

Caracterização por difratometria de raios x de (oxi)hidróxidos mistos de ferro (III) e alumínio obtidos por síntese hidrotermal e avaliação da razão Fe:Al e da fonte de hidróxido

RESUMO

OBJETIVO: O objetivo deste trabalho é a síntese e caracterização de óxidos mistos de Al^{3+} e Fe^{3+} com diferentes proporções Fe:Al e fontes de hidróxido. **MÉTODOS:** Os diferentes materiais foram obtidos pelo método de síntese hidrotermal, em um frasco regente sob temperatura de 100 °C e tempo de 6h. **RESULTADOS:** Os (óxi)hidróxidos mistos, de maneira geral, apresentaram estrutura cristalina da hematita e pela ausência de picos característicos de fases de alumínio, identificou-se que, possivelmente, ocorreram substituições isomórficas de Fe^{3+} por Al^{3+} . Após o processo de calcinação das amostras se apresentaram mais cristalinas, ou seja, os picos nos difratogramas se tornaram mais finos e mais intensos. **CONCLUSÕES:** Foram obtidas, preferencialmente, fases da hematita, sem fases intermediárias boehmita ou alumina, indicando que houve, provavelmente, substituições isomórficas. Para as fontes de hidróxido empregadas, observou-se que para bases fortes os materiais apresentaram maior cristalinidade quando comparados com materiais que tiveram como precursores bases fracas.

PALAVRAS-CHAVE: Hidróxidos mistos. Óxidos mistos. Difratometria de raios X.

Juliana Bertoldi

jjbertoldi@gmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil

Pamela Savi Mondo

pamelasavimondo@hotmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil

Leandro Zatta

leandrozatta@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil

INTRODUÇÃO

Os hidróxidos e óxidos mistos de alumínio e ferro (III) são aplicados em inúmeras áreas da química, sendo alguns dos mais conhecidos a boemita e hematita. A possibilidade de formação desses óxidos mistos se deve ao fato de que tanto Al^{3+} quanto Fe^{3+} possuem a mesma estrutura fazendo com que ocorram substituições isomórficas durante a construção dos cristais (OLIVEIRA; FABRIS; PERREIRA, 2013).

A boemita ($\gamma\text{-AlOOH}$), possui propriedades que permitem seu emprego na indústria de catálise, óptica e também pode ser empregada como adsorvente, além da sua utilização em materiais magnéticos e cerâmicos (MIKHAYLOV et al., 2016). A hematita, ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), além de possuir caráter magnético, dispõe de aplicações em pigmentos inorgânicos, na fabricação de ferritas e exibe propriedades catalíticas, sendo aplicada na catálise de nanotubos de carbono (DIAMANDESCU et al., 1999).

Os (óxi)hidróxidos de ferro e alumínio são comumente obtidos pelos processos de precipitação ou método sol-gel, entretanto, a técnica de síntese hidrotermal, a qual foi utilizada neste trabalho, também pode ser empregada para o preparo de síntese de óxidos mistos. Este método possui diversas vantagens em relação a outros processos de síntese, como simplicidade de operação, condições de pressão de vapor do solvente, baixo custo, possibilidade de síntese do material em meio aquoso em vez da utilização de solventes orgânicos e se destaca por possibilitar a obtenção de materiais em temperaturas abaixo de $200\text{ }^\circ\text{C}$ (DJURISIC et al., 2007).

Este trabalho teve como objetivo a síntese de (oxi)hidróxidos de Fe^{3+} e Al^{3+} pelo método de síntese hidrotermal avaliando-se os efeitos da proporção Al:Fe e da fonte de hidróxido empregada no processo.

MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese hidrotérmica dos materiais mistos foi realizada a partir dos nitratos de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Reatec, 98-101%) e de ferro (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – Reatec, 98-102%), nas proporções molares Fe:Al 1:0; 0,7:0,3; 0,3:0,7.

Os sais foram dissolvidos em um béquer com 10 mL de água destilada, em seguida, a mistura foi mantida sob constante aquecimento de $80\text{ }^\circ\text{C}$ e agitação magnética. Após atingida a temperatura desejada, a fonte de hidróxido foi adicionada sob gotejamento lento (1 gota/segundo). Os precursores fontes de hidróxido utilizados foram os hidróxidos de sódio (NaOH – Reatec, 99%), de amônio (NH_4OH – Vetec, 28%) e de potássio (KOH - Reatec, 98%) e a ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ – Reatec, 99 %), todos foram dissolvidos em 10 mL de água destilada e em quantidades mantendo a razão molar $(\text{Fe}+\text{Al}):\text{OH}^-$ de 1:3.

Após adição da fonte de hidróxido, as soluções foram transferidas para um frasco reagente de 100 mL, em seguida, foi adicionada água destilada completando o volume de 80 mL. O frasco reagente foi levado à estufa sob temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6h.

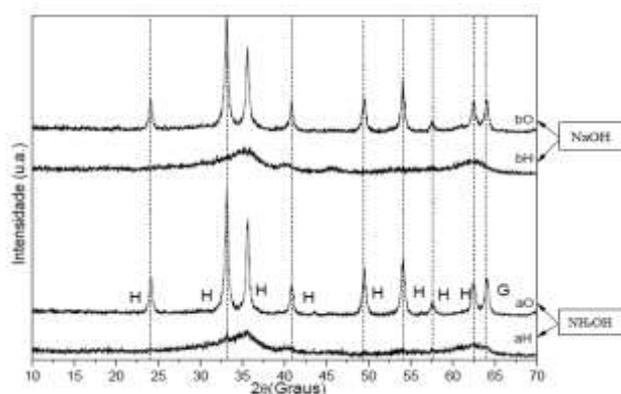
O precipitado obtido foi lavado com água destilada para a completa eliminação dos íons não reagidos, esse processo se repetiu 10 vezes para cada amostra sintetizada. Posteriormente à lavagem, as amostras foram secas em estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, e maceradas com auxílio de almofariz e pistilo. Uma fração de cada amostra foi submetida ao processo de calcinação em mufla à $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3h para obtenção da fase óxido.

As amostras são nomeadas da seguinte maneira: xH(hidróxido) e xO(óxido), para as amostras sem e com calcinação, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nos difratogramas de raios X das amostras de proporção Fe:Al de 1:0 (Figura 1) verifica-se que na suposta fase hidróxido, ou seja, amostras sem o processo calcinação, (amostras aH(NH₄OH) e bH(NaOH)), os materiais obtidos se mostraram amorfos, independente da fonte de hidróxido empregadas. Após o processo de calcinação (amostras aO(NH₄OH) e bO(NaOH)) foram obtidas fases de hematita, onde são observados picos intensos e bem definidos, de acordo com as cartas cristalográficas 01-089-0596 e 01-072-0469, demonstrando que as amostras sofreram uma reorganização estrutural.

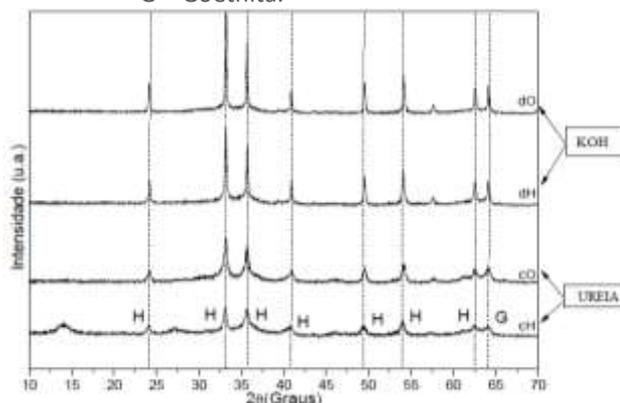
Figura 1. Difratogramas das amostras com proporção Fe:Al de 1:0. H = Hematita; G = Goethita.



Fonte: Própria (2017).

Analisando-se os difratogramas de raios X das amostras de hidróxidos mistos nas proporções Fe:Al de 0,7:0,3 (Figura 2), verifica-se que foram obtidas fases cristalinas da hematita - (amostras cH(ureia), cO(ureia), dH(KOH) e dO(KOH)), sem a necessidade de calcinação das amostras, na amostra cH(ureia), observa-se também a presença da fase goethita, de acordo com as cartas cristalográficas ICDD 01-072-0469 e 01-089-0596, ambas para a hematita e ICDD 00-002-0272 para a goethita.

Figura 2. Difratogramas das amostras com proporção Fe:Al de 0,7:0,3. H = Hematita; G = Goethita.



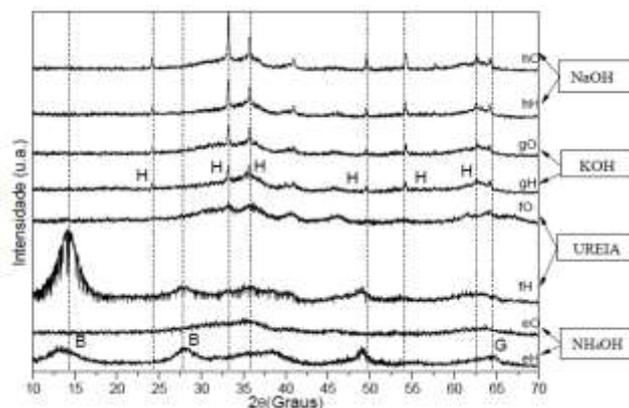
Fonte: Própria (2017).

A presença de Al^{3+} na síntese dos materiais supracitados contribuiu para a formação da fase hematita, ao contrário das amostras sintetizadas apenas com os sais de ferro (Figura 1). Esses resultados indicam que a rota de síntese empregada neste projeto contribui para a obtenção de materiais mistos de Fe e Al baseados na estrutura hematita sem a necessidade de processos de calcinação, sendo que esta etapa é necessária em outros procedimentos reportados na literatura.

Vale destacar, que na amostra onde foi empregada como fonte de hidróxido, a ureia (amostra cH(ureia)), a fase hematita identificada pelos picos H se mostra menos cristalina que àquela obtida na amostra dH(KOH), isso se deve, possivelmente ao fato de que o processo de decomposição da ureia para formação dos íons hidróxido é mais lento quando em comparação com a dissociação do hidróxido de potássio.

Para as amostras nas proporções Fe:Al de 0,3:0,7 (Figura 3) observa-se a formação da fase boehmita, de acordo com a carta cristalográfica 01-083-1505, nas amostras eH(NH_4OH) e fH(ureia), enquanto que nas amostras gH(KOH) e hH(NaOH), foram verificados picos finos e de intensidade considerável para fase hematita, de acordo com a carta cristalográfica 01-089-0596, indicando, que a natureza da fonte de hidroxila influencia na formação de fases cristalinas dos materiais mistos.

Figura 3. Difratoograma das amostras com proporção Fe:Al de 0,3:0,7. H = Hematita; G = Goethita; B = Boehmita.



Fonte: Própria (2017).

Após calcinadas, verifica-se nas amostras anteriormente citadas, a ausência da fase boehmita nos materiais eO(NH_4OH) e fO(ureia), indicando uma reestruturação na rede cristalina, e assim a mudança da fase boehmita para uma estrutura amorfa. Já para as amostras gO(KOH) e hO(NaOH), os picos correspondentes a fase hematita se mostraram mais finos e intensos, indicando uma maior cristalinidade na fase hematita (H) observada anteriormente à calcinação.

CONCLUSÃO

neste trabalho, foi verificado que é possível obter materiais (oxi)hidróxidos mistos de alumínio e ferro (III) com uma maior seletividade para a fase cristalina da hematita. Pela ausência de picos de fases baseadas nas fases boehmita e alumina, o alumínio possivelmente encontra-se como substituto de sítios de Fe^{3+} nas fases identificadas nas amostras.

O procedimento de síntese favoreceu a formação da fase óxido previamente à calcinação, ao contrário de muitos trabalhos reportados na literatura dois quais são obtidas fases intermediárias, além de conduzirem à um menor gasto energético e menor consumo de tempo, implicando na minimização de custos na obtenção destes materiais. Em relação às fontes de hidróxido, observou-se que as bases fortes empregadas neste trabalho, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, de maneira geral, se mostraram mais eficazes no que diz respeito à cristalinidade dos materiais, indicando fases mais organizadas estruturalmente.

Characterization by x-ray diffraction of mixed iron (III) and aluminum (oxy)hydroxides obtained by hydrothermal synthesis and evaluation of the Fe:Al ratio and hydroxide source

ABSTRACT

OBJECTIVE: The objective of this work is the synthesis and characterization of Al^{3+} and Fe^{3+} mixed oxides with different Fe:Al ratios and hydroxide sources. The different materials were obtained by hydrothermal synthesis method, in a reactant flask under temperature of 100 °C and time of 6 h. **RESULTS:** The mixed (oxy)hydroxides presented crystalline structure of the hematite mineral, besides the absence of characteristic peaks of aluminum phases, possibly identifying isomorphous substitutions of Fe^{3+} sites by Al^{3+} . After thermal treatment, the samples became more crystalline, showing x-ray diffractograms patterns with thinner and more intense peaks. **CONCLUSIONS:** Hematite crystalline phases were preferably obtained, no alumina phases were identified in the samples, indicating the occurrence of isomorphous substitutions. For the hydroxide precursor source used, it was observed that for the strong hydroxides source, the obtained materials shown higher crystallinity when compared with materials obtained with weak hydroxides precursors.

KEYWORDS: Mixed hydroxides. Mixed oxides. X-ray diffraction.

AGRADECIMENTOS

À Fundação Araucária pelo fomento, à Central de Análises do *campus* Pato Branco pelas análises e à UTFPR.

REFERÊNCIAS

- DIAMANDESCU, L., MIHAILA-TARABASANU, D., POPESCU-POGRION, N., TOTOVINA, A., BIBICU, I. Hydrothermal synthesis and characterization of some polycrystalline α -iron oxides. **Ceramics International**, v. 25, n. 8, p. 689–692. 1999.
- DJURISIC, A. B., XI, Y. Y., HSU, Y. F., CHAN, W. K. Hydrothermal Synthesis of Nanostructures. **Recent Patents on Nanotechnology**, v. 1, n. 1, p. 121–128. 2007.
- MIKHAYLOV, V. I., MASLENNIKOVA, T. P., UGOLKOV, V. L., KRIVOSHAPKIN, P. V. Hydrothermal synthesis, characterization and sorption properties of Al/Fe oxide-oxyhydroxide composite powders. **Advanced Powder Technology**, v. 27, n. 2, p. 756–764. 2016.
- OLIVEIRA, L. C. A., FABRIS, J. F., PERREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n.1, p. 123–130. 2013.

Recebido: 31 ago. 2017.

Aprovado: 02 out. 2017.

Como citar:

BERTOLDI, J., MONDO, S. P., ZATTA, L. Caracterização por difratometria de raios x de (oxi)hidróxidos mistos de ferro (III) e alumínio obtidos por síntese hidrotermal e avaliação da razão Fe:Al e da fonte de hidróxido. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22., 2017, Londrina.

Anais eletrônicos... Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em:

<<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>. Acesso em: XX.

Correspondência:

Juliana Bertoldi

Avenida Tupi, 1997, Centro, Pato Branco, Paraná, Brasil.

Direito autoral:

Este resumos expandidos está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição-NãoComercial 4.0 Internacional.

