

# 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

## Thermal decomposition (TG-DTA) of iron salts [FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O] and [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O] with morphologic and chemical analysis of final product

Marcelo Müller<sup>1</sup>; Juan Carlo Villalba<sup>2</sup>; Fauze Jaco Anaissi<sup>3</sup>

### Resumo

Neste trabalho foi estudado o comportamento térmico de sais de ferro (cloreto e nitrato férrico) utilizando a técnica de análise térmica simultânea (TG-DTA). A decomposição térmica dos sais envolve mecanismos complexos, tais como: desidratação, hidrólise, evaporação, transições de fases, etc., que são possíveis de serem acompanhados por análise térmica. Compreender os mecanismos envolvidos e suas temperaturas são importantes para distinguir as estruturas de sais inorgânicos amplamente utilizados como precursores de óxidos e compostos de coordenação. Curvas termogravimétricas apontam para comportamentos térmicos distintos, envolvendo perdas de massa inicial (H<sub>2</sub>O, processo endotérmico) para ambos. Diferenças no comportamento térmico são evidenciadas em relação aos íons cloreto e nitrato, pois estes não se coordenam pelo mesmo tipo de interação com o átomo central (íon Fe<sup>3+</sup>) para a formação da estrutura cristalina. Implicando assim, em temperaturas características de decomposição, saída de cloreto a 207 °C e nitrato a 149 °C, com respectivos processos de desidroxilação em 437 °C e 166 °C. Analisando imagens de microscopia eletrônica de varredura com análise química dos resíduos da TG, verificamos que o produto final apresenta a mesma morfologia e composição, estimando como possível formação de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na forma de hematita, em função de não apresentar propriedade magnética.

**Palavras-chave:** Análise térmica. Precursores. Óxi-hidróxidos de ferro. MEV-EDS

### Abstract

In this work was investigated the thermal behavior of iron salts (chloride and ferric nitrate) using the technique of simultaneous thermal analysis (TG-DTA). Thermal decomposition of the salts involves complex mechanisms such as dehydration, hydrolysis, evaporation, phase transitions that are possible to be accompanied by thermal analysis. Understanding the mechanisms involved and their temperatures are important to distinguish the structures of inorganic salts widely used as precursors of oxides and coordination compounds. Thermogravimetric curves indicate different thermal behavior, involving loss of initial mass (H<sub>2</sub>O, endothermic process) for both. Differences in thermal behavior are observed in relation to ligands chloride and nitrate, as they do not coordinate with the same type of interaction with the central atom (ion Fe<sup>3+</sup>) to form the crystalline structure. Thus implying, in characteristic temperatures of decomposition, the output of chloride (207 °C) and nitrate (149 °C), with respective process desidroxilação at 437 °C and 166 °C. Analyzing images of scanning electron microscopy with chemical analysis of residues of TG, we found that the final product has the same morphology and composition, estimating as possible formation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the form of hematite, due to not show magnetic property.

**Key words:** Thermal analysis, Precursors, Iron oxides, SEM-EDS

<sup>1</sup> Aluno de Mestrado - Lab. de Materiais e Compostos Inorgânicos, LabMat/Depto. de Química/PPGQ/UNICENTRO

<sup>2</sup> Professor Colaborador - Lab. de Materiais e Compostos Inorgânicos, LabMat/Depto. de Química/UNICENTRO

<sup>3</sup> Professor Associado - Lab. de Materiais e Compostos Inorgânicos, LabMat/Depto. de Química/UNICENTRO – anaissi@unicentro.br

## Introdução

Decomposição térmica de sais de ferro hidratados (inorgânicos) evidenciam mecanismos complexos de desidratação, hidrólise fusão, evaporação, transições de fases (resíduo). Essas reações podem ser investigadas para uma série de aplicações ou para 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 (IONASHIRO et al., 2005). Investigando cloreto e nitrato férrico, fica evidenciado que a natureza do ligante influencia a saída dos ligantes coordenados ao íon  $Fe^{3+}$ , por exemplo, os ligantes cloreto (íons  $Cl^-$ ) e nitrato (íons  $NO_3^-$ ), apresentam interações distintas com o metal de coordenação, segundo a serie espectroquímica o íon  $Cl^-$  atua como doador de elétrons pi ( $\pi$ , prefere metais com nox alto), enquanto o íon  $NO_3^-$  é um receptor de elétrons pi ( $\pi$ , prefere metais com nox baixo) (HUHEEY et al., 1993). Esta diferença implica em interações mais fortes entre  $Cl-Fe$  do que  $NO_3-Fe$ , distinguidas por temperaturas de decomposição dos respectivos sais de ferro.

Os sais cloreto férrico ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) e nitrato férrico ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) são importantes precursores utilizados na preparação de novos materiais como óxidos de ferro. O comportamento químico dos óxidos-hidróxidos de ferro é comum na natureza, porém, é 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 (JOLIVET et al., 2006; VILLALBA et al., 2009). Sendo uma fase encontrada naturalmente, em pequena quantidade, não oferece risco ambiental como contaminante (MILLAN et al., 2009; SNOW et al., 2011).

Por exemplo, a fase Akaganeita (óxido de ferro) pode ser sintetizada por rotas distintas, sendo a termo-hidrólise de sais de ferro ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) uma rota alternativa viável (VILLALBA et al., 2013).

A fase apresenta várias aplicações em processos químicos de relevância industrial e científica. Sua estrutura apresenta formato de túnel com íons cloreto ( $Cl^-$ ). Utilizada em processos absorptivos, devido à "grande" superfície possui propriedades semicondutoras e catalíticas em sínteses químicas (BIDEGAIN et al., 2007).

Sínteses utilizando sais de nitrato férrico, também podem ser utilizadas para gerar óxidos, neste caso obtém nitrato de óxidos de ferro, com estrutura similar da fase akaganeita (SCHWERTMANN, 2003). Estudos de sais de ferro são incomuns, há poucos trabalhos na literatura, 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, são higroscópicos, o que dificulta a aplicação de técnicas de análise. A técnica de análise térmica simultânea (TG-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, neste trabalho apresentamos um estudo de térmico de sais de ferro utilizando análise térmica simultânea (TG-DTA), microscopia eletrônica de varredura com análise química por energia dispersiva (MEV-EDS), visando identificar processos referentes à perda de massa e 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 essa importante para a determinação da fase formada, estrutura predominante e adquirir conhecimento da química de coordenação de sais de ferro.

## Experimental

Foram utilizados os sais: nitrato de férrico nonahidratado [ $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  – VETEC] e cloreto férrico hexahidratado [ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  - SYNTH] sem qualquer tratamento prévio.

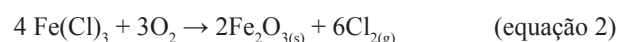
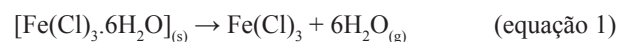
Os sais foram analisados por análise térmica simultânea (TG-DTA), no equipamento da Seiko, modelo 6300-TG/DTA, operando na faixa de temperatura de 30 à 1200°C, rampa de aquecimento 20 °C/mim, com suporte de amostras de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), atmosfera dinâmica de ar comprimido (200 ml.min<sup>-1</sup>). O resíduo final da análise térmica (TG) foi caracterizado utilizando as microscopia eletrônica por 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.

## Resultados e Discussão

### Comportamento térmico (TG-DTA)

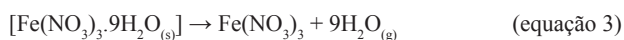
As Figuras 1 e 2 mostram as curvas TG-DTG-DTA para os sais de ferro até a temperatura de 600°C, visto que a partir desta temperatura não ocorre nenhum processo de perda de massa ou transição de fase.

A curva de análise térmica simultânea para o cloreto férrico (Fig. 1) evidencia três eventos de perda de massa. O primeiro evento que ocorre na faixa de temperatura entre 25 e 120 °C (processo endotérmico) é atribuída 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 (dehidroxilação). O terceiro evento ocorre entre 320 a 500 °C (processo exotérmico), esta 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 demonstrada nas equações (1 e 2):

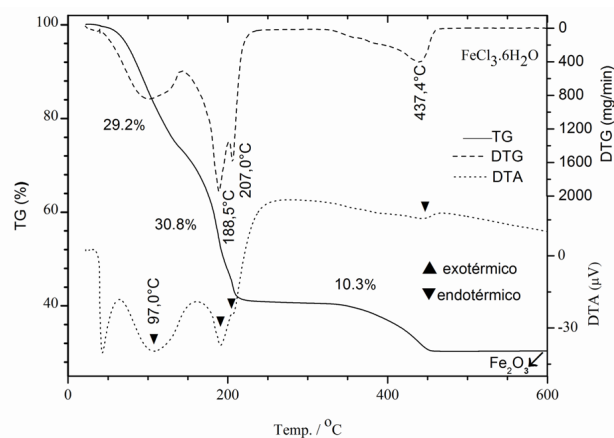


A curva para nitrato férrico (Fig. 2) apresenta picos com características parecidas ao cloreto férrico, os dois primeiros picos (temperatura ambiente até 150 °C) são referentes à perda de massa de hidratação e de dehidroxilação, os dois processos envolvem a liberação de energia (processos endotérmicos).

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 e transições de fase a qual é evidenciada analisando a curva DTG, com aumento em sua inclinação. Para as duas amostras o resíduo formado apresenta coloração escura, isso evidencia a obtenção de mesma fase do óxido formado. A proposta de decomposição do nitrato férrico é demonstrada abaixo:

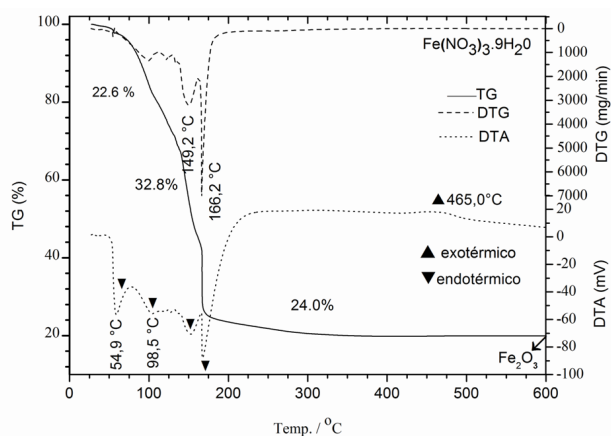


**Figura 1** - Curvas simultâneas TG-DTG-DTA obtidas para o cloreto férrico. Condições: massa: 11,208 mg, atmosfera de ar comprimido (O<sub>2</sub>), razão de aquecimento 20 °C/min



**Fonte:** Os autores.

**Figura 2** - Curvas simultâneas TG-DTG-DTA obtidas para o nitrato férrico. Condições: massa: 13,270 mg, atmosfera de ar comprimido ( $O_2$ ), razão de aquecimento  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .



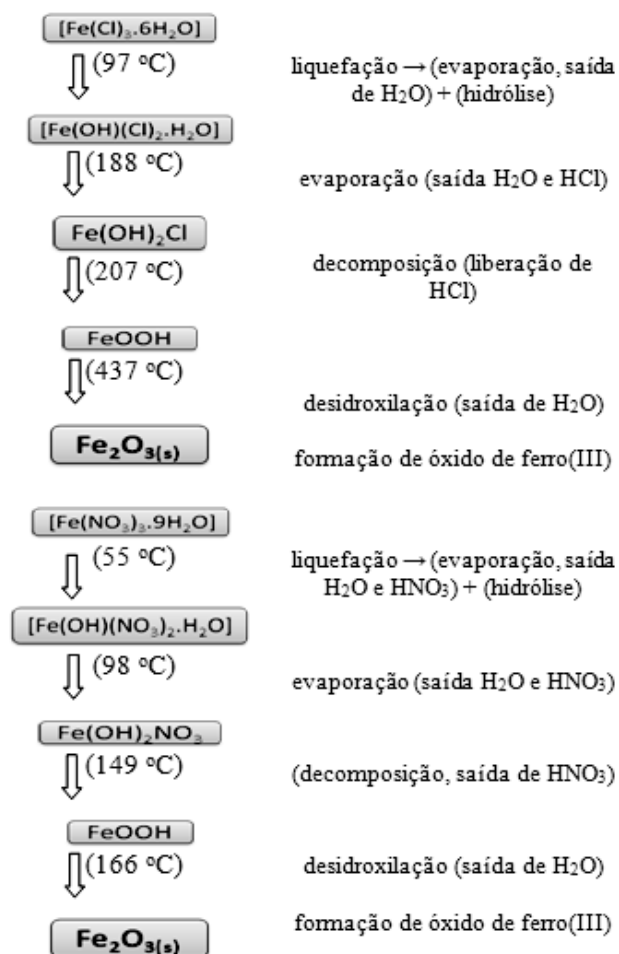
Fonte: Os autores.

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 ( $Fe_2O_3$ ). O composto  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (massa molar de 403,99 g/mol) contém percentual de água correspondendo a 40,13 % (valor teórico). Enquanto que, o precursor  $Fe(Cl)_3 \cdot 6H_2O$  (massa molar de 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 3) resumizam as etapas envolvidas na decomposição do cloreto e do nitrato férrico (OLIVEIRA et al., 2003).

Os valores teóricos podem ser comparados com os valores experimentais de perda de massa das curvas termogravimétricas (Figs. 1 e 2). Nessas curvas, estimamos um percentual em massa total 59,6 % (1º pico - 29,2 %, e 2º pico - 30,4 %) para o cloreto férrico, enquanto que, para nitrato férrico totalizou 55,4 % (1º pico 22,6 % e 2º pico 32,8 %). Comparativamente, o sal  $Fe(NO_3)_3$  teve uma diferença de 15,27 % em massa de água comparando os valores teórico/experimental. Essa discrepância é atribuída a absorção de água do ambiente.

O terceiro evento, para o sal  $Fe(NO_3)_3$ , correspondeu à perda em massa (24,0 %) de dióxido de nitrogênio ( $NO_2$ ) e oxigênio ( $O_2$ ), o resíduo (20,6 %) corresponde a fase de óxido de ferro. O sal  $Fe(Cl)_3$  no terceiro evento, associado a saída de gás cloro ( $Cl_2$ ) ou/e ácido clorídrico (HCl), teve perda de massa de 10,3 %. O resíduo final para ambos (precursores) é considerado como formação de  $Fe_2O_3(s)$ .

**Figura 3** - Diagramas das etapas envolvidas nas curvas TG-DTG-DTA para o cloreto e para o nitrato férrico.

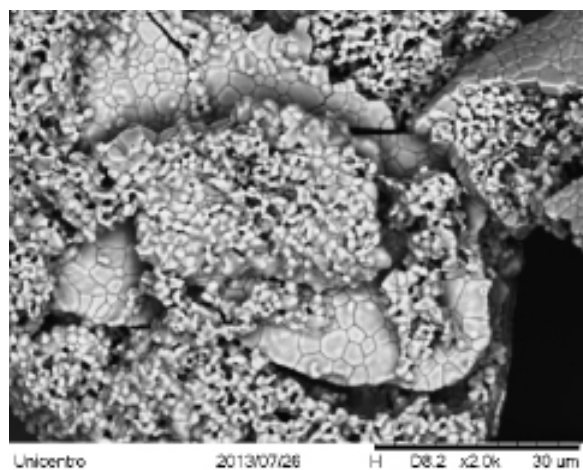


Fonte: Baseado em Oliveira (2003).

### Análise morfológica e química do resíduo de TG

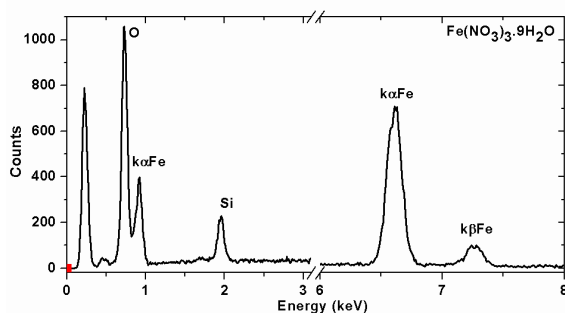
Análises morfológica por MEV (Figura 4) mostra partículas com dimensões/tamanhos na ordem de micrometros, essas partículas apresentam arestas definidas e morfologia ortorrômbica com padrões cristalinos condizente com o oxido formado, hematita (FERNANDES et al., 2010). As amostras não apresentam propriedades magnéticas quando são expostas à ação de campo magnético (ímã de boro-neodímio). Comparando os resíduos por EDS, podemos estimar a presença apenas de átomos de ferro (Fe) e oxigênio (O) (Figura 5 e 6). A presença de silício (Si) é devido a composição do porta amostra, pois as medidas foram realizadas diretamente sobre *wafers* de silício.

**Figura 4** - Imagem de MEV (2.000x), resíduo de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O.



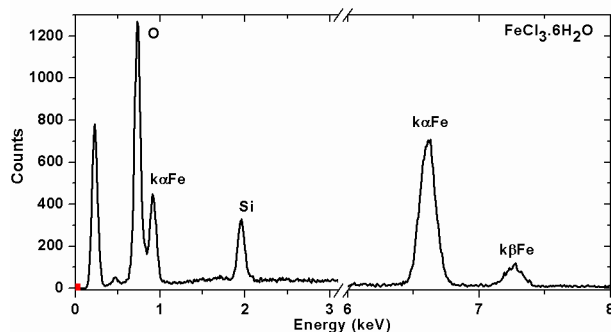
Fonte: Os autores.

**Figura 5** - Análise química por EDS do resíduo de TG.



Fonte: Os autores.

**Figura 6** - Análise química por EDS do resíduo de TG.



Fonte: Os autores.

### Conclusão

Com base nos resultados de análise térmica foi possível atribuir às etapas de decomposição dos precursores, que pode ser descrita como uma sequência de processos físicos, como decomposição, evaporação e hidrólise. Os eventos relacionados a esses fenômenos ocorrem em intervalos de temperaturas distintas, caracterizando o tipo de ligante envolvido. Análise dos resíduos obtidos na decomposição térmica apresentam na sua composição química apenas átomos de ferro e oxigênio, levando a formação de hematita, ou seja, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 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.

### Agradecimentos

Os autores agradecem as agências de fomento Capes (PNPD-1456/2013), Fundação Araucária (Pronex-116-2010/17378), CNPq e FINEP. Müller agradece a bolsa DS-Capes e a F.Q. Mariani pelas imagens de MEV

## Referências

- BIDEGAIN, J.C., van VELZEN, A.J., RICO, Y. The Brunhes/Matuyama boundary and magnetic parameters related to climatic changes in Quaternary sediments of Argentina. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 23, n. 1, p. 17-29, 2007.
- FERNANDES M.T.C.; AWACHI, E.Y. Influência da quantidade de amônio na síntese de nanopartículas de óxido de ferro por microemulsão. *Quimica Nova*, v. 33, n 6, p. 1242-1246, 2010.
- HUHEEY, J.E.; KEITER, E. A.; KEITER, R.L. *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*. 4. ed. New York: Harper Collins College Publishers, 1993.
- IONASHIRO, M. GIOLITO, I. Fundamentos da Termogravimétrica e Análise Térmica *Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial*, São Paulo: Giz Editora, 2005.
- 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.
- MILLAN, A., URTIZBEREA, A., NATIVIDAD, E., LUIS, F., SILVA, N.J.O., PALACIO, F., MAVORAL, I., RUIZ-GONZÁLEZ, M.L., GONZÁLEZ-CALBET, J.M., LECANTE, P., SERIN, V. *Akaganeite polymer nanocomposites*. *Polymer*, 50(5): p. 1088-1094, 2009
- OLIVEIRA, A.C.; MARCHETTI G.S.; RANGEL M.C. The effect of the starting material on the thermal decomposition of iron oxyhydroxides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 73, p. 233–240. 2003. não achei no me da revista ou artigo.
- SCHWERTMANN, U.; CORNELL, M.R.; *The iron oxides- structure, properties, reactions, occurrences and uses*. Germany : Wiley-VCH 2003.
- SNOW, C.L.; SMITH, S.J.; LANG, B.E.; SHI, Q.; BOEIRO-GOATES, J.; WOLODFIELD, B.; NAVROTSKY, A. Heat capacity studies of the iron oxyhydroxides akaganéite ( $\beta$ -FeOOH) and lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 43, n. 2, p. 190-199, 2011.
- 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.

Recebido em 12 Agosto 2013- Received on August 12, 2013.  
Aceito em 27 Janeiro, 2014 - Accepted on January 27, 2014.