às amostras aquecidas sob diferentes condições (figura 4.8), pode-se concluir que nas mesmas condições esses experimentos seriam reprodutíveis.

Nos experimentos dinâmicos constatou-se também uma boa reprodutibilidade (figura 4.17).

4.2.13 Discussão

Com o aquecimento sob nitrogênio, as amostras de HAF apresentaram um gradativo aumento no grau de cristalinidade dos sólidos e se obteve a magnetita como produto final. A temperatura do início de decomposição do HAF, observada anteriormente por ESR (32), foi obtida aqui usando-se o DSC. Constatou-se que essa temperatura varia nas amostras com diferentes teores de acetato e influenciam na formação dos produtos: amostras com relação acetato/ferro = 0,05 e 0,25 produzem magnetita e hematita em temperaturas inferiores a 360°C. Entretanto, o tratamento térmico de todas as amostras de HAF, a cerca de 400°C, produz magnetitas com características morfológicas semelhantes entre si.

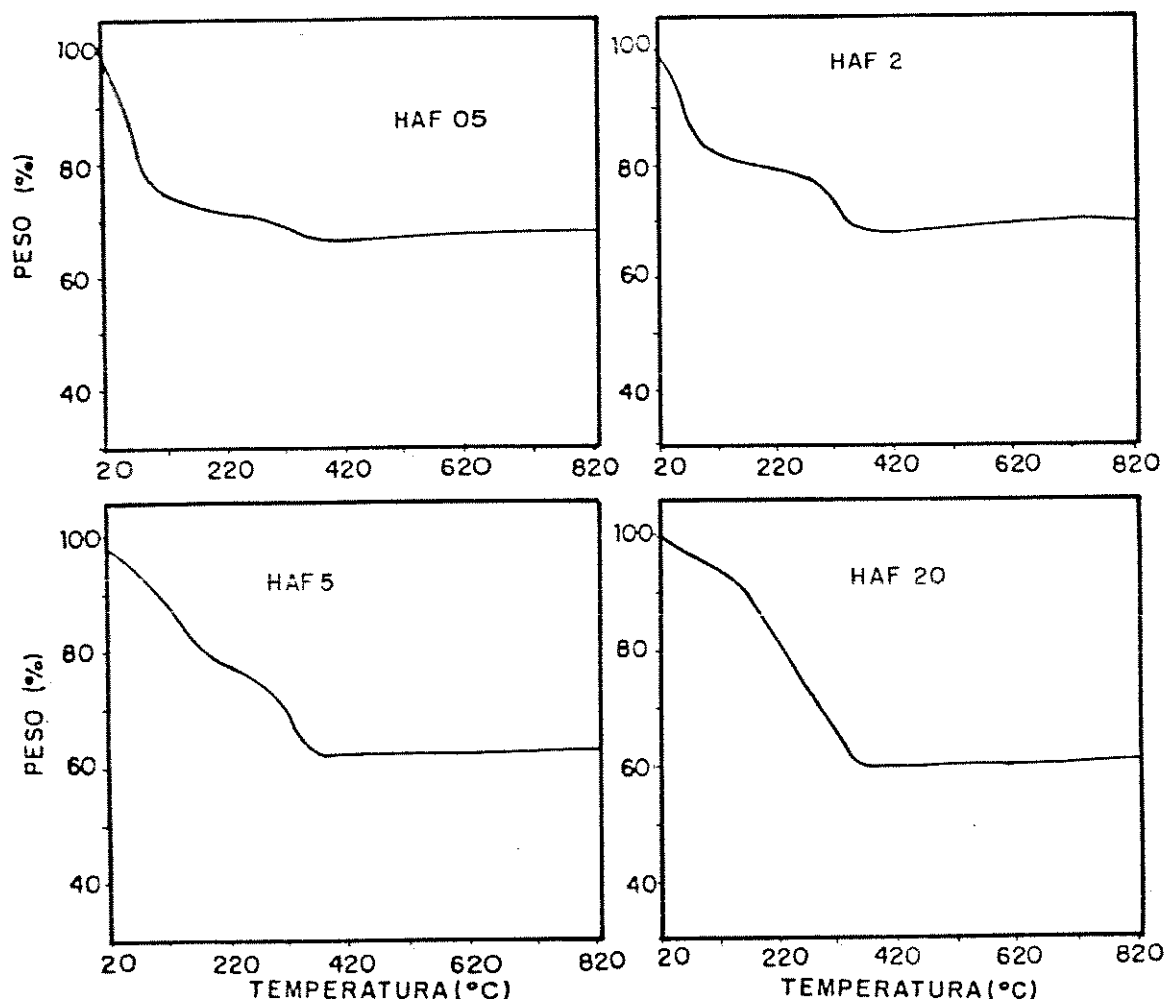


FIGURA 4.30 Termogramas TGA de amostras de HAF com diferentes teores de acetato
Velocidade de aquecimento: 10 graus/min
Vazão (N_2) = 100 ml/min

Os experimentos de termólise conduzidos independentemente na mufla, no forno do medidor de área específica e no forno do DSC e TGA mostraram que a decomposição do HAF não depende de fatores como massa da amostra, vazão do nitrogênio e tamanho e geometria da cela. Este resultado não é trivial; estudos feitos por BOYANOV *et alii* (60) mostraram, por exemplo, que na decomposição térmica do $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ os efeitos térmicos e os tipos de produtos finais podem ser influenciados pela massa da amostra. Eles usaram massas variando entre 0,25 e 0,75g.

A tabela 4.5 sumariza as informações obtidas sobre as amostras HAF05, HAF2 e HAF20 aquecidas na mufla, no forno do medidor de área específica, e no forno do DSC e TGA.

Usando esses resultados e informações da literatura pode-se propor um conjunto de reações que fazem parte da decomposição

TABELA 4.5 Sumário das informações obtidas sobre a decomposição térmica do HAF

Amostra	Faixa de Temp. (°C)	Fe (II) (%)	Espécies ou grupos identificados no infravermelho do sólido	Difração de Raios - X	Carbono (%)
	25-212	10,2-0,6	água, OH, Ac ⁻ , Fe-OH	halos	1,1
HAF05	212-266	11,0-7,4	água, OH, Ac ⁻ , hem., magn.	hematita, magnetita	1,1
	266-370	7,4-20,9	Ac ⁻ , hematita, magnetita	hematita, magnetita	0,4
	370-419	20,9	magnetita	magnetita	0,2-0,03
HAF2	25-185	10,1-0,5	água, OH, Ac ⁻ , Fe-OH	halos	4,8
	185-275	10,5-14,8	água, OH, Ac ⁻ , Fe-OH	hematita, magnetita	3,7
	275-368	14,8-21,8	Ac ⁻ , hem., magn.	magnetita	0,5
	368-409	21,8	magnetita	magnetita	0,5
HAF20	25-128	10,1-0,4	água, OH, Ac ⁻ , Fe-OH	halos	14,0
	128-230	0,5	água, OH, Ac ⁻ , Fe-OH	halos	10,0
	230-293	20,4	água, OH, Ac ⁻ , Fe-OH	magnetita	0,3
	293-355	20,4	magnetita	magnetita	0,9-0,60
	355-406	20,4	magnetita	magnetita	0,6

térmica do HAF (figura 4.31). Neste esquema foram utilizadas informações segundo as quais o acetato desempenha um papel

TABELA 4.5 Sumário das informações obtidas sobre a decomposição térmica do HAF (continuação)

Amostra	Faixa de Temp. (°C)	Sg (mg ⁻¹)	Perda de Massa TGA (%)	DSC	Produtos Gasosos
HAF05	25-212	327-350	30	Pico endotérmico (47 °C)	CO ₂ + acetona
	212-266	246	2	Inflexão (221 °C)	(281°C)
	266-370	52-39	3	Pico exotérmico (293)	
	370-419	42	0	Pico exotérmico (319 °C)	
HAF2	25-185	329	21	Pico endotérmico (52 °C)	Amônia + CO ₂ + acetona
	185-275	340-178	2	Inflexão (207 °C)	
	275-368	60-44	9	Pico exotérmico (312 °C)	(281°C)
	368-409	44	0	-	
HAF20	25-128	146	8	Pico endo. e desdobrado (52 e 112 °C)	CO ₂ + acetona + ácido acético
	128-230	316	14	Inflexão (213 °C)	
	230-293	241	8	Pico exotérmico (264 °C)	(291°C)
	293-355	87	10	Pico exotérmico (314 °C)	
	355-406	69-25	0	-	

significativo na redução dos metais (61,62) e os carboxilatos metálicos se decompõem através da formação de um carbonato metálico e uma cetona, cada um se decompondo posteriormente segundo suas próprias características (63).

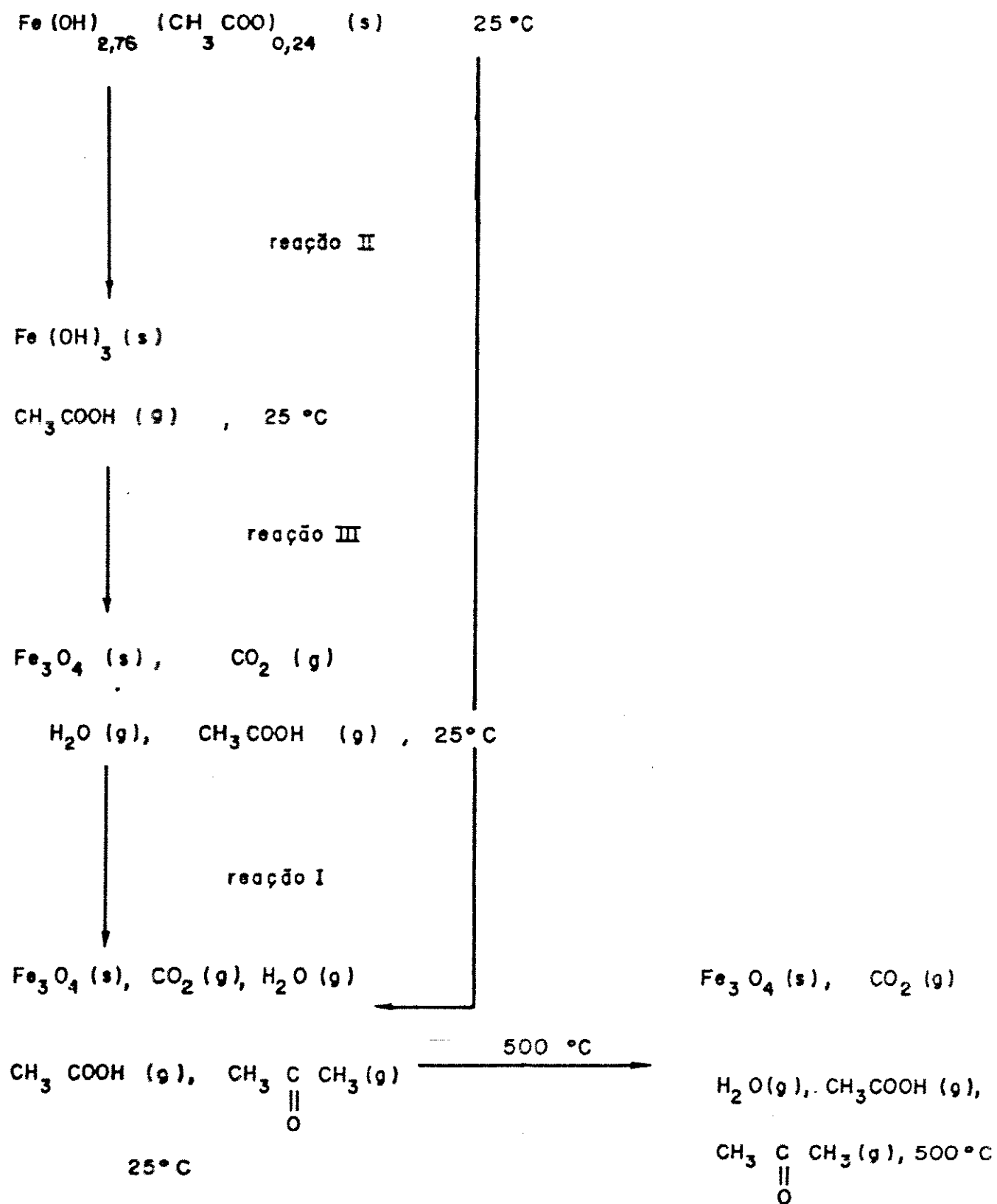
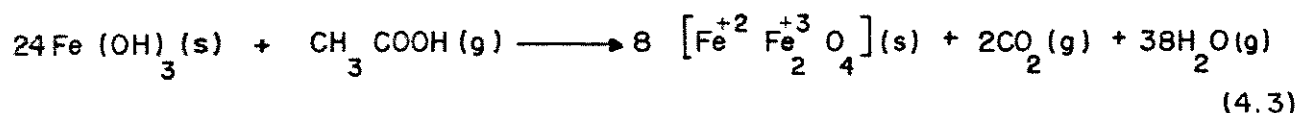
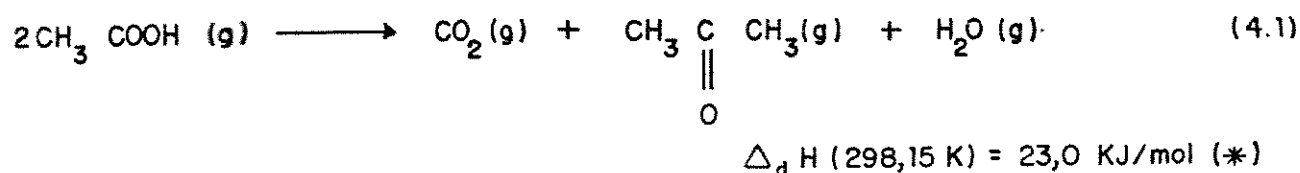


FIGURA 4.31 Esquema das reações parciais na decomposição do HAF

As reações químicas correspondentes são:



$$\Delta_r H (298,15 \text{ K}) = - 9194,6 - 787,4 - 8971,5 + 437,6 + 19752,5$$

$$\Delta_r H (298,15 \text{ K}) = 1236,6 \text{ KJ/mol (*)}$$

$\Delta_p H$ = Variação de entalpia de protonação do íon acetato

$\Delta_d H$ = Variação de entalpia de cetanização do ácido acético

(*) calculados a partir das ref. (64, 65)

A variação de entalpia associada à dessorção do ácido acético foi estimada como sendo a soma algébrica do calor envolvido na rutura e formação das ligações Fe-Ac e Fe-OH respectivamente, na protonação do íon acetato e na vaporização do ácido formado. Como mostra a equação 4.2 os dois últimos processos são endotérmicos (53 KJ mol⁻¹). A ligação Fe-Ac tem caráter de dupla ligação e portanto, a variação de entalpia no seu rompimento é maior do que aquela na formação da ligação Fe-OH. Logo, a soma desses dois processos é também endotérmica.

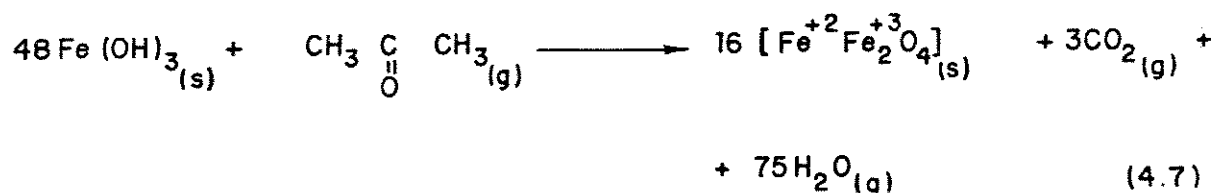
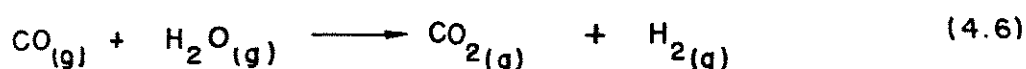
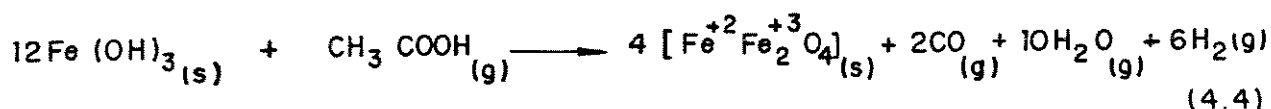
A variação de entalpia relacionada ao aquecimento dos produtos de 25°C até 500°C (219 KJmol⁻¹) foi obtido como mostrado no anexo I.

Algumas dessas reações são endotérmicas; outras são exotérmicas. A equação 4.3 mostra que a formação de água e CO₂ é acompanhada de absorção de calor enquanto as demais envolvem desprendimento

de calor. Como os valores de entalpia dessas reações são da mesma ordem de grandeza eles podem facilmente se cancelar em função de uma variação na extensão com a qual as reações ocorrem.

De acordo com essas reações, a quantidade mínima de acetato para converter todo o HAF em magnetita foi calculada como sendo 0,04 mol de acetato por mol de ferro e corresponde à estequiometria $\text{Fe}(\text{OH})_2,96(\text{CH}_3\text{COO})_{0,04}$.

Além das reações apresentadas, outras também podem ocorrer (66):

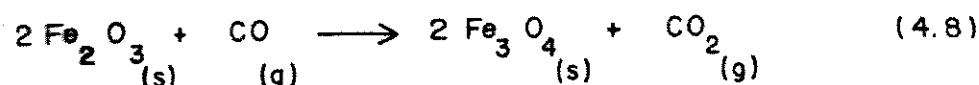


A reação representada pela equação 4.5, conhecida como reação de BOUDOUARD (66) explica a formação do coque (item 4.2.4) e o não aparecimento de bandas de CO nos espectros infravermelhos.

A equação 4.7 considera a possibilidade de que o Fe(II) seja reduzido pela acetona; neste caso, a quantidade mínima de acetato seria a mesma que aquela calculada usando o ácido acético, já que a formação de uma molécula de acetona requer duas de acetato.

A hipótese de redução do Fe(III)—pelo coque, resultante da pirólise do acetato, e/ou pela mistura CO/CO₂ não é muito provável. É bem conhecido (66) que a temperaturas superiores a 710°C todos os óxidos de ferro podem ser reduzidos por misturas CO/CO₂ a uma pressão total de 1 atm. A temperaturas mais baixas, apenas as misturas saturadas com carbono, e que podem reagir produzindo depósitos de carbono, têm uma ação redutora sobre os óxidos de ferro. No nosso caso, houve diminuição do teor de carbono total da amostra simultânea com a saída de grupos acetato, o que descarta a possibilidade de ocorrer a formação de misturas saturadas com carbono seguida da redução de Fe(III).

Pelas mesmas razões é improvável a formação da magnetita a partir da redução da hematita de acordo com a reação:



Esta reação de redução da hematita pelo CO foi estudada por SZENDREI e VAN BERGE (67), na faixa de 800-1150°C, usando uma mistura de hematita e grafite numa razão molar de 1:2,5 em atmosfera de argônio. No nosso caso, esta reação só seria possível se ocorresse produção suficiente de CO para compor uma atmosfera redutora, o que é pouco provável, já que não foram detectadas bandas de CO nos espectros vibracionais dos gases. Além disso, o fato de todos os sólidos, contendo hematita e magnetita possuírem bandas de acetato, confirma a idéia deste ser o agente redutor, quer seja via a formação de ácido acético (equações 4.3 e 4.4), quer seja através da formação de acetona (equação 4.7).

Um efeito térmico que não foi computado nos cálculos foi a sinterização, observada pelos resultados de área específica. Este efeito foi observado por MACIAS *et alii* (68), em estudos da evolução térmica da maghemita. Eles concluíram que o pico exotérmico, a cerca de 400 °C, observado anteriormente por GÓMEZ-VALLACIEROS *et alii* (69), aparecia mais estreito nos termogramas das amostras de maghemita com partículas em forma de discos. Eles atribuíram esse estreitamento ao processo de sinterização, favorecido pela morfologia das partículas que permitiria um bom contato entre elas.

Considerando as informações das tabela 4.5 e as reações da figura 4.31 pode-se identificar as seguintes etapas para a decomposição do HAF:

(i) Na 1ª etapa observa-se uma perda de massa acentuada e um pico endotérmico no termograma DSC relacionados à saída de material volátil. A liberação de água, nessa faixa de temperatura, foi confirmada numa experiência de análise dos produtos gasosos em que se usou a amostra HAF5 aquecida a $(140 \pm 1)^\circ\text{C}$. A forma desse pico endotérmico difere em alguns casos; nos sólidos com os maiores teores de acetato (HAF5 e HAF20) os picos aparecem desdobrados (figura 4.16). Muitos autores (70) relacionam os vários sub-picos e ombros a diversos estágios correspondentes à saída de diferentes grupos de moléculas. Outros estudos, envolvendo a goethita (71), mostraram que eles são devido à saída de

água originária de grupos hidroxila coordenados à superfície do óxido. Por outro lado, DORMAN et alii (72) indicaram que a existência desses sub-picos e/ou ombros pode ser atribuída à superposição de uma reação exotérmica e outra endotérmica, fazendo com que a pena volte à posição do zero, sempre que o processo exotérmico supera o endotérmico. Outros autores (73), entretanto, relacionam a tendência de se formar picos duplos e triplos com o tamanho da partícula. No nosso caso a diferença na temperatura de início de decomposição do HAF pode ser o resultado de todos esses fatores.

Além da perda de água pode haver também desprendimento de amônia e/ou ácido acético adsorvidos no sólido. Isto foi confirmado através da análise dos produtos gasosos que mostrou que a amônia e água são os primeiros gases a serem liberados seguidos de ácido acético, acetona e CO_2 , estes dois últimos resultantes da decomposição do acetato e/ou ácido acético (63,74).

Como nesta fase ocorre perda de material volátil ela é a responsável pela geração de volume livre no sólido. Nesta etapa, o sólido é não cristalino, contém acetato e possui baixos teores de Fe(II) ; a sua área superficial apresenta um aumento devido a essa perda que provoca rachaduras nos sólidos, como pode ser observado pela micrografia (figura 4.15). Isto está de acordo com as determinações de carbono e Fe(II) que mostram que, exceto para a amostra HAF05, ocorre uma queda acentuada de carbono a baixas temperaturas, mas não existe um aumento correspondente no teor de Fe(II) , indicando que ainda não se iniciou a formação da magnetita. Este fato é ilustrado pela figura 4.12, em que se constata que a temperaturas mais baixas a relação, entre o número de moles de carbono consumidos e o número de moles de Fe(II) formados, é alta. Portanto, nesta primeira fase praticamente só ocorre a reação de decomposição do acetato e/ou ácido acético para formar acetona e CO_2 .

(ii) Na 2ª etapa observa-se uma inflexão no termograma DSC, após o pico endotérmico, identificada como o início de decomposição do HAF. Esta inflexão corresponde ao início da reação de oxirredução; nesta etapa as perdas de massa são lentas, exceto no caso da amostra HAF20 em que a reação de decomposição do acetato e/ou ácido acético continua ocorrendo em grande extensão. Os sólidos apresentam difratogramas em que são detectados os picos da magnetita (e em alguns casos da hematita) indicando aumento no grau de cristalinidade e no tamanho dos cristais; os teores de Fe(II) aumentam mostrando a formação da magnetita. As áreas específicas diminuem indicando que as partículas amorfas coalesceram e cresceram e ocorreu fechamento e/ou coalescência dos poros. Isto está de acordo com as determinações de carbono e de Fe(II) que mostram uma perda lenta do primeiro simultânea com um aumento do segundo. Isto sugere uma diminuição da extensão com que ocorre a decomposição do acetato e/ou ácido acético e um aumento na extensão da reação de oxirredução, em relação à primeira etapa. Consequentemente a curva $n\text{C (consumidos)} / n\text{Fe(II) (formados)}$ versus temperatura apresenta uma queda mais lenta nesse

trecho (figura 4.13).

Na amostra HAF05 observa-se, nessa etapa (a 294 °C), a liberação de CO₂ e acetona (figura 4.27). Este sólido contém a quantidade mínima de acetato necessária para reduzir parte do Fe(III) a Fe(II) na proporção da magnetita (0,04 mol de acetato / mol de ferro). Portanto, pode-se concluir que essa redução é sempre acompanhada da decomposição do acetato e/ou ácido acético. Nesta amostra parte do acetato é usado para produzir acetona e CO₂. Comparando este sólido com os demais constata-se que quanto maior a quantidade de acetato no sólido maior a extensão com a qual ocorre a decomposição do acetato e/ou ácido acético. De acordo com JEWUR e KURIAKOSE (74) esta reação tende a ser favorecida à medida que os óxidos vão sendo formados já que a magnetita e a hematita agem como catalisadores em reações de cetonização do ácido acético adsorvido na superfície desses sólidos.

Devido à dependência das curvas térmicas com parâmetros instrumentais e da amostra (75), o valor da temperatura inicial da decomposição do HAF, obtido com a amostra HAF5, não foi idêntico àquele obtido por ESR (32). Entretanto, como eles são próximos, conclui-se que ambas as técnicas são adequadas para a detecção do início da redução do Fe (III).

(iii) Na 3ª etapa a perda de massa volta a aumentar devido à maior velocidade da reação de oxi-redução, como consequência do aumento de mobilidade e de volume livre do sistema. Aí os difratogramas de raios -X e os espectros no infravermelho mostram a presença exclusiva da magnetita; os teores de Fe(II) são altos e os de carbono são baixos. A curva nC (consumido)/nFe(II) (formados) versus temperatura (figura 4.12) apresenta uma queda mais lenta em razão da maior quantidade de Fe(II) formado. A área específica atinge valores estacionários de cerca de 30 m²g⁻¹. Os termogramas DSC apresentam picos exotérmicos resultantes da soma dos calores liberados e absorvidos na decomposição do HAF.

A partir dessa etapa (acima de 400 °C) não são observadas variações térmicas no sistema, conforme os termogramas TGA e DSC, o que indica o final da decomposição do HAF.

Para maior clareza, a decomposição do HAF foi apresentada como constituída de várias etapas. Entretanto, as informações obtidas por diferentes técnicas mostram que o processo ocorre contínua e gradativamente, estando as etapas, observadas por TGA com as amostras HAF05, HAF2 e HAF5, relacionadas à maior ou menor perda de um dado componente volátil, cuja saída depende também das características de dessorção do gás e do sólido. Portanto, as perdas refletem as reações de decomposição do acetato e/ou ácido acético, de oxi-redução e as propriedades de dessorção do sistema.

Os resultados de difração de raios -X e espectrofotometria no infravermelho mostraram a formação simultânea de hematita e magnetita nas amostras com os mais baixos teores de acetato (HAF05 e

HAF2), a temperaturas inferiores a 360 °C. Pode-se admitir que nesses sólidos existem diferentes tipos de domínios, uns contendo íons acetato e outros não (vide estruturas, item 4.1.6). Como acontece em reações no estado sólido, nas temperaturas em que as taxas de difusão são baixas, ocorrem reações locais em sítios energeticamente mais favoráveis. Os resultados podem ser racionalizados supondo que nos domínios onde existe o agente redutor se forma a magnetita e nos demais se produz a hematita.

A temperatura inicial da decomposição do HAF não é significativamente alterada pela concentração do íon acetato. O teor deste íon na amostra, por outro lado, determina os tipos de produtos que são formados a temperaturas inferiores a 360°C. Nas amostras HAF5 e HAF20 tem-se provavelmente todos os domínios contendo o agente redutor, o que justifica a formação local apenas da magnetita, mesmo a baixas temperaturas.

Nos aquecimentos conduzidos a temperaturas superiores a 360°C, observa-se a formação da magnetita em todas as amostras. Neste caso, mesmo a etapa de iniciação ocorre a altas temperaturas, já que o sólido é introduzido em forno pré-aquecido. É trivial que o aquecimento possa aumentar as vibrações moleculares e de rede aumentando as chances de ruptura e rearranjo de ligações durante a decomposição. Por outro lado, a estrutura rígida do sólido não permite a transferência imediata de calor. Esses fatores, em conjunto com a saída de material volátil, conduzem a um sistema com maior volume livre, contendo espécies com maior mobilidade e maior energia. Nestas condições, os íons Fe^{+3} têm acesso ao agente redutor e assim, sempre se forma a magnetita. A formação deste óxido é preferencial, em relação à hematita, já que ele possui um valor mais baixo de energia livre (-1015,4 kJ mol⁻¹, 25°C, 1 bar) do que o outro óxido (-742,2 kJ mol⁻¹, 25°C, 1 bar) (76).

Nas experiências de análise dos produtos gasosos, liberados na decomposição do HAF, observou-se que nos casos em que se obteve uma mistura de hematita e magnetita, os sólidos finais ainda continham acetato o que sugere a existência desta espécie numa forma mais fortemente ligada. Como se supõe que esses materiais possuam diferentes domínios, este acetato, não acessível aos íons Fe(III) dos outros domínios, não reage e permanece ligado ao sólido. O aumento da temperatura entretanto, pode facilitar o contato entre o Fe(III) e o acetato, ocorrendo então uma reação de oxi-redução. Isto foi demonstrado pela experiência ilustrada pela figura 4.27. Neste caso, a 307°C houve liberação de acetona e CO_2 , o que pode ser explicado admitindo-se a decomposição do ácido acético e redução do Fe(III) nos domínios contendo acetato. Nestas regiões, uma vez consumidos os íons Fe(III) , em proporção estequiométrica para formar a magnetita, o acetato fortemente ligado não reagiu permanecendo no sólido. Com o aumento da temperatura, observou-se experimentalmente que o sistema voltava a liberar CO_2 , provavelmente devido ao aumento de mobilidade dos íons, facilitando assim o acesso do acetato aos íons Fe(III) . Diante do exposto, é de se esperar que a influência do teor

de acetato seja mais pronunciada na temperatura mínima exigida para se obter magnetita pura, do que na temperatura de início da decomposição do HAF. Nesta temperatura mínima devem existir as condições também mínimas para se formar apenas a magnetita. Como mostra a figura 4.7, essa temperatura é cerca de 400°C para a amostra HAF05 e 300 a 350°C para as outras. Portanto, no desenvolvimento de um processo de fabricação industrial da magnetita, por este método, haveria um compromisso entre a temperatura de processo e o teor de acetato nos sólidos.

Os termogramas DSC, obtidos após uma primeira termólise seguida do resfriamento da amostra, (2ª corrida) mostraram que o processo de decomposição do HAF é irreversível (figura 4.18). No caso da amostra HAF05 não houve nenhum efeito térmico, mas nos outros, ocorreram efeitos exotérmicos na 2ª corrida, que podem ser atribuídos a uma rearrumação do retículo cristalino fornecendo sistemas mais organizados. Isto também pode ser devido ao chamado "efeito de quimissorção na linha de base do DTA", observado nos termogramas obtidos por Análise Térmica Diferencial (DTA) do oxalato de cálcio monohidratado (77). Este fenômeno é responsável pelo aparecimento de picos exotérmicos anômalos atribuídos à quimissorção na superfície da amostra. Finalmente, estes efeitos podem ser ainda devidos à própria decomposição do HAF; o tempo gasto no primeiro aquecimento programado (1ª corrida) pode ter sido insuficiente para o processo se completar; então durante um segundo aquecimento programado (2ª corrida), o HAF continuaria a se decompor resultando em efeitos exotérmicos.

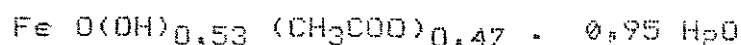
Os histogramas de tamanho de partícula (figuras 4.4 e 4.14) mostraram que os agregados das amostras originais são maiores que o das magnetitas obtidas pelo seu aquecimento. Isto pode ser explicado pela presença do acetato nos primeiros, que atua como plastificante facilitando a agregação das partículas. Com o aquecimento ocorre a formação de finos devido à perda desse agente plastificante, concomitante com a formação de poros causada pela saída de material volátil. De acordo com os argumentos propostos por REEVE (78), em estudos feitos com óxidos de berílio, durante o aquecimento, um aglomerado densamente empacotado pode sofrer sinterização preferencial intraglomerado em relação ao interaglomerado e se desagregar dos seus vizinhos que possuem vazios lenticulares difíceis de fechar.

4.3 Influência do Cloreto e Nitrato do Material de Partida na Formação e Termólise do HAF

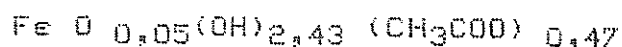
Esta influência foi avaliada comparando-se a amostra obtida a partir do nitrato férrico (amostra HAF 5) com um sólido preparado nas mesmas condições, mas usando-se o cloreto férrico como material de partida (amostra CLHAF 5).

4.3.1 Caracterização da Amostra Obtida a partir do Cloreto Férrico

Os resultados de análise elementar (Carbono: $(9,0 \pm 0,9)\%$; Ferro $(44,4 \pm 0,2)\%$; Cloro $(2,0 \pm 0,1)$ ppm) indicaram a formação de um sólido que pode ser representado pelas fórmulas:



ou



Neste caso tem-se a formação de pontes oxo e hidroxio e uma relação acetato/ferro = 0,47 que é menor do que aquela do material obtido através do nitrato férrico (0,50).

Os espectros infravermelhos, difratogramas de raios - X e micrografias eletrônicas de varredura dessa amostra apresentaram-se semelhantes aos da HAF5: o sólido é não-cristalino, contém acetato e é formado por aglomerados de tamanhos e formas variadas.

O histograma de tamanho de partícula da amostra CLHAF 5 mostrou uma maior proporção de finos que o da HAF 5, mas essa diferença é pouco significativa (figura 4.32).

4.3.2 Termólise da Amostra CLHAF5

O tratamento térmico da amostra CLHAF5, a diversas temperaturas, causou transformações nos sólidos semelhantes às aquelas descritas para a HAF5: com o aquecimento, houve a saída gradativa do acetato, os sólidos passaram de marrom a preto e se tornaram magnéticos e cristalinos, sendo detectada a magnetita como produto final.

Os valores de Fe (II) e Fe (total) aumentam com o aquecimento até atingir valores estequiométricos da magnetita em torno de 350°C (figura 4.33). O teor de carbono decresce continuamente até valores inferiores a 1%.

O teor de cloreto permanece constante até cerca de 210°C; a partir daí, ocorre um aumento até 250°C que é compatível com a perda de voláteis (figura 4.34). Em temperaturas superiores a 250°C, observa-se uma diminuição desse teor correspondente à saída de cloro.

O histograma de tamanho de partícula da amostra tratada a

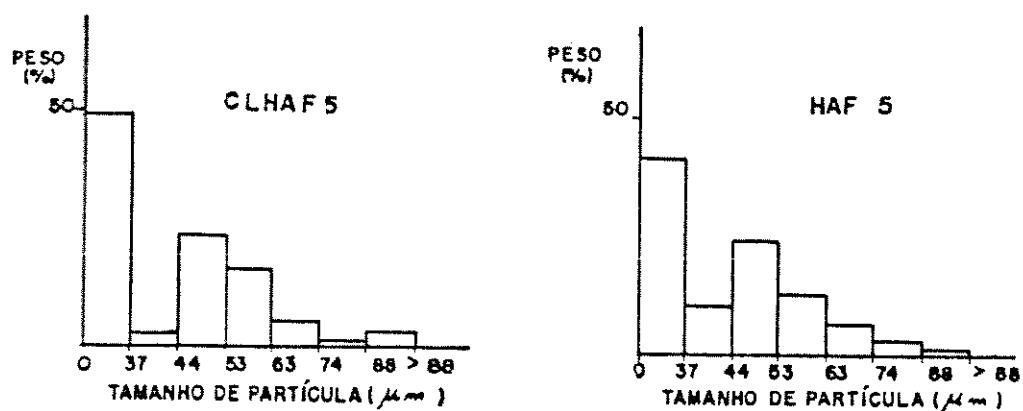


FIGURA 4.32 Histogramas de tamanho de partículas de amostras obtidas a partir do nitrato férrico (HAF5) e do cloreto férrico (CLHAF5)

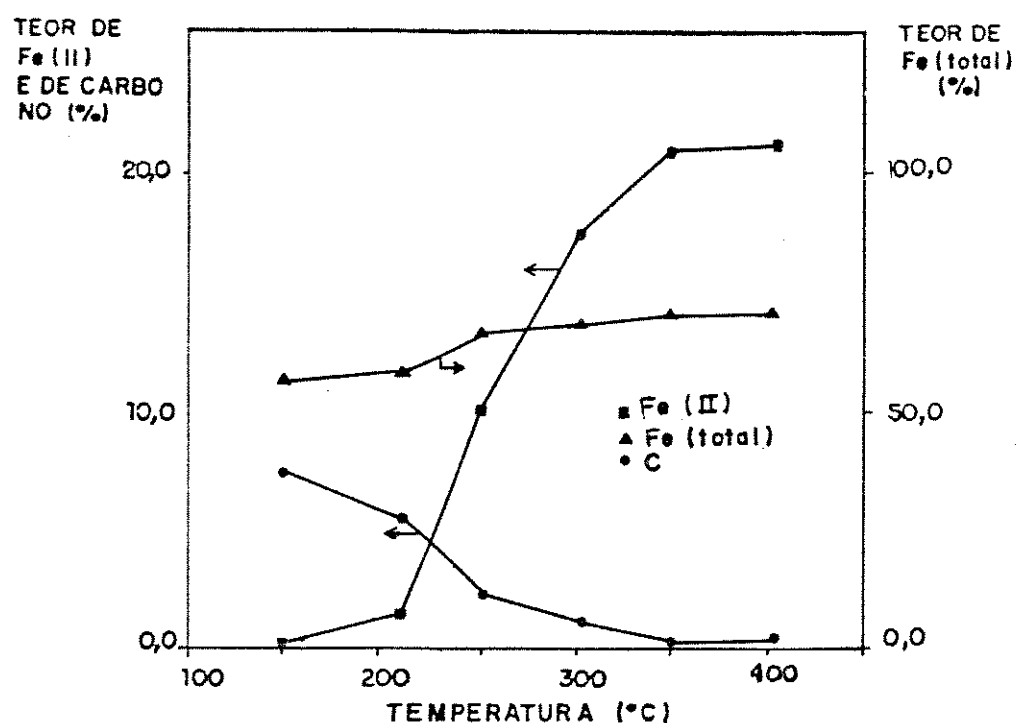


FIGURA 4.33 Fe(II), Fe(total) e carbono na amostra CLHAF5, em função da temperatura de aquecimento

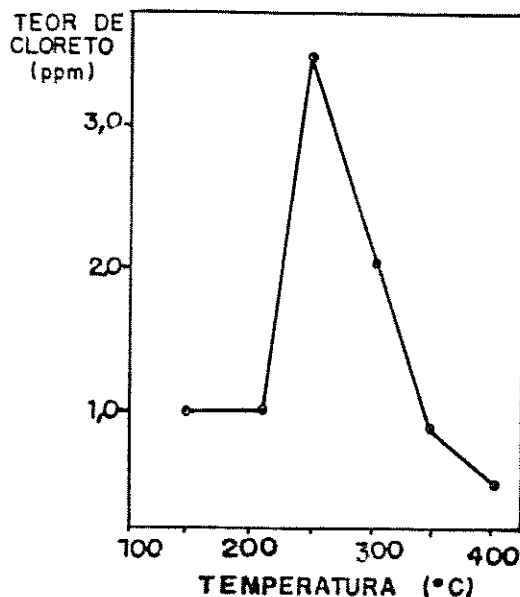


FIGURA 4.34 Teor de cloreto em função da temperatura de aquecimento dos sólidos (CLHAF5)

$(405 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ apresentou um perfil praticamente idêntico ao da HAF5 aquecida a $(413 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ (item 4.2.8). Portanto, também nessa amostra o aquecimento conduziu à formação de finos.

As áreas específicas em função da temperatura (figura 4.35), mostraram uma diminuição contínua com o aquecimento até cerca de 350°C , acompanhada de perda de massa, indicando que ocorreu perda de material volátil seguida da coalescência e/ou fechamento dos poros e partículas.

Os termogramas DSC mostraram que a substituição do íon nitrato pelo íon cloreto causou um aumento de 15°C na temperatura de início de decomposição do HAF (figura 4.36 (a)).

A figura 4.36 (b) mostra o termograma correspondente a um aquecimento programado no DSC (2ª. corrida), efetuado após o primeiro aquecimento, seguido do resfriamento da amostra. Os efeitos térmicos são semelhantes àqueles da amostra HAF5, sendo válidos portanto os argumentos expostos no item 4.2.12.

Com relação aos teores de Fe (II), as amostras CLHAF5 e HAF5 (figura 4.37) apresentam comportamentos semelhantes.

Os termogramas TGA indicaram uma perda de massa contínua, de modo semelhante à amostra HAF 5.

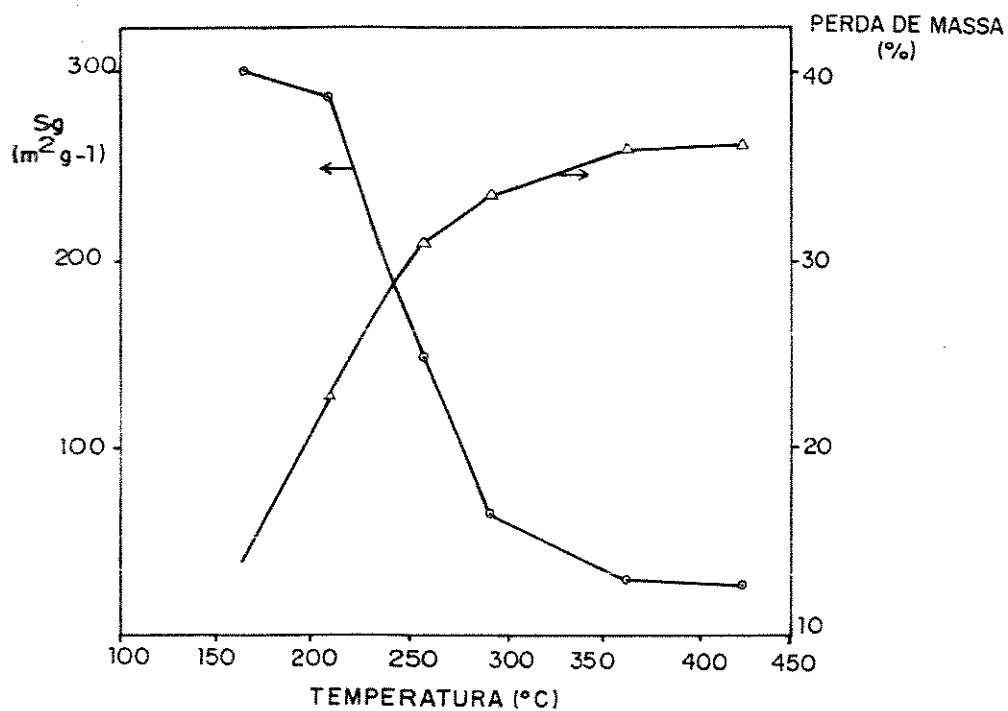


FIGURA 4.35 Área específica e perda de massa em função da temperatura (amostra CLHAF5)

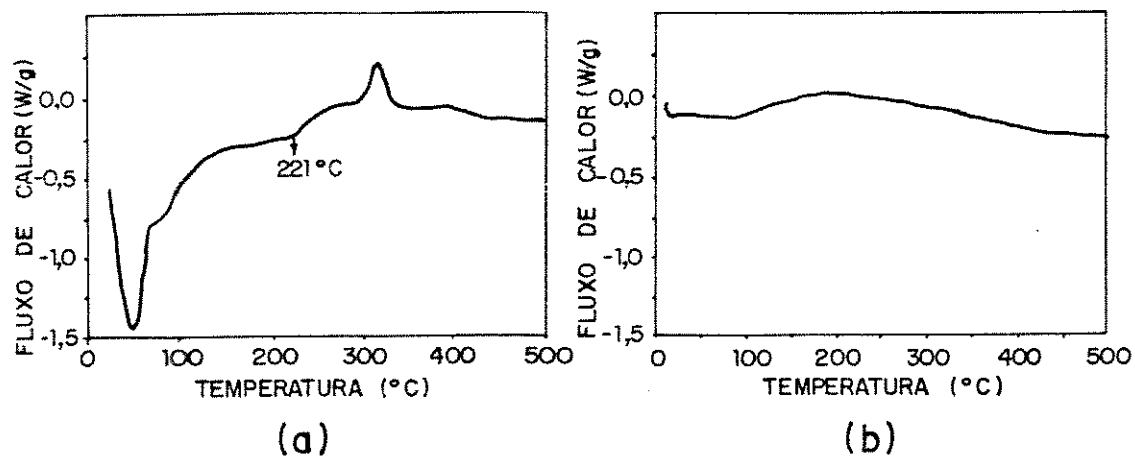


FIGURA 4.36 Termogramas DSC do HAF obtido a partir do cloreto férrico
 Velocidade de aquecimento: 10 graus/min
 Atmosfera: N_2 (100 ml/min)
 (a) 1a. corrida
 (b) 2a. corrida

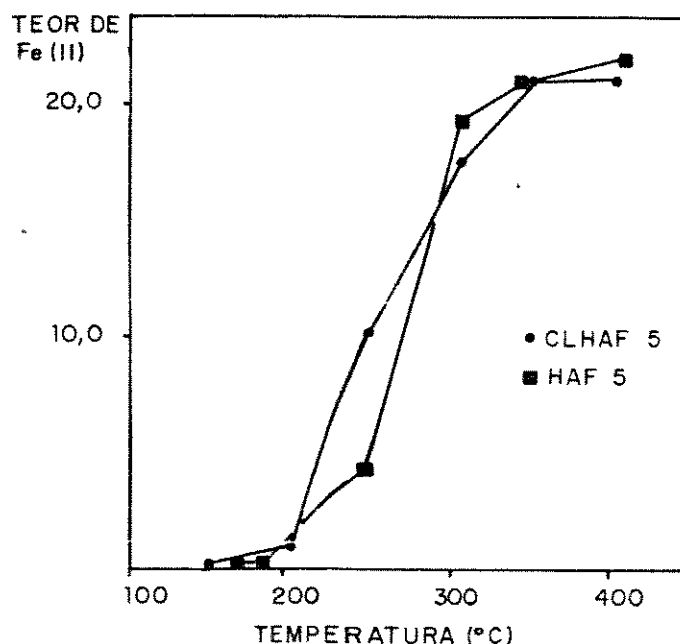


FIGURA 4.37 Teor de Fe(II) em função da temperatura de aquecimento de amostras de HAF obtidas a partir do nitrato férrico (HAF5) e do cloreto férrico (CLHAF5)

4.3.3 Discussão

Está bem documentado na literatura (79,80) que os ânions, presentes na hidrólise de cátions, desempenham um papel físico e químico no curso dos processos hidrolíticos, podendo orientar a composição química e a estrutura das partículas coloidais.

Os resultados de análise elementar mostraram a presença de cloreto no sólido, e a formação de uma ferridrita cuja fórmula é próxima à da akaganeita (β -FeOOH). Isto está de acordo com o fato bem conhecido (2,81,82) de que este óxido é formado a partir da hidrólise de soluções de cloreto férrico, sendo que o conteúdo de cloreto varia com o método de preparação e o subsequente tratamento (83). Segundo MACKAY (84) os íons cloreto e as moléculas de água estariam numa estrutura semelhante à da holandita ($BaHgO_{16}$), ocupando posições que neste sólido são ocupados pelos íons Ba^{+2} . A presença de íons cloreto exige que alguns íons óxido na estrutura sejam protonados, para neutralizar a carga causada pelo excesso de ânions, embora a possibilidade da presença do HCl, em

vez do cloreto, não deva ser totalmente excluída. Além disso, também ocorrerá protonação na superfície das partículas, para manter a neutralidade elétrica.

Desde há muito tempo, foi sugerido (85) que o conteúdo de cloro em amostras sintéticas pode desempenhar um papel importante na decomposição térmica do β -FeOOH, uma sugestão que foi depois confirmada por ISHIKAWA e INOUE (81). Sabe-se ainda que a presença de íons estranhos na massa do sólido perturba a difusão das espécies (80,86). Portanto, a substituição do íon nitrato pelo íon cloreto pode influenciar o processo de duas maneiras: (i) modificando a direção da reação através de um novo mecanismo que, por exemplo, envolvesse um intermediário contendo cloreto e que pudesse inclusive levar a um produto diferente; (ii) facilitando ou dificultando a difusão no sólido.

Os termogramas DSC das amostras HAF5 e CLHAF5 apresentaram picos com formas diferentes. O pico endotérmico, atribuído à perda de água, ocorreu a temperaturas mais altas o que está de acordo com estudos feitos por WEISER e MILLIGAN (83). Eles observaram que amostras de β -FeOOH, contendo íons cloreto, perdem água a temperaturas mais altas que as puras e concluíram que o cloreto estabiliza a rede cristalina da akaganeita. Outros estudos (87) sugerem ainda que os íons cloreto, especialmente aqueles situados nos túneis estruturais da akaganeita, têm um papel decisivo na estabilidade desse material.

A temperatura na qual o HAF começa a formar Fe_3O_4 também é alterada pela presença de íons cloreto. Os termogramas mostram que a amostra CLHAF5 começa a gerar magnetita a uma temperatura mais alta (221 ± 1 °C) que a HAF5 (206 ± 1 °C). Isto pode ser devido à estabilização da estrutura do sólido inicial pelo íon cloreto, como proposto por GOÑI-ELIZALDE e GARCIA-CLAVEL (87).

ISHIKAWA e INOUE (81) sugeriram que o íon cloreto é eliminado como HCl e FeCl_3 a cerca de 375°C. Em concordância com esses autores, NADNO et alii (88) admitiram que esse íon é eliminado como vapor de HCl a cerca de 300°C, seguida da sublimação do FeCl_3 a temperaturas mais altas. O produto final obtido por esses autores foi detectado como sendo isento de cloro.

GONZALEZ-CALBET et alii (89) atribuíram o pequeno e estreito efeito endotérmico centrado a 325°C à eliminação de íons cloreto. GOÑI-ELIZALDE e GARCIA-CLAVEL (87) propuseram que o efeito exotérmico observado a 500°C pelos primeiros autores seria devido à eliminação dos íons cloreto remanescentes.

Os resultados obtidos aqui mostraram uma perda de cloreto a partir de 250°C, o que está de acordo com essas conclusões da literatura. Entretanto, o efeito endotérmico a 325°C detectado por GONZALEZ-CALBET et alii (89) não pôde ser observado devido ao pico exotérmico presente nessa faixa de temperatura. A diminuição no teor de cloro na amostra CLHAF5 e na CLHAF5 tratada a 150°C pode ser explicada admitindo-se a saída de íons cloreto quimis-

sorvidos na forma de HCl.

CHAMBAERE e DE GRAVE (90) estudaram a evolução térmica do conteúdo de cloro com análises de ativação de nêutrons no ^{37}Cl . Eles concluíram que, longe de ser uma impureza facilmente removível, uma considerável quantidade de cloro permanece na estrutura a altas temperaturas, e que uma maciça perda de cloro é observada apenas quando ocorre a transformação da fase final para $\sim \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Durante o aquecimento do HAF, o teor de carbono decresce e o de Fe(II) permanece abaixo de 1% até 200°C. A partir daí, a percentagem de Fe(II) aumenta simultaneamente com a diminuição de carbono. Isto sugere que, de forma análoga à amostra HAF5, a temperaturas baixas o acetato e/ou ácido acético se decompõe para dar acetona e CO_2 , mas a redução do Fe(III) só começa a temperaturas mais altas.

Conclui-se que o uso do cloreto férrico leva a praticamente o mesmo resultado que o uso do nitrato, apenas com as seguintes diferenças:

- (i) A perda de água da amostra CLHAF 5, durante o aquecimento, ocorre a temperaturas mais altas;
- (ii) A temperatura de início de decomposição do HAF é 15°C maior na amostra CLHAF 5;
- (iii) A magnetita obtida contém resíduos de cloreto, mas em quantidades que não inviabiliza a utilização desse material como catalisador na conversão de CO a CO_2 a altas temperaturas (HTS). Nesta reação, quantidades de cloreto superiores a 100 ppm podem envenenar o catalisador (91).

4.4 Influência da Alumina na Formação e Termólise do HAF

Neste estudo a amostra de HAF puro, e preparado por lavagem do gel de hidróxido de ferro com acetato de amônio 5% (HAF5), foi comparada com um sólido preparado nas mesmas condições, mas cuja precipitação foi feita em presença de alumina. Esta amostra foi chamada de ALHAF5.

4.4.1 Caracterização da Amostra de HAF Suportada em Alumina

Neste sólido foram encontrados teores de $(3,7 \pm 0,4)\%$ em carbono e $(19,4 \pm 0,2)\%$ em ferro e uma relação acetato/ferro = 0,44 que é menor que a do HAF obtido na ausência de alumina (0,50).

Os espectros vibracionais das duas amostras (figura 4.38) ilustram os diferentes teores de acetato em cada caso (bandas de acetato a 1550 e 1410 cm^{-1}).

De modo análogo à amostra HAF5 o difratograma do material contendo alumina (ALHAF5) apresenta apenas halos indicando a natureza não cristalina do sólido (figura 4.39).

O material contendo alumina apresenta a distribuição de tamanho de partículas deslocada para dimensões maiores em relação à amostra HAF5 e para dimensões menores em relação à alumina (figura 4.40).

As partículas da amostra ALHAF5 apresentaram tamanhos e formas variadas e um depósito não uniforme do HAF sobre o suporte. Na micrografia (figura 4.41), as áreas da amostra que apresentam o maior contraste em relação à fita durex de dupla face (que reveste o suporte da amostra) correspondem ao material que produz o maior espalhamento; portanto, as regiões escuras representam o HAF. As áreas de mais baixo contraste (cinza), por conseguinte, vão corresponder à alumina. Existem partículas de alumina totalmente cobertas com HAF (partículas pretas na figura) e outras parcialmente cobertas (partículas cinzas com áreas pretas).

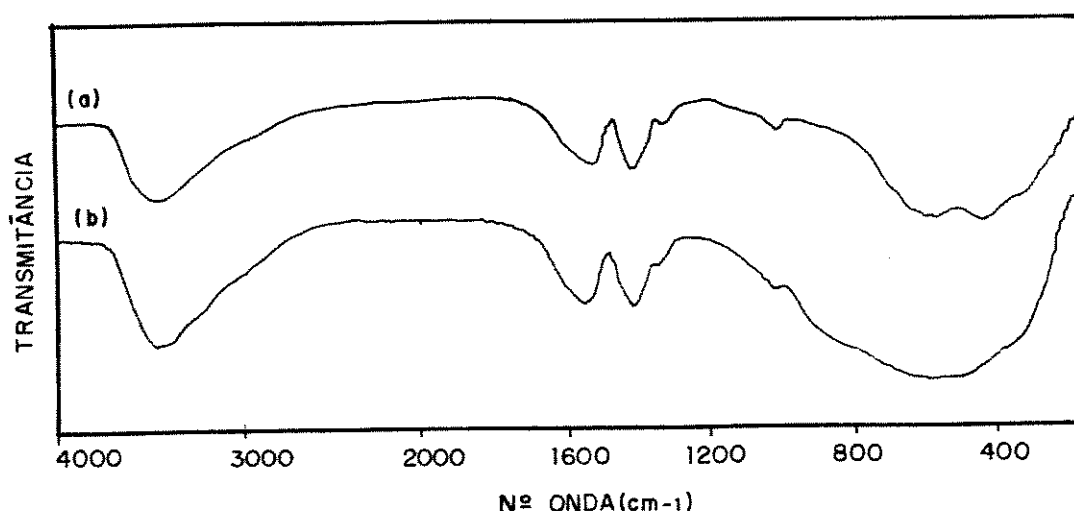


FIGURA 4.38 Espectros infravermelhos das amostras
(a) HAF5
(b) ALHAF5

4.4.2 Termólise da Amostra de HAF Suportada em Alumina

Quando as amostras de HAF precipitadas sobre alumina (ALHAF5)

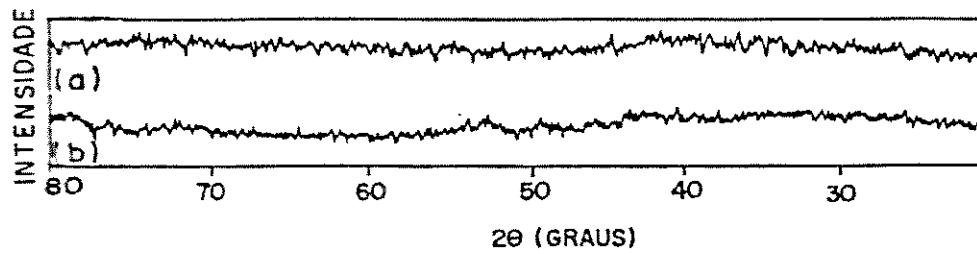


FIGURA 4.39 Difrátogramas de raios-X das amostras
(a) HAF5
(b) ALHAF5

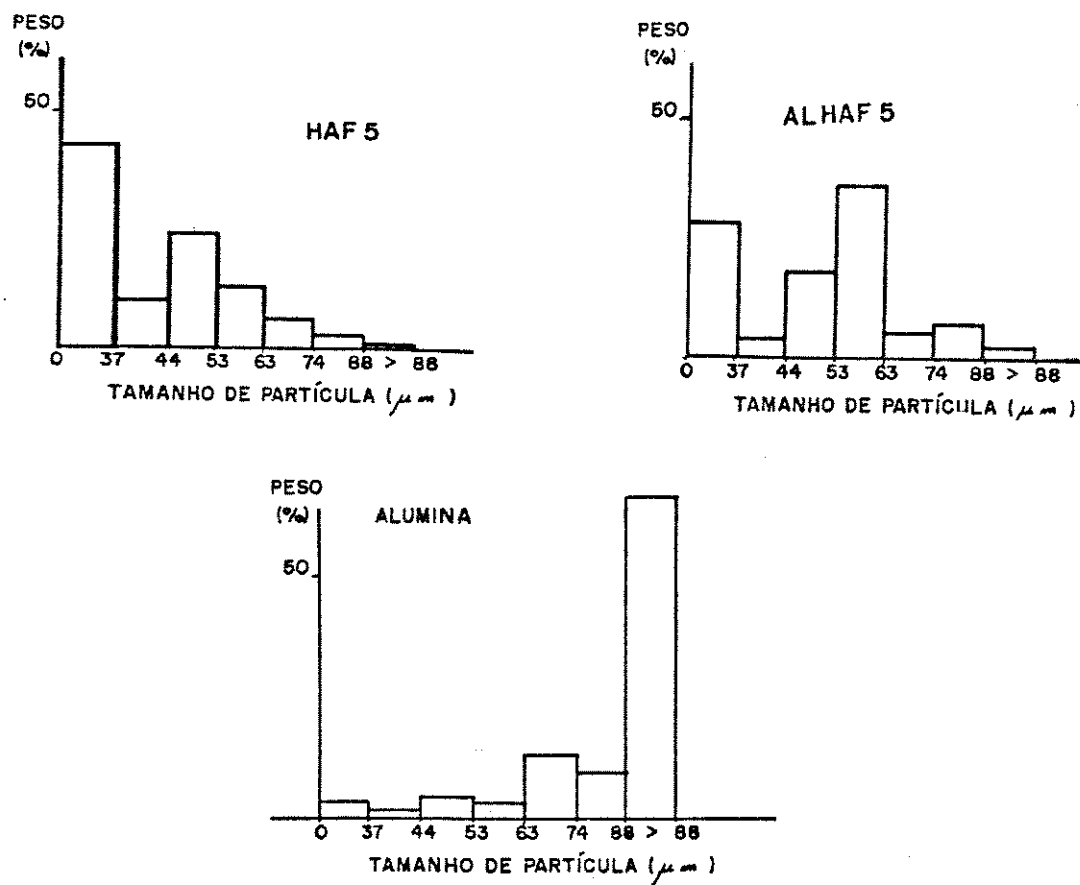


FIGURA 4.40 Perfis granulométricos das amostras HAF5, ALHAF5 e da alumina

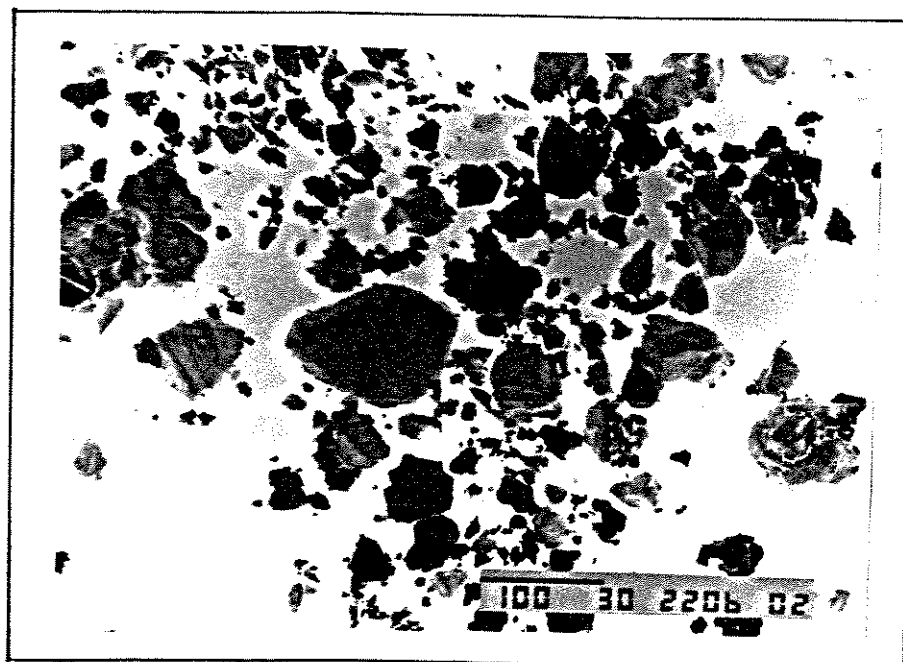


FIGURA 4.41 Micrografia eletrônica de varredura obtida com elétrons retroespalhados e modo de composição química com inversão (ALHAF5)

foram aquecidas, sob nitrogênio, elas passaram de cinza a marrom e se tornaram magnéticas; os teores de Fe(II) e Fe(total) aumentaram até 300°C e permaneceram constantes a temperaturas mais altas (figura 4.42).

Na figura 4.43 estão apresentadas as relações Fe(II)/Fe(III), em função da temperatura, das amostras de HAF obtidas na ausência e presença de alumina. Nos dois casos, essa relação aumenta com o aquecimento a partir de 200°C, mas a variação é mais lenta na amostra suportada em alumina. Neste sólido, só se atinge uma relação próxima à da magnetita (0,42) a cerca de 360°C.

Os espectros no infravermelho dos sólidos tratados termicamente (figura 4.44) mostraram um estreitamento da banda larga observada abaixo de 1000 cm^{-1} devida às ligações metal-oxigênio e uma diminuição gradativa das bandas devidas ao acetato (1450 e 1560 cm^{-1}) (5,28). Estas bandas permanecem no espectro do sólido aquecido a 413°C. Neste espectro as bandas a 580 e 370 cm^{-1} aparecem em frequências mais baixas que no da amostra não suportada (590 e 400 cm^{-1}). Este deslocamento pode ser devido a diferenças nos tamanhos e formas das partículas (104).

Os difratogramas de raios - X dos sólidos obtidos a diversas temperaturas (figura 4.44) apresentaram halos até cerca de 196°C; a partir de 267°C começam a aparecer picos característicos da magnetita e alumina. Com o aquecimento, os picos devidos a magnetita se estreitam indicando o aumento da cristalinidade do material.

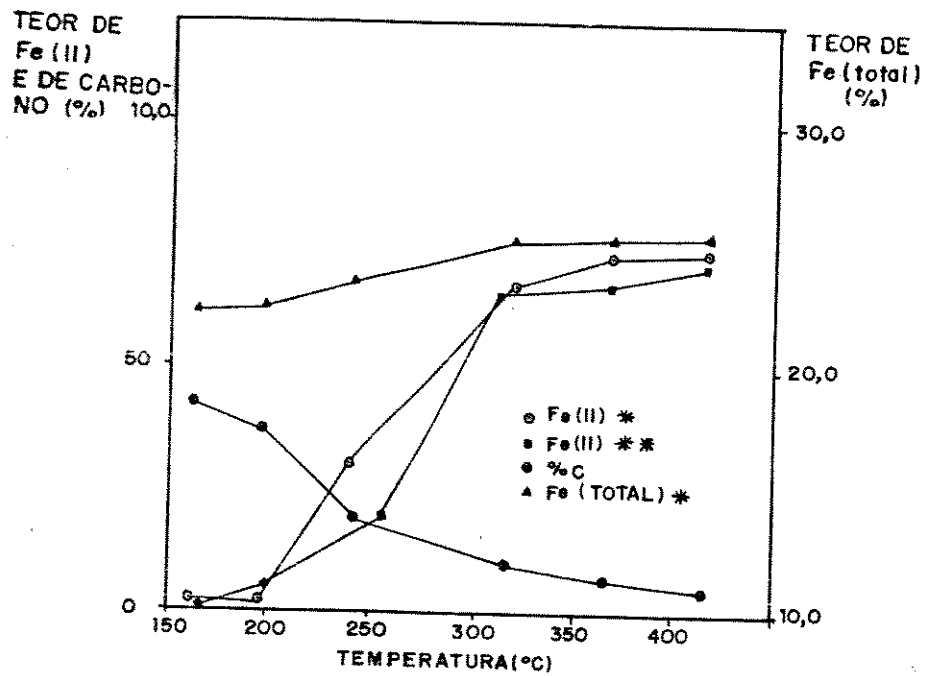


FIGURA 4.42 Teores de ferro e carbono de amostras de HAF suportadas em alumina e aquecidas a diversas temperatura
 * amostras aquecidas na mufla
 ** amostras aquecidas no forno do medidor de área específica

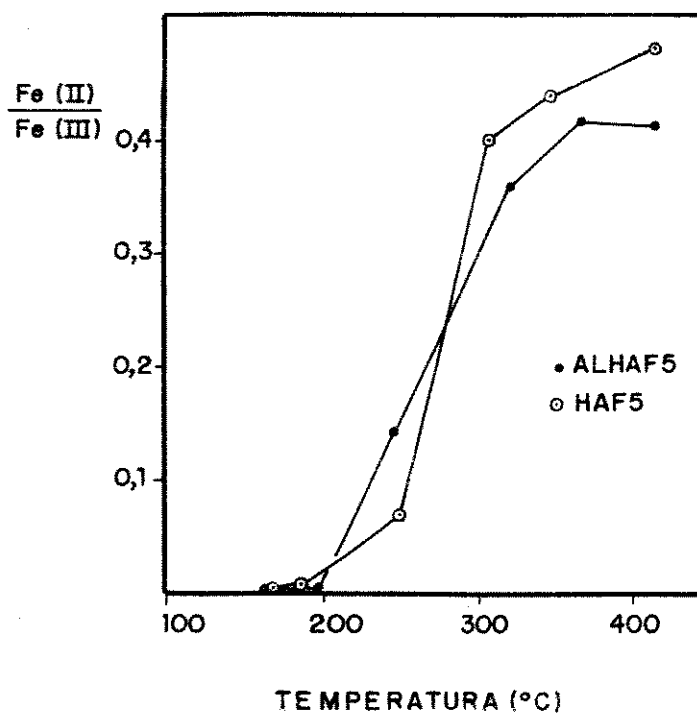


FIGURA 4.43 Relação Fe(II)/Fe(III) em função da temperatura (amostras HAF5 e ALHAF5)

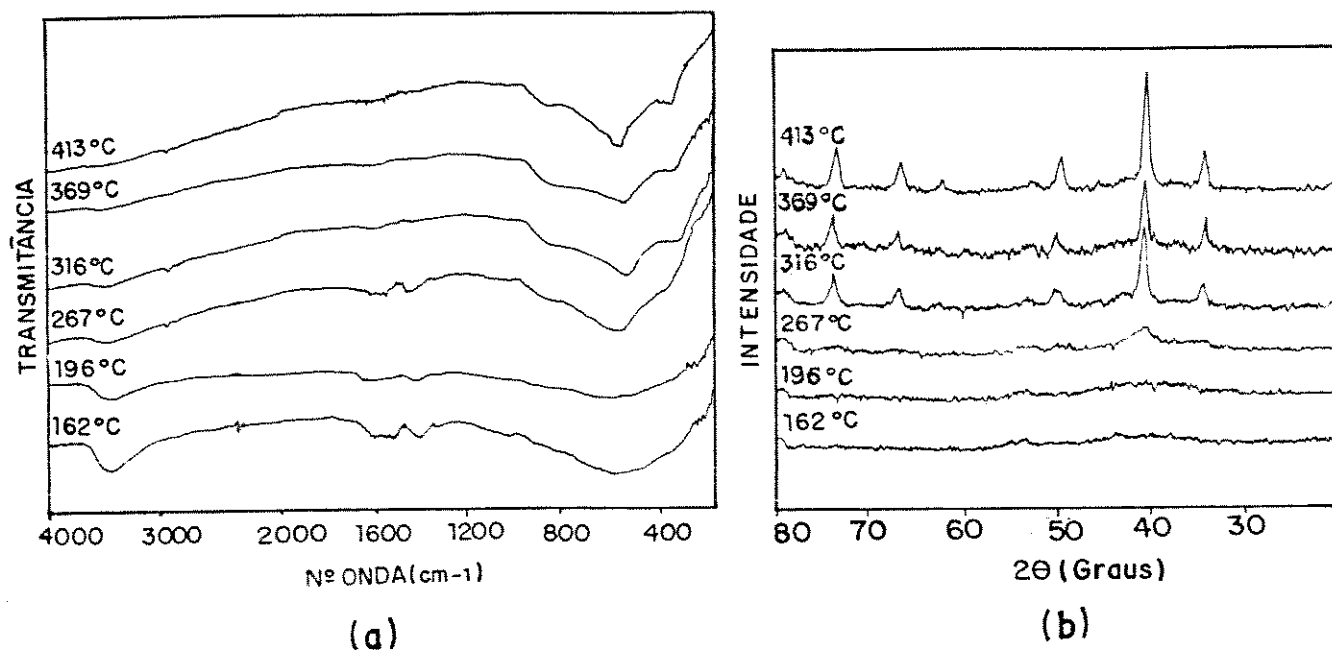


FIGURA 4.44 (a) Espectros infravermelhos
(b) Difrátogramas de raios-X
de amostras de HAF suportadas em alumina
(ALHAF5) e aquecidas a diversas temperaturas

Os valores das distâncias interplanares foram bem próximos aos da literatura. Quanto às intensidades relativas, a concordância não foi boa.

Com o aquecimento o perfil granulométrico das amostras (figura 4.45) apresentou as seguintes diferenças:

- (i) Até cerca de 364°C a distribuição do tamanho de partículas é deslocada para dimensões maiores; o aquecimento favorece a aglomeração das partículas;
- (ii) A partir de 364°C a distribuição se desloca para dimensões menores; o aquecimento leva à fragmentação dos aglomerados;
- (iii) A 413°C a distribuição atinge dimensões menores que a da amostra original.

O sólido mais heterodisperso é aquele tratado a 364°C.

Na obtenção desses histogramas observou-se o escurecimento do material à medida que o tamanho de partícula ia diminuindo. Isto sugere que as partículas menores contêm uma maior quantidade de ferro o que foi confirmado pelo

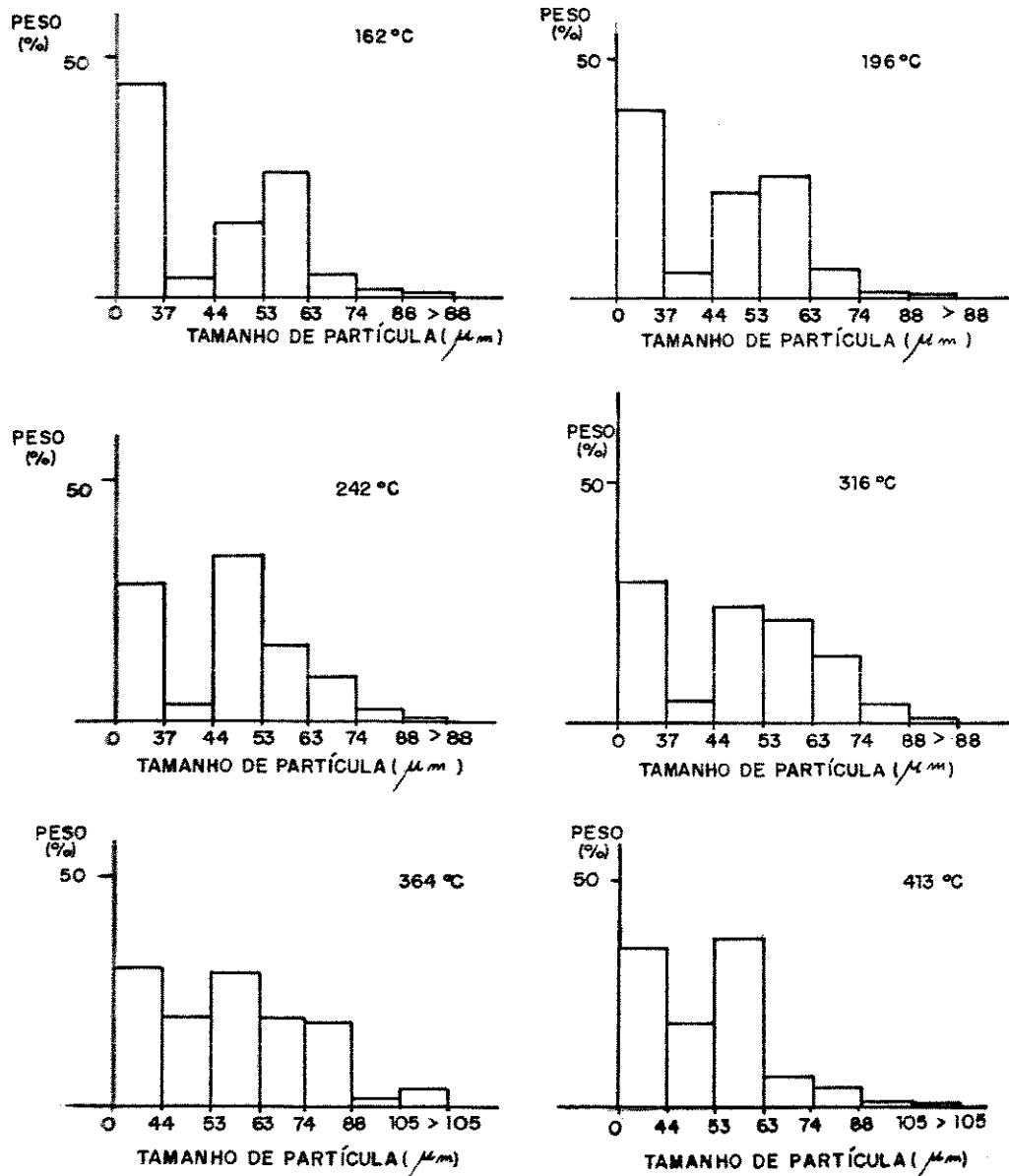


FIGURA 4.45 Perfis granulométricos de amostras de HAF depositadas em alumina e aquecidas a diversas temperaturas

teor de ferro determinado em cada fração separada (figura 4.46).

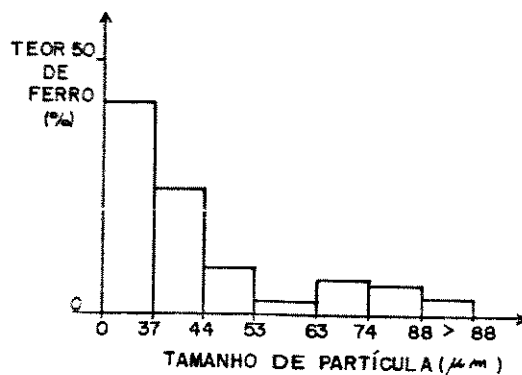


FIGURA 4.46 Teor de ferro em frações separadas conforme o tamanho das partículas (ALHAF5 aquecida a 413°C)

As micrografias obtidas por SEM mostraram que as partículas de magnetita formadas também estão depositadas de forma heterogênea sobre a alumina.

Os valores de área específica da amostra ALHAF5, medidas a diferentes temperaturas (figura 4.47), apresentaram um aumento inicial até cerca de 200°C seguido de uma queda até 300°C onde atinge valores de área específica da alumina original ($112 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Este perfil é semelhante ao da amostra de HAF não suportada (HAF5).

As perdas de massa, correspondentes às variações de área específica, são também mostradas na figura 4.47. A temperaturas inferiores a 200°C, houve uma redução de massa e aumento de área, indicando a formação de poros devido à perda de material volátil. A partir daí as perdas de massa são mais acentuadas mas a diminuição no valor da área se deve provavelmente à coalescência e/ou fechamento de poros.

O termograma DSC (figura 4.48) apresentou apenas transformações endotérmicas com um pico a $(45 \pm 1)^\circ\text{C}$ seguido de uma inflexão a $(205 \pm 1)^\circ\text{C}$. A seguir tem-se um pico situado abaixo do zero da escala vertical (w/g) e com máximo centrado a $(315 \pm 1)^\circ\text{C}$. Essa curva térmica mostrou que a temperatura de início da decomposição do HAF depositado em alumina é 9°C mais alta do que no material isento de alumina (HAF5).

De modo análogo à amostra de HAF puro (HAF 5) o termograma TGA da ALHAF 5 apresentou uma perda contínua de massa (figura 4.48).

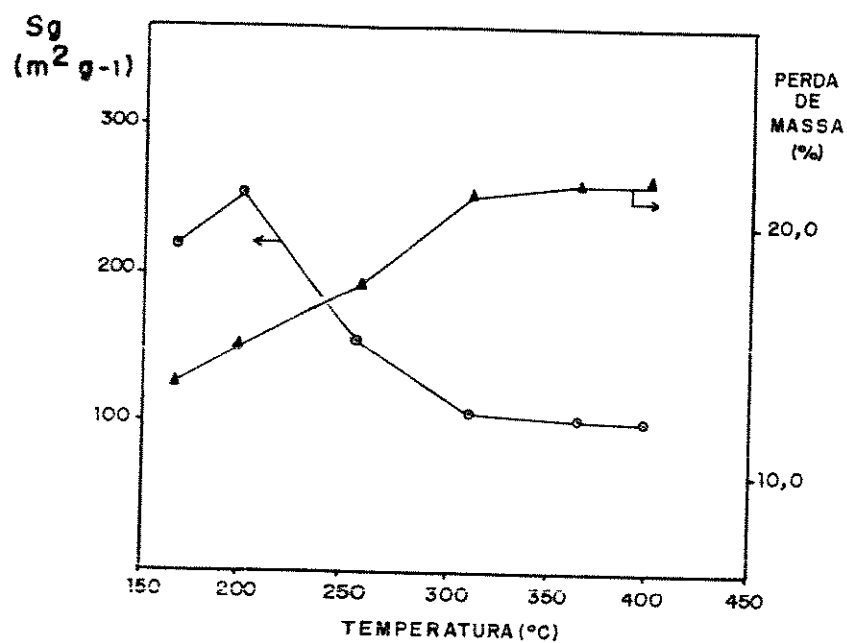
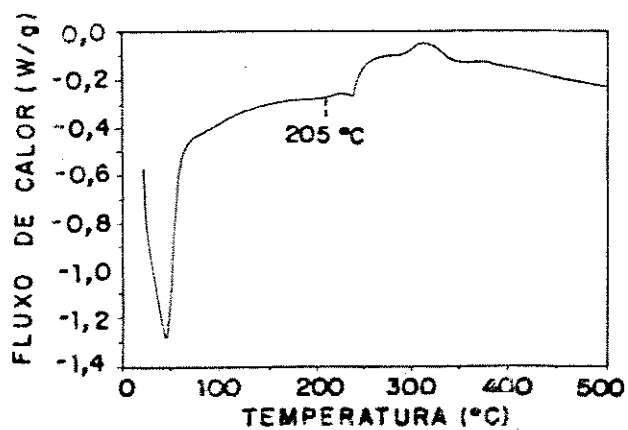
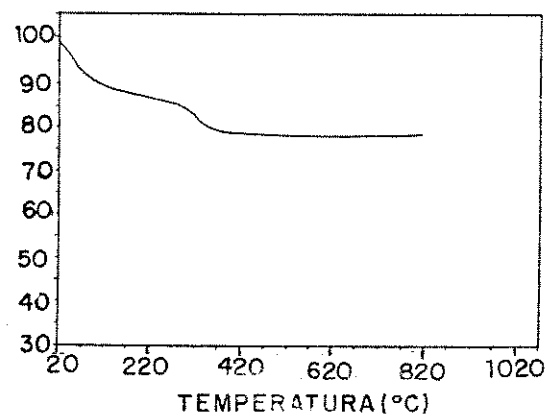


FIGURA 4.47 Área específica e perda de massa em função da temperatura de aquecimento das amostras (ALHAF5)



(a)



(b)

FIGURA 4.48 Termogramas do HAF precipitado sobre alumina
(a) DSC
(b) TGA

4.4.3 Fracionamento Magnético da Magnetita Precipitada sobre Alumina

As micrografias eletrônicas de varredura mostraram que o (hidr)óxido de ferro se deposita de modo não uniforme sobre a alumina. O padrão dessa deposição foi estudado fracionando-se a amostra ALHAF5, aquecida a 364°C, usando um ímã (item 3.2.3). Dessa separação constatou-se que aproximadamente metade da amostra é altamente magnética (M1), 1/4 é pouco magnética (N1) e 1/4 é moderadamente magnética (I1).

A amostra N1 foi submetida a um segundo fracionamento magnético no qual usou-se o etanol como meio de dispersão. Esta separação produziu duas outras frações: uma fracamente magnética (M2) e outra não magnética (N2).

As aluminas das amostras N1 e N2 foram recuperadas através de refluxo com ácido clorídrico durante oito horas seguida de filtração. As amostras obtidas foram chamadas A1 e A2.

O esquema do fracionamento é mostrado na figura 4.49.

A tabela 4.6 apresenta algumas características dessas amostras. O grau de magnetismo foi quantificado medindo-se a susceptibilidade magnética (χ) dos sólidos, cujos valores estão de acordo com a classificação dada anteriormente. Os teores de ferro encontrados nas frações também estão consistentes com essa classificação.

As susceptibilidades magnéticas não são proporcionais aos teores de ferro, o que sugere que as frações possuem diferentes teores de magnetita.

As micrografias eletrônicas de varredura dos sólidos obtidos na separação do material em forma de pó (primeiro fracionamento) mostraram partículas de tamanhos e formas variadas. Nas micrografias da fração altamente magnética (M1), obtidas com elétrons retroespalhados e composição química com inversão (figura 4.50), as partículas maiores são escuras ou são claras com áreas escuras. Isto confirma que as áreas escuras correspondem a áreas ricas em óxidos de ferro e as claras a regiões ricas em alumina. Por conseguinte, a amostra M1 é formada por partículas de alumina parcial ou totalmente cobertas por óxido de ferro e/ou partículas de óxido de ferro puro. As pequenas partículas claras que aparecem na figura 4.50 provavelmente foram arrastadas pelo material magnético.

Na fração não magnética, resultante do primeiro fracionamento (N1), a maior parte das partículas é rica em alumina (figura 4.51).

As micrografias da amostra I1 mostraram que este sólido contém partículas do mesmo tipo que as encontradas nas frações altamente magnéticas (M1) e pouco magnéticas (N1).

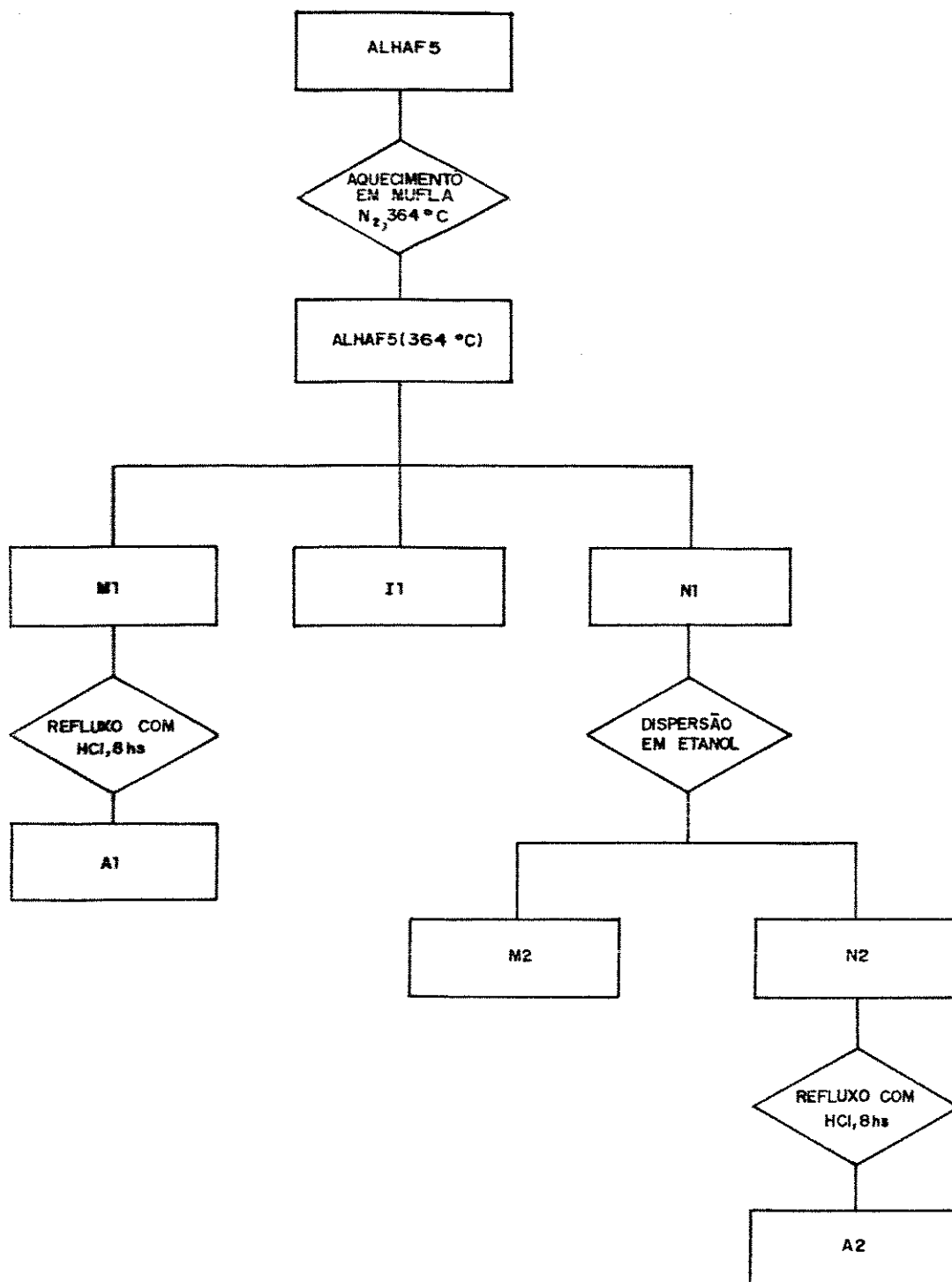


FIGURA 4.49 Esquema geral de fracionamento usando um ímã (amostra ALHAF5)

TABELA 4.6 Características das amostras obtidas por fracionamento com um ímã

Amostra	Cor	Atração pelo ímã ?	% Fe (total)	Rendimento (%) *	$\chi \times 10^{-3}$ (emu/g)	Grau de Recobrimento
ALHAF5(364°C)	cinza escuro	sim	24,5	--	736	total e parcial(**)
M1	preto	sim	39,9	47,8	1592	total e parcial(**)
N1	cinza claro	não	1,2	23,5	69	parcial
I1	cinza escuro	sim	4,8	22,5	621,5	total e parcial(**)
M2	cinza claro	sim	--	26,5	118,4	parcial
N2	cinza	não	--	67,4	57,4	parcial

(*) o rendimento foi calculado em relação à massa inicial usada em cada fracionamento

(**) algumas partículas são totalmente recobertas. Outras são parcialmente recobertas

A fração fracamente magnética (M2) apresentou partículas de alumina de tamanhos aproximadamente iguais e com baixo grau de recobrimento de óxido de ferro (figura 4.52).

A figura 4.53 mostra as partículas da fração N2, que são aproximadamente do mesmo tamanho e possuem um grau de recobrimento ainda mais baixo que o da M2.

A existência de partículas de alumina parcialmente cobertas com óxido de ferro mostra que esse depósito é heterogêneo, existindo áreas cobertas e descobertas. Para investigar este fato, examinou-se as aluminas recuperadas, por lavagem com ácido clorídrico, da fração altamente magnética (A1), em que o grau de recobrimento é alto, e da amostra quase não magnética (A2), em que este recobrimento é bastante baixo. Estas amostras apresentaram cor cinza e diferenças de contraste de composição química, nas imagens de SEM, obtidas com elétrons retroespalhados. Isto poderia ser devido ao carbono elementar resultante da pirólise do acetato ou ao ferro ocluído na estrutura da alumina. Entretanto, depois de cal-

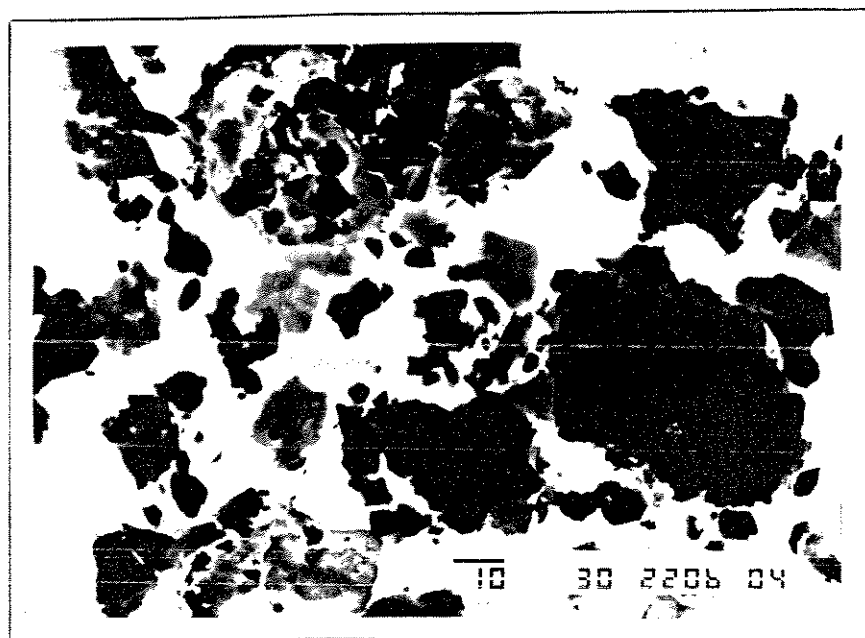


FIGURA 4.50 Micrografia eletrônica de varredura obtida com elétrons retroespalhados e imagem com contraste de composição química com inversão (fração M1)

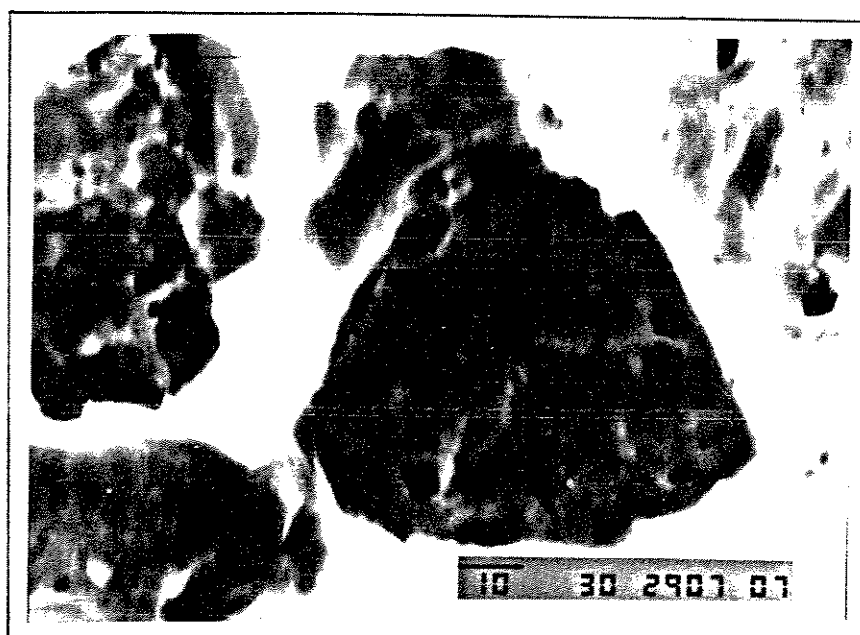


FIGURA 4.51 Micrografia eletrônica de varredura obtida com elétrons retroespalhados e imagem de composição química com inversão (fração N1)

cinados a 800°C os sólidos ainda mostraram diferenças de contraste o que indica a presença de ferro ocluído na estrutura da alumina.

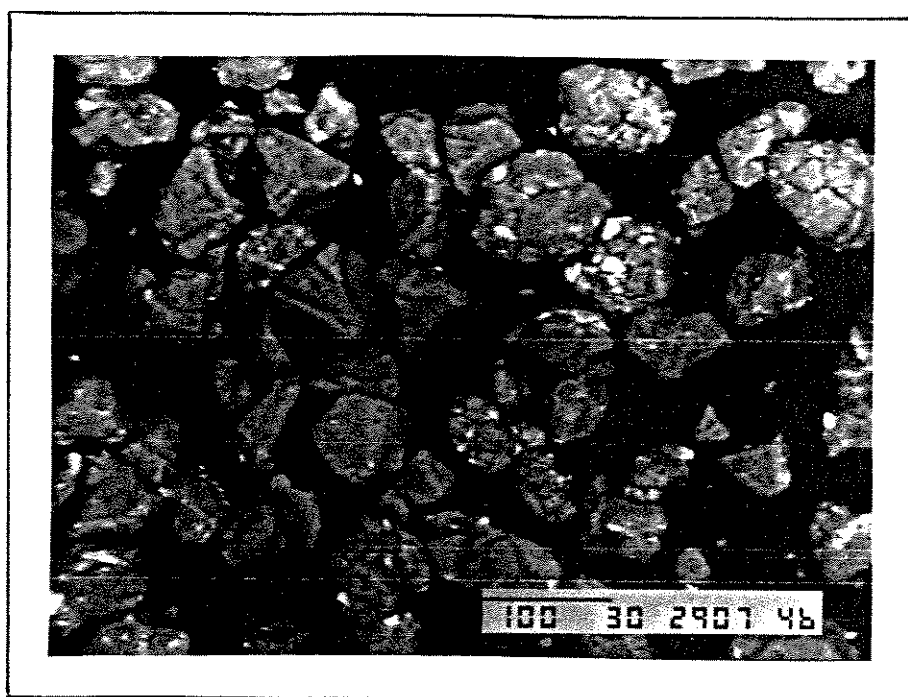


FIGURA 4.52 Micrografia eletrônica de varredura obtida com elétrons retroespalhados e modo de composição química (fração M2)



FIGURA 4.53 Micrografia eletrônica de varredura obtida com elétrons retroespalhados e modo de composição química com inversão (fração N2)

As figuras 4.54 e 4.55 permitem a comparação de partículas de alumina que foram muito e pouco cobertas com óxido de ferro respectivamente, e depois calcinadas a 800°C. A amostra A2 apresenta partículas com superfícies quase lisas, ao contrário daquelas da amostra A1, que mostram um grande número de reentrâncias e saliências. Estas áreas de relevo acidentado facilitam o depósito do HAF, por adesão mecânica, de modo que estas partículas de alumina são as mais cobertas. Isto é melhor ilustrado pela figura 4.56, que mostra imagens de rastreamento dessas amostras.

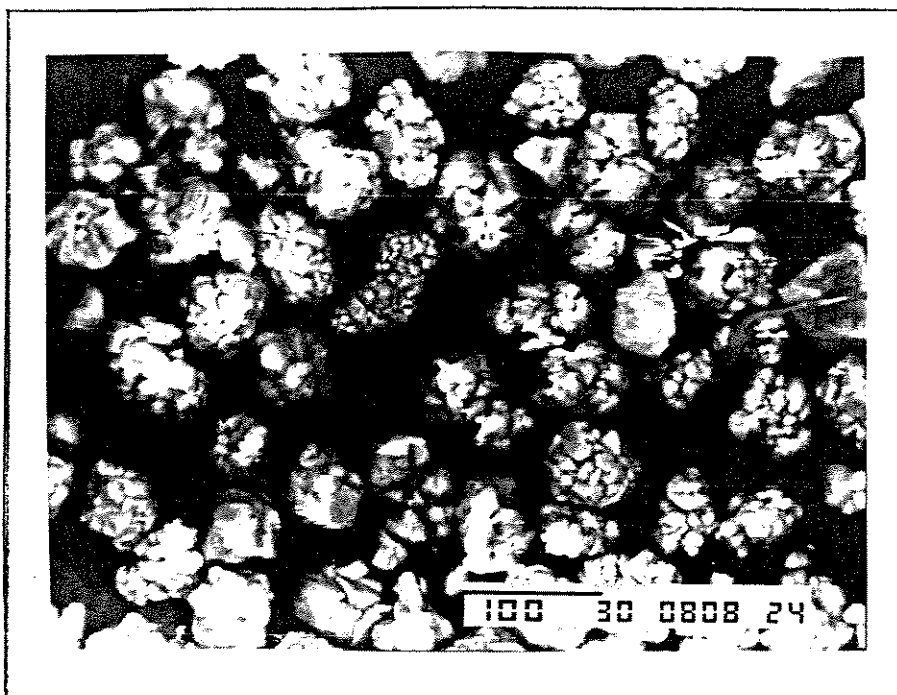


FIGURA 4.54 Micrografia eletrônica de varredura obtida com elétrons retroespalhados e contraste de composição química (A1 calcinada a 800°C)

O difratograma de raios - X da fração altamente magnética (M1) apresentou picos característicos da magnetita enquanto que as demais mostraram apenas halos (figura 4.57).

Os espectros no infravermelho da diversas frações mostraram bandas largas abaixo de 1000 cm^{-1} (figura 4.58). Apenas a amostra M1 apresentou, a 580 e 370 cm^{-1} , bandas devidas a magnetita.

As micrografias eletrônicas de transmissão, da fração altamente magnética (M1), apresentaram dois tipos de imagens, ambas de material cristalino: partículas em forma de agulhas e em forma de discos com 9-40 nm de diâmetro (figura 4.59). A fração não magné-



FIGURA 4.55 Micrografia eletrônica de varredura obtida com elétrons retroespalhados e contraste de composição química (A2 calcinada a 800°C)



(a)

(b)

FIGURA 4.56 Imagem de rastreamento obtida por SEM com elétrons retroespalhados

(a) Amostra A1

(b) Amostra A2, ambas calcinadas a 800°C

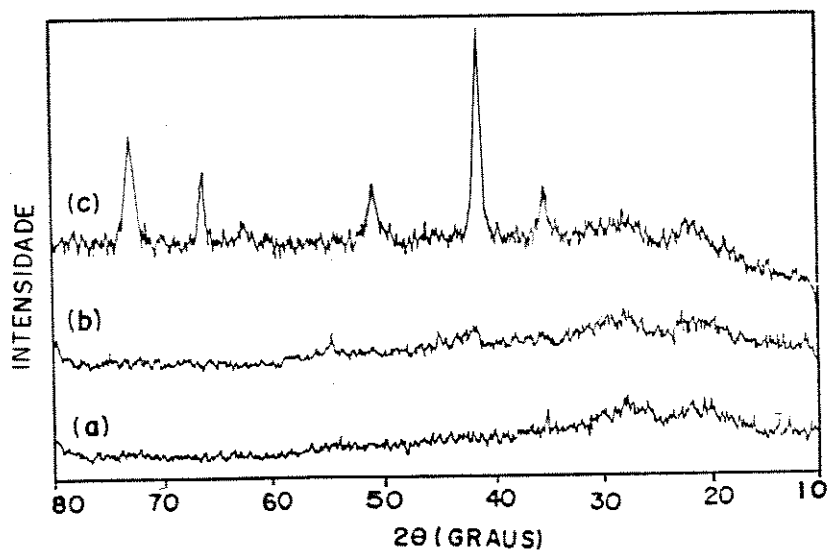


FIGURA 4.57 Difrátogramas de amostras de magnetita suportada em alumina obtidas no primeiro fracionamento
 (a) amostra N1
 (b) amostra I1
 (c) amostra M1

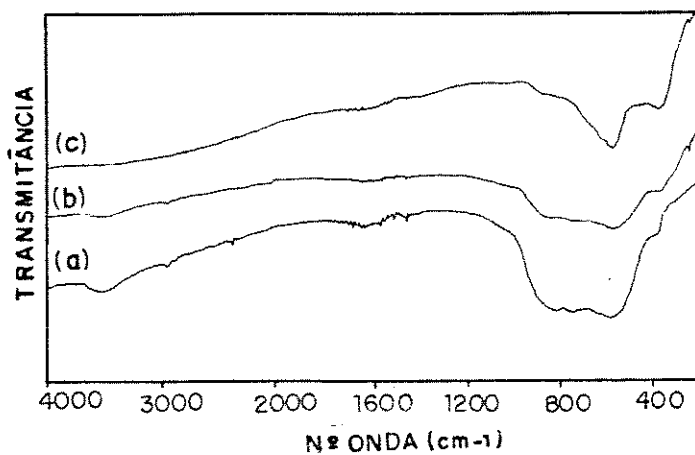


FIGURA 4.58 Espectros infravermelhos de amostras de magnetita suportada em alumina obtidas no primeiro fracionamento magnético
 (a) amostra N1
 (b) amostra I1
 (c) amostra M1
 Pastilhas de CsI (1: 200)

tica (N2) mostrou partículas mal cristalizadas, de formas e tamanhos variados, e partículas cristalinas em forma de agulhas (figura 4.60) com cerca de 300 nm de comprimento. Devido aos valores das distâncias interplanares do óxido de ferro serem muito próximos, não foi possível estabelecer a estrutura cristalina correspondente a cada morfologia.

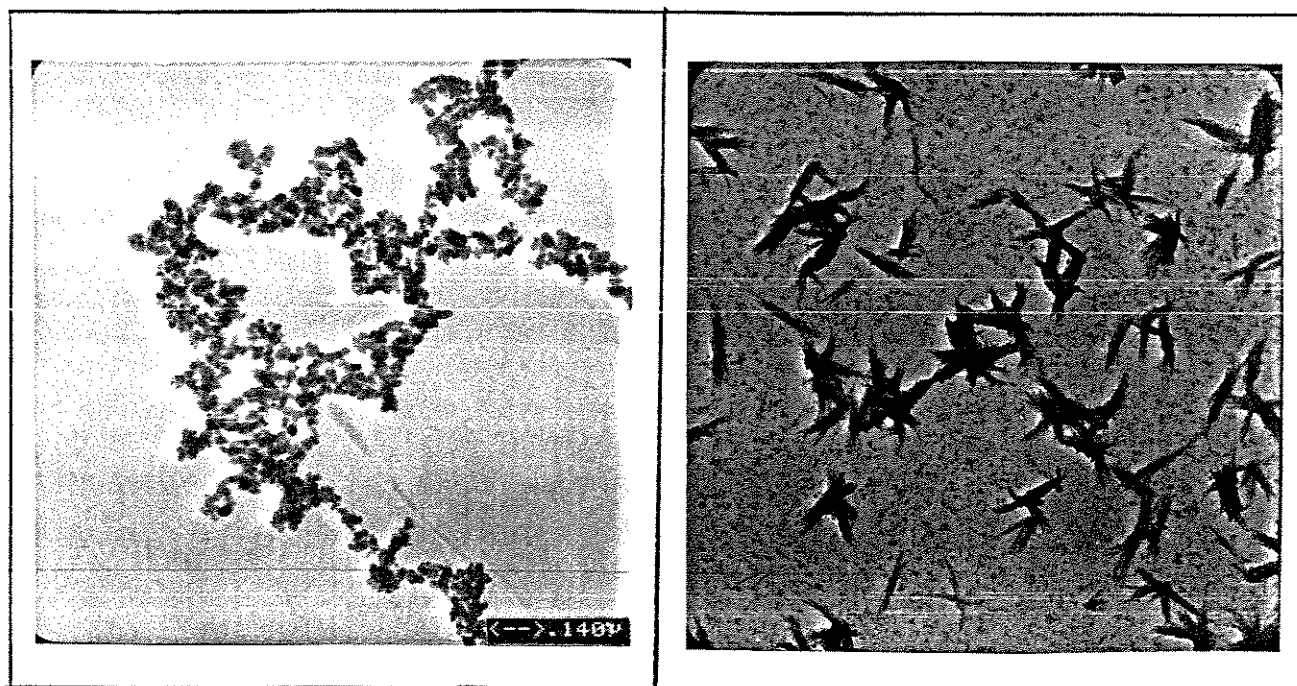


FIGURA 4.59 Micrografias eletrônicas de transmissão obtidas em campo claro (amostra M1)

4.4.4 Discussão

O precursor da magnetita suportada em alumina é uma ferridrita depositada de modo não uniforme sobre o suporte. Esse sólido é não cristalino e contém acetato em analogia com a amostra HAF5, obtida nas mesmas condições experimentais mas na ausência desse óxido.

De modo semelhante à amostra HAF5, o material suportado (ALHAF5), ao ser aquecido, liberou acetato e se tornou cristalino formando magnetita. A presença da alumina, entretanto, retardou o início da decomposição do HAF e exigiu temperaturas mais altas para se obter magnetita em proporção estequiométrica. Portanto, a alumina aumenta a região de estabilidade da fase amorfa, dificultando a cristalização.

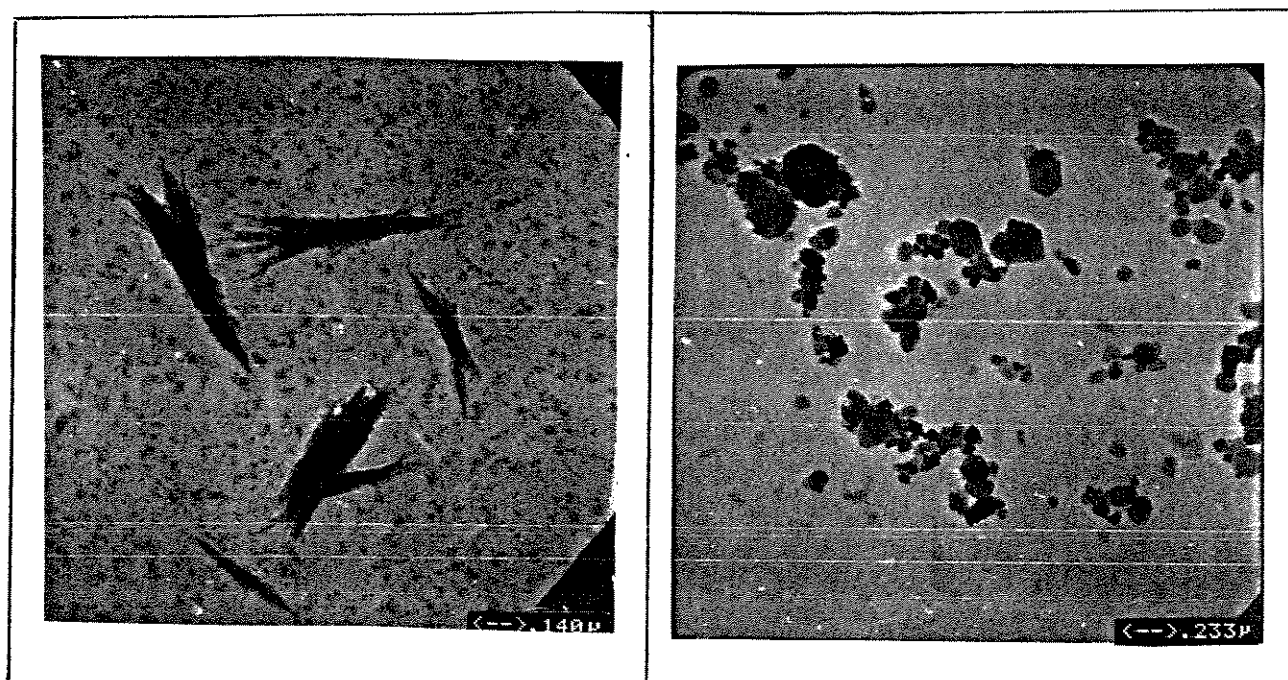


FIGURA 4.60 Micrografias eletrônicas de transmissão obtida em campo claro (amostra N2)

As partículas de óxido de ferro, formadas em presença de alumina, menos cristalinas em relação ao material não suportado, provavelmente devido à separação dos diversos domínios do HAF pela alumina impedindo a cristalização na sua superfície. Desta forma, só ocorre cristalização intraaglomerado.

Por outro lado, a amostra de HAF contendo alumina é formada por aglomerados maiores do que aqueles do material não suportado, provavelmente devido ao maior tamanho das partículas de alumina.

O aquecimento dessa amostra provoca um deslocamento da distribuição do tamanho de partículas que depende da temperatura do tratamento térmico do sólido. Em todas as amostras, obtidas a diferentes temperaturas, as partículas menores são as mais escuras e contém um teor mais alto de ferro, o que significa que as partículas maiores de alumina são as menos cobertas com óxido de ferro.

Nos sólidos tratados a 413°C foi detectada a presença de acetato indicando a existência de uma forma fortemente ligada desse íon. Isto explica por que a relação $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ varia lentamente com a temperatura nas amostras suportada em alumina, sendo obtida magnetita com uma relação $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ mais baixa (0,41) do que

nos sólidos sem suporte (0,45). Isto sugere que parte do acetato permaneceu no sólido sem reagir com os íons Fe^{+3} para formar magnetita.

Os termogramas DSC das amostras suportadas (ALHAF5) e daquelas sem suporte (HAF5) apresentaram perfis semelhantes, sugerindo que nos dois casos ocorrem reações de oxi-redução para produzir magnetita e reações de decomposição do ácido acético para formar CO_2 e acetona (item 4.2.12).

O depósito do (hidr)óxido sobre a alumina é heterogêneo em dois sentidos: (i) existem partículas do suporte que estão totalmente cobertas; (ii) existem partículas parcialmente cobertas. Esta heterogeneidade na deposição pode implicar numa não uniformidade de sítio ativos, o que pode ser inconveniente para o uso desse material como catalisador. Isto se deve ao fato da superfície da alumina possuir tanto superfícies lisas como de relevo acidentado; estas últimas facilitam o depósito do HAF por adesão mecânica.

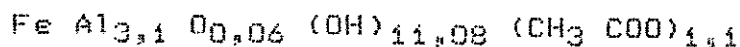
Todas essas observações indicaram que a alumina é um suporte quimicamente inerte em relação à decomposição do HAF; ela dispersa o (hidr)óxido de ferro, confere propriedades morfológicas específicas aos produtos formados, mas não impede a formação de magnetita.

4.5 Caracterização e Termólise do Sólido Obtido por Hidrólise Simultânea do Nitrato de Ferro e de Alumínio

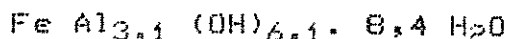
Foram preparados hidroxoacetatos a partir da co-precipitação de hidróxidos de ferro e de alumínio para comparar este método com o de impregnação, na obtenção de magnetita contendo alumina.

4.5.1 Caracterização do Co-precipitado (ALPHAF5)

Foi obtido um sólido marrom e não magnético cujos teores de ferro, alumínio e carbono são $(14,2 \pm 0,2)\%$, $(21,09 \pm 0,02)\%$ e $(6,8 \pm 0,1)\%$ respectivamente. Estes resultados levam às seguintes estequiometrias:



ou



Neste caso, a relação acetato/ferro é maior (igual a 1,1) que na amostra suportada em alumina e obtida por impregnação, ALHAF5, na qual esta relação é igual a 0,44.

O espectro no infravermelho do co-precipitado de ferro e alumínio (figura 4.61) apresentou uma banda larga a 3500 cm^{-1} devida aos grupos hidroxila (28) e mostrou a presença de nitrato no sólido pela absorção a 1360 cm^{-1} (50). A banda larga observada abaixo de 800 cm^{-1} se deve às vibrações de estiramento e de deformação das ligações Fe-OH e Al-OH respectivamente (28,93).

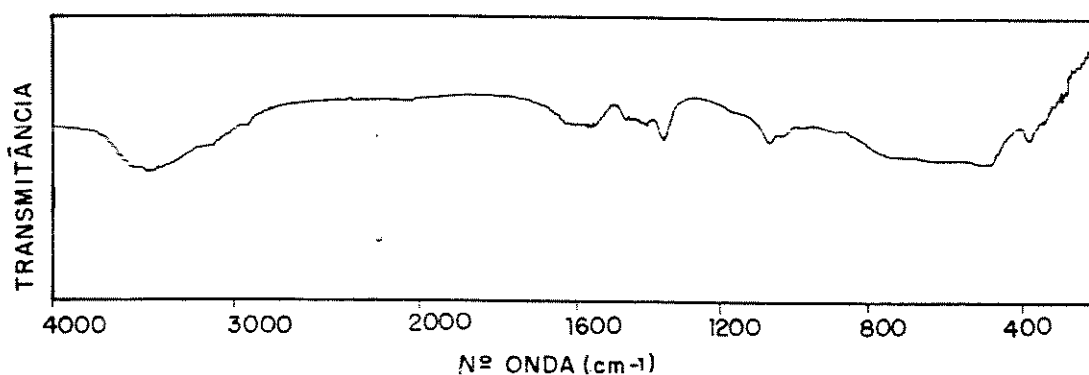


FIGURA 4.61 Espectro infravermelho do co-precipitado de ferro e alumínio
Pastilha de CsI (1:200)

A natureza não cristalina do material foi indicada pela ausência de picos nos difratogramas de raios - X (figura 4.62).

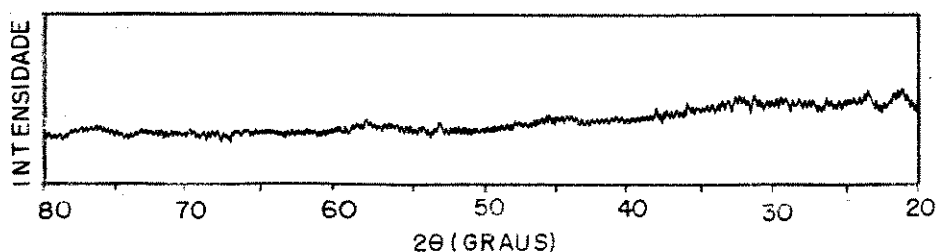


FIGURA 4.62 Difratograma de raios-X da amostra ALPHAF5

Quando comparada à amostra de HAF suportada em alumina e obtida por impregnação (ALHAF5) o co-precipitado de ferro e alumínio (ALPHAF5) apresentou partículas cuja distribuição aparece deslocada para dimensões maiores (figura 4.63).

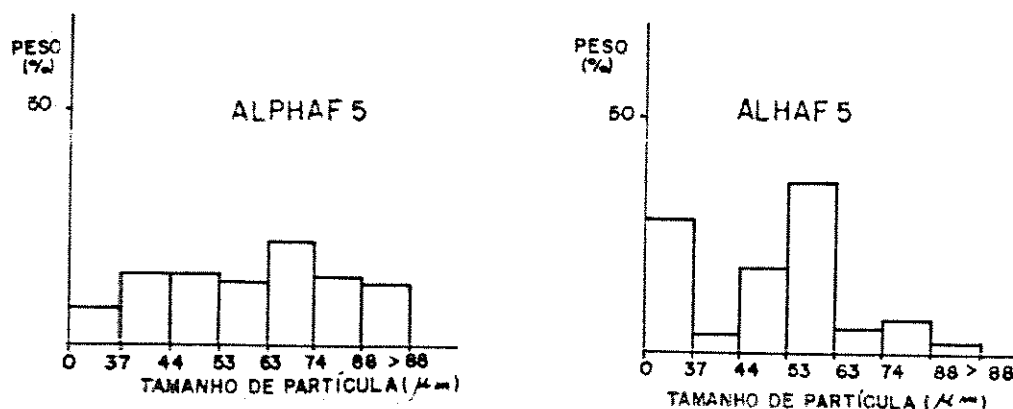


FIGURA 4.63 Perfis granulométricos do HAF precipitado em alumina (ALHAF5) e do co-precipitado de ferro e alumínio (ALPHAF5)

4.5.2 Termólise do Co-Precipitado (ALPHAF 5)

Com o aquecimento, o co-precipitado de ferro e alumínio passou de marrom a preto mas não se tornou magnético.

Os teores de Fe(II) permaneceram inferiores a 1% até cerca de 300°C, e depois aumentaram até aproximadamente 7% (figura 4.64).

Os teores de ferro total permaneceram constantes até cerca de 200°C, mas depois aumentaram continuamente até aproximadamente 20%.

O teor de carbono diminuiu ao longo de toda a faixa de temperatura, mas a maior perda ocorreu entre 300 e 350°C, ao contrário da amostra suportada em alumina (ALHAF 5) em que essa perda foi mais acentuada na faixa de 150 a 300°C (figura 4.64).

Com o aquecimento das amostras do co-precipitado, os espectros no infravermelho (figura 4.65) mostraram a saída dos grupos acetato, através da diminuição de intensidade das bandas a 1550 e 1410 cm^{-1} e o desaparecimento da banda de nitrato a 1360 cm^{-1} a partir de 297°C. A banda a 1010 cm^{-1} , devido aos hidróxidos de ferro e de alumínio amorfos, desaparece também a partir de 297°C. Observa-se ainda que a banda a 3500 cm^{-1} , devido aos grupos hidroxila

(28), permanece no espectro do sólido tratado a temperaturas de até 398°C.

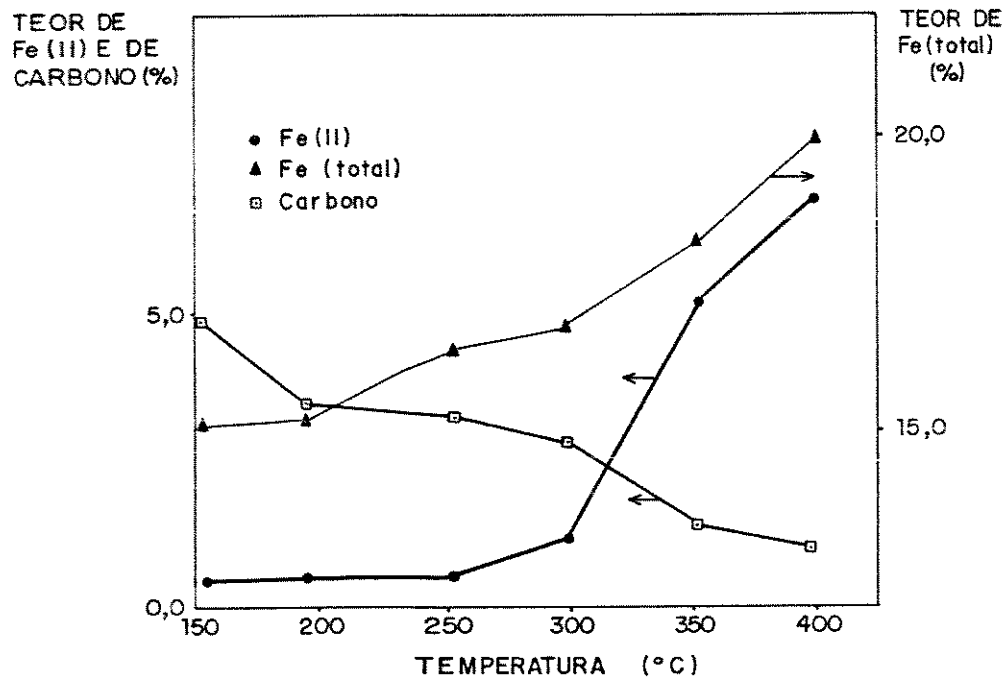


FIGURA 4.64 Resultados de ferro e carbono dos co-precipitados de ferro e alumínio aquecidos a diversas temperaturas

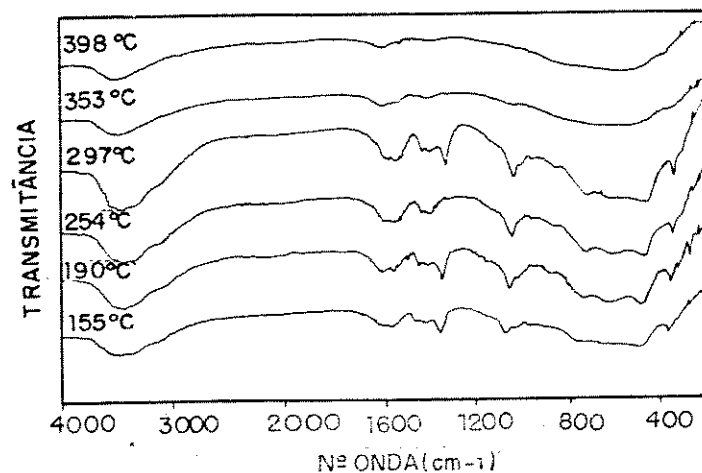


FIGURA 4.65 Espectros infravermelhos dos co-precipitados de ferro e alumínio aquecidos a diversas temperaturas
Pastilhas de CsI (1:200)

Os difratogramas de raios - X dos sólidos obtidos a diferentes temperaturas (figura 4.66) mostraram que o material permanece não cristalino ao longo do aquecimento. A 190°C tem-se halos a $2\theta = 76, 57, 44$ e 32 graus, que a temperaturas mais altas se tornam mais largos, praticamente imperceptíveis.

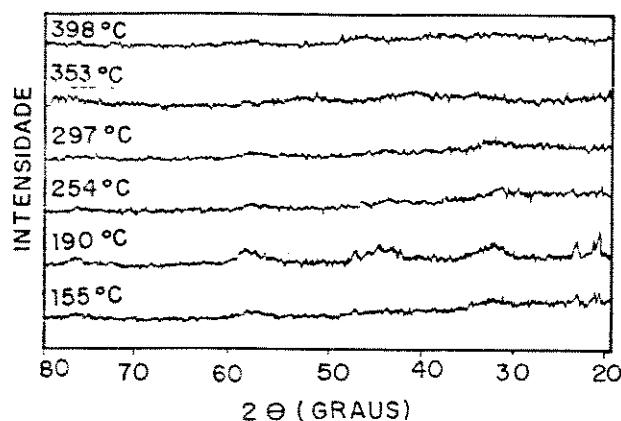


FIGURA 4.66 Difratogramas de raios-X dos co-precipitados de ferro e alumínio aquecidos a diversas temperaturas

O perfil granulométrico do co-precipitado aquecido a 398°C (figura 4.67) apresentou um maior teor de finos que a amostra original indicando que o aquecimento leva à fragmentação dos aglomerados. Com relação à magnetita suportada em alumina (ALHAF5) e aquecida a 413°C, o co-precipitado (ALPHAF5) aquecido a 398°C também apresenta um maior teor de finos.

A curva da área específica em função da temperatura de aquecimento da amostra ALPHAF5 (figura 4.68) mostrou um perfil diferente daquela apresentada pelo sólido obtido por impregnação (ALHAF5). No co-precipitado, ocorre um aumento contínuo da área até cerca de 250°C, seguido de decréscimo até valores de 364 m²g⁻¹. Por outro lado, existe um aumento contínuo de perda de massa com a temperatura, indicando que os aumentos de área se devem à perda de material volátil e formação de poros; os decréscimos de área estão relacionados à perda de voláteis concomitantes com a coalescência de partículas e/ou fechamento de poros.

As partículas do co-precipitado de ferro e alumínio, aquecidos ou não a diversas temperaturas, apresentaram formas e tamanhos variados (figura 4.69).

De modo semelhante à amostra ALHAF5, o termograma DSC do produto da co-precipitação (figura 4.70) mostrou um pico endotérmico a temperaturas inferiores a 100°C, atribuído à perda de material volátil. Entretanto, a partir de 86°C o termograma apresenta um

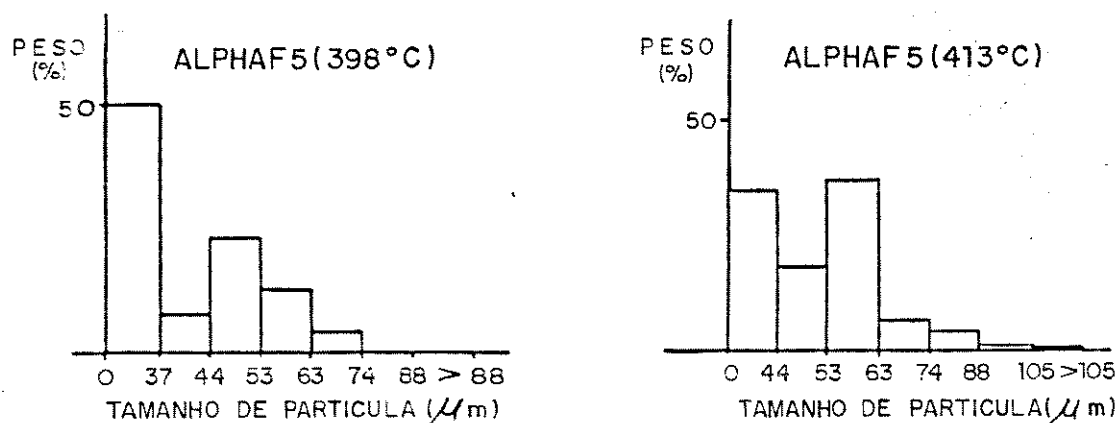


FIGURA 4.67 Perfis granulométricos das amostras ALPHAF5 e ALPHAF5 aquecidas a 398°C e 413°C respectivamente

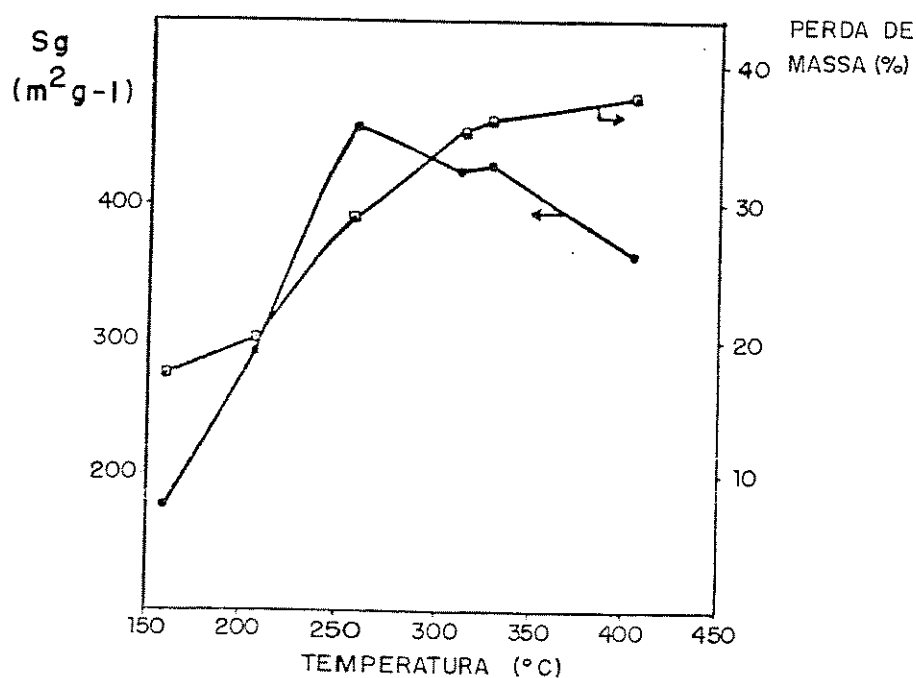


FIGURA 4.68 Área específica em função da temperatura (amostra ALPHAF 5)

perfil diferente com picos endotérmicos a $(113 \pm 1)^\circ\text{C}$, $(248 \pm 1)^\circ\text{C}$ e $(335 \pm 1)^\circ\text{C}$, o que significa que essa amostra passa por transformações térmicas distintas daquelas observadas com o HAF suportado em alumina.

O termograma TGA (figura 4.70) mostrou uma perda contínua de massa ao longo da faixa de temperatura estudada.

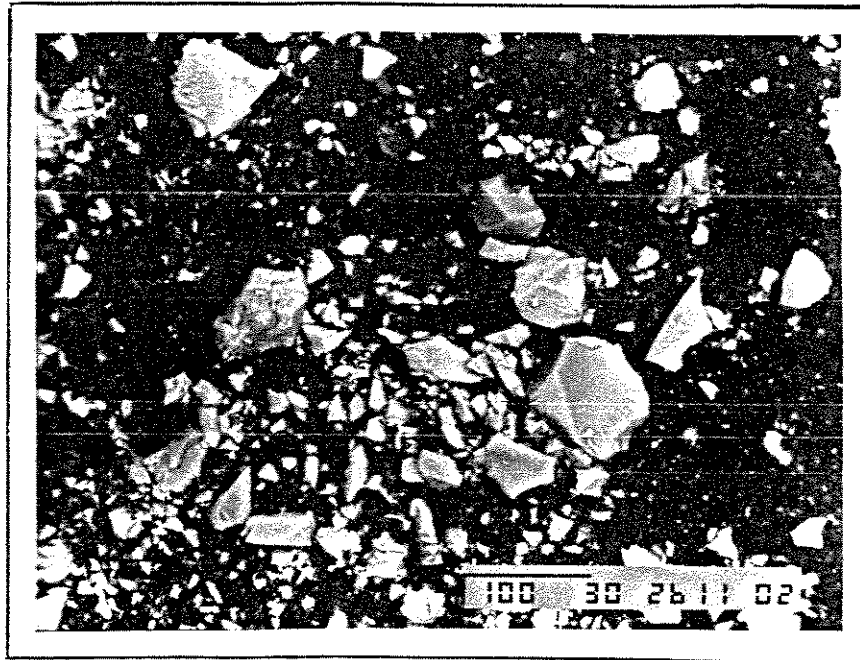
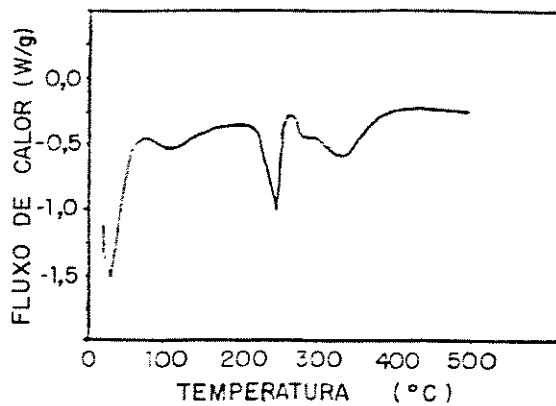
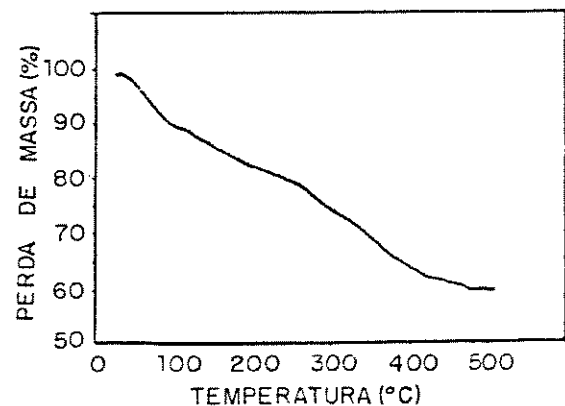


FIGURA 4.69 Imagem obtida por SEM com elétrons retroespalhados e contraste de composição química com inversão (ALPHAF5 aquecida a 398°C)



(a)



(b)

FIGURA 4.70 Termogramas do co-precipitado de ferro e alumínio

(a) DSC

(b) TGA

Velocidade de aquecimento: 10 graus/min

Vazão (N₂) = 100 ml/min

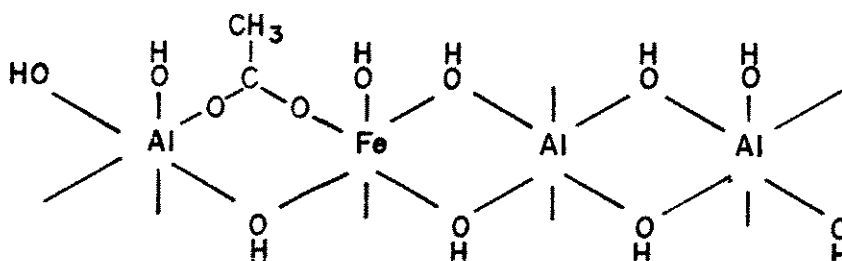
4.5.3 Discussão

Quando sais de ferro e de alumínio são hidrolisados simultaneamente, obtém-se um sólido cuja estrutura não é conhecida. SCHWERTMANN *et alii* (94) propuseram a formação de uma ferridrita de alumínio enquanto KLISSURSKI *et alii* (95) supuseram a existência de uma mistura dos dois hidróxidos metálicos. A identificação do material é difícil devido à sua natureza não cristalina.

Neste trabalho, a hidrólise do nitrato de ferro e de alumínio levou à formação de um sólido marrom não cristalino contendo acetato e nitrato. Ao ser aquecido, este material perdeu os grupos acetato e permaneceu não magnético. Até cerca de 250°C os teores de Fe(II) ficaram em torno de 0,5% e as perdas de carbono foram baixas. Nesta etapa, os valores de área específica aumentaram. A partir de 250°C, ocorreu redução de Fe(II) a Fe(III) acompanhada de perda de acetato e diminuição de área específica. Entretanto, não se observou a formação de magnetita, o que mostra que, durante o aquecimento, o co-precipitado de ferro e de alumínio (ALPHAF5) e o HAF suportado em alumina (ALHAF5) passam por processos diferentes. Isto indica que o co-precipitado não é uma simples mistura de (hidr)óxidos.

O termograma DSC do co-precipitado de ferro e alumínio mostra picos endotérmicos centrados a $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$, $(113 \pm 1)^\circ\text{C}$, $(248 \pm 1)^\circ\text{C}$ e $(335 \pm 1)^\circ\text{C}$. O primeiro deles é atribuído à perda de material volátil (ácido acético, água e/ou amônia adsorvidos). A posição dos dois picos seguintes está de acordo com informações da literatura (95,96) segundo as quais, o aquecimento do hidróxido de alumínio, até cerca de 450°C, conduz à sua desidratação através de processos endotérmicos. De acordo com esses trabalhos, a posição desses picos, nos termogramas DTA ou DSC, depende dos tipos de produtos que são formados. O pico largo observado a $(335 \pm 1)^\circ\text{C}$ provavelmente se deve à redução de Fe(III) a Fe(II) acompanhada da oxidação do acetato.

As transformações térmicas apresentadas pelos sólidos sugerem que a amostra obtida por hidrólise de nitrato de ferro e de alumínio é um hidroxoacetato misto do tipo:



De acordo com os resultados de análise elementar a relação molar

Al/Fe é 3,1 o que significa que o co-precipitado é formado por cadeias poliméricas de hidroxoacetato de alumínio intercaladas com átomos de ferro. Isto explica a semelhança do termograma DSC obtido com aquele publicado por KLISSURSKI *et alii* (95) (figura 4.71); o perfil da curvas térmica é dominado pelos processos de desidratação do hidróxido de alumínio, dando origem aos picos endotérmicos observados.

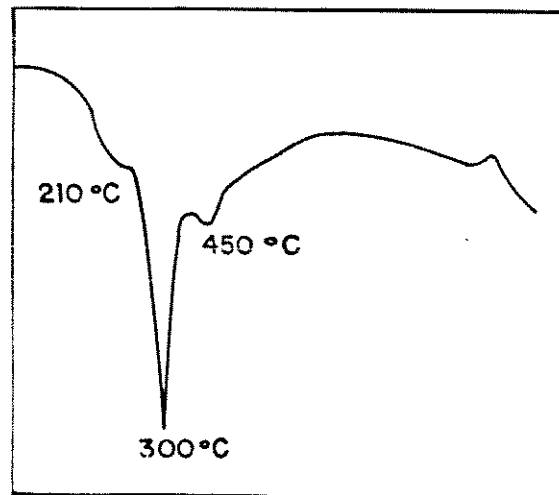


FIGURA 4.71 Termograma DTA do $\text{Al}(\text{OH})_3$ (95)

Nessa cadeia, a formação da magnetita é impedida quer pela presença do alumínio quer pela dificuldade de acesso do ferro ao redutor. É provável que a temperaturas em que a difusão no sólido é baixa, somente alguns átomos de ferro tenham esse acesso. Embora no esquema o acetato esteja ligada a um átomo de ferro e outro de alumínio, obviamente ela pode se ligar a dois átomos de alumínio tornando-se inacessível ao ferro. Por isso o teor de Fe(II) não atinge o valor estequiométrico da magnetita.

Conclui-se, portanto, que a hidrólise de sais de ferro e de alumínio conduz à formação de um hidroxoacetato misto, que, quando aquecido, produz um sólido de características distintas da magnetita suportada em alumina.

4.5.4 Comparação entre os Métodos de Impregnação e Co-precipitação na Obtenção de (Hidr)óxidos Mistos de Ferro e de Alumínio

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que os métodos de impregnação e co-precipitação conduziram à formação de sólidos de

naturezas notadamente diversas..

No método da impregnação, a alumina não impede a formação da magnetita, mas altera as suas propriedades morfológicas: as partículas de magnetita obtidas em presença de alumina são menores e mal cristalizadas e os aglomerados são maiores, quando comparados às amostras não suportadas. Além disso, a deposição sobre o suporte é heterogênea.

No caso da co-precipitação, obteve-se um hidroxacetato misto de ferro e alumínio que, quando aquecido, não produziu magnetita sendo obtido um sólido preto não magnético, não-cristalino e com baixo teor de Fe(II). Essa amostra apresentou aspecto homogêneo quando foi examinada por microscopia eletrônica de varredura.

Conclui-se portanto que o método de impregnação é o mais adequado para se obter magnetita suportada em alumina. Entretanto, o material obtido por co-precipitação pode ser útil como catalisador já que reúne propriedades que estão normalmente associadas a uma alta atividade catalítica, tais como a não-cristalinidade e a alta área específica.

4.6 Influência da Sílica na Formação e Termólise do Hidroxacetato de Ferro III

O papel da sílica na precipitação do HAF foi estudado através da comparação de sólidos obtidos na presença e na ausência desse material. Foram usadas três tipos de sílica: silicagel 60, silicagel 600 e aerosil 200.

4.6.1 Caracterização do Hidroxacetato de Ferro Obtido em Presença de Sílica

Serão apresentados apenas os resultados de caracterização da amostra obtida em presença de Silicagel 60 (SIHAF5) já que os demais sólidos apresentaram características semelhantes.

Essa amostra mostrou cor marrom-amarelado e $(16,2 \pm 0,2)\%$ em ferro e $(3,1 \pm 0,1)\%$ em carbono. A incorporação de acetato nesse sólido foi menor que no material isento de sílica (HAF5) como indicam as relações acetato/ferro (0,44 e 0,53 respectivamente).

O espectro infravermelho desse material mostrou uma absorção a 3500 cm^{-1} , atribuída aos grupos hidroxila (28), e bandas de acetato a 1550 e 1430 cm^{-1} (51). A presença de nitrato no sólido foi

detectada pela absorção a 1415 cm^{-1} (50). Os espectros mostraram ainda as seguintes características:

- (i) Um ombro a 3180 cm^{-1} devido à vibração de estiramento dos grupos hidroxila internos Fe-OH, presentes em ferridritas contendo silício (97);
- (ii) Uma banda larga a 1010 cm^{-1} , atribuída ao estiramento das ligações Si-O, sendo a maior contribuição dada pelo movimento dos átomos de oxigênio (98);
- (iii) Uma absorção a 800 cm^{-1} , devida ao estiramento da ligação Si-O, com a maior contribuição dada pelo movimento dos átomos de silício (98);
- (iv) Uma banda a 460 cm^{-1} , atribuída à deformação da ligação Si-O ("rocking"), sendo a maior contribuição dada pelo movimento dos átomos de oxigênio (97, 98).

Os espectros no infravermelho da amostra SIHAF 5 e da silicagel 60, usada na sua preparação, são mostradas na figura 4.72. A região abaixo de 1300 cm^{-1} é semelhante nos dois casos com exceção de três aspectos:

- (i) O ombro a 970 cm^{-1} só aparece no espectro do suporte, e é devido aos grupos silanol, Si-OH (99);
- (ii) A banda a 3180 cm^{-1} só aparece no espectro da amostra;
- (iii) A absorção a 1140 cm^{-1} no espectro da silicagel é deslocada para 1100 cm^{-1} no da amostra.

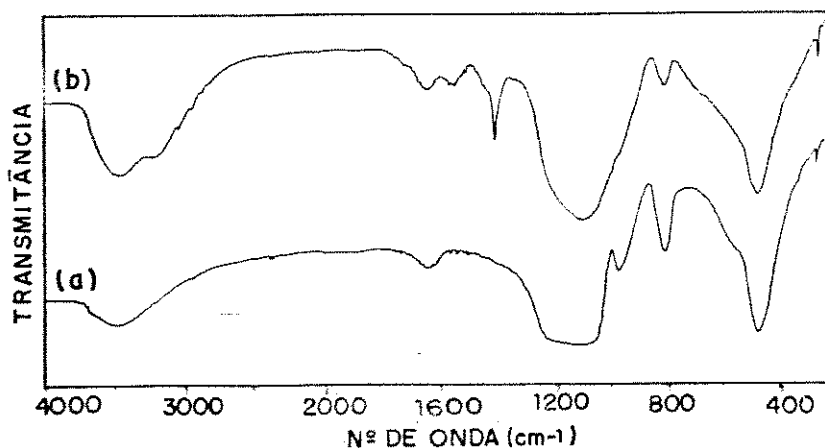


FIGURA 4.73 Espectros infravermelhos da
(a) Silicagel 60 e
(b) HAF contendo sílica (SIHAF 5)
Pastilhas de CsI (1:200)

Os difratogramas de raios - X da amostra SIHAF5 e da sílica usada na sua preparação apresentaram apenas halos indicando que esses materiais são não-cristalinos (figura 4.73).

No que se refere à distribuição do tamanho de partículas, a amostra obtida em presença de sílica (SIHAF5) mostrou um perfil semelhante ao do hidroxoacetato puro (HAF5) (figura 4.74).

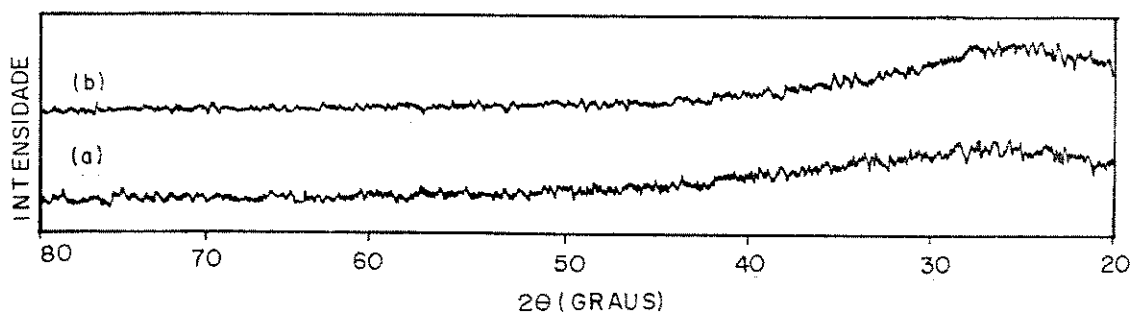


FIGURA 4.73 Difratogramas de raios-X
(a) silicagel 60
(b) HAF contendo sílica

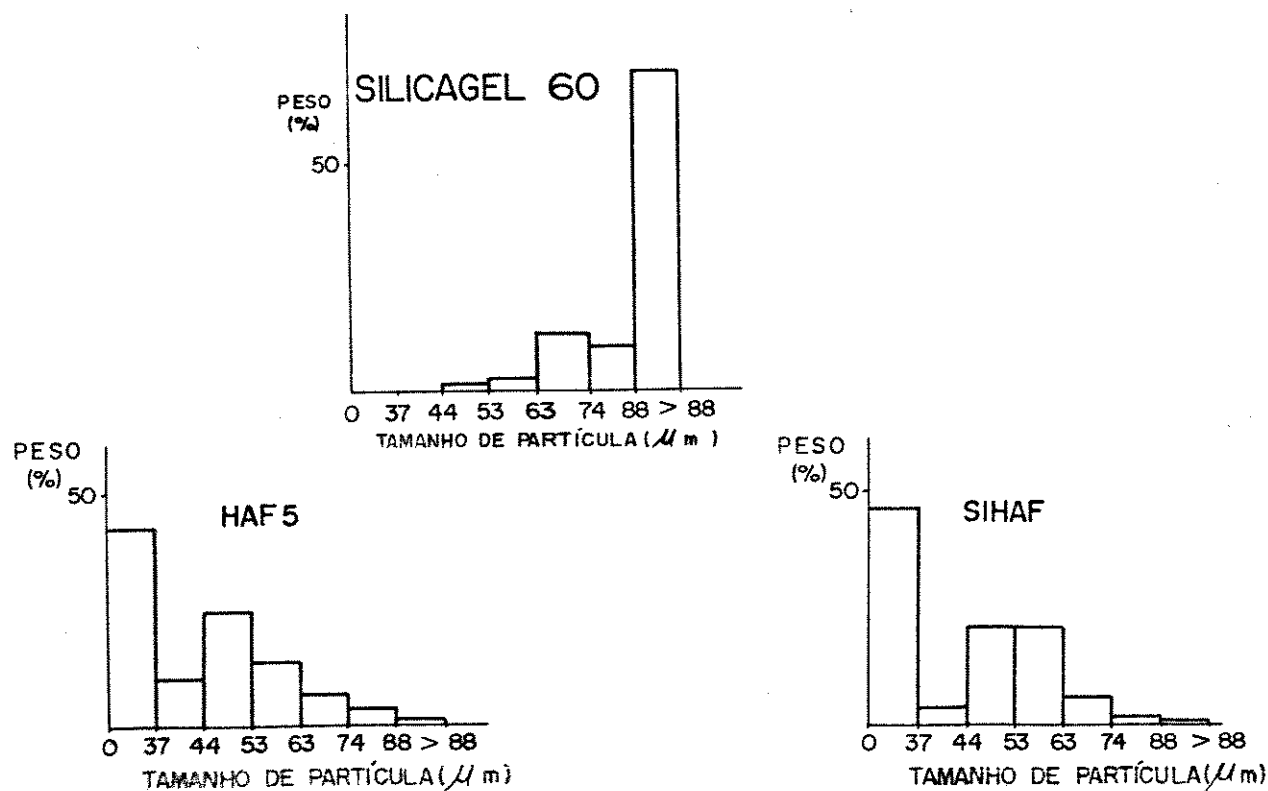


FIGURA 4.74 Perfis granulométricos da silicagel 60 e de amostras de HAF obtidas na presença e na ausência de sílica (SIHAF5 e HAF5)

O tamanho e forma variadas das partículas foram observados por microscopia eletrônica de varredura (figura 4.75). Não houve diferenças de contraste que indicassem heterogeneidade de composição química.



FIGURA 4.75 Imagem obtida por SEM com elétrons retroespalhados e contraste de composição química (HAF contendo sílica)

4.6.2 Termólise das Amostras de Hidroxoacetato de Ferro III Obtidas em Presença de Sílica

Ao serem aquecidas, essas amostras passaram de marrom-amarelado a marrom-escuro e não se tornaram magnéticas.

Foi observado um comportamento similar das três amostras suportadas em sílica com relação à termólise, sendo apresentados apenas os resultados da amostra SIHAF5.

Com o aumento da temperatura de termólise, o teor de carbono nos sólidos decresceu, atingindo valores estacionários a cerca de 300°C (figura 4.76). Por outro lado, o teor de Fe(II) aumentou até valores de 6-8 %. O teor de Fe(total) também cresceu, tendendo a valores constantes a partir de 350°C.

A relação Fe (II)/Fe (III) aumentou com a temperatura (figura 4.77) mas não atingiu a relação estequiométrica da magnetita nem valores constantes, como na amostra HAF 5.

Com o aquecimento das amostras formadas na presença de sílica os espectros no infravermelho mostraram diminuição na intensidade

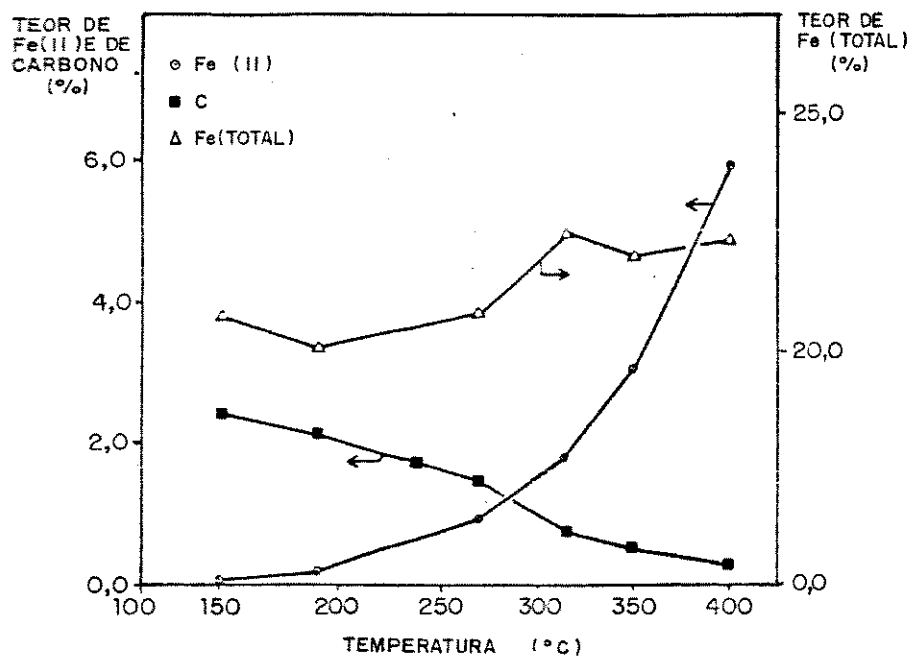


FIGURA 4.76 Teores de ferro e carbono em amostras de HAF contendo sílica e aquecidas a diversas temperaturas

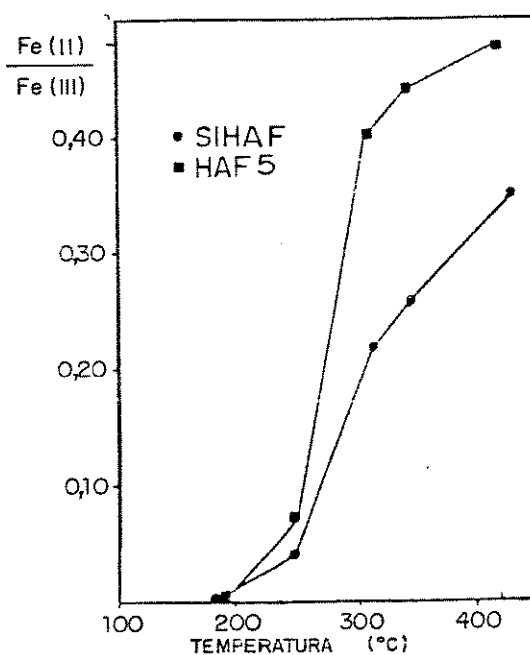


FIGURA 4.77 Relação Fe(II)/Fe(III) em função da temperatura de aquecimento das amostras de HAF contendo sílica

das bandas de acetato (1550 e 1430 cm^{-1}) e a saída do nitrato a temperaturas superiores a 344°C . As bandas devido aos grupos hidroxila (3500 e 1650 cm^{-1}) permanecem nos sólidos aquecidos a 403°C e aquelas características das ligações Si-O (1010 , 800 e 400 cm^{-1}) (97,98) não se alteraram com o aumento da temperatura. O ombro a 970 cm^{-1} não aparece nos espectros dos sólidos aquecidos a temperaturas inferiores a 313°C , provavelmente devido ao obscurecimento pela banda a 1010 cm^{-1} (figura 4.78).

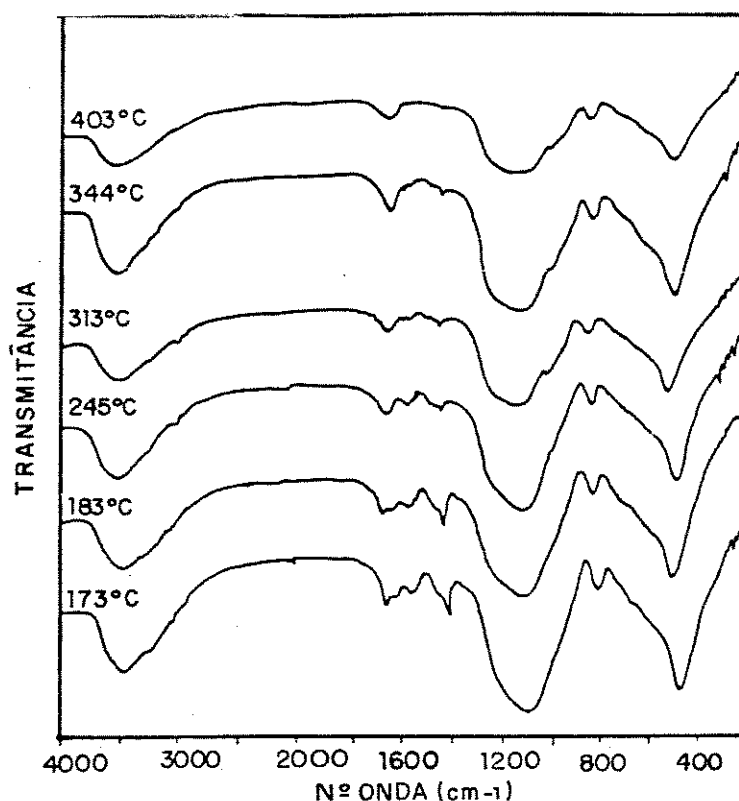


FIGURA 4.78 Espectros infravermelhos da amostra SIHAF 5 aquecida a diversas temperaturas Pastilhas de CsI (1:200)

Ao longo da termólise a amostra contendo sílica (SIHAF5) não cristalizou, nem apresentou alteração no perfil granulométrico (figuras 4.79 e 4.80).

As áreas específicas apresentaram variações em função da temperatura, atingindo o valor máximo de $368\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ a 308°C . A cerca de 400°C , a área tem o valor de $295\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, que é menor que o da sílicagel 60 ($352\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) (figura 4.81).

Quando examinadas por microscopia eletrônica de varredura, as amostras aquecidas apresentaram tamanhos e formas variadas, seme-

lhantes à original (SIHAF5) (figura 4.74).

Os termogramas DSC e TGA mostraram transformações endotérmicas e uma perda contínua de massa (figura 4.82). A maior taxa de perda ocorreu a temperaturas inferiores a 200°C.

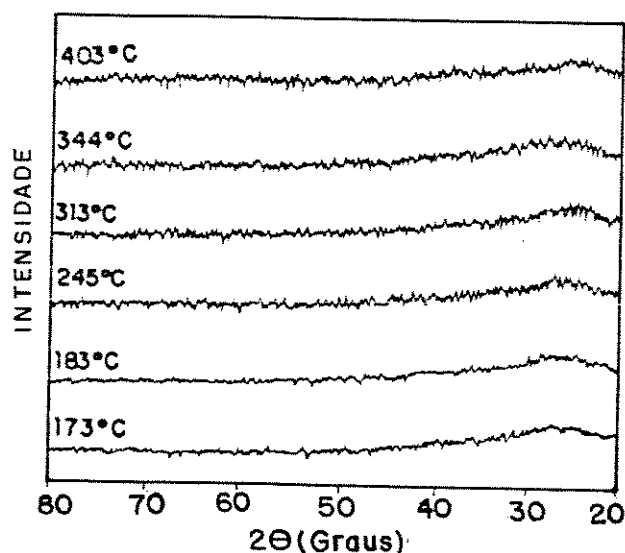


FIGURA 4.79 Difratogramas de raios-X da amostra SIHAF5 aquecida a várias temperaturas

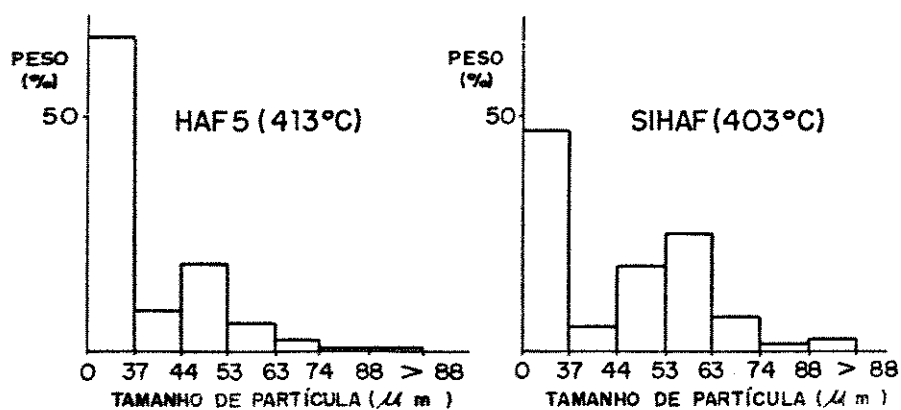


FIGURA 4.80 Perfis granulométricos do HAF contendo sílica e do HAF puro aquecidos a 413°C e 403°C respectivamente

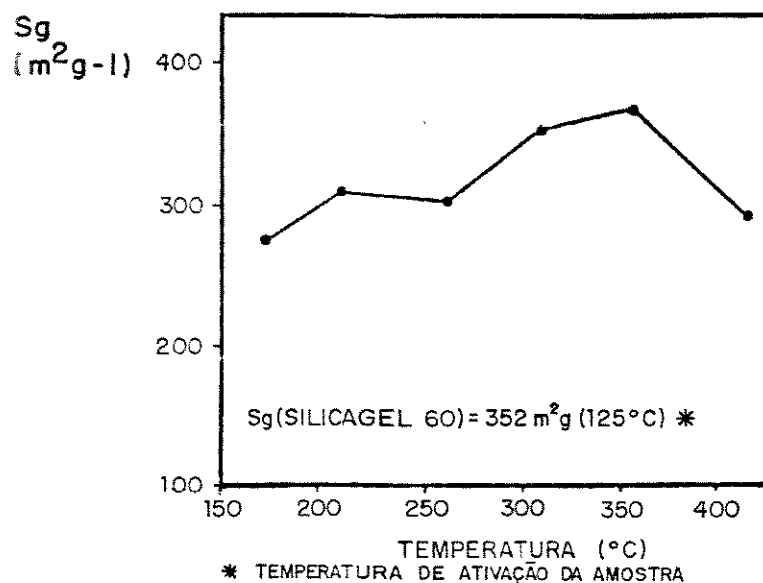


FIGURA 4.81 Área específica em função da temperatura de aquecimento dos sólidos (amostras SIHAF5)

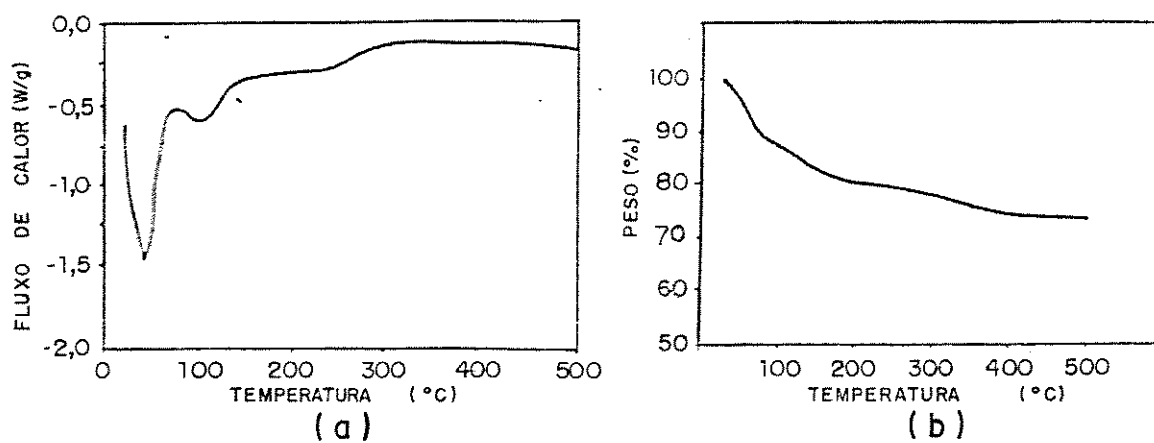


FIGURA 4.82 Termogramas de amostras de HAF contendo sílica
 (a) DSC
 (b) TGA
 Velocidade de aquecimento: 10 graus/min
 Atmosfera: N₂ (100 ml/min)

4.6.3 Discussão

A hidrólise do nitrato férrico em presença de sílica leva à formação de uma ferridrita contendo silício. Este sólido é não magnético e não cristalino aos raios-X.

A presença de grupos silanol, na superfície da sílica, permite a ancoragem de íons ferro, o que sugere a ligação da ferridrita na superfície desse material, conforme está indicado na figura 4.83. Embora não esteja representado no esquema, a cadeia de HAF pode se ligar também a uma ou até mais de duas partículas de sílica.

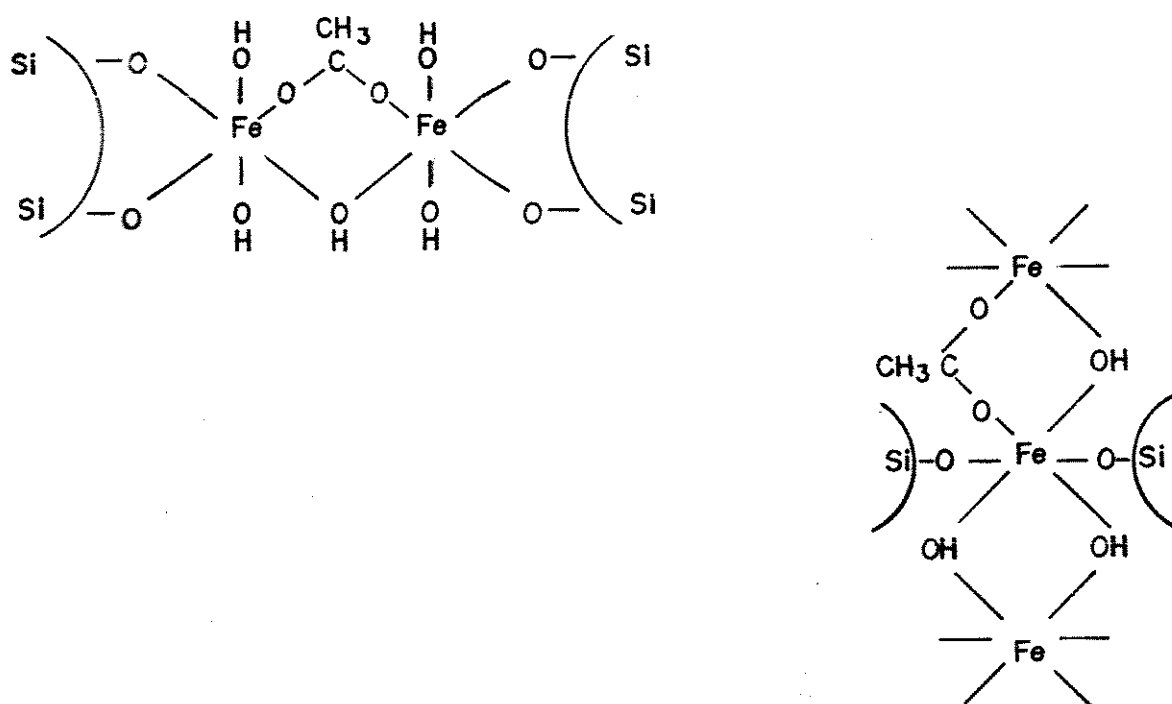


FIGURA 4.83 Esquema mostrando a ancoragem do HAF na superfície da sílica

A formação de ligações Si-O-Fe é confirmada pela presença de uma absorção a 1100 cm^{-1} , no espectro infravermelho da amostra suportada em sílica, que aparece deslocada em relação à banda a 1100 cm^{-1} , no espectro da silicagel (100).

Quando a ferridrita contendo sílica foi aquecida a diversas temperaturas, foram produzidos sólidos escuros, não cristalinos, não magnéticos e contendo íons Fe^{+2} e Fe^{+3} . Pela figura 4.83, vê-se que a sílica cria defeitos na rede polimérica do HAF, o que pode causar a estabilidade da fase amorfa. Isto está de

acordo com as observações de VEMPATI e LOEPPERT (97) de que os silicatos podem retardar a transformação da ferridrita em produtos mais cristalinos. SCHWERTMANN e TAYLOR (101), estudando a transformação da lepidocrocita em goethita, concluíram que a sílica intervém principalmente no estágio da nucleação, podendo causar a formação de cristais imperfeitos ou inibir a cristalização.

O termograma DSC da amostra suportada em sílica apresenta um pico endotérmico a temperaturas inferiores a 100°C atribuído à perda de material volátil. Entre 100 e 200°C observa-se um outro pico endotérmico devido à desidratação de silicatos de ferro (97). Até 200°C os teores de Fe(II) e de carbono variam pouco. A partir daí, ocorre um aumento da linha de base indicando o início de processos exotérmicos. Nesta fase, ocorre redução de Fe(III) a Fe(II) acompanhada de perda de carbono e liberação de CO₂.

A partir dos resultados apresentados, pode-se concluir que a sílica impede a formação da magnetita por aquecimento do HAF. Pelo esquema da figura 4.83, observa-se que podem existir domínios no sólido isentos de acetato e que a sílica pode impedir a migração do ferro para cristalizar.

Entretanto, o material contendo sílica pode ser útil como catalisador, particularmente em reações nas quais o tamanho de partícula, a área específica e não cristalinidade sejam parâmetros críticos.

4.7 Caracterização e Termólise de Hidroxoacetatos de Ferro Contendo Cromo

Foram preparadas amostras de HAF contendo cromo por duas técnicas: impregnação do gel de hidróxido de ferro com solução de nitrato de cromo, seguida de sorção de acetato, e hidrólise simultânea de sais de ferro e de cromo. Nos dois casos usou-se uma relação de massa Fe/Cr = 9 que é aquela usada em catalisadores comerciais de óxido de ferro em reações de conversão de CO a CO₂ a altas temperaturas (102).

4.7.1 Caracterização do HAF contendo Cromo

Os sólidos obtidos são marrons e não magnéticos. A ausência de picos nos difratogramas de raios-X caracteriza esses materiais como não cristalinos.

Os resultados de análise elementar são mostrados na tabela 4.7, onde a amostra obtida por impregnação foi chamada CRIHAF5 e aquela preparada por co-precipitação foi representada por CRPHAF5. A

relação Fe/Cr difere nos dois casos sendo que ambas mais baixas que a relação comercial (9).

TABELA 4.7 Teores de ferro, carbono e cromo em amostras de HAF

Amostra	% Ferro	% Cromo	% Carbono	Ferro Cromo	Acetato Ferro
CRIHAF5	43,8 $\pm$ 0,2	5,2 $\pm$ 0,2	9,6 $\pm$ 0,1	8,4	0,51
CRPHAF5	40,5 $\pm$ 0,2	5,5 $\pm$ 0,2	9,2 $\pm$ 0,1	7,4	0,53

Na região do infravermelho, os espectros dos sólidos apresentaram absorções devidas aos íons hidroxila a 3400 cm^{-1} (28), bandas a 1550 e 1430 cm^{-1} atribuídas ao acetato (51) e um ombro a 1350 cm^{-1} devido ao nitrato (50). Abaixo de 800 cm^{-1} foi observada uma banda larga, correspondente às ligações metal-oxigênio (57), que são semelhantes nos dois casos (figura 4.84).

A amostra obtida por impregnação (CRIHAF5) apresentou partículas maiores que aquela preparada por co-precipitação, CRPHAF5 (figura 4.85).

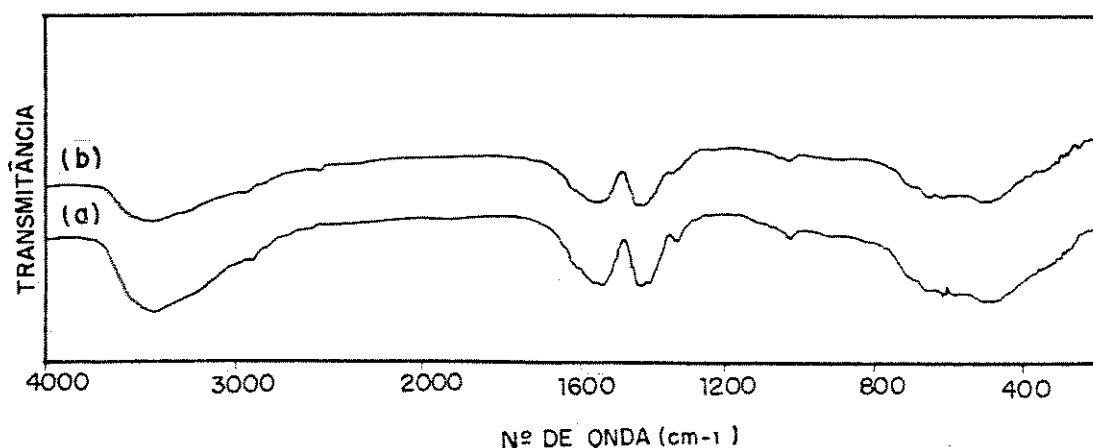


FIGURA 4.84 Espectros infravermelhos de HAF contendo cromo
(a) obtido por impregnação
(b) obtido por co-precipitação
Pastilhas de CsI (1:200)

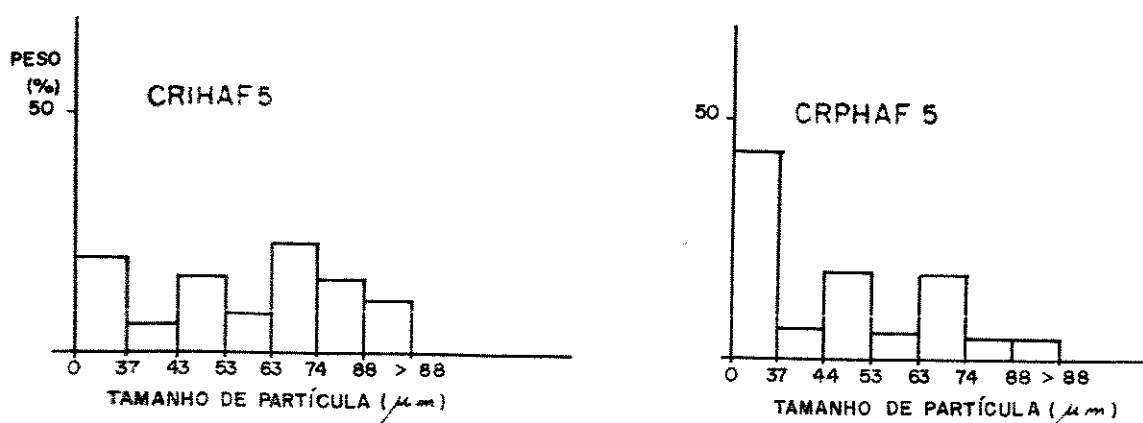


FIGURA 4.85 Perfil granulométrico de amostras de HAF contendo cromo

4.7.2 Termólise das Amostras de HAF Contendo Cromo

Ao serem aquecidas, sob nitrogênio, as amostras de HAF contendo cromo escureceram e se tornaram magnéticas.

Os teores de Fe(II) nesses sólidos cresceram continuamente com a temperatura (figura 4.86). No caso do material obtido por impregnação (CRIHAF5) esses teores alcançaram cerca de 9%; naquele preparado por co-precipitação (CRPHAF5) eles chegaram a 13%. O teor de Fe(total) também aumentou com a temperatura atingindo valores da ordem de 55 % nos dois casos.

Os experimentos conduzidos na mufla e no medidor de área superficial produziram sólidos com diferentes teores de Fe(II) (figura 4.86) o que indica que a decomposição de HAF contendo cromo depende de algumas condições de reação tais como: massa da amostra, tamanho e geometria da cela onde se aquece o sólido e a vazão de nitrogênio.

O teor de carbono decresceu com o aumento da temperatura até valores de cerca de 1%.

Até 250°C a relação Fe(II)/Fe(III) é a mesma nas duas amostras; a partir daí essa relação cresce mais rapidamente no co-precipitado (figura 4.87).

Com o aquecimento das amostras os espectros no infravermelho mostraram o desaparecimento das bandas a 3400 cm^{-1} e das absorções a 1550 e 1430 cm^{-1} . Na região abaixo de 800 cm^{-1} o aumento de temperatura causou um estreitamento da banda larga observada nos es-

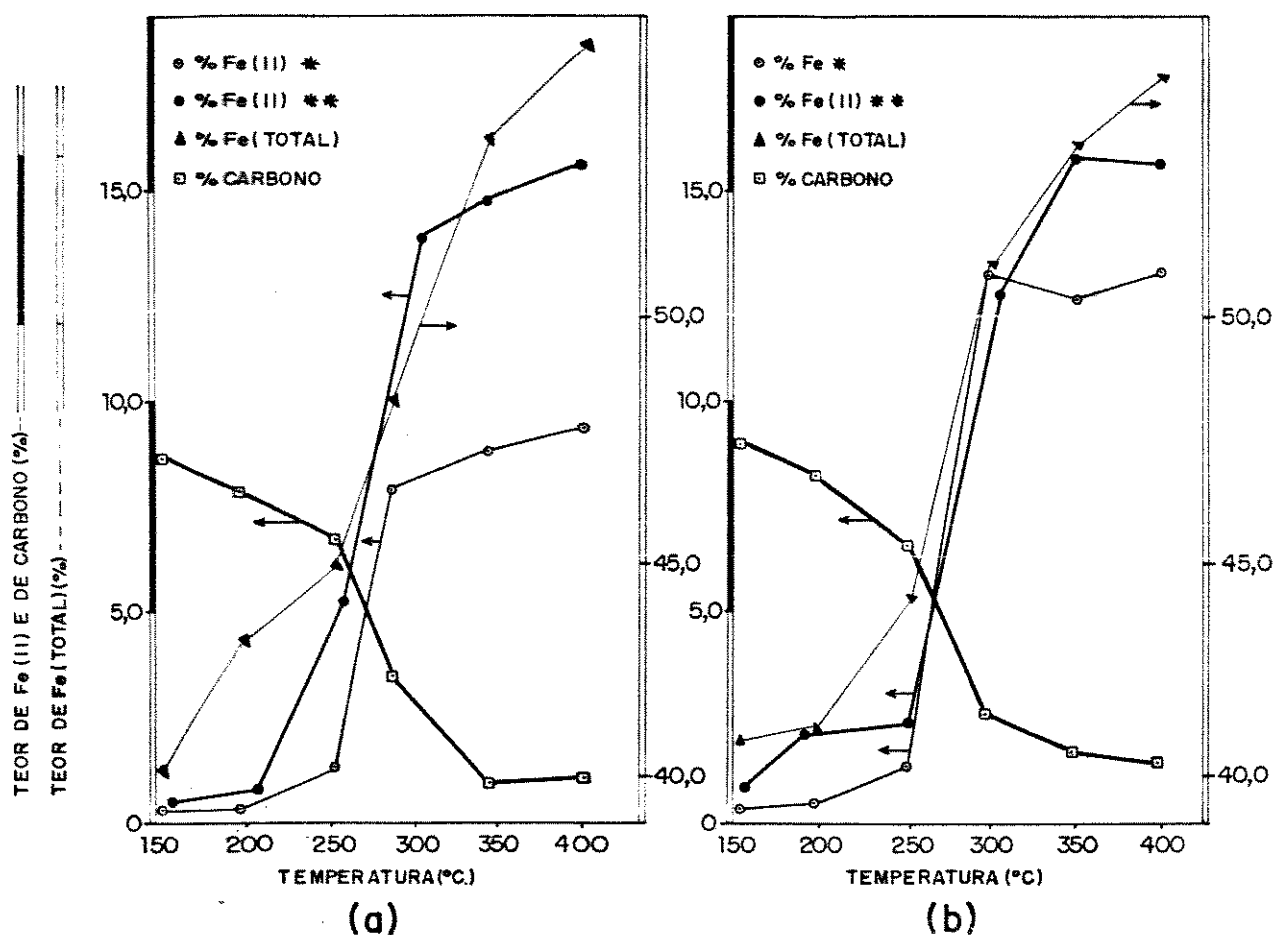


FIGURA 4.86 Teores de Fe(II), Fe(total) e carbono de amostras de HAF contendo cromo e aquecidas a diversas temperaturas
(a) obtido por impregnação
(b) obtido por co-precipitação
* aquecidas na mufla
** aquecidas no forno do medidor de área específica

pectros do HAF contendo cromo. A partir de 300°C, aparecem ombros a 630, 560, 560, 470 e 390 cm^{-1} que podem ser atribuídos à magnetita e/ou ao Cr_2O_3 (57) (figuras 4.88 e 4.89).

Até cerca de 251°C os sólidos permaneceram não cristalinos (figura 4.90). A partir daí surgiram linhas largas que foram se estreitando com o aumento da temperatura. Em torno de 400°C as amostras apresentaram difratogramas com um padrão típico da magnetita. Como os valores das distâncias interplanares deste óxido e do Cr_2O_3 são muito próximos (103) não foi possível identificar a presença deste último a partir dos difratogramas. No caso da

amostra CRIHAF5 os picos são mais estreitos indicando que o material está melhor cristalizado.

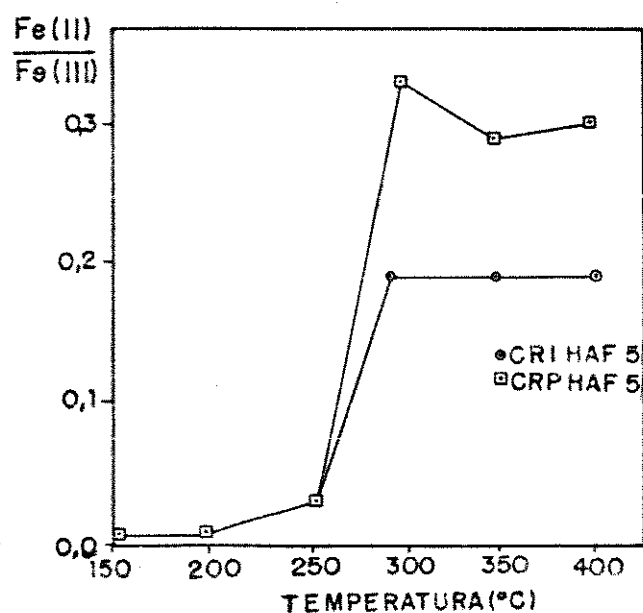


FIGURA 4.87 Relação Fe(II)/Fe(III) em amostras de HAF contendo cromo

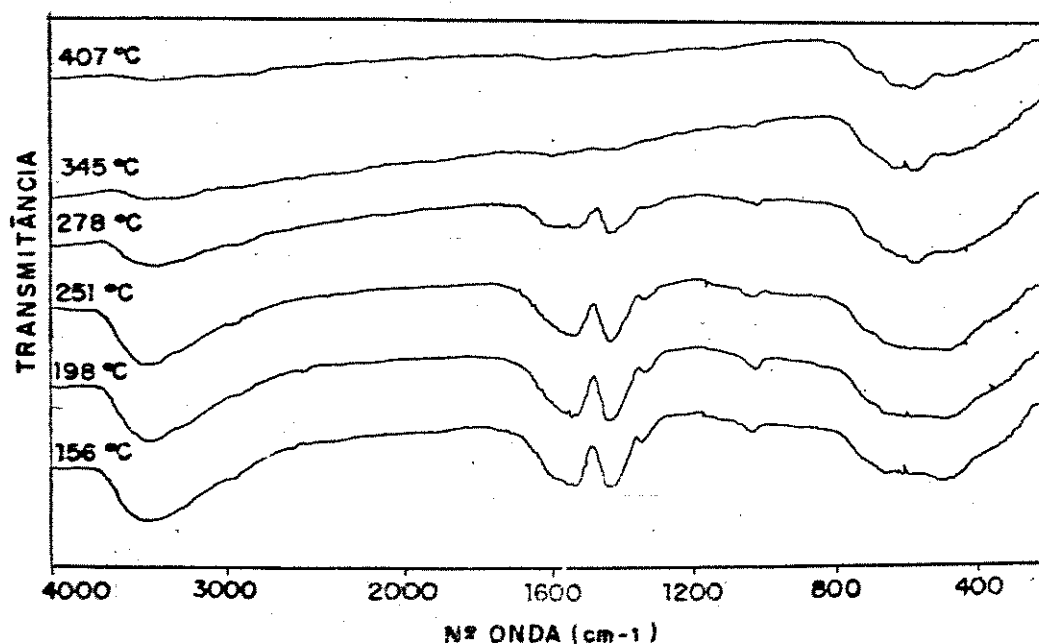


FIGURA 4.88 Espectros no infravermelho de amostras de HAF contendo cromo, obtidos por impregnação e aquecidas a diversas temperaturas
Pastilhas de CsI (1:200)

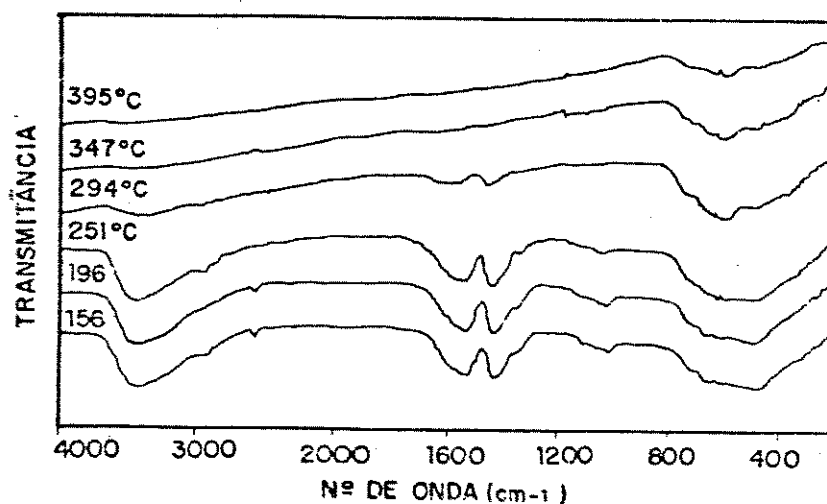


FIGURA 4.89 Espectros infravermelhos de amostras de HAF contendo cromo, obtidas por co-precipitação e aquecidas a diversas temperaturas
Pastilhas de CsI (1:200)

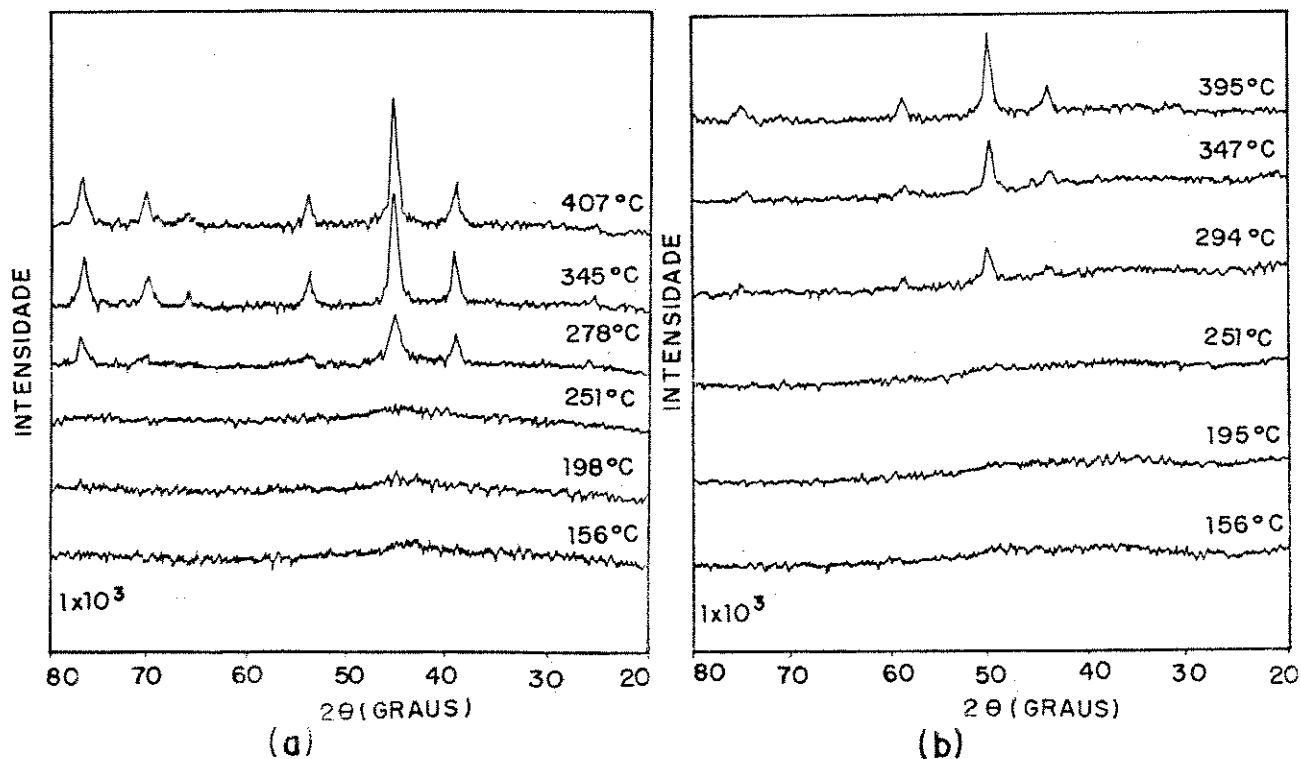


FIGURA 4.90 Difrátogramas de raios-X de amostras de HAF contendo cromo e aquecidas a diversas temperaturas
(a) obtida por impregnação
(b) obtida por co-precipitação

A tabela 4.8 mostra as distâncias interplanares (d) e as intensidades relativas (I/I_0) dos sólidos aquecidos a cerca de 400°C. Os valores de d apresentaram uma boa concordância com os da literatura, enquanto isto não ocorre com aqueles de I/I_0 . Com exceção dos planos correspondentes a $d = 2,97$ e $1,71$, os valores das distâncias interplanares são próximos nas duas amostras.

TABELA 4.8 Valores de d , I/I_0 de amostras de HAF contendo cromo e aquecidas a cerca de 400°C

Magnetita(*)		CRIHAF5		CRPHAF5	
d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0
2,97	8	3,01	32	2,93	33
2,53	30	2,55	100	2,52	100
2,10	20	2,10	31	2,08	26
1,71	10	1,72	11	1,68	10
1,62	30	1,62	28	1,61	21
1,48	40	1,48	40	1,47	38

(*) ASTM index card n° 11 614

d = distância interplanar, Å

I/I_0 = intensidade relativa

Nas amostras de HAF contendo cromo, o aquecimento levou à formação de finos (figura 4.91).

A variação da área específica com a temperatura foi diferente em cada caso (figura 4.92). O co-precipitado (CRPHAF5) apresentou um aumento inicial até cerca de $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ seguido de decréscimo até valores da ordem de $140 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. O sólido impregnado com cromo mostrou uma diminuição contínua de área com o aquecimento até valores de cerca de $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Os termogramas DSC das amostras de HAF contendo cromo mostraram dois picos endotérmicos a cerca de 40 e 317°C (figura 4.93).

O termograma TGA apresentou uma perda contínua de massa (figura 4.93).

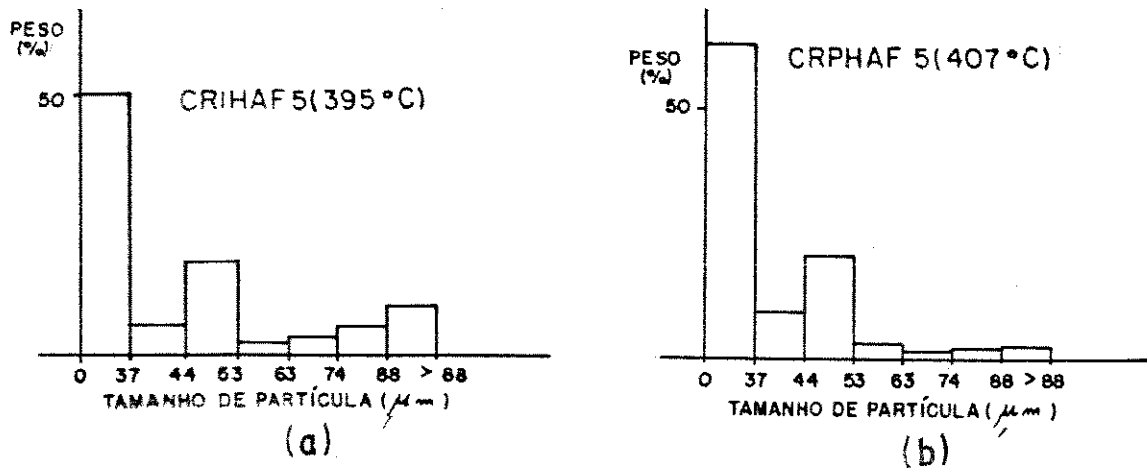


FIGURA 4.91 Perfis granulométricos de amostras de HAF contendo cromo e aquecidas a cerca de 400°C

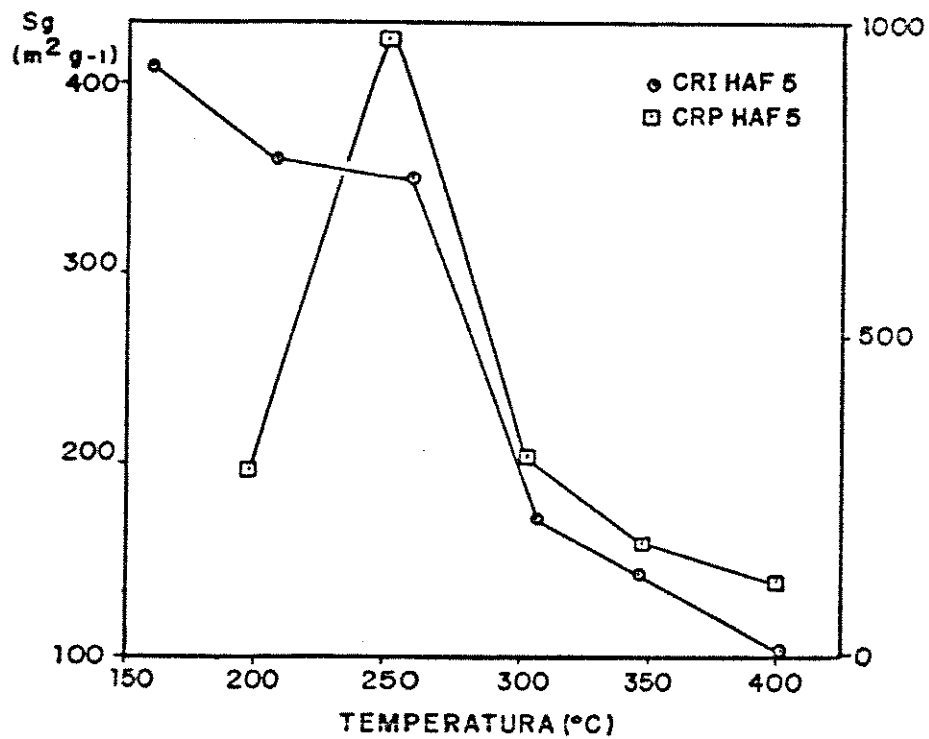


FIGURA 4.92 Área específica em função da temperatura de aquecimento de amostras de HAF contendo cromo

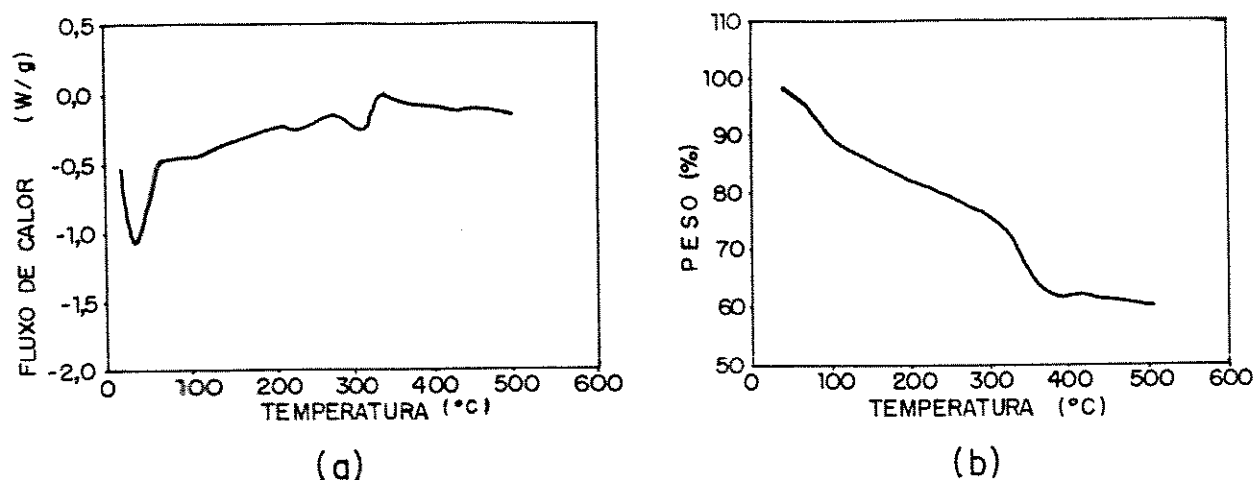


FIGURA 4.93 Termogramas do co-precipitado de ferro e cromo
(a) DSC (b) TGA

4.7.3 Discussão

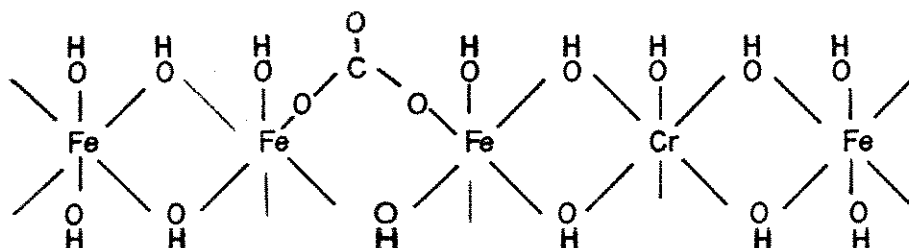
Através de técnicas de impregnação e co-precipitação, foram obtidas amostras de HAF contendo cerca de 5% em cromo, de cor marrom, não magnéticas e não cristalinas. Estes sólidos apresentaram uma distribuição do tamanho de partículas deslocada para dimensões maiores em relação ao material isento de cromo (HAF5). Isto indica que esse metal atua como aglutinante, favorecendo a agregação das partículas.

Ao serem aquecidas sob nitrogênio, esses materiais liberaram acetato e formaram magnetita subestequiométrica indicando que a presença de cromo dificulta a transformação do HAF em magnetita. Este efeito inibidor é mais acentuado no sólido obtido por impregnação (CRIHAF5).

Os valores de área específica das amostras contendo cromo, e aquecidas a diversas temperaturas, foram maiores da que aquelas dos sólidos isentos de cromo, mostrando que esse metal dificulta a sinterização, em concordância com resultados anteriores (104) de que o óxido de cromo inibe o crescimento do cristal de magnetita, nas condições operacionais da conversão catalítica do CO a CO₂, a cerca de 350°C.

As amostras obtidas por aquecimento a cerca de 400°C apresentaram características morfológicas distintas: o sólido impregnado com cromo é mais cristalino, possui partículas maiores e área específica mais baixa. Essas diferenças indicam que os métodos de impregnação e co-precipitação conduzem à formação de diferentes sólidos e é provável que isto deva às propriedades de difusão dos íons Cr⁺³ nas partículas de hidróxido de ferro, durante a sorção.

Na hidrólise simultânea de sais de ferro e de cromo são formados hidroxoacetatos mistos do tipo:



A formação desses hidroxoacetatos mistos está de acordo com as observações de MATIJEVIC et alii (105) segundo as quais ferritas coloidais de cromo podem ser obtidas pela co-precipitação de hidróxidos de ferro e de cromo.

Na cadeia do HAF os íons Fe^{+3} e Cr^{+3} estão coordenados octaédricamente (3, 13) formando complexos d^5 (spin alto) e d^3 respectivamente. Usando a teoria do campo cristalino é possível prever se um complexo octaédrico será lábil ou inerte e também comparar as labilidades de vários deles, conhecendo o número de elétrons d do átomo central e se o composto é de spin alto ou baixo. De acordo com os cálculos dessa teoria, concluiu-se que as velocidades das reações de complexos inertes semelhantes decrescem na ordem $d^5 > d^4 > d^8 \sim d^3 > d^6$. Isto foi confirmado experimentalmente. Os compostos d^3 reagem mais lentamente porque a energia de separação produzida pelo campo cristalino é maior para o composto reagente do que para o complexo ativado. A diferença entre a energia de estabilização do campo cristalino (EECC) para um composto e para o complexo ativado influencia a velocidade de reação porque a variação da EECC se soma à energia de ativação do processo (106). Nos complexos d^5 não existe essa diferença, de modo que estes reagem mais rapidamente.

Devido a essa menor labilidade dos complexos d^3 , durante o aquecimento do HAF os íons Cr^{+3} , dentro da cadeia, dificultam a mobilidade e conseqüentemente a difusão das espécies para sinterizar ou cristalizar. A cristalização também é dificultada pela criação de defeitos gerados pela presença desses íons na rede polimérica.

Nas amostras impregnadas, os íons Cr^{+3} podem estar concentrados na superfície das partículas de HAF ou no seu interior, mas os métodos experimentais usados não permitem distinguir entre as duas possibilidades.

A magnetita contendo óxido de cromo vem sendo usada comercialmente como catalisador em reações de conversão de CO a CO_2 a altas temperaturas (HTS) por mais de 60 anos (107). Os sólidos obtidos neste trabalho podem também ser usados para este fim já que reúnem propriedades convenientes como a alta área superficial, baixa cristalinidade e alta relação $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$.

5. DISCUSSÃO GERAL

Hidroxoacetatos de ferro III (HAF) puros, suportados ou mistos foram obtidos por hidrólise de soluções de sais de ferro com amônia, seguida da sorção de acetato e/ou ácido acético pelo gel formado.

Quando esses materiais foram aquecidos sob fluxo de nitrogênio, observaram-se transformações físicas e químicas que levaram à formação de sólidos cujas composições e propriedades dependem das características do precursor.

No caso dos hidroxoacetatos de ferro, foram preparadas amostras com diferentes teores de acetato. Os perfis granulométricos desses sólidos mostraram que um aumento no teor de acetato desloca a distribuição do tamanho de partículas para dimensões maiores, atribuindo-se este fato à ação plasticizante do acetato.

Aquecendo-se esses materiais a cerca de 400°C, sob nitrogênio, se obteve, em todos os casos, magnetitas com as mesmas características morfológicas. A temperaturas mais baixas, entretanto, foram observadas algumas diferenças em função do teor de acetato: (i) a temperatura do início da decomposição do HAF varia de modo irregular; (ii) as amostras com relação molar acetato/ferro = 0,04 e 0,25 produzem uma mistura de hematita e magnetita a temperaturas inferiores a 360°C; (iii) a temperatura mínima exigida para se obter magnetita pura é tanto maior quanto menor é o teor de acetato no sólido.

Para explicar essas diferenças fez-se um estudo para investigar a função do acetato na decomposição do HAF, a partir da caracterização dos sólidos e dos gases produzidos a diversas temperaturas, além de experiências com o DSC e TGA. Concluiu-se que a magnetita se forma por redução do Fe(III) pelo acetato e/ou ácido acético e que esta reação é precedida pela decomposição do acetato e/ou ácido acético para dar acetona e CO₂. Isto sugere que esta última é a responsável pela geração de volume livre no sólido. Observou-se ainda que, depois de iniciada a redução do Fe(III), as duas reações ocorrem paralelamente ao longo do aquecimento.

O fato de se obter magnetita, a cerca de 400°C, a partir de sólidos contendo diferentes teores de acetato, indica que em todos os casos tem-se esse agente redutor e o ferro numa proporção igual ou superior à estequiométrica. De fato, considerando as reações parciais que compõem a decomposição do HAF para formar magnetita, propostas nesse trabalho, esta proporção foi calculada como sendo 0,04 mol de acetato / mol de ferro, que é a mesma da amostra que contém o menor teor de acetato (HAF05). Essas magnetitas, obtidas a partir de diferentes precursores, possuem as mesmas propriedades morfológicas indicando que o equilíbrio termodinâmico do sistema foi atingido a cerca de 400°C.

Nas amostras com os mais baixos teores de acetato (0,04 e 0,25 mol de acetato / mol de ferro), e aquecidos a temperaturas entre 250 e 360°C, se detecta a formação da hematita, concomitante com a magnetita. Isto provavelmente se deve à existência de domínios isentos de acetato, levando à produção da hematita nesses locais. A temperaturas superiores a 360°C, entretanto, o aumento de volume livre e de energia do sistema facilitam o acesso do acetato, ácido acético ou gases redutores aos íons Fe(III) dos outros domínios, permitindo a formação da magnetita em toda a extensão do sólido.

Esses resultados e informações da literatura de que o progresso de reações de decomposição térmica de hidróxidos é principalmente controlado por tensões geradas pela saída de moléculas (23), explica por que a temperatura do início da decomposição do HAF, detectada por ISC, não varia de modo regular com o teor de acetato. Estes influenciam, por outro lado, nos tipos de produtos formados e na temperatura mínima exigida para se obter a magnetita.

Ainda na preparação de amostras de HAF puras foi avaliada a influência da substituição do nitrato férrico pelo cloreto férrico como material de partida. As magnetitas obtidas nos dois casos possuem características semelhantes, exceto pelo cloreto residual no sólido produzido a partir do cloreto férrico. Entretanto, como o teor desse íon é inferior a 100 ppm, ele não inviabiliza a utilização desse material como catalisadores em reações de conversão de CO a CO₂ a altas temperaturas, em que o cloreto atua como veneno catalítico (91).

Na obtenção do HAF suportado em alumina, através da impregnação, constatou-se que o mesmo se deposita de modo não uniforme sobre o suporte; existem partículas de alumina parcialmente cobertas e partículas descobertas. Aquecendo-se essas amostras sob nitrogênio se obtém magnetita depositada também de forma heterogênea sobre a alumina. Pelas micrografias eletrônicas de varredura de aluminas recuperadas, por lavagem com HCl, conclui-se que essa heterogeneidade se deve à superfície irregular da alumina já que as áreas de relevo acidentado facilitam o depósito de HAF por adesão mecânica. A alumina é então um suporte quimicamente inerte em relação à formação da magnetita a partir do HAF; entretanto as partículas de óxido formadas são menos cristalinas em relação àquelas obtidas na ausência da alumina.

Por outro lado, o HAF formado em presença da sílica não produz magnetita por aquecimento sob nitrogênio. Em seu lugar, são obtidos sólidos marrons, não magnéticos e contendo íons Fe(II) e Fe(III).

Embora a sílica e a alumina sejam óxidos poucos reativos, as dispersões coloidais de sílica são reativas, presumivelmente devido à substituição de ligações Si-O-Si por grupos Si-OH "terminais" (108). Estes grupos permitem a ancoragem de cadeias poliméricas de HAF de modo que as partículas de sílica podem separar fragmentos da cadeia (figura 4.83). Isto torna o sistema rígido, difi-

cultando a difusão dos íons férricos e ferrosos para cristalizar. No caso da alumina, a superfície da partícula é inerte de modo que ocorre provavelmente um depósito de HAF por adesão mecânica. Esta deposição, entretanto, separa os diversos domínios do HAF dificultando o crescimento das partículas e a cristalização interpartícula. Isto explica a diferença entre os dois óxidos.

Na formação de hidroxacetatos mistos constatou-se que a presença de alumínio e cromo na cadeia polimérica do HAF desloca a distribuição do tamanho de partículas para dimensões maiores indicando que esses metais atuam como aglutinantes. Nos dois casos o aquecimento levou à formação de finos (partículas com diâmetros menores que $37\text{ m}\mu$). A cerca de 400°C a amostra contendo cromo (CRFHAF5) apresenta um maior teor de finos que aquela contendo alumínio (ALHAF5). Desta observação, pode-se concluir que o óxido misto de cromo e ferro fragmenta-se mais que o óxido de alumínio e ferro, durante a sua preparação; portanto, deve ser um pó formado por partículas mais rígidas e menos plásticas.

Com relação à área específica, as amostras de HAF puros ou mistos apresentaram valores entre $300\text{--}400\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Com o aquecimento dos sólidos, as áreas diminuíram para cerca de $30\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, no caso da magnetita, e para 133 e $183\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, no caso dos sólidos contendo cromo e alumínio respectivamente. Isto mostra que esses metais contribuem para formar materiais de áreas específicas altas e estáveis. Comparando os óxidos mistos de ferro com cromo e com alumínio, pode-se deduzir que o de alumínio, formado por partículas maiores e de maior área específica deve ser o mais poroso.

Durante o aquecimento dos hidroxacetatos mistos, observou-se que a presença de cromo e alumínio na cadeia do HAF inibe a sua cristalização. Os difratogramas das amostras de magnetita contendo cromo apresentam picos mais largos, ou seja, partículas de magnetita menores do que aquelas obtidas na ausência desse metal. No caso de hidroxacetatos de ferro e alumínio o HAF não gera magnetita.

O comportamento dessas amostras em relação à cristalização e à mudança de área sugerem que esses metais, na rede polimérica do HAF, dificultam a migração das espécies para cristalizar ou sinterizar. Pelos resultados obtidos, esse efeito é mais acentuado no caso dos hidroxacetatos de ferro e alumínio do naqueles contendo cromo, o que leva à conclusão de que os complexos de cromo são mais lábeis do que os de alumínio. Isto se deve ao fato do íon Al^{+3} ser menor que o Cr^{+3} e portanto ter uma maior relação carga/raio, já que os íons pequenos, fortemente carregados, são os que formam os complexos mais inertes (106). Entretanto, deve ser lembrado que a proporção de alumínio no sólido é muito maior que a de cromo, o que também pode justificar o fato desses efeitos serem mais pronunciados no primeiro caso.

No que diz respeito à redução do Fe(III) , os hidroxacetatos mistos mostraram um aumento na temperatura inicial do processo e uma diminuição na extensão da reação, que foi detectada pelos baixos

teores de Fe(II) encontrados. No caso do sólido contendo cromo, houve a formação de magnetita subestequiométrica enquanto no caso do material com alumínio não houve produção deste óxido. Portanto, esses metais dificultam a redução do Fe(III).

Amostras de HAF contendo cromo foram também preparadas por sorção do hidróxido de ferro coloidal com nitrato crômico seguida da sorção de acetato e/ou ácido acético. O material obtido foi não-cristalino e com distribuição do tamanho de partículas deslocada para dimensões maiores em relação ao hidroxacetato de ferro e cromo. Com o aquecimento os primeiros mostraram as seguintes diferenças em relação ao segundo: (i) uma relação Fe(II)/Fe(III) mais baixa; (ii) picos menos estreitos nos difratogramas de raios-X; (iii) partículas maiores no material aquecido a cerca de 400°C. Provavelmente essas diferenças se devem às propriedades de difusão dos íons Cr^{+3} nas partículas de hidróxido de ferro, durante a sorção.

A 250°C o HAF impregnado com cromo apresentou um valor de área específica de $974 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ o que permite a utilização do material como adsorvente.

A reprodutibilidade na preparação de todas as amostras de HAF foi verificada sintetizando-se esses materiais no mínimo três vezes, e caracterizando-os por análise elementar (Fe(II) e Fe(total)) e espectrofotometria infravermelha.

No tratamento térmico desses sólidos, os experimentos foram conduzidos em mufla e no forno do medidor de área específica, utilizando-se diferentes massas das amostras, vazões de nitrogênio e tamanhos e geometrias das celas. Apenas no caso das amostras contendo cromo foram observadas diferenças nos teores de Fe(II) e Fe(total), o que mostra que, nestes casos, a redução do Fe(III) depende mais criticamente das condições da reação do que nos outros casos.

Os materiais obtidos neste trabalho podem ser úteis como catalisadores em diversas reações catalisadas por óxidos de ferro, particularmente aquelas que utilizam magnetita em algum estágio do ciclo catalítico tais como a síntese da amônia (1), síntese de Fischer-Tropsch (33) e conversão de CO a CO_2 a altas temperaturas (1). As características morfológicas desses sólidos (alta área específica, pequeno tamanho de partícula, alta relação Fe(II)/Fe(III)) aliadas às vantagens do seu método de obtenção (reações químicas à temperatura ambiente, possibilidade de controle do tamanho e morfologia das partículas) fazem com que eles se tornem uma alternativa promissora como catalisadores.

6. CONCLUSÕES

1. A formação da magnetita a partir da decomposição térmica do hidroxoacetato de ferro III (HAF) ocorre através da redução do Fe(III) pelo acetato e/ou ácido acético, para formar magnetita e CO_2 . Esta reação é precedida e simultânea com a decomposição do acetato e/ou ácido acético para formar acetona e CO_2 , que é a responsável pela geração de volume livre no sólido.
2. Amostras de HAF com diferentes teores de acetato se decompõem a diferentes temperaturas. Quanto mais baixa for a concentração desse íon no sólido maior é a temperatura exigida para a conversão total do HAF em magnetita. Isto ocorre porque amostras com baixos teores de acetato possuem domínios sem esse agente redutor e o acesso a ele só se dá a temperaturas mais elevadas.
3. Magnetitas com as mesmas características morfológicas podem ser obtidas a partir do nitrato ferrico ou do cloreto férrico.
4. A hidrólise de nitrato férrico com amônia, em presença de alumina, leva à formação de HAF depositado sobre o suporte. Depois de aquecido, sob nitrogênio, este material produz magnetita também depositada sobre alumina. Ambos os depósitos são heterogêneos, sendo que as partículas menores de alumina são as mais cobertas por HAF ou magnetita.
5. A presença de sílica na formação e termólise do HAF impediu a produção da magnetita e conduziu à produção de silicatos contendo íons férricos e ferrosos.
6. A hidrólise simultânea de nitrato de ferro e de alumínio leva à formação de um hidroxoacetato misto de ferro e alumínio que, por aquecimento sob nitrogênio, produz sólidos não cristalinos e não magnéticos.
7. Magnetitas obtidas em presença de cromo possuem valores de área superficial mais altos, são menos cristalinas e possuem partículas maiores em relação ao material isento de cromo. As técnicas de impregnação e co-precipitação produzem sólidos com diferentes valores de área, tamanhos de partículas e graus de cristalinidade.
8. As magnetitas obtidas são potencialmente úteis como catalisadores em reações como síntese da amônia, reação de Fischer-Tropsch e conversão de CO a CO_2 a altas temperaturas, que utilizam este óxido em algum ponto do ciclo catalítico. Os métodos usados na preparação desses sólidos podem substituir, com vantagens, os métodos de fusão tradicionalmente utilizados na fabricação de catalisadores.

7. PERSPECTIVAS

A partir do trabalho apresentado pode-se sugerir os seguintes temas para outros estudos:

- (i) Adsorção de íons Cr^{+3} por géis de hidroxoacetatos de ferro III: estudo da morfologia e da distribuição dos constituintes nas partículas;
- (ii) Influência do método de preparação na atividade de catalisadores da conversão de CO a CO_2 a altas temperaturas (HTS);
- (iii) Interação metal-suporte em catalisadores de ferro;
- (iv) Influência de dopantes (Al, Si, Cu) nas propriedades dos catalisadores de HTS.

8.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) SATTERFIELD, C. N. Synthesis Gas and Associated Processes. *In: Heterogeneous Catalysis in Practice*. New York. McGraw-Hill Book Company. 1980. ch. 10. p. 292; 301.
- (2) LIVAGE, J. ; HENRY, M. & SANCHEZ, C. Sol-gel Chemistry of Transition Metal Oxides. *Progress in Solid State Chemistry*. 2 (4): 259 (1988).
- (3) BLESÁ, M.A. & MATIJEVIC, E. Phase Transformations of Iron Oxides, Oxohydroxides and Hydrous Oxides in Aqueous Medium. *Advances in Colloid and Interface Science*. 22: 173 (1989).
- (4) ROLLISON, C.L., The Chemistry of the Coordination Compounds *In: BAILOR, J. C. ed.*. New York. Reinhold. (1956). Apud ref. (2).
- (5) RAJENDRAN, S. ; RAD, V. S. & MAITI, H. S. Thermal Transformation of Hydrated Ferric Oxide Gel and Preparation Oxide. *Journal of Materials Science Letters*. 12: 2709 (1982).
- (6) MURPHY, P. J. ; POSNER, A.M. & QUIRK, J.P. Gel Filtration Chromatography of Partially Neutralised Ferric Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 52 (2): 229 (1975).
- (7) MATIJEVIC, E. ; MATHAI, K. G. ; OTTEWILL, R. H. & KERKER, M. Detection of Metal Ion Hydrolysis by Coagulation. III. Aluminum. *Journal of Physical Chemistry*. 65: 826 (1961).
- (8) BROSSET, C. On the Reaction of the Aluminum Ion with Water. *Acta Chemica Scandinavica*. 6: 910 (1952).
- (9) BROSSET, C. ; BIEDERMANN, G. & SILLÉN, L.G. Studies on the Hydrolysis of Metal Ions. XI. The Aluminum Ion, Al^{+3} . *Acta Chemica Scandinavica*. 8 : 1917 (1954).
- (10) FYSH, S. A. & FREDERICKS, P. M. Fourier Transform Infrared Studies of Aluminous Goethites and Hematites. *Clays and Clay Minerals*. 31 (5) : 377 (1983).
- (11) BERTSCH, P.M. ; MILLER, W.P. ; ANDERSON, M.A. & ZELAZNY, N.W. Coprecipitation of Iron and Aluminum—during Titration of Mixed Al^{+3} , Fe^{+3} and Fe^{+2} Solutions. *Clays and Clay Minerals*. 32 (1): 12 (1989).
- (12) BUNCE, E. H. & FINCH, L. S. Chromic Oxide Jellies. *The Journal of Physical Chemistry*. 12 : 769 (1913).
- (13) SINGH, K.K. ; SARODE, P. R. & GANGULY, P. Evolution of $\alpha-Cr_2O_3$ from Hydrous Chromium Oxides : Magnetic Susceptibility and Extended X-Ray Absorption Fine Structure Studies. *Journal of the Chemical Society*.

Dalton Translation.(1983):1895.

- (14) VAN VLACK, L. H. Desordem Atômica nos Sólidos. *In: Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais*. Rio de Janeiro. Ed.Campus Ltda.4a.ed.1984. p.144.
- (15) VEALE, C.R. Preparation of Fine Powders. *In: Fine Powders. Preparation, Properties and Uses*. London. Applied Science Publishers Ltda. ch.2 . 1972. p.5.
- (16) BASSET, J. ; DENNEY, R.C. ; JEFFERY, G.H. & MEDHAM, J. Gravimetria. *In: Análise Inorgânica Quantitativa*. Rio de Janeiro. 4a.ed.cap.XI.1981.p.311.
- (17) KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E. Diffraction Studies of Noncrystalline Materials. *In: X-Ray Diffraction Procedures*, New York. John Wiley & Sons, Inc.ch.11.1954.p.586.
- (18) MAITLAND, G.C. ; RIGBY, M. ; SMITH, E.B. & WAKEHAM, W.A. Introduction. *In: Intermolecular Forces. Their Origin and Determination*. New York. Oxford University Press. ch.1.1981. p.7
- (19) WEISER, H. B. & MILLIGAN, W.O. An Electron Diffraction Study of Hydrous Oxides Amorphous to X-Rays. *Journal of Physical Chemistry*. 44 : 1081 (1940).
- (20) RAU, R.C. Crystallite Size Analysis by X-Ray Difraction Line-Broadening: Routine Methods and Applications to BeO. *In: CLARK, G. ed. The Encyclopedia of X-Ray and Gamma Rays*.New York. Reinhold Publishing Cooperation.p.184.
- (21) BAZÁN, J. C. Reacciones en Solidos. *In: Química de Solidos*. Washington. Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos.cap.8.1984.p.87.
- (22) SZABO, Z. G., Structure and Reactivity of Solids. *Thermochimica Acta* . 135: 59 (1988).
- (23) STOCH, L. The Significance of Structural Factors in Thermal Dissociation of Solids. *Thermochimica Acta*. 22: 97 (1985).
- (24) GREENWOOD, N. N. & EARSHAW, A. Iron, Ruthenium and Osmium. *In: Chemistry of the Elements*. Oxford. Pergamon Press. 1986. ch. 25. p.1254.
- (25) PASCAL, P.; CHAUDRON, G.; MASSIOT, H.; MICHEL, A.; MONDANGE, & H.TALBOT-BESNARD, S. Nouveau Traité de Chimie Minérale. Paris Masson et Cie, éditeurs. 1967. Tome XVII. Premier fascicule.p.48; 615; 636; 653; 665; 703.
- (26) EGGLETON, R.A. & FITZPATRICK, R.W. New Data and a Revised Structural Model for Ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*. 36: 111 (1988).

- (27) TOWE, K.M. & BRADLEY, W. F. Mineralogical Constitution of Colloidal "Hydrous Ferric Oxides". *Journal of Colloid and Interface Science*. **24**:384 (1967).
- (28) SCHWERTMANN, V. & FISCHER, W.R. Natural "Amorphous" Ferric Hydroxide. *Geoderma*. **10**:237 (1973).
- (29) HARRISON, P. M. ; FISCHBACH, F. A.; HOY, T. G. & HAGGIS, G.M. Ferric Oxyhydroxide Core of Ferritin. *Nature*. **216**:1188 (1967)
- (30) SHIMOKAWABE, M. ; FURUICHI, R. & ISHII, T. Influence of Preparation Atmospheres and Doping of Metals Ions on the Catalytic Activity of α -Fe₂O₃ on the Thermal Decomposition of KClO₄. *Thermochimica Acta*. **24**: 69 (1978).
- (31) ABREU FILHO, P.P. ; PINHEIRO, E.A. ; GALEMBECK, F. & LABAKI, L.C. Formation of Magnetite from Non-Crystalline Iron(III)hydroxoacetate. *Reactivity of Solids*. **2**:241 (1987).
- (32) PINHEIRO, E. A.; ABREU FILHO, P. P.; GALEMBECK, F. ; SILVA, E. C. & VARGAS, H. Magnetite Crystal Formation from Iron(III)hydroxoacetate Acetate. An ESR Study. *Langmuir*. **3**:445 (1987).
- (33) DRY, M.E. The Sasol Fisher-Tropsch Processes. In: LEACH, B.E. ed. *Applied Industrial Catalysis*. Academic Press. New York. 1983. vol.2. ch.10. p.177.
- (34) KUNG, H.H. & KUNG, M.C. Selective Oxidative Dehydrogenation of Butenes on Ferrite Catalysts. *Advances in Catalysis*. **13**: 159 (1985).
- (35) YAMAGUCHI, T. ; JIN, T.; ISHIDA, T. & TANABE, K. Structural Identification of Acid Sites of Sulphur-Promoted Solid Super Acid and Construction of its Structure on Silica Support. *Materials Chemistry and Physics*. **12**:3 (1987).
- (36) MURTHY, R.S.; PATNAIK, P. ; SIDHESWARAN, P. & JAYAMANI, M. Conversion of Ethanol to Acetone over Promoted Iron Catalysis. *Journal of Catalysis*. **102**:298 (1988).
- (37) PENNOCK, G.M. ; FLOWER, H.M. ; ANDREW, S. P.S. The Mechanism of Formation of Ammonia Synthesis Catalysts. *Journal of Catalysis* **103**:1 (1987).
- (38) SATTERFIELD, C.N. Catalytic Oxidation. In: SATTERFIELD, C.N. *Heterogeneous Catalysis in Practice*. Mcgraw-Hill Book Company. New York. 1980. ch.8. p.187.
- (39) ANDERSON, J. R. Support Materials. In: ANDERSON, J. R. *Structure of Metallic Catalysts*. Academic Press Inc.Ltda. London.1975. ch.2. p.40;46.

- (40) LIPPENS, B. C. & STEGGERDA, J. J. *In: LINSSEN, B.G. Ed. Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts.* Academic Press. London. 1970. *Apud* ref. (39).
- (41) SATTERFIELD, C. N. Diffusion. *In: Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis.* Robert E. Krieger Publishing Co. Malabar. Florida. 1970. ch.1. p.22.
- (42) STILES, A.B. Supports Other than Alumina. *In: Catalysts Supports and Supported Catalysts. Theoretical and Applied Concepts.* Butterworths. Boston. 1987. ch.3. p.57.
- (43) AKHMETOV, N. Group IV p Elements. *In: General and Inorganic Chemistry.* Mir Publishers. 2nd ed. Moscow. 1983. ch.6. Part 2. p.419.
- (44) ----- The Gaseous and Other States of Matter. *In: General and Inorganic Chemistry.* Mir Publishers. 2nd ed. Moscow. 1983. ch.3. Part 1. p.129.
- (45) MULLER, L. D. Laboratory Methods of Mineral Separation. *In: ZUSSMAN, J. ed. Physical Methods in Determinative Mineralogy.* Academic Press. 2nd ed. London. 1977. ch.1. p.19.
- (46) ALEXEÉV, V. Aníões. *In: Análise Qualitativa.* Porto. Lopes da Silva Editora. 1982. cap.VIII. p.474; 497.
- (47) VOGEL, A.; DENNEY, R.C.; JEFFERY, G.H. & MEDHAM, J. Análise Titrimétrica. *In: Análise Inorgânica Quantitativa.* 4^a ed. Rio de Janeiro. Editora Guanabara Koogan S.A. 1987. Cap. X. p.268; 560.
- (48) BENNETT, H. & REED, R. A. Analysis of Chrome-bearing Materials. *In: Chemical Methods of Silicate Analysis. A Handbook.* London. Academic Press. 1971. cap.12. p.129.
- (49) BRUNAUER, S.; EMMET, P. H. and TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of American Chemical Society.* 60: 309 (1938).
- (50) NYQUIST, R.A. & KAGEL, R. O. Infrared Spectra of Inorganic Compounds. Orlando. Academic Press, Inc. 1971. p.3;125.
- (51) SILVERSTEIN, R. M. ; BASSLER, G. C. & MORRILL, T. C. Espectrometria no Infravermelho. *In: Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.* Rio de Janeiro. Editora Guanabara S.A. 3^a ed. 1979. cap.3. p.88.
- (52) RUSSELL, J. D. Infrared Spectroscopy of Ferrihydrite: Evidence for the Presence of Structural Hydroxyl Groups. *Clay Minerals.* 14:109 (1979).
-
- (53) COEY, J. M. D. & READMAN, P.W. Characterisation and Magnetic

Properties of Natural Ferric Gel. *Earth and Planetary Science Letters*. 21:45 (1973).

- (54) JAFELICCI, M.J. (Hidr)óxidos de Ferro (III): Preparação em Meio Não-Aquoso e Caracterização. Tese de Doutorado. São Paulo. Instituto de Química. USP. (1984).
- (55) JAFELICCI, M. J. ; CONFORTO, E. & GALEMBECK, F. Characterization of the Colloidal Products of Pentacarbonyliron Oxidation. *Colloids and Surfaces*. 22:69 (1987).
- (56) SCHWERTMANN, U. Der Einfluss Einfacher Organischer Anionen auf die Bildung von Goethit und Hämatit aus Amorphem Fe(III) - Hydroxid. *Geoderma*. 3: 207 (1969).
- (57) MCDEVITT, N. T. & BAUN, W.L. Infrared Absorption Study of Metal Oxides in the Low Frequency Region ($700-240\text{ cm}^{-1}$). *Spectrochimica Acta*. 20: 799 (1964).
- (58) SHIMOKAWABE, M. ; FURUICHI, R. & ISHII, T. Influence of Temperatures and Starting Materials used to prepare α -Fe₂O₃ on its Catalytic Activity at the Thermal Decomposition to KClO₄. *Thermochimica Acta*. 21: 373 (1977).
- (59) RAHMAN, M.M. ; MUKHEDKAR, V.A. ; VENKATARAMAN, A. ; NIKUNBH, A.K. ; KULKARNI, S. B. & MUKHEDKAR, A.J. Studies on the Formation of γ -Fe₂O₃ by Thermal Decomposition of Ferrous Malonate Dihydrate. *Thermochimica Acta*. 125:173 (1988).
- (60) BOYANOV, B. ; KHADZHIEV, D. & VASILEV, V. Study of Thermal Decomposition of FeC₂O₄. 2 H₂O. *Thermochimica Acta*. 93: 89 (1985).
- (61) JEWUR, S.S. & KURIACOSE, J. C. Studies on the Decomposition of Ferric Acetate. *Thermochimica Acta*. 12: 195 (1977).
- (62) EDWARDS, D.A. & HAYWARD, R.N. Transition Metal Acetates. *Canadian Journal of Chemistry*. 46:3443 (1968).
- (63) MEHROTRA, R. C. & BOHRA, R. Physicochemical Properties. In: *Metal Carboxylates*. London. Academic Press. 1983. cap.3. p.122.
- (64) CHRISTENSEN, J. J. ; HANSEN, L. D. & IZATT, R.M. Handbook of Proton Ionization Heats. New York. John Wiley & Sons. p.1.
- (65) CHAO, J. *et alii*. Janaf Thermochemical Tables. Michigan. The Thermal Research Laboratory. Dow Chemical Company. 1966.
- (66) RAY, H. S. & KUNDU, N. Thermal Analysis Studies on the Initial Stages of Iron Oxide Reduction. *Thermochimica Acta*. 101:107 (1986).

- (67) SZENDREI, T. & VAN BERGE, P.C. Thermogravimetry and Evolved Gas Analysis of the Reduction of Hematite (Fe_2O_3) with Graphite. *Thermochimica Acta*. 44: 11 (1981).
- (68) MACIAS, M ; MORALES, J. ; TIRADO, J.L. & VALERA, C. Effect of Crystallinity on the Thermal Evolution of δ - Fe_2O_3 . *Thermochimica Acta*. 133:107 (1988).
- (69) GÓMEZ-VALLACIEROS, R. ; HERNÁN, L. ; MORALES, J. & TIRADO, J. L. Materials Research Bulletin. 22 : 513 (1987). *Apud*: (68).
- (70) RODGERS, K.A. & HENDERSON, G.S. Thermochemistry of Some Iron Phosphate Minerals: Vivianite, Meta-Vivianite, Baracite, Ludlamite and Vivianite Admixtures. *Thermochimica Acta*. 104:1 (1986).
- (71) PATERSON, E. & SWAFFIELD, R. Journal of Thermal Analysis. 12: 161 (198). *Apud*: (70).
- (72) DORMAN, J. L. ; GASPERIN, M. & POULLEN, J. F. Bulletin Mineralogy. 102: 147 (1982). *Apud*: (70).
- (73) GOÑI- ELIZALDE, S. & GARCIA- CLAVEL. Thermal Behavior in Air of Iron Oxyhydroxides Obtained from the Method of Homogeneous Precipitation. Part I. Goethite Samples of Varying Crystallinity. *Thermochimica Acta*. 124: 359 (1988).
- (74) KURIACOSE, J. C. & JEWUR, S. S. Studies on the Surface Interaction of Acetic Acid on Iron Oxide. *Journal of Catalysis*. 50: 330 (1977).
- (75) WENDLANT, W. WM. Differential Thermal Analysis and Scanning Calorimetry. *In*: Thermal Methods of Analysis. New York. John Willey & Sons, Inc. 1974. cap.V.p.146.
- (76) WAGMAN, D. D.; EVANS, W. H.; PARKER, V. B.; SCHUMM, R. H.; HALOW, I.; BAILER, S. M.; CHURNEY, K. L. & NUTTALL, R. L. *Journal of Physical Chemistry Reference Data*. Supl. 2, 11: 177 (1982).
- (77) HUAQING, L. Effect of Chemical Adsorption of Calcium Oxalate Monohydrate on DTA Baseline. *Thermochimica Acta*. 141: 151 (1989).
- (78) REEVE, D. Non- Uniform Shrinkage in Sintering. *American Ceramic Society Bulletin*. 42: 452 (1963). *Apud*: RHODES, W.H. Agglomerate and Particle Size Effects on Sintering Yttria-Stabilized Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*. 64: 19 (1981).
- (79) COULING, S.B. & MANN, S. The Influence Of Inorganic Phosphate on the Crystallization of Magnetite (Fe_3O_4) from Aqueous Solution. *Journal of Chemical Society Chemical Communication*.

1985: 1713.

- (80) HANNAY, N. B. Atoms Moviments. *In*: Solid State Chemistry. New Jersey. Practice Hall Inc. 1967. ch.6.p.100.
- (81) ISHIKAWA, T. & INOUE, K. Role of Chlorine in β -FeOOH on its Thermal Change and Reactivity to Sulphur Dioxide. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 48: 1580 (1975).
- (82) MATIJEVIC, E. & SCHEINER, P. Ferric Hydrous Oxide Sols. III. Preparation of Uniform Particles by Hydrolysis of Fe(III) Chloride-Nitrate and -Perchlorate Solution. *Journal of Colloid and Interface Science*. 63(3): 509 (1978).
- (83) WEISER, H.B. & MILLIGAN, W. O. X-Ray Studies on the Hydrous Oxides. V. Beta Ferric Oxide Monohydrate. *Journal of the American Chemical Society*. 57: 238 (1935).
- (84) MACKAY, A.L. *Miner. Mag.*, 32: 545 (1960). *Apud*: (81)
- (85) MACKENZIE, R.C. & FREDERICKSON, A. F. Ed. Problems of Clay and Laterite Genesis. New York. American Institute of Mining and Metallurgical Engineers. 1952. p.65. *Apud*: PATERSON, E.; SWAFFIELD, R. & CLARK, D.R. Thermal Decomposition of Synthetic Akaganeite ($S - FeOOH$). *Thermochimica Acta*. 54: 201 (1982).
- (86) BÁZAN, J. C. Movimientos Atómicos en Sólidos. *In*: Química de Sólidos. Washington. Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos. 1984. ch 6. p.61
- (87) GOÑI-ELIZALDE, S. & GARCIA-CLAVEL, M.E. Thermal Behavior in Air of Iron Oxyhydroxides Obtained from the Method of Homogeneous Precipitation. Part II. Akaganeite sample. *Thermochimica Acta*. 129:325 (1988).
- (88) NADNO, H. ; FUJIWARA, R. ; SUGIOKA, H. ; SUMYIA, K. & YANAZAWA, H. *Journal of Colloid and Interface Science*. 82: 317 (1982). *Apud*: (87).
- (89) GONZALEZ-CALBET, J. M. ; ALARIO FRANCO, M. A. & GAYOSO-ANDRADE, M. The Porous Structure of Synthetic Akaganeite. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 42:257(1981).
- (90) CHAMBAERE, D.G. & DE GRAVE, E. A. Study of the Non-Stoichiometrical Halogen and Water Content of β -FeOOH. *Physica Status Solidi (a)*. 82:93 (1984).
- (91) BASF Catalysts K 6-10. *In*: BASF Catalysts Catalog.
- (92) SERNA, C. J. ; RENDON, J. L. & IGLESIAS, J. E. Infrared Surface Modes in Corundum-type Microcrystalline Oxides. *Spectrochimica Acta*. 38A: 797 (1982).

- (93) SATO, T.; OSAWA, F. & IKOMA, S. Thermal Decomposition of Aluminum Salts- Hydrates of Chloride, Nitrate and Sulphate, and of Ammonium Alum. *Journal of Applied Chemical Biotechnology*. 28: 811 (1978).
- (94) SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R. W. ; TAYLOR, R.M. & LEWIS, D. G. The Influence of Aluminum on Iron Oxides. Part II. Preparation and Properties of Al-substituted Hematites. *Clays and Clay Minerals*. 27 (2): 105 (1979).
- (95) KLISSURSKI, D.G. ; MITOV, I. G. ; PETROV, K. P. A Study of the Preparation of Solid Solutions in the System α -Fe₂O₃ - Al₂O₃. *Thermochimica Acta*. 41: 181 (1980).
- (96) SATO, T. Thermal Decomposition of Aluminum Hydroxides to Aluminas. *Thermochimica Acta*. 22: 69 (1985).
- (97) VEMPATI, R. K. & LOEPPERT, R.H. Influence of Structural and Adsorbed Si on the Transformation of Synthetic Ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*. 32 (3): 273 (1982).
- (98) OCAÑA, M. ; FÓRNES, V. & SERNA, C. J. The Variability of the Infrared Powder Spectrum of Amorphous SiO₂. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 102: 187 (1989).
- (99) DRGAZ, F. & RAWSON, H. Coloured Coatings prepared by the Sol-gel Processes. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 22: 378 (1986).
- (100) CARLSON, L. & SCHWERTMANN, U. Natural Ferrihydrites in Surface Deposits from Finland and their Association with Silica. *Geochimica and Cosmochimica Acta*. 45:421 (1981).
- (101) KUHNEL, R. A. ; RORDA, H. J. & STEENSMA, J. J. The Crystallinity of Minerals - A New Variable in Pedogenic Processes: A Study of Goethite and Associated Silicates in Laterites. *Clays and Clay Minerals*. 23: 349 (1975).
- (102) TOPSOE High Temperature Shift Catalyst SK-12. In: *Catalog Haldor Topsøe AIS*.
- (103) MAITI, G. C. & GHOSH, S. K. Solid State Interaction in Chromia - promoted Iron Oxide Catalyst. *Indian Journal of Chemistry*. 24A: 513 (1985).
- (104) CAMPBELL, J. S. ; CRAVEN, P. & YOUNG, P. W. Removal of Carbon Monoxide. In: *Catalysts Handbook*. London. Wolfe Scientific Books. 1970. ch. 6. p. 97.
- (105) MATIJEVIC, E. ; SIMPSON, C. M. ; AMIN, N. & ARAJS, S. Preparation and Magnetite Properties of Well-Defined Colloidal-Chromium Ferrites. *Colloids and Surfaces*. 21:101 (1986).

- (106) BASOLO, F. & JOHNSON, R. Cinetica y Mecanismo de las Reacciones. *In: Química de los Compuestos de Coordinación* Editorial Reverté S.A. Barcelona. 1980. cap.6. p. 135.
- (107) BOHLERD, H. An Investigation on the Kinetics of the Conversion of Carbon Monoxide with Water Vapour over Iron Oxide based Catalysts. The Haldor Topsøe Research Laboratory. Vedbaek. 1969. 2nd ed. p.9.
- (108) GREENWOOD, N. N. & EARNSHAW, A, Silicon. *In: Chemistry of the Elements.* Oxford. Pergamon Press. 1986. p.398.
- (109) KARAFET'YANTS, M. K. Chemical Thermodynamics. Goskhimizdat. Moscow. 1953 ; Thermodynamic Properties of 65 Elements: their Oxides, Halides, Carbides and Nitrides. U.S. Bureau of Mines, Bull., 605. U.S. Govt. Printing Office. Washington. 1963; GLUSHKO, V. K. Thermal Constants of Substances. vol.VI. Viniti. Moscow.1972. *Apud*: PESHEV, P. & TOSHEV, A. On the Preparation of Magnetite Single Crystals by Chemical Transport. Material Research Bulletin.10:1335 (1975).
- (110) SPENDER, H. M. Empyrical Heat Capacity Equations of Various Gases. Journal of American Chemical Society. 67: 1859 (1945).
- (111) KASSEL, L. S. Thermodynamic Functions of Nitrous Oxide and Carbon Dioxide. Journal of American Chemical Society. 56: 1838 (1934).
- (112) SPENCER, H. M. & JUSTICE, J. L. Empirical Heat Capacity Equations for Simple Gases. Journal of American Chemical Society. 56:2311 (1934).
- (113) PERRY, R.H. & CHILTON, C. H. Chemical Engineers' Handbook. Tokyo.Mcgraw-Hill Kogakusha ltda. 1973. 5th ed. p. 3-236.

ANEXO I

Cálculo da Variação de Entalpia Associada ao Aquecimento dos Produtos da Decomposição do HAF (25 - 500 °C)

A variação de entalpia associada ao aquecimento dos produtos da decomposição do HAF pode ser calculada por:

$$\Delta_{\text{aquec.}} H = \sum iH$$

onde:

$\Delta_i H$ é a variação de entalpia associada ao aquecimento do produto i , e é dada por:

$$\Delta_i H = \int_{298,15}^{773,15} C_{pi} dT$$

As capacidades caloríficas dos diversos compostos são dadas por:

$$C_p (\text{magnetita}) = (39,92 + 18,86 \times 10^{-3} T - 10,01 \times 10^{-5} T^2) \text{ cal mol}^{-1} \quad (109)$$

$$C_p (\text{acetona}) = (2,024 + 64,401 \times 10^{-3} T - 342,85 \times 10^{-7} T^2 + 7,082 \times 10^{-4} T^3) \text{ cal mol}^{-1} \quad (110)$$

Desvio máximo: 0,41 cal mol⁻¹

Faixa de temperatura: 298,1 - 1500 K

$$C_p (\text{ácido acético}) = (6,330 + 27,85 \times 10^{-3} T - 8,795 \times 10^{-6} T^2) \text{ cal mol}^{-1} \quad (\text{estimada conforme está descrito no anexo II})$$

Desvio médio: 6 %

Faixa de temperatura: 300 - 1100 K

$$C_p (\text{CO}_2) = (5,166 + 15,177 \times 10^{-3} T - 95,78 \times 10^{-7} T^2) \text{ cal mol}^{-1} \\ (111,112)$$

Desvio máximo: 0,35

Faixa de temperatura: 300 - 1500 K

$$C_p (\text{H}_2\text{O (g)}) = (7,1873 + 2,3733 \times 10^{-3} T + 2,084 \times 10^{-7} T^2) \text{ cal mol}^{-1} \\ (112)$$

Desvio máximo: 1,05

Faixa de temperatura: 300 - 1500 K

Tem-se então:

$$\Delta H (\text{magnetita}) = 90\,780 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H (\text{acetona}) = (54\,338 \pm 2) \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H (\text{ácido acético}) = (36\,905 \pm 9) \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H (\text{CO}_2) = (20\,604 \pm 1) \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H (\text{H}_2\text{O}) = (16\,937 \pm 4) \text{ J.mol}^{-1}$$

Portanto:

$$\Delta_{\text{aquec.}} H = 219\,564 \text{ J mol}^{-1}$$

ANEXO II

Estimativa da Capacidade Calorífica do Ácido Acético

Esta estimativa foi feita usando-se o método descrito na ref. (113). Neste método, a capacidade calorífica de gases e vapores puros, a baixas pressões, pode ser estimada pela equação de Dobratz em conjunto com a tabela 3-316 da mesma referência, que fornece os valores recomendados por Meghreblian para os números de onda das vibrações de deformação e de estiramento (γ e δ), e a equação da capacidade calorífica:

$$C_p^0 = 4R + n'_r \frac{R}{2} + \sum q_i C_i + \frac{(3n - 6 - n'_r - \sum q_i) \sum q_i C_i}{q_i}$$

onde:

C_p^0 = capacidade calorífica a baixas pressões (cal g mol⁻¹ K⁻¹)

R = constante universal dos gases (1,987 cal g mol⁻¹ K⁻¹)

n'_r = número de ligações simples ao redor do qual podem ocorrer rotações internas de grupos

q_i = número de ligações do i-ésimo tipo

n = número de átomos na molécula

$C_{\gamma i}$ e $C_{\delta i}$ = funções de Einstein para ligações do i-ésimo tipo

$\sum q_i$ = número total de ligações na molécula

Para o ácido acético:

$n'_r = 1$ (C-C)

n = 7

$\sum q_i = 7$

Usando a tabela 3-316 calcula-se:

$$\sum q_i C_i = -1,673 + 6,957 \times 10^{-3} T - 0,420 \times 10^{-6} T^2$$

$$\sum q_i C_i = -1,939 + 20,89 \times 10^{-3} T - 8,375 \times 10^{-6} T^2$$

Pela equação de Dobratz tem-se então:

$$C_p^0 = 6,330 + 27,85 \times 10^{-3} T - 8,795 \times 10^{-6} T^2$$

Esse método é válido para todos os tipos de compostos no intervalo de 300 a 1100 K. Pode-se esperar um desvio médio de 6 % e um desvio máximo de 25 %.