

---

**MARCELO MÜLLER**

**EFEITO DOS PRECURSORES E TEMPERATURA DE TERMO-HIDRÓLISE NA  
FORMAÇÃO ÓXI-HIDRÓXIDOS DE FERRO**

**GUARAPUAVA – PR**

**2015**

---

---

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE**

**UNICENTRO - PR**

**EFEITO DOS PRECURSORES E TEMPERATURA DE TERMO-HIDRÓLISE NA  
FORMAÇÃO ÓXI-HIDRÓXIDOS DE FERRO**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**MARCELO MÜLLER**

**GUARAPUAVA – PR**

**2015**

---

---

Catálogo na Publicação  
Biblioteca Central da Unicentro, Campus Cedeteg

---

---

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Fauze Jacó Anaissi pela orientação, oportunidade concedida, apoio, ensinamentos, dedicação, entusiasmo e por sempre estar à disposição em todos os momentos.

Ao Co-orientador Professor Juan Carlo Villalba pelo auxílio em todas as etapas deste trabalho.

Aos Professores Maria Lourdes Felsner e Fábio Luiz Melquíades pela participação na minha banca de qualificação, por suas contribuições ao trabalho.

Aos meus pais, Pedro Müller e Selma Müller, os quais sempre disponibilizaram as melhores condições de estudo ao seu alcance.

A minha esposa Mariza Veiga Senk pelo amor, apoio, paciência e ajuda.

A minha família em especial a Renete, Azemir, Ricardo e Selminha por sempre estarem presentes em minha vida, incentivando a busca pelo conhecimento.

Ao grupo de pesquisa LabMat, Andréia, Andressa, Angélica, Cícero, Cristiane, Felipe, Karine, Janaina, Mariane, Tamara. Ao Filipe pela ajuda em varias discussões que me ajudaram muito.

Ao Manuel Fernando Gonzalez Huila pelas medidas de Espectroscopia Raman realizadas na Universidade de São Paulo - USP.

Aos Professores do grupo LabMat, Andressa Galli, Eryza Guimarães de Castro e Rafael Marangoni.

Aos Professores do programa de Pós-Graduação em Química da Unicentro.

As secretarias do Programa de Pós-Graduação em Química Neusa e Fernanda.

A Capes pela bolsa de estudos. Ao CNPq, FINEP e Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

Meus agradecimentos a todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

---

---

# Sumário

LISTA DE FIGURAS .....	v
LISTA DE TABELAS .....	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT .....	ix
INTRODUÇÃO .....	1
OBJETIVOS .....	3
OBJETIVO GERAL.....	3
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
CAPÍTULO 1 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	4
1.1 Ferro e sua Utilização .....	5
1.2 Decomposição Térmica dos Sais Precursores .....	6
1.3 Pigmentos e Tintas .....	9
CAPÍTULO 2- METODOLOGIA.....	13
2.1 Materiais Utilizados.....	14
2.2 Sínteses Realizadas no Laboratório .....	14
2.3 Sínteses dos Óxi-hidróxidos de Ferro.....	15
2.4 TÉCNICAS E INSTRUMENTAÇÃO.....	17
2.4.1 Análise Termogravimétrica Simultânea (TG/DTA) .....	17
2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS).....	17
2.4.3 Difratometria de Raios X (DRX) .....	17
2.4.4 Espectroscopia de Correlação Fotônica.....	18
2.4.5 Espectroscopia Raman .....	18
2.4.6 Espectroscopia no UV-Vis.....	18
2.4.7 Testes Aplicados – Pigmentos .....	18
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS .....	19

---

3.1 Sais de Ferro Precursores Inorgânicos.....	20
3.1.1 Comportamento Térmico .....	20
3.1.2. Morfologia e Composição Química do Resíduo de TG.....	24
3.1.3 Conclusões parciais.....	26
3.2 Óxi-Hidróxidos de Ferro por Termo-hidrólise.....	26
3.2.1 Difração de Raios X (DRX) .....	27
3.2.2 Espectroscopia Raman .....	29
3.2.3 Análise Elementar por Energia Dispersiva (EDS) .....	32
3.2.4. Propriedades Morfológicas - Imagens (MEV).....	33
3.2.5. Propriedades Texturais - Tamanhos de Partícula .....	35
3.2.6 Análises Termogravimétricas .....	39
3.2.7 Espectroscopia no UV-Vis.....	42
3.2.8 Rendimento Teórico e Experimental .....	43
3.2.9 Conclusões Parciais.....	45
3.3 Aplicação dos Pigmentos em Tinta Branca .....	46
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS .....	48
4.1 Caracterização dos Pigmentos Dispersos nas Tintas.....	49
4.1 Espectroscopia na Região do UV-Vis.....	49
4.2 Espectroscopia Raman.....	50
4.3 Conclusões Parciais .....	52
CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS .....	53
CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	54
PERSPECTIVAS FUTURAS.....	55
PRODUÇÕES CIENTÍFICAS .....	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS .....	57

---

---

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

DLS: Dispersão de luz dinâmica

DRX: Difração de raios X

LabMat: Laboratório de Materiais e Compostos Inorgânicos

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

MEV-EDS: Microscopia eletrônica de varredura com análise química por energia dispersiva

TG/DTG/DTA: Análise térmica simultânea

UV-Vis: Ultravioleta-visível

---

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Geometria de Coordenação Octaédrica Cristalina idealizadas para os sais de ferro ( $\text{FeCl}_3$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ). .....	7
<b>Figura 2.</b> Pigmento Naturais de óxidos de ferro. ....	10
<b>Figura 3.</b> Fluxograma da metodologia de síntese para óxi-hidróxidos de ferro ...	15
<b>Figura 4.</b> Frascos de reação utilizados para sintetizar os óxi-hidróxidos de ferro por hidrólise forçada (termo-hidrólise), amostras identificadas em função da temperatura de reação e dos precursores ( $\text{FeCl}_3$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ). .....	16
<b>Figura 5.</b> Curvas simultâneas TG-DTG-DTA obtidas para o cloreto férrico. Condições: massa: 11,208 mg, atmosfera de ar comprimido ( $\text{O}_2$ ), razão de aquecimento $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . .....	22
<b>Figura 6.</b> Curvas simultâneas TG-DTG-DTA obtidas para o nitrato férrico. Condições: massa: 13,270 mg, atmosfera de ar comprimido ( $\text{O}_2$ ), razão de aquecimento $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . .....	22
<b>Figura 7.</b> Diagramas das etapas envolvidas nas curvas TG-DTG-DTA para o cloreto e para o nitrato férrico. ....	23
<b>Figura 8.</b> Imagem de MEV (2.000x) para resíduo de: A) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ; B) $\text{Fe}(\text{Cl})_3$ . ....	24
<b>Figura 9.</b> Análise química por EDS dos resíduos de TG (Figs 5 e 6). ....	25
<b>Figura 10.</b> DRX dos óxidos-hidróxidos de ferro obtidos do precursor $\text{FeCl}_3$ . .....	28
<b>Figura 11.</b> DRX dos óxidos-hidróxidos de ferro obtidos do precursor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . ..	29
<b>Figura 12.</b> Espectros Raman dos óxidos-hidróxidos de ferro. Precursor: a) Cloreto Férrico, b) Nitrato Férrico. ....	31
<b>Figura 13.</b> Composição química obtida por EDS dos óxidos-hidróxidos de ferro. 32	
<b>Figura 14.</b> Imagens de MEV dos óxidos ferro formados a partir do precursor cloreto férrico nas temperaturas de: (a) $50^\circ\text{C}$ , (b) $70^\circ\text{C}$ , (c) $90^\circ\text{C}$ e (d) $110\text{ }^\circ\text{C}$ . ....	33



---

<b>Figura 15.</b> Imagens de MEV dos óxidos ferro formados a partir do precursor nitrato férrico nas temperaturas: (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 90°C e (d) 110°C.....	34
<b>Figura 16.</b> Histogramas de distribuição de tamanhos de partículas (nm) obtidos por DLS para os oxi-hidróxidos de ferro obtidos do precursor de [FeCl <sub>3</sub> ].....	35
<b>Figura 17.</b> Histogramas de distribuição de tamanhos de partículas (nm) obtidos por DLS para os oxi-hidróxidos de ferro obtidos do precursor [Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ].....	36
<b>Figura 18.</b> Curvas TG-DTA dos óxidos-hidróxidos de ferro.....	40
<b>Figura 19.</b> Curvas TG-DTA dos óxidos-hidróxidos de ferro.....	41
<b>Figura 20.</b> Espectro no UV-Vis dos materiais formados por termo-hidrólise .....	43
<b>Figura 21.</b> Testes de dispersão dos pigmentos em tinta branca, Akaganeita (frascos 1 ,2,3 e 4), Goethita (frascos 5 e 6) e Hematita (frascos 7 e 8) .....	46
<b>Figura 22.</b> Testes de recobrimento da esquerda para direita tinta branca e desta pigmentada com a fase Akaganeita .....	47
<b>Figura 23.</b> Testes de recobrimento da esquerda para direita, tinta branca e desta pigmentada com Goethita (2 <sup>a</sup> e 3 <sup>a</sup> placas) e Hematita (4 <sup>a</sup> e 5 <sup>a</sup> placas) .....	47
<b>Figura 24.</b> Espectros na região do UV-Vis das placas de vidro pintadas com a tinta pigmentada. "A" Akaganeita (placas pintadas Fig. 22).....	49
<b>Figura 25.</b> Espectros na região do UV-Vis das placas de vidro pintadas com as tintas pigmentadas. "G" Goethita, "H" Hematita (placas pintadas Fig. 23). .....	50
<b>Figura 26.</b> Espectro Raman das Placas pintadas com tinta pigmentada.....	51

---

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Óxidos de Ferro. ....	5
<b>Tabela 2.</b> Número de citações, em inglês, dos termos óxido de ferro e sais precursores nos últimos quatro anos. Base de dados Scopus (2011-2014). ....	9
<b>Tabela 3.</b> Cores e Componentes dos Pigmentos a base de óxido de ferro .....	11
<b>Tabela 4.</b> Reagentes utilizados na preparação dos materiais.....	15
<b>Tabela 5.</b> Bandas Raman .....	30
<b>Tabela 6.</b> Dados analíticos determinados por EDS (% de Fe, O, Cl) e TGA (água) utilizado para calcular a composição e tamanho de partículas por DLS (nm). ....	37
<b>Tabela 7.</b> Comparativo de tamanho por DLS e DRX .....	38
<b>Tabela 8.</b> Comportamento térmico de óxidos de ferro, perda de massa em função da faixa de temperatura e suas atribuições.....	42
<b>Tabela 9.</b> Rendimento experimental para as fases de óxi-hidróxidos de ferro sintéticos .....	45

---

## RESUMO

Nesse trabalho foi investigada a influência do precursor (cloreto férrico hexa-hidratado e nitrato férrico nona-hidratado) e temperatura (50, 60, 70, 90 e 110 °C) de síntese de óxi-hidróxidos de ferro. Os óxi-hidróxidos formados apresentam coloração em vários tons e foram caracterizados quanto à estrutura, composição, comportamento espectroscópico, etc., com objetivo de investigar quais as propriedades determinam a variação de tonalidades. Dados de difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman e análise química por espectroscopia de energia dispersiva possibilitaram identificar as fases sintetizadas, ou seja: Akaganeita ( $\beta$ -FeO(OH), tons de amarelo opaco), Goethita ( $\alpha$ -FeO(OH), amarelo) e Hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, vermelho). Micrografias eletrônicas por imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e histogramas de dispersão de luz dinâmica (DLS) mostram partículas com tamanhos nanométricos (entre 150 e 300 nm), devido à temperatura de síntese, a dimensão nanométrica determina a cor dos óxi-hidróxidos formados. Curvas de análise térmica simultânea (TG/DTG/DTA), para as partículas obtidas a partir do precursor cloreto férrico, apresentam perdas de massa devido ao rompimento das estruturas em diferentes temperaturas (entre 530 e 620°C), sugerindo diferentes arranjos estruturais. Espectros eletrônicos (UV-Vis) apresentam perfis relativos às variações de tonalidades de cores, relacionado com variação da banda de absorção ( $\lambda_{\text{máximo}}$ ) devido à transferência de carga entre íon Fe<sup>3+</sup> e ligante OH<sup>-</sup>/O<sup>2-</sup>. As partículas de óxi-hidróxidos de ferro apresentam boa dispersão em meio aquoso e foram utilizados na pigmentação de tinta branca comercial, com grau de recobrimento superior ao branco, para uma, duas ou três ademãos.

Palavras-Chave: Óxidos de ferro, Pigmentos, Termo-hidrólise, Tintas.

---

## ABSTRACT

In this study, we investigated the influence of the precursor (ferric chloride hexahydrate and ferric nitrate nonahydrate) and temperature (50, 60, 70, 90 and 110 °C) synthesis of oxy-hydroxides of iron. The oxy-hydroxides formed coloration in various shades and were characterized with respect to structure, composition, spectroscopic behavior, etc., in order to investigate the properties which determine the variation of shades. Data from X-ray diffraction, Raman spectroscopy and chemical analysis by energy dispersive spectroscopy allowed to identify the synthesized phases, namely: Akaganeite ( $\beta$ -FeO (OH), yellow tones), Goethite ( $\alpha$ -FeO (OH), yellow) and hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, red). Images of scanning electron microscopy (SEM) and histograms of dynamic light scattering (DLS) showed particles with nanometric sizes (between 150 and 300 nm), due to the synthesis temperature, the nanometer scale determines the color of the particle. Curves simultaneous thermal analysis (TG/DTG/DTA) for the particles obtained from the precursor ferric chloride present mass losses due to the disruption of structures at different temperatures (between 620 °C 530), suggesting different structural arrangements. Electronic spectra (UV-Vis) have profiles relating to variations of shades of colors, associated with the absorption variation ( $\lambda$  máximo) band due to charge transfer between Fe<sup>3+</sup> ions and OH<sup>-</sup>/O<sub>2</sub><sup>-</sup>. The particles of iron oxy-hydroxides have good dispersion in aqueous medium and have been used in commercial white pigment ink with higher degree of white coating.

Keywords: Iron oxide, Paints, Pigments, Thermo-hydrolysis

---

## INTRODUÇÃO

As indústrias de tintas constituem um mercado em evolução, o Brasil é o 5º maior produtor mundial e acompanha as tendências globais produzindo com tecnologia e competência comparável com países mais avançados[1]. O desenvolvimento de novas metodologias para a síntese de materiais favorece aspectos importantes das indústrias de tintas, as quais visam à produção de componentes de tintas que tenham apelo socioeconômico e principalmente ambiental[1,2].

Um dos componentes importantes da formulação de tintas são os pigmentos, materiais responsáveis por conferir coloração aos mais diversos compostos, como por exemplo, os pigmentos naturais. Pigmentos naturais são utilizados desde o período pré-histórico, onde cavernas eram adornadas relatando o cotidiano dos grupos[3]. As cores geralmente eram obtidas por meio de minerais extraídos dos solos e misturados a gorduras animais e outros componentes[4]. Além disso, os solos apresentam grande quantidade de ferro, na forma oxidada, pois este reage facilmente com oxigênio do ar formando óxi-hidróxidos de ferro.

Após a revolução industrial, novos pigmentos foram sintetizados principalmente os derivados de compostos orgânicos, porém, muitos são extremamente tóxicos e de difícil degradação[5]. Quando são degradados geram subprodutos, radicais livres, que podem ser ainda mais danosos aos sistemas ambientais e agregam valores negativos a sociedade[6]. Novas rotas de síntese de pigmentos inorgânicos constituem alternativa para a indústria de tintas[7].

Rotas com etapas reduzidas que gerem pouco resíduo e que possam ser reutilizados, que envolvam menor tempo de preparo são de extrema importância no contexto atual socioeconômico. Ou seja, processos químicos mais seguros e ambientalmente corretos são necessários. Atualmente, os pigmentos de ferro são

---

obtidos por meio de processos de separação dos solos, estes processos demandam elevado custo, gerando grandes danos ao meio ambiente. Outras formas de obtenção de pigmentos a base de ferro são reações que envolvem processos de eletrólise, reações redox, precipitação em meio básico [8–10]. Porém, todas essas formas demandam muita energia elétrica ou térmica e consumo de água.

Uma metodologia viável para a síntese de pigmentos inorgânicos são as reações de hidrólise forçada ou termo-hidrólise, onde é possível controlar fatores como pressão e temperatura. Essas condições impõem estruturas com diferentes tamanhos, formas e espaçamentos basais distintos. O controle do processo de síntese gera partículas com colorações com tons diversos.

Neste trabalho foi realizado o estudo da decomposição de sais de ferro por Análise Térmica Simultânea (TG/DTG/DTA). As curvas térmicas evidenciaram mecanismos complexos de transição de fases, que envolvem temperaturas elevadas de síntese e, portanto, auto-custo de produção. Uma alternativa para minimizar os custos de produção, foi sintetizar as partículas de ferro (pigmentos) a partir de soluções dos precursores (sais de ferro) submetidos à variação de temperatura (50 a 110 °C).

Os pigmentos preparados apresentam grau zero de toxidez, foram obtidos por processo simples, envolvendo duas etapas (síntese e lavagem), e são compatíveis com o meio aquoso. Por apresentar tamanho nanométrico, dispensa a etapa de moagem. Apresentam compatibilidade com tintas à base de água, e desta forma são viáveis, do ponto de vista ambiental, econômico e social.

---

## OBJETIVOS

### OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma metodologia de preparação de óxi-hidróxidos de ferro em baixas temperaturas de termo-hidrólise (hidrólise forçada) com a utilização de dois sais precursores.

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar óxi-hidróxidos de ferro em baixas temperaturas (50 a 110 °C) de termo-hidrólise utilizando dois precursores, cloreto férrico e nitrato férrico.
- Reproduzir as sínteses.
- Caracterizar os óxi-hidróxidos quanto à composição estrutural, morfológica e espectroscópica.
- Realizar teste para aplicação dos materiais como pigmentos para tintas.

---

## CAPÍTULO 1 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA



---

## 1.1 Ferro e sua Utilização

O ferro é abundante na crosta terrestre, não é encontrado isolado, combina-se com outros elementos, principalmente com o oxigênio formando óxi-hidróxidos de ferro (Akaganeita, Goethita e Hematita). Estes compostos de ferro possuem propriedades ópticas distintas como, por exemplo, colorações devido ao reflexo da acomodação eletrônica, orbitais d ( $T_{2g}$  e  $E_g$ ), compreendendo tons de amarelo ao vermelho, característica da cor de solos[11,12].

Existem vários óxi-hidróxidos de ferro naturais, destes são conhecidos cerca de 17, alguns são obtidos via síntese química ou decomposição térmica controlada. De maneira geral são chamados de **óxidos de ferro** e recebem definições conforme sua composição química: óxidos, óxi-hidróxidos ou hidróxidos. A **Tabela 1** lista os (óxidos) mais conhecidos, sendo: Hematita, Maghemita e Magnetita considerados óxidos puros; Goethita e Akaganeita óxi-hidróxidos e Bernalita é um hidróxido de ferro.

**Tabela 1.** Óxidos de Ferro.

Óxi-hidróxidos e hidróxidos	Óxidos
Goethita - ( $\alpha$ -FeOOH)	Hematita - ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Akaganeita - ( $\beta$ -FeOOH)	Magnetita - (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ou Fe <sup>II</sup> Fe <sup>III</sup> O <sub>4</sub> )
Bernalita - (Fe(OH) <sub>3</sub> )	Maghemita - ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )

Fonte: [10] e Org: Müller, M.2015.

Óxi-hidróxidos de ferro sintéticos apresentam vasta aplicação em segmentos científicos e industriais [12]. Estão presentes em organismos vivos, são responsáveis pela manutenção da vida nestes sistemas, sendo possível utilizá-los na biomedicina [13]. São aplicados em sínteses catalíticas, processos redox e principalmente como pigmentos [14,15]. São usados para matizar papeis,

---

borrachas, plásticos e cimentados [16], componente de tintas, vernizes e esmaltes em função da gama (tons) de cores que podem ser obtidas (amarelo, marrom, vermelho, preto, etc.) [17].

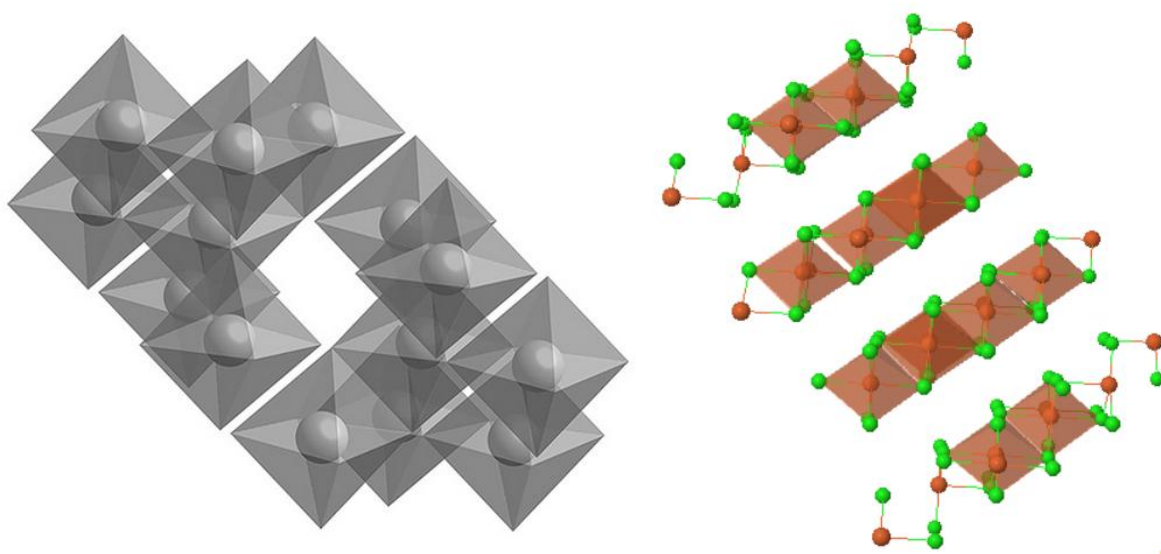
As cores dos óxi-hidróxidos de ferro sintéticos variam com o método e condições adotadas na preparação [16–20], ou seja, para cada óxido ou óxi-hidróxido formado é necessária uma metodologia específica. Não há relatos na literatura sobre sínteses de óxi-hidróxidos de ferro utilizando diferentes temperaturas de termo-hidrólise para obtenção de pigmentos com variação nas tonalidades de cores.

As sínteses geram diferentes estruturas e tamanhos de partículas que determinam colorações dos óxi-hidróxidos formados. As principais propriedades estudadas foram: comportamento térmico, tamanho de partículas, imagens e composição elementar. Para isso foram utilizadas as técnicas de caracterização: análise térmica diferencial, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por energia dispersiva, análise e identificação de fases por espectroscopia Raman e difração de raios X. Tamanho de partícula por espalhamento de luz dinâmico e espectros eletrônicos devido às variações nas tonalidades de cores.

## **1.2 Decomposição Térmica dos Sais Precursores**

Decomposição térmica de sais de ferro hidratados (inorgânicos) (**Figura 1**) envolvem mecanismos complexos de desidratação, hidrólise, fusão, evaporação, transições de fases, etc. Essas reações podem ser investigadas para uma série de aplicações ou para simplesmente compreender os mecanismos envolvendo sais inorgânicos. A hidratação ( $H_2O$ ) dos sais é atribuída como água fracamente ligada (superficial) e fortemente retida na estrutura do composto [21].

Investigando cloreto e nitrato férrico, fica evidente que a natureza do ligante influencia a saída dos grupos coordenados ao íon  $\text{Fe}^{3+}$ . Por exemplo, os ligantes cloreto (íons  $\text{Cl}^-$ ) e nitrato (íons  $\text{NO}_3^-$ ) apresentam interações distintas com o metal central. De acordo com a série espectroquímica o íon  $\text{Cl}^-$  atua como doador de elétrons  $\pi$  ( $\pi$ , prefere metais com nox alto), enquanto o íon  $\text{NO}_3^-$  é um receptor de elétrons  $\pi$  ( $\pi$ , prefere metais com nox baixo) [22]. Esta diferença implica em interações mais fortes entre  $\text{Cl-Fe}$  do que  $\text{NO}_3\text{-Fe}$ , observada no estudo do comportamento térmico, temperatura de decomposição, dos respectivos sais de partida. Os sais cloreto e nitrato férrico são precursores importantes utilizados na preparação de materiais a base de óxidos de ferro.



**Figura 1.** Geometria de Coordenação Octaédrica Cristalina idealizadas para os sais de ferro ( $\text{FeCl}_3$  e  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ).

Fonte e Org: Müller, M, 2015.

O comportamento químico dos óxi-hidróxidos de ferro é comum na natureza, porém pouco compreendido, pois ocorre em uma série de processos químicos complexos que se modificam sob qualquer influência ou perturbação externa e, se reorganiza em um curto espaço de tempo [12,23]. Sendo uma fase

---

encontrada naturalmente, em pequena quantidade, não oferece risco ambiental como contaminante [24,25].

Por exemplo, a fase Akaganeita ( $\beta\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH}, \text{Cl})$ ) pode ser sintetizada por rotas distintas, sendo a hidrólise forçada de cloreto férrico uma rota alternativa viável [26]. A fase apresenta várias aplicações em processos químicos de relevância industrial e científica. Sua estrutura apresenta formato de túnel com íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) ao centro mantendo a estrutura. Utilizada em processos absorptivos devido à grande área superficial, possui propriedades semicondutoras e catalíticas em sínteses químicas [27].

Sínteses utilizando sais de nitrato férrico, também podem ser utilizadas para gerar óxidos, neste caso obtém nitrato de óxidos de ferro, com estrutura similar a fase Akaganeita[28].

A **Tabela 2** lista os termos referentes ao metal Ferro (Fe) na base de dados pesquisa eletrônica Science Direct. Esta demonstra vários trabalhos relacionados aos óxidos e sais de ferro. As consultas foram atualizadas em dezembro 2014. Existem vários trabalhos com os termos, porém poucos relacionados com estudo térmico de sais de ferro.

Estudos de sais de ferro são incomuns, em relação ao comportamento térmico, análise térmica simultânea (TG/DTG/DTA), em função da difícil estabilização da composição para a caracterização química e física. Esses compostos possuem em sua estrutura moléculas de água de coordenação e de hidratação, e por serem higroscópicos, dificulta sua análise composicional ou estrutural de forma convencional. A técnica de análise térmica simultânea (TG/DTG/DTA) possibilita o estudo do mecanismo desses sais, pois a hidratação que ocorre durante a manipulação das amostras é negligenciada, facilitando sua análise.

---

Pelo exposto, realizamos um estudo prévio do comportamento térmico dos sais de ferro utilizando análise térmica simultânea (TG/DTG/DTA), microscopia eletrônica de varredura com análise química por energia dispersiva (MEV-EDS), visando identificar processos referentes à perda de massa, análise morfológica e composicional do produto final (resíduo do TG). Este estudo tem como intuito compreender o comportamento de precursores utilizados em sínteses de óxidos de ferro, etapa importante para a determinação da fase formada, estrutura predominante e adquirir conhecimento da química de coordenação de sais de ferro, a fim de desenvolver uma metodologia de síntese com menor número de etapas e custo.

**Tabela 2.** Número de citações, em inglês, dos termos óxido de ferro e sais precursores nos últimos quatro anos. Base de dados Scopus (2011-2014).

<b>Mineral</b>	<b>Tradução</b>	<b>2011</b>	<b>2012</b>	<b>2013</b>	<b>2014</b>	<b>Total</b>
Chloride Iron	Cloreto de Ferro	6547	7158	8268	9936	31909
Nitrate Iron	Nitrato de Ferro	3866	4247	5187	5996	19296
Iron Oxides	Óxidos de Ferro	12883	13837	16460	19826	63006

Fonte: <http://www.sciencedirect.com/>

Org: Müller, M. 2015.

### **1.3 Pigmentos e Tintas**

Desde os primórdios, a humanidade lança-se em busca de novos materiais que por ventura poderiam trazer benefícios para seus grupos. Materiais primitivos como pedras foram lascadas e unidas talvez por meio de cipós a pedaços de madeira configurando as primeiras lanças e também o período chamado de "pedra lascada"[29]. A descoberta do fogo permite a forja de metais ainda desconhecidos.

---

Meteoritos vindos do céu, constituídos de ferro e níquel, eram transformados em diversos utensílios domésticos e artefatos bélicos. Mas a vida dos nossos ancestrais não se resumia a manufatura de ferramentas[30]. Eles também adornavam suas cavernas relatando seu cotidiano (pesca e principalmente caça). Isto foi possível, pois utilizavam tintas feitas de vários componentes tais como: gorduras, óleos e solos [4,30]que em sua constituição apresenta óxi-hidróxidos de ferro, possuem várias cores (tons) (**Figura 2**) dependendo da fase identificada.



**Figura 2.**Pigmento Naturais de óxidos de ferro.

Fonte:[28] e Org: Müller, M.2015.

Com o passar do tempo muitos pigmentos foram descobertos. Os primeiros pigmentos a serem utilizados pelo homem foram os óxidos férricos mono-hidratados ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), conhecidos como "ocres" nome oriundo do grego e significa amarelo [4,31,32]. Eram encontrados misturados com sílica e argila,

---

foram obtidos por meio de moagem e lavagem e por posterior aquecimento de solos. Cores diferentes poderiam ser obtidas. Existem algumas classes de pigmentos, podemos citar: orgânicos, inorgânicos, naturais, sintéticos, minerais, fluorescentes, perolados, entre outros [2].

Dentre essas classes, destacam-se os pigmentos sintéticos inorgânicos a base de ferro, que não agride ao meio ambiente. Esses pigmentos são muito utilizados na indústria por algumas de suas características tais como: opacidade elevada, alto poder de cobertura, facilidade de uso, relação custo/benefício, baixa absorção de óleo da composição das tintas[33].

Óxidos de ferro, utilizados na pigmentação, possuem alta estabilidade que é traduzida por elevada resistência à luz, devido a sua forte ligação metálica. O pH pode variar dependendo de sua aplicação. Devido à opacidade e poder de cobertura podem ser utilizados para "dar fundo" e reduzir custo de formulações de tintas [30]. A **Tabela 3** apresenta uma lista demonstrativa dos óxidos de ferro (pigmentos) mais comuns e suas cores.

**Tabela 3.** Cores e Componentes dos Pigmentos a base de óxido de ferro.

<b>Cor</b>	<b>Componente</b>	<b>Varição de Cor</b>
Vermelho	Óxidos de Ferro III	Amarelo – Azul
Amarelo	Óxido-hidróxidos de Ferro III	Verde – Vermelho
Preto	Óxidos de Ferro II e III	Azul – Vermelho
Marrom	Óxidos de Ferro (misturas)	

Fonte: e Org: Müller, M. 2015.

Tintas possuem em sua constituição basicamente um polímero e um solvente e podem ser divididos em quatro grandes grupos de componentes, sendo eles: pigmentos, solventes, aditivos e resinas[34].

---

Resinas são responsáveis pelas características químicas (determinam o brilho) e físicas (secagem, aderência). Dentro do grupo de resinas podemos destacar as acrílicas, denominada dessa maneira, por serem formados por polímeros de monômeros acrílicos.

Solventes podem ser compostos orgânicos ou água responsáveis pela viscosidade (aspecto líquido). Este após a aplicação (pintura) da tinta evapora.

Os aditivos possuem um vasto grupo de produtos químicos, esses componentes são aplicados em razão de concentração menores de cinco por cento (5%) e tem funções tais como: proteção anticorrosiva, não permitir a passagem de raios UV, catalisadores, dispersantes, umectantes e antiespumante.

Por definição pigmentos são pequenos corpúsculos que em meio aquoso ou orgânico são insolúveis, suas partículas têm como finalidade conferir cor ou cobertura a uma determinada superfície ou produto. A maior parte dos pigmentos inorgânicos é constituída de particulado sólido que em contato com o substrato deve ser insolúvel e quando incorporado não devem reagir quimicamente ou fisicamente com o mesmo. Em sua maior parte os pigmentos inorgânicos possuem uma rede cristalina determinada. Estruturalmente são formadas por rede hospedeira que integra o componente cromóforo (parte ou conjunto de átomos ou moléculas responsáveis pela cor)[1,2,33]. Neste caso o substrato pode tinta branca comercial.

Por muito tempo as tintas foram empregadas por seu aspecto estético, deixando de lado outro muito importante, o da proteção contra a ação da chuva, vento e sol. As tintas podem sofrer intemperismo químico que origina a quebra das estruturas químicas dos minerais, dessa maneira óxidos de ferro podem ser amplamente utilizado, pois como já relatado, possuem boa estabilidade.



---

## CAPÍTULO 2- METODOLOGIA

---

## 2.1 Materiais Utilizados

## 2.2 Sínteses Realizadas no Laboratório

Os materiais foram preparados no Laboratório de Materiais e Compostos Inorgânicos da Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná (LabMat/UNICENTRO).

Os sais precursores e os óxidos formados foram estudados por análise térmica simultânea (TG/DTG/DTA), no equipamento da Seiko, modelo 6300-TG/DTA, operando na faixa de temperatura de 30 a 1200°C, rampa de aquecimento 20 °C/mim, com suporte de amostras de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), atmosfera dinâmica de ar comprimido ( $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

O resíduo final da análise térmica (TG) foi caracterizado utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio Hitachi TM 3000, acoplado com detector SwiftED-3000 como analisador elementar por energia dispersiva (EDS), tendo filamento de tungstênio como fonte de elétrons. Este estudo preliminar dos sais de ferro ( $\text{FeCl}_3$  e  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) teve como intuito principal verificar as variações estruturais sofridas pelos sais precursores quando submetidos a temperaturas elevadas de síntese.

Para caracterização dos óxidos de ferro foram utilizadas análises de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia Eletrônica (UV-vis) por Refletância Difusa. Medidas de Espectroscopia Raman foram realizadas na Universidade de São Paulo (USP). Os materiais sintetizados foram testados e aplicados como pigmentos de tinta branca comercial.

Os reagentes (grau P.A) utilizados para o preparo dos óxi-hidróxidos foram cloreto férrico (VETEC) e nitrato férrico (SYNTH), (**Tabela 4**), assim como, água ultrapura para o preparo das soluções.

**Tabela 4.** Reagentes utilizados na preparação dos materiais

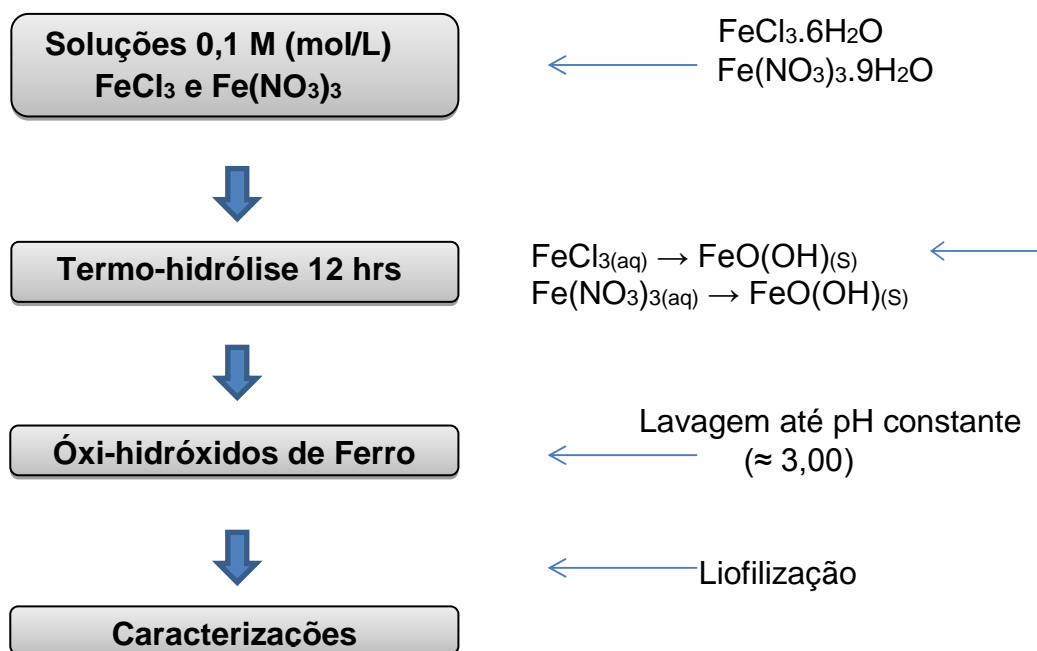
Produto	Formula	Pureza	MM (g/mol)
Cloreto férrico hexa-hidratado	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	270,30
Nitrato férrico nona-hidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98%	403.99

Fonte e Org: Müller, M.2015.

### 2.3 Sínteses dos Óxi-hidróxidos de Ferro

Os sais inorgânicos, cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e nitrato férrico ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), foram dissolvidos em 250 mL de água ultra pura. As soluções foram colocadas em reator térmico (estufa de secagem a vácuo - modelo Q-819v) com controle de temperatura constante (50, 60, 70, 90 e 110°C, de acordo com cada amostra). O fluxograma,

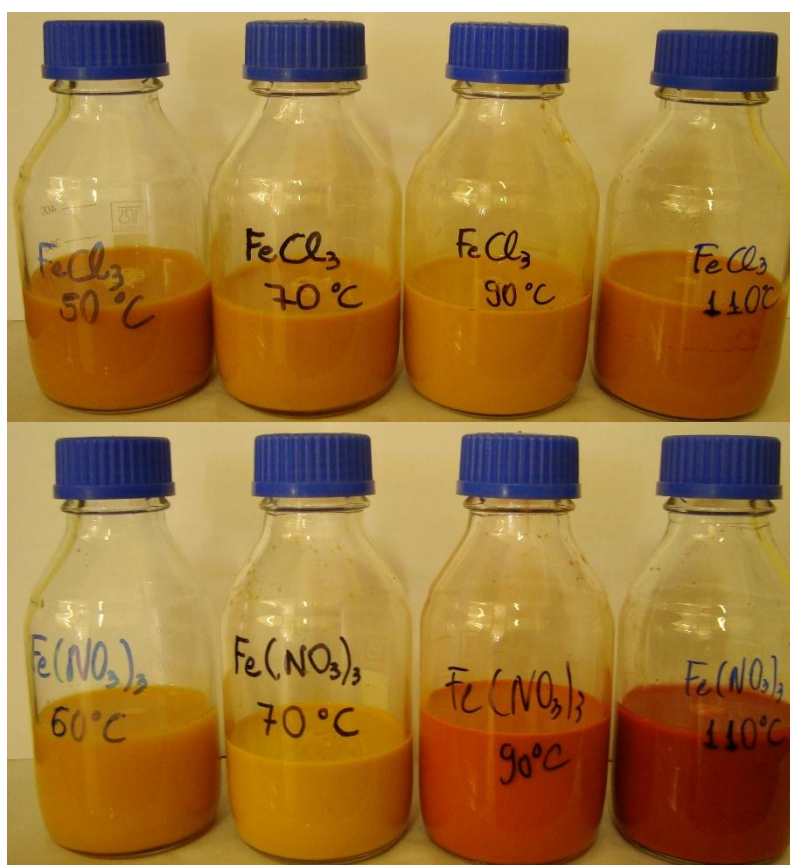
**Figura 3**, apresenta esquematicamente o procedimento experimental das sínteses realizadas. Estes materiais permaneceram em processo de reação por hidrólise forçada (termo-hidrólise) por 12 horas, tempo suficiente para que ocorra a formação das partículas de dos óxidos-hidróxidos de ferro [26].



**Figura 3.** Fluxograma da metodologia de síntese para óxi-hidróxidos de ferro

Fonte: e Org: Müller, M. 2015.

Reações envolvendo o precursor  $\text{FeCl}_3$ , ocorrem em temperaturas a partir de  $50^\circ\text{C}$ , enquanto que para o precursor  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  a temperatura mínima necessária para a formação das partículas é  $60^\circ\text{C}$ , informação levantada neste estudo. As partículas foram lavadas por lixiviação para a remoção de solúveis e estabilização do pH, que após lavagens sucessivas ficou próximo do valor 3. Os sólidos obtidos na síntese de termo-hidrólise, e que em função da temperatura de reação apresentam colorações características (**Figura 4**), foram liofilizados, transformados em pó, para posterior caracterização.



**Figura 4.** Frascos de reação utilizados para sintetizar os óxi-hidróxidos de ferro por hidrólise forçada (termo-hidrólise), amostras identificadas em função da temperatura de reação e dos precursores ( $\text{FeCl}_3$  e  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ).

Fonte e Org: Müller, M. 2015.

---

## **2.4 TÉCNICAS E INSTRUMENTAÇÃO**

### **2.4.1 Análise Termogravimétrica Simultânea (TG/DTA)**

As curvas de análise térmica simultânea (TG-DTA) foram obtidas em um equipamento Seiko, modelo 6300, operando na faixa de temperatura de 30 a 1200°C, razão de aquecimento 20 °C.min<sup>-1</sup>, com suporte de amostras de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), atmosfera dinâmica de ar comprimido (200 ml.min<sup>-1</sup>).

### **2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)**

As micrografias foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo TM3000, acoplado a um detector e analisador elementar por energia dispersiva (EDS) modelo SwiftED-3000, com filamento de tungstênio como fonte de elétrons, operando a 15kV, ambos da marca Hitachi, as amostras foram dispersas em álcool isopropílico e gotejadas em wafer de silício em um stub de alumínio, sem metalização.

### **2.4.3 Difratometria de Raios X (DRX)**

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro de raios X da marca Bruker modelo D2 Phaser, com cátodo de cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), potencial na fonte de 30 kV, corrente de 10 mA, faixa entre 2° e 90° (2 $\theta$ ) e passo de 0,2°/s. Para indexação das cartas foi utilizado o software EVA da Bruker versão 1.1 com acesso ao banco de dados ICDD-PDF2 2009.

---

#### **2.4.4 Espectroscopia de Correlação Fotônica**

As medidas de tamanho de partícula foram medidas (triplicata) por espectroscopia de correlação fotônica a 20°C, utilizando o equipamento PCS Malvern Zetasizer Nanoseries®, modelo ZS90. As amostras foram dispersas em água ultra-pura.

#### **2.4.5 Espectroscopia Raman**

Os espectros Raman foram registrados com um microscópio confocal Raman Witec alpha 300, utilizando laser de 532 nm e aproximação 100x. Potência do laser foi de 0,2 mW / cm<sup>2</sup> medido a saída do laser.

#### **2.4.6 Espectroscopia no UV-Vis**

Os espectros eletrônicos (UV-Vis) foram obtidos em um espectrofotômetro de fibra óptica da Ocean Optics, modelo USB 2000, equipamento com lâmpada de tungstênio-halogênio e detectores de silício (UV-Vis, 350-720 nm) e germânio (IV próximo, 720-1050 nm). Foi utilizado um acessório com feixe múltiplo de fibras ópticas apontadas para a superfície da amostra.

#### **2.4.7 Testes Aplicados – Pigmentos**

Testes como pigmentos para tintas foram realizadas com os sólidos (óxido-hidróxidos de ferro). A tinta utilizada foi da marca LUKSCOLOR® (Latex Premium Plus Branco) na cor branca a base de água. Os pigmentos foram diluídos em água e misturados à tinta em proporção de cinquenta por cento (50%).

---

## CAPÍTULO 3 - RESULTADOS

---

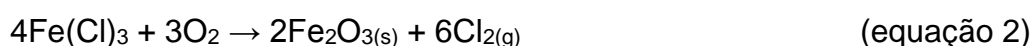
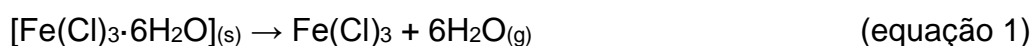
## 3.1 Sais de Ferro Precursores Inorgânicos

### 3.1.1 Comportamento Térmico

As Figuras 5 e 6 mostram as curvas simultâneas (TG-DTG-DTA) para os sais de ferro, até a temperatura de 600°C, a partir desta temperatura não ocorre nenhum processo de perda de massa ou transição de fase. Desta forma as Figuras 5 e 6 foram formatadas de maneira que omitissem temperaturas acima de 600°C.

A curva de análise térmica simultânea para o cloreto férrico (Figura 5) apresenta três eventos de perda de massa. O primeiro evento que ocorre na faixa de temperatura entre 25 e 120 °C (processo endotérmico) é atribuído a moléculas de água fracamente ligadas (hidratação). O segundo evento ocorre na faixa de temperatura de 120 - 210 °C (processo endotérmico), atribuído à perda de massa de moléculas de água fortemente ligadas (desidratação). O terceiro evento ocorre entre 200 a 500 °C (processo exotérmico), está relacionado com a decomposição de cloreto férrico anidro com desprendimento HCl<sub>(g)</sub> e Cl<sub>2(g)</sub>. Após este último evento forma-se óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3(s)</sub>).

A proposta de decomposição do cloreto férrico é apresentada nas equações 1 e 2, baseadas nos eventos da **Figura 5**.



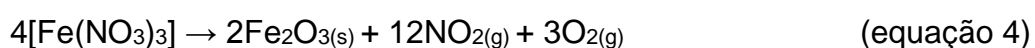
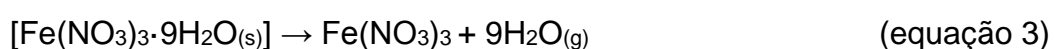
A curva para nitrato férrico (**Figura 6**) apresenta eventos com características parecidas ao cloreto férrico, onde os dois primeiros picos (temperatura ambiente até 150 °C) são referentes à perda de massa de hidratação e desidroxilação, os dois processos envolvem a liberação de energia.



---

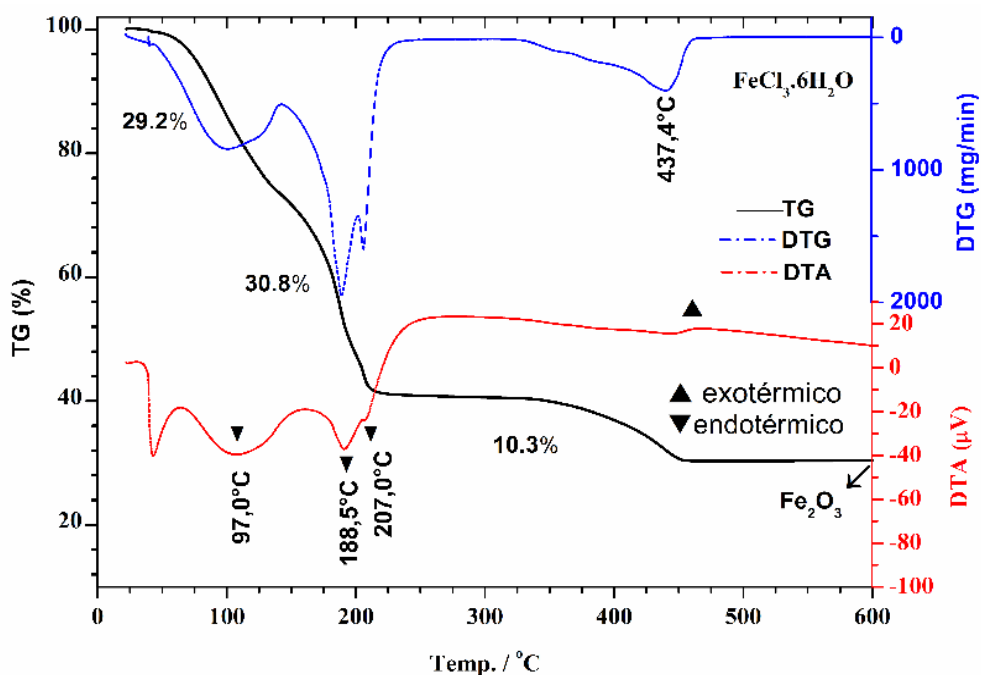
Na faixa de temperatura entre 140 a 270°C ocorre decomposição térmica com saída de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e/ou dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), a partir deste terceiro evento forma-se óxido de ferro com transições de fase as quais são evidenciadas analisando a curva DTA, com aumento em sua inclinação. Para as duas amostras o resíduo formado apresenta coloração escura, evidenciando a possibilidade de obtenção de mesma fase do óxido formado.

A proposta de decomposição do nitrato férrico é demonstrada nas equações 3 e 4, baseadas nos eventos da **Figura 6**.



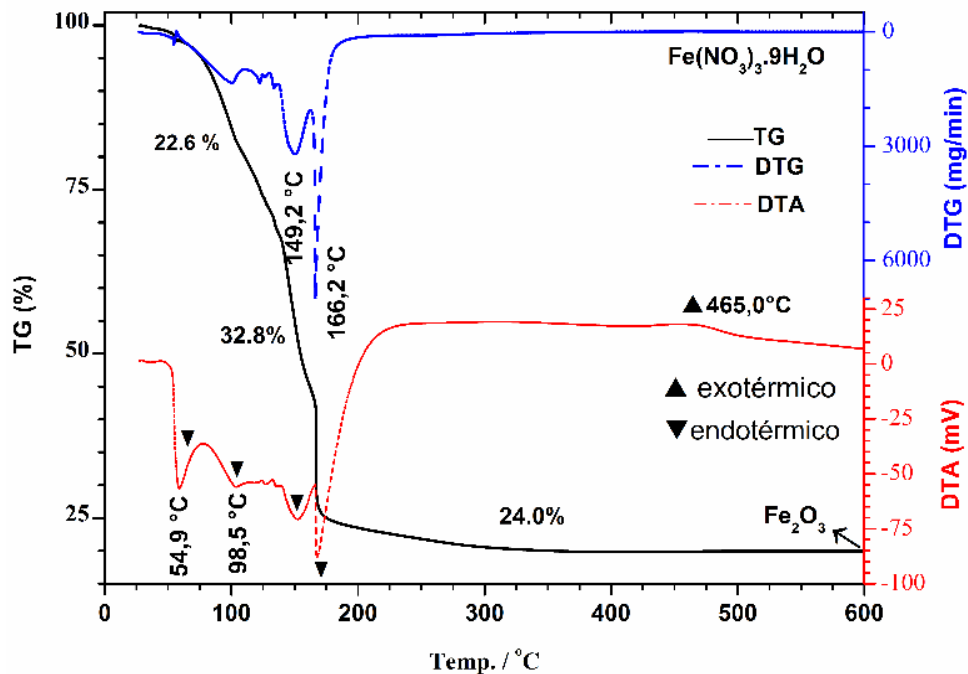
As equações (1 e 2, 3 e 4) representam a perda de massa para cada precursor férrico. Foram estimadas teoricamente considerando o resíduo como sendo de óxido de ferro III (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). O composto Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (massa molecular de 403.99 g/mol) contém percentual de água correspondendo a 40,13% (valor teórico). Enquanto que, o precursor Fe(Cl)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (massa molecular 270.3 g/mol) possui 59,98% de água de hidratação (valor teórico). Essas percentagens correspondem aos primeiros eventos de perda de massa dos compostos nas curvas TG-DTA. Os diagramas (**Figura 7**) resumizam as etapas envolvidas na decomposição do cloreto e do nitrato férrico [35].

Os valores teóricos podem ser comparados com os valores experimentais de perda de massa das curvas termogravimétricas (Figs. 5 e 6). Nessas curvas, estimamos um percentual em massa total 59,6% (1° pico - 29,2%, e 2° pico - 30,4%) para o cloreto férrico, enquanto que, para nitrato férrico totalizou 55,4% (1° pico 22,6% e 2° pico 32,8%). Comparativamente, o sal Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> tem diferença de 15,27% em massa de água na razão entre os valores teórico/experimental. Essa discrepância é atribuída à absorção de água do ambiente.



**Figura 5.** Curvas simultâneas TG-DTG-DTA obtidas para o cloreto férrico. Condições: massa: 11,208 mg, atmosfera de ar comprimido (O<sub>2</sub>), razão de aquecimento 20 °C/min.

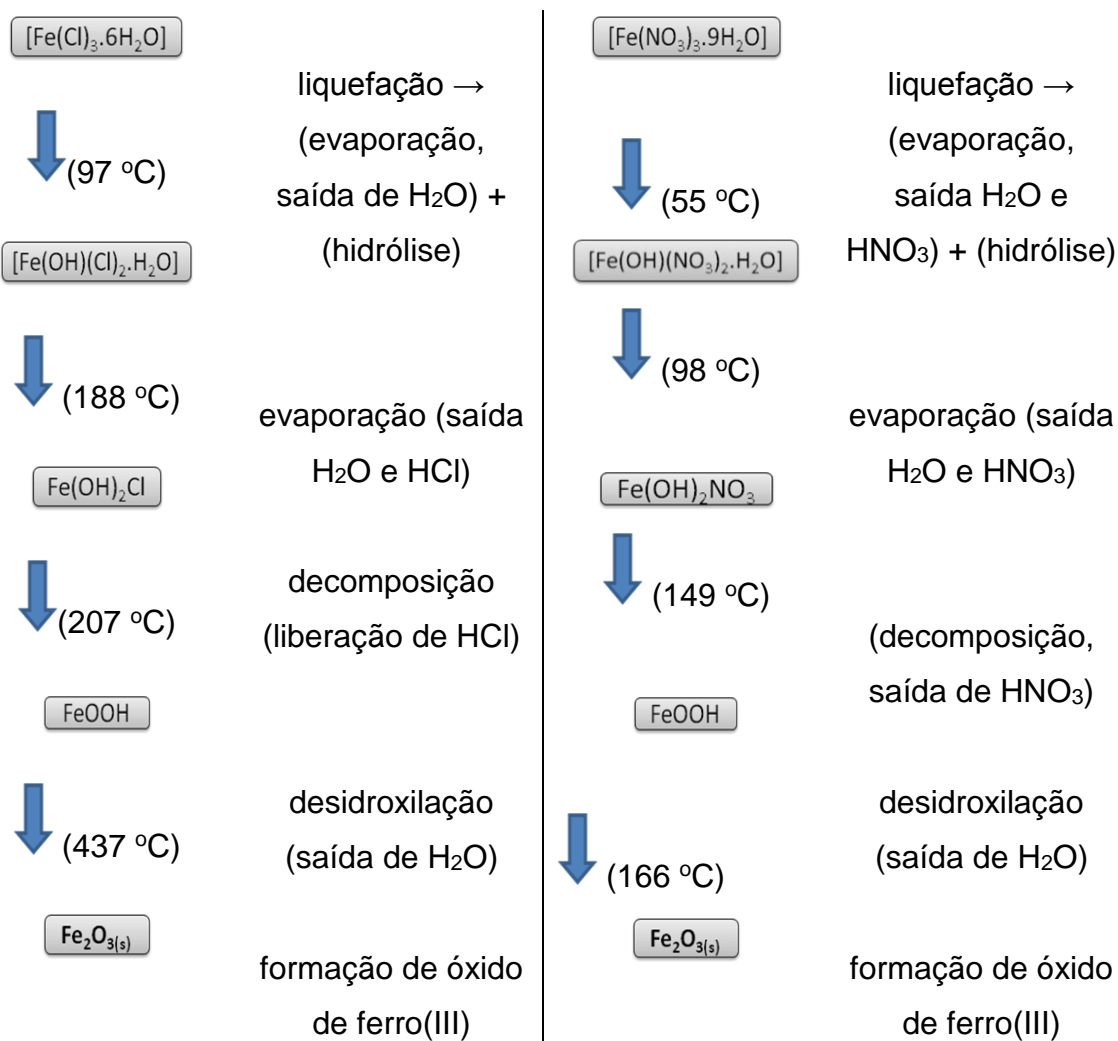
Fonte e Org: Müller, M. 2015.



**Figura 6.** Curvas simultâneas TG-DTG-DTA obtidas para o nitrato férrico. Condições: massa: 13,270 mg, atmosfera de ar comprimido (O<sub>2</sub>), razão de aquecimento 20 °C/min.

Fonte e Org: Müller, M. 2015.

O terceiro evento, para o sal  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , correspondeu à perda em massa (24,0 %) de dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ) e oxigênio ( $\text{O}_2$ ), o resíduo (20,6 %) corresponde a fase de óxido de ferro. Para sal  $\text{Fe}(\text{Cl})_3$  o terceiro evento, possui perda de massa de 10.3 % associado a saída de gás cloro ( $\text{Cl}_2$ ) ou/e ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ). O resíduo final para ambos (precursores) é considerado como formação de  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ .



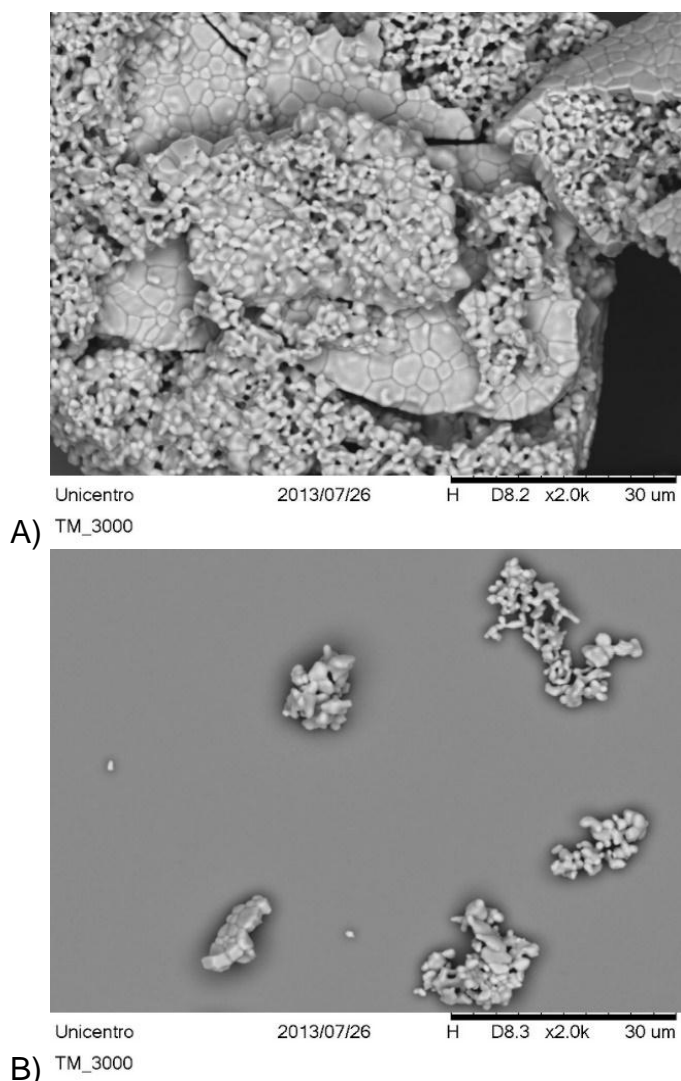
**Figura 7.** Diagramas das etapas envolvidas nas curvas TG-DTG-DTA para o cloreto e para o nitrato férrico.

Fonte: Baseado em OLIVEIRA, 2003 [35] e Org Müller; M. 2015.

---

### 3.1.2. Morfologia e Composição Química do Resíduo de TG

Analises morfológica por MEV (**Figura 8**) mostram partículas com dimensões/tamanhos na ordem de micrometros, essas partículas apresentam arestas definidas e morfologia ortorrômbica com padrões cristalinos condizentes com o oxido formado[36]. As amostras não apresentam propriedades magnéticas quando são expostas à ação de campo magnético (imã de boro-neodímio).

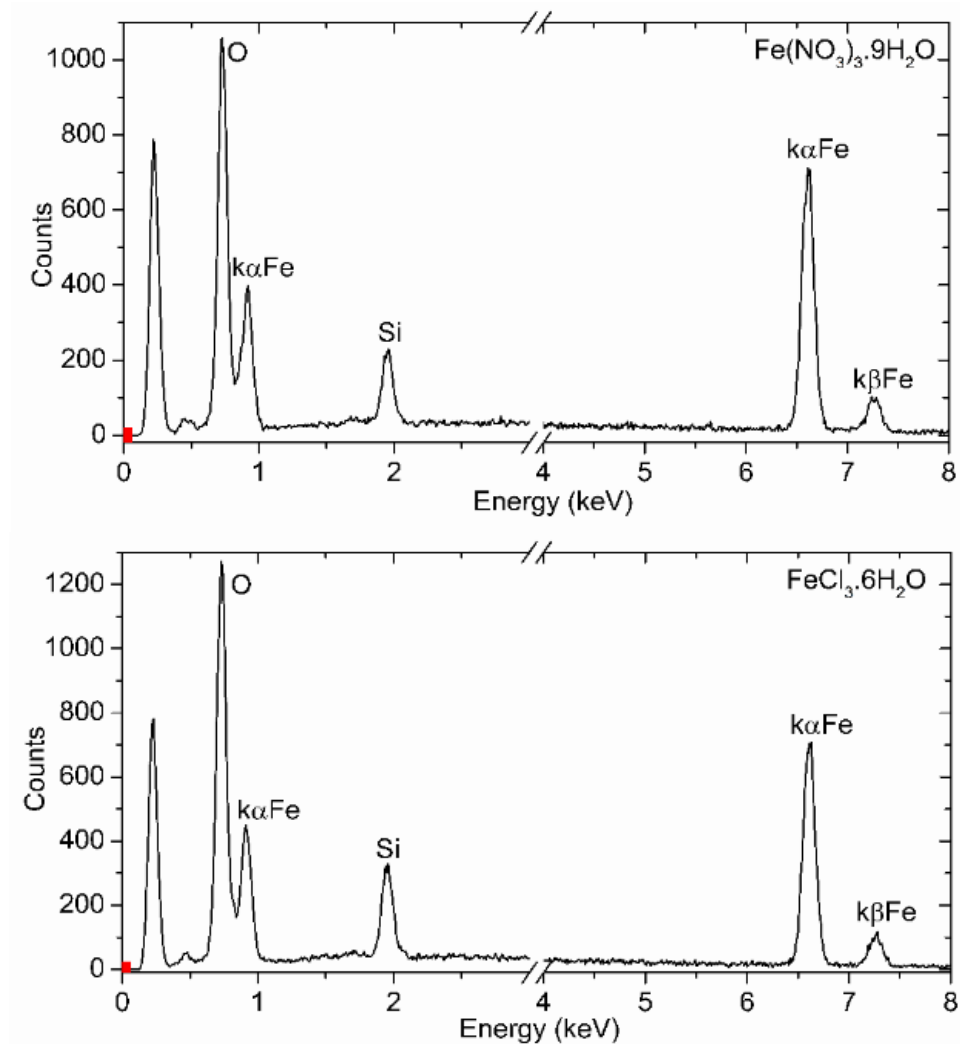


**Figura 8.** Imagem de MEV (2.000x) para resíduo de: A)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ; B)  $\text{Fe}(\text{Cl})_3$ .

Fonte e Org: Müller; M. 2015.

As imagens mostram grandes aglomerados para o resíduo  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , enquanto que o resíduo  $\text{FeCl}_3$  apresenta-se mais dispersos. Comparando os resíduos por EDS, podemos estimar a presença apenas de átomos de ferro (Fe) e

oxigênio (O) (**Figura 9**). A presença de silício (Si) é devido a composição do porta-amostra, pois as medidas foram realizadas diretamente sobre *wafer* de silício.



**Figura 9.** Análise química por EDS dos resíduos de TG (Figs 5 e 6).  
Fonte e Org: Müller; M. 2015.

---

### **3.1.3 Conclusões parciais**

Com base nos resultados de análise térmica foi possível atribuir como ocorrem as etapas de decomposição dos precursores, sais de ferro hidratado, que pode ser descrita como uma sequência de processos químicos e físicos, como decomposição, evaporação e hidrólise.

Os sais de ferro sofrem processos de transição de fase em temperaturas acima de 110 °C, temperaturas que necessitam de grande quantidade de energia. Análise térmica dos precursores possibilita verificar as temperaturas envolvidas na transição de fase.

O estudo preliminar permitiu desenvolver uma metodologia de síntese simples para obtenção de pigmentos inorgânicos, utilizando sais de ferro hidratado pelo processo de hidrólise forçada (termo-hidrólise). Os óxidos formados apresentam tonalidades de cores, relacionadas às diferentes temperaturas de síntese, próprios de pigmentos inorgânicos a base de ferro.

### **3.2 Óxi-Hidróxidos de Ferro por Termo-hidrólise**

Devido ao fato das partículas apresentarem colorações, com diferentes tonalidades, as caracterizações se tornam importantes para o entendimento das propriedades físicas e composição química de cada amostra. Desta maneira, diferentes técnicas foram utilizadas para determinar composição química e propriedades estruturais e morfológicas dos óxidos de ferro.

---

### 3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X (**Figura 10**) indicam que a fase formada em diferentes temperaturas de hidrólise forçada é a mesma para o precursor ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), ou seja, Akaganeita [ $\beta\text{-FeOOH}$ ], porém a morfologia é diferente. Os picos são característicos da fase beta óxi-hidróxido de ferro ( $\beta\text{-FeOOH}$ ), reportada como Akaganeita [26,37–39].

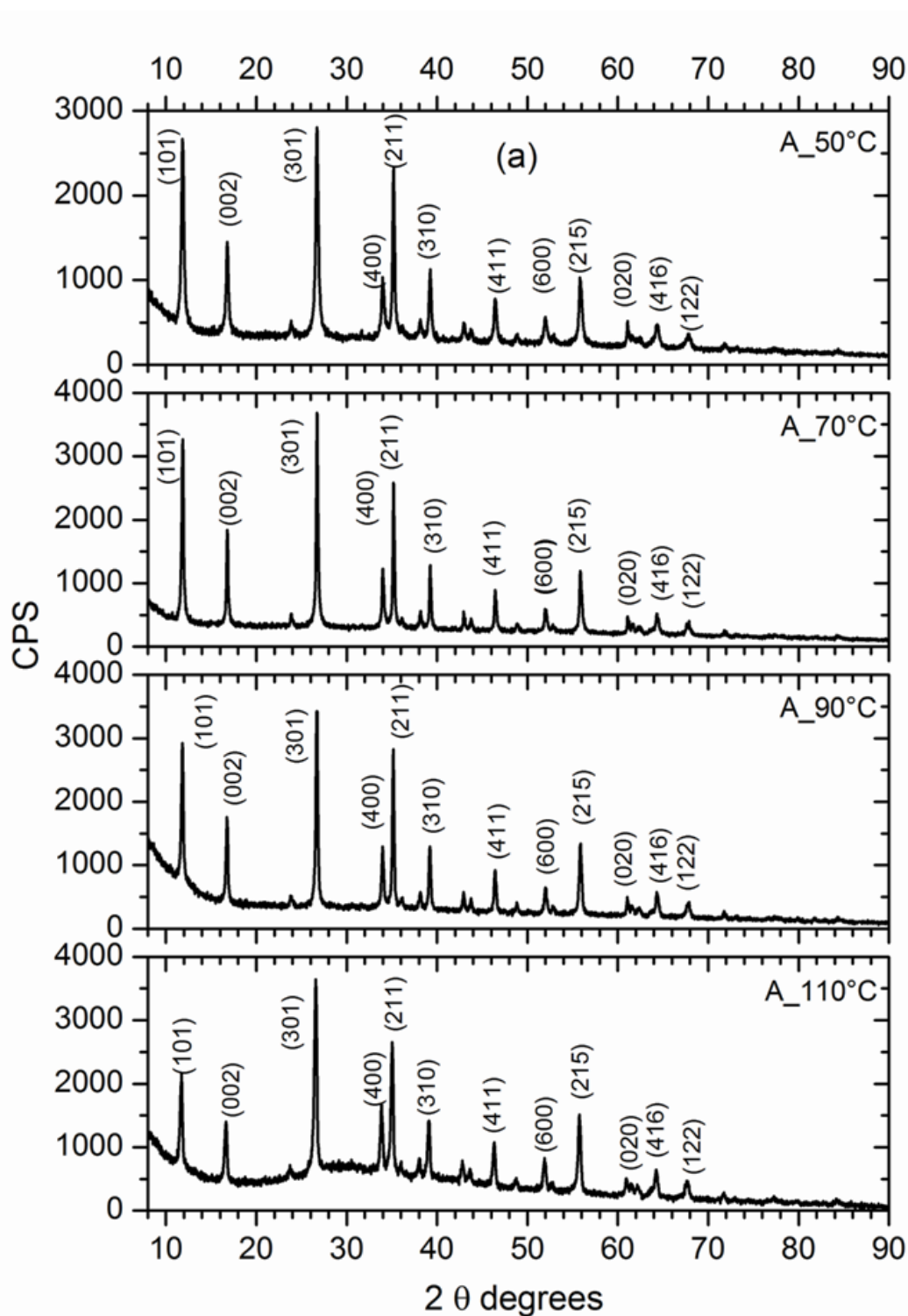
Os DRX da fase  $\beta\text{-FeOOH}$  sintetizadas em temperatura de  $50^\circ\text{C}$  e  $70^\circ\text{C}$  indicam presença de fase amorfa. Nas temperaturas de sínteses de  $90^\circ\text{C}$  e  $110^\circ\text{C}$  ocorre formação de agregados, cristais anisotrópicos, como podem ser identificados na intensidade dos picos. As indexações (índice de Miller) seguem as cartas cristalográficas (ICDD) 00-016-0123, 00-042-1315 e 00-034-1266 para fase  $\beta\text{-FeOOH}$ . Há formação de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) em pequenas quantidades em temperaturas superiores ( $90^\circ\text{C}$  e  $110^\circ\text{C}$ ). Os picos mais intensos da hematita são encontrados na posição  $38,30^\circ$  e  $41,26^\circ$  em  $2\theta$  com distância entre planos atômicos 2,69 e 2,51 Å respectivamente.

Os difratogramas (**Figura 11**) mostram os materiais formados a partir da termo-hidrólise de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Nas sínteses realizadas nas temperaturas de  $60^\circ\text{C}$  e  $70^\circ\text{C}$  tem-se a formação de goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) [40–43]. Os principais picos de difração podem ser indexados para os planos: (1 1 0), (1 2 0), (3 1 0), (2 1 2), (1 1 1), (1 2 1) e (1 4 0), com carta cristalográfica de referência 01-081-0462 e 00-029-0713.

Em temperaturas maiores ( $90^\circ\text{C}$  e  $110^\circ\text{C}$ ) há formação de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) com certo grau de cristalinidade. Análises dos difratogramas indicam a presença de goethita em pequena quantidade na síntese realizada na temperatura de  $90^\circ\text{C}$ . Os picos característicos  $hkl$  da fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  são: (0 1 2), (1 0 4), (1 1 0), (1 1 3),

(0 2 4), (1 1 6), (0 1 8), (2 1 4) e (3 0 0) [41,43,44]. As cartas cristalográficas de referencia para a indexação destas fases foram: 01-088-2359 e 00-024-0072.

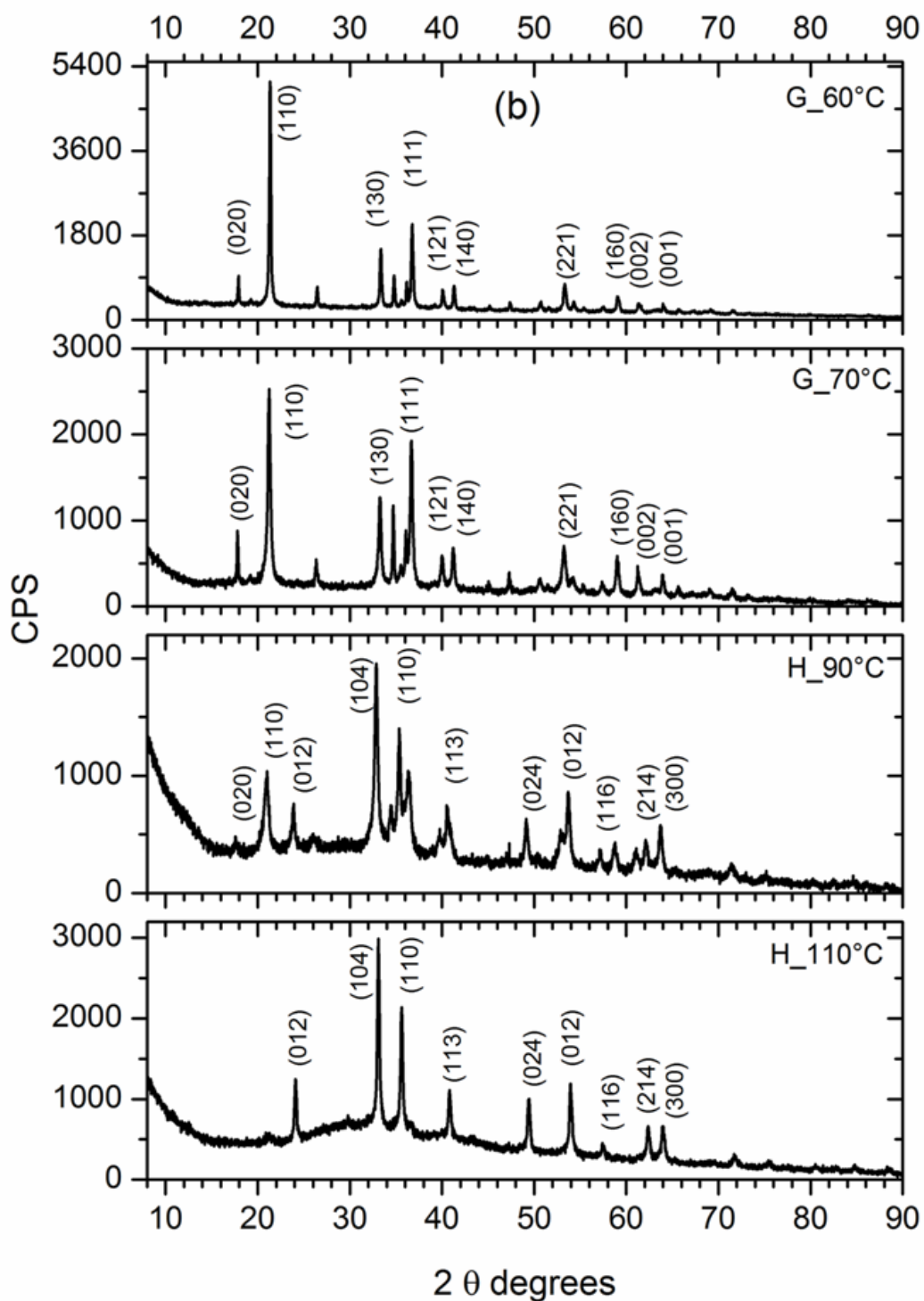
Após a identificação das fases por DRX, as partículas serão denominadas pelas siglas: Síntese Akaganeita (A), Síntese Goethita (G) e Síntese Hematita (H).



**Figura 10.** DRX dos óxidos-hidróxidos de ferro obtidos do precursor  $\text{FeCl}_3$ .

Fonte e Org: Müller; M. 2015.





**Figura 11.** DRX dos óxidos-hidróxidos de ferro obtidos do precursor  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .  
 Fonte e Org: Müller; M. 2015.

### 3.2.2 Espectroscopia Raman

Segundo Schwertmann e Cornell [28] óxi-hidróxidos de ferro com bandas de 314, 380, 549 e 720  $\text{cm}^{-1}$  são identificados como a fase Akaganeita ( $\beta\text{-FeOOH}$ ),

---

obtidas em temperaturas de sínteses a 90°C(termo-hidrólise), utilizando como precursor sais de ferro que contenham íons cloretos. Esses índices (bandas) são condizentes com a síntese realizada neste trabalho em temperatura de 90°C.

Em temperaturas superiores ou inferiores a 90°C as bandas são deslocadas (**Figura 12a**). Esse deslocamento está relacionado com as cores dos materiais (óxidos-hidróxidos de ferro) configurando tons variados. Óxidos-hidróxidos de ferro hidratados têm bandas características próximos de 383 cm<sup>-1</sup> e um ou mais picos acima de 476 cm<sup>-1</sup> que podem estar relacionados com a presença de Fe-O-Fe e/ou OH<sup>-</sup> na estrutura do cristal[45].

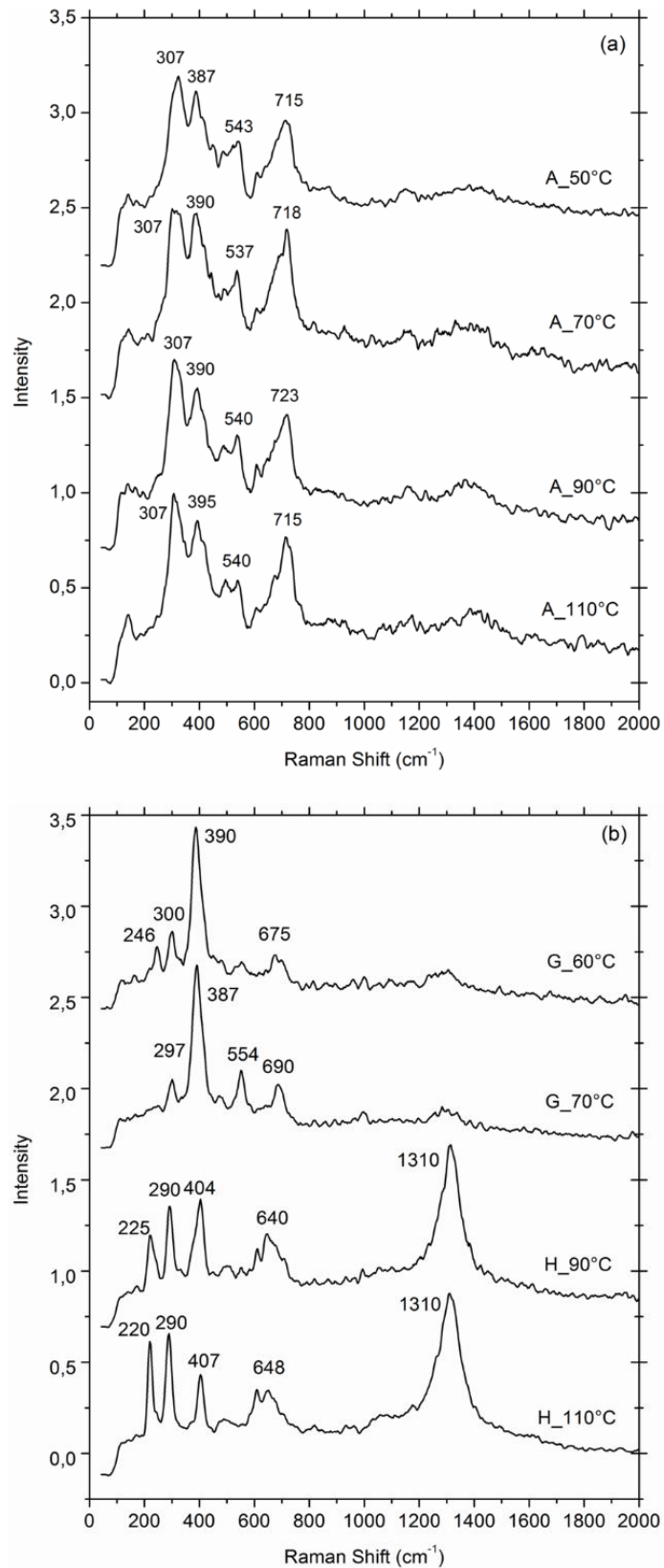
Análises dos materiais formados partindo do precursor nitrato férrico, **Figura 12b**, demonstram diferentes modos vibracionais. Goethita (óxi-hidróxido de ferro, α-FeOOH) foi identificado em duas amostras, temperaturas (60 e 70°C). As bandas em baixa frequência, relativas às vibrações do octaedro Fe-O, aparecem em 297-300, 387-397, 554 e 675-690 cm<sup>-1</sup>, como reportado na literatura[42,46–48].

Para sínteses realizadas em temperaturas elevadas (90 e 110°C), os oxi-hidróxidos formados apresentam bandas dos espectros 225, 290, 404, 640 e 1310 cm<sup>-1</sup> identificados como hematita [28]. A **Erro! Fonte de referência não encontrada**. demonstra as principais bandas Raman para todos os óxidos de ferro formado neste estudo.

**Tabela 5.**Bandas Raman

Óxidos de Ferro	Número de Bandas aproximadas (cm <sup>-1</sup> )
Akaganeita (A_50, A_70, A_90 e A_110°C)	307; 390-395; 537-543; 715-723.
Goethita (G_60 e G_70°C)	246; 297-300; 387-390; 554, 675-690.
Hematita (H_90 e H_110°C)	220-225; 290; 404-407; 640-648; 1310

Fonte e Org: Müller; M. 2015.

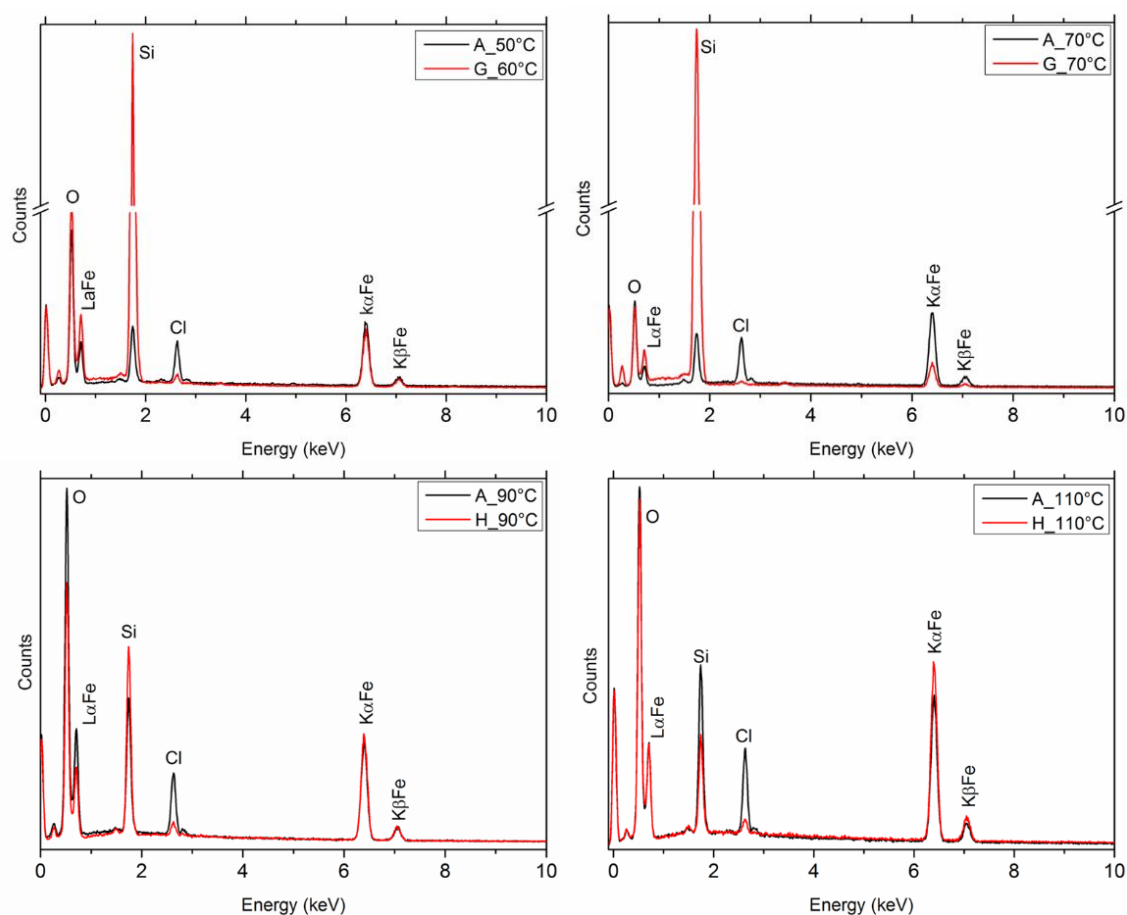


**Figura 12.** Espectros Raman dos óxidos-hidróxidos de ferro. Precursor: a) Cloreto Férrico, b) Nitrato Férrico.

Fonte e Org: Müller; M. 2015.

### 3.2.3 Análise Elementar por Energia Dispersiva (EDS)

Na **Figura 13**, a análise por EDS mostra a composição elementar qualitativa dos óxidos-hidróxidos de ferro. Os óxidos-hidróxidos de ferro sintetizados por meio do precursor  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  possuem estrutura com presença dos elementos Fe (ferro), Cl (cloro) e O (oxigênio). Sínteses realizadas partindo do precursor  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  evidenciam estruturas formadas por Fe e O, com ausência de íons Cl. Foi observado o elemento silício (Si) nas análises referente à composição do porta-amostra.

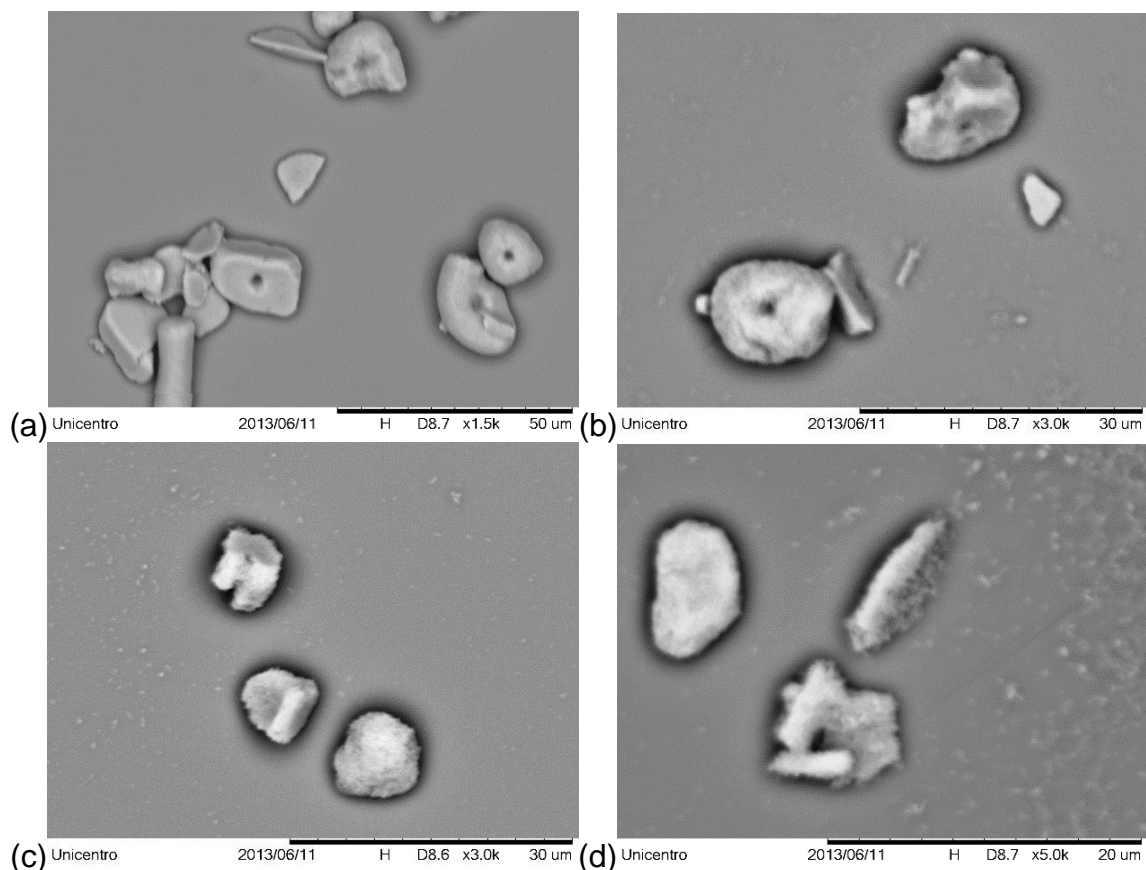


**Figura 13.** Composição química obtida por EDS dos óxidos-hidróxidos de ferro.

Fonte e Org: Müller; M. 2015.

### 3.2.4. Propriedades Morfológicas - Imagens (MEV)

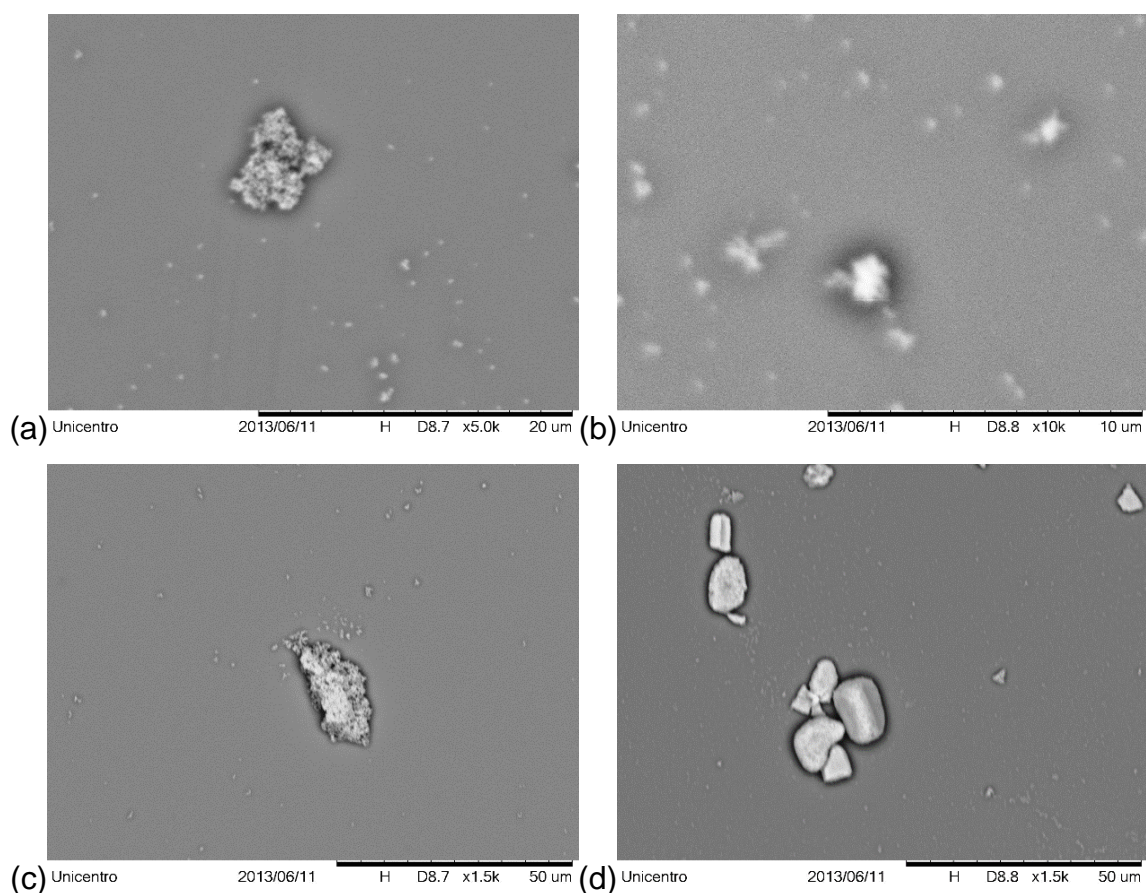
Imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figuras 14 e 15) mostram agregados com tamanhos, dimensões e formas distintas. Os tamanhos médios das partículas maiores têm valores menores de até 20 micrometros ( $\mu\text{m}$ ). As micrografias (**Figura 14**) mostram os óxi-hidróxidos de ferro preparados a partir do precursor cloreto férrico, as imagens permitem observar a presença de estruturas em formatos compactos e dispersos. A compactação desses materiais é devido ao arranjo molecular dos óxidos-hidróxidos de ferro (octaedros).



**Figura 14.** Imagens de MEV dos óxidos ferro formados a partir do precursor cloreto férrico nas temperaturas de: (a) 50°C, (b) 70°C, (c) 90°C e (d) 110 °C.

Fonte e Org: Müller; M. 2015.

Nas micrografias (**Figura 15**) são mostrados os óxi-hidróxidos de ferro sintetizados com precursor nitrato férrico. Os materiais (Fig. 15.a,b,c) indicam uma possível superfície porosa e em (Fig. 15.d) há a ocorrência de estrutura compacta das partículas de tamanho reduzido. O grau de separação dos cristais diminui com o aumento da temperatura. Isso pode ser explicado pelas teorias de nucleação, fracionamento de cristal e crescimento de nano-cristais [48].

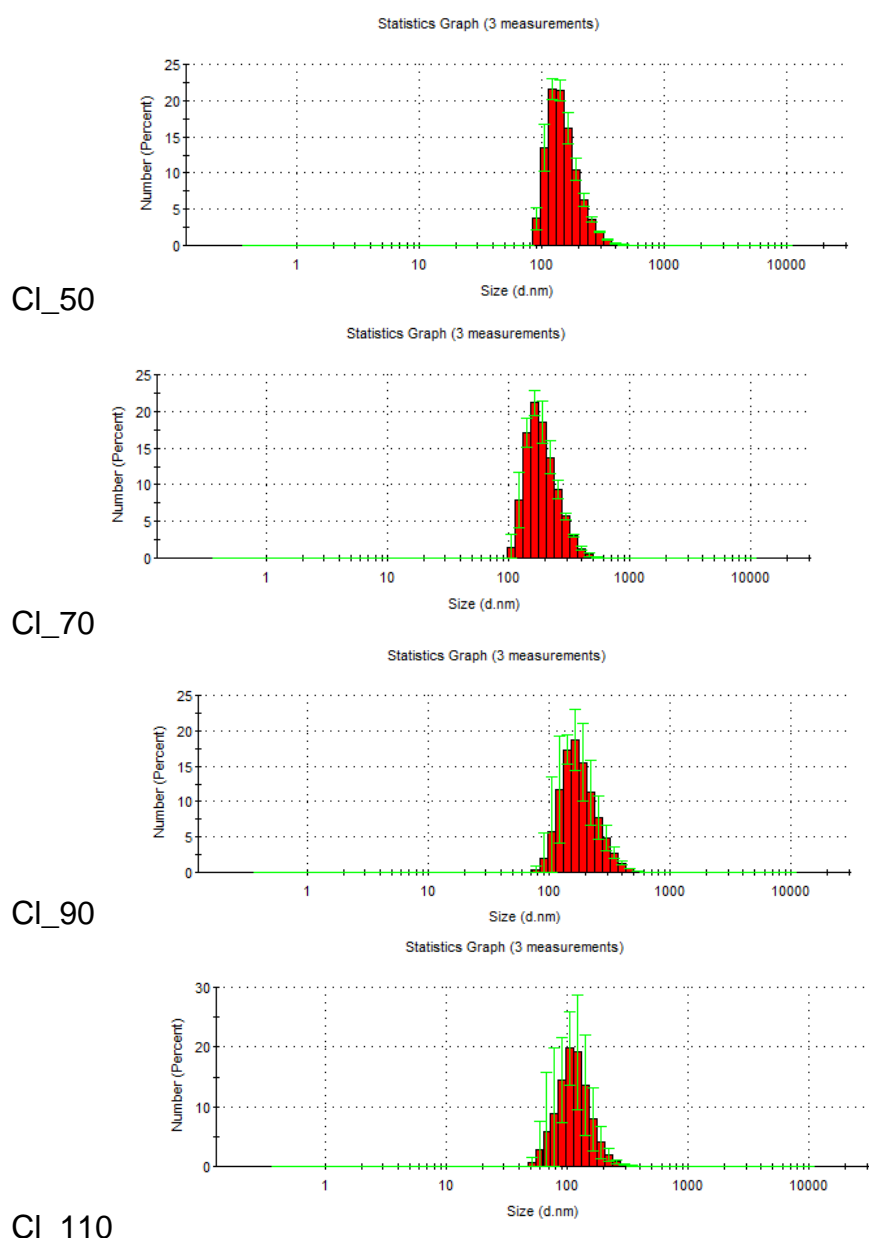


**Figura 15.** Imagens de MEV dos óxidos ferro formados a partir do precursor nitrato férrico nas temperaturas: (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 90°C e (d) 110°C.

Fonte e Org: Müller; M. 2015.

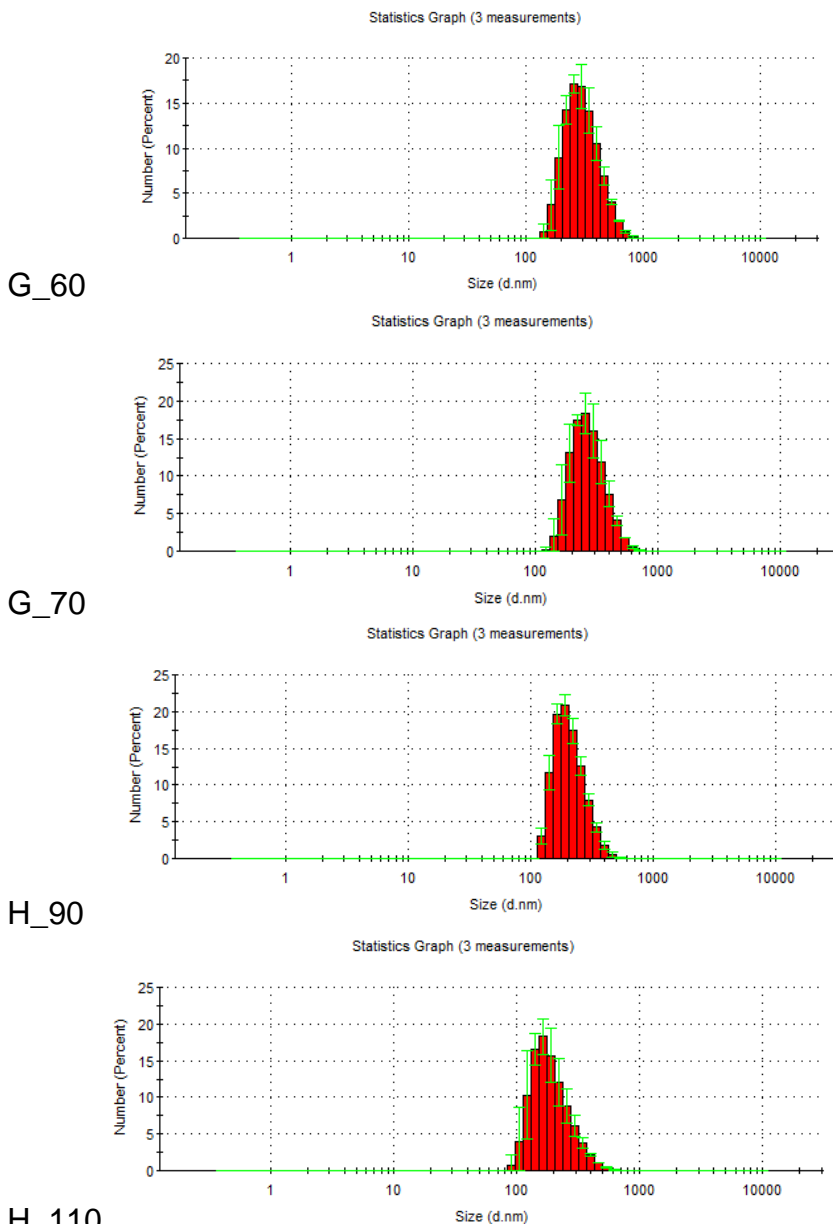
### 3.2.5. Propriedades Texturais - Tamanhos de Partícula

A Tabela 6 mostra o tamanho médio (nm) das partículas para três ensaios, obtidos com o auxílio da técnica de dispersão de luz, com perfil monomodal. Os histogramas (Figura 16 e Figura 17) para os óxi-hidróxidos formados nas temperaturas de sínteses e por meio dos dois precursores apresentam tamanhos partículas entre 100 a 400 nm e sua maior porcentagem.



**Figura 16.** Histogramas de distribuição de tamanhos de partículas (nm) obtidos por DLS para os oxi-hidróxidos de ferro obtidos do precursor de  $[\text{FeCl}_3]$ .

Fonte e Org: Müller; M. 2015.



**Figura 17.** Histogramas de distribuição de tamanhos de partículas (nm) obtidos por DLS para os oxi-hidróxidos de ferro obtidos do precursor  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ .

Fonte e Org: Müller; M. 2015.

Os dados analíticos determinados por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e análise térmica (TG) proporcionam determinar a composição elementar qualitativa estimada dos óxidos-hidróxidos de ferro (**Tabela 6**). Dados de EDS indicam que as amostras sintetizadas a partir do precursor cloreto férrico (A\_50°C, A\_70°C, A\_90°C, A\_110°C) apresentam na sua composição os elementos ferro, cloro e oxigênio, condizente com a fase Akaganeita  $[\beta\text{-FeO}(\text{OH})]$ . Enquanto que,



as sínteses utilizando o precursor nitrato férrico conduzem a composição formada apenas por ferro e oxigênio, relativo à composição das fases Goethita (G\_60°C e G\_70°C) e Hematita (H\_90°C e H\_110°C).

A **Tabela 6** apresenta ainda os valores de tamanho médio (nm) das partículas, para ensaios realizados em triplicata, obtidos com a técnica de dispersão de luz. Observa-se que as partículas são menores quando obtidas em temperaturas mais altas, ou seja, à medida que aumenta a temperatura de síntese (termo-hidrolise). O pico 1 representa a população dominante (maior percentagem), ou seja aquelas de tamanho de partículas nanométricas. Enquanto que, o pico 2 representa a população de tamanhos médios maiores (faixa de microns) e em menor percentagem.

**Tabela 6.** Dados analíticos determinados por EDS (% de Fe, O, Cl) e TGA (água) utilizado para calcular a composição e tamanho de partículas por DLS (nm).

<b>Amostras</b>	<b>Composição Estimada por EDS e TGA</b>	<b>Tamanho (nm)</b>
<b>A_50°C</b>	$[(\beta\text{-Fe}_{0.43}\text{O}_{1.07}(\text{OH})_{1.11}\text{Cl}_{0.15})\cdot 0.25\text{H}_2\text{O}]$	196.50
<b>A_70°C</b>	$[(\beta\text{-Fe}_{0.63}\text{O}_{0.86}(\text{OH})_{0.89}\text{Cl}_{0.22})\cdot 0.26\text{H}_2\text{O}]$	253.30
<b>A_90°C</b>	$[(\beta\text{-Fe}_{0.34}\text{O}_{1.16}(\text{OH})_{1.20}\text{Cl}_{0.12})\cdot 0.20\text{H}_2\text{O}]$	235.40
<b>A_110°C</b>	$[(\beta\text{-Fe}_{0.42}\text{O}_{1.08}(\text{OH})_{1.12}\text{Cl}_{0.14})\cdot 0.24\text{H}_2\text{O}]$	170.50
<b>G_60°C</b>	$[\alpha\text{-Fe}_{0.43}\text{O}_{1.14}(\text{OH})_{1.18})\cdot 0.15\text{H}_2\text{O}]$	360.20
<b>G_70°C</b>	$[\alpha\text{-FeO}_{1.16}(\text{OH})_{1.19})\cdot 0.16\text{H}_2\text{O}]$	318.80
<b>H_90°C</b>	$[\alpha\text{-Fe}_{0.5}\text{O}_{2.22})\cdot 0.22\text{H}_2\text{O}]$	262.50
<b>H_110°C</b>	$[\alpha\text{-Fe}_{0.6}\text{O}_{2.07})\cdot 0.20\text{H}_2\text{O}]$	261.60

Fonte e Org: Müller; M. 2015.

De maneira geral, as partículas dos óxidos hidróxidos de ferro, obtidas por hidrólise forçada dos precursores cloreto e nitrato, possuem tamanhos em escala nanométrica. Para o precursor  $\text{FeCl}_3$ , na temperatura de 50°C as partículas têm tamanhos médios de 196.5 nm. À medida que a temperatura de síntese aumenta

---

o tamanho médio diminui. Por exemplo, o tamanho médio das partículas é de 253 nm (A\_70 °C) e 235 nm (A\_90 °C). Porém, na temperatura de 110 °C o tamanho médio é de 170 nm, indicando assim a melhor temperatura para obtenção da fase Akaganeita em menor tamanho.

Amostras obtidas com o precursor nitrato férrico também apresentam tamanhos médios na escala nanométrica, porém maiores que a Akaganeita. As partículas têm tamanho médio de 360 nm (G\_60°C) e 318 nm (G\_70°C), sendo que nestas temperaturas forma-se a fase Goethita. Quando temperatura de reação aumenta ocorre formação de Hematita, com tamanho médio de partícula de 262 nm (H\_90°C) e 261 nm (H\_110°C).

A **Tabela 7** mostra um comparativo para o tamanho de partícula calculado utilizando os dados de espalhamento de luz (DLS) e difratometria de raios X (DRX). Ocorre discrepância entre os valores encontrados, pois análises por DLS impõe a necessidade de dispersão em solvente, neste caso foi utilizado como dispersante água ultrapura. Quando dispersos, os sólidos têm a possibilidade de interagir com o solvente e formar agregados devido às interações de van der Waals.

Por outro lado, os cálculos realizados com os dados de DRX (pó compactado), o tamanho do cristalito é estimado considerando-se as partículas esféricas, de acordo com a equação de Scherrer

$$D_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{equação 5})$$

Sendo:  $\beta$  a largura a meia altura do pico de difração (radianos);  $K = 0.9$ ;  $\theta$  o ângulo de Bragg e  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios X. Desta forma, os valores obtidos são estimativas do tamanho médio dos cristalitos e indicam dimensões nanométricas.

**Tabela 7.** Comparativo de tamanho por DLS e DRX

Amostras	Tamanho (nm)	N° Pop.	N° Fases	X <sub>c</sub> (nm)
A_50°C	196.5	1	1	29.7
A_70°C	253.3	1	1	38.0
A_90°C	235.4	1	1	41.7
A_110°C	170.5	1	1	34.7
G_60°C	360.20	1	1	17.2
G_70°C	318.8	1	1	25.7
H_90°C	262.5	1	2	47.0
H_110°C	261.6	1	1	46.8

Tamanho – valor calculado por DLS.

N° Pop. – número de populações com tamanhos diferentes.

N° Fases – número de fases identificadas pelo DRX.

X<sub>c</sub> – tamanho de cristalito calculado pelo DRX.

Fonte e Org: Müller; M. 2015.

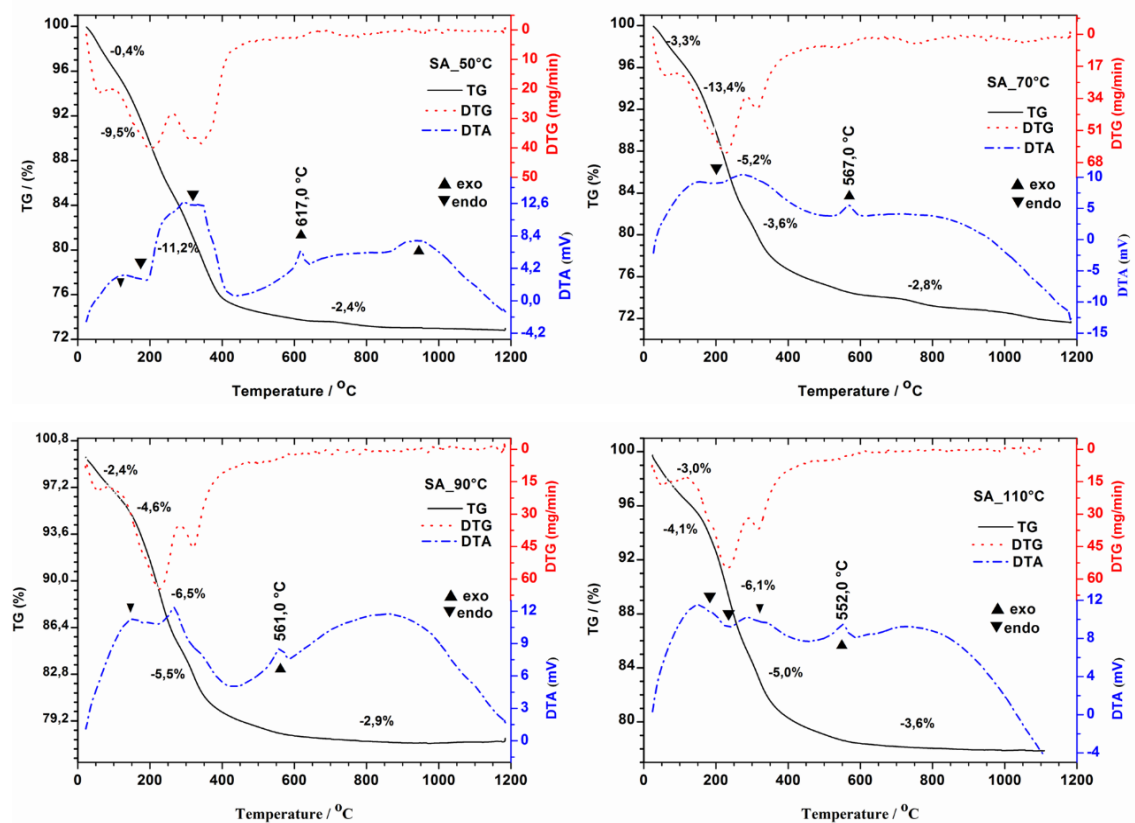
### 3.2.6 Análises Termogravimétricas

Na **Figura 18** as curvas simultâneas de TG-DTG-DTA apresentam quatro a cinco eventos principais com perda de massa conforme, o primeiro evento endotérmico (DTA), com temperatura inicial T<sub>onset</sub> em 50 °C (DTG) é referente à saída de água de hidratação (água fracamente adsorvida), fenômeno físico.

Em seguida, são observados eventos endotérmicos entre 120 e 260 °C, relacionado à desidroxilação dos óxidos-hidróxidos de ferro[28] processo químico. Na região compreendida entre 400 a 650 °C ocorrem processos exotérmicos atribuídos a saída de Cl ou/e HCl, esse evento provoca a ruptura das estruturas cristalinas [15,49]. Segundo Music et al. [50] com o rompimento da estrutura, a fase β-FeO(OH)Cl organiza-se (recristalização) estabilizando-se para formar hematita (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Na terceira etapa (**Figura 18**) os processos não ocorrem em uma mesma temperatura, o deslocamento em DTA está relacionado com a estabilidade

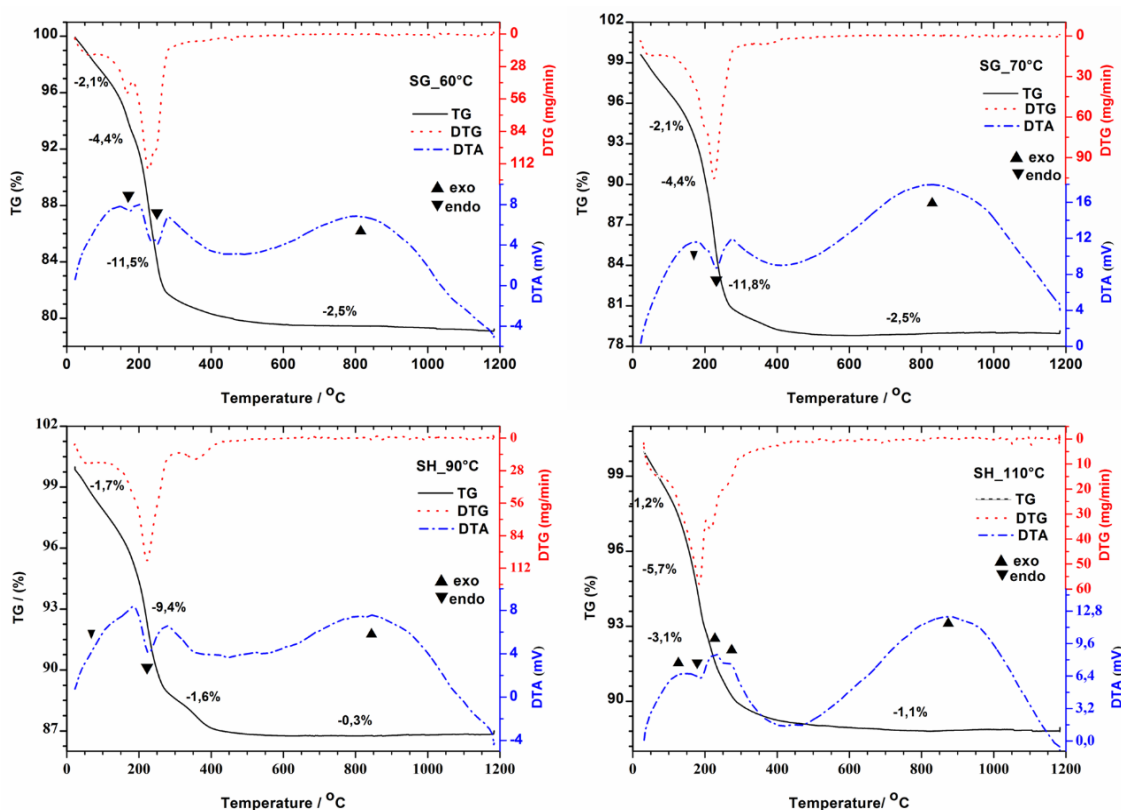
térmica dos materiais, por exemplo, para curva a = 617, b = 567, c = 561 e d = 552 °C. Isso reflete diretamente na estrutura dos materiais, os quais possuem diferentes arranjos e distâncias de ligação (centro metálico ao ligante no composto de coordenação). Music et al. [50] relatam que os deslocamentos dos eventos dependem da metodologia adotada, ou seja, a preparação das soluções com adições de outras espécies químicas desloca as curvas TG-DTA. A metodologia adotada neste trabalho aplica a variação de temperatura de síntese. O quarto e quinto evento (750-1100°C) estão relacionados com transições de fase, essas mudanças em primeiro estágio são causadas pelo rompimento da estrutura, com saída de água (hidroxilas) de constituição (estrutural).



**Figura 18.** Curvas TG-DTA dos óxidos-hidróxidos de ferro.

Fonte e Org: Müller; M. 2015.

As curvas termogravimétricas (**Figura 19**) apresentam comportamento térmico característico das fases Goethita e Hematita, identificadas nas análises DRX e Raman. Eventos nas curvas TG-DTA iniciais indicam saída de água fracamente adsorvida nas superfícies e desidroxilação, temperaturas até 180 °C. Após esse primeiro evento em temperaturas (180-400 °C) ocorre transformação de fase, Goethita para Hematita [49,51] associado ao material formado nas temperaturas de 60 e 70°C. No quarto evento, 400-1200°C, pico exotérmico, corresponde transição de fase, possivelmente Hematita para Maghemite [52]. A **Tabela 8** sumariza as principais perdas de massa das amostras nos intervalos de temperatura correspondendo às atribuições.



**Figura 19.** Curvas TG-DTA dos óxidos-hidróxidos de ferro.

Fonte e Org: Müller; M. 2015.

**Tabela 8.** Comportamento térmico de óxidos de ferro, perda de massa em função da faixa de temperatura e suas atribuições

Faixa de Temperatura(°C)	Amostras / Perda de Massa (%)				Atribuição
	A_50°C	A_70°C	A_90°C	A_110°C	
25 – 100	4.0	3.2	2.6	3.0	Água (hidratação)
100 – 280	1.2	14,6	11.9	11.2	Água (constituição)
280 – 450	8.8	6.3	5.8	6.0	Cristalização
450 – 1200	1.3	1.3	1.5	1.7	Transição de Fase
	G_60°C	G_70°C	H_90°C	H_110°C	
25 – 100	2.5	2.7	2.2	2.0	Água (hidratação)
100 – 300	16.0	16.0	9.6	5.3	Água (constituição)
300 – 450	---	---	1.6	2.1	Cristalização
300 – 1100	2.3	1.4	---	---	Cristalização
450 – 1100	---	---	0.1	1.8	Transição de Fase

Fonte e Org: Müller; M. 2015.

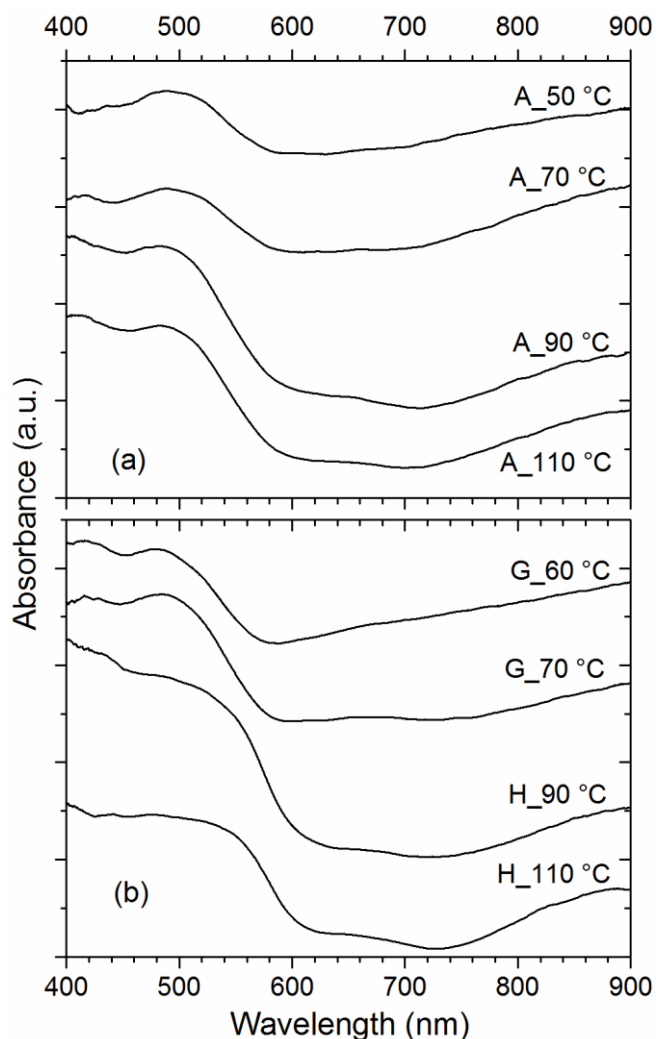
### 3.2.7 Espectroscopia no UV-Vis

Os espectros da **Figura 20** apresentam bandas de absorção UV-Vis. Os materiais formados por meio dos precursores ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) apresentam bandas entre 490 a 495 nm e 850 a 900 nm atribuídas a ligação oxigênio-metal transições (d-d) e  ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  octaédrico [23,53] características dos óxidos de ferro. O deslocamento da banda 495-460 nm, provavelmente está relacionado com a ligeira modificação na simetria do  $\text{Fe}^{3+}$ [54].

Sínteses realizadas utilizando como precursor  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  formam a fase óxi-hidróxido de ferro na forma beta (Akaganeita), tons de amarelo opaco. Partindo do precursor  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  os óxidos formados são diferentes dependentes da temperatura. Conforme identificados por DRX e Raman às fases identificadas são Goethita (até 70°C), amarelo e Hematita (acima de 90 °C), vermelho. As variações de tonalidades de cores estão relacionadas com o

deslocamento da banda de absorção devido à transferência de carga entre o íon  $\text{Fe}^{3+}$  e ligante ( $\text{OH}^-$  ou  $\text{O}^{2-}$ ).

Os tons de cores obtidos nas fases Akaganeita, Goethita e Hematita são explicadas pela transferência de carga (TC), ligante-metal de transição:  $6t_{1U}(\text{O}^{2-}$  ou  $\text{OH}^-$  orbital  $p$ )  $\rightarrow 2t_{2g}(\text{Fe}^{3+}$  orbital  $3d$ ) [55–58]. Essa transição leva a uma forte absorção de luz com um pico na faixa de UV e estende-se até a faixa visível.



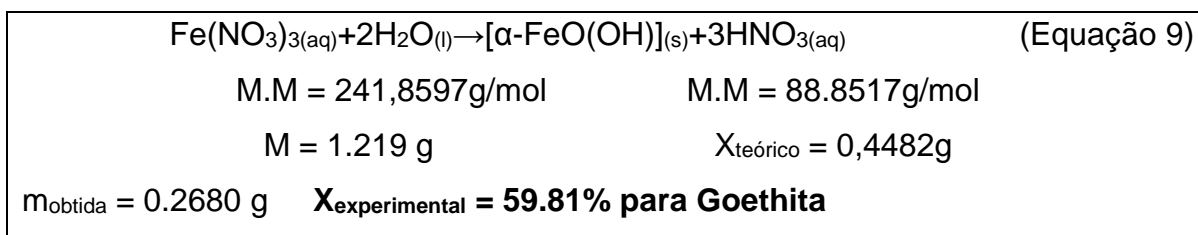
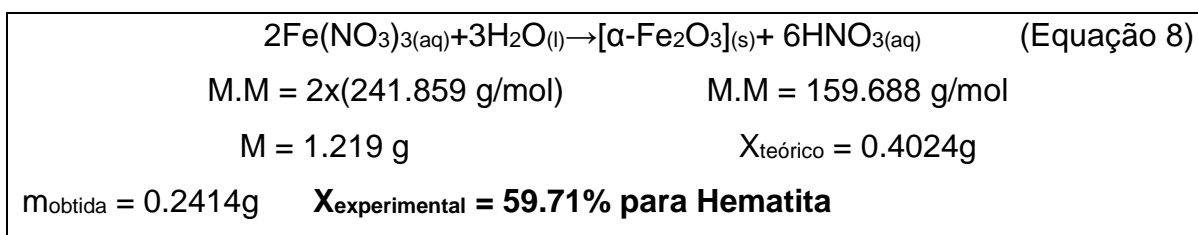
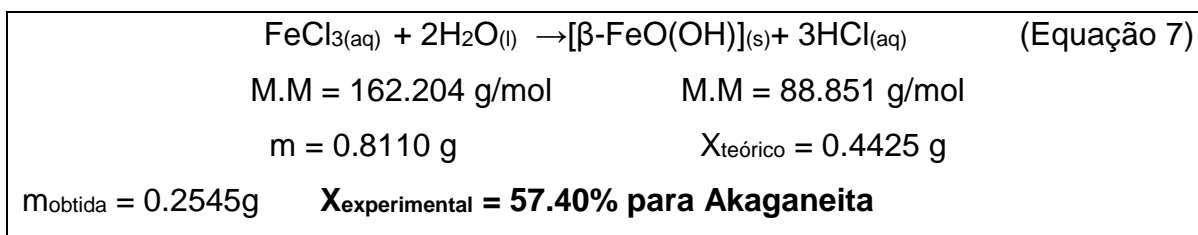
**Figura 20.** Espectro no UV-Vis dos materiais formados por termo-hidrólise  
Fonte e Org: Müller; M. 2015.

### 3.2.8 Rendimento Teórico e Experimental

Realizados cálculos de rendimento teórico e experimental dos óxidos-hidróxidos de ferro sintetizados. A equação 7 representa a reação proposta na

síntese envolvendo o cloreto de ferro III, gerando fase Akaganeita, esta equação possui estequiometria de reação 1:1. As sínteses partindo do precursor nitrato de ferro III geram óxidos de ferro denominados Hematita com estequiometria 2:1 (equação 8) e Goethita com estequiometria 1:1 (equação. 9).

Inicialmente a quantidade de precursores cloreto e nitrato férrico, concentração de 0,1 mol/L, pesa-se a massa de 0.811 g de (FeCl<sub>3</sub>) e 1.219 g de (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Os respectivos precursores levam a formação de 0.442 g de Akaganeita (cloreto), 1.219 g de Hematita e 0,448 g de Goethita. Os valores correspondem ao valor teórico considerando 100% de reação, ou seja, esses valores seriam obtidos se não ocorressem reações paralelas. Isto pode ser devido a alguns fatores, tais como: reações incompletas, reversibilidade ou perdas durante a manipulação/transporte do produto.



De modo geral as sínteses conduzem para um rendimento acima de 50%, sendo considerado um rendimento significativo (**Tabela 9**).



---

**Tabela 9.** Rendimento experimental para as fases de óxi-hidróxidos de ferro sintéticos

<b>Fases Formadas</b>	<b>Rendimento (%)</b>
Akaganeita [ $\beta$ -FeO(OH)]	57.40%
Hematita [ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	59.71%
Goethita [ $\alpha$ -FeO(OH)]	59.81%

Fonte e Org: Müller; M. 2015.

### 3.2.9 Conclusões Parciais

Técnicas de caracterização identificaram a formação das fases de óxi-hidróxidos de ferro denominados de Akaganeita quando se utiliza o precursor FeCl<sub>3</sub>, e as fases Goethita e Hematita para o precursor Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

A partir dos espectros UV-Vis, verificou-se a relação da tonalidade do pigmento obtido em cada síntese, à ligação metal oxigênio (Fe-O e Fe-OH) responde pelas características das transições eletrônicas, influência na energia absorvida de maneira distinta, e como consequência afeta o comprimento de onda máximo ( $\lambda_{\text{máx}}$ ), características dos tons diferentes apresentada pelo óxi-hidróxidos. Outra possibilidade é a presença em pequenas quantidades de contaminantes, por exemplo, Goethita em Hematita, que podem impor tons diferentes. As colorações obtidas desses materiais são resultado da organização estrutural e, principalmente, do tamanho nanométrico apresentado pelas partículas.

Podemos destacar que os materiais sintetizados por meio de um processo simples, envolvem rendimento experimental superior a cinquenta por cento (50%), e demanda apenas duas etapas, reação de termo-hidrólise em estufa com controlador de temperatura e purificação com água.

---

### 3.3 Aplicação dos Pigmentos em Tinta Branca

A **Figura 21** apresenta a dispersão dos pós dos óxidos de ferro em tinta branca. Os frascos numerados (1, 2, 3, 4) correspondem a fase Akaganeita (temperaturas de síntese 50, 70, 90 e 110°C), ao centro da imagem está o frasco contendo a tinta branca comercial para referência de tons, ao passo que frascos (5 e 6) corresponde a fase Goethita (temperatura de síntese 60 e 70°C) e frascos (7 e 8) a fase Hematita (temperatura de síntese 90 e 110°C). A proporção de pigmento adicionado a tinta branca em cada frasco foi de 10 mg dispersos em água (0,5 mL) e incorporados a tinta branca (0,5 mL).

É possível perceber na imagem (**Figura 21**) a boa dispersão do pigmento na tinta, não havendo sólido residual nas amostras. Isso indica que os pigmentos possuem área superficial específica e boa distribuição granulométrica, conforme já discutidas nas técnicas de MEV e DLS.



**Figura 21.** Testes de dispersão dos pigmentos em tinta branca, Akaganeita (frascos 1, 2, 3 e 4), Goethita (frascos 5 e 6) e Hematita (frascos 7 e 8)

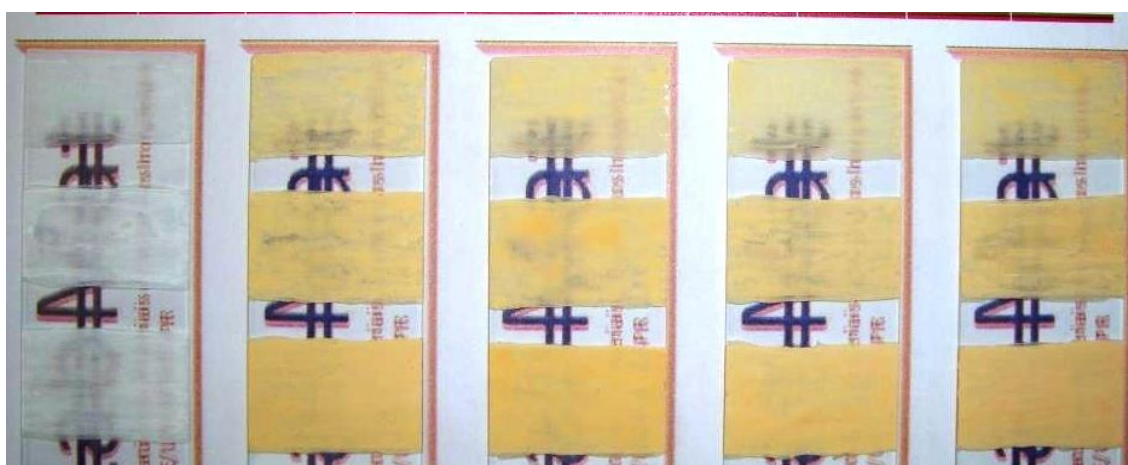
Fonte e Org: Müller; M. 2015.

Após os testes de dispersão dos pigmentos em tinta branca comercial, foram realizados testes quanto ao poder de recobrimento (Figuras 22 e 23). Simulando a pintura em uma área de 1,0 X 0,5 cm (um centímetro de comprimento por zero vírgula cinco centímetro de altura), sendo que a superfície

---

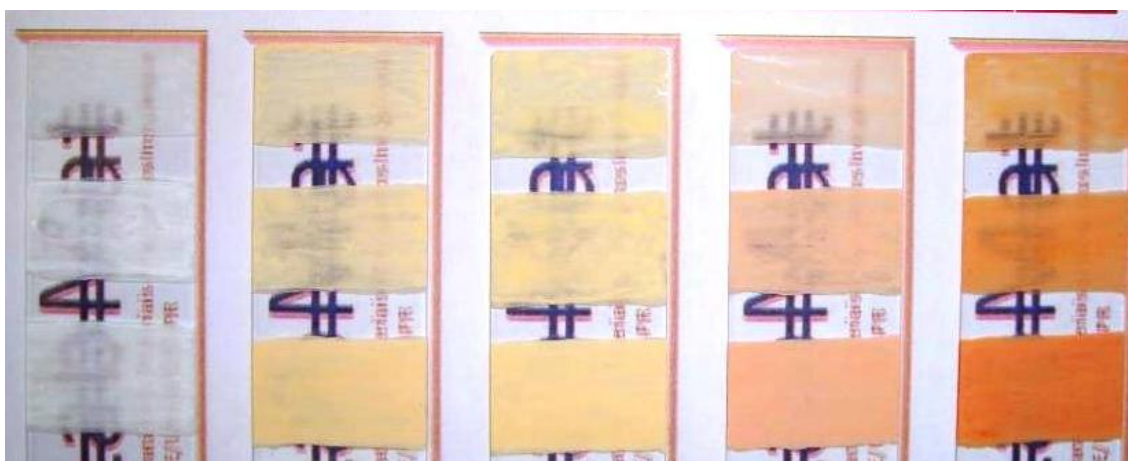
recoberta foi vidro, que apresenta pouca rugosidade se comparado a outros materiais, como por exemplo, madeira ou parede cimentada. Ocorreram boa adesão e poder de cobertura das amostras a superfície do vidro.

As Figuras (22 e 23) demonstram os testes de cobertura, de cima para baixo foram simulados à primeira cobertura (1ª "ademão"), ao centro a segunda e após a terceira. Podemos averiguar que o houve preenchimento quase que total das superfícies, indicando poder de recobrimento superior ao teste realizado para tinta branca comercial.



**Figura 22.** Testes de recobrimento da esquerda para direita tinta branca e desta pigmentada com a fase Akaganeita

Fonte e Org: Müller; M. 2015.



**Figura 23.** Testes de recobrimento da esquerda para direita, tinta branca e desta pigmentada com Goethita (2ª e 3ª placas) e Hematita (4ª e 5ª placas)

Fonte e Org: Müller; M. 2015.

---

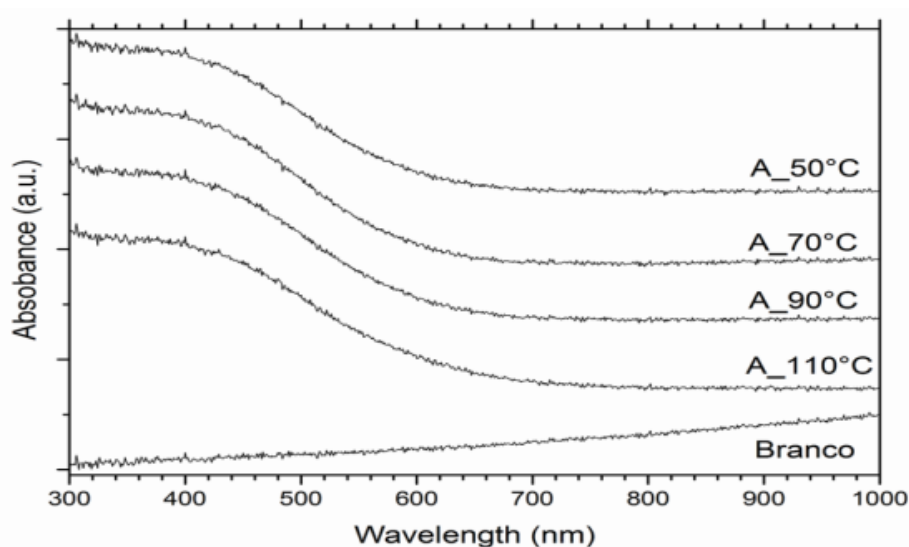
## **CAPÍTULO 4- RESULTADOS**

---

## 4.1 Caracterização dos Pigmentos Dispersos nas Tintas

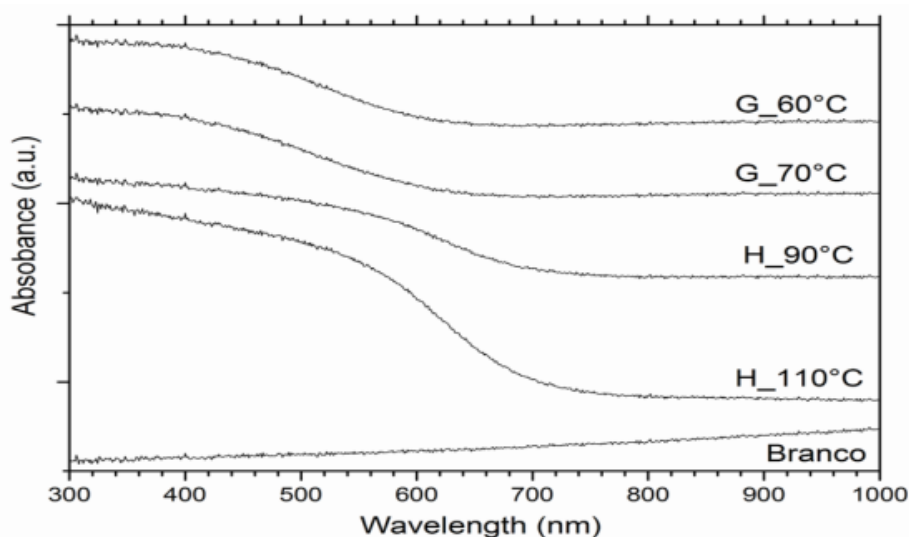
### 4.1 Espectroscopia na Região do UV-Vis

Após os testes de recobrimento das tintas sobre as placas de vidro e secagem, estas foram analisadas por meio de espectroscopia UV-Vis (**Figura 24** e **Figura 25**). Este procedimento indica que a incorporação dos pigmentos a tinta não altera a estrutura dos pigmentos (óxi-hidróxido de ferro). As características dos pigmentos no comprimento de onda permanecem com banda (350-500 nm)[59] característica do metal ( $\text{Fe}^{3+}$ ) [60] relacionada a transições eletrônicas e transferência de carga. O perfil da tinta branca (Figs. 24 e 25) é mostrado como característico da reflexão das radiações (reta constante) sem a presença de bandas de absorção.



**Figura 24.** Espectros na região do UV-Vis das placas de vidro pintadas com a tinta pigmentada. "A" Akaganeita (placas pintadas Fig. 22).

Fonte e Org: Müller; M. 2015.



**Figura 25.** Espectros na região do UV-Vis das placas de vidro pintadas com tintas pigmentadas. "G" Goethita, "H" Hematita (placas pintadas Fig. 23).

Fonte e Org: Müller; M. 2015.

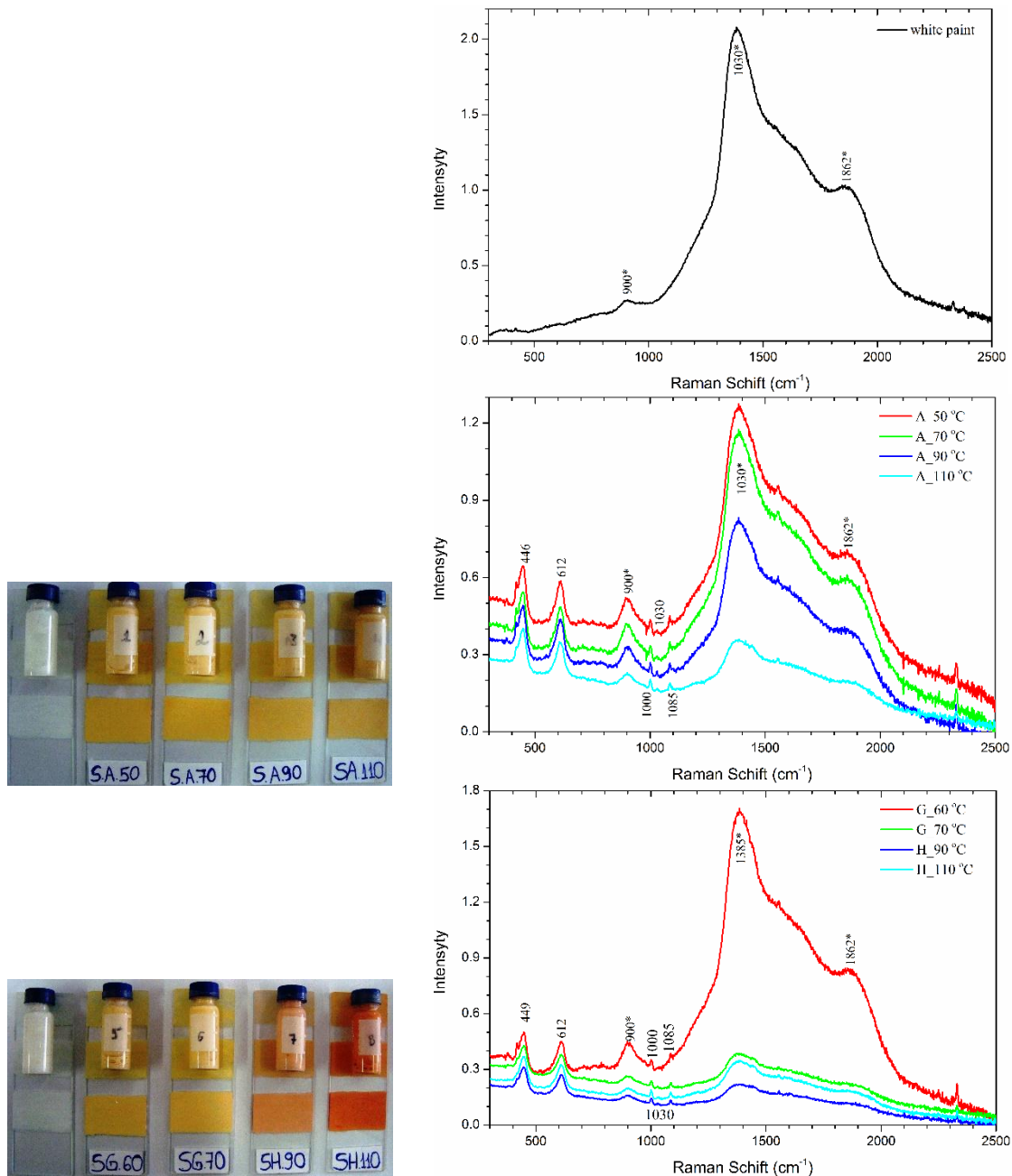
## 4.2 Espectroscopia Raman

Comparando os espectros Raman dos pigmentos antes da incorporação da tinta branca comercial, verificamos bandas específicas de cada óxido identificado, Akaganeita, Goethita e Hematita já discutidos no Capítulo 3. A **Figura 26. Espectro** Raman das Placas pintadas com tinta pigmentada mostra o espectro de Raman da tinta branca com bandas características em 900, 1030 e 1862  $\text{cm}^{-1}$  (marcados com asterisco \*) e estes foram considerados como um fundo para a monitorização estrutural na tinta branca comercial. Na incorporação dos pigmentos verifica-se que permanecem as bandas características do ferro pigmentos, ou seja, bandas entre 420 até 1000  $\text{cm}^{-1}$  [61–63]. As bandas são mantidas após a incorporação dos pigmentos na tinta branca comercial, isso indica a estabilidade dos materiais frente ao substrato. Houve dispersão dos materiais, sem nenhuma degradação química de suas estruturas.

Em todos os espectros de Raman (Figs. 6B e 6C) duas bandas características de óxidos de ferro (446 e 612  $\text{cm}^{-1}$ ) estão presentes. Três novas

faixas aparecem em 1000, 1030 e 1085  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser devido à interação específica entre a fase dispersante (tinta branca) e os pigmentos.

A amostra G\_60 ° C tem um perfil semelhante ao da amostra A\_50 ° C, mas as amostras G\_70 ° C, H\_90 ° C e H\_110 ° C sofreram uma diminuição abrupta na intensidade relativa das bandas de a tinta branca, mostrando assim um maior grau de revestimento e a refletância.



**Figura 26.** Espectro Raman das Placas pintadas com tinta pigmentada

Fonte e Org: Anaissi; F. J., Müller; M. 2015.

---

### **4.3 Conclusões Parciais**

Os pigmentos foram incorporados em tintas (brancas) com boa dispersão. As tonalidades foram mantidas e após a etapa de pigmentação, ocorre incremento do poder de recobrimento, aumentando a eficiência e diminuindo a quantidade de tinta utilizada. Os pigmentos inorgânicos formados não apresentam risco ambiental, são atóxicos e facilmente dispersáveis em meio aquoso.

Constituindo assim, uma excelente alternativa na substituição dos pigmentos comumente utilizados que tendem a ser tóxicos e de difícil degradação. O teste de dispersão dos pigmentos e a tinta branca mostraram uma capacidade efetiva de revestimento, a estabilidade química e física do dispersante e os pigmentos.



---

CAPÍTULO 5 –CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS  
FUTURAS

---

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados de análise térmica foi possível atribuir como ocorrem as etapas de decomposição dos precursores. Os eventos relacionados a esses fenômenos ocorrem em intervalos de temperaturas distintas, caracterizando o tipo de ligante envolvido. Análises dos resíduos obtidos na decomposição térmica apresentam na sua composição química apenas átomos de ferro e oxigênio, levando a formação de Hematita, ou seja,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

O estudo de análise térmica permite comparar a natureza do ligante, podendo ser um método para relacionar a força de interação com o íon metálico central. Os sais de ferro sofrem processos de transição de fase em temperaturas acima de 110 °C, temperaturas que necessitam de grande quantidade de energia.

Em uma segunda etapa, aprimorou-se uma metodologia simples de síntese para obtenção de pigmentos inorgânicos, utilizando sais de ferro hidratado pelo processo de hidrólise forçada (termo-hidrólise). Os materiais formados apresentam tonalidades de cores, relacionadas às diferentes temperaturas de síntese.

Os pigmentos foram caracterizados visando identificar a fase formada. Imagens de microscopia eletrônica (MEV) mostram estruturas compactas com tamanhos nanométricos condizentes com análises realizadas por dispersão de luz dinâmico (DLS). Espectros Raman evidenciam fases distintas com deslocamento de bandas referentes à fase beta óxi-hidróxido de ferro (Akaganeita) quando se utiliza o precursor  $\text{FeCl}_3$ , e foi identificada as fases Goethita e Hematita quando se usa o precursor  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , fases confirmadas por difração de raios X.

Curvas de análise térmica mostram perdas de massa dos materiais podendo ser identificados como Akaganeita, Goethita e Hematita e suas respectivas estabilidades térmicas em função da metodologia adotada.

---

Os pigmentos foram incorporados em tintas (brancas) com boa dispersão. As tonalidades mantidas e após a etapa de pigmentação, ocorre incremento do poder de recobrimento, aumentando a eficiência e diminuindo a quantidade utilizada. Os pigmentos inorgânicos formados não apresentam risco ambiental, são atóxicos e facilmente dispersáveis em meio aquoso.

## **PERSPECTIVAS FUTURAS**

- Sintetizar os oxi-hidróxidos de ferro em várias escalas de tamanhos; para obter possíveis variações de cores (tonalidades);
- Otimizar o processo de síntese com o intuito de aumentar o rendimento;
- Aperfeiçoar a produção dos pigmentos para escala piloto;
- Otimizar a razão massa pigmento por volume de tinta;
- Analisar a capacidade dos óxidos como filtro Uv;
- Analisar a vida útil das tintas pigmentadas com óxidos de ferro.

---

## PRODUÇÕES CIENTÍFICAS

### ARTIGO

**MÜLLER, M.** ; VILLALBA, J. C. ; ANAISSI, F. J. . Decomposição térmica (TG-DTA) de sais de ferro [FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O] e [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O] com análise morfológica e química do produto final.. Semina. Ciências Exatas e Tecnológicas (Online), v. 35, p. 14-17, 2014.

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FAZENDA, J.M.R. **Tintas: ciência e tecnologia**. São Paulo: 2009.1124p.
2. FAZENDA, J.M.R. **Tintas e Vernizes-Ciências e Tecnologia**. São Paulo: 2009.
3. Abel, A. 16 - The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments. In: J Best (Ed.); **Colour Design**. Woodhead Publishing, 2012, p. 433–470.
4. Barnett, J.R.; Miller, S.; Pearce, E. Colour and art: A brief history of pigments. **Optics & Laser Technology**, v. 38, n. 4-6, p. 445–453, 2006.
5. Wang, J.; Zhou, S.; Wang, J.; Li, S.; Gao, J.; Wang, B.; Fan, P. Improvement of sonocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by using Yb, N and F-doped Er<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> for degradation of organic dyes. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 21, n. 1, p. 84–92, 2014.
6. Saraf, R.; Shivakumara, C.; Behera, S.; Nagabhushana, H.; Dhananjaya, N. Facile synthesis of PbWO<sub>4</sub>: Applications in photoluminescence and photocatalytic degradation of organic dyes under visible light. **Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 136 Pt B, p. 348–55, 2015.
7. Llusar, M.; García, E.; García, M.T.; Gargori, C.; Badenes, J.A.; Monrós, G. Synthesis, stability and coloring properties of yellow–orange pigments based on Ni-doped karreroite (Ni,Mg)Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 1, p. 357–376, 2015.
8. Legodi, M.; Dewaal, D. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 1, p. 161–168, 2007.
9. India: Oxides & Specialities – iron oxide pigments. **Focus on Pigments**, v. 2014, n. 12, p. 6, 2014.
10. Cornell, R.M.; Schwertmann, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. 2006.
11. Lee, - John David **Química Inorgânica: Não Tão Concisa**. 1999.527p.
12. Jolivet, J.-P.; Tronc, E.; Chanéac, C. Iron oxides: From molecular clusters to solid. A nice example of chemical versatility. **Comptes Rendus Geoscience**, v. 338, n. 6–7, p. 488–497, 2006.
13. Lübke, M.; Gigler, A.M.; Stark, R.W.; Moritz, W. Identification of iron oxide phases in thin films grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. **Surface Science**, v. 604, n. 7-8, p. 679–685, 2010.

- 
14. Li, Y.-S.; Church, J.S.; Woodhead, A.L. Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nano-particles and their surface modifications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 8, p. 1543–1550, 2012.
15. Anaissi, F.J.; Villalba, J.C.; Fujiwara, S.T.; Cótica, L.F.; Souza, C.R.L. de; Zamora-Peralta, P. Caracterização e propriedades do material coloidal nanoestruturado  $\beta$ -FeOOH/bentonita. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2006–2010, 2009.
16. Kim, S.-J.; Byun, I.-S.; Han, H.-Y.; Ju, H.-L.; Lee, S.H.; Choi, J.-G. Photoacoustic measurements of water–gas shift reaction on ferric oxide catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 234, n. 1–2, p. 35–44, 2002.
17. Guskos, N.; Papadopoulos, G.J.; Likodimos, V.; Patapis, S.; Yarmis, D.; Przepiera, A.; Przepiera, K.; Majszczyk, J.; Typek, J.; Wabia, M.; Aidinis, K.; Drazek, Z. Photoacoustic, EPR and electrical conductivity investigations of three synthetic mineral pigments: hematite, goethite and magnetite. **Materials Research Bulletin**, v. 37, n. 6, p. 1051–1061, 2002.
18. Legodi, M.A.; Waal, D. de The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 1, p. 161–168, 2007.
19. Manickavasagam, S.; Saltiel, C.; Giesche, H. Characterization of colloidal hematite particle shape and dispersion behavior. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, n. 2, p. 417–430, 2004.
20. Ueda, M.; Shimada, S.; Inagaki, M. Synthesis of crystalline ferrites below 60 °C. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 16, n. 6, p. 685–686, 1996.
21. IONASHIRO, M.G. **Fundamentos da Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: 2005.
22. HUHEEY, J. E.; KEITER, Ellen A.; KEITER, R.L. **Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity**. New York: Harper Collins College Publishers,: 1993.964p.
23. Villalba, J.C.; Constantino, V.R.L.; Anaissi, F.J. Iron oxyhydroxide nanostructured in montmorillonite clays: Preparation and characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 349, n. 1, p. 49–55, 2010.
24. SNOW, C.L. Et. Al. Thermodynamics,. **The Journal of Chemical**, v. 43, p. 190–199, 2011.
-

- 
25. Millan, A.; Urtizberea, A.; Natividad, E.; Luis, F.; Silva, N.J.O.; Palacio, F.; Mayoral, I.; Ruiz-González, M.L.; González-Calbet, J.M.; Lecante, P.; Serin, V. Akaganeite polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 50, n. 5, p. 1088–1094, 2009.
26. Villalba, J.C.; Berezoski, S.; Cavicchiolli, K. de A.; Galvani, V.; Anaissi, F.J. Structural refinement and morphology of synthetic akaganèite crystals, [ $\beta$ -FeO(OH)]. **Materials Letters**, v. 104, n. 0, p. 17–20, 2013.
27. BIDEGAIN, J.C., A.J. van VELZEN, and Y.R. The Brunhes/Matuyama boundary and magnetic parameters related to climatic changes in Quaternary sediments of Argentina. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 23, p. 17–29, 2007.
28. SCHWERTMANN, U.; CORNELL, M.R.. **The Iron Oxides- Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses**.Germany: Wiley-VCH 2003: 2003.
29. Righetti, G.; Egidati, B. **Grande História Universal: O principio da civilização**. 2006.118p.
30. Franco, L.; Zuanazzi, G. **Grande História Universal: O século XIX**, 2006.118p.
31. Hradil, D.; Grygar, T.; Hradilová, J.; Bezdička, P. Clay and iron oxide pigments in the history of painting. **Applied Clay Science**, v. 22, n. 5, p. 223–236, 2003.
32. HERRERA, L.K. et al. Characterization of iron oxide-based pigments by synchrotron-based micro X-ray diffraction. **Applied Clay Science**, v. 42, n. n. 1–2, p. 57–62, 2008.
33. FAZENDA, J.M.R. **Tintas Imobiliárias de Qualidade: Livro de Rótulos da ABRAFATI**.São Paulo: .598p.
34. Baudys, M.; Krýsa, J.; Zlámal, M.; Mills, A. Weathering tests of photocatalytic facade paints containing ZnO and TiO<sub>2</sub>. **Chemical Engineering Journal**, v. 261, p. 83–87, 2015.
35. OLIVEIRA, A. C; MARCHETTI G. S; RANGEL M. C. V. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 73, p. 233–240, 2003.
36. Kawachi, M.T.C.F. e E.Y. Influência da quantidade de amônio na síntese de nanopartículas de óxido de ferro por microemulsão. **Química Nova**, v. 33, p. 1242–1246., 2010.

- 
37. Zhang, Y.-X.; Jia, Y. A facile solution approach for the synthesis of akaganéite ( $\beta$ -FeOOH) nanorods and their ion-exchange mechanism toward As(V) ions. **Applied Surface Science**, v. 290, n. 0, p. 102–106, 2014.
38. Rémazeilles, C.; Refait, P. On the formation of  $\beta$ -FeOOH (akaganéite) in chloride-containing environments. **Corrosion Science**, v. 49, n. 2, p. 844–857, 2007.
39. Bibi, I.; Singh, B.; Silvester, E. Akaganéite ( $\beta$ -FeOOH) precipitation in inland acid sulfate soils of south-western New South Wales (NSW), Australia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 75, n. 21, p. 6429–6438, 2011.
40. Rout, K.; Dash, A.; Mohapatra, M.; Anand, S. Manganese doped goethite: Structural, optical and adsorption properties. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 434–443, 2014.
41. Löffler, L.; Mader, W. Anisotropic X-ray peak broadening and twin formation in hematite derived from natural and synthetic goethite. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 1-2, p. 131–139, 2006.
42. Jaiswal, A.; Banerjee, S.; Mani, R.; Chattopadhyaya, M.C. Synthesis, characterization and application of goethite mineral as an adsorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 281–289, 2013.
43. Pouran, H.M.; Banwart, S.A.; Romero-Gonzalez, M. Coating a polystyrene well-plate surface with synthetic hematite, goethite and aluminium hydroxide for cell mineral adhesion studies in a controlled environment. **Applied Geochemistry**, v. 42, n. 0, p. 60–68, 2014.
44. Liang, H.; Wang, Z. Facile synthesis and photocatalytic activity of cocoon-like hollow hematite nanostructures. **Materials Letters**, v. 96, n. 0, p. 12–15, 2013.
45. Savoye, S.; Legrand, L.; Sagon, G.; Lecomte, S.; Chausse, A.; Messina, R.; Toulhoat, P. Experimental investigations on iron corrosion products formed in bicarbonate/carbonate-containing solutions at 90°C. **Corrosion Science**, v. 43, n. 11, p. 2049–2064, 2001.
46. Aderkas, E.L. von; Barsan, M.M.; Gilson, D.F.R.; Butler, I.S. Application of photoacoustic infrared spectroscopy in the forensic analysis of artists' inorganic pigments. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 77, n. 5, p. 954–959, 2010.



- 
47. Faria, D.L.A. de; Venâncio Silva, S.; Oliveira, M.T. de Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 28, n. 11, p. 873–878, 1997.
48. Chattopadhyay, A.; Bandyopadhyay, N.; Das, A.K.; Panigrahi, M.K. Oxide scale characterization of hot rolled coils by Raman spectroscopy technique. **Scripta Materialia**, v. 52, n. 3, p. 211–215, 2005.
49. Liu, H.; Chen, T.; Zou, X.; Qing, C.; Frost, R.L. Thermal treatment of natural goethite: Thermal transformation and physical properties. **Thermochimica Acta**, v. 568, n. 0, p. 115–121, 2013.
50. Musić, S.; Krehula, S.; Popović, S. Thermal decomposition of  $\beta$ -FeOOH. **Materials Letters**, v. 58, n. 3-4, p. 444–448, 2004.
51. Ruan, H.D.; Frost, R.L.; Kloprogge, J.T. The behavior of hydroxyl units of synthetic goethite and its dehydroxylated product hematite. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 57, n. 13, p. 2575–2586, 2001.
52. Darezereshki, E. One-step synthesis of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nano-particles by direct thermal-decomposition of maghemite. **Materials Letters**, v. 65, n. 4, p. 642–645, 2011.
53. Chmielarz, L.; Kowalczyk, A.; Michalik, M.; Dudek, B.; Piwowarska, Z.; Matusiewicz, A. Acid-activated vermiculites and phlogophites as catalysts for the DeNO<sub>x</sub> process. **Applied Clay Science**, v. 49, n. 3, p. 156–162, 2010.
54. Schwidder, M.; Kumar, M.; Klementiev, K.; Pohl, M.; Bruckner, A.; Grunert, W. Selective reduction of NO with Fe-ZSM-5 catalysts of low Fe content. Relations between active site structure and catalytic performance. **Journal of Catalysis**, v. 231, n. 2, p. 314–330, 2005.
55. OHLWEILER, O.A. **Química inorgânica**. Sao Paulo: Edgard Blücher,; 1971.428p.
56. Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; Gaus, P.L. **Basic inorganic chemistry**. John Wiley Sons, Inc., 1995.838p.
57. RAYNER-CANHAM, G. **Descriptive inorganic chemistry**. New York: W. H. Freeman,; 1995.492p.
58. Hidaka, M.; Takeuchi, K.; Wijesundera, R.P.; Kumara, L.S.R.; Sugihara, S.; Momoshima, N.; Kubuki, S.; Sung, N.E. Structural and electronic properties of iron oxides in the celadon glazes (II). **Cerâmica**, v. 58, n. 348, p. 534–541, 2012.
-

- 
59. Peulon, S.; Baraize, Q.; Chaussé, A. Iron compounds electrodeposited onto a transparent semiconductor: Synthesis and characterisation by UV–vis spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 27, p. 7681–7688, 2007.
60. Gurgul, J.; Łątka, K.; Hnat, I.; Rynkowski, J.; Dzwigaj, S. Identification of iron species in FeSiBEA by DR UV–vis, XPS and Mössbauer spectroscopy: Influence of Fe content. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 168, p. 1–6, 2013.
61. Ortiz-Morales, M.; Frausto-Reyes, C.; Soto-Bernal, J.J.; Acosta-Ortiz, S.E.; Gonzalez-Mota, R.; Rosales-Candelas, I. Infrared nanosecond pulsed laser irradiation of stainless steel: micro iron-oxide zones generation. **Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 128, p. 681–5, 2014.
62. Clark, R.J.H.; Curri, M.L. The identification by Raman microscopy and X-ray diffraction of iron-oxide pigments and of the red pigments found on Italian pottery fragments. **Journal of Molecular Structure**, v. 440, n. 1-3, p. 105–111, 1998.
63. Schwidder, M.; Kumar, M.S.; Klementiev, K.; Pohl, M.M.; Brückner, A.; Grünert, W. Selective reduction of NO with Fe-ZSM-5 catalysts of low Fe content: I. Relations between active site structure and catalytic performance. **Journal of Catalysis**, v. 231, n. 2, p. 314–330, 2005.