

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

EDUARDA LAYS CAMENAR

MAITÊ APARECIDA BACH

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS E ÓXIDOS MISTOS
DE FERRO E ALUMÍNIO OBTIDOS PELO PROCESSO SOL-GEL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PATO BRANCO
2016**

EDUARDA LAYS CAMENAR
MAITÊ APARECIDA BACH

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS E ÓXIDOS MISTOS
DE FERRO E ALUMÍNIO OBTIDOS PELO PROCESSO SOL-GEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco - como requisito parcial para a conclusão do Curso Bacharelado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Zatta
Co-orientadora: Prof^a. Dra. Cristiane R. Budziak Parabocz

PATO BRANCO
2016

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS E ÓXIDOS MISTOS DE FERRO E ALUMINÍO OBTIDOS PELO PROCESSO SOL-GEL** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° **5.1.2016-B** de 2016.

Fizeram parte da banca examinadora:

Prof. Dr. Leandro Zatta

Prof^a. Dra. Cristiane Regina Budziak Parabocz

Mestranda Anne Raquel Sotiles

AGRADECIMENTOS

Agradecemos primeiramente a Deus, pelo dom da vida, da sabedoria e força de vontade para que conseguíssemos chegar até aqui.

Aos nossos pais, pelo carinho, incentivo e por todo o apoio nos momentos difíceis pelos quais passamos durante toda esta caminhada.

Aos nossos orientadores, Prof. Dr. Leandro Zatta e Prof^a. Dra. Cristiane R. Budziak Parabocz pela orientação, compreensão, paciência e por todo o aprendizado que nos deram durante o desenvolvimento deste trabalho, além da confiança depositada em nós.

Aos estagiários do Laboratório de Química e Central de Análises pela atenção e auxílio durante as análises do projeto.

À Anne Raquel Sotiles e Andressa Pilonetto por toda a paciência e contribuições ao trabalho.

Aos amigos e familiares por nos darem forças nos momentos difíceis.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram com este trabalho.

"Crê em ti mesmo, age e verás os resultados.

*Quando te esforças, a vida também
se esforça para te ajudar."*

- Chico Xavier

RESUMO

CAMENAR, Eduarda Lays; BACH, Maitê Aparecida. Síntese e caracterização de hidróxidos e óxidos mistos de Ferro e Alumínio obtidos pelo processo sol-gel. 2016. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2016.

Este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de hidróxidos e óxidos mistos de ferro e alumínio, obtidos em diferentes condições de pH e proporções Fe:Al. As sínteses foram realizadas em uma metodologia diferente àquelas reportadas na literatura, baseada no processo sol-gel. Os materiais obtidos foram caracterizados por DRX, IVTF, MEV e colorimetria. Pela técnica de DRX destacou-se a identificação de fases cristalinas para os hidróxidos mistos, sendo evidenciado a formação dos minerais goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) e boemita ($\text{AlO}(\text{OH})$). Os óxidos mistos apresentaram um maior grau de cristalinidade em comparação às fases de óxidos puros, e verificou-se que a presença do alumínio influenciou em alguns casos, na estruturação da fase hematita, devido possivelmente à substituições isomórficas de cátions de ferro (III) por alumínio. Na análise de IVTF para os hidróxidos foram observadas bandas características do grupo sulfato (SO_4)²⁻, em algumas amostras essas vibrações foram mais intensas que em outras, este fato é atribuído ao processo de lavagem do material que não foi suficiente para eliminação de todo sulfato residual. Também foram observadas bandas características das ligações M-OH em todas as amostras e o efeito da variação do pH foi identificado por diferenças na intensidade dessas bandas. Após a calcinação, a estrutura dos óxidos foi baseada na estrutura da hematita sendo que o pH de síntese influenciou, novamente, na intensidade e no aparecimento de novas bandas de vibração. Pela técnica de MEV foi possível observar que as partículas formadas apresentaram diferentes morfologias e o pH influenciou no tamanho e na aglomeração destas partículas. Em se tratando da análise colorimétrica, foram evidenciadas alterações nos parâmetros em relação a composição tanto dos hidróxidos quanto para os óxidos, sendo que o pH ocasionou grandes modificações quantitativas na coloração das amostras.

Palavras - chave: sol-gel, hidróxidos mistos, óxidos mistos.

ABSTRACT

CAMENAR, Eduarda Lays; BACH, Maitê Aparecida. Synthesis and characterization of mixed hydroxides and oxides of iron and aluminum obtained by the sol-gel process. 2016. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2016.

This study aimed to the synthesis and characterization of hydroxides and mixed oxides of iron and aluminum obtained under different pH conditions and proportions Fe: Al. The syntheses were carried out on a different methodology from those reported in the literature, based on the sol-gel process and the materials were characterized by XRD, FT-IR, SEM, and colorimetry. The XRD technique stood out crystalline phases for the mixed hydroxides, being evidenced the formation of the goethite (FeO (OH)) and boehmite (AlO (OH)) phases. The mixed oxides had a higher crystallinity degree than the pure oxides phases, and it was verified that the presence of the aluminum influenced some cases, in the structure of hematite phase, possibly containing some isomorphous sites replaced by aluminum. In FT-IR analysis for the hydroxides bands were observed characteristics of the sulfate group (SO₄)²⁻, in some samples these vibrations were more intense than the others, this fact is attributed to the washing process the material that was not sufficient to eliminate all residual sulfate. It was also observed characterized bands of M-OH bonds in all the samples. The effect of pH variation was identified by differences in the strength characteristics bands. After calcining the structure of the oxides was based on the structure of hematite of which the pH synthesis influence again, the intensity and the appearance of new bands of vibration. By SEM technique was observed that the particles formed exhibited different morphologies and pH influenced the size and agglomeration of these particles. In the case of colorimetric analysis, changes were observed in the parameters regarding the composition of both the hydroxides and for the oxides, and the pH caused major quantitative changes in color of the samples.

Keywords: sol-gel, mixed hydroxides, mixed oxides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação do processo sol-gel. (a) etapa de gelatinização e (b) obtenção da fase hidróxido.	8
Figura 2 - Estrutura cristalina da Goethita	9
Figura 3 - Estrutura cristalina da Hematita	9
Figura 4 - Estrutura cristalina da Magnetita.....	10
Figura 5 - Estrutura cristalina da alumina	11
Figura 6 - Fluxograma para síntese dos hidróxidos e óxidos mistos de ferro e alumínio.....	12
Figura 7 - Gráfico de Hue - Sistema CIELAB	15
Figura 8 - Difractogramas de raios-X para os hidróxidos a) pH 6, b) pH 8 e óxidos c) pH 6, d) pH 8. B = Boemita; G = Goethita; A = Alumina; H = Hematita	17
Figura 9 - Representação da estrutura da hematita e dos planos (2,1,1) referentes ao pico em $33,1^\circ$ (2θ) nos difratogramas de raios X das amostras. Imagens geradas pelo software livre Mercury 1.4.2.....	20
Figura 10 – Espectros de IVTF dos hidróxidos mistos de Fe:Al a) pH 6, b) pH 8.....	21
Figura 11 - Espectros de IVTF dos óxidos mistos de Fe:Al a) pH 6, b) pH 8	22
Figura 12 - Micrografias eletrônicas de varredura dos hidróxidos mistos de ferro e alumínio (Fe:Al) obtidos em pH 6. Amostras A, B, C, D e E.....	25
Figura 13 - Micrografias eletrônicas de varredura dos hidróxidos mistos de ferro e alumínio (Fe:Al) obtidos em pH 8. Amostras F, G, H, I, J.....	27
Figura 14 - Micrografias eletrônicas de varredura dos óxidos mistos de ferro e alumínio (Fe:Al) em pH 6. Amostras K, L, M, N, O.....	28
Figura 15 - Micrografias eletrônicas de varredura dos óxidos mistos de ferro e alumínio (Fe:Al) em pH 8. Amostras P, Q, R, S, T	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diferentes hidróxidos/óxidos de ferro e suas cores	6
Tabela 2 - Identificação das amostras e condições de síntese	13
Tabela 3 - Hidróxidos e óxidos mistos de ferro e alumínio em diferentes proporções e pH.....	16
Tabela 4: Distâncias dos planos de repetição (012) e (024)	20
Tabela 5 - Bandas características para os hidróxidos e óxidos mistos de ferro e alumínio.....	22
Tabela 6 - Valores dos parâmetros colorimétricos dos hidróxidos e óxidos mistos de ferro e alumínio (Fe:Al) obtidos em pH 6 e 8 – Sistema CIELAB	31
Tabela 7 – Diferença total da cor da amostra em relação ao padrão pH 6 e pH 8 para os hidróxidos e óxidos.....	33

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO	3
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1 SÍNTESE DE HIDRÓXIDOS DE FERRO E ALUMÍNIO	4
3.2 ÓXIDOS MISTOS DE FERRO E ALUMÍNIO.....	4
3.3 PROPRIEDADES DE ÓXIDOS E ÓXIDOS MISTOS DE FERRO E ALUMÍNIO ...	5
3.4 PROCESSO SOL-GEL.....	7
3.5 ESTRUTURAS CRISTALINAS DOS HIDRÓXIDOS E ÓXIDOS DE FERRO DE ORIGEM NATURAL	8
3.6 ESTRUTURA CRISTALINA DA α – ALUMINA.....	10
4 MATERIAIS E MÉTODOS	12
4.1 PREPARO DOS HIDRÓXIDOS/ÓXIDOS MISTOS	12
4.2 CARACTERIZAÇÃO	14
4.2.1 Difratomia de Raios-X (DRX)	14
4.2.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)	14
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	14
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
5.1 DIFRATOMIA DE RAIOS-X (DRX).....	17
5.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (IVTF)	21
5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	25
5.4 COLORIMETRIA	30
6 DISCUSSÃO SOBRE A ESTRUTURA DOS MATERIAIS MISTOS	34
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	36
8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	37
REFERÊNCIAS	38

1 INTRODUÇÃO

Os hidróxidos mistos não são comumente encontrados na natureza, no entanto podem ser sintetizados, tendo como principal finalidade a criação e aplicação de novos compostos por diferentes metodologias (CREPALDI; VALIM, 1997). Os hidróxidos são considerados eficazes quando utilizados como precursores dos óxidos, devido a sua versatilidade e propriedades estruturais (LI et al., 2015).

Os óxidos são compostos binários formados essencialmente por oxigênio e outro elemento menos eletronegativo. O interesse por esses materiais, em especial, os cerâmicos que contém ferro e alumínio em escala nanométrica, tem crescido consideravelmente nos últimos anos.

A hematita e a bauxita são minerais que se destacam por sua imensa abundância na crosta terrestre, sendo relevante o estudo desses materiais, já que podem ser extraídos os óxidos de ferro e alumínio (CHANG; GOLDSBY 2013).

O óxido de ferro possui algumas características peculiares, dentre as quais, destacam-se principalmente sua composição química e sua natureza mineralógica, que possibilita mesclar esse óxido a outro, agregando mais valor. Devido a sua ampla aplicação, esse óxido tem grande importância para a indústria, sendo fonte de diversas pesquisas (ANAISSE et al., 2009).

Já o óxido de alumínio, que é o principal componente na fabricação de alumínio metálico, vem ganhando destaque no mercado mundial devido a sua leveza e resistência (SILVA et al., 1998).

Pesquisas vêm sendo realizadas a respeito da utilização de óxidos metálicos mistos e hidróxidos dos elementos ferro e alumínio, aplicados à fabricação de vidros, filmes finos e materiais cerâmicos, além da aplicação como catalisadores em diferentes processos e no tratamento de corantes na indústria têxtil pelo processo Foto-Fenton (GONÇALVES et al., 2009; OLIVEIRA, 2013).

Os óxidos de ferro e alumínio possuem muitas propriedades conhecidas e relatadas na literatura, como a condutividade elétrica e magnética (BINI, 2009). Esses óxidos quando juntos (mistos) e em escala nanométrica, apresentam características diferenciadas em relação aos seus óxidos separados. Uma propriedade que se destaca é o aumento da área superficial (QUINA, 2004) que é de

grande interesse na aplicação como catalisadores. Além disso, apresentam comportamento multiferróico e magnetoelétrico, acarretando no interesse desses produtos aplicados na área de componentes eletrônicos (ZATTA, 2007).

A compatibilidade e possibilidade de formação desses hidróxidos e óxidos mistos se devem ao fato de que ambos possuem o mesmo perfil de cristalização, ou seja, mesma estrutura cristalina, a qual é formada por anéis hexagonais de octaedros dos cátions Fe^{+3} e Al^{+3} (OLIVEIRA, 2013), acarretando em substituições isomórficas durante a construção dos cristais.

O método utilizado no desenvolvimento deste trabalho para o preparo dos hidróxidos e óxidos mistos foi o processo sol-gel, no qual se formam duas fases, o sol e o gel. Na primeira, as partículas se dispersam em uma fase líquida e devido à adição de determinados reagentes e controle das condições reacionais forma-se um gel viscoso (segunda fase) onde os cátions metálicos apresentam uma estrutura forte das partículas coloidais pela formação de cadeias poliméricas (NASSAR, 2005), obtendo-se inicialmente a fase hidróxido, que quando submetido ao processo de calcinação, resulta na desidroxilação do material, formando a fase óxido.

Outro método que pode ser utilizado para obtenção de hidróxidos e óxidos mistos é a coprecipitação, onde apenas um dos cátions é favorecido por este procedimento (BERTSCH et al., 1989).

Para a síntese de hidróxidos e óxidos mistos pode ser utilizado tanto o processo sol-gel quanto o método de coprecipitação, sendo que o sol-gel não é comumente reportado na literatura. A vantagem em relação ao método de coprecipitação, é que no sol-gel as características de preparação do material podem ser modificadas, ou seja, é um método que permite um maior controle das etapas do processo (BRAGA et al., 2014).

Este trabalho teve como objetivo realizar a síntese e caracterização de hidróxidos e óxidos mistos de ferro e alumínio, variando-se as proporções dessas espécies e em diferentes valores de pH, uma vez que esta última influencia na formação de ambas as fases.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar hidróxidos e óxidos mistos de ferro e alumínio em diferentes proporções (ferro:alumínio) e valores de pH.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar hidróxidos e óxidos mistos de ferro e alumínio partindo dos seus respectivos sulfatos;
- Obter hidróxidos e óxidos mistos em diferentes proporções percentuais em mol de Fe:Al (100:0 – 70:30 – 50:50 – 30:70 – 0:100), e sob diferentes valores de pH (6 e 8);
- Caracterizar os materiais estruturalmente por Difractometria de Raios-X (DRX) e Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF);
- Caracterizar morfologicamente os materiais pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Análise das propriedades colorimétricas pela técnica de Colorimetria;
- Identificar as diferenças entre os hidróxidos precursores e os óxidos formados.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 SÍNTESE DE HIDRÓXIDOS DE FERRO E ALUMÍNIO

Devido a necessidade de produtos cada vez mais sofisticados e que facilitem a vida do ser humano, o homem tem procurado aprimorar seus conhecimentos em busca de novos produtos. Neste contexto destacam-se os hidróxidos e óxidos, que em sua grande maioria, são minerais de ocorrência natural.

É relevante o estudo destes materiais devido à alta disponibilidade, aplicação e por alguns apresentarem propriedades elétricas e magnéticas, além de outras propriedades físicas e químicas muito interessantes (CHANG et al., 2013).

A fase hidróxido é formada a partir do processo de precipitação em decorrência da adição de um hidróxido ou ácido, e dependendo de algumas condições, como agitação, temperatura, velocidade de gotejamento e pH da suspensão formada (CREPALDI; VALIM, 1997).

O íon férrico (Fe^{3+}) é um bom agente oxidante, é facilmente hidrolisado e possui comportamento ácido de Lewis. Quando as soluções de Fe^{3+} são utilizadas como precursor, forma-se um precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, este se dissolve em meio ácido, apresentando também um comportamento básico, ou seja, é anfótero (MAHAN et al., 1995). Já o hidróxido de alumínio é insolúvel, anfótero e um dos minerais que pode ser obtido é a Gibbsita, que quando aquecido forma o óxido de alumínio (CHANG et al., 2013).

A partir das soluções mistas formadas pelo processo sol-gel obtém-se a fase hidróxido. Neste processo o material obtido possui um alto grau de homogeneidade chegando a nível molecular (BRAGA et al., 2014).

3.2 ÓXIDOS MISTOS DE FERRO E ALUMÍNIO

O óxido de alumínio (Al_2O_3) não é encontrado na natureza em sua forma pura,

é extraído do minério Gibbsita, o qual é aquecido, desidratado e resfriado lentamente seguido da moagem. São encontradas várias formas do óxido de alumínio na natureza, entretanto o mais estável é a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, conhecida como alumina (BINI, 2009).

O óxido de ferro (Fe_2O_3) pode ser encontrado em diversas fases cristalinas, como a magnetita, goethita, hematita, entre outros, o que os diferencia é o arranjo da estrutura cristalina (OLIVEIRA, 2013).

O óxido de ferro (III) e o óxido de alumínio apresentam o mesmo perfil de construção de seus cristais, sendo suas estruturas classificadas como ortorrômbica (CÓTICA, 2005) formada por anéis hexagonais de octaedros de cátions Fe^{3+} e Al^{3+} (OLIVEIRA, 2013). Esta característica possibilita a formação de óxidos mistos desses dois elementos.

Quando esses óxidos mistos se encontram em escala nanométrica as características dos materiais construídos a partir desse sistema mudam em relação aos óxidos obtidos separadamente e, as propriedades que se destacam são a elétrica e magnética. Outra característica de interesse tecnológico se deve ao tamanho das partículas do sistema óxido de ferro e alumínio, pois quando se apresentam em tamanho nanométrico expressam maior área superficial, conseqüentemente maior área de contato, o que pode conferir diferentes comportamentos em relação a partículas maiores (QUINA, 2004).

Outro fator que influência nas características dos materiais está relacionado com as proporções dos metais, sendo responsáveis por diferenciar no comprimento de onda de absorção ou emissão da luz e conseqüentemente apresentando colorações diferentes nos materiais. Por meio desses dados é possível verificar em que fase está o material de estudo comparando com dados da literatura (PEDROSA et al., 2015).

Na Tabela 1 podem ser observadas as colorações características das estruturas de hidróxidos e óxidos de ferro.

3.3 PROPRIEDADES DE ÓXIDOS E ÓXIDOS MISTOS DE FERRO E ALUMÍNIO

Existem muitas propriedades dos sólidos cristalinos de óxidos de ferro e

alumínio que despertam interesse, além de serem intrigantes e desejáveis por diversos pesquisadores. Uma delas é a capacidade dos materiais conduzirem eletricidade através da migração dos elétrons de um local a outro. Outra propriedade importante está relacionada com as características magnéticas de alguns materiais (ATKINS, 2012).

Tabela 1 – Diferentes hidróxidos/óxidos de ferro e suas cores

Hidróxido/Óxido de Ferro	Coloração
Goethita (α -FeOOH)	 Marrom amarelado
Lepidocrocita (γ -FeO(OH))	 Alaranjado
Akaganeita (β -FeOOH)	 Marrom amarelado
Ferroxihita (δ -FeOOH)	 Marrom avermelhado
Ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	 Marrom avermelhado
Hematita (α -Fe ₂ O ₃)	 Vermelho escuro
Magnetita (Fe ₃ O ₄)	 Preto
Maghemita (γ -Fe ₂ O ₃)	 Vermelho acastanhado

Fonte: PEDROSA, 2015

Materiais na fase FeAlO₃ apresentam estruturas e propriedades distintas, como ferroeletricidade, ferromagnetismo e materiais magnetoelétricos, tais características enriquecem ainda mais esse tipo de estrutura (BINI, 2009).

Materiais ferromagnéticos são aqueles onde os elétrons desemparelhados podem alinhar-se sob a ação de um campo magnético (ATKINS, 2012). Já os magnetoelétricos são os que têm suas propriedades elétricas e magnéticas juntas. Estruturas do sistema FeAlO₃ se mostram possíveis de modificações nas propriedades elétricas e magnéticas (MORAES, 2015).

Materiais que apresentam essas características são de grande interesse para

aplicações na indústria, sendo que as principais finalidades estão na utilização destes materiais como catalisadores, na fabricação de cerâmicas e em produtos eletrônicos (BINI, 2009).

3.4 PROCESSO SOL-GEL

A metodologia do processo sol-gel foi utilizada pela primeira vez em 1939, pela indústria Schott Glass para a deposição de camada delgada dos óxidos sobre vidros e, desde então vem sendo utilizado no preparo de óxidos inorgânicos (HIRATSUKA et al., 1994).

Este processo é formado basicamente de duas etapas, o sol e o gel. Na etapa do sol as partículas do precursor dispersam-se em uma fase líquida, e com a adição de uma solução, podendo esta ser ácida ou básica, forma-se um gel viscoso, onde os cátions metálicos apresentam uma estrutura rígida de suas partículas coloidais devido à formação de cadeias poliméricas (BINI, 2009).

De acordo com Paganini (2012), essa técnica vem sendo muito utilizada, pois apresenta vantagens como baixo custo, fácil manipulação e possibilita a obtenção de materiais em escala nanométrica agregando diferentes propriedades em relação aos materiais convencionais. Além disso, este método possibilita que o pesquisador controle todas as etapas do processo fazendo com que possam ser obtidos materiais com as características desejadas (BINI, 2009).

O tamanho e a organização do material que se pretende obter irão depender da homogeneidade do processo. Para partículas em escala nanométrica há necessidade de um alto grau de homogeneidade durante o processo de produção do material e um gotejamento lento da base utilizada para precipitar o material (BINI, 2009), fazendo com que o crescimento dos cristais se dê de forma lenta e controlada.

A Figura 1 representa o processo sol-gel, nesta é mostrado a transição da fase sol para o gel.

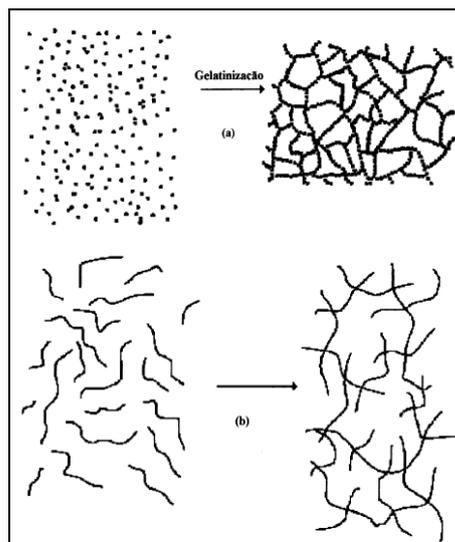


Figura 1 – Representação do processo sol-gel. (a) etapa de gelatinização e (b) obtenção da fase hidróxido.

Fonte: KUBOTA, 2002.

Na Figura 1(a) tem-se o processo de gelatinização, onde as partículas se dispersam na fase líquida, formando um polímero inorgânico, enquanto que na Figura 1(b) é representado o processo de formação do hidróxido, no qual tem-se inicialmente o polímero antes da secagem (esquerda) e após secagem obtém-se o hidróxido nanoparticulado (direita). Neste processo as reações que ocorrem podem influenciar na composição e nas diferentes propriedades dos materiais. As características físicas desse tipo de material vão depender das condições de síntese (KUBOTA, 2012).

3.5 ESTRUTURAS CRISTALINAS DOS HIDRÓXIDOS E ÓXIDOS DE FERRO DE ORIGEM NATURAL

A Goethita é um dos hidróxidos de ferro mais estáveis, possui uma estrutura ortorrômbica formada por cátion Fe^{3+} e arranjada com ânions O^{2-} e OH^- formando unidades octaedrais de sua estrutura (Figura 2). Quando ocorre a perda da hidroxila decorrente do aquecimento da goethita é possível a formação de diferentes estruturas de óxido de ferro (OLIVEIRA, 2013).

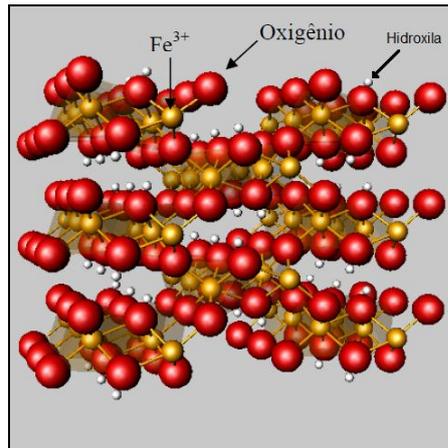


Figura 2 - Estrutura cristalina da Goethita
Fonte: MAGALHÃES, 2008.

Existem mais de 17 tipos de hidróxidos e óxidos de ferro possíveis de serem obtidos, alguns de ocorrência natural e outros sinteticamente. No entanto os principais e mais utilizados são a goethita (FeO(OH) fase óxi-hidróxido), hematita (Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄), que possuem diferentes estruturas cristalinas, as quais ocorrem pela alteração da composição química em sua célula unitária (VILLALBA, 2008).

As estruturas cristalinas desses materiais modificam-se em decorrência do aumento da temperatura. Um exemplo de transições de fase devido ao aquecimento é na obtenção da hematita (óxido de ferro III), a qual é formada a partir do aquecimento da goethita (hidróxido de ferro III) em temperaturas próximas a 200 °C. A estrutura da hematita pode ser visualizada na Figura 3 (OLIVEIRA, 2013).

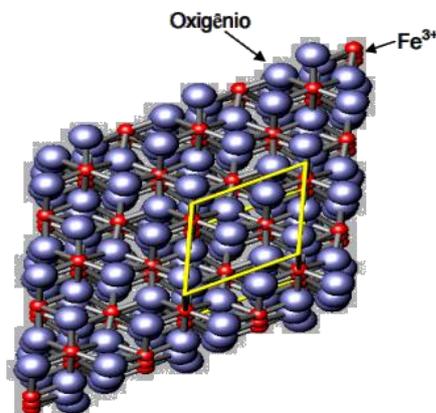


Figura 3 - Estrutura cristalina da Hematita
Fonte: MAGALHÃES, 2008.

Já a magnetita (Fe_3O_4) é obtida pela redução da hematita (SANTOS, 1997). Neste óxido formado todos os íons de Fe^{2+} estão em sítios octaédricos, enquanto que para os íons Fe^{3+} metade se encontra em sítios octaédricos e outra metade em sítios tetraédricos (Figura 4) (MAGALHÃES, 2008).

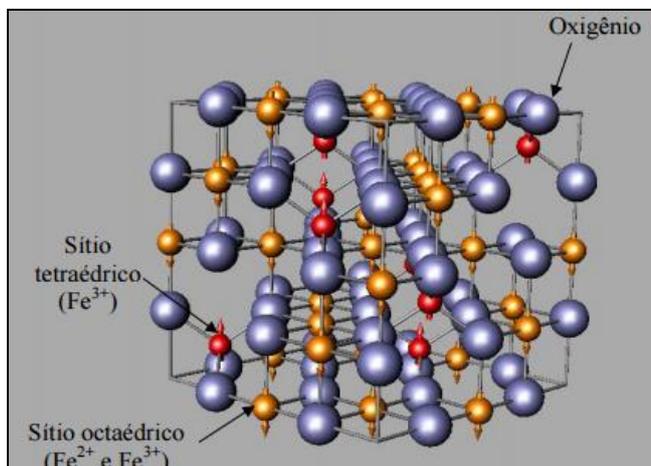


Figura 4 - Estrutura cristalina da Magnetita
Fonte: MAGALHÃES, 2008.

3.6 ESTRUTURA CRISTALINA DA α – ALUMINA

A α -alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ou popularmente conhecida como corundum é o óxido de alumínio com a estrutura cristalina mais importante e conhecida, a qual também é a mais estável. As diversas estruturas da alumina estão relacionadas com suas propriedades e aplicações (CASTRO, 2005). Este sólido possui uma estrutura cristalina de anéis hexagonais de octaedros, esta fase apresenta-se na coloração branca. Este material tem como característica ser muito resistente à ataques ácidos ou básicos (MAHAN et al., 1995).

A Figura 5 representa a estrutura cristalina do óxido de alumínio, onde são mostrados os íons oxigênio formando uma estrutura hexagonal e os íons de alumínio entre os oxigênios originando a forma cristalina do corundum (ROCHA, 2011).

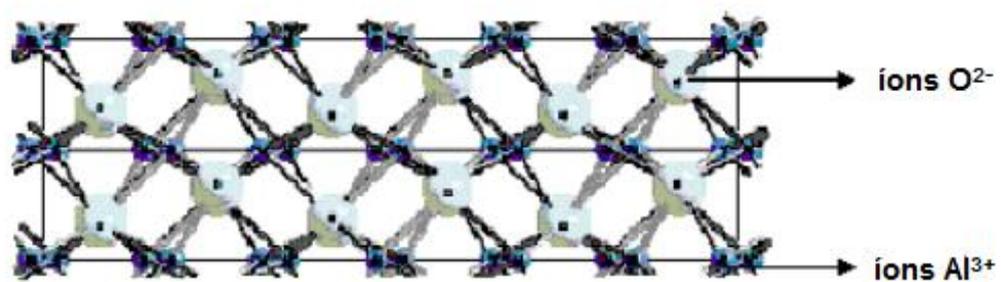


Figura 5 - Estrutura cristalina da alumina
Fonte: ROCHA, 2011.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARO DOS HIDRÓXIDOS/ÓXIDOS MISTOS

A metodologia para obtenção dos hidróxidos e óxidos ocorreu de acordo com o fluxograma da Figura 6.

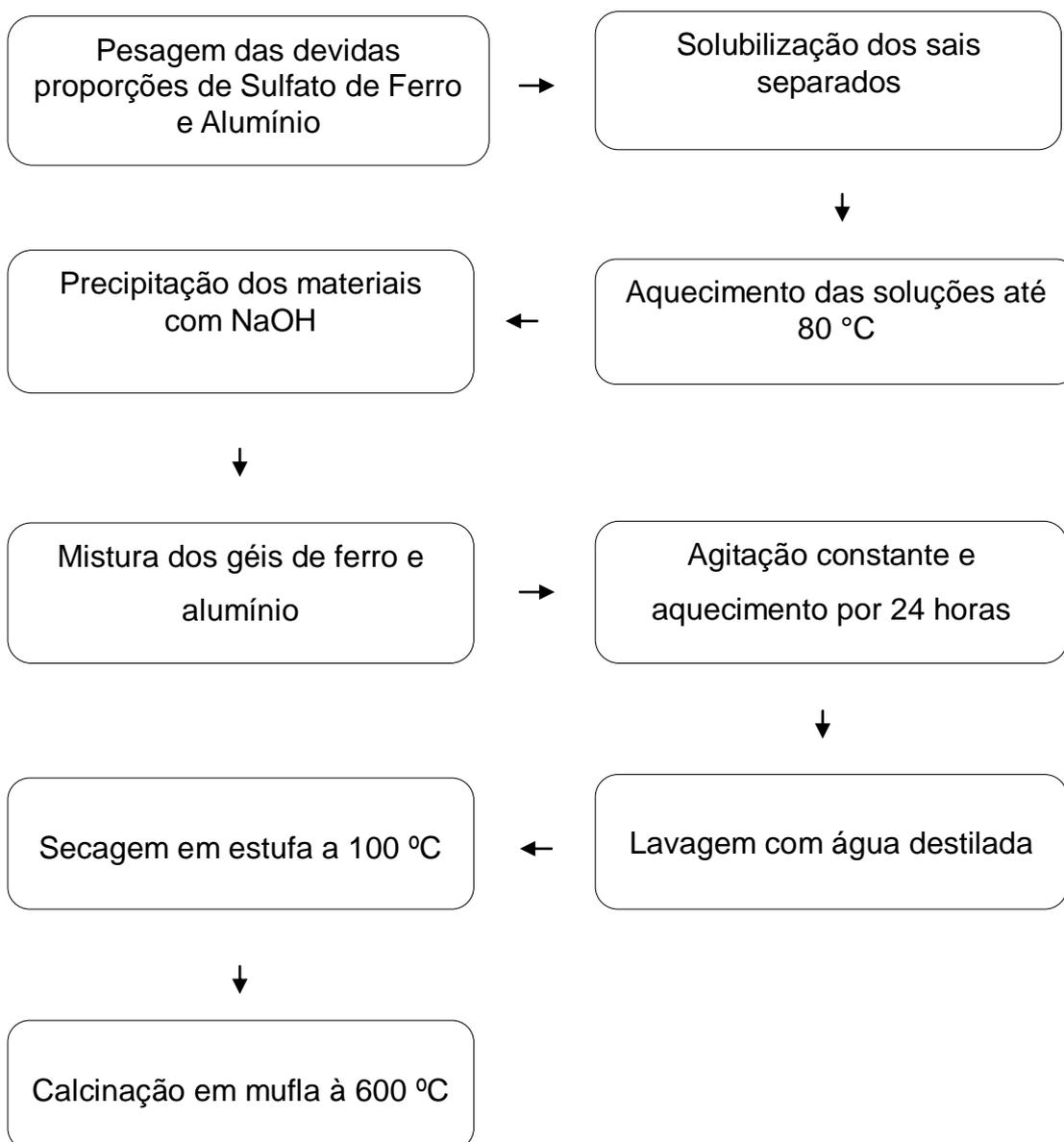


Figura 6 - Fluxograma para síntese dos hidróxidos e óxidos mistos de ferro e alumínio
Fonte: Própria.

Para a preparação dos hidróxidos mistos foi realizada uma adaptação do método utilizado por Bini (2009), sendo os materiais sintetizados em dois valores de pH e cinco proporções diferentes entre os cátions metálicos. Os hidróxidos formados foram posteriormente calcinados para obtenção dos óxidos mistos.

Os hidróxidos foram sintetizados a partir dos Sulfatos de Ferro III ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) (Vetec, 100%) e Alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) (Vetec, 98%), estes foram pesados de acordo com as devidas proporções, em seguida as soluções aquosas dos sais foram preparadas e mantidas sob aquecimento e agitação separadamente. A temperatura foi controlada a 80°C e o pH monitorado com o auxílio de um pHmetro (Del Lab modelo DLA-PH) com a adição de Hidróxido de Sódio $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (Vetec, 97%) sob gotejamento lento (1 gota/segundo) fez-se a precipitação e controle do pH, em algumas amostras foi necessário, em alguns momentos, diminuir o pH com adição de gotas de Ácido Sulfúrico 1 mol.L^{-1} (Alphatec, 98%). Os géis formados foram misturados após atingirem as condições desejadas, controlando o pH se necessário e mantendo sob agitação e aquecimento por 24 horas.

As proporções (% em mol) entre Fe:Al empregadas foram (100:0 – 70:30 – 50:50 – 30:70 – 0:100), e valores de pH (6 e 8) para cada uma dessas proporções.

O processo de lavagem dos materiais teve como objetivo de remover íons não reagidos, essa etapa foi realizada após a decantação dos hidróxidos formados (aproximadamente 24 horas). O sobrenadante foi removido com pipeta e, em seguida a água destilada foi adicionada, este processo se repetiu por 10 vezes para cada amostra.

As amostras, depois de lavadas, foram secas em estufa a 100°C por 24 h para obtenção dos hidróxidos secos, os quais foram macerados com o auxílio de almofariz e pistilo de cerâmica.

Para a obtenção das fases óxido, os hidróxidos obtidos foram calcinados em mufla (EDGCON 3P) a 600°C por três horas.

O nome e as condições de síntese das amostras são mostradas na Tabela 2.

A Tabela 3 mostra imagens dos pós das amostras de hidróxidos e óxidos mistos de ferro e alumínio obtidos no desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 2 - Identificação das amostras e condições de síntese

Nome do hidróxido	Nome do óxido	pH de síntese	%Fe (mol)	%Al (mol)
Amostra A	Amostra K	6,0	100	0

Amostra B	Amostra L	6,0	70	30
Amostra C	Amostra M	6,0	50	50
Amostra D	Amostra N	6,0	30	70
Amostra E	Amostra O	6,0	0	100
Amostra F	Amostra P	8,0	100	0
Amostra G	Amostra Q	8,0	70	30
Amostra H	Amostra R	8,0	50	50
Amostra I	Amostra S	8,0	30	70
Amostra J	Amostra T	8,0	0	100

4.2 CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Difratomia de Raios-X (DRX)

As análises por Difratomia de Raios X (DRX) das amostras na forma de pó foram realizadas em um difratômetro de bancada marca Rigaku, modelo MiniFlex 600, utilizando fonte de radiação da lâmpada de cobre ($\text{CuK}_\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$) operando com tensão de 40 kV e corrente de 15 mA, com varredura de $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ e passo de $0,02^\circ$.

4.2.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)

Os espectros de infravermelho foram obtidos em espectrômetro Perkin Elmer, modelo FT-IR Spectrometer Frontier pelo acúmulo de 32 varreduras no intervalo de $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$ e com resolução de 4 cm^{-1} . As análises foram realizadas utilizando pastilhas de KBr contendo as amostras.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises foram realizadas utilizando equipamento modelo HITACHI TM 3000, operando com uma tensão de 15 kV. As amostras foram depositadas em fita de carbono.

4.2.4 Colorimetria

Esta técnica é capaz de identificar a coloração presente nas amostras. A análise colorimétrica dos materiais foi realizada em um colorímetro portátil Konica Minolta (CR 400), equipado com câmara escura para evitar possíveis interferências nas leituras e o sistema CIELAB foi adotado para realização do teste e posteriores discussões.

A Figura 7 mostra o gráfico colorimétrico (sistema CIELAB) utilizado para auxiliar na interpretação dos parâmetros de cor.

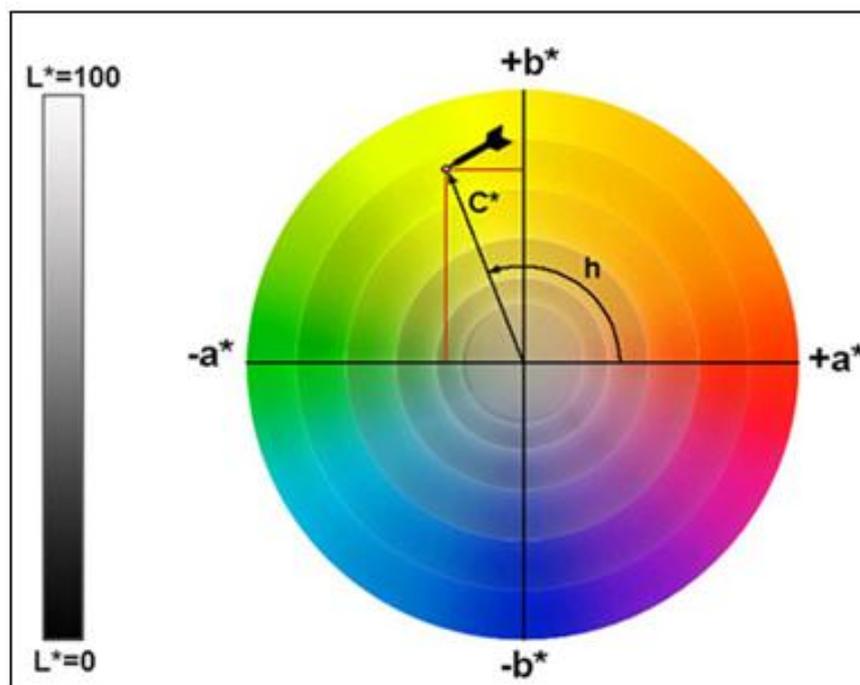


Figura 7 - Gráfico de Hue - Sistema CIELAB
Fonte: Quantotec.

Tabela 3 - Hidróxidos e óxidos mistos de ferro e alumínio em diferentes proporções e pH

AMOSTRAS	HIDRÓXIDOS	ÓXIDOS
Fe:Al (100:0) pH 6	 Amostra A	 Amostra K
Fe:Al (70:30) pH 6	 Amostra B	 Amostra L
Fe:Al (50:50) pH 6	 Amostra C	 Amostra M
Fe:Al (30:70) pH 6	 Amostra D	 Amostra N
Fe:Al (0:100) pH 6	 Amostra E	 Amostra O
Fe:Al (100:0) pH 8	 Amostra F	 Amostra P
Fe:Al (70:30) pH 8	 Amostra G	 Amostra Q
Fe:Al (50:50) pH 8	 Amostra H	 Amostra R
Fe:Al (30:70) pH 8	 Amostra I	 Amostra S
Fe:Al (0:100) pH 8	 Amostra J	 Amostra T

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

Nas Figuras 8 a)-d) são mostrados os difratogramas de raios-x das amostras de hidróxidos e óxidos puros e mistos de ferro e alumínio sintetizadas em pH 6 e 8.

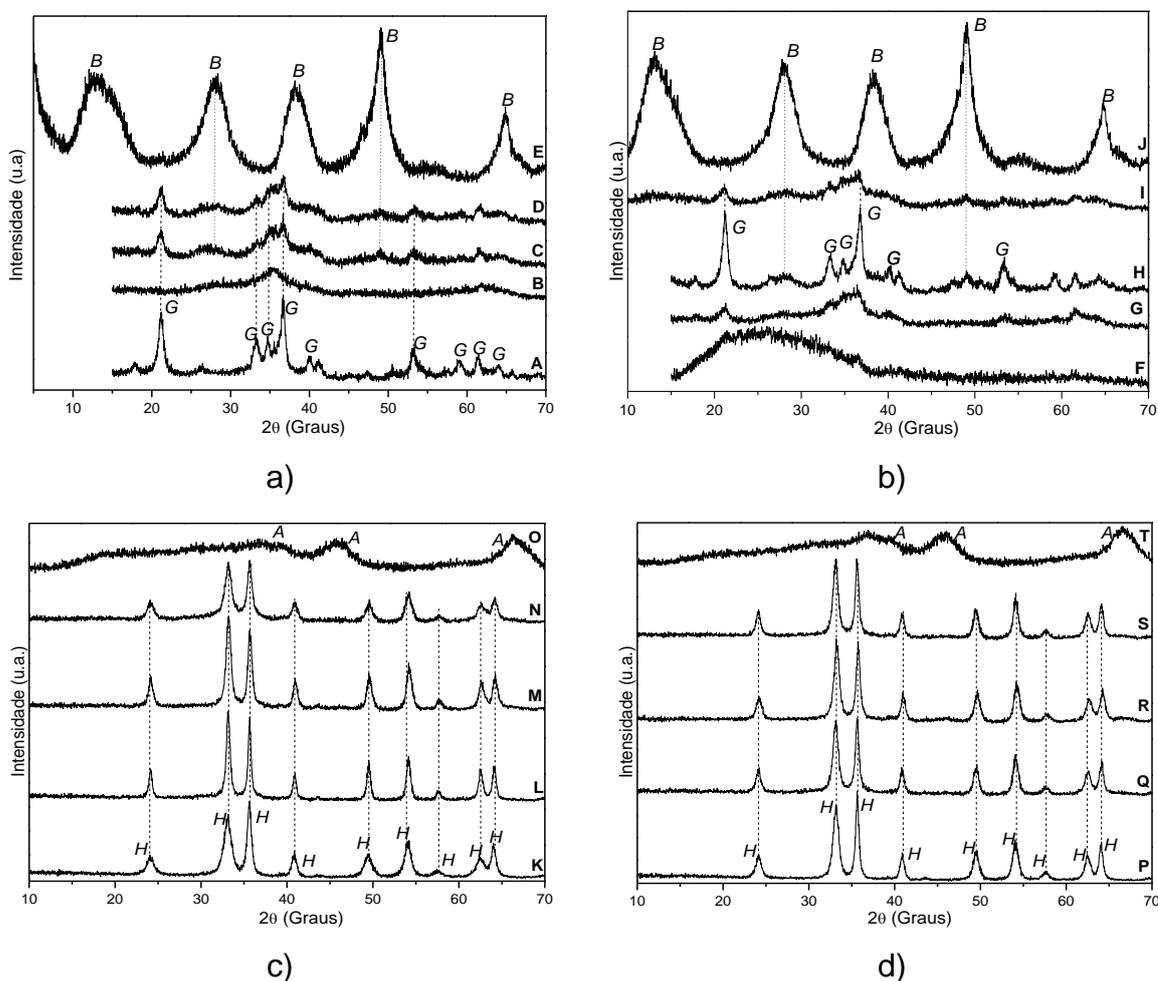


Figura 8 - Difratogramas de raios-X para os hidróxidos a) pH 6, b) pH 8 e óxidos c) pH 6, d) pH 8. B = Boemita; G = Goethita; A = Alumina; H = Hematita

Fonte: Própria.

Analisando os difratogramas dos hidróxidos de ferro (amostra A) e alumínio, puros (amostras E e J), mostrados nas Figuras 8 a) e b), verifica-se que foram obtidas fases cristalinas de goethita (G), FeO(OH) e boemita (B), AlO(OH) , respectivamente, de acordo com as caracterizações realizadas no software PDXI 2.0

e cartas cristalográficas ICDD-01-074-2195 para a goethita e ICDD-01-088-2110 para a boemita. Vale destacar a amostra F, para o hidróxido de ferro puro obtido em pH 8, onde não se obteve fase cristalina do mesmo, indicando que o pH de síntese apresentou efeito na cristalinidade da espécie obtida.

Considerando ainda o efeito do pH na síntese dos hidróxidos puros, verifica-se que para o alumínio, o aumento do pH contribuiu para uma maior organização estrutural, pois os picos característicos da boemita na amostra J se apresentaram relativamente mais intensos, finos e melhores definidos em comparação à amostra obtida em pH 6 (amostra E).

Para os hidróxidos mistos obtidos em pH 6 (Figura 8 a)), constata-se que quando da mistura dos géis precursores na proporção de 70%Fe:30%Al a estrutura da goethita é destruída (Figura 8 a) - amostra B)), porém é observado um pico largo na região de 35° (2θ), o qual não se refere à estrutura da goethita e nem da boemita (amostras A e E), indicando a possível formação de uma nova fase. Quando aumentou-se o teor de alumínio de 30% para 50% (amostra C), verificam-se picos definidos e de intensidade considerável, característicos para a fase goethita e picos largos de baixa intensidade da fase boemita, o mesmo comportamento é verificado para amostra contendo 70% de alumínio e 30% de ferro (amostra D). Para estas duas amostras verifica-se que o pico largo na região de 35° (2θ) torna-se mais intenso de acordo com o aumento no teor de Al, indicando, a possível formação de uma fase mista de hidróxido de ferro e alumínio, devido à substituições isomórficas de ferro por alumínio.

Para as amostras de hidróxidos mistos obtidos em pH 8 (Figura 8 b)), verifica-se de maneira geral que após a mistura dos géis a fase amorfa do precursor de hidróxido de ferro passa a apresentar maior grau de cristalinidade, onde surgem picos característicos da goethita devido à adição do hidróxido de alumínio. A amostra contendo a proporção 50%Fe:50%Al (amostra H) se destaca entre todas as amostras de hidróxido sintetizadas por apresentar picos característicos da goethita melhor definido e mais intensos (maior cristalinidade).

As amostras nas proporções 70%Fe:30%Al e 30%Fe:70%Al, amostras G e I, respectivamente, além de apresentarem picos de baixa intensidade característicos da goethita, apresentam um pico largo na região de 35° (2θ), indicando uma possível formação de uma fase mista. Comparando-se estas amostras com aquelas obtidas

em pH 6 (amostras B e D) o pico anteriormente citado se mostra mais intenso e melhor definido, indicando que o teor de alumínio misturado está influenciando a estrutura dos materiais mistos.

A Figura 8 – c) mostra os difratogramas dos óxidos obtidos a partir da calcinação dos hidróxidos sintetizados em pH 6. Verificam-se nos difratogramas dos óxidos de ferro e alumínio puros, amostras K e O, picos característicos das fases hematita (Fe_2O_3) e alumina (Al_2O_3), dados obtidos pelo software PDXI 2.0 e cartas cristalográficas ICDD-01-072-0469 e ICDD-00-004-0875, respectivamente. As mesmas fases são observadas para as amostras obtidas a partir dos hidróxidos sintetizados em pH 8 (amostras P e T). As fases dos óxidos de ferro puros se mostram bem cristalinos com picos característicos finos e intensos, enquanto que os óxidos de alumínio possuem baixa cristalinidade apresentando picos característicos largos. Isso se deve possivelmente ao fato de que a temperatura de calcinação empregada neste trabalho está abaixo da temperatura de obtenção de fases altamente cristalinas do óxido de alumínio (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Observa-se nos difratogramas das amostras dos óxidos mistos nas duas faixas de pH avaliadas nas amostras contendo as proporções 70%Fe:30%Al e 50%Fe:50%Al, que o pico característico da hematita em $35,7^\circ$ (2θ) diminui de intensidade em relação ao pico em $33,1^\circ$ (2θ), também característico da hematita. Tal observação indica que a presença do alumínio interfere na estrutura da fase predominante do óxido de ferro (III).

Para as amostras contendo a razão 30%Fe:70%Al, os picos característicos da hematita se apresentam com perfis diferentes do precursor óxido de ferro puro, reforçando a possibilidade da influência do alumínio nas propriedades estruturais. Não foram observados picos característicos da fase alumina nas amostras mistas.

Com os dados obtidos, acredita-se que pode ter ocorrido substituições isomórficas de espécies de ferro por espécies de alumínio, e devido às diferenças de raios iônicos destes cátions, houve reorganização dos planos cristalinos em ângulos de difração de $33,1^\circ$ (2θ), sendo que este ângulo se refere ao plano (211), o qual é mostrado na Figura 9, assim como a estrutura da hematita.

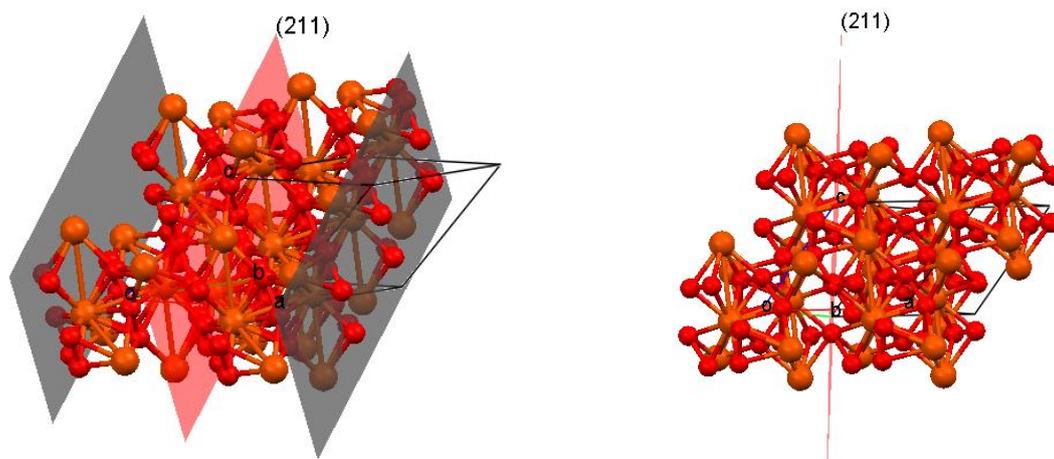


Figura 9 - Representação da estrutura da hematita e dos planos (211) referentes ao pico em $33,1^\circ$ (2θ) nos difratogramas de raios X das amostras. Imagens geradas pelo software livre Mercury 1.4.2.

Fonte: Própria.

O plano (211) da hematita se refere a um corte entre os ânions oxigênio ligados aos cátions ferro e, com a adição do hidróxido de alumínio na etapa de formação dos precursores dos óxidos mistos, o polioxicátion de alumínio possivelmente interagiu com a fase de ferro fazendo com que ocorressem modificações, como observado nos difratogramas das amostras, onde o pico em $33,1^\circ$ (2θ) tornou-se mais fino e intenso.

Tabela 4: Distâncias dos planos de repetição (012) e (024)

	Amostra	2θ (012)	d (Å)	2θ (024)	d (Å)
pH 6	K	24,07	3,697	49,43	7,375
	L	24,06	3,698	49,52	7,362
	M	24,02	3,704	49,57	7,355
	N	24,13	3,688	49,54	7,359
	P	24,13	3,688	49,49	7,366
pH 8	Q	24,11	3,691	49,50	7,365
	R	24,13	3,673	49,66	7,343
	S	24,15	3,685	49,51	7,36

Segundo Ding et al. (2015), a hematita possui um plano de repetição (012) e (024), com isso, seguindo a Lei de Bragg, calcularam-se as distâncias interplanares com o objetivo de verificar a influência do alumínio nas distâncias desses planos, como pode ser visualizado na Tabela 4, com a mudança dos ângulos as distâncias

dobraram, o que significa que houve substituição isomórfica do ferro por alumínio na estrutura da hematita, comprovando assim, a influência do alumínio nas distâncias desses planos.

5.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (IVTF)

Os espectros obtidos por IVTF das amostras mistas são apresentados nas Figuras 10 e 11 separados em grupos de hidróxidos e óxidos e de acordo com o pH 6 ou 8. Os valores referentes aos números de onda e suas respectivas atribuições são mostrados na Tabela 5.

Analisando-se os espectros de IVTF obtidos para os hidróxidos mistos de ferro e alumínio (Fe:Al) Figura 10 a) e b), observam-se vibrações na região de 3487 cm^{-1} para as amostras sintetizadas tanto em pH 6 quanto em pH 8, que são características do estiramento da ligação O-H da água, indicando a formação das fases hidróxido (DING et al., 2015). As vibrações entre 1330 e 1637 cm^{-1} correspondem às vibrações de deformação angular das moléculas de água. (BINI, 2009).

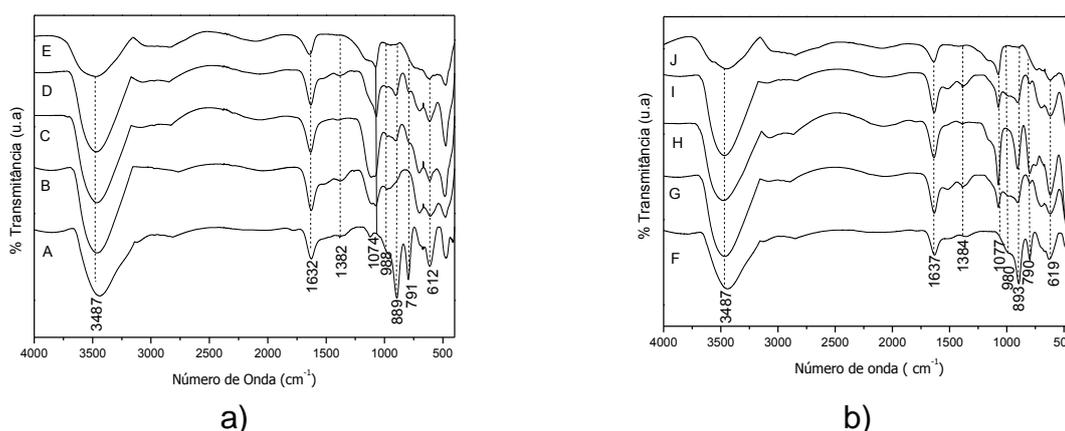


Figura 10 – Espectros de IVTF dos hidróxidos mistos de Fe:Al a) pH 6, b) pH 8
Fonte: Própria.

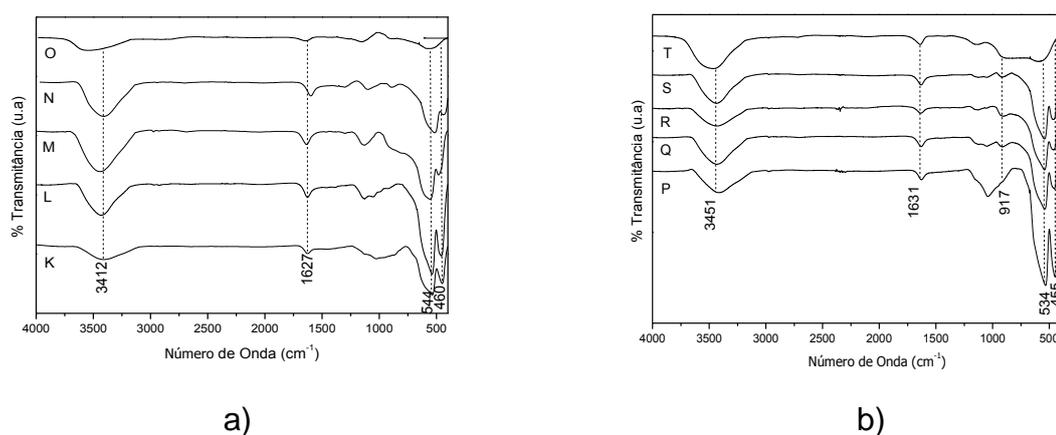


Figura 11 - Espectros de IVTF dos óxidos mistos de Fe:Al a) pH 6, b) pH 8
Fonte: Própria.

Vibrações na região entre 980 e 1077 cm^{-1} são características à simetria (tetraédrica) e geometria molecular do íon SO_4^{2-} . Entretanto, na amostra B, esta banda é a mais intensa podendo ser atribuído ao fato que o processo de lavagem não foi suficiente para eliminar todo o sulfato presente na síntese do hidróxido, ou ainda, pode ter sido formada uma fase contendo este ânion (TRESINTSI et al., 2014).

Tabela 5 - Bandas características para os hidróxidos e óxidos mistos de ferro e alumínio

Hidróxidos mistos	
Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3487	Estiramento da ligação O-H
1632, 1637	Vibração de deformação angular das moléculas de água
1382, 1384	Vibração de deformação angular das moléculas de água
1074, 1077	Simetria e coordenação molecular do íon SO_4^{2-}
988, 980	Simetria e coordenação molecular do íon SO_4^{2-}
889, 893	Goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$)
791, 790	Estiramento Fe-OH-Fe
612, 619	Vibrações características a M-O e de flexão M-O-H
Óxidos mistos	
Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3412, 3451	Vibrações O-H
1627, 1631	Vibrações O-H

917
544, 534
460, 455

Ligações Al-O
Hematita – Fe₂O₃
Hematita – Fe₂O₃

Em aproximadamente 890 cm⁻¹ encontra-se uma banda correspondente à Goethita (α -FeOOH) (exceto nas amostras E e J) (NAMDURI et al., 2008). A identificação da goethita pela técnica de IVTF pode ser relacionada com os difratogramas das amostras, onde esta fase do hidróxido de ferro também foi identificada.

Comparando-se a definição das bandas nos espectros de IVTF com a cristalinidade dos materiais pela técnica de DRX, verifica-se para as amostras preparadas em pH 6 (Figuras 10 a) e Figura 8 a)) que a amostra A apresentou banda em aproximadamente 890 cm⁻¹ mais intenso e definido e esta mesma amostra apresentou picos de difração da fase goethita mais intensos e definidos. Relacionando-se novamente as duas técnicas anteriormente citadas, porém para as amostras obtidas em pH 8, verifica-se que a banda no espectro de IVTF (Figura 10 b)) em ~890 cm⁻¹ da amostra de goethita pura se mostra largo e com menor definição em comparação à amostra A, indicando menor cristalinidade do material, tal suposição é apoiada pelo difratograma de raios X desta amostra (Figura 8 b)) onde o material se mostrou amorfo.

Ainda analisando a vibração em 890 cm⁻¹, porém, para as amostras mistas, verifica-se que esta banda é mais intensa e melhor definida nos espectros de IVTF naquelas amostras que se mostraram mais cristalinas na técnica de DRX, tal observação é melhor destacada para a amostra H. Tais observações indicam que quanto mais intenso e melhor definida a banda nos espectros de IVTF em 890 cm⁻¹ o material se apresenta mais cristalino. Outra banda de vibração nos espectros de IVTF que se relacionam com a cristalinidade da fase goethita é a banda na região de 791 cm⁻¹ para estiramento Fe-OH-Fe no plano (RAHIMI et al., 2015), onde quanto mais cristalino o material, mais intensa e melhor definida se mostra esta banda de vibração.

Para todos os hidróxidos, os espectros de IVTF apresentaram bandas de absorção na região de 612 e 619 cm⁻¹ características a M-O e de flexão M-O-H, onde M = Fe ou Al (WANG et al., 2016).

Comparando-se os espectros das amostras de hidróxido obtidas em pH 6

com aquelas em pH 8 verifica-se na região de 3487 a 1384 cm^{-1} que as vibrações se mantiveram para todos os hidróxidos, com diferenças próximas na intensidade do sinal.

Em torno de 980 cm^{-1} as amostras com maior teor de alumínio se apresentaram melhores definidas em ambos os pH, devido possivelmente a melhor estruturação da fase goethita, como observado pela técnica de DRX (Figura 8).

Na região de 1077 cm^{-1} as vibrações em pH 8 se mostraram melhor definidas em comparação aos espectros de IVTF das amostras obtidas em pH 6. Na região entre 890 e 700 cm^{-1} observa-se que com o aumento do teor de alumínio ocorre a redução da intensidade das bandas e que no pH 8 ficaram mais intensas em comparação ao pH 6. As vibrações entre 612 e 480 cm^{-1} permaneceram com bandas bem definidas em todos os hidróxidos.

Em se tratando dos espectros de IVTF obtidos para os óxidos mistos de ferro e alumínio preparados em pH 6 e 8 (Figura 11 a) e 11 b)), observam-se bandas nas regiões de 3412 e 3451 cm^{-1} características das vibrações de estiramento das ligações O-H com baixa intensidade e mais largos em comparação aos precursores hidróxido (Figura 10), isso se deve ao processo de desidroxilação. A mesma consideração é feita para as bandas em 1627 e 1631 cm^{-1} corresponde à flexão das ligações O-H (DING et al., 2015).

Segundo Basu et al. (2012), na região de 1020 a 915 cm^{-1} as vibrações são características da fase Al-O, nas amostras Q, R, S e T essa banda foi visível em 917 cm^{-1} , o que indica a presença de espécies de alumínio na estrutura da hematita, como discutido para as análises de DRX destas amostras. O fato desta banda ter se destacado nas amostras sintetizadas em pH 8 mostra a influência desta variável, indicando que o pH possivelmente contribui para maiores teores e/ou melhor estruturação dos sítios de alumínio na estrutura da hematita.

Existe ainda a presença de duas outras bandas nas amostras que contém ferro, em 544 e 450 cm^{-1} para o pH 6 e 534 e 455 cm^{-1} para pH 8, indicando a presença da Hematita (DING et al., 2015). No que tange as amostras O e T, é possível observar as vibrações características do óxido de alumínio na região de 600 a 400 cm^{-1} , para a amostra que contém somente alumínio.

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Os hidróxidos sintetizados em pH 6 (Figuras 12 e 13) e óxidos (Figuras 14 e 15) foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura.

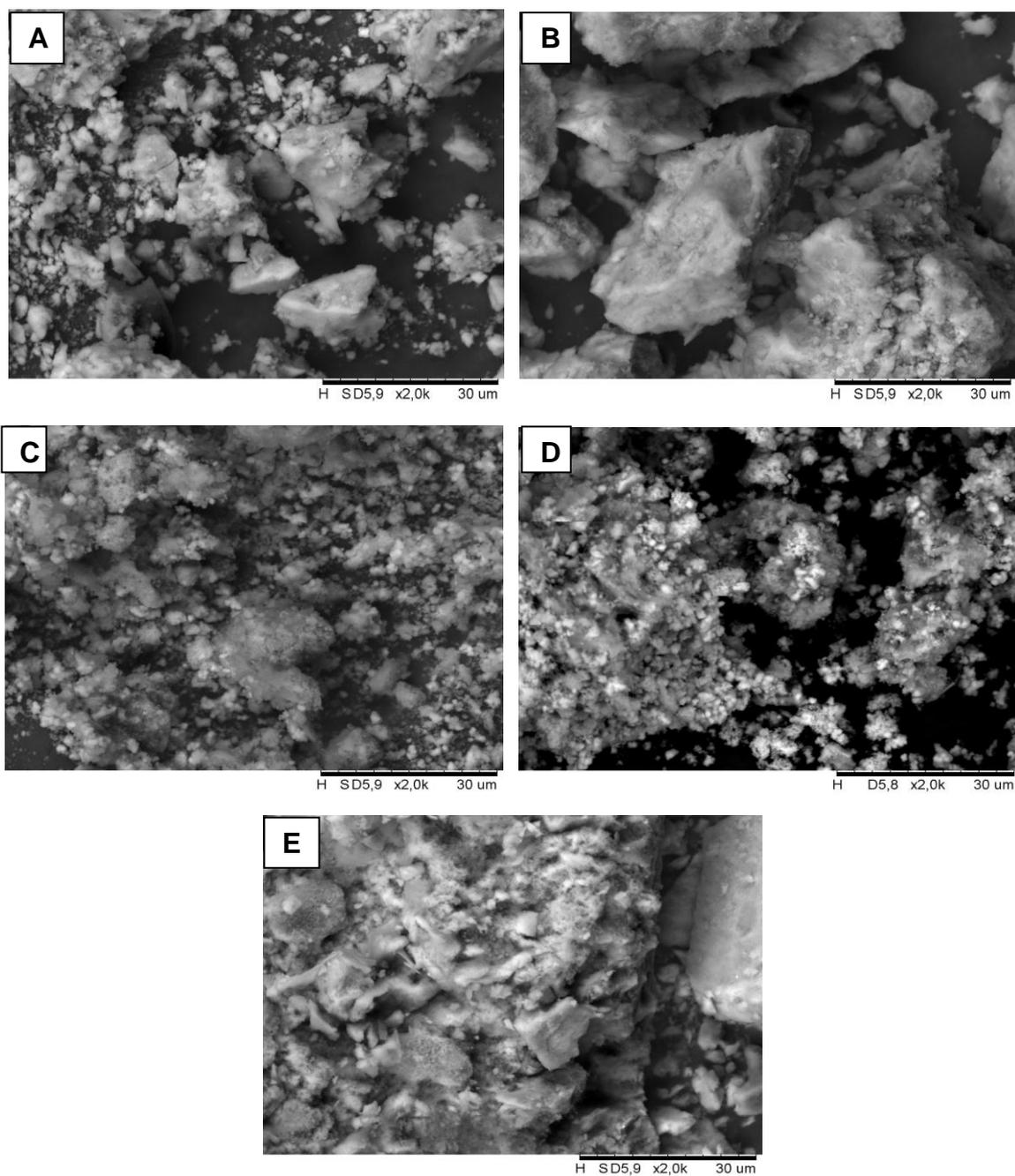
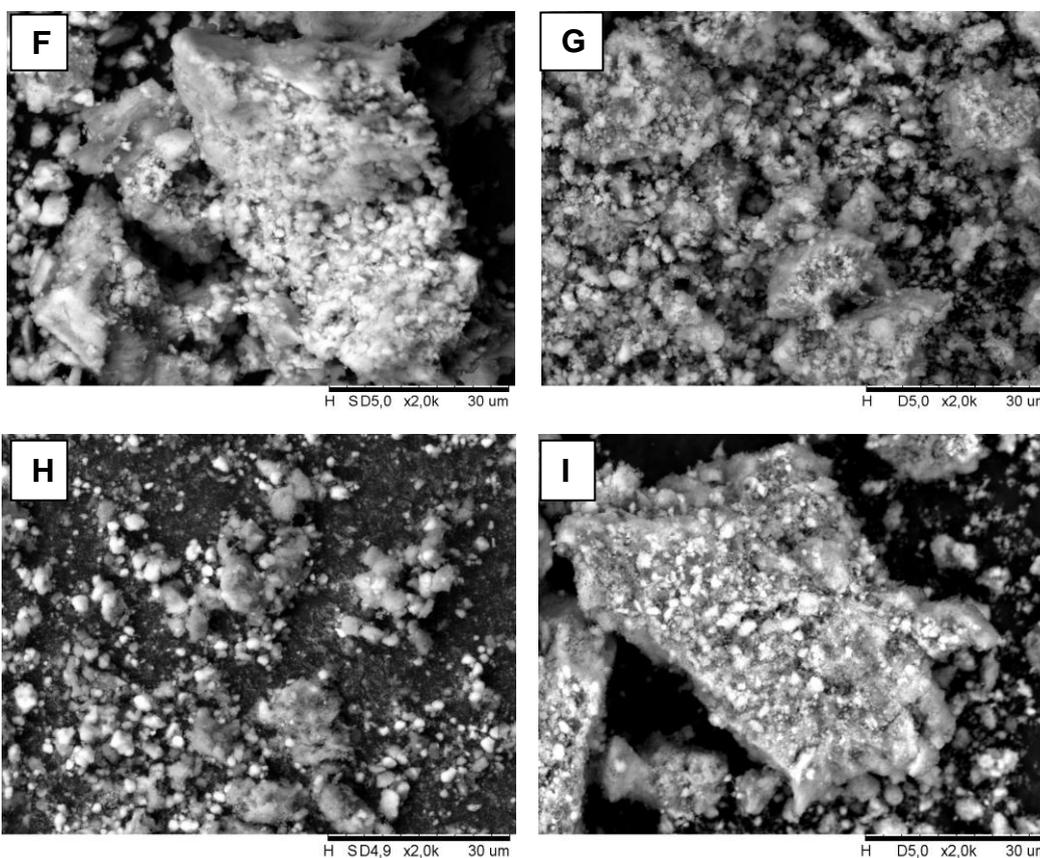


Figura 12 - Micrografias eletrônicas de varredura dos hidróxidos mistos de ferro e alumínio

(Fe:Al) obtidos em pH 6. Amostras A, B, C, D e E
Fonte: Própria.

As micrografias A-E da Figura 12 mostram a morfologia dos hidróxidos de ferro e alumínio sintetizados em pH 6. Conforme observado na Figura 12 A, para o hidróxido de ferro puro, ocorreu a formação de partículas com distribuição de tamanho não uniforme. Para a amostra B (Figura 12 B), quando foram adicionados 30% em mol de alumínio na composição, verifica-se a presença de grânulos maiores em comparação a amostra contendo apenas ferro (Figura 12 A). Nota-se que o aumento da quantidade de alumínio nas amostras (Fe:Al nas proporções 50:50 e 30:70) acarretou na formação de pequenas partículas uniformes e com boa distribuição (Figuras 12 C e 12 D). Na amostra E, com ausência de Fe (Figura 12 E), notou-se a formação de um aglomerado de grãos de diferentes tamanhos.

As amostras de hidróxidos sintetizados em pH 8 também foram caracterizadas por MEV, e as micrografias eletrônicas são mostradas na Figura 13.



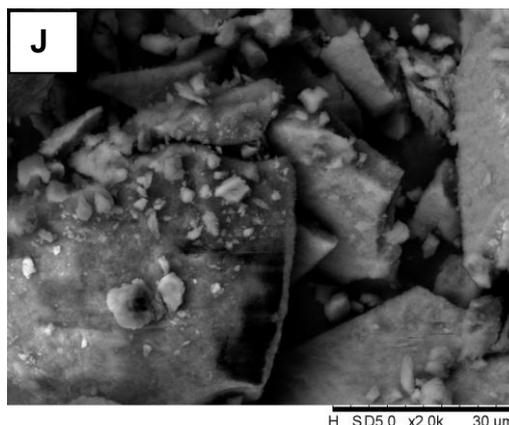


Figura 13 - Micrografias eletrônicas de varredura dos hidróxidos mistos de ferro e alumínio (Fe:Al) obtidos em pH 8. Amostras F, G, H, I, J
Fonte: Própria.

Na Figura 13 F, para a amostra sem alumínio, verifica-se que há uma distribuição não uniforme de granulometria, de maneira que existem grãos pequenos incrustado nos grãos maiores. Para a micrografia 13 G, em que a amostra é formada por uma proporção de Fe:Al (70%-30%) também observa-se a existência de partículas com distribuição de tamanho não uniforme e sem morfologia definida. Para a amostra contendo 50% de Fe e 50% de Al (amostra H), as partículas apresentaram morfologia indefinida. Na Figura 13 I, cuja amostra contém uma quantidade maior de Al em relação ao Fe (70%-30%), nota-se uma partícula grande com diversos grãos extremamente pequenos depositados sobre ela. Comparando-se esta amostra com a que contém 100% de Al (Figura 13 J), acredita-se que a existência da grande partícula possivelmente se deva à estrutura de hidróxido de alumínio e que as partículas menores sejam atribuídas a estruturas de hidróxido de ferro.

A Figura 14 mostra as micrografias eletrônicas dos óxidos obtidos a partir dos

hidróxidos sintetizados em pH 6.

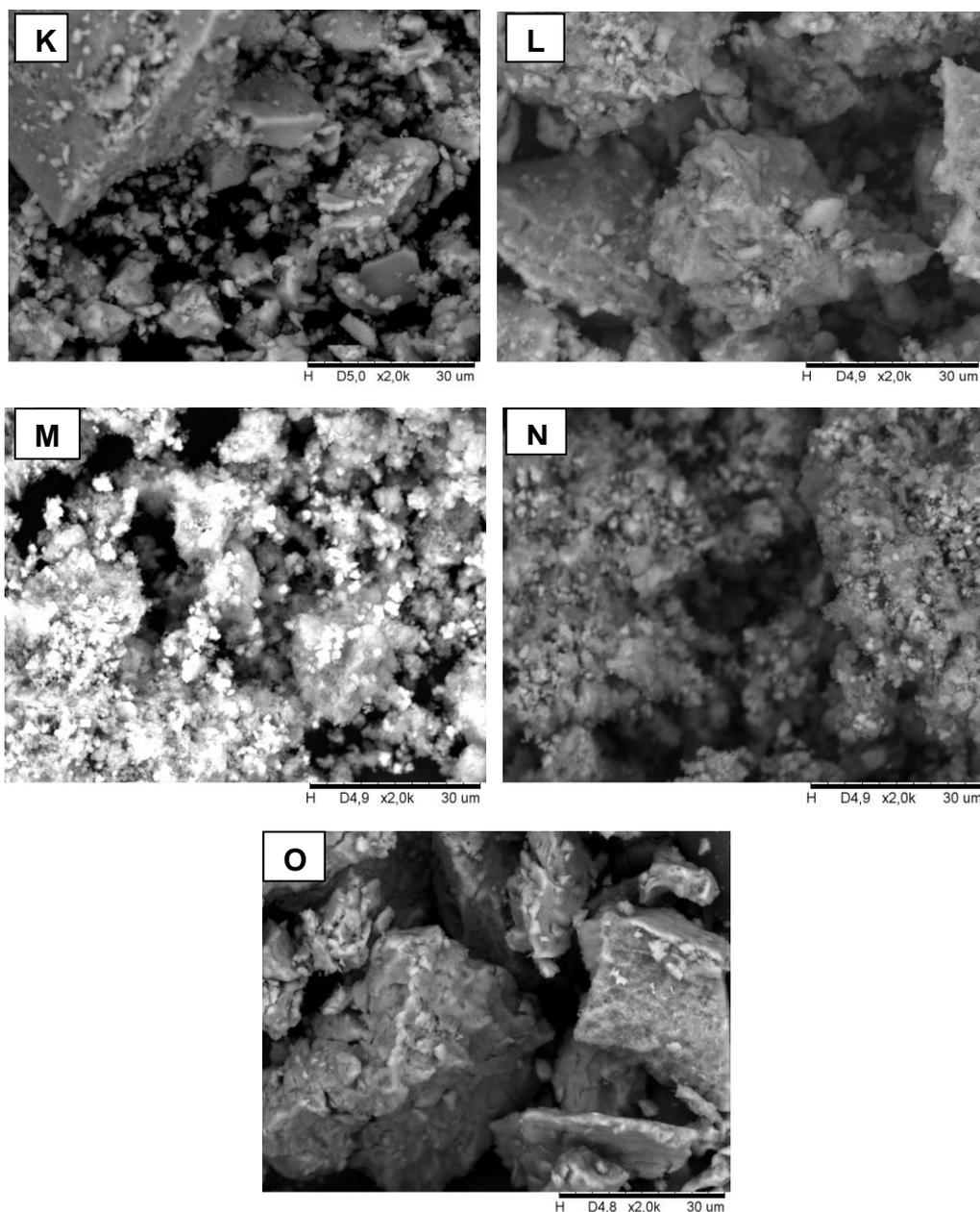
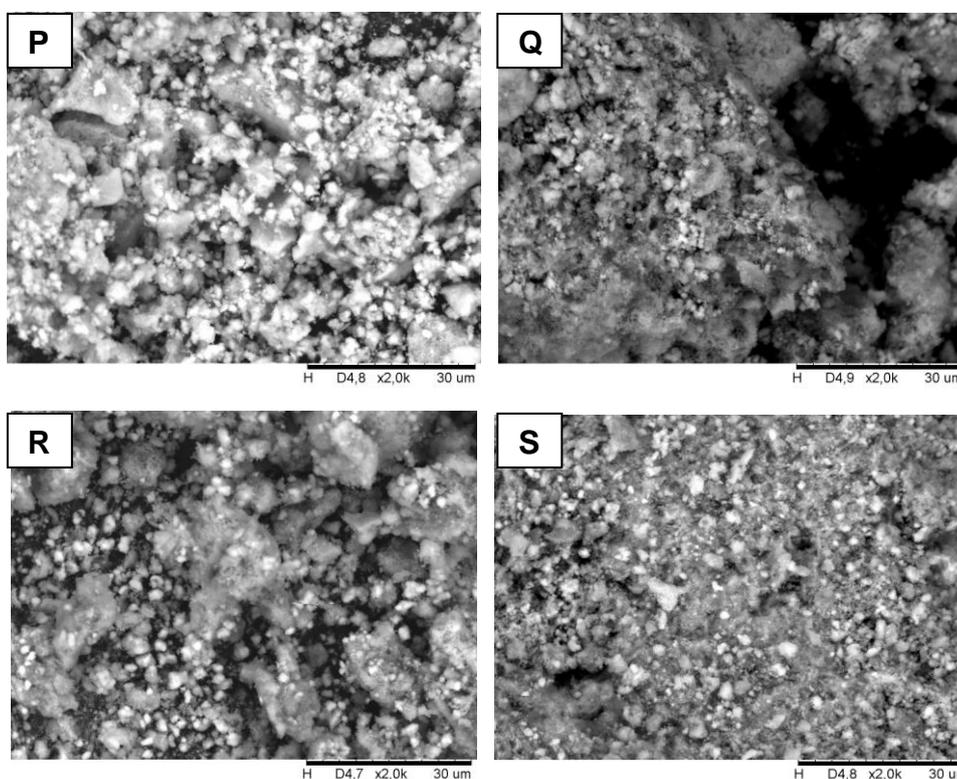


Figura 14 - Micrografias eletrônicas de varredura dos óxidos mistos de ferro e alumínio (Fe:Al) em pH 6. Amostras K, L, M, N, O
Fonte: Própria.

Na Figura 14 K, que se refere a amostra contendo somente Fe, as partículas formadas apresentam-se com distribuição de tamanho não uniforme. Entretanto, quando esta amostra é comparada com o seu hidróxido precursor (Figura 12 A), verifica-se que as partículas estão mais aglomeradas e maiores do que

encontravam-se anteriormente. Para a amostra L (Figura 14 L) nota-se a influência da presença de Al sobre o Fe, onde as partículas formadas são grandes. Comparando esta amostra com o seu hidróxido precursor (Figura 12 B), verifica-se a presença de cristais menores dispersos pela amostra. Quando houve o aumento no teor de Al nas amostras M e N (Figuras 14 - M e N), assim como nos seus hidróxidos precursores, ocorre a aglomeração de partículas ainda menores. Para amostra contendo 100% de Al (Figura 14 O), ocorreu a formação de grãos grandes.

As micrografias eletrônicas dos óxidos obtidos em pH 8 (Figura 15) indicam que na amostra contendo apenas Fe (Figura 15 P) os grãos apresentam-se de diversas formas e tamanhos. Na Figura 15 Q há um aglomerado de partículas com superfície rugosa, enquanto que em 15 R e 15 S os grãos estão distribuídos de forma homogênea. Em 15 S não evidenciou-se a formação de um aglomerado de partículas como ocorreu em seu hidróxido precursor. Na Figura 15 T, verifica-se que houve a formação de um material com superfície regular e sem a deposição de partículas menores, como ocorreu para as demais amostras que continham ferro ou alumínio em sua totalidade. A amostra que continha somente Al corroborou com as demais que estavam em outras condições de pH.



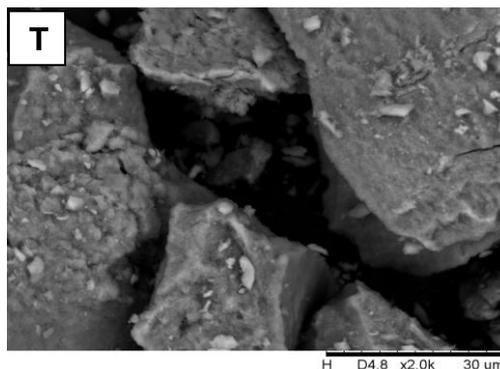


Figura 15 - Micrografias eletrônicas de varredura dos óxidos mistos de ferro e alumínio (Fe:Al) em pH 8. Amostras P, Q, R, S, T
Fonte: Própria.

De maneira geral percebe-se que uma das principais diferenças dos hidróxidos em relação aos óxidos está na forma com que as partículas agruparam-se após a etapa de calcinação. Isto possivelmente ocorreu devido ao processo de desidroxilação, acarretando em alterações estruturais, tal evidência é relacionada com as observações feitas para os resultados da técnica de DRX.

De fato o pH influenciou no tamanho das partículas tanto para os hidróxidos quanto para os óxidos mistos. Em se tratando das amostras contendo somente ferro, estas apresentaram a aglomeração de pequenos grãos, enquanto que nas amostras que continham só alumínio, os grãos formados eram de grande proporção e sem morfologia definida.

5.4 COLORIMETRIA

A Tabela 3 mostra imagens dos pós obtidos das amostras de hidróxido (A – J) e óxidos (calcinação à 600 °C amostras K – T). A técnica de colorimetria fornece dados que servem de parâmetros para determinação da coloração das amostras, estes parâmetros estão divididos em luminosidade (L^*), tendência da cor do verde ao vermelho (a^*), tendência da cor do amarelo ao azul (b^*) e o ângulo Hue (h), o qual indica a tonalidade e a cromaticidade da cor (C^*). Os valores obtidos para cada parâmetro das amostras são mostrados na Tabela 6.

As amostras de hidróxido contendo 100% de Al apresentaram um comportamento distinto ao observado para as amostras de Fe, em que variou-se o

pH. Nas Amostras E e J observa-se diferenças significativas em todos os valores dos parâmetros ópticos medidos e com o aumento do pH a Amostra J apresentou maior tendência para cores claras (mais branco), isso se deve possivelmente a estrutura melhor organizada para o hidróxido de alumínio obtido em pH 8, como observado pela técnica de DRX.

Em geral as demais amostras (B, C, D, G, H, e I) apresentaram parâmetros próximos, mesmo com o aumento do pH.

Nas amostras O e T dos óxidos que continham somente alumínio nota-se que os parâmetros de luminosidade ficaram próximos entre si, sendo possível observar que com o aumento do pH, a amostra T apresentou uma luminosidade mais intensa em comparação com a amostra O, no entanto os fatores a^* , b^* , C^* e h apresentaram mudanças significativas, mas não podendo ser visualizado a olho nu, isso se deve, novamente, à organização estrutural semelhante entre as amostras, como observado pela técnica de DRX. Já nas amostras L, M, N, P, Q, R e S apresentaram parâmetros próximos uns dos outros, mesmo com o aumento do pH.

Tabela 6 - Valores dos parâmetros colorimétricos dos hidróxidos e óxidos mistos de ferro e alumínio (Fe:Al) obtidos em pH 6 e 8 – Sistema CIELAB

Amostras	Parâmetros				
	L^*	a^*	b^*	C^*	H
A	34,85	6,63	8,28	10,60	54,34
B	33,75	5,25	5,79	7,82	47,78
C	40,62	9,96	15,60	18,51	57,45
D	37,59	9,42	12,79	15,89	53,63
E	38,65	-0,39	-9,03	0,39	184,88
F	34,54	6,45	6,70	9,30	46,07
G	35,12	8,96	9,90	13,35	47,85
H	39,81	8,35	12,57	15,09	56,40
I	37,36	8,56	10,20	13,32	49,99
J	61,34	-0,92	1,40	1,68	123,26
K	31,68	5,22	3,18	6,11	31,31
L	31,98	6,00	4,31	7,38	35,67
M	35,46	13,33	10,44	16,93	38,07
N	33,03	9,12	6,72	11,33	36,39
O	63,05	2,58	6,07	6,59	67,00
P	31,14	5,74	3,36	6,65	30,32

Q	33,92	9,63	6,77	11,77	35,11
R	34,32	10,11	6,96	12,27	34,53
S	33,31	9,03	6,75	11,27	36,79
T	61,44	-0,62	1,47	1,60	112,84

A partir dos dados discutidos, pôde-se determinar a diferença total de cor (ΔE – de acordo com a equação 1) para os hidróxidos e óxidos mistos em relação ao padrão. Foi estabelecido como padrão para comparação, as amostras de hidróxido e óxido contendo 100% de Ferro (Amostras A, F, K e P), pois este apresenta coloração vermelha intensa, característica à coloração da hematita como observa-se na Tabela 1, enquanto que espécies de alumínio são brancas. Os resultados para as comparações são mostrados na Tabela 7.

$$\Delta E_{ab} = ((\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2)^{1/2} \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo ΔE a diferença total de cor, ΔL a diferença em mais claro e escuro, Δa a diferença em vermelho e verde e Δb a diferença em amarelo e azul (KONICA MINOLTA, 2013).

De acordo com a Tabela 7 observa-se para os hidróxidos e óxidos mistos, que o aumento de pH de preparo dos materiais não influenciou significativamente na propriedade de cromaticidade, pois os valores da diferença de cor se encontram próximos. No entanto, quando a amostra apresentou 50% de cada metal em sua composição, houve diferença cromática relevante em comparação às amostras contendo 30% e 70% de alumínio.

Coincidentemente as amostras que apresentaram maiores diferenças de cor (Fe:Al – 50%:50%) são àquelas que apresentaram, de maneira geral, diferenças estruturais mais significativas, como observado pelas técnicas de DRX e IVTF.

Levando em consideração os hidróxidos, as amostras C e H se destacaram nas diferenças de cor, assim como, entre as amostras de hidróxidos mistos, apresentaram maior cristalinidade, quando caracterizadas pela técnica de DRX (Figura 8). Os óxidos derivados destas amostras também se destacaram pelas diferenças de cor, e novamente, foram as amostras que apresentaram diferenças estruturais que mais se destacaram comparando-se com as outras amostras, pois

nas amostras M e R, de maneira geral, nos dois casos, o pico em $33,1^\circ$ (2θ) no difratograma de raios X se apresentou mais intenso em comparação ao pico em $35,7^\circ$ (2θ), devido às substituições isomórficas de Fe^{3+} por Al^{3+} . Tal observação, possivelmente contribuiu para as diferenças de coloração dos materiais.

Tabela 7 – Diferença total da cor da amostra em relação ao padrão pH 6 e pH 8 para os hidróxidos e óxidos

	ΔE_{ab}
Amostra A e Amostra B	3,051
Amostra A e Amostra C	9,897*
Amostra A e Amostra D	5,969
Amostra F e Amostra G	4,108
Amostra F e Amostra H	8,114*
Amostra F e Amostra I	4,965
Amostra K e Amostra L	1,405
Amostra K e Amostra M	11,523*
Amostra K e Amostra N	5,437
Amostra P e Amostra Q	5,873
Amostra P e Amostra R	6,494*
Amostra P e Amostra S	5,120

* indica as amostras que apresentaram maiores diferenças de cor, ou seja, as amostras contendo proporções Fe:Al 50%:50%.

6 DISCUSSÃO SOBRE A ESTRUTURA DOS MATERIAIS MISTOS

Como observado pelas técnicas de DRX, IVTF e MEV, os materiais mistos apresentaram diferenças estruturais e morfológicas em comparação aos precursores puros, ou seja, que não apresentaram misturas entre Fe e Al em sua composição.

De acordo com a literatura, fases de hidróxido e óxido de ferro apresentam naturalmente substituições de cátions Fe^{3+} por outros cátions de mesma carga, como o Al, Co, Cr, Ga, V, Mn e Sc.

As substituições dependem do raio iônico das espécies e da carga do metal. É adequado que o raio iônico do substituinte apresente uma diferença de até 18% para mais ou para menos em relação ao Fe^{3+} .

Como observado pela técnica de DRX (Figura 8), de maneira geral, foram obtidas estruturas dos hidróxidos baseados na fase goethita que é a mais estudada para a obtenção de óxidos substituídos com Al, esse fenômeno acontece amplamente em amostras naturais. As substituições isomórficas ocorrem devido ao fato que o cátion Al^{3+} é 17% menor que a espécie Fe^{3+} , sendo possíveis substituições de até 1/3 de ferro por alumínio. Tais observações possivelmente justificam o motivo de não se ter verificado teores significativos de fases baseadas nos hidróxidos/óxidos de alumínio e/ou formação de novas fases mistas.

Também é reportado na literatura que substituições de Al influenciam nas vibrações O-H nos espectros de IVTF, onde as bandas referentes ao estiramento e deformação se tornam mais largas devido à defeitos estruturais conforme aumenta-se o teor de Al substituinte. Observando-se os espectros da Figura 10, verifica-se que esta consideração está presente nas amostras, principalmente no que se diz respeito ao sinal em aproximadamente 1630 cm^{-1} , para os dois pH avaliados, cuja banda se torna mais alargada conforme foi aumentado o teor de Al em relação à Fe.

O pH e a temperatura são parâmetros fundamentais nas substituições isomórficas do Fe por Al. Em valor de pH levemente ácido, como o pH 6, o alumínio forma espécies pouco carregadas, AlOH^{2+} e $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, e em condições alcalinas, são formadas espécies $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, a qual é mais adequada para promover as substituições isomórficas com espécies de Fe. Neste trabalho não foram realizadas caracterizações quantitativas, sendo assim, não é possível afirmar se o pH

apresentou influência no teor de Al presente nas amostras mistas.

A respeito da influência da temperatura nas substituições, a literatura mostra aumentos desta variável diminuem a incorporação de Al, isso ocorre na faixa de 25 à 70 °C, essa diminuição é justificada pelo rápido crescimento dos cristais. A temperatura empregada na síntese dos materiais deste trabalho foi de 80 °C, portanto, os teores de alumínio misturados não são esperados em análises quantitativas (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Nas amostras calcinadas quando caracterizadas por IVTF, evidenciou-se que a formação da fase hematita acontece em todas as amostras que contém ferro, indicando que este mascara estruturas baseadas no alumínio. Isto pode ter acontecido, pois as fases do ferro são propícias a formação na temperatura em que foram calcinadas, 600 °C. Já para que as bandas características do alumínio ficassem mais evidentes, as amostras deveriam ser calcinadas em temperaturas próximas a 1000 °C explicando o fato de que as vibrações foram pequenas nas amostras contendo somente alumínio (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As análises realizadas para caracterização dos hidróxidos e óxidos mistos por DRX apresentaram a formação de fases cristalinas, em algumas amostras puras e mistas, evidenciado que o pH de síntese influenciou na formação de tais fases, assim como a temperatura e a proporção de ferro e alumínio.

Foi evidenciado pela técnica de difratometria de raios X que nas amostras calcinadas houve substituições isomórficas de ferro por alumínio. Pelo IVTF foram observadas vibrações características dos metais, do íon SO_4^{2-} , da água, presença de Goethita e Hematita, sendo que em alguns casos as bandas reduziram sua intensidade ou desapareceram após a calcinação.

Por intermédio do MEV verificou-se a influência do pH, visualizando a formação de partículas com tamanhos diversificados e a presença de aglomerações. Em decorrência das diferentes proporções utilizadas.

Na técnica de colorimetria, as análises dos parâmetros mostraram que de maneira geral não ocorreram mudanças significativas. Entretanto, após a calcinação os materiais apresentaram aspecto mais avermelhado, característico da coloração da hematita, e nas amostras em que as propriedades estruturais se destacaram, foram observadas as diferenças colorimétricas mais relevantes.

As fases predominantes nas amostras que continham ferro foram a goethita (hidróxidos) e a hematita (óxidos), contudo é importante ressaltar que a transição de fase da goethita para a hematita ocorre com aquecimento a partir de 200 °C. As fases do alumínio são propícias a formação em temperaturas próximas de 1000 °C, que justifica, possivelmente, o porque as bandas características do alumínio não apareceram nas amostras mistas caracterizadas por IVTF.

Este trabalho se destaca, por empregar o método sol-gel diferentemente da comumente reportada na literatura (coprecipitação). Este método apesar deste não ser o mais utilizado apresentou resultados interessantes.

Os materiais apresentaram algumas características que indicam a possibilidade de utilização na indústria como catalisadores, pigmentos e no tratamento de efluentes pelo processo foto-fenton entre outras.

8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de continuação de pesquisa na área de síntese e caracterização de hidróxidos e óxidos mistos de ferro e alumínio, faz-se necessário caracterizar os materiais obtidos por outras técnicas, como Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS), Absorção Atômica, Termogravimetria (TG), e também testar a aplicação do material no tratamento de corantes na indústria por Foto-Fenton.

REFERÊNCIAS

ANAISSE, F.J.; VILLALBA, J.C.; FUJIWARA S.T. Caracterização e propriedades do material coloidal nanoestruturado β - FeOOH/ BENTINITA. **Química Nova**, v.32, n.8, p. 1-7, 2009.

ATKINS, P. W.; JONES, Loretta. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Porto Alegre, RS, 2012.

BASU, T.; GUPTA, K.; GHOSH, U. C.; **Performances of As(V) adsorption of calcined (250 °C) synthetic iron(III)–aluminum(III) mixed oxide in the presence of some groundwater occurring ions**. *Chemical Engineering Journal*, v. 183, p. 303-314, 2012.

BERTSCH, P. M.; MILLER, W. P.; ANDERSON, M. A.; ZELAZNY, L. W. **Coprecipitation of iron and aluminum during titration of mixed Al^{3+} , Fe^{3+} , and Fe^{2+} solutions**. *Clays and Clay Minerals*, v. 37, n. 1, p. 12-18, 1989.

BINI, Marcia F. **Preparação e caracterização de compostos Fe-Al-O pelo processo sol-gel**. 2009. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós graduação em Química Aplicada, área de concentração de Química Inorgânica, Universidade Estadual do Centro- Oeste, Guarapuava, 2009.

BRAGA, A. N. S.; NETO, J. F. D.; MENEZES, R. R.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A.; **Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura**. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.9, n. 2, p. 60-73, 2014.

CASTRO, R. H.R. **Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.

CHANG, Raymond.; GOLDSBY, Kenneth A. **Química**. Porto Alegre, 2013.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U.; **The iron oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. Weinheim, 2003.

CÓTICA, L. F. **Estudo das propriedades estruturais e magnéticas do sistema α - Fe_2O_3 – α – Al_2O_3 submetido à moagem de alta energia**. 2005. Tese (Doutorado

em Física) – Universidade Estadual de Maringá/Universidade Estadual de Londrina. Maringá, 2005.

CREPALDI; VALIM, 1997. **Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura propriedades e aplicações.** *Química Nova*, v. 21, n. 3, 1997.

DING, J; ZHONG, Q; ZHANG, S; CAI, W; **Size - andshape-controlled synthesis and catalytic performance of iron–aluminum mixed oxide nanoparticles for NO_x and SO₂ removal with hydrogen peroxide.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 283, p. 633-642, 2015.

GONÇALVES, M.; CASTRO, S.C.; OLIVEIRA, C.A.L.; GUERREIRO, C. M.; **Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro suportadas em matriz carbonácea: remoção do corante orgânico azul de metileno em água.** *Química Nova*, v. XY, n. 00, p. 1-4, 2009.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. **O processo sol-gel: Uma visão físico- química.** 1994.

KUBOTA, L. T.; ALFAYA, A. A.S., **A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores.** *Química Nova*, v. 25, n. 5, p. 835 – 841,2002.

KONICA MINOLTA. Entendendo o Espaço de Cor L*a*b*. Disponível em: <<http://sensing.konicaminolta.com.br/2013/11/entendendo-o-espaco-de-cor-lab/>>. Acesso em 15 de maio de 2016.

LI, D.; DING, Y.; WEI, X.; XIAO, Y.; JIANG, L.; **Cobalt-aluminum mixed oxides prepared from layered double hydroxides for the total oxidation of benzene.** *Applied Catalysis A: General*, v. 507, p. 130-138, 2015.

MAGALHÃES, F. **Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos.** 2008. Tese (Doutorado em Ciências - Química) – Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2008.

MAHAN, Bruce H.; MYERS, Rollie J. **Química: um curso universitário.** São Paulo,1995.

MORAES, L. A.S de; **Efeito magnetoelétrico em óxidos de titânio**

antiferromagnéticos. 2015. Dissertação (Mestrado). Instituto de Física para obtenção do título de Mestre em Ciências, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2015.

NAMDURI, H.; NASRAZADANI, S., **Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry.** *Corrosion Science*, p 2493- 2497, 2008.

NASSAR, E.J.; AVILA, L.R.; PEREIRA, P. F. S.; LIMA, O. J de.; ROCHA, L. A.; MELLO, C.; CIUFFI, K. J., **Eu (III) doped aluminium yttrium oxide.** *Química Nova*, v. 28, n. 2, p. 1–12, 2005.

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.

PAGANINI, P. P. **Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido misto de estanho/ titânio dopadas com lantanídeos para marcação biológica.** 2012. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012.

PAULING, L; HENDRICKS, S B. **The Structure of Hematite** *Journal of the American Chemical Society*, 1925, 47, 781-790.

PEDROSA, J.; COSTA, B. F. O.; PORTUGAL, A.; DURÃES, L.; **Controlled phase formation of nanocrystalline iron oxides/hydroxides in solution e An insight on the phase transformation mechanisms.** *Materials Chemistry and Physics*, v. 163, p. 88-98, 2015.

QUINA, F., **Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos.** *Química Nova*, v. 27, n. 6, p. 1028–1029, 2004.

QUANTOTEC. Cor e Luz: Colorimetria. Disponível em: <<http://www.quantotec.com/sp/Colorimetria.htm>>. Acesso em 26 de abril de 2016.

RAHIMI, S.; MOATTARI, R. M.; RAJABI, L.; DERAKHSHAN, A. A.; KEYHANI, M.; **Iron oxide/hydroxide (α,γ -FeOOH) nanoparticles as high potential adsorbents for lead removal from polluted aquatic media.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 23, p. 33-43, 2015.

ROCHA, C. D. **Estudo do processamento da alumina visando aplicação em geometria hemisférica**. 2011. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2011.

SANTOS dos, F. J; **Partículas nanométricas de magnetita**. 1997. Dissertação (Doutorado em Físico-Química). Universidade Estadual Paulista. 1997.

SILVA da, C. L. T; ZOTIN, J. L; CAMORIN, V. L. L; **Preparo de óxido de níbio suportado em alumina por deposição química em fase vapor: caracterização por espectroscopia vibracional e termogravimetria**. *Química Nova*, 1998.

TRESINTSI, S.; SIMEONIDIS, K.; PLIATSIKAS, N.; VOURLIAS, G.; PATSALAS, P.; MITRAKAS, M.; **The role of SO_2^{-4} surface distribution in arsenic removal by iron oxy-hydroxides**. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 213, p. 145-151, 2014.

VILLALBA, J. C; **Óxido-hidróxido de ferro nanoestruturado em argilas montmorilonitas**. 2008. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual do Centro-Oeste. Guarapuava, 2008.

WANG, Y; LI, F; DONG, S; LIU, X; LI, M., **A facile approach for synthesizing Fe-based layered double hydroxides with high purity and its exfoliation**. *Journal of Colloid and Interface Science*. p. 28-34, 2016.

ZATTA, L. **Preparação de óxidos mistos (Fe-Al) via processo sol gel**. 2007. I Encontro de Iniciação Científica do PROIC / UNICENTRO, 2007, Guarapuava. Disponível em: <<http://www.unicentro.br/pesquisa/anais/proic/2007/inicial.htm>>. Acesso em 11/ 11/ 2015.