

Caracterização de oxi-hidróxidos e óxidos mistos de Fe-Al obtidos por síntese hidrotérmica empregando nitratos, cloretos e ureia como precursores

(Characterization of mixed Fe-Al oxyhydroxides and oxides obtained by hydrothermal synthesis of nitrates, chlorides and urea as precursors)

J. Bertoldi¹, R. Marangoni², L. Zatta^{3*}

¹Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil

²Universidade Estadual do Centro-Oeste, Departamento de Química, Laboratório de Materiais e Compostos Inorgânicos, 85040-080, Guarapuava, PR, Brasil

³Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento de Química, V. Conhecimento km 1, 85503-390, Pato Branco, PR, Brasil

Resumo

Materiais baseados em oxi-hidróxidos mistos de alumínio e ferro(III) foram preparados pela síntese hidrotérmica a partir da ureia, sais de nitrato ou cloreto e em diferentes razões molares $Al^{3+}:Fe^{3+}$. Foram avaliadas as propriedades estruturais, morfológicas e térmicas dos materiais. As misturas de nitratos de Al^{3+} e Fe^{3+} conduziram à formação da hematita enquanto que nos materiais obtidos a partir dos cloretos, diferentes fases cristalinas de Fe^{3+} foram identificadas. Para o comportamento térmico observou-se que, independente do ânion dos precursores, as amostras de composição 30%:70% ($Al^{3+}:Fe^{3+}$) se diferenciaram das demais. Após a calcinação, a fase hematita foi identificada em todas as amostras. Os sais precursores e as razões $Al^{3+}:Fe^{3+}$ refletiram em diferenças entre as amostras nas propriedades avaliadas. Pelos resultados observados, a ocorrência de substituições isomórficas de Fe^{3+} pelo Al^{3+} na fase hematita foi identificada, o que proporcionou alterações nas propriedades avaliadas em relação ao material sem a presença de Al^{3+} .

Palavras-chave: síntese hidrotérmica, alumínio, ferro, oxi-hidróxidos mistos, óxidos mistos.

Abstract

Materials based on mixed aluminum and iron(III) and oxyhydroxides were prepared by the hydrothermal synthesis using urea, nitrates, or chlorides salts in different $Al^{3+}:Fe^{3+}$ molar ratios. The structural, morphological, and thermal properties of the materials were evaluated. The mixtures of Al^{3+} and Fe^{3+} nitrates led to the formation of hematite whereas, for the materials obtained from chlorides, different crystalline phases of Fe^{3+} were identified. For the thermal behavior, it was observed that, regardless of the anion of the precursors' salts, the samples with composition 30%:70% ($Al^{3+}:Fe^{3+}$) stood out from the others. After calcination, the hematite phase was identified in all samples. The precursor salts and the $Al^{3+}:Fe^{3+}$ ratios reflected in differences between the samples in the evaluated properties. From the observed results, the occurrence of isomorphic substitutions of Fe^{3+} by Al^{3+} in the hematite phase was observed, which provided changes in the evaluated properties in relation to the material without the presence of Al^{3+} .


Keywords: hydrothermal synthesis, aluminum, iron, mixed oxyhydroxides, mixed oxides.

INTRODUÇÃO

Materiais mistos baseados em hidróxidos e óxidos de ferro são conhecidos por comporem uma vasta gama de minerais naturais. São considerados os minerais mais abundantes presentes nos solos [1] e auxiliam na coloração avermelhada característica [2]. Estes materiais, além de possuírem uma ampla disponibilidade natural, podem ser sintetizados em laboratório possibilitando aplicações em

áreas multidisciplinares como a medicina, em diagnósticos médicos, e indústria química, em reações de oxidação ou degradação de compostos orgânicos [1, 3]. A síntese de estruturas baseadas em oxi-hidróxidos de ferro ($FeOOH$) mistos é possível devido à ocorrência de substituições isomórficas do ferro (Fe^{3+}) por outros metais como Al, Co, Cr, Ga, V, Mn e Sc [4], os quais apresentam raio iônico e valência semelhante ao cátion Fe^{3+} [5]. A substituição não provoca alterações estruturais significativas, porém, a mais importante se deve a alteração na dimensão da célula unitária [6], uma vez que a substituição isomórfica tolera diferença de raio iônico de 18% (maior ou menor) em relação ao ferro,

*leandrozatta@utfpr.edu.br

 <https://orcid.org/0000-0002-0876-3497>

modificando as propriedades dos materiais formados [7]. Nesse contexto, o alumínio é considerado um dos melhores substituintes em estruturas de oxi-hidróxidos e óxidos de ferro(III), pois possui raio iônico 17% menor que o Fe^{3+} , possibilitando a substituição de até 1/3 dos sítios de ferro nas estruturas [4]. A presença de cátions Al^{3+} durante a síntese de sistemas FeOOH influencia não somente na estrutura cristalina, como também na morfologia das partículas, conduzindo à formação de diferentes intermediários da estrutura do óxido de ferro(III), a hematita. Tais estruturas $\text{Fe}^{3+}\text{-Al}^{3+}$ podem ser empregadas como catalisadores, nos processos de oxidação e decomposição de corantes e na preparação de nanotubos de carbono [8].

Oxi-hidróxidos de $\text{Fe}^{3+}\text{-Al}^{3+}$ são comumente obtidos pelo processo de precipitação [9] ou pelo método sol-gel [10], entretanto, a síntese hidrotérmica também tem sido empregada para o preparo destes sistemas [11]. Este método possui algumas vantagens, como simplicidade de operação, condições reacionais brandas e se destaca por possibilitar a obtenção de materiais em temperaturas abaixo de 200 °C, além de um maior controle na pureza e no tamanho e morfologia das partículas [11-13]. Para sistemas oxi-hidróxidos de ferro e alumínio obtidos pelo método de síntese hidrotérmica, a estrutura e a morfologia são fortemente influenciadas pelo ânion dos sais precursores e pela razão $\text{Fe}^{3+}:\text{Al}^{3+}$ [9, 14], possibilitando a síntese de materiais com diferentes propriedades em relação aos obtidos por métodos convencionais. A maioria dos hidróxidos e óxidos de metais de transição são comumente obtidos a partir dos precursores hidróxido de sódio ou de amônio, porém, a precipitação de oxi-hidróxidos metálicos com a ureia tem se destacado por possibilitar a obtenção de partículas com tamanho reduzido e por ser possível um maior controle na homogeneidade e forma das partículas [9].

Verifica-se poucas referências na literatura que avaliam a síntese do sistema de óxido misto de $\text{Al}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ a partir do emprego da ureia como fonte de hidroxila pelo método hidrotérmico; além disso, algumas referências encontradas relatam sínteses a partir de sais precursores de sulfato de alumínio e ferro [8, 9, 11, 15, 16]. Este artigo tem como objetivo a síntese e caracterização de oxi-hidróxidos e óxidos mistos de ferro(III) e alumínio obtidos pelo método de síntese hidrotermal a partir de cloretos e nitratos de alumínio e de ferro(III) com o emprego da ureia como fonte de hidróxido, avaliando-se os efeitos do ânion dos sais precursores (nitratos e cloretos) e diferentes razões molares de $\text{Al}^{3+}:\text{Fe}^{3+}$.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese dos materiais: as sínteses hidrotérmicas dos materiais mistos foram realizadas a partir dos nitratos de alumínio [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Reatec, 98%] e de ferro(III) [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Reatec, 98%] e dos cloretos de alumínio ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Reatec, 99,5%) e de ferro(III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Reatec, 99%), nas razões molares $\text{Al}^{3+}:\text{Fe}^{3+}$ de 0:1, 0,7:0,3, 0,5:0,5 e 0,3:0,7. O método de síntese empregado foi

baseado em relatos da literatura [8]. Para cada proporção $\text{Al}^{3+}:\text{Fe}^{3+}$ proposta, os sais metálicos foram dissolvidos em água destilada, nas devidas proporções, de maneira a se obter um volume final de cada solução de 60 mL. As misturas foram mantidas sob agitação magnética por 10 min, a fim de promover a solubilização dos sais. Para a etapa de precipitação, uma solução de ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, Reatec, 99%) foi adicionada (1 gota/s) em quantidade suficiente para manter a proporção molar $(\text{Al}^{3+}+\text{Fe}^{3+}):\text{OH}^-$ de 1:3. Após a adição da ureia, cada solução resultante permaneceu sob agitação durante 30 min; em seguida, as soluções foram transferidas para frascos reagentes de 100 mL hermeticamente fechados. Os sistemas foram aquecidos a 100 °C em estufa durante 6 h. As amostras foram resfriadas à temperatura ambiente e lavadas dez vezes com água destilada. Os sólidos obtidos foram secos em estufa a 100 °C durante 24 h. Após secas, as amostras foram maceradas em gral e pistilo. A Tabela I mostra a nomenclatura e proporções $\text{Al}^{3+}:\text{Fe}^{3+}$ de síntese das amostras. Os materiais foram calcinados em mufla durante 4 h, sendo que a temperatura de calcinação foi determinada após análises termogravimétricas, as quais são discutidas na próxima sessão. Para a nomenclatura das amostras tratadas termicamente, a estrutura do nome foi mantida e adicionou-se a letra c; como exemplo, a amostra A1 é denominada A1c após o tratamento térmico.

Tabela I - Nomenclatura das amostras de acordo com os precursores e as proporções molares $\text{Al}^{3+}:\text{Fe}^{3+}$ utilizadas para síntese dos materiais.

[Table I - Samples nomenclature according to the precursors and molar proportions $\text{Al}^{3+}:\text{Fe}^{3+}$ used in the materials synthesis.]

Sal precursor	Amostra	Proporção molar $\text{Al}^{3+}:\text{Fe}^{3+}$
Nitratos de Fe^{3+} e Al^{3+}	A1	0,7:0,3
	A2	0,5:0,5
	A3	0,3:0,7
	A4	0,0:1,0
Cloretos de Fe^{3+} e Al^{3+}	B1	0,7:0,3
	B2	0,5:0,5
	B3	0,3:0,7
	B4	0,0:1,0

Caracterizações: Difratometria de raios X (DRX): as análises de DRX foram realizadas em um difratômetro (MiniFlex 600, Rigaku) operado com fonte de radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$ de 1,5418 Å) a 40 kV e corrente de 15 mA. As análises foram realizadas com velocidade de varredura de 4,0 °.min⁻¹ na faixa de 5° a 40° (2θ). As amostras foram depositadas em porta-amostras de vidro. *Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR):* análises de FTIR foram realizadas em espectrômetro (Frontier, Perkim-Elmer) pelo método de reflectância total atenuada (ATR) em cristal de diamante. As leituras foram

realizadas na faixa de 4000-400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e acúmulo de 32 varreduras. *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*: as análises de MEV das amostras foram realizadas em microscópio (TM3000, Hitachi) a 15 kV e fonte de tungstênio. As amostras foram depositadas em fita de carbono sem procedimentos de recobrimento. *Análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA)*: as análises TGA e DTA foram realizadas simultaneamente em um analisador térmico (SDT Q-600, TA) utilizando-se cadinho de alumina. As amostras foram submetidas a uma faixa de temperatura de 30 a 1200 $^{\circ}\text{C}$, com rampa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. *Espectrometria de refletância difusa (UV-vis) e determinação do bandgap (E_g)*: os espectros UV-vis na região do visível foram obtidos com um espectrômetro (AvaSpec-ULS3648-2-USB2, Avantes) com lâmpada de tungstênio-halogênio e sonda de fibra óptica. Para determinação dos valores de *bandgap* das amostras após calcinação, empregou-se um procedimento reportado na literatura [14]. Traçou-se uma reta tangente à região de máxima inclinação da curva de absorção obtendo-se o comprimento de onda característico de cada amostra (λ_g). A partir do valor de λ_g , o *bandgap* (E_g) de cada amostra foi determinado por:

$$E_g = h \cdot c \cdot \lambda_g^{-1} \quad (\text{A})$$

onde h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz no vácuo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 mostra os difratogramas de raios X (DRX) das amostras obtidas a partir dos precursores de nitrato - grupo A (Fig. 1a), e de cloreto - grupo B (Fig. 1b), enquanto que a Tabela II mostra as fases identificadas nos difratogramas juntamente com as cartas cristalográficas usadas como referências. Comparando-se os difratogramas das amostras mistas obtidas a partir dos sais de nitrato, A1-A3 (Fig. 1a), com as análogas obtidas a partir dos cloretos, B1-B3 (Fig. 1b), verificou-se um efeito significativo dos ânions dos sais precursores na estruturação dos materiais, visto que as amostras foram obtidas sob as mesmas condições experimentais. Quando os sais de nitratos foram empregados como precursores (Fig. 1a), formou-se preferencialmente a estrutura baseada na hematita (HE-1), a qual é uma fase cristalina do óxido de ferro(III). Esta mesma fase foi obtida na amostra A1, a qual foi sintetizada a partir do maior teor de Al (proporção molar $\text{Al}^{3+}:\text{Fe}^{3+}$ de 0,7:0,3). Devido à ausência de picos de fases baseadas no alumínio nos difratogramas, acredita-se que espécies não cristalinas baseadas no alumínio se encontrem em poros e/ou bordas dos cristais da hematita. A amostra A3 se destacou em relação às demais do mesmo grupo por apresentar picos de baixa intensidade de fases de hidroxinitrato de ferro (IHN-1 e IHN-2) e de diásporo (Di), uma fase do hidróxido de alumínio [17].

Para avaliar a possível ocorrência de substituições isomórficas na estrutura da hematita obtida nas amostras

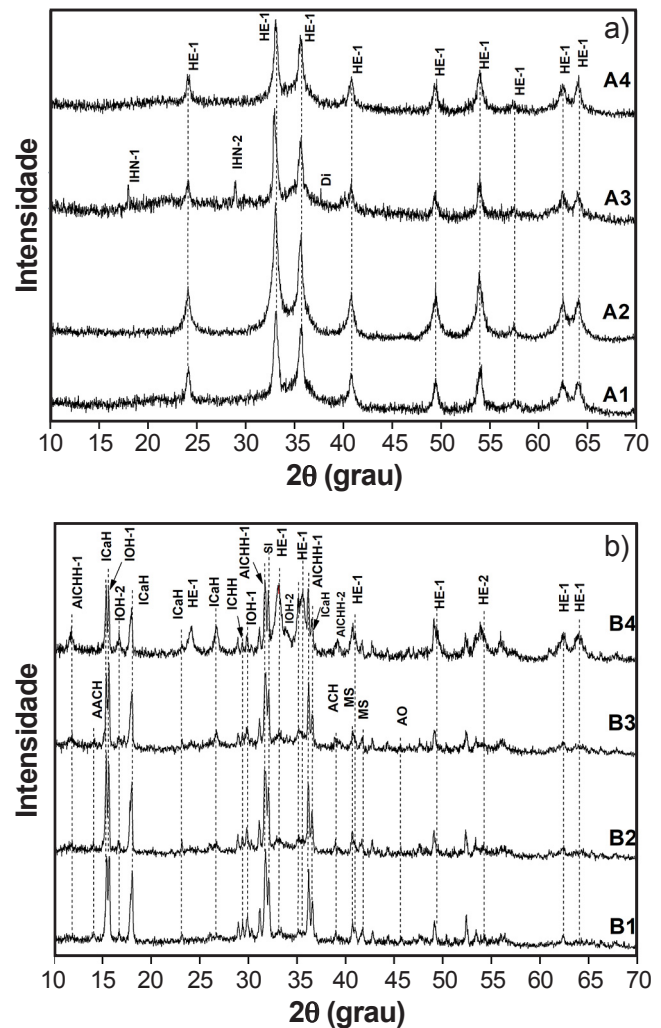


Figura 1: Difratogramas de raios X para as amostras obtidas a partir dos sais precursores de: a) nitrato (grupo A); e b) cloreto (grupo B) de ferro(III) e alumínio.

[Figure 1: X-ray diffractograms for samples obtained from iron(III) and aluminum precursor salts of: a) nitrate (group A); and b) chloride (group B).]

do grupo A (Fig. 1a), foram avaliados os deslocamentos do pico em torno de $49,40^{\circ}$ (2θ). Esse pico se refere ao plano cristalográfico (024), o qual foi adotado como referência a partir da carta cristalográfica 01-089-0596. O pico, consequentemente o plano analisado, se destacou em relação a outros de maior intensidade por ter uma boa relação com as distâncias dos eixos cristalográficos a e c , os quais demonstraram em estudos serem sensíveis a substituições isomórficas de Fe^{3+} por Al^{3+} [18]. Os picos em questão das amostras A1 a A3 foram comparados com o pico da amostra A4. As ampliações dos picos e as distâncias basais (d) determinadas pela lei de Bragg (a partir da largura à meia altura) são mostradas na Fig. 2. A amostra A4 apresentou o maior valor d do plano (024) em comparação com as demais, enquanto que para a amostra contendo o maior teor de alumínio (A1) obteve-se o menor valor. A redução observada está de acordo com dados da literatura, pois, sendo o raio iônico do Al^{3+} menor que do Fe^{3+} e ocorrendo substituições

Tabela II - Descrição das fases cristalinas identificadas nos difratogramas de raios X indicadas na Fig. 1.
 [Table II - Description of the crystalline phases identified in the X-ray diffractograms shown in Fig. 1.]

Fase cristalina	Símbolo	2θ (grau)	Carta cristalográfica
Óxido de ferro hidratado	IOH-1	15,64; 29,82	PDF 13-0092
	IOH-2	35,01	00-005-0480
Hidroxicarbonato de amônio e alumínio	AACH	14,12	PDF 42-0250
	Siderita	SI	32,12
Hematita	HE-1	24,21; 33,23; 35,61; 40,89; 49,39; 62,50; 63,94	01-089-0596
	HE-2	54,24	00-002-0919
Hidroxinitrato de ferro	IHN-1	17,95	00-001-0124
	IHN-2	29,00	00-005-0355
Óxido de alumínio	AO	45,64	PDF 11-0517
Hidróxido carbonato de ferro e amônio hidratado	AICHH-1	11,82; 31,70; 36,20	22-1039
	AICHH-2	39,18	22-0052
Hidroxiclreto de alumínio	ACH	38,93	13-0320
Hidroxiclreto de alumínio hidratado	ACHH	14,08	13-0006
Hidroxicarbonato de ferro hidratado	ICHH	29,50	50-1380
Hidroxicarbonato de ferro	ICaH	15,40; 17,95; 21,86; 23,20; 26,70; 28,92; 36,56	33-0650

isomórficas na estrutura da hematita, espera-se que ocorra diminuição nos parâmetros estruturais [4]. Não foram observadas diferenças entre as amostras A2 e A3, porém a o valor da distância basal dos picos dessas amostras foram levemente menores em comparação com a amostra A4.

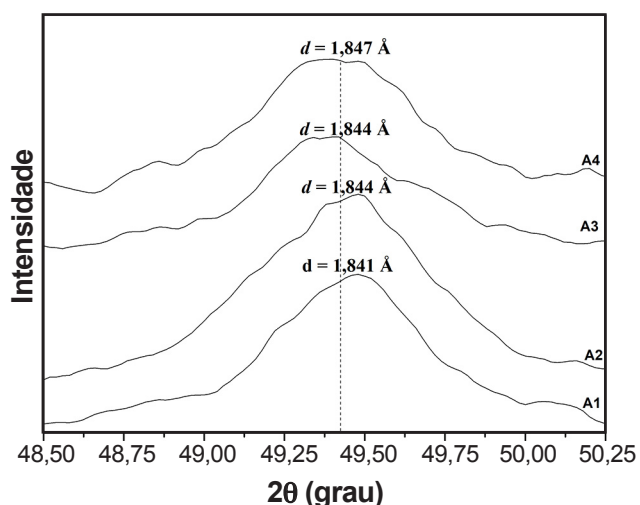


Figura 2: Ampliações do pico de DRX do plano (024) das amostras obtidas a partir precursores de nitrato de ferro(III) e de alumínio (grupo A).

[Figure 2: Enlargement of the XRD peak of the plane (024) of the samples obtained from iron(III) and aluminum nitrates (group A).]

Para o grupo de amostras obtidas a partir dos precursores de cloreto, grupo B (Fig. 1b), os difratogramas de DRX mostraram que foram obtidas diferentes fases cristalinas, sendo que aquelas baseadas no ferro predominaram. As

fases características de compostos de ferro identificadas em todas as amostras foram: hidroxicarbonato hidratado de amônio e ferro (AICHH-1 e AICHH-2), hidroxicarbonato de ferro (ICaH), óxido de ferro hidratado (IOH-1 e IOH-2), hematita (HE-1 e HE-2) e siderita (SI). Foram identificadas nas amostras mistas (B1 a B3), além das fases obtidas para a amostra pura (B4), as fases de óxido de alumínio (AO), hidroxicarbonato de amônio e alumínio (AACH) e hidroxiclreto de alumínio (ACH). Observou-se que conforme se aumentou o teor de ferro o pico AO diminuiu de intensidade, enquanto que os picos das fases AACH e ACH se tornaram mais intensos e melhores definidos. A formação de fases baseadas nos íons carbonato e amônio contendo tanto o alumínio quanto o ferro se deve à decomposição da ureia durante o processo de síntese hidrotérmica. Pela complexidade e quantidade de fases obtidas nas amostras da Fig. 1b, avaliações de substituições isomórficas por deslocamentos de picos nas estruturas identificadas não foram realizadas. Em todos difratogramas mostrados na Fig. 1, existem picos que não foram identificados a partir de comparações com as cartas cristalográficas e referências utilizadas, pois a maioria das cartas citadas mostra picos na região abaixo de 40° (2θ); sendo assim, possivelmente os picos não identificados acima desse valor se devem aos planos de reflexão das fases identificadas.

A Fig. 3 mostra os espectros de FTIR das amostras enquanto a Tabela III apresenta as atribuições dos espectros. Os espectros de FTIR dos dois grupos de amostras mostraram perfis vibracionais distintos, corroborando com as observações feitas para os difratogramas de raios X (Fig. 1). Pela comparação dos espectros, observaram-se deslocamentos e sobreposições de

algumas bandas de vibração; isso se deve possível e novamente às diferentes fases obtidas nos materiais. Nas amostras do grupo B, os picos foram mais finos e melhores definidos. Para as amostras do grupo A, verificaram-se espectros de FTIR (Fig. 3a) com perfis semelhantes entre si, mas, a partir da comparação do espectro da amostra contendo 100% de ferro em sua síntese (amostra A4) com as amostras mistas (A1-A3), observou-se que os picos característicos de vibrações Fe-O relacionados à hematita em ~ 430 e ~ 520 cm^{-1} foram deslocados nas amostras mistas, devido, possivelmente, às substituições isomórficas de Fe^{3+} por Al^{3+} . Todas as amostras mostraram vibrações características de carbonato em ~ 700 e ~ 1390 cm^{-1} devido à decomposição da ureia no processo de síntese empregado e, pelo fato de não terem sido identificadas nos difratogramas de raios X fases baseadas nessa espécie, supõe-se que o íon carbonato se encontrou sorvido na superfície ou em poros nos materiais.

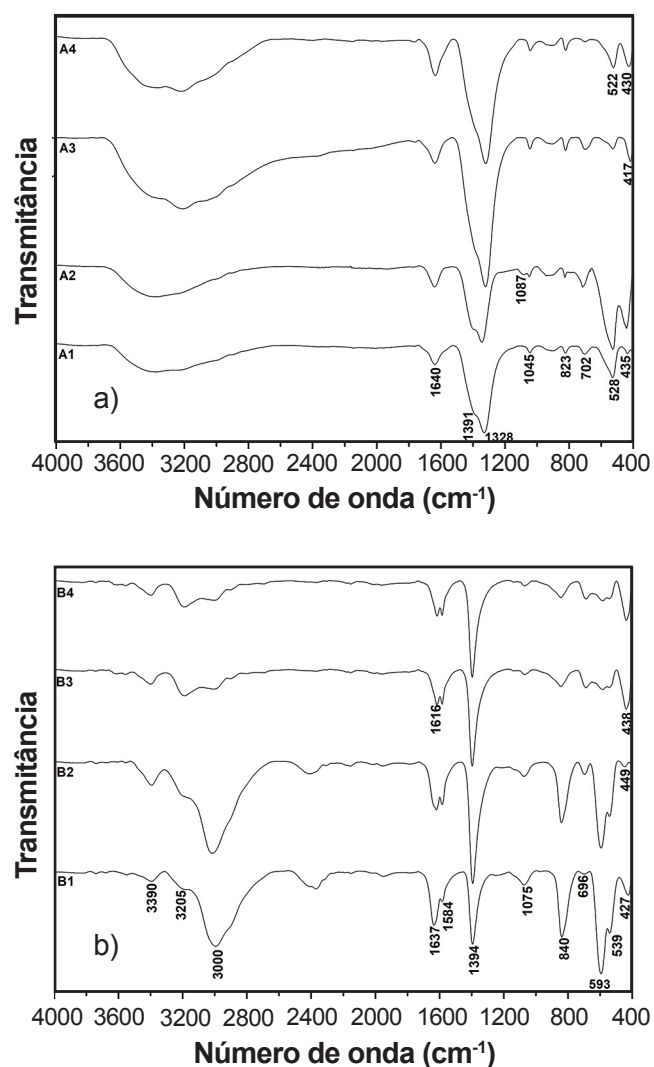


Figura 3: Espectros de FTIR para as amostras obtidas a partir dos sais precursores de: a) nitrato (grupo A); e b) cloreto (grupo B) de ferro(III) e alumínio.

[Figure 3: FTIR spectra for samples obtained from iron(III) and aluminum precursor salts of: a) nitrate (group A); and b) chloride (group B).]

Tabela III - Atribuições dos espectros de FTIR da Fig. 3. [Table III - Assignments of FTIR spectra in Fig. 3.]

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição	Ref.
	Fe-O	[19]
~ 420	Fe_2O_3 - hematita	[20]
~ 440	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - hematita	[20, 21]
~ 450	Fe-O-Fe estiramento	[22, 23]
~ 520	Fe-O octaédrico	[24]
~ 530	Hematita	[25]
~ 530	Deformação O=Al-OH	[26]
~ 600	Deformação O=Al-OH	[26]
~ 600	Estiramento Al-O	[27, 28]
~ 700	Grupamento CO_3^{2-}	[29, 30]
~ 820	Estiramento CN	[31]
~ 840	Deformação Fe-O-H	[29, 32]
~ 840	Hidroxicarbonato de ferro	[29]
~ 1045	Boehmita	[33]
~ 1045	NH_2 - ureia	[34]
~ 1045	Al-OH	[33]
~ 1045	Al-O-H	[35]
~ 1075	AlOH ligação assimétrica	[36]
~ 1075	Estiramento CO_3^{2-}	[29, 37]
~ 1075	Hidroxicarbonato de ferro	[29]
~ 1075	C=O	[38]
~ 1090	H_2O deformação ou vibração	[36]
~ 1090	NO_3^-	[36]
~ 1090	AlOOH	[39]
~ 1330	NO_3^- hidratado	[40]
~ 1400	Estiramento CO_3^{2-}	[32, 41]
~ 1400	NH_4HCO_3	[42]
~ 1615	Estiramento N-H e flexão da ureia	[43, 44]
~ 1640	Flexão H_2O	[1, 9]
~ 1640	H_2O absorvido	[45]
~ 3000	Estiramento simétrico NH_4^+	[41]
~ 3000	CH_2	[31]
3100-3400	Estiramento O-H	[25]
~ 3200	Estiramento O-H	[46]
~ 3200	Estiramento O-H	[47, 48]
~ 3390	Estiramento H_2O	[32]
~ 3390	N-H	[49]

As amostras do grupo B apresentaram diferenças significativas na região de vibrações de hidroxila ($2950\text{-}3600$ cm^{-1}) em seus espectros de FTIR (Fig. 3b). Vale

destacar que os picos de vibração característicos para OH estrutural em 3206 cm^{-1} se devem às fases baseadas em hidróxidos, identificadas pela técnica de DRX. A vibração em $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ para ligações N-H justificou a presença de fases como AAC, AACH e AICHH, as quais apresentam o íon amônio em suas composições. As fases baseadas em carbonatos, como AACH, AICHH, SI e ICHH, estão relacionadas com as vibrações em $696, 840, 1075, 1394$ e 1584 cm^{-1} para o íon CO_3^{2-} . Vale destacar a vibração em 840 cm^{-1} , a qual é característica da fase hidroxicarbonato de ferro (ICHH). Além das atribuições citadas para as amostras do grupo B, observaram-se vibrações Fe-O características da hematita em ~ 430 e $\sim 520\text{ cm}^{-1}$, porém deslocadas em relação aos valores reportados na literatura [19, 20], devido às possíveis substituições isomórficas. A vibração em $\sim 590\text{ cm}^{-1}$ referente às ligações Al-O e OH-Al=O pode estar relacionada às fases AACH e ACH, sendo que a intensidade dessa banda diminuiu conforme se diminuiu o teor de alumínio, o que está de acordo com a mesma tendência observada para a intensidade relativa destas fases como observado nos difratogramas de raios X (Fig. 1b).

As amostras foram caracterizadas em relação às propriedades térmicas, pelas técnicas de TGA (Fig. 4) e DTA (Fig. 5). As temperaturas de ocorrência dos eventos térmicos identificados pelos picos nas curvas de DTA são mostradas na Tabela IV. Para as amostras mistas do grupo A (A1 a A3), os eventos de decomposição térmica (Fig. 4a) apresentaram tendência em ocorrer em temperaturas semelhantes ao da amostra A4, a qual consistiu da fase hematita pura. As diferenças se apresentaram nos teores de massa perdidos nos processos identificados. Observaram-se três etapas principais de perda de massa em todas as amostras. A primeira ($45\text{--}190\text{ }^\circ\text{C}$) se deve à remoção de água superficial [50], a qual foi relacionada com os picos endotérmicos em torno de $65\text{ }^\circ\text{C}$ nas curvas de DTA (Fig. 5a); porém, analisando-se os picos nesta mesma temperatura das diferentes amostras, os mesmos se apresentaram em diferentes formas, devido possivelmente às substituições isomórficas de Fe^{3+} por Al^{3+} refletindo em diferentes propriedades estruturais dos materiais, consequentemente, nas interações com as moléculas de água. A segunda e abrupta etapa de perda de massa, na faixa entre ~ 180 e $\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ das amostras do grupo A, foi atribuída ao processo de desidroxilação [51]. Comparando-se as curvas de DTA (Fig. 5a) da amostra A4 ($100\% \text{ Fe}^{3+}$) com as amostras A1 e A3, verificou-se um pico endotérmico intenso em torno de $250\text{ }^\circ\text{C}$, sendo que o comportamento térmico nesta faixa de temperatura foi de acordo com relatos na literatura [52, 53]. Verificou-se ainda, para todas amostras, um pico largo em torno de $320\text{ }^\circ\text{C}$ nas curvas de DTA, o qual se deve, possivelmente, à transição de fase/recristalização do óxido de ferro(III) (hematita) [53]. A terceira etapa, a qual apresentou a menor variação de perda de massa (exceto para a amostra A4), ocorreu acima de $500\text{ }^\circ\text{C}$ e se deve ao processo de desidroxilação. As amostras A1 a A3 apresentaram uma pequena perda de massa acima de $500\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto que para a amostra A4 esse comportamento não foi observado. A ideia de ocorrência

de substituições isomórficas na estrutura da hematita das amostras mistas do grupo A é sustentada pelo fato de não terem sido observados picos nas curvas de DTA da Fig. 5a em temperaturas próximas a $950\text{ }^\circ\text{C}$, onde ocorre o processo de cristalização/transições de fases baseadas no alumínio [54]. De maneira geral, a amostra A3 se diferenciou das demais por apresentar o menor resíduo final na decomposição térmica e por apresentar o pico na curva de DTA em torno de $240\text{ }^\circ\text{C}$ mais fino e intenso em comparação às outras amostras (Fig. 5a). A amostra A2 apresentou o perfil da curva de DTA significativamente diferente das demais amostras de seu grupo (Fig. 5a), possivelmente pelo fato de ter apresentado melhor estruturação em comparação às demais (picos com maiores intensidades relativas e melhores definidos), como mostrou a análise de difração de raios X (Fig. 1a).

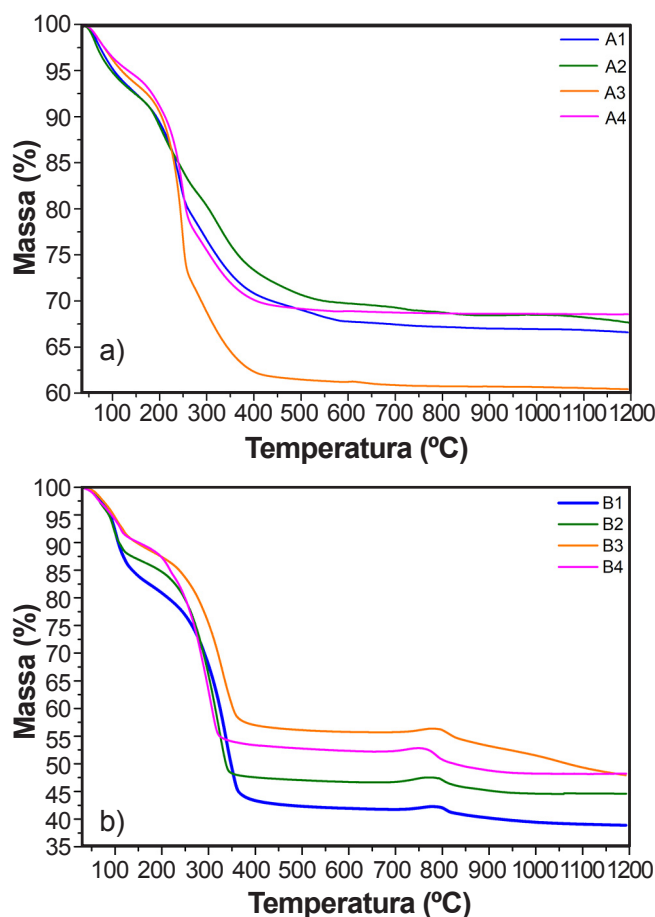


Figura 4: Termogramas (TGA) para as amostras obtidas a partir dos sais precursores de: a) nitrato (grupo A); e b) cloreto (grupo B) de ferro(III) e alumínio.

[Figure 4: Thermograms (TGA) for samples obtained from iron(III) and aluminum precursor salts of: a) nitrate (group A); and b) chloride (group B).]

Para todas as amostras do grupo B, verificaram-se nas curvas de TGA (Fig. 4b) semelhanças na temperatura de ocorrência da primeira etapa de perda de massa, a qual se deve à perda de água superficial até $120\text{ }^\circ\text{C}$ [50]. As curvas das amostras B3 e B4 apresentaram semelhanças para o segundo estágio de perda de massa. Pelo fato de as amostras

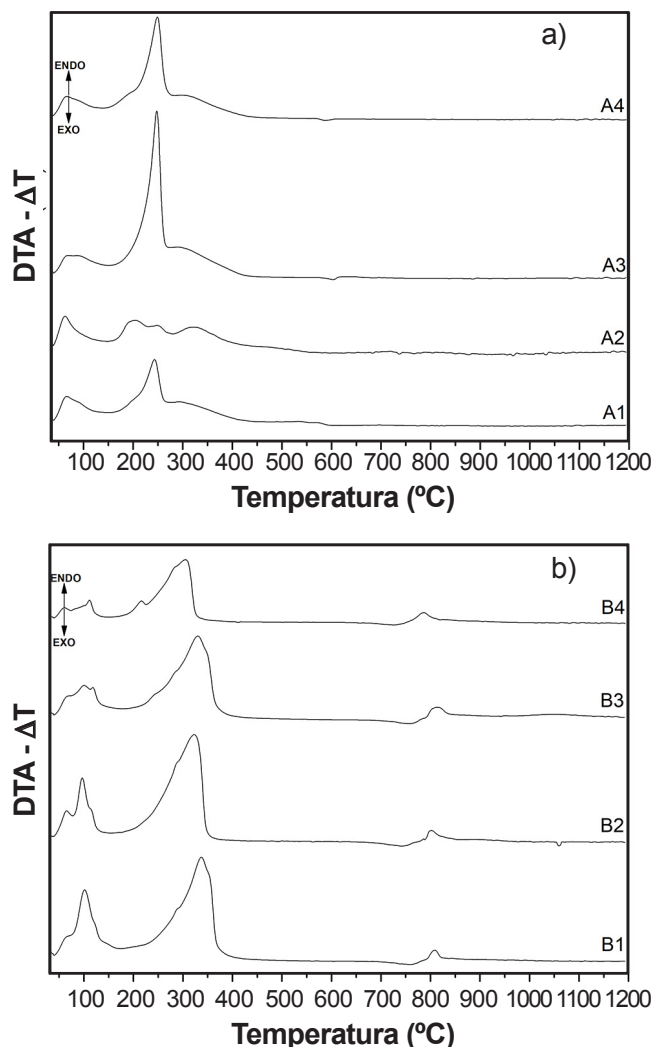


Figura 5: Curvas de análise térmica diferencial (DTA) para as amostras obtidas partir dos sais precursores de: a) nitrato (grupo A); e b) cloreto (grupo B) de ferro(III) e alumínio.

[Figure 5: Differential thermal analysis (DTA) curves for samples obtained from iron(III) and aluminum precursor salts of: a) nitrate (group A); and b) chloride (group B).]

serem constituídas por uma complexa mistura de fases, a atribuição dos eventos térmicos torna-se complexa, e maiores avaliações não foram realizadas. Ainda para o grupo B, dentre as amostras mistas, a B3 (30% Al^{3+} :70% Fe^{3+}) apresentou maior constância em sua curva de TGA a partir de 410 °C, enquanto que as amostras B1 (70% Al^{3+} :30% Fe^{3+}) e B2 (50% Al^{3+} :50% Fe^{3+}) apresentaram um comportamento semelhante, porém iniciando a perda de massa para a mesma etapa em

temperaturas inferiores e mais próximas à amostra contendo apenas Fe^{3+} (B4). Outro destaque da amostra B3 se deve ao pico de maior intensidade se mostrar em 330 °C, enquanto que nas amostras B1, B2 e B4 o mesmo se encontrou próximo a 290 °C. Em todas as amostras do grupo B, verificou-se nas curvas de TGA e DTA um evento térmico em torno de 800 °C, o qual se deve a alguma transição/estabilização de fase baseada no ferro, pois o evento também estava presente na amostra B4, sendo que as amostras mistas se diferenciaram desta última por mostrarem pequenos deslocamentos para maiores temperaturas de ocorrência do evento. Novamente a amostra B3 se destacou em relação às demais por apresentar o mesmo evento ocorrendo em maior temperatura. De maneira geral, independente do ânion componente dos sais precursores de todas amostras, as amostras com formulação de 30% de Al^{3+} e 70% de Fe^{3+} , amostras A3 e B3, mostraram propriedades térmicas diferentes das demais em um mesmo grupo.

As amostras foram caracterizadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), e suas micrografias são mostradas na Fig. 6. Comparando-se as amostras do grupo A (A1-A4) com as do grupo B (B1-B4), observou-se que o ânion do sal precursor teve forte influência na morfologia dos materiais, sendo que para as amostras do primeiro grupo foram identificadas partículas maiores e com maior desagregação, enquanto que para as amostras do grupo B as partículas foram menores e com maior agregação. Para as amostras do grupo A, pela comparação das micrografias da amostra A4 com as demais, supõe-se que os cristais com perfis de placas grandes presentes em todas as amostras se devem aos cristais de hematita; tal suposição pode ser relacionada com os difratogramas de raios X das mesmas (Fig. 1), pois foi a principal fase identificada em todas as amostras do grupo. Para as amostras mistas (A1, A2 e A3), além de se verificar um perfil de cristais semelhante ao da hematita (amostra A4), os cristais se mostraram menores em relação a esta última, indicando influência da presença do alumínio na propriedade avaliada. A amostra A2 apresentou cristais menores e com melhor distribuição de tamanho em comparação às demais amostras; isso se deve, possivelmente, ao fato de que seu difratograma de raios X apresentou picos melhores definidos e com maiores intensidades relativas. Para as amostras do grupo B, verificou-se que, conforme se aumentou o teor de ferro(III), os cristais apresentaram tendência para menores tamanhos. Foram identificadas nas amostras desse mesmo grupo pela técnica de DRX (Fig. 1) diferentes fases cristalinas, o que refletiu na presença de cristais com diferentes morfologias.

Tabela IV - Temperaturas (°C) de ocorrência dos eventos térmicos das amostras. Dados obtidos pelas análises das curvas de DTA (Fig. 5).

[Table IV - Temperatures (°C) of occurrence of the thermal events of the samples. Data obtained by analyzing the DTA curves (Fig. 5).]

A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4
67; 242; 323	62; 203; 251; 323	67; 246; 319	69; 196; 249; 320	63; 103; 287; 338; 808	65; 96; 114; 287; 322; 804	101; 118; 243; 327; 810	59; 112; 215; 298; 786

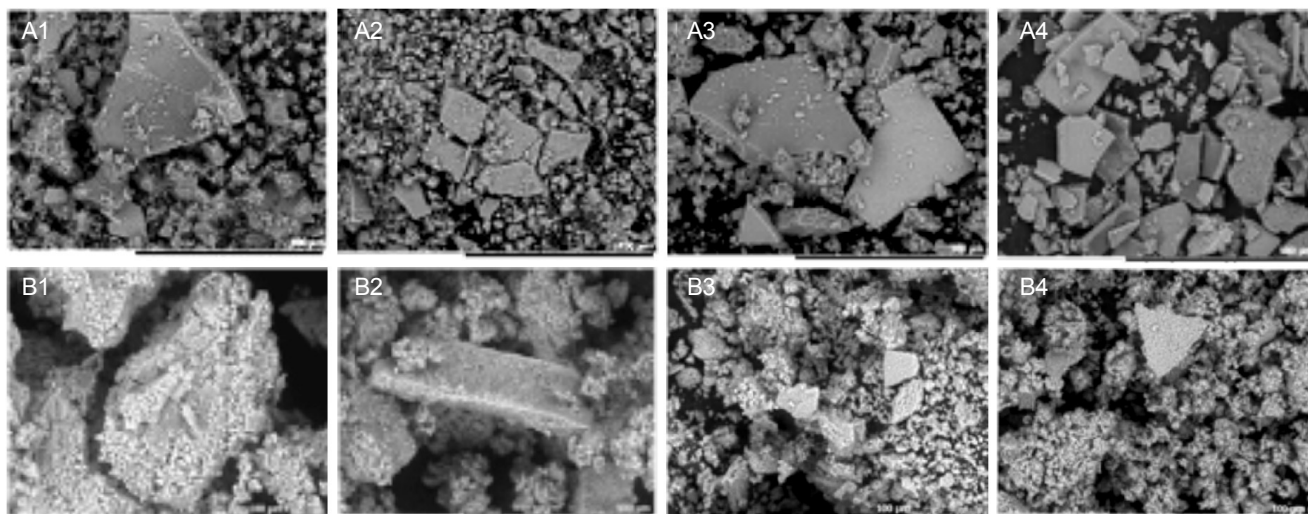


Figura 6: Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) das amostras obtidas a partir dos precursores de nitratos (A1-A4) e cloretos (B1-B4) de ferro(III) e alumínio.

[Figure 6: Scanning electron micrographs (SEM) of samples obtained from iron(III) and aluminum nitrates (A1-A4) and chlorides (B1-B4).]

Todas as amostras anteriormente discutidas foram calcinadas, sendo que para amostras do grupo A o tratamento térmico ocorreu a 600 °C, enquanto que para as amostras do grupo B a temperatura empregada foi de 900 °C. As temperaturas de calcinação foram determinadas após análises das curvas de TGA/DTA (Figs. 4 e 5). A Fig. 7 mostra os difratogramas de raios X das amostras calcinadas enquanto que a Fig. 8 mostra ampliações dos picos em torno de 49° (2θ) do plano (024) relativo à fase hematita. Os difratogramas das amostras do grupo A após calcinadas (Fig. 7a) foram muito semelhantes aos de seus precursores análogos, isto é, antes da calcinação (Fig. 1a), onde se verificou a obtenção preferencial da fase hematita, porém, pela comparação dos difratogramas, verificou-se que o tratamento térmico conduziu a materiais mais cristalinos

com os picos característicos da hematita mais finos e melhores definidos. A diferença mais pronunciada se deve ao desaparecimento dos picos das fases IHN-1, IHN-2 e Di na amostra A3c. Comparando-se as distâncias basais do pico (024) das amostras antes da calcinação (Fig. 2) com aquelas obtidas após a calcinação (Fig. 8a), verificou-se que houve uma diminuição dos valores do parâmetro d devido ao tratamento térmico, porém, as diferenças mais significativas ocorreram para a amostra contendo apenas Fe³⁺ em sua síntese, passando de 1,847 Å (A4) para 1,837 Å (A4c), e para a amostra mista contendo o menor teor de alumínio, que passou de 1,844 Å (A3) para 1,834 Å (A3c).

Pela comparação dos difratogramas de raios X antes e após calcinação das amostras do grupo B, Figs. 1b e 7b, observou-se que os picos referentes às diferentes fases obtidas

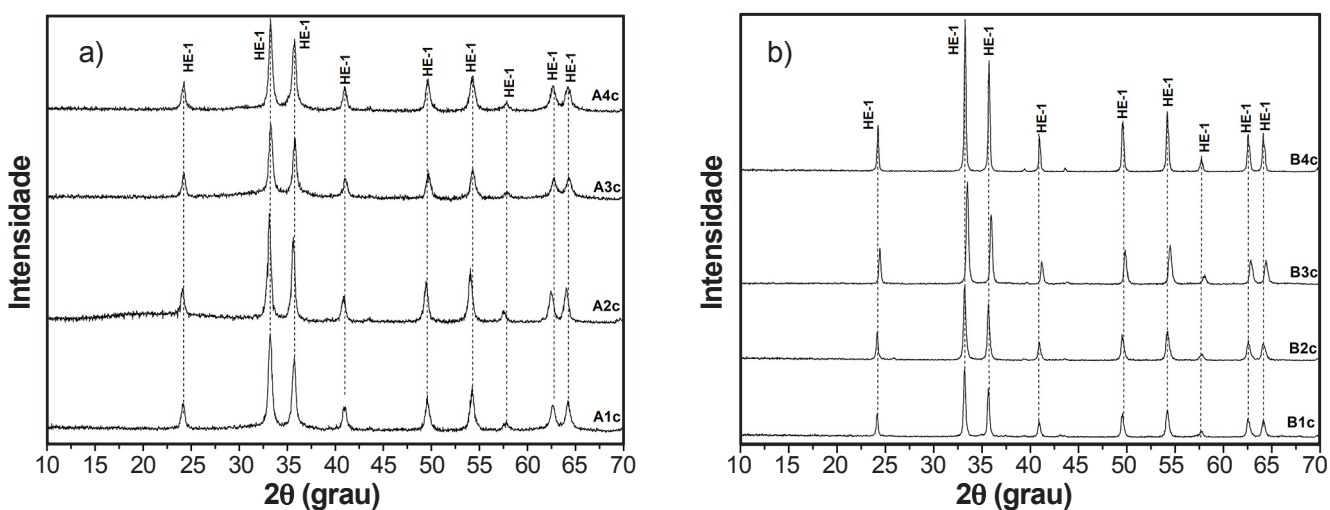


Figura 7: Difratogramas de raios X para as amostras calcinadas obtidas a partir dos precursores de: a) nitrato (grupo A); e b) cloreto (grupo B) de ferro(III) e alumínio.

[Figure 7: XRD patterns for the calcined samples obtained from the iron(III) and aluminum precursors of: a) nitrate (group A); and b) chloride (group B).]

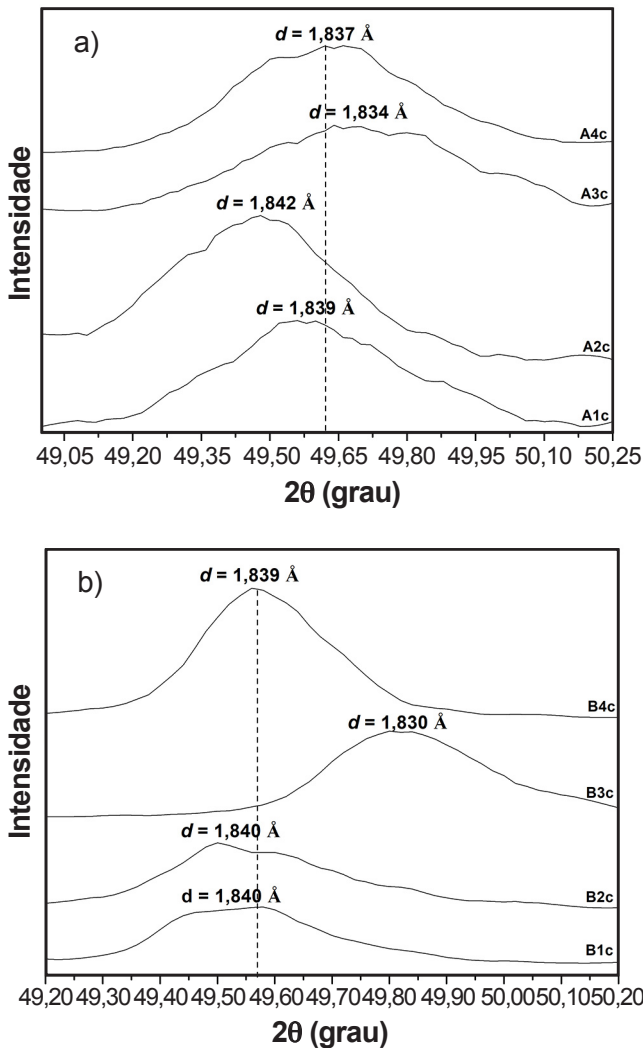


Figura 8: Ampliações do pico de DRX do plano (024) das amostras calcinadas obtidas a partir de precursores de: a) nitrato (grupo A); e b) cloreto (grupo B) de ferro(III) e alumínio.

[Figure 8: Enlargement of the XRD peak of the plane (024) of the calcined samples obtained from iron(III) and aluminum precursors of: a) nitrate (group A); and b) chloride (group B).]

nas amostras B1 a B4 desapareceram. Foram identificados apenas picos característicos da fase hematita; isso se deve, possivelmente, a uma reestruturação preferencial a esta fase nos materiais. Pela ausência de picos referentes às fases baseadas no alumínio nas amostras mistas (B1c a B3c), acredita-se que houve substituição isomórfica do Fe^{3+} na estrutura da hematita; tal suposição é justificada pela análise dos deslocamentos dos picos característicos desta fase nas amostras B1c a B3c em comparação com a amostra B4c (Fig. 7b), juntamente com os deslocamentos do pico relativo ao plano (024), como mostrados na Fig. 8b. Em relação às variações dos valores d para as diferentes razões $\text{Al}^{3+}:\text{Fe}^{3+}$ nos dois grupos de amostras, foi verificada uma tendência semelhante, sendo que as amostras A1c, B1c, A2c e B2c apresentaram as maiores distâncias, enquanto que, para as amostras A3c e B3c, obtiveram-se as menores distâncias em

comparação às amostras contendo apenas Fe^{3+} (A4c e B4c).

Os espectros de FTIR dos dois grupos de amostras após calcinação (Fig. 9) apresentaram um número menor de picos em comparação às amostras análogas antes do tratamento térmico (Fig. 3), sendo que os picos mais intensos em todos os espectros se encontraram nas faixas de 435 a 460 cm^{-1} e 525 a 540 cm^{-1} para vibrações características da estrutura da hematita [20, 24]. Nos espectros das amostras mistas, verificou-se que as bandas anteriormente citadas se apresentaram deslocadas em relação às amostras obtidas apenas com ferro(III), A4c e B4c, devido às sobreposições com vibrações Al-O, as quais ocorrem em frequências muito próximas às observadas [26], sustentando a suposição da ocorrência de substituições isomórficas na estrutura da hematita. Observações semelhantes são relatadas na literatura [55, 56], onde substituições de Fe^{3+} por Al^{3+} causam deslocamentos das

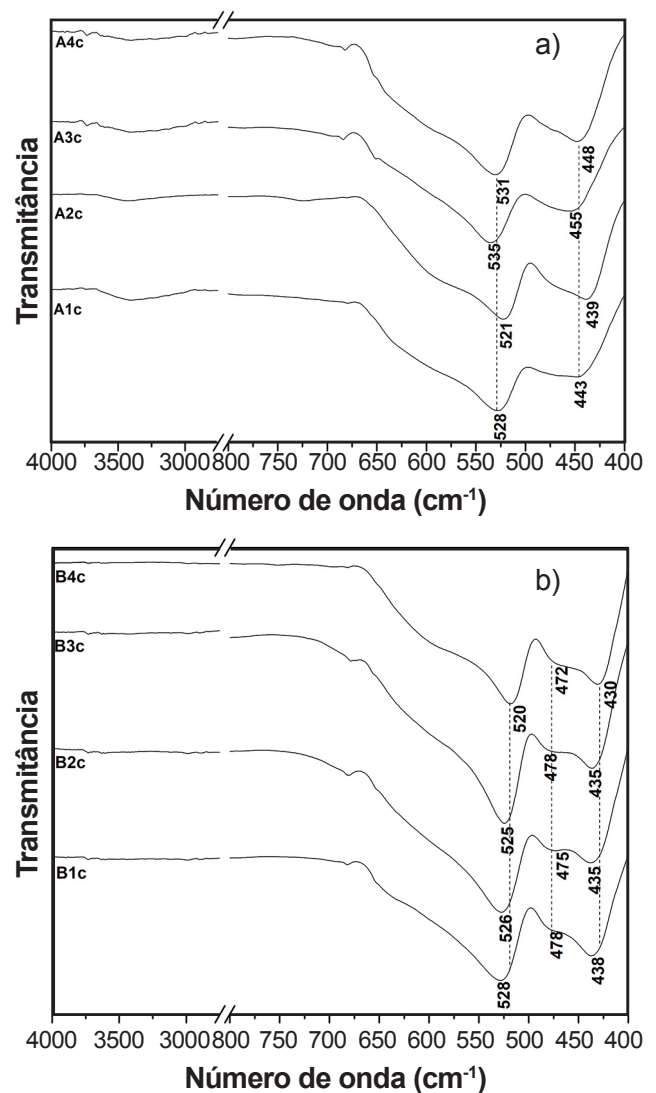


Figura 9: Espectros de FTIR para as amostras calcinadas obtidas a partir dos sais precursores de: a) nitrato (grupo A); e b) cloreto (grupo B) de ferro(III) e alumínio.

[Figure 9: FTIR spectra of the calcined samples obtained from iron(III) and aluminum precursors of: a) nitrate (group A); and b) chloride (group B).]

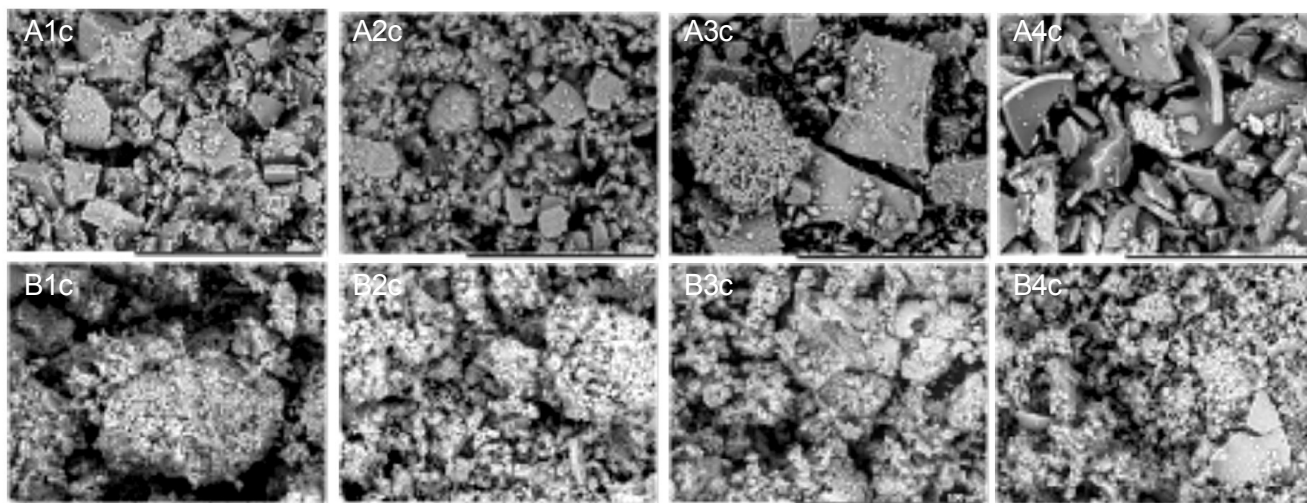


Figura 10: Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) das amostras calcinadas obtidas a partir dos precursores de nitrato (A1c-A4c) e cloreto (B1c-B4c) de ferro(III) e alumínio.

[Figure 10: Scanning electron micrographs (SEM) of the calcined samples obtained from iron(III) and aluminum precursors of nitrate (A1c-A4c) and chloride (B1c-B4c).]

vibrações características da hematita [57]. O grupo de amostras B (Fig. 9b) se diferenciou das amostras do grupo A (Fig. 9a) pelo fato de que em todos os espectros de FTIR se verificou um ombro de vibração melhor definido próximo a 475 cm^{-1} , o qual é característico para metais ocupando sítios octaédricos [58, 59]. Supõe-se que devido à formação de diferentes fases intermediárias como identificada pela técnica de DRX antes do processo de calcinação (Fig. 1b) e à temperatura do tratamento térmico empregada em relação às amostras do grupo A, os sítios octaédricos para o grupo B apresentaram uma melhor organização, refletindo em diferentes propriedades estruturais.

A Fig. 10 mostra as micrografias eletrônicas (MEV) das amostras após calcinação. Destaca-se que os cristais

dos materiais se mostraram menores e com maiores irregularidades na distribuição de tamanho, quando da comparação com as amostras antes da calcinação. De maneira geral foram observadas as mesmas tendências identificadas para os precursores do tratamento térmico, como discutido para a Fig. 6.

As amostras calcinadas foram avaliadas em relação à absorção de radiação eletromagnética na região do visível (vis) na faixa de 450 a 700 nm pela técnica de refletância difusa (UV-vis). Os espectros são mostrados na Fig. 11. De maneira geral, os dois grupos de amostras apresentaram perfis das curvas de absorção UV-vis diferentes, sendo que as amostras do grupo B mostraram a zona de máxima inclinação de suas curvas de absorção melhores definidas

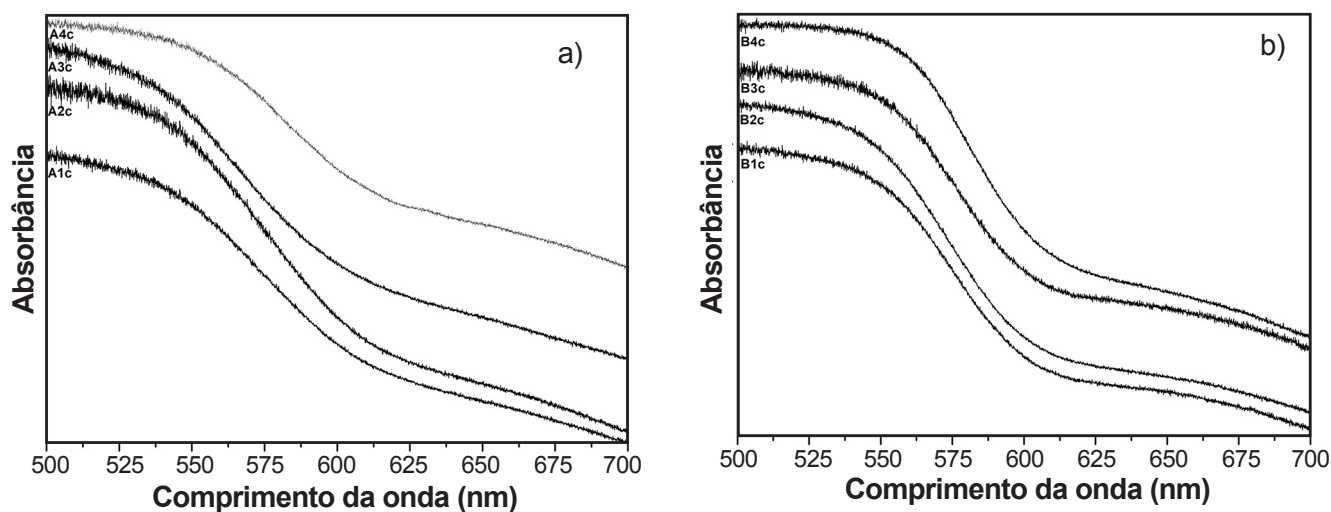


Figura 11: Espectros de absorção no UV-vis para as amostras calcinadas obtidas a partir dos precursores de: a) nitrato (grupo A); e b) cloreto (grupo B) de ferro(III) e alumínio.

[Figure 11: UV-vis absorption spectra for calcined samples obtained from iron(III) and aluminum precursors of: a) nitrate (group A); and b) chloride (group B).]

em comparação às amostras do grupo A. Vale destacar que as amostras obtidas com 100% de Fe³⁺ em sua síntese (A4c e B4c) apresentaram as zonas de inclinação em comprimentos de onda maiores quando comparadas com as amostras mistas, indicando que a presença da espécie Al³⁺ na estrutura da hematita desloca a absorção para comprimentos de onda menores, o que está de acordo com a literatura [60]. Outra característica das amostras A4c e B4c se deve à presença de uma segunda banda em torno de 660 nm, a qual, nas amostras mistas, se mostrou menos definida e de menor intensidade.

Foram determinados os valores de *bandgap* (E_g) para as amostras após a calcinação e os resultados são mostrados na Tabela V. Os valores de E_g para as amostras encontraram-se entre 2,05 e 2,10 eV, sendo que o valor de *bandgap* reportado na literatura para a hematita se encontra, dependendo de sua cristalinidade e método de preparação, na faixa de 1,9 a 2,2 eV [61]. As amostras sintetizadas apenas com Fe³⁺ (A4c e B4c) mostraram um valor de 2,07 eV, o qual, novamente, está de acordo com relatos na literatura para a hematita pura [62]. Infelizmente não foi possível, a partir dos dados obtidos, encontrar uma relação direta entre o teor de alumínio e a propriedade de *bandgap*; porém, verificou-se que a presença de Al³⁺ na estrutura da hematita e o ânion do sal dos precursores dos materiais influenciaram na propriedade de transição eletrônica nos materiais mistos avaliados. As amostras A3c e B3c se destacaram, pois, além de terem apresentado diferenças estruturais como discutido pela análise do pico (024) em seus difratogramas de raios X (Fig. 8), apresentaram os maiores valores de E_g em comparação às amostras de seus grupos, sendo encontrado o valor de 2,10 eV para ambas amostras; tal valor possibilita a aplicação destas amostras em sistemas de energia solar [63] e, por se encontrar na faixa de *bandgap* óptico, como pigmento de tintas [64] e fotocatalisador [65].

Tabela V - Valores de *bandgap*, E_g (eV), para as amostras calcinadas obtidas a partir dos precursores de nitrato (A1c-A4c) e cloreto (B1c-B4c) de ferro(III) e alumínio.

[Table V - *Bandgap*, E_g , values (eV) for the calcined samples obtained from iron (III) and aluminum nitrates (A1c-A4c) and chlorides (B1c-B4c).]

A1c	A2c	A3c	A4c	B1c	B2c	B3c	B4c
2,06	2,05	2,10	2,07	2,08	2,09	2,10	2,07

CONCLUSÕES

Foi possível obter materiais baseados em oxi-hidróxido misto de fases de ferro(III) e alumínio pelo método de síntese hidrotérmica. Verificou-se que, nas diferentes condições de síntese dos materiais, o ânion dos sais precursores e a razão Fe³⁺:Al³⁺ influenciaram nas propriedades estruturais, térmicas e morfológicas dos materiais antes e após o processo de calcinação. A utilização de nitratos de ferro(III) e alumínio como precursores dos materiais mistos conduziu à formação preferencial da fase hematita, sendo que após a calcinação os materiais apresentaram sutis alterações em

suas propriedades estruturais e morfológicas, enquanto nos materiais obtidos a partir da cloretos, foram obtidas diferentes fases à base de ferro, sendo que, após o tratamento térmico, em todas as amostras se obteve a fase hematita. A partir das análises por DRX e FTIR, foi verificada a obtenção da fase hematita com substituições isomórficas de Fe³⁺ por Al³⁺ em todos os materiais mistos após o processo de calcinação, o que causou deslocamentos nas bandas dos espectros vibracionais de FTIR, em espectros de absorção UV-vis e alterações nos valores de *bandgap* das amostras. Os materiais obtidos com a razão molar Al³⁺:Fe³⁺ de 0,3:0,7 destacaram entre as amostras avaliadas, pois nessa condição, independentemente dos sais precursores utilizados, apresentaram as diferenças mais significativas em comparação às demais amostras estudadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Tecnológica Federal do Paraná, à Universidade Estadual do Centro-Oeste, e à Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco.

REFERÊNCIAS

- [1] J.B. Dixon, S.B. Weed (Eds.), "Minerals in soil environments", 2nd ed., Soil Sci. Soc. Am., Madison (1989).
- [2] J.A. Sambatti, A.C.S. Costa, A.S. Muniz, E. Sengik, I.G. Souza Junior, J.M. Bigham, Rev. Bras. Cien. Solo **26**, 1 (2002) 117.
- [3] M. Amini, Y. Mousazade, Z. Zand, M. Bagherzadeh, M.M. Najafpour, Sci. Rep. **11** (2021) 6642.
- [4] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- [5] V.M. Goldschmidt, J. Chem. Soc. (1937) 655.
- [6] J. Muller, J.C. Joubert, J. Solid State Chem. **11**, 2 (1974) 79.
- [7] U. Schwertmann, in "Iron in soils and clay minerals", J.W. Stucki, B.A. Goodman, U. Schwertmann (Eds.), Springer, Dordrecht (1988) 203.
- [8] V.I. Mikhaylov, T.P. Maslennikova, V.L. Ugolkov, P.V. Krivoschapkin, Adv. Powder Technol. **27**, 2 (2016) 756.
- [9] Š. Jan, Š. Václav, S. Bakardjieva, L. Szatmary, Powder Technol. **169**, 1 (2006) 33.
- [10] H.J. Dos Santos, L.C. Porto, Rev. Eletr. Multidisc. Pindorama **3**, 2 (2012) 1.
- [11] V.I. Mikhailov, T.P. Maslennikova, P.V. Krivoschapkin, Glass Phys. Chem. **40**, 6 (2014) 650.
- [12] A.B. Djuricic, Y.Y. Xi, Y.F. Hsu, W.K. Chan, Recent Pat. Nanotechnol. **38**, 41 (2007) 121.
- [13] M.S. Whittingham, J.-G. Guo, R. Chen, T. Chirayil, G. Janauer, P. Zavalij, Solid State Ion. **75** (1995) 257.
- [14] C.C. Moro, M.A. Lansarin, M. Bagnara, Quim. Nova **35**, 8 (2012) 1560.
- [15] J. Lukác, S. Bakardjieva, V. Stengl, L. Szatmáry, J. Subrt, Ceram.-Silik. **50**, 1 (2006) 22.
- [16] J. Ding, Q. Zhong, S. Zhang, W. Cai, J. Hazard. Mater.

- 283 (2015) 633.
- [17] C. Pascoal, V.C. Pandolfelli, *Cerâmica* **46**, 298 (2000) 298.
- [18] D.G. Schulze, *Clays Clay Miner.* **32**, 1 (1984) 36.
- [19] W. Qin, C. Yang, R. Yi, G. Gao, *J. Nanomater.* **2011** (2011) 1.
- [20] L.L. Rendon, C.J. Serna, *Clay Miner.* **16** (1981) 375.
- [21] S. Music, I. Czako-Nagy, S. Popovic, A. Vertes, M. Tonkovic, *Croat. Chem. Acta* **59**, 4 (1986) 833.
- [22] M.M. Rahman, S.B. Khan, A. Jamal, M. Faisal, A.M. Aisiri, in “Nanomaterials”, *InTech* (2011) 43.
- [23] W.R. Fischer, U. Schwertmann, *Clays Clay Miner.* **23** (1974) 33.
- [24] F. Márquez, T. Campo, M. Cotto, M.C. Cotto, R. Polanco, *Soft Nanosci. Lett.* **1**, 2 (2011) 25.
- [25] A.M. Jubb, H.C. Allen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 10 (2010) 2804.
- [26] A. López-Delgado, L. Fillali, J.A. Jiménez, S. López-Andrés, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **64**, 1 (2012) 162.
- [27] X. Chen, Y. Yin, J. Lu, *J. Fire Sci.* **32**, 2 (2013) 179.
- [28] P. Wang, Z.D. Zhao, L.W. Bi, Y.X. Chen, L.T. Zhang, *Mater. Res. Innov.* **16**, 2 (2011) 121.
- [29] L. Legrand, L. Mazerolles, A. Chaussé, *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 17 (2004) 3497.
- [30] S. Gunasekaran, G. Anbalagan, S. Pandi, *J. Raman Spectrosc.* **37**, 9 (2006) 892.
- [31] D.M. Yufanyi, A.M. Ondoh, J. Foba-Tendo, K.J. Mbadcam, *Am. J. Chem.* **5**, 1 (2015) 1.
- [32] R.M. Taylor, *Clay Miner.* **15**, 4 (1980) 369.
- [33] A. Alemi, Z. Hosseinpour, M. Dolatyari, A. Bakhtiari, *Phys. Status Solidi* **249**, 6 (2012) 1264.
- [34] Z. Piasek, T. Urbanski, *Bull. Acad. Polon. Sci.* **X**, 3 (1962) 113.
- [35] N.L. Bozec, D. Persson, A. Nazarov, D. Thierry, *J. Electrochem. Soc.* **149**, 9 (2002) 403.
- [36] N. Haghazari, M. Abdollahifar, F. Jahani, *J. Mex. Chem. Soc.* **58**, 2 (2014) 95.
- [37] R.L. Frost, B.J. Reddy, S. Bahfenne, J. Graham, *Spectrochim. Acta A* **72**, 3 (2009) 597.
- [38] E. Uzunova, D. Klissurski, I. Mitov, P. Stefanov, *Chem. Mater.* **5**, 4 (1993) 576.
- [39] E. Ameri, M. Abdollahifar, M.R. Zamani, H. Nekouei, *Ceram.-Silik.* **60**, 2 (2016) 162.
- [40] D.J. Goebbert, E. Garand, T. Wende, R. Bergmann, G. Meijer, K.R. Asmis, D.M. Neumark, *J. Phys. Chem. A* **113**, 3 (2009) 7584.
- [41] R. Lafficher, M. Digne, F. Salvatori, M. Boualleg, D. Colson, F. Puel, *J. Powder Technol.* **320** (2017) 565.
- [42] F.A. Miller, C.H. Wilkins, *Anal. Chem.* **24** (1952) 1253.
- [43] D. Mishra, R.A. Soni, S. Lahiri, S. Amritphale, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* **50**, 5 (2014) 628.
- [44] S. Manivannan, M. Rajendran, *Int. J. Eng. Sci. Res. Technol.* **3**, 11 (2011) 8048.
- [45] E.R. Landa, R.G. Gast, *Clays Clay Miner.* **21**, 2 (1973) 121.
- [46] H.D. Ruan, R.L. Frost, J.T. Klopogge, L. Duong, *Spectrochim. Acta A* **58**, 5 (2002) 967.
- [47] R.J. Ruano-Casero, M.E. Perez-Bernal, V. Rives, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631**, 11 (2005) 2142.
- [48] D. Kumar, H. Singh, S. Jouen, S. Jouen, B. Hannyoy, S. Banerjee, *RSC Adv.* **5**, 10 (2015) 7138.
- [49] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, *Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry*, Cengage Learning, Belmont (1979).
- [50] A. Lassoued, B. Dkhill, A. Gadri, S. Ammar, *Results Phys.* **7** (2017) 3007.
- [51] M.F.R. Fouda, M.B. El-Kholy, S.A. Moustafa, A.I. Hussien, M.A. Wahba, M.F. El-Shahat, *Int. J. Inorg. Chem.* **2012** (2012) 1.
- [52] N.S. Petro, B.S. Girgis, *J. Therm. Anal. Calorim.* **34** (1988) 37.
- [53] X. Cao, R. Prozorov, Y. Koltypin, G. Kataby, *J. Mater. Res.* **12**, 2 (1997) 402.
- [54] S. Zanganeh, A. Kajbafvala, N. Zanganeh, A.S. Mohajerani, A. Lak, M.R. Bayati, H.R. Zargar, S.K. Sadrnezhaad, *Appl. Phys. A* **99**, 1 (2010) 317.
- [55] A. Fysh, P.M. Fredericks, *Clays Clay Miner.* **31**, 5 (1983) 377.
- [56] D.D. Amarasiriwardena, L.H. Bowen, S.B. Weed, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **52**, 4 (1988) 1179.
- [57] A.L. Andrade, D.M. Souza, M.C. Pereira, J.D. Fabris, R.Z. Domingues, *Cerâmica* **55**, 336 (2009) 420.
- [58] C. Birsan, D. Predoi, E. Andronescu, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **9**, 6 (2007) 1821.
- [59] P. Hu, Z. Jiang, Q. Liu, D. Heslop, A.P. Roberts, J. Torrent, V. Barrón, *Trans. Am. Geophys. Union* **121**, 6 (2016) 4180.
- [60] Q.S. Liu, J. Torrent, V. Barrón, Z. Duan, *Clay Miner.* **46**, 1 (2011) 137.
- [61] J. Guo (Ed.), in “Solar hydrogen and nanotechnology II” **6650** (2007) F-1.
- [62] L.A. Marusai, R. Messier, W.B. White, *J. Phys. Chem. Solids* **41**, 9 (1980) 1.
- [63] C. Xia, Y. Jia, M. Tao, Q. Zhang, *Phys. Lett. A* **377** (2013) 1943.
- [64] B. Iandolo, B. Wickman, I. Zoric, A. Hellman, *J. Mater. Chem. A* **3** (2015) 116896.
- [65] S.P. Schwamonger, R. Surya, S. Filser, A. Wimmer, F. Weigi, P. Fraga-García, S. Berensmeier, *Sci. Rep.* **7** (2017) 12609.

(Rec. 19/04/2021, Rev. 29/06/2021, Ac. 05/08/2021)