

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

*Este exemplar corresponde
à redação final da Tese defendida
por Jacinta Enzweiler e Aprovada pela
Comissão Julgadora.*

Joelbe
07/02/86

ESTABILIDADE COLOIDAL DE ETANOSSÓIS

DE (HIDR)ÓXIDOS DE FERRO(III)

Tese de Mestrado

JACINTA ENZWEILER

Orientadora: Inês Joeques

Janeiro - 1986

AGRADECIMENTOS

Agradeço

à Inés, pela amizade e orientação, essenciais à realização deste trabalho;

à Dione, minha irmã e aos meus pais;

aos companheiros de jornada Marcelo, Cecília, Cleuza, Beth, Adley, Lucho, Célia, Suzana, Anita, Carminha, Lúcia, Carmo e demais pessoas que tornaram os dias dedicados à este trabalho mais a legres e mais produtivos;

ao Instituto de Química, UNICAMP, pela infra-estrutura de apoio;

Ao Prof. Dr. Milton L.L. Formoso, ex-Diretor do Instituto de Geociências-UFRGS, pelo incentivo, sem o qual este trabalho não te ria sido realizado;

à CAPES e ao CNPq, pelas bolsas de Mestrado;

à Valda, pela datilografia;

ao Instituto de Geociências, UNICAMP, pelo apoio à conclusão deste trabalho.

Ao
Marce

ÍNDICE

	página
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
CAPÍTULO I	1
I-1 Introdução	1
I-2 (Hidr)óxidos de Ferro Naturais	4
I-3 Sóis de (Hidr)óxidos de Ferro(III)	15
I-4 Estabilidade Coloidal e Cinética de Coagulação	21
I-4-1 A Dupla Camada Elétrica	21
I-4-2 Estabilidade e Coagulação	24
I-5 O Etanossol de (Hidr)óxido de Ferro(III)	35
I-6 Objetivos	37
CAPÍTULO II - EXPERIMENTAL	39
II-1 Materiais e Aparelhagem	39
II-2 Preparação das Dispersões	39
II-3 Identificação dos Gases	40
II-4 Caracterização das Dispersões	41
II-5 Dissolução das Partículas do Etanossol com Ácido Acético	42
II-6 Cinética de Coagulação	43
II-7 Estudos de Cristalização	44
II-8 A Dispersão do Material Laterítico	44
CAPÍTULO III - RESULTADOS	46
III-1 As Dispersões	46
III-2 A Reação de Formação do Etanossol	52

	página
III-3 Tamanho das Partículas	55
III-4 Dissolução das Partículas com Ácido Acético	61
III-5 Cinética de Coagulação do Etanossol	71
III-6 Estabilidade Morfológica das Partículas	77
III-7 Dispersão da Laterita	86
CAPÍTULO IV - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	88
CONCLUSÕES	104
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106

TÍTULO : ESTABILIDADE COLOIDAL DE ETANOSSÓIS DE (HIDR)ÓXIDOS DE FERRO(III)

AUTOR : JACINTA ENZWEILER

ORIENTADOR : INÉS JOEKES

INSTITUIÇÃO: INSTITUTO DE QUÍMICA - UNICAMP CX. POSTAL Nº 6154
13100 CAMPINAS SP

ANO : 1986

Neste trabalho foi estudado o etanossol de (hidr)óxido de ferro(III), cuja preparação, já anteriormente descrita, envolve a oxidação de pentacarbonilferro(0) em etanol, com $H_2O_2(aq.)$ formando-se um sol de partículas amorfas, quase esféricas, isodispersas e coloidalmente estáveis.

Mostra-se que variando a composição do meio reacional, através da adição de CH_3COOH e de $NaCH_3COO$, é possível controlar o tamanho das partículas obtidas.

Os gases gerados durante a reação foram coletados e analisados por espectroscopia de infravermelho, que revelou a presença de CO_2 e CO , e evaporação de CH_3CH_2OH e $Fe(CO)_5$. Sugere-se a estequiometria da reação.

A estabilidade coloidal do etanossol foi estudada através da cinética de coagulação das partículas, por adição de Na_2SO_4 ao sol diluído. Mostra-se que o etanossol apresenta dependência linear entre a velocidade de coagulação e a concentração de eletrólito, como previsto pela teoria D.L.V.O., para concentrações de sal menores que a c.c.c.. Por outro lado, os valores obtidos para a razão de estabilidade do etanossol ($W \approx 1300$ para concentração de Na_2SO_4 igual a $10^{-6} mol.dm^{-3}$) não são satisfatórios para explicar sua elevada estabilidade coloidal, considerando apenas fatores eletrostáticos. Além das forças repulsivas entre as partículas, devido às cargas superficiais, há evidências de que este é um dos raros casos de sol liofóbico também termodinamicamente estabilizado.

A dissolução das partículas por adição de ácido acético ao sol foi acompanhada espectrofotometricamente. Mostra-se que as partículas se comportam como esferas rígidas, e que a velocidade de dissolução diminui com o tempo de preparação da dispersão, indicando modificações estruturais durante o envelhecimento.

Mostra-se que o (hidr)óxido de ferro(III), que é amorfo em etanol, sofre transformações morfológicas quando o solvente é evaporado e o resíduo redispersado em água. As alterações da fase sólida foram acompanhadas por espectroscopia de infravermelho. Após 30 dias, o espectro do material sólido indicou a conversão quase completa a goethita, $\alpha-FeOOH$.

TITLE : COLLOIDAL STABILITY OF IRON(III) (HIDR)OXIDES ETHANOSSOLS
AUTHOR : JACINTA ENZWEILER
ORIENTATION : INÉS JOEKES
INSTITUTION : INSTITUTO DE QUÍMICA - UNICAMP - CX. POSTAL Nº 6154
13100 CAMPINAS -SÃO PAULO - BRAZIL
YEAR : 1986

The iron (hidr)oxide sols obtained by oxidation of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ethanolic solutions with H_2O_2 (aq.) were studied. The particles of these sols are amorphous, colloidally stable and have narrow size distribution.

It is shown that the particle size can be controlled adjusting reaction conditions, by addition of acetic acid or sodium acetate.

The reaction stoichiometry was studied analysing the gases evolved during the process, and the final oxidation state of the iron ions formed. It was found that uncomplete conversion of carbon monoxide to carbon dioxide occurs, allowing to say that the actual reaction between the reactants is none of the originally proposed.

The colloidal stability of the ethanossols was studied, by coagulation experiments of the Schmoluchowski type. Stability factors founded show that the colloidal stability of these sols is determined not only by eletrostatic, DLVO-type, forces. There are evidences that these sols can be also thermodynamically stabilysed.

The acetic acid decomposition kinetics was followed. Results show that a first order (surface reaction) model is obeyed, and that the rate constant changes slowly with aging.

Crystalization of the amorphous polymer was followed by IR spectroscopy. The final phase present in water rich dispersions is goethite, $\alpha\text{-FeOOH}$.

CAPÍTULO I

I-1 INTRODUÇÃO

A química coloidal trata de sistemas constituídos por um meio de dispersão (sólido, líquido ou gasoso) e partículas dispersas neste meio, com dimensões entre 1 nm e 1 μ m, em pelo menos uma direção. Os sistemas coloidais, muitas vezes estudados como um capítulo da físico-química, requerem terminologia e metodologia de trabalho que lhes são próprios, devido as suas características especiais.

A ciência coloidal é interdisciplinar, na medida em que abrange ramos da física, biologia, ciência dos materiais e outros.

As dispersões coloidais formadas por um meio de dispersão líquida e de partículas sólidas como fase dispersa são chamadas de sóis. Sendo o meio de dispersão a água, trata-se de um hidrossol.

As dispersões coloidais são classificadas em orgânicas e inorgânicas, dependendo da composição da fase dispersa. A afinidade das partículas pelo meio de dispersão, subdivide os colóides em liofílicos e liofóbicos. Os primeiros são colóides "verdadeiros", isto é, as partículas são macromoléculas em solução. Estas dispersões formam-se espontaneamente a partir da mistura de solvente e soluto. Exemplos de dispersões coloidais liofílicas são soluções aquosas de albumina e amido.

As dispersões coloidais liofóbicas constituem, na verdade ,

sistemas de duas fases, isto é, partículas de substâncias insolúveis dispersas em um meio líquido. Exemplos de colóides liofóbicos são os sóis de enxofre, ouro, hidróxido de ferro e emulsões. A formação destas dispersões não é espontânea.

Por formarem soluções verdadeiras, as dispersões coloidais liofílicas são termodinamicamente estáveis, na ausência de modificações químicas e de alterações de temperatura.

Já as dispersões liofóbicas são termodinamicamente instáveis frente a agregação, devido a sua alta energia livre interfacial. No entanto, muitas destas dispersões permanecem longos períodos de tempo, até anos em alguns casos, sem coagular. Trata-se de estabilidade cinética, a respeito da qual a termodinâmica não traz qualquer informação. A estabilidade coloidal cinética de muitas dispersões liofóbicas possibilita o seu agrupamento junto às dispersões liofílicas, num único capítulo.

Os sóis são classificados em monodispersos e polidispersos de acordo com o tamanho das partículas presentes. A maior parte dos sistemas coloidais naturais e muitos dos obtidos sinteticamente são polidispersos. A interpretação teórica dos fenômenos que ocorrem em sistemas polidispersos é difícil, razão pela qual a ciência de colóides somente ultrapassou os limites de ciência descritiva a partir da década de 40, quando vários sóis monodispersos já haviam sido obtidos e estudados. Também nesta época, Derjaguin e Landau (1939) e Verwey e Overbeek (1941), independentemente, formularam a teoria da estabilidade de colóides liofóbicos, frente a coagulação. Esta teoria, conhecida como D.L.V.O., é um estudo da

variação da energia potencial de interação em função da distância entre as partículas quando a energia potencial possui duas componentes: atrativa (forças de London e de van der Waals) e repulsiva entre as partículas superficialmente carregadas.

As cargas elétricas superficiais das partículas coloidais são geradas por interação destas com o meio de dispersão. As superfícies carregadas das partículas além de serem responsáveis pela elevada estabilidade de alguns sóis, são também responsáveis por propriedades tais como adsorção, troca iônica e mobilidade eletroforética.

A química coloidal é uma ferramenta indispensável na compreensão de inúmeros fenômenos naturais, tais como fertilidade de solos e mobilidade de elementos supergênicos. Por outro lado, o conhecimento da química coloidal é de grande importância na solução de problemas tecnológicos como a corrosão de superfícies metálicas e tratamento de águas, entre outros.

I-2 (HIDR)ÓXIDOS DE FERRO NATURAIS*

Nesta secção é descrito, de maneira sucinta, o processo de formação de (hidr)óxidos de ferro naturais secundários e de outras substâncias naturais que constituem o chamado complexo coloidal presente em solos, sedimentos e águas. Algumas propriedades destas substâncias, como a adsorção de íons metálicos, são resumidamente abordadas, mostrando-se que estas propriedades estão intimamente relacionadas com as características coloidais das partículas do complexo coloidal.

Os (hidr)óxidos de ferro, junto com os óxidos de manganês, hidróxidos de alumínio, argilominerais e matéria orgânica são substâncias que ocorrem naturalmente como partículas coloidais, isto é, diminutas partículas superficialmente carregadas.

Estes diferentes tipos de partículas coloidais muitas vezes ocorrem associadas, donde se conclui que a compreensão dos complexos fenômenos que a elas são atribuídos pode se tornar bastante difícil.

Os (hidr)óxidos de ferro são um dos produtos do intemperismo, isto é, do conjunto de todos os processos que danificam e rompem rochas, através da combinação de fraturas físicas e decomposição química (1). O resultado final do intemperismo é o solo.

A maior parte das rochas sofre transformações quando em contato com a atmosfera, biosfera e hidrosfera. A extensão destas

* Por razões de simplificação, os óxidos, óxidos hidratados e hidróxidos de ferro são denominados (hidr)óxidos de ferro, exceto quando especificado.

transformações depende de muitos fatores, entre os quais: a composição da rocha, as condições climáticas, a drenagem do local e o tempo.

O processo de intemperismo geralmente é resultante da combinação de agentes físicos e químicos. Como agentes físicos, as variações de temperatura exercem papel fundamental, pois provocam sucessivas expansões e contrações do corpo da rocha, fraturando-a nos locais mais suscetíveis. Outros agentes de intemperismo físico são o gelo e degelo em climas frios e temperados com chuvas abundantes.

O intemperismo químico é, de longe, o processo mais importante de alteração de rochas, em climas quentes e de chuvas intensas como no caso brasileiro. O intemperismo químico compreende duas fases: o desaparecimento de certos minerais e a formação de produtos secundários (2). Nas reações químicas envolvidas neste processo, a água ocupa um papel de destaque, na hidrólise e dissolução dos minerais menos estáveis. Através de um esquema simples, vê-se na Figura I-1 como um piroxênio, de composição FeSiO_3 , é transformado num mineral mais estável nas condições ambientais (1).

Na superfície terrestre, estas reações são espontâneas e irreversíveis. A presença de CO_2 , substâncias orgânicas, sulfetos, entre outros, que dissolvidos na água formam ácidos fracos, aceleram o processo de dissolução e transformação dos minerais menos estáveis. A Tabela I-1 apresenta uma ordem de estabilidade para diversos minerais, em condições de intemperismo.

Os minerais menos resistentes ao intemperismo, como por exemplo a olivina $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$, são os primeiros a se formar durante

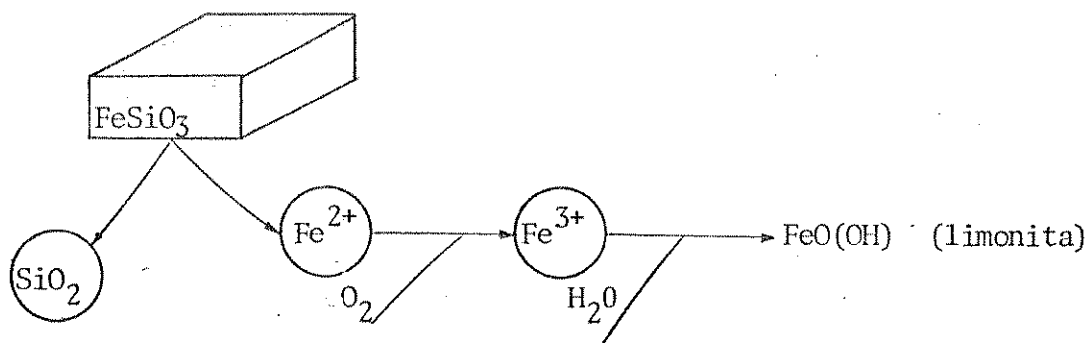


Figura I-1; A ação do intemperismo dissolve FeSiO_3 liberando SiO_2 e Fe^{2+} em solução. (Extraída da Ref. 1).

Tabela I-1. Ordem de estabilidade de alguns minerais frente ao intemperismo na superfície terrestre. (Extraída da Ref.1)

Estabilidade crescente	óxidos de ferro
	óxidos de alumínio
	quartzo
	argilominerais
	muscovita
	feldspato potássico
	biotita
	feldspato sódico
	anfíbólio
	piroxênio
	feldspato cálcico
	olivina

o processo de diferenciação magmática. Em outras palavras, são minerais formados a altas temperaturas (mais de 1500°C) e pressões e que nas condições ambientais não são estáveis, ao contrário dos (hidr)óxidos de ferro e alumínio, que são formados praticamente em ambientes superficiais.

O resultado final deste processo de intemperismo é, portanto, o solo, o qual também é suscetível de alterações, mais ou menos marcantes, dependendo da sua composição e das condições ambientais locais.

Normalmente, os solos são ricos em minerais insolúveis em água como quartzo, argilominerais e (hidr)óxidos de ferro. Em condições de poucas precipitações há a presença de minerais solúveis como CaCO_3 .

Em climas tropicais, as chuvas intensas e altas temperaturas propiciam a alteração dos silicatos restantes, com solubilização da sílica. Restam então os chamados solos lateríticos, ricos em (hidr)óxidos de ferro e de alumínio. Se a rocha de origem for pobre em ferro, resultam as bauxitas, o principal minério de alumínio.

Solos lateríticos costumam ser pouco férteis pois as condições oxidantes do meio impedem a acumulação de matéria orgânica, indispensável à composição de solos agriculturáveis.

Os (hidr)óxidos de ferro e alumínio presentes nos solos, são comumente conhecidos como sesquióxidos (3). Os principais são hematita (Fe_2O_3), goethita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), diásporo ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e gibbsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), além dos hidróxidos amorfos.

Muitos autores acreditam ser a limonita uma mistura de hematita e de goethita.

Os (hidr)óxidos de ferro encontrados em lateritas são a goethita e hematita (4) e, em menor proporção, hidróxidos amorfos e microcristalinos (5).

Além de poderem aparecer sob forma de partículas individuais, os (hidr)óxidos de ferro costumam formar películas sobre as partículas de argila. Isto pode ocorrer ou por precipitação do próprio hidróxido sobre a partícula de argila ou ainda, por adsorção de espécies hidrolisadas sobre as superfícies dos minerais argilosos (6).

O complexo coloidal é uma denominação geral dada à associação de partículas coloidais encontradas nos solos. Essa associação compreende genericamente as partículas de material inorgânico (sesquióxidos e argilas) e orgânico.

Os (hidr)óxidos metálicos presentes em solos, sedimentos e águas, sob forma de partículas de tamanho coloidal, geralmente são superficialmente carregados. O mecanismo ao qual é atribuída esta carga, com maior frequência, é a adsorção ou dessorção de íons H^+ ou OH^- na superfície das partículas. H^+ e OH^- são provenientes do meio (H_2O) e são denominados íons determinantes do potencial. O sinal da carga superficial das partículas é reversível e depende do pH. O pH no qual a superfície não possui cargas é definido como ponto de carga zero (p.c.z.). (Hidr)óxidos de ferro(III) possuem p.c.z. entre pH 6,5-8,5 (7), donde se conclui que partículas de (hidr)óxidos de ferro encontradas naturalmente costumam ser positivamen-

te carregadas, uma vez que solos alcalinos são raramente encontrados.

Desta forma, partículas de (hidr)óxidos de ferro "cimentam" com facilidade partículas de argilominerais e de outros aluminossilicatos que possuem carga líquida superficial negativa, em $\text{pH} \geq 3$. As cargas superficiais destes minerais são oriundas de substituições isomórficas de Si^{4+} por Al^{3+} nas camadas tetraédricas, e de Al^{3+} por Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Zn^{2+} na camada octaédrica do mineral (8). Na verdade, os argilominerais possuem as superfícies basais negativamente carregadas e as laterais positivamente carregadas (9).

Certos metais, presentes em pequenas quantidades nos solos, determinam a fertilidade destes. Entre os mais importantes estão Mn^{++} , Fe^{++} , Co^{++} , Ni^{++} , Cu^{++} e Zn^{++} . Normalmente estes elementos a apresentam-se nos solos em teores superiores às necessidades das plantas, porém podem não estar disponíveis por serem constituintes de minerais estáveis, ou estarem ocluídos em (hidr)óxidos de Fe e de Mn, ou ainda, estarem especificamente adsorvidos em constituintes do solo, inclusive a matéria orgânica.* É importante observar que a absorção destes metais em quantidade excedente à requerida pelas plantas torna-se prejudicial, assim como a absorção de ele-

* A matéria orgânica presente nos solos, sedimentos e em águas é constituída por substâncias de peso molecular relativamente baixo (polissacarídeos, proteínas, peptídeos, aminoácidos, polifenóis e ácidos orgânicos) e substâncias húmicas. Estas são divididas em ácidos húmicos (solúveis em solução alcalina e precipitados por acidificação), ácidos fúlvicos (solúveis tanto em solução alcalina como em solução ácida) e humina (insolúvel nas soluções ácida e alcalina). Apesar dos três tipos de substâncias serem semelhantes quimicamente, os ácidos fúlvicos costumam ter peso molecular inferior aos ácidos húmicos, tendo porém maior quantidade relativa de grupos $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ e $-\text{C}=\text{O}$.

mentos sabidamente nocivos ao homem como Hg, Pb e Cd.

Em solução aquosa, os íons metálicos estão coordenados a moléculas de água e desta forma apresentam alta mobilidade. Além disso, ácidos orgânicos presentes em solos complexam com facilidade certos íons metálicos, maneira pela qual estes podem permanecer em solução.

Estima-se que, em águas naturais, cerca de 50% do Cu^{2+} esteja associado com ácidos fúlvicos sob forma de complexos, apesar da competição de outros cátions, presentes em maior proporção (3).

Os metais também podem estar na forma suspensa, isto é, associados com partículas coloidais. Como exemplo seriam complexos de metal-ácidos húmicos ou ligados a partículas inorgânicas como argilas e (hidr)óxidos de ferro. É importante salientar que a mobilidade de metais por sua associação com partículas coloidais não se restringe a águas superficiais, sendo importante em solos lateríticos, que contêm grandes quantidades de partículas coloidais.

A permanência dos metais em solução ou suspensão depende de muitos fatores, como sua concentração, da concentração de possíveis ligantes, do potencial redox, pH e da natureza e quantidade de sítios de adsorção presentes na fase sólida (6).

A imobilização dos metais pesados pode ocorrer por meio de um ou mais dos seguintes processos: coagulação de partículas suspensas, adsorção, precipitação ou coprecipitação e difusão no estado sólido. Dentre eles, os dois primeiros são os mais importantes.

A estabilidade de partículas coloidais depende do potencial superficial. A adsorção de contra-íons nas superfícies carregadas

de partículas coloidais diminui a espessura da dupla camada elétrica, podendo resultar em agregação das partículas, permanecendo então os íons ocluídos nos agregados ou sedimentos resultantes.

A oclusão de cátions de metais pesados adsorvidos em (hidr)-óxidos de ferro e manganês, é um fenômeno importante. Em certas condições, a adsorção destes metais pode diminuir o potencial superficial de partículas carregadas e até invertê-lo, facilitando a adsorção de outros cátions.

Quando a adsorção de certas espécies iônicas é acompanhada da dessorção equivalente de outras espécies iônicas, ocorre a troca iônica. Na troca iônica a carga superficial permanece inalterada. A dessorção de espécies iônicas inferior à quantidade de espécies adsorvidas caracteriza a adsorção específica. Como exemplo de troca iônica, parte do cálcio de certas argilas (como a montmoril_onita) pode ser trocado por Zn^{2+} .

O fenômeno de adsorção específica de cátions hidratados em sítios de adsorção presentes nas partículas dos solos, não pode ser descrito como adsorção química ou física da físico-química de superfícies: a camada de moléculas de água de hidratação do cátion adsorvido impede um contato direto com o sítio de adsorção, não ocorrendo portanto ligação química, apesar da atração eletrostática.

Harmsen (8) propõe forças de longo, médio e curto alcance como responsáveis pela adsorção de espécies iônicas em superfícies carregadas. Estas forças de atração são do tipo íon-íon, íon-dipolo, íon-dipolo induzido, dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido e,

dipolo-dipolo oscilante (forças de dispersão). Estas três últimas são forças do tipo van der Waals e dependem da polaridade das espécies elementares, o que dá origem à seletividade na adsorção. As forças de van der Waals também podem ser responsáveis pela adsorção de complexos não carregados, produtos polinucleares de hidrólise e complexos de metais de ácidos fúlvicos. Esta pode ser uma das origens de películas de matéria orgânica que são frequentemente encontradas recobrando partículas de solo, argila e sedimentos (3).

As superfícies em contato com soluções aquosas também podem adsorver espécies orgânicas de cadeia hidrofóbica. Por este motivo, óxidos costumam ser citados como adsorventes de complexos de substâncias com metais.

Íons hidratados também podem ser imobilizados ao se ligarem através de pontes de hidrogênio a superfícies hidroxiladas com as quais estejam em contato.

A adsorção específica de metais pesados pela matéria orgânica e (hidr)óxidos metálicos depende das propriedades químicas dos metais em questão, tais como raio iônico hidratado, polarizabilidade, potencial de ionização, afinidade eletrônica, eletronegatividade, entalpia e entropia de hidratação, constantes de hidrólise e habilidade em formar ligações coordenadas.

Os (hidr)óxidos metálicos amorfos e microcristalinos retêm uma quantidade muito maior de outros metais que os análogos cristalinos, podendo ser comparados a verdadeiras peneiras, por causa de sua grande área superficial.

Os diversos tipos de partículas coloidais costumam ocorrer

associadas. A capacidade relativa de adsorção de íons metálicos pelos diferentes tipos de partículas coloidais ainda não é bem conhecida. Por este motivo, há muitos estudos que visam a extração seletiva das substâncias adsorvidas no complexo coloidal. Esta técnica consiste na utilização de reagentes que atuam de forma mais ou menos específica em determinado componente do complexo coloidal. Por exemplo, a oxidação da matéria orgânica com peróxido de hidrogênio, permite a determinação de íons que a ela estavam presos. Os (hidr)-óxidos de ferro(III) podem ser destruídos por reação com substâncias redutoras como ditionito de sódio e assim por diante. A técnica da extração seletiva, se melhor dominada, pode se tornar uma ferramenta indispensável no conhecimento de como os íons presentes nos materiais superficiais podem ser retidos pelos componentes do complexo coloidal.

O teor encontrado de elementos traços em frações do solo que contenham as partículas coloidais, em sedimentos e em águas pode ser um ótimo indicativo de anomalias geoquímicas. A anomalia é caracterizada pela presença de teores anormais de um ou mais elementos em relação ao seu "background" de dispersão (3). A detecção de anomalias geoquímicas é a principal ferramenta utilizada em prospecção geoquímica, na pesquisa de possíveis jazidas minerais.

Os sistemas naturais foram desde sempre motivo de curiosidade para o homem. Dada a sua complexidade, raramente foi possível descrever suas propriedades sem um procedimento analítico, isto é, o estudo em separado de cada um dos subcomponentes do sistema. Desta forma, a síntese de partículas coloidais como (hidr)óxidos de

ferro e de manganês bem caracterizados e sua utilização na pesquisa de fenômenos relacionados com suas propriedades coloidais tem sido de grande importância para elucidação do papel que cabe a estas substâncias na natureza.

I-3 SÓIS DE (HIDR)ÓXIDOS DE Fe(III)

Um exame da literatura em diversas áreas, tais como físico-química de colóides e de superfícies, geoquímica, química de solos, química inorgânica, bioquímica, engenharia de materiais, estudos de águas e sedimentos, poluição, etc., revela que a compreensão dos fenômenos associados a partículas coloidais de (hidr)óxidos de ferro é motivo de pesquisas constantes com estes materiais.

Os (hidro)óxidos de ferro são conhecidos e utilizados como pigmentos, desde a pré-história e a preocupação do homem com estes materiais e suas complexas associações não é recente.

As ocorrências naturais de (hidr)óxidos de ferro, não são as únicas. Eles podem ser formados como consequência de reações de corrosão de superfícies metálicas. Este processo é indesejado, uma vez que acarreta um desgaste de materiais e consequente prejuízo econômico. A compreensão do fenômeno e dos mecanismos envolvidos na corrosão de superfícies metálicas é uma ferramenta necessária à prevenção ou retardamento da deterioração destas superfícies. Matijević (10), em uma revisão, mostra que os estudos efetuados na área de corrosão, estão essencialmente dirigidos para a compreensão do mecanismo de corrosão, isto é, da reação interface metal-líquido e metal-gás, com formação de núcleos e posteriormente de partículas coloidais. Além disto, a estabilidade das partículas frente a coagulação também tem merecido especial atenção.

As partículas formadas no processo de corrosão podem ser redepositadas sobre superfícies que estejam em contato com o meio

líquido, donde devem ser removidas. A adição de solutos com o objetivo de inibir as reações de corrosão e/ou de dissolver os seus produtos requer o conhecimento dos fenômenos interfaciais, bem como do comportamento coloidal das partículas presentes.

Em geral, há a preocupação de eliminar os (hidr)óxidos metálicos residuais. Em certos casos, (hidr)óxidos de ferro(III) podem ser úteis na remoção de outros cátions hidrolisados, adsorvendo-os na sua interface (11).

A síntese de sôis de (hidr)óxidos de ferro(III) reproduutíveis, contendo partículas monodispersas e de forma definida é imprescindível na pesquisa de propriedades de produtos de corrosão. Esta necessidade estende-se também à elucidação de outros fenômenos nos quais partículas coloidais de (hidr)óxidos de ferro tenham participação relevante.

Na maior parte dos estudos realizados com (hidr)óxidos de ferro(III), estes são obtidos por hidrólise e precipitação de Fe(III) de soluções aquosas de seus sais inorgânicos. Flynn (12), em uma revisão, descreve as etapas destas preparações como envolvendo a formação, envelhecimento e aglomeração de um polímero hidrolítico catiônico com posterior precipitação. Estas reações são lentas à temperatura ambiente, podendo levar meses para se completarem. Foram caracterizadas em solução, antes da precipitação, as espécies Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$. O polímero permanece sem precipitar até que a razão OH/Fe seja igual a 2,5.

Acredita-se que polications de alto peso molecular, do tipo $[\text{Fe}_n(\text{OH})_m]^{2+}$, sejam efetivamente os precursores de dispersões coloi

dais de (hidr)óxidos de ferro(III) e de precipitados termodinamicamente estáveis (13). Segundo os dados de literatura, a fase sólida obtida por precipitação de soluções supersaturadas de sais de Fe(III), varia muito em composição, morfologia e tamanho de partícula. Os fatores que sabidamente influem na natureza do produto formado são a concentração inicial de Fe(III), a natureza do ânion in diferente, a força iônica do meio, o pH, a temperatura e o tempo de envelhecimento (12,13).

Os precipitados obtidos por reação de soluções supersaturadas de Fe(III) com hidróxido são amorfos, passando a formas cristalinas, geralmente α -Fe₂O₃ (hematita) e α -FeOOH (goethita). Esta transformação a morfologias termodinamicamente mais estáveis é lenta a temperatura ambiente (vários anos) ou rápida (em algumas horas), com aquecimento.

Em 1959, Schwertman (14) preparou uma série de (hidr)óxidos de ferro(III) variando as condições iniciais e relacionando-as com o produto obtido. Suas conclusões salientam os seguintes fatores no tipo de (hidr)óxido obtido: valência do íon ferro (II ou III), pH, teor de CO₂ na solução em oxidação e velocidade de oxidação.

A forma cristalina resultante depende, segundo vários autores, da natureza do ânion presente, sendo nitrato, perclorato, cloreto e sulfato, os mais comuns. Goethita é formada na presença de nitrato e de perclorato, enquanto cloreto dá origem a β -FeOOH (akaganeita) (12). Na presença de sulfato, formam-se α -Fe₂O₃ e α -FeOOH. É importante salientar que os ânions mencionados não foram identificados na fase sólida.

O pH (após a precipitação) e a temperatura são fatores decisivos na forma cristalina obtida a partir da precipitação de soluções de nitrato. Bruyn et alii (15) mostraram que altas temperaturas e maiores valores de pH favorecem a formação de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em relação a $\alpha\text{-FeOOH}$, a partir de partículas coloidais de (hidr)óxido de ferro(III) amorfo.

Sóis de (hidr)óxidos de ferro(III) também têm sido sintetizados para a realização de medidas eletrocinéticas, como por exemplo do ponto isoelétrico, p.i.e., destas partículas (16).

As dispersões coloidais de (hidr)óxidos metálicos, contendo partículas com tamanho, forma e composição química uniforme são também modelos para estudos de adsorção de substâncias orgânicas capazes de complexar metais (17-19). O conhecimento das interações entre certos agentes complexantes e (hidr)óxidos metálicos, propicia sua utilização na descontaminação química de reatores nucleares refrigerados a água. Estes estudos também encontram aplicação em flotação de minérios, condicionamento de solos (20) e despoluição de águas.

Além da hidrólise de sais de Fe(III) partículas coloidais de (hidr)óxidos de Fe(III) podem ser obtidas oxidando compostos de ferro elementar e de Fe(II).

A primeira referência à obtenção de sóis de (hidr)óxido de Fe(III) a partir da oxidação de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ com peróxido de hidrogênio data de 1923. Freundlich e Wosnessensky (21) obtiveram um sol de Fe_2O_3 em água, coloidalmente estável por períodos de até três meses e com partículas positivamente carregadas. Os autores já men-

cionavam que excesso de H_2O_2 , provocava o turvamento do sol.

Outros autores (22-25) utilizando a técnica de Freundlich e Wosnessensky obtiveram sôis de $\alpha\text{-FeOOH}$, nos quais foram efetuados estudos diversos visando o conhecimento do comportamento do sol frente à coagulação.

Em 1980, Joeques et alli (26,27) prepararam um sol de (hidr)-óxido de ferro(III) em etanol, oxidando $Fe(CO)_5$ com H_2O_2 (aq.). O sol obtido com partículas monodispersas de composição polimérica aproximada $[Fe(OH)_{2,7}(CH_3COO)_{0,3}]_n$ (28), por ser reprodutível e de fácil preparação, tornou-se objeto de investigação como sistema coloidal per se. Além do etanossol, foram obtidos outros sôis, através da mesma reação, porém em outros solventes orgânicos (clorofórmio, metanol, dimetilsulfóxido, acetona, benzeno, propanol, isopropanol, butanol, pentanol, hexanol e dioxano). Muitos destes sôis possuíam grandes semelhanças com o etanossol, quanto ao aspecto visual e estabilidade coloidal. Apesar disto, o etanossol foi estudado com maior detalhe.

Sôis em solventes não aquosos não são usuais. Rooy, Bruyn e Overbeek (29) diluíram hidrossôis concentrados de prata, iodeto de prata e goethita em metanol, etanol, isopropanol e acetona, com o objetivo de estudar o comportamento dos organossôis resultantes frente a adição de pequenas quantidades de eletrólitos.

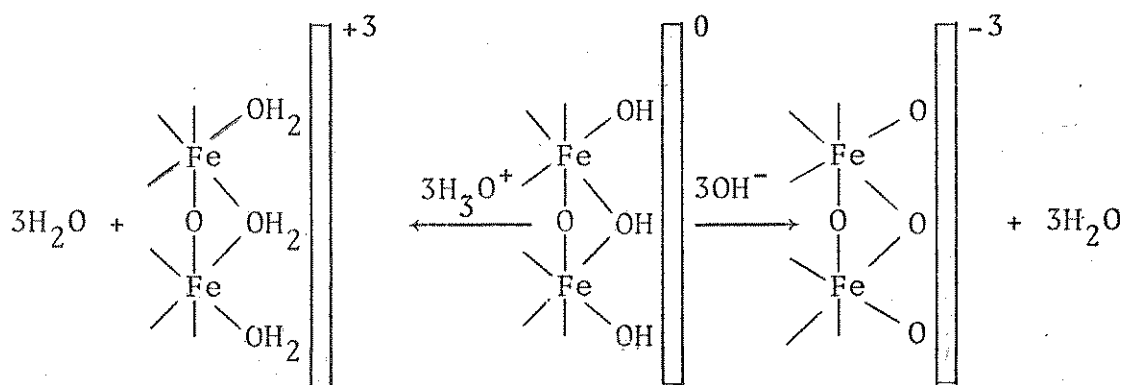
Hamada e Matijević (30) prepararam partículas cúbicas de hematita por precipitação de cloreto férrico em soluções de água-etanol. A morfologia das partículas obtidas nestas misturas de solvente é diferente da obtida em água pura, indicando que tais modifica

ções de estrutura refletem um diferente mecanismo de crescimento das faces dos cristais, o qual, por sua vez, depende da natureza das interações soluto/solvente.

I-4 ESTABILIDADE COLOIDAL E CINÉTICA DE COAGULAÇÃO*

I.4.1 A Dupla Camada Elétrica

A superfície das partículas de um sol costuma ser eletricamente carregada. A origem desta carga elétrica superficial está na interação da partícula com o meio de dispersão. Se o meio for aquoso, a superfície adquire cargas através da adsorção de íons H^+ ou OH^- ou através da dissociação de sítios superficiais resultando em cargas positivas ou negativas. Parks e Bruyn (7) mostraram como isto pode ocorrer com a partícula hidroxilada de hematita:



* A formação de agregados por instabilização das partículas de um sol é denominada indistintamente como coagulação e floculação por muitos autores. Outros preferem definir coagulação como a formação de agregados compostos, resultando em separação macroscópica de um coágulo e floculação como a formação de uma estrutura solta e aberta, o floco, que pode ou não separar-se macroscopicamente (31). Neste trabalho, será utilizado somente o termo coagulação significando a instabilização coloidal do sol por adição de eletrólito pois conforme recomendação de la Mer (32), o termo floculação poderia se restringir à instabilização provocada por adição de macromoléculas à dispersão coloidal.

A superfície carregada adsorve íons, íons solvatados e moléculas de solvente resultando na dupla camada elétrica. Existem vários modelos que procuram descrever qualitativa e quantitativamente a dupla camada elétrica. Um dos mais conhecidos é o de Stern, de 1924, que a divide em duas regiões: uma interna que pode conter íons adsorvidos e outra difusa, na qual os íons se encontram distribuídos conforme a influência de cargas elétricas e do movimento térmico. Um modelo anterior ao de Stern, o de Gouy-Chapman, utiliza a distribuição de Poisson-Boltzman para descrever as concentrações de íons a partir da superfície. Nas proximidades da superfície carregada a concentração de contra-íons é maior e diminui com a distância à superfície, enquanto a distribuição de co-íons ocorre de maneira oposta. Através deste modelo, é possível prever o potencial elétrico ψ a uma distância x da superfície, onde o potencial é ψ_0 . Para baixos potenciais, a expressão é

$$\psi = \psi_0 [\exp - Kx] \quad (I - 1)$$

onde K é o parâmetro de Debye = $(\frac{2e^2 N c z^2}{\epsilon k T})^{1/2}$

onde e é a carga elementar, N é o número de Avogadro, c e z , a concentração e carga dos contra-íons, respectivamente, ϵ a constante dielétrica do meio, k a constante de Boltzman e T a temperatura absoluta.

$1/K$ costuma ser utilizada como uma medida da espessura da dupla camada difusa. O modelo de Gouy-Chapman ainda prevê uma rela

ção entre o potencial superficial ψ_0 com a densidade de carga ρ_0 da superfície, que para potenciais baixos é $\rho_0 = \epsilon K \psi_0$.

Stern, ao considerar o tamanho finito dos íons, criou um novo plano, de potencial ψ_d , localizado a uma distância da superfície carregada, igual ao raio do íon hidratado a ela adsorvida de forma não específica. O potencial diminui linearmente de ψ_0 até ψ_d e deste exponencialmente até 0 na dupla camada difusa.

Dentro da camada de Stern pode ocorrer adsorção específica, isto é, íons ligados à superfície por forças eletrostáticas e/ou de van der Waals suficientemente fortes para se sobreponem à agitação térmica (33).

Nas imediações do plano de Stern, há um plano de cisalhamento, onde a viscosidade varia de forma abrupta, pois além dos íons, há uma camada de solvente ligada à superfície. O potencial neste ponto é o potencial eletrocinético ou potencial zeta (ζ). Na prática, o plano de cisalhamento pode ser encarado como a fronteira entre a unidade de eletrocinética e a região difusa da dupla camada elétrica. O potencial zeta é utilizado como parâmetro elétrico para caracterizar a partícula.

O modelo de Stern da dupla camada elétrica foi aperfeiçoado por Grahame em 1947 (33,34). A camada de Stern foi dividida em dois novos planos: o interno de Helmholtz, p.i.H., definido pela distância entre a superfície e o raio de íons a ela ligados, desidratados pelo menos desta direção. E o plano externo de Helmholtz, p.e.H., coincidente com o plano de Stern, uma vez que é definido como a distância entre a superfície e cátions hidratados a ela ligados. A Figura I-2 é um esquema detalhado da dupla camada elétrica com os

planos acima descritos.

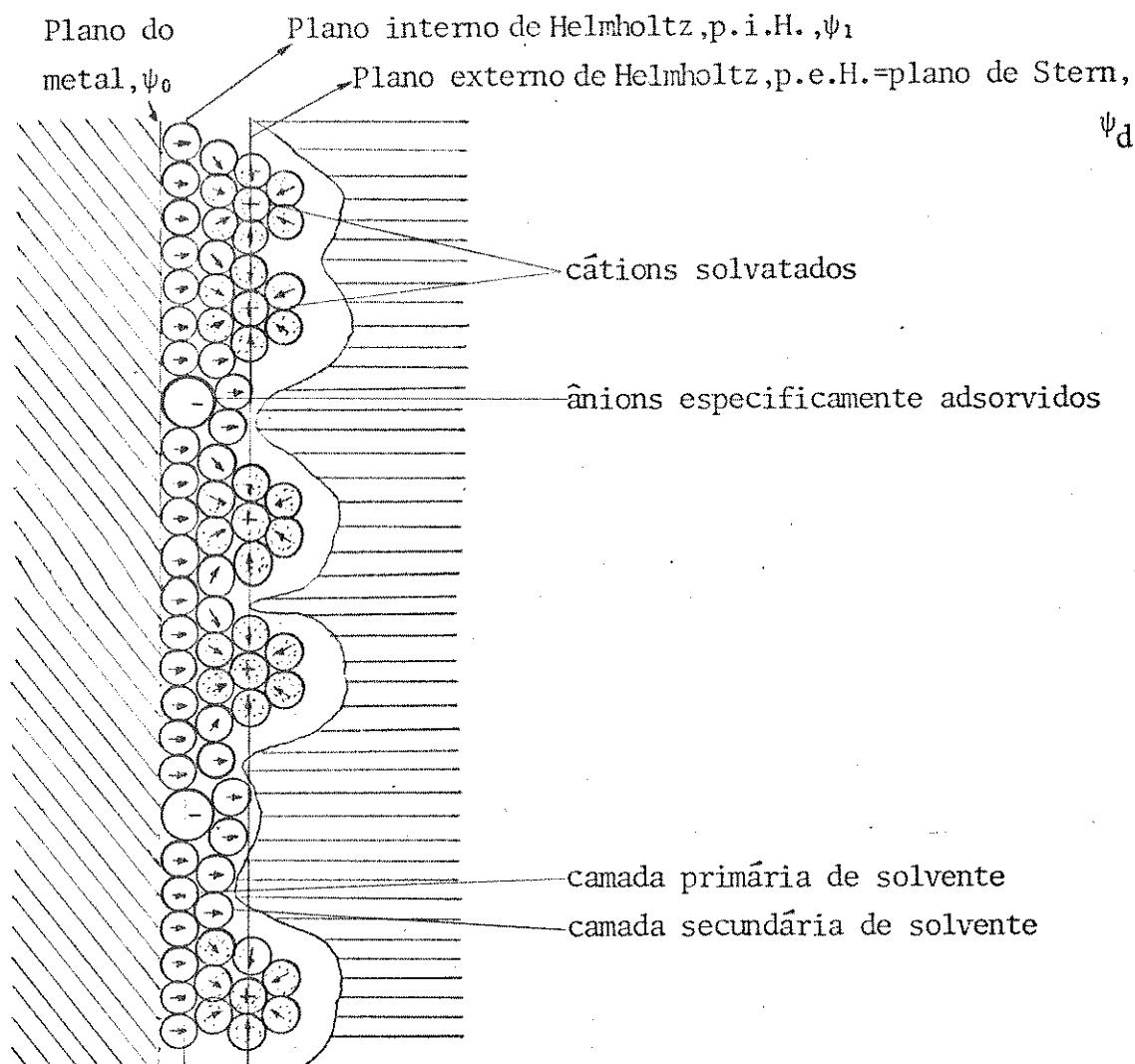


Figura I-2: Esquema da dupla camada elétrica(extraída da ref. 35).

I.4.2 Estabilidade e Coagulação

A discussão sobre as causas da estabilidade coloidal de disppersões lifóbicas remonta ao final do século passado. No início dos anos 1900, a estabilidade já era atribuída à existência de cargas elétricas na superfície das partículas. Alguns autores acreditavam que a estabilidade podia ser explicada pelos princípios da termodi

nâmica. Overbeek (34), provou que a energia livre da dupla camada e a entropia das partículas desagregadas (que atuaria contra a coagulação) possuíam valores muito pequenos para que lhes pudesse ser atribuída a estabilidade no sentido termodinâmico. Supôs-se então a existência de uma força desconhecida, relacionada com a solvatação das partículas coloidais, as quais passariam a se repelir mutuamente.

Outro fato que provocava controvérsias era a instabilização de dispersões coloidais liofóbicas pela adição de pequenas concentrações de eletrólitos. A concentração crítica de coagulação (c.c.c.) de eletrólito inerte necessária para a coagulação de sôis liofóbicos depende da carga elétrica dos íons de carga contrária à da superfície e, em menor proporção, da temperatura e intervalo de tempo de mistura do sol e eletrólito. Por outro lado, ela praticamente independe da natureza específica dos íons, da carga dos co-íons e da concentração do sol. Tais generalizações fazem parte da regra de Schulze-Hardy (33). Trata-se de uma regra empírica, que permite prever com razoável precisão a c.c.c. de sôis liofóbicos, bem como a razão entre as c.c.c. de íons mono, bi e trivalentes.

A questão da estabilidade coloidal de sôis liofóbicos é essencialmente quantitativa. Em outras palavras, a velocidade com que um sol coagula dará a informação precisa a respeito da sua estabilidade. O tempo necessário para que ocorra a coagulação é função da temperatura, tamanho e geometria das partículas e da sua interação quando próximas (34).

A adição de eletrólitos em concentração superior à c.c.c.,

elimina a repulsão entre as partículas, resultando na sua coagulação rápida. Em 1916, Smoluchowski (36) propôs uma teoria para explicar a velocidade de coagulação de colóides liofóbicos em função do coeficiente de difusão das partículas no meio. Esta teoria, inicialmente destinada a sôis monodispersos com partículas esféricas, supõe que no tempo $t = 0$, a repulsão entre as partículas é eliminada (adição de excesso de eletrólito).

Parte-se do pressuposto de que a coagulação envolve colisão entre duas partículas. (Colisões de 3 ou mais partículas seriam muito improváveis). Assim, se n é o número total de partículas de qualquer espécie (monômeros, dímeros, etc.) presentes por cm^3 na dispersão a qualquer instante, então:

$$-\frac{dn}{dt} = k_2 n^2 \quad (\text{I-2})$$

onde k_2 é uma constante de velocidade. Se k_2 é constante, isto é, se a energia de ativação para coagulação independe do tempo de reação, a integração é imediata:

$$\frac{1}{n} = k_2 t + \frac{1}{n_0} \quad (\text{I-3})$$

onde n_0 é o número total de partículas de qualquer espécie presentes no tempo t_0 .

Quando se considera que a $t=t_0$ a energia de repulsão entre as partículas é eliminada, toda colisão entre duas partículas causa agregação. Assim, o processo é controlado por difusão, e

$$n = \frac{n_0}{1 + 8\pi D a n_0 t} \quad (\text{I-4})$$

onde \underline{D} é o coeficiente de difusão das partículas no meio e \underline{a} o seu raio. Se $D = kT/6\pi\eta a$, então, combinando 3 e 4:

$$k_2^0 = \frac{4kT}{3\eta} \quad (\text{I-5})$$

Chama-se K_2^0 de constante de velocidade de coagulação rápida e η o coeficiente de viscosidade do meio.

Quando a $t=t_0$ não foi eliminada a energia de repulsão, o número de colisões efetivas é menor que no caso anterior, em proporção $1/w$. A razão de estabilidade, definida como

$$w = \frac{k_2^0}{k_2} \quad (\text{I-6})$$

representa a relação entre as constantes de velocidade para coagulação rápida (repulsão nula) e para coagulação lenta (repulsão não nula).

Na década de 20, diversos autores testaram a teoria de Smoluchowski (37-39), para hidrossóis de Se, Au e Ag. A conclusão unânime foi que na região de coagulação rápida a teoria e os dados experimentais ajustavam-se perfeitamente. Já na região de coagulação lenta, isto não era verificado: a teoria previa maior velocidade de coagulação que a obtida experimentalmente.

Este insucesso deveu-se ao fato de não haver conexão entre o fator de estabilidade w e grandezas como potencial da dupla camada elétrica, concentração de eletrólitos, etc. Em 1934, Fuchs (34)

reformulou a teoria considerando formalmente que na região de coagulação lenta a quantidade de eletrólito presente não era suficiente para eliminar a barreira energética de repulsão entre as partículas. Sua expressão teórica relacionava o fator de estabilidade w com a energia potencial de interação

$$w = 2a \int_{2a}^{\infty} \exp \left[-\frac{V}{kT} \right] \frac{dR}{R^2} \quad (I-7)$$

sendo R a distância de interação, de centro a centro das partículas, V a energia potencial de interação, k a constante de Boltzman e T a temperatura absoluta.

A energia de interação V é dada pela soma de $V = V_A + V_R$, isto é, da energia de atração entre as partículas, devido a forças de van der Waals e da energia repulsiva devida à interação das duplas camadas elétricas.

O tratamento exato destas forças foi desenvolvido independentemente por Derjaguin e Landau (40) e Verwey e Overbeek (41) na década de 40. Esta teoria, conhecida como D.L.V.O. baseia-se nos seguintes fatos: a força de van der Waals diminui com H , isto é, a distância entre as partículas, e a força repulsiva decai exponencialmente como $\exp [-KH]$, onde K é o parâmetro de Debye-Hückel, já visto na expressão (I-1).

Uma expressão simplificada para a energia de atração V_a , entre duas esferas idênticas de raio a considerando $H \ll a$ é dada por

$$V_a = -\frac{Aa}{12H} \quad (I-8)$$

A é a constante de Hamaker, dependente da natureza das partículas e do meio, possuindo valores entre $0,5-5 \times 10^{-20}$ J para sais e óxidos em água (42).

A energia repulsiva V_R , resultante da superposição das partes difusas das duplas camadas elétricas existentes em torno de duas partículas esféricas geralmente é utilizada sob uma forma simplificada em relação a original, por esta ser extremamente complexa (33,34,43). Uma expressão simplificada é

$$V_R = \frac{B \epsilon k^2 T^2 a \gamma^2}{z^2} \exp [-KH] \quad (I-9)$$

B = constante = $4,36 \times 10^{20} \text{ A}^{-2} \text{ s}^{-2}$

z = carga do íon oposto

ϵ = constante dielétrica do meio

H = menor distância entre as esferas de raio a

$$\gamma = \frac{\exp[ze\psi_d/2kT] - 1}{\exp[ze\psi_d/2kT] + 1}$$

onde z é a carga do contra-íon, e a carga elementar e ψ_d o potencial na camada de Stern.

A energia potencial de interação V em função da distância entre as superfícies de duas partículas esféricas resulta em curvas do tipo mostrado na Figura (I-3).

Quando V_{\max} é suficientemente grande, a curva representa um sistema estável. O aumento da concentração e/ou da carga dos contra-íons provoca uma compressão das partes difusas das duplas camadas elétricas que envolvem as partículas, reduzindo o intervalo de

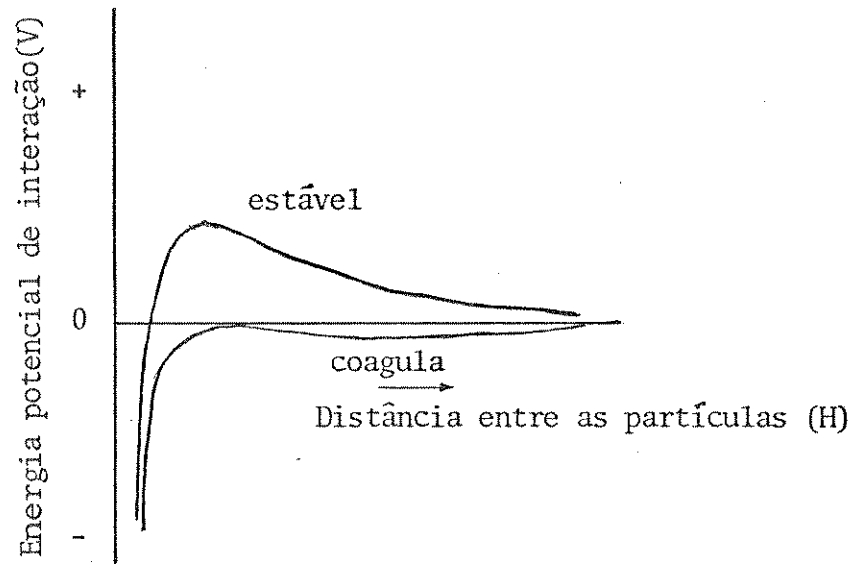


Figura I-3: Curvas de energia potencial de interação entre duas partículas , em função da distância entre seus centros. (Extraída da referência 33).

repulsão e conseqüentemente V_{\max} . O sistema coagula quando V_{\max} é pequeno se comparado com kT .

Levando em conta somente a energia potencial de interação entre as duas partículas esféricas, é possível obter uma expressão para a concentração crítica de coagulação (c.c.c.) de um eletrólito indiferente, isto é, em condições de $V=0$ e $\frac{dV}{dH} = 0$

$$V = V_R + V_A = \frac{B\epsilon k^2 T^2 a \gamma^2}{z^2} \exp[-KH] - \frac{Aa}{12H} = 0 \quad (I-10)$$

$$\frac{dV}{dH} = \frac{dV_R}{dH} = \frac{dV_A}{dH} = -KV_R - \frac{V_A}{H} = 0 \quad (I-11)$$

sendo $KH=1$, a expressão final para a concentração de coagulação é

$$c.c.c. = \frac{9,75 B^2 \epsilon^3 k^5 T^5 \gamma^4}{e^2 N_A^2 z^6} \quad (I-12)$$

A expressão acima foi derivada da teoria D.L.V.O. Recentemente Overbeek (42) deduziu outra expressão que leva em consideração a adsorção de contra-íons na camada de Stern. As correções introduzidas resultam em valores de c.c.c. que diferem por um fator de 0,46182 dos obtidos por I-12.

Para altos valores de ψ_d , $\gamma \rightarrow 1$, a expressão I-12 se reduz a

$$c.c.c. = c' \frac{\epsilon^3}{A^2 z^6} \quad (I-13)$$

onde c' é uma constante.

E para baixos valores de ϕ_d ,

$$c.c.c. = c'' \frac{\epsilon^3 \phi_d^4}{A^2 z^6} \quad (I-14)$$

onde c'' é constante.

A expressão (I-12) contém embutida uma relação entre a c.c.c. e o valor do potencial de Stern, ψ_d , através de γ (ver equação I-9). Segundo Lyklema (44), sob condições de coagulação, o potencial ϕ_d é da ordem de 10-20 mV, mesmo que o potencial superficial ψ_0 seja de várias centenas de mV. Portanto, quaisquer pequenos erros cometidos na avaliação da queda de potencial de $\psi_0 - \psi_d$, pode levar a graves erros no valor de ψ_d e, portanto, ao critério de estabilidade.

O valor da c.c.c. depende de ϵ^3 (ver I-12). Dispersões em

álcoois, cetonas e de álcoois com água efetivamente possuem valores de coagulação inferiores aos análogos em água (29). Em sistemas de baixa constante dielétrica a concentração de eletrólito dissociado é pequena e a espessura da dupla camada elétrica é elevada. Desta forma, sistemas não-aquosos seriam estáveis eletrostaticamente. Apesar disto, o potencial ψ_0 destes sistemas geralmente é baixo e diminui muito lentamente com a distância entre as partículas. Como a intensidade do campo elétrico ($E = -\text{grad } \psi$) é pequena, a repulsão é menor comparada a um sistema aquoso, embora o alcance da força de repulsão seja grande.

Existe uma relação teórica importante entre o fator de estabilidade w e a concentração de eletrólito, para valores da constante de Hamaker (A) e ψ_d constantes. Uma das maneiras de apresentá-la é dada por Reenrik e Overbeek (43), através de

$$\log w = k_1 \log c_e + k_2 \quad (\text{I-15})$$

onde c_e é a concentração de eletrólito e k_1 e k_2 são constantes. Em outras palavras, em baixas concentrações de eletrólito existe uma relação linear entre $\log w$ e $\log c_e$ que é dada por

$$\frac{d \log w}{d \log c_e} = -2,15 \times 10^7 \frac{a \gamma^2}{z^2} \quad (\text{I-16})$$

sendo a o raio das partículas, z a carga dos contra-íons. A expressão (I-16) é válida quando o meio de dispersão é a água a 25°C.

Os resultados experimentais de cinética de coagulação podem

ser utilizados para avaliar o potencial de Stern ψ_d e a constante de Hamaker (43). Apesar disto, Lyklema (44) alerta quanto a validade dos dados assim obtidos por nunca ter sido estabelecida uma relação exata entre o potencial zeta ζ , potencial de Stern ψ_d e estabilidade.

A teoria D.L.V.O. prevê somente forças atrativas e repulsivas de origem elétrica entre as partículas coloidais. Muitos estudos de estabilidade coloidal não conseguiram estabelecer uma relação direta entre a teoria e os resultados experimentais. Foi sugerida a existência de uma força estrutural, originária de moléculas adsorvidas (solvente ou substâncias de baixo peso molecular) à superfície das partículas. No caso de solvente adsorvido, as forças são de solvatação V_s . Jafelicci (28) cita um exemplo hipotético em que o cálculo da força de solvatação resulta ser da ordem de grandeza das forças atrativas de van der Waals.

As forças de solvatação, de caráter essencialmente repulsivo, necessitam que uma quantidade mínima de contra-íons estejam ligados à superfície. Sua magnitude tem um decaimento exponencial rápido e seu alcance é da ordem de 1 nm, ou seja, alguns diâmetros moleculares. Lyklema (44) cita as forças estruturais como sendo tudo aquilo que não pode ser compreendido ou que está além da teoria D.L.V.O., sendo portanto um dos maiores desafios da química interfacial.

A teoria D.L.V.O. propõe que as dispersões coloidais liofóbicas sejam somente cineticamente estáveis e este é praticamente um dogma da química coloidal. Recentemente voltou a ser discutida a

possibilidade de certas dispersões liofóbicas poderem ser também termodinamicamente estabilizadas (45). Demonstrou-se que dispersões de sólidos em líquidos, termodinamicamente estáveis, podem ser obtidas se a adsorção na interface planar for o suficiente para provocar um abaixamento da tensão interfacial de maneira que $|\Delta\gamma| \geq \gamma_0$, onde γ_0 é a tensão interfacial no p.c.z. (ponto de carga zero).

Outro aspecto que não deve ser ignorado ao se tratar de estabilidade coloidal é a composição química das superfícies das partículas dispersas bem como do meio, que pode conter misturas de solutos de grau variável de complexidade. As interações que ocorrem na interface sólido-solução são responsáveis pela estabilidade coloidal e segundo Matijević (46) as propriedades de um sol somente podem ser explicadas se os processos químicos em solução e na superfície das partículas forem completamente elucidados.

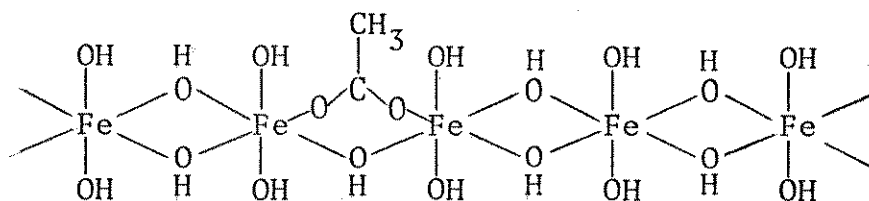
I-5 O ETANOSSOL DE (HIDR)ÓXIDO DE FERRO(III)

O etanossol de (hidr)óxido de ferro(III) foi anteriormente preparado e caracterizado por Joeques e Jafelicci (26-28). Trata-se de uma dispersão coloidal de partículas esféricas, monodispersas e morfológica e coloidalmente estáveis por longos períodos de tempo (mais de um ano). O pó resultante da evaporação do solvente não difrata raios-X CuK_α indicando que o material disperso é amorfo. A mudança do meio de dispersão de etanólico para aquoso, através de diálise, provoca alterações estruturais nas partículas, que foram observadas por microscopia eletrônica. A difração de raios-X dos pós obtidos por evaporação da água revelou tratar-se de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) a nova fase sólida.

A evaporação do solvente e posterior tratamento térmico do pó resultante mostrou que as partículas cristalizam a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, quando aquecidas a temperaturas superiores a 250°C . Estas transformações foram observadas através de espectroscopia de infravermelho.

O tamanho das partículas do etanossol determinado por microscopia eletrônica, variou entre 20 e 110 nm para diferentes condições de preparação.

Segundo Jafelicci (28), a provável estrutura das partículas seria a de um polímero polinuclear contendo pontes hidroxio e acetato, de composição $[\text{Fe}(\text{OH})_{2,7}(\text{CH}_3\text{COO})_{0,3}]_n$ ou



Jafelicci atribuiu às pontes acetato a elevada estabilidade morfológica das partículas do (hidr)óxido de ferro(III) em etanol. Por outro lado, determinações de concentração crítica de coagulação (c.c.c.) das partículas do sol etanólico com diversos sais de ânions monovalentes mostraram que as partículas são instáveis em concentrações de eletrólito 1:1 e 2:1 iguais ou superiores a 5×10^{-3} mol.dm⁻³.

I-6 OBJETIVOS

O etanossol de (hidr)óxido de Fe(III) obtido pela oxidação de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ em etanol com H_2O_2 (aq.), é um dos raros exemplos conhecidos de sol isodisperso, amorfo e coloidalmente estável em meio não aquoso. Por isso, é um sistema modelo para o estudo das propriedades e características coloidais da fase sólida.

Embora parte da sua caracterização já estivesse feita, várias questões estavam ainda em aberto.

Este trabalho se propôs a:

1- Determinar quais são as variáveis envolvidas no controle do tamanho das partículas formadas. Este objetivo é importante sob o aspecto da preparação de sôis com partículas de tamanho pré-determinado.

2- Determinar a estequiometria da reação entre $\text{Fe}(\text{CO})_5$ etanólico e H_2O_2 (aq.), ainda indefinida.

3- Determinar as causas da estabilidade coloidal do etanossol:

a) verificar se a coagulação por adição de eletrólito obedece à regra de Schulze-Hardy;

b) verificar se a coagulação obedece à equação de Smoluchowski.

Este objetivo é importante para estabelecer o tipo de interação partícula-partícula e partícula-solvente.

4- Estudar o processo de dissolução das partículas para verificar o acesso do solvente ao interior da partícula. Este objeti

vo se justifica pela importância das reações e/ou modificações químicas que o material sólido pode sofrer.

5- Estudar o processo de cristalização do material amorfo.

Este objetivo se justifica desde que os processos de formação dos diversos óxidos de ferro não são totalmente conhecidos.

CAPÍTULO II - EXPERIMENTAL

II-1 MATERIAIS E APARELHAGEM

Foram empregados os seguintes reagentes: pentacarbonilferro (0) (BASF), etanol p.a. redistilado e peróxido de hidrogênio p.a., padronizado através da medida do volume de O_2 desprendido na reação de H_2O_2 com excesso de $KMnO_4$, em meio ácido (47). Todos os demais reagentes utilizados a serem citados foram de pureza analítica. A vidraria utilizada foi lavada com água e detergente, enxaguada com água, com HCl 12,6 M para retirar traços de ferro, novamente com água destilada e finalmente com água bidestilada. Este procedimento de limpeza foi adotado em todo o trabalho experimental.

As medidas de densidade ótica foram efetuadas em espectrofotômetro B382 da Micronal. Os espectros de infravermelho do material disperso foram obtidos em espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 399B. O espectro de infravermelho dos gases foi obtido em espectrofotômetro Shimadzu, modelo IR408.

II-2 PREPARAÇÃO DAS DISPERSÕES

No decorrer da pesquisa, foram preparadas mais de trinta dispersões diferentes. A diferença entre as dispersões preparadas foi relativa à concentração dos reagentes e à adição de pequenas quantidades de ácido acético ou de acetato de sódio durante o preparo. No mais, procurou-se manter sempre o mesmo procedimento prático. Pa

ra exemplificar, em balão volumétrico de 100 ml, contendo 80 ml de etanol, são solubilizados 0,25 ml de $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Em seguida são adicionados 10 ml de H_2O_2 1,8 M e completa-se o volume com etanol. O conteúdo do balão é homogeneizado através de agitação por movimentos rápidos de inversão. O início da reação é imediato, com forte despreendimento de gás, e mudança de coloração; é feita uma agitação periódica da maneira acima descrita.

Nas dispersões preparadas com adição de acetato de sódio ou de ácido acético, um ou outro foram introduzidos no balão imediatamente após a solubilização de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ no etanol. Também fez-se uma experiência de adição do ácido acético e de acetato de sódio ao etanol puro, seguida do procedimento normal de preparação das dispersões. Em ambos os casos, adição de NaCH_3COO ou CH_3COOH , antes ou após a solubilização de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, foram observadas as mesmas alterações macroscópicas no aspecto das dispersões resultantes. Todas as dispersões foram estocadas em frascos de vidro com tampa de plástico.

II-3 IDENTIFICAÇÃO DOS GASES

Os gases gerados na reação de formação do etanossol foram coletados em uma cela de vidro com janelas de brometo de potássio, previamente evacuada. O conteúdo da cela foi imediatamente analisado por espectroscopia de infravermelho.

II-4 CARACTERIZAÇÃO DAS DISPERSÕES

O teor de ferro oxidado nas dispersões foi determinado após dissolução de uma alíquota das mesmas em ácido clorídrico concentrado e posterior redução do Fe(III) a Fe(II) com hidroquinona ou cloridrato de hidroxilamina e complexação do Fe(II) com 1,10-fenantrolina em faixa de pH 3-6 (47). As leituras de densidade ótica do complexo resultante foram efetuadas em $\lambda = 510$ nm. O teor de Fe(II) foi obtido através do mesmo procedimento, sem adição de redutor.

Espectros de infravermelho dos pós, obtidos após secagem das dispersões, foram utilizados como informativos do grau de ordenamento das partículas do sol. A secagem das amostras foi efetuada ou à temperatura ambiente, sob pressão reduzida ou por aquecimento suave de uma alíquota da dispersão em chapa elétrica. Os pós resultantes foram misturados com brometo de potássio, na proporção de 1:100, na forma de pastilhas, e analisados por espectroscopia de infravermelho. Como controle, também se obteve um espectro utilizando Nujol como solvente.

A isodispersidade dos sôis obtidos foi avaliada através da observação de ocorrência de efeito Tyndall de ordem superior, HOTS (48). O fenômeno é melhor observado inclinando-se lateralmente o frasco, contra a luz branca: a aparecimento de reflexos esverdeados na interface líquido/ar dentro do frasco é uma evidência de partículas monodispersas.

O tamanho relativo das partículas entre as diferentes dispersões foi avaliado através da medida da densidade ótica dos sôis

diluídos em $\lambda = 650$ nm. A diluição foi de 1:10 ou 2:10 com etanol 90%.

A concentração crítica de coagulação (c.c.c.), isto é, a concentração mínima de eletrólito necessária para provocar uma alteração mensurável no estado de agregação das partículas, foi determinada para três sais: cloreto de lítio, acetato de sódio e sulfato de sódio. Transferiram-se alíquotas de 0,5 ml de dispersão para uma série de tubos de vidro com tampa rosqueada. Adicionaram-se quantidades bem definidas do eletrólito em questão, num intervalo de concentração razoavelmente próximo à c.c.c. Em seguida, fechou-se o tubo de ensaio e homogeneizou-se seu conteúdo através de alguns movimentos de inversão. Os tubos foram mergulhados em banho termostatizado a $(25 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas para LiCl e NaCH_3COO e 7 horas para Na_2SO_4 . Após este período os tubos foram cuidadosamente retirados do banho e procedeu-se à leitura da densidade ótica do sobrenadante em $\lambda = 550$ nm.

II-5 DISSOLUÇÃO DAS PARTÍCULAS DO ETANOSSOL COM ÁCIDO ACÉTICO

Transferiu-se uma alíquota (3,0 ou 5,0 ml) da dispersão para balão volumétrico de 10 ml. Adicionou-se aproximadamente 3 ml de ácido acético glacial. Em seguida completou-se o volume com etanol 90%, a concentração etanólica aproximada das dispersões. Todas as dissoluções foram efetuadas em duplicata. Acompanhou-se a reação de dissolução através da medida da densidade ótica em $\lambda = 540$ nm, em celas de vidro de 1 cm. Trata-se de uma reação lenta, razão pe-

la qual efetuou-se as medidas a intervalos de 15 a 30 minutos, durante aproximadamente 400 minutos. Nos intervalos entre as leituras, a mistura reacional foi mantida em tubos de vidro Pyrex com tampa rosqueada, para evitar a evaporação de solvente. Além disto, após cada leitura foi necessário lavar as celas de vidro com ácido clorídrico diluído para retirar traços de colóide adsorvido nas paredes. Algumas reações de dissolução foram acompanhadas mantendo-se os tubos em banho termostatizado a $(25 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$ do qual só foram retirados para se efetuarem as medidas.

II-6 CINÉTICA DE COAGULAÇÃO

Para o estudo de cinética de coagulação dos etanossóis: o eletrólito utilizado foi Na_2SO_4 em solução contendo 60% em volume de etanol e 40% de água. Esta foi também a concentração de solvente utilizada para diluir o sol. Para cada medida, transferiram-se 2,0 ml do sol diluído para uma cela de vidro de 1 cm já colocada no espectrofotômetro. Adicionaram-se alíquotas de 0,5 ml de eletrólito, de maneira que sua concentração final cobrisse um amplo intervalo, isto é, desde inferior e próximo à c.c.c., até 1000 vezes superior. Em seguida o conteúdo da cela foi homogeneizado através da rápida introdução de um pequeno bastão de vidro com minúsculos bastonetes perpendiculares na sua extremidade em contato com a dispersão e fechou-se a portinhola do espectrofotômetro. A partir deste momento, iniciaram-se as leituras de densidade ótica em intervalos de 5 segundos, durante 2 minutos em $\lambda = 650 \text{ nm}$. O lapso de tempo

entre a mistura, homogeneização e primeira leitura foi, em média, de 5 segundos. Este tempo foi considerado nos cálculos, tomando-se como valor da densidade ótica no tempo zero, o de 2,0 ml de dispersão diluídos com 0,5 ml de solvente. Todas as medidas foram efetuadas à temperatura ambiente, isto é, $(24 \pm 1)^{\circ}\text{C}$.

II-7 ESTUDOS DE CRISTALIZAÇÃO

Os estudos de cristalização das partículas do sol envolveram três tipos de experimentos: no primeiro evaporou-se o solvente e redispersou-se o pó residual em igual volume de água bidestilada, com auxílio de ultrassom; no segundo, efetuou-se a simples diluição de uma alíquota da dispersão em igual volume de água bidestilada. No terceiro e último, evaporou-se o solvente da dispersão até um décimo do seu volume original, voltando-se em seguida a diluí-la a este volume, mas com água bidestilada.

Das dispersões resultantes, foram pipetadas pequenas alíquotas periodicamente, que após secagem do solvente foram utilizadas para avaliar as transformações morfológicas ocorridas no material disperso, através de espectroscopia de infravermelho, conforme já descrito em II-4.

II-8 A DISPERSÃO DO MATERIAL LATERÍTICO

Foi utilizada uma laterita formada por alteração de um diábásio, coletada em Lajes (SC).

A laterita foi inicialmente triturada em almofariz de porcelana, até se obter um pó uniforme. Este material foi seco em estufa a 110°C até peso constante. O teor de óxidos de ferro livres foi determinado conforme a técnica descrita por Hesse (49). Inicialmente os óxidos de ferro livres foram extraídos com uma solução tampão de ácido cítrico com citrato de sódio (pH 6), sendo em seguida reduzidos com ditionito de sódio. Da solução obtida após centrifugação, pipetou-se uma alíquota à qual foi adicionada ácido perclórico. Após evaporação até quase a secura, solubilizou-se o resíduo em ácido clorídrico diluído. Efetuou-se então a determinação espectrofotocolorimétrica dos óxidos de ferro por complexação deste com 1,10-fenantrolina, conforme descrito em II-4.

Os experimentos de dispersão do material laterítico foram efetuados da seguinte forma: transferiram-se 0,5 g de pó para uma série de tubos de tampa rosqueada. Adicionaram-se a cada um deles 5,0 ml de um dos seguintes solventes: etanol, etanol 90% e água bi destilada. Após fechados, os tubos foram colocados sob ultrassom durante 15 minutos. Em seguida, os tubos permaneceram em repouso durante 21 horas.

O sobrenadante de cada um dos tubos foi pipetado para outros tubos. A quantidade de material disperso em cada um dos solventes foi determinada por secagem de uma fração do sobrenadante e pesagem do resíduo obtido. Ademais, uma pequena alíquota do sobrenadante foi diluída, tendo-se lido o valor da densidade ótica em $\lambda = 650 \text{ nm}$.

CAPÍTULO III - RESULTADOS

III-1 AS DISPERSÕES

Durante o desenvolvimento do trabalho experimental foram preparadas mais de trinta dispersões etanólicas de (hidr)óxido de ferro(III). Estes etanossóis podem ser classificados em três grupos, de acordo com o tamanho das partículas obtidas. Visualmente, as dispersões são de cor marrom avermelhado. As dispersões com partículas pequenas, são de cor profunda. As mais turvas, de cor avermelhada, possuem partículas maiores, que sedimentam no fundo do frasco após poucos dias de repouso.

Todas as dispersões preparadas apresentaram efeito Tyndall de ordem superior (HOTS) característico de sóis monodispersos (48). O etanossol de (hidr)óxido de ferro, observado lateralmente contra a luz branca, apresenta reflexos esverdeados na interface ar/líquido. Segundo la Mer, apesar destas observações visuais serem subjetivas, cores brilhantes são indicação de monodispersidade, enquanto opalescência é característica de sóis polidispersos.

Na Tabela III-1 estão enumeradas as dispersões preparadas com as respectivas concentrações de reagentes empregadas.

A análise quantitativa das concentrações de Fe(II) e de Fe(III), contidas nos pós resultantes da evaporação de solvente, foi realizada em algumas de nossas dispersões. A secagem foi realizada a temperatura ambiente, sob pressão reduzida, até peso constante. Os resultados são os da Tabela III-2.

Tabela III-1: Dados Relativos às Dispersões Preparadas

	[Fe(CO) ₅]	[H ₂ O ₂]	[H ₂ O]	[CH ₃ COOH]	[CH ₃ COONa]	V _f (ml)	D.O.	[Fe _{ox}]	
J ₁	1,9x10 ⁻²	1,8x10 ⁻¹	5,2			100	0,050	1,7x10 ⁻²	01/84
J ₂	1,9x10 ⁻²	1,8x10 ⁻¹	5,2			100	0,080	1,6	02/84
J ₃	1,9x10 ⁻²	1,8x10 ⁻¹	5,2			100	0,062	1,6	02/84
J ₁₂	1,9x10 ⁻²	1,8x10 ⁻¹	5,2			100	0,051	1,4	05/84
J ₁₃	1,9x10 ⁻²	1,8x10 ⁻¹	5,2			100	0,046	1,6	05/84
J ₁₄	1,9x10 ⁻²	1,4x10 ⁻¹	4,2			100	0,030	1,6	05/84
J ₁₅	1,9x10 ⁻²	1,8x10 ⁻¹	5,2			100	0,041	1,7	05/84
J ₂₀	3,8x10 ⁻²	1,5x10 ⁻¹	1,3			50	0,016	2,8	07/84
J ₂₃	1,5x10 ⁻²	1,8x10 ⁻¹	4,4			500	0,054	1,2	08/84
J ₂₄	3,0x10 ⁻²	1,8x10 ⁻¹	4,4			500	0,074	1,8	08/84
J ₂₅	1,9x10 ⁻²	1,8x10 ⁻¹	5,2			100	0,102	1,6	01/85
J ₂₆	3,8x10 ⁻²	1,8x10 ⁻¹	5,2			100	0,852	2,1	01/85
J ₅	1,9x10 ⁻²	1,8x10 ⁻¹	7,3	4,0x10 ⁻³		100	0,025	1,4	04/84
J ₁₀	1,9x10 ⁻²	9,0x10 ⁻²	7,3	4,0x10 ⁻³		100	0,017	1,4	04/84
J ₁₁	3,8x10 ⁻²	9,0x10 ⁻²	7,3	4,0x10 ⁻³		50	0,011	1,7	04/84
J ₁₈	3,8x10 ⁻²	3,7x10 ⁻¹	7,3	2,0x10 ⁻³		50	1,035	3,1	06/84
J ₁₉	3,8x10 ⁻²	3,7x10 ⁻¹	7,3	1,0x10 ⁻³		50	0,321	3,0	06/84
J ₂₁	3,8x10 ⁻²	1,8x10 ⁻¹	1,3	1,0x10 ⁻³		50	0,012	2,9	07/84
J ₂₉	3,8x10 ⁻²	1,8x10 ⁻¹	4,4	2,0x10 ⁻³		50	0,029	2,9	03/85
J ₆	1,9x10 ⁻²	1,8x10 ⁻¹	7,3		4,0x10 ⁻³	100	1,610	1,6	04/84
J ₇	1,9x10 ⁻²	9,0x10 ⁻²	7,3		4,0x10 ⁻³	100	1,219	1,3	04/84
J ₈	1,9x10 ⁻²	9,0x10 ⁻²	7,3		4,0x10 ⁻³	100	1,619	1,4	04/84
J ₉	3,8x10 ⁻²	9,0x10 ⁻²	7,3		4,0x10 ⁻³	50	0,826	2,0	04/84
J ₁₆	3,8x10 ⁻²	3,7x10 ⁻¹	6,2		2,0x10 ⁻³	50	1,593	3,6	06/84
J ₁₇	3,8x10 ⁻²	3,7x10 ⁻¹	5,7		1,0x10 ⁻³	50	1,519	3,4	06/84
J ₂₂	3,8x10 ⁻²	1,8x10 ⁻¹	1,3		1,0x10 ⁻³	50	0,621	3,0	07/84
J ₂₇	1,9x10 ⁻²	1,8x10 ⁻¹	5,2		4,0x10 ⁻⁴	100	0,870	1,6	01/85
J ₃₀	3,8x10 ⁻²	1,8x10 ⁻¹	4,4		1,6x10 ⁻⁴	50	1,023	2,4	03/85
J ₃₂	1,9x10 ⁻²	9,0x10 ⁻²	7,3		2,0x10 ⁻⁴	100	0,419	-	04/85
J ₃₃	1,9x10 ⁻²	9,0x10 ⁻²	7,3		1,0x10 ⁻⁴	100	0,549	-	04/85

Concentrações expresas em mol.dm⁻³ no volume final (V_f). Densidade ótica (D.O.) medida em λ = 650 nm, de alíquotas diluídas 1:10 (nas dispersões com V_f=50ml) ou 1:5 (dispersões com V_f≠50 ml) com etanol. A última coluna dá a data de preparação de cada sol.

Tabela III-2: Análise dos Teores de Fe(II) e Fe(III) nos Póis Obtidos após Secagem do Solvente

	massa de pó analisada (mg)	mg Fe(II)	mg Fe(III)	$\text{Fe(OH)}_2 + \text{Fe(OH)}_3$ mg	rendimento %
J ₂₃	13,28	0,14	6,33	12,31	92,70
J ₂₄	8,88	0,11	4,35	8,49	95,61
J ₂₅	6,75	0,09	3,10	6,06	89,78

A penúltima coluna da Tabela II-2 fornece a massa total (calculada com base em hidróxidos) a partir dos teores de Fe(II) e Fe(III) encontrados nos póis.

A c.c.c. do etanossol frente a diversos eletrólitos de ânion monovalente é conhecida (28). Assim, determinou-se a c.c.c. do nosso material para fins de caracterização. Os sais usados foram: cloreto de lítio (para comparação direta com os dados já existentes), acetato de sódio e sulfato de sódio. As Figuras III-1, III-2 e III-3 são as curvas de densidade ótica do sobrenadante do etanossol em função do logarítmo da concentração de eletrólito.

A c.c.c. do etanossol para os eletrólitos utilizados e condições experimentais mencionadas são as da Tabela III-3. O valor indicado é a média aritmética dos pontos extremos de densidade ótica mais próximos entre si (o desvio entre parênteses corresponde a estes pontos). Na prática estes extremos correspondem a: 1) máxima floculação anterior a coagulação e 2) e sol não coagulado.

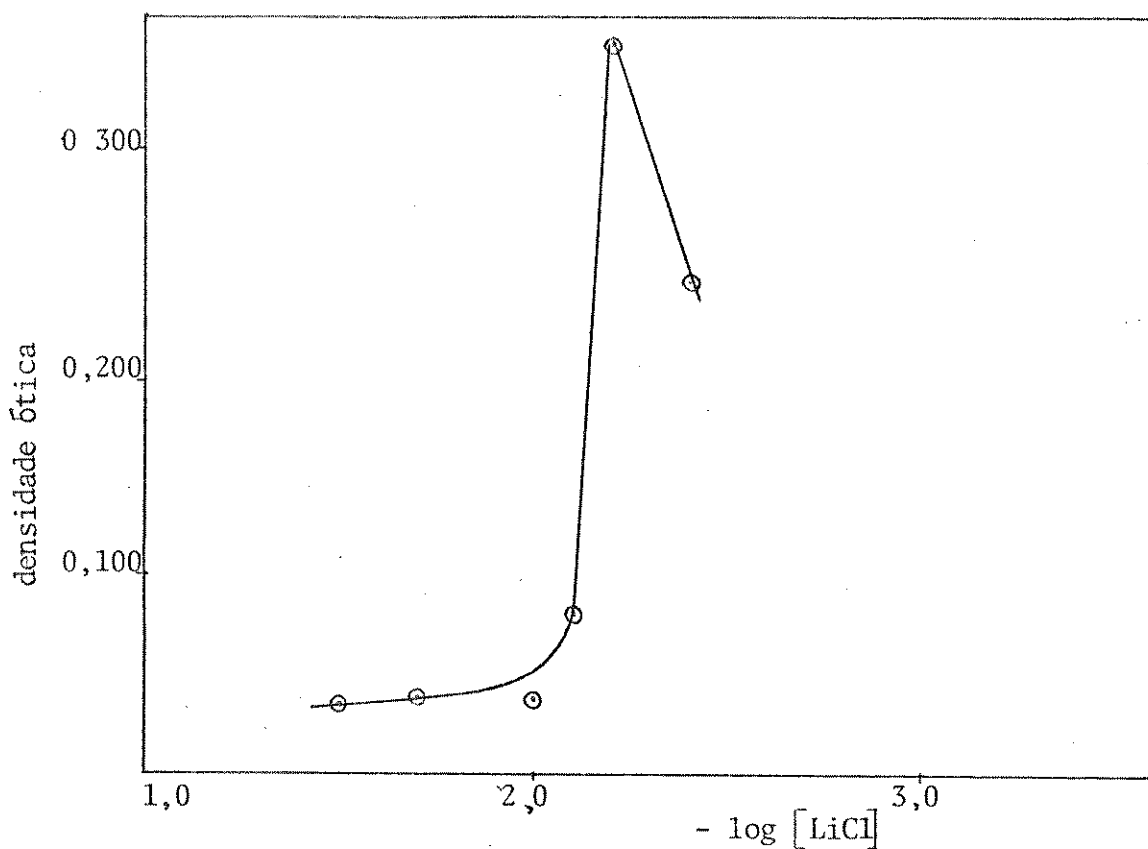


Figura III-1: Densidade ótica do etanossol como função da quantidade de cloreto de lítio adicionada. Medidas feitas a $\lambda = 550 \text{ nm}$, no sobrenadante, após 24 horas de repouso a $(25 \pm 0,5)^\circ\text{C}$.

Tabela III-3: Concentração Crítica de Coagulação para o Etanossol de (Hidr)óxido de Ferro(III)

Eletrólito	c.c.c. ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
LiCl	$7,1 \times 10^{-3} (\pm 8,0 \times 10^{-4})$
CH_3COONa	$1,0 \times 10^{-3} (\pm 3,0 \times 10^{-4})$
Na_2SO_4	$6,5 \times 10^{-5} (\pm 5,0 \times 10^{-6})$

O resultado obtido para a c.c.c. do etanossol por adição de LiCl se compara muito bem com o valor já conhecido de $7,9 \times 10^{-3} (\pm 1,0 \times 10^{-3}) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de trabalho anterior (28). Esta é uma evidência de

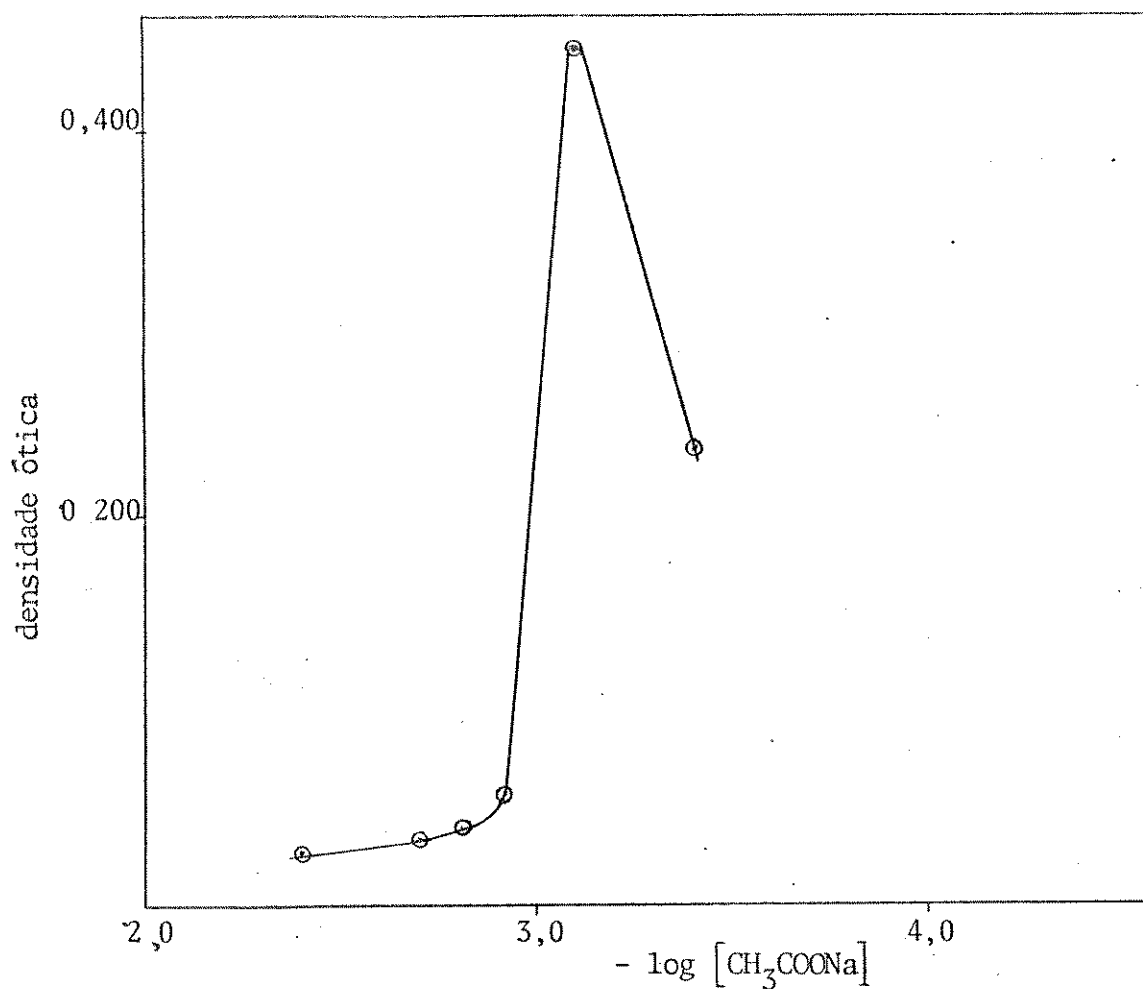


Figura III-2: Densidade ótica do etanossol como função da quantidade de acetato de sódio adicionada. Medidas feitas a $\lambda = 550$ nm, no sobrenadante, após 24 horas de repouso a $(25 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$.

que as características superficiais das partículas obtidas em ambos os casos são semelhantes (como por exemplo, carga superficial, e atração partícula-solvente).

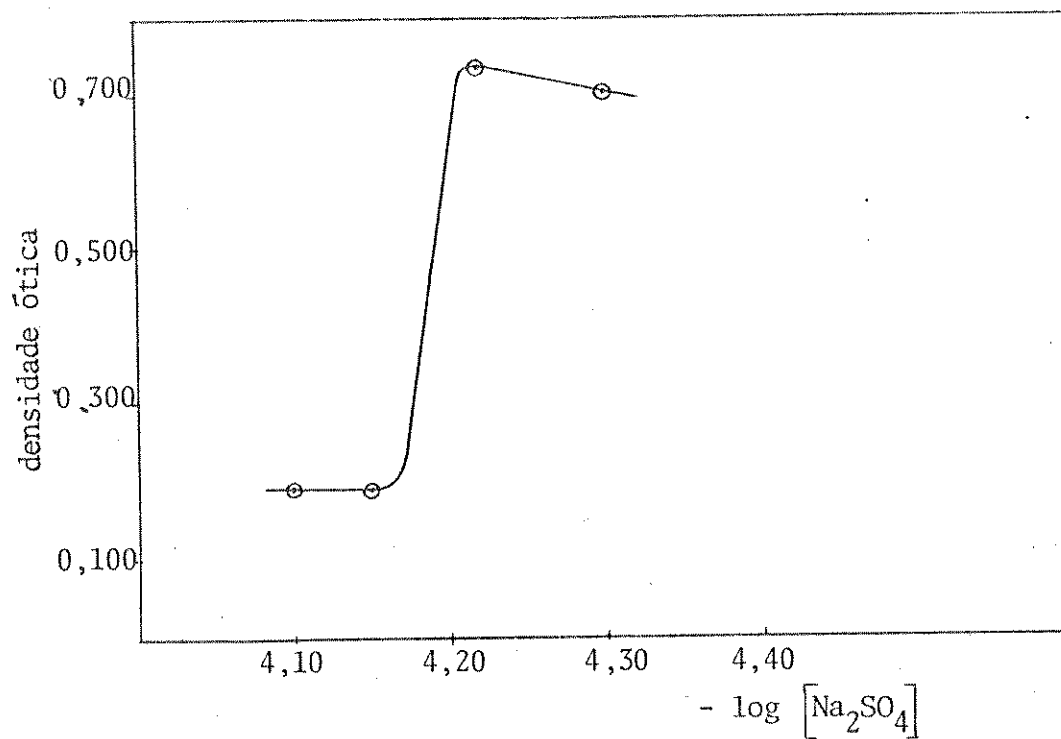
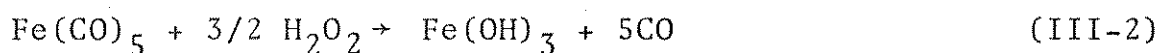
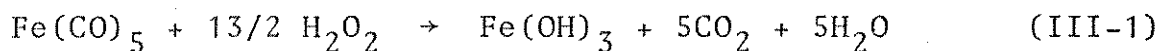


Figura III-3: Densidade ótica do etanossol como função da quantidade de sulfato de sódio adicionada. Medidas feitas a $\lambda = 550$ nm, no sobrenadante, após 7 horas de repouso a $(25 \pm 0,5)^\circ\text{C}$.

III-2 A REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO ETANOSSOL

Joeques (27) abordou a formação das partículas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sob o ponto de vista químico. As reações propostas para a oxidação de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ com peróxido de hidrogênio são:



Além das reações acima, o peróxido pode ser decomposto por ação catalítica das partículas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ recém formadas (50). Por este motivo, e para garantir uma razão de supersaturação inicial e levada necessária à nucleação homogênea (51) as dispersões etanólicas sempre foram preparadas partindo-se de um excesso (mais ou menos arbitrário) de H_2O_2 em relação a uma provável reação estequiométrica com $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Os gases formados e liberados durante a reação poderiam fornecer dados conclusivos quanto à estequiometria da reação. Por este motivo, montou-se um experimento no qual os gases gerados na reação foram coletados em uma cela previamente evacuada, cujo conteúdo foi analisado por espectroscopia de infravermelho. Este espectro está na Figura III-4. A presença de CO_2 foi confirmada através das bandas em 3.670 , 2.300 e 720 cm^{-1} , características do espectro de CO_2 puro (52). A banda larga de 3.670 cm^{-1} está superposta à banda em 3.600 cm^{-1} , correspondente a vibrações da ligação

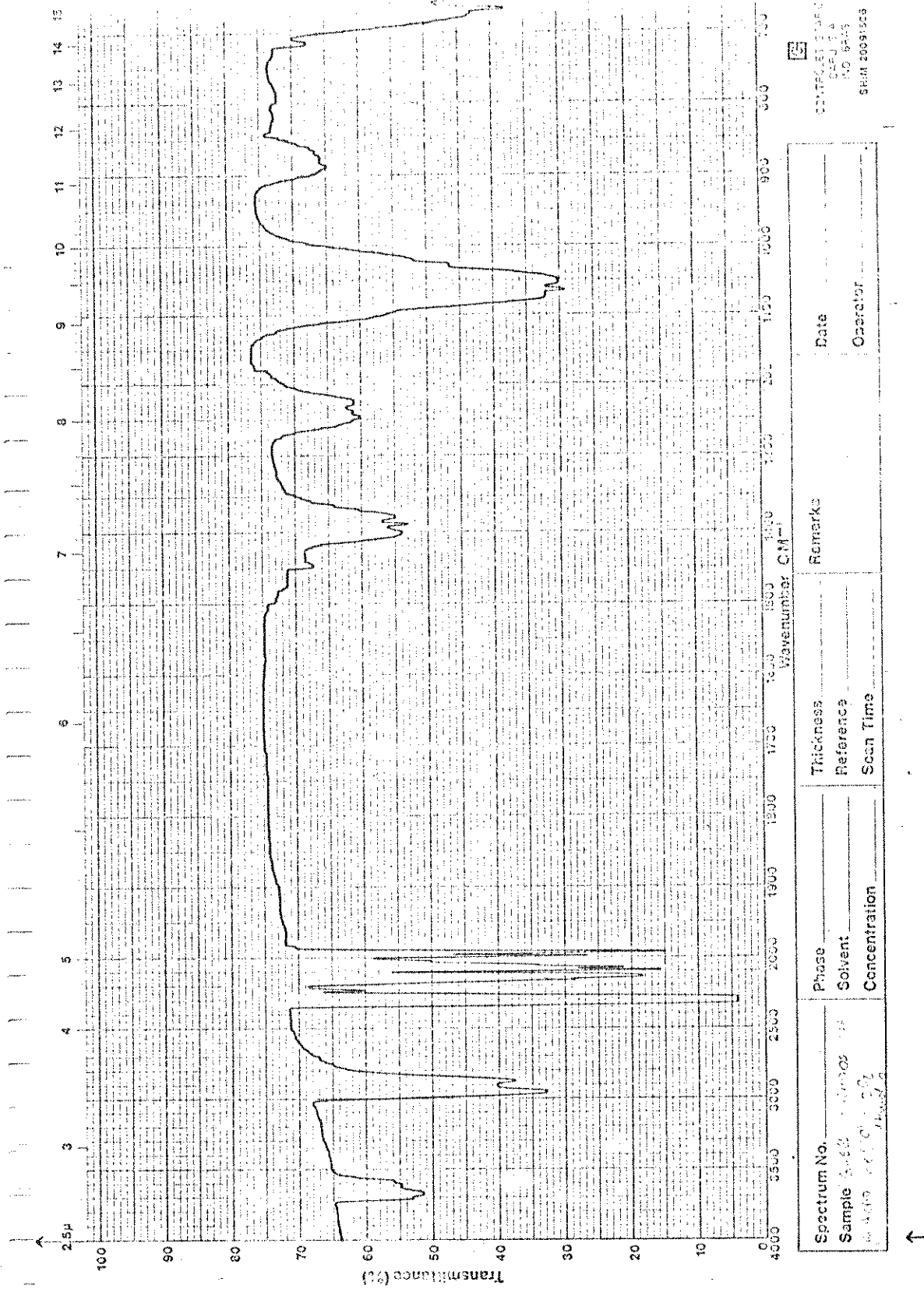


Figura III-4: Espectro vibracional no infravermelho dos gases formados na reação de



O-H livre (53). As bandas em 2.950 e 2.870 cm^{-1} são atribuíveis a vibrações de estiramento dos grupos metila e etila, respectivamente. A banda larga entre 1.450 e 1.380 cm^{-1} com picos resolvidos em 1.400, 1.390 e 1.375 cm^{-1} também são atribuíveis a estes grupos orgânicos (53). Os picos em 1.250 e 1.220 cm^{-1} podem ser atribuídos a estiramento C-O e deformação O-H, respectivamente. Em 1.050 cm^{-1} a banda de estiramento simples C-O completa as evidências de álcool primário. A banda larga em 885 cm^{-1} pode ser atribuída a estiramento da ligação C-C (53). Segundo Huheey (54) o grupo CO livre possui uma vibração de estiramento em 2.143 cm^{-1} , enquanto o CO terminal possui estas vibrações em $2.000 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$. A série de picos desta região do espectro indica a presença dos dois tipos de carbonila. A região do espectro inferior a 700 cm^{-1} contém uma banda larga que pode ser devida a CO_2 (52), mas também pode haver associadas bandas devido a estiramento Fe-CO.

Concluindo, a reação de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ etanólico com H_2O_2 aquoso produz CO_2 e CO, isto é, a oxidação de CO é incompleta. Há evaporação de etanol e de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, o qual não reage totalmente. A Tabela III-3 contém as atribuições das bandas do espectro da Figura III-4.

Tabela III-3: Absorções dos Gases Gerados na Reação de Oxidação de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (etanol) com H_2O_2 (aq.) Observadas no IV.

Posição (cm^{-1})	Atribuição	Provável gás
3670, 2300, 720	CO_2 gasoso	CO_2 (ref. 52)
3600	estiramento O-H livre	} $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (ref. 53)
2950	estiramento $-\text{CH}_3$	
2870	estiramento $-\text{CH}_2\text{CH}_3$	
1400, 1390, 1375	grupos $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_3$	
1250	estiramento C-O	
1220	deformação O-H	
1050	estiramento simples C-O	} $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (ref. 54)
885	estiramento C-C	
2143	estiramento CO livre	CO (ref. 54)
2000 \pm 100	estiramento CO terminal	} $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (ref. 54)
<700	estiramento Fe-CO	

III-3 TAMANHO DAS PARTÍCULAS

Foi anteriormente observado que não havia uma relação clara entre as concentrações dos reagentes usados na preparação dos sôis e o tamanho das partículas dos mesmos (27,28). No entanto, mostrou-se neste trabalho que partículas pequenas são obtidas com maior frequência quando as dispersões são preparadas na presença de pequenas quantidades de ácido acético. Já dispersões preparadas contendo pequenas concentrações de acetato de sódio resultam sempre em partículas grandes.

Para uma avaliação mais precisa do tamanho das partículas do que a simples inspeção visual, pode ser utilizada a densidade ótica das dispersões. Com efeito, a teoria do espalhamento da luz, para partículas esféricas, não absorventes e pequenas (em relação ao comprimento de onda da luz incidente) foi desenvolvida no final do século passado por Rayleigh (55). Posteriormente a teoria foi estendida por Mie para partículas maiores e absorventes. A intensidade total de luz espalhada por uma esfera e portanto também o decréscimo de luz incidente é dado pela fórmula (55):

$$R_1 = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_o^2}{n_1^2 + 2n_o^2} \right)^2 V^2 I_o \quad (\text{III-3})$$

onde R_1 é a intensidade de luz transmitida, n_o e n_1 os índices de refração do meio de dispersão e das partículas, respectivamente, V o volume da partícula, λ o comprimento de onda da luz no meio ($\lambda = \lambda_{\text{vácuo}}/n$) e I_o a intensidade da luz incidente.

Para sôis diluídos, o espalhamento de luz que ocorre em 1 cm^3 de dispersão contendo N_1 partículas é $R_{N_1} = N_1 R_1$. Com isto é possível obter o coeficiente de extinção da Lei de Lambert, isto é $I = I_0 e^{-hl}$ (em que l é a espessura da cela) de uma dispersão na qual há N_1 partículas por cm^3 :

$$h = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_o^2}{n_1^2 + 2n_o^2} \right) N_1 V^2 \quad (\text{III-4})$$

A densidade ótica é $\ln \frac{I_0}{I_t} = N_1 hl$, isto é, seu valor é função do raio da partícula na sexta potência, pois o volume de partículas esféricas é dado por $V = 4/3\pi r^3$.

O produto do número de partículas (N) pelo volume (V) fornece a massa total M de partículas na dispersão, ou ainda, sua concentração. Como as expressões acima são válidas para dispersões diluídas, a medida da densidade ótica das diferentes dispersões diluídas de forma a resultarem em concentração aproximadamente igual entre si, possibilita uma avaliação quantitativa do tamanho das suas partículas.

A Figura III-5 contém os espectros de densidade ótica em função do comprimento de onda (entre 400 e 700 nm) para três de nossas dispersões diluídas 1:10 com etanol. Em λ próximo a 700 nm a densidade ótica da dispersão J6 (que contém partículas grandes) é pronunciadamente superior à D.O. das outras duas dispersões. Desta forma, a medida da densidade ótica das dispersões diluídas a 650 nm foi escolhida como critério do tamanho relativo das partículas dos etanossóis.

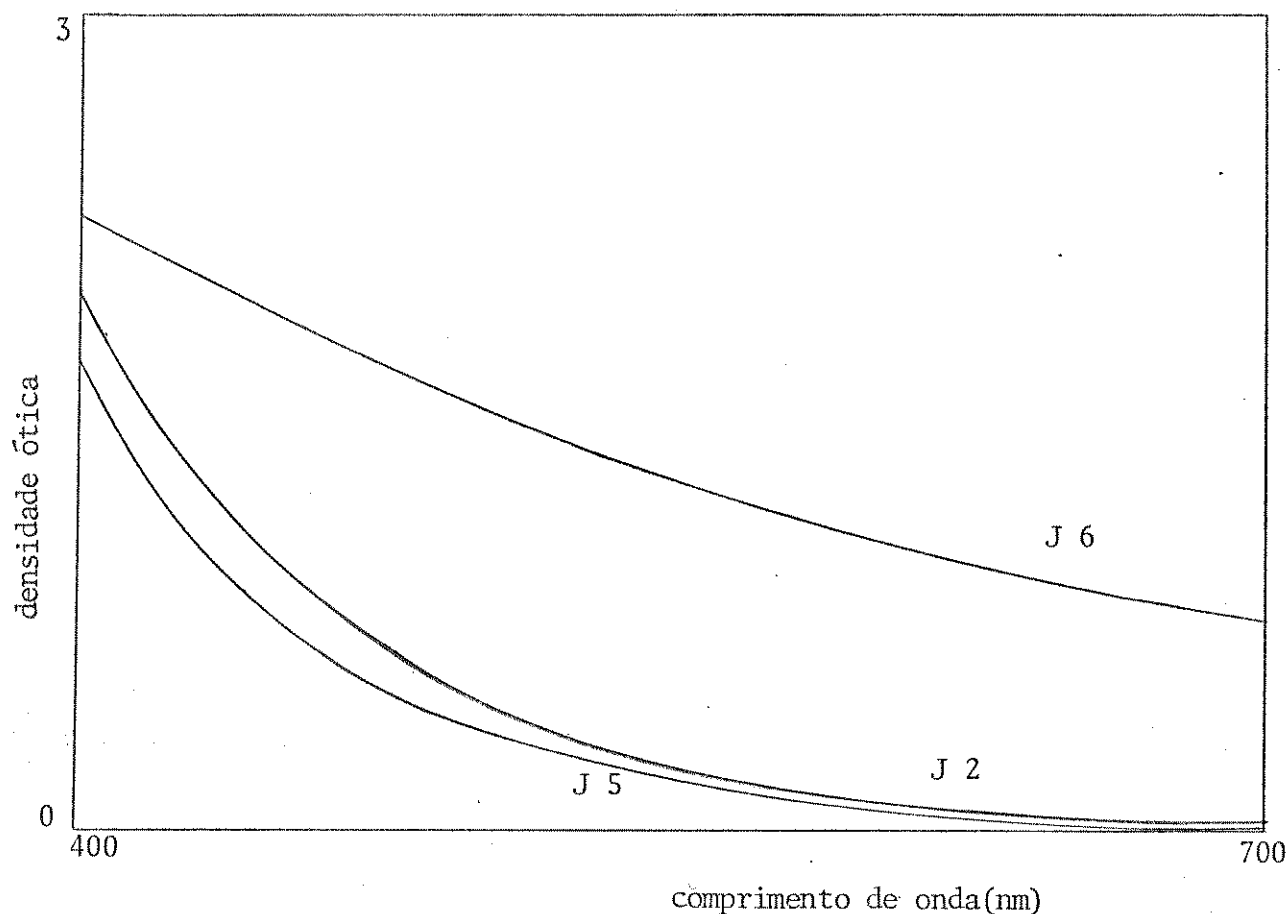


Figura III-5 : Espectro no visível das dispersões J2, J5 e J6 após diluição 1:10 com etanol. (Espectro tirado em espectrofotômetro Bausch & Lomb, modelo 2000).

Tendo em vista a falta de correlação simples entre concentração dos reagentes e densidade ótica das dispersões, utilizou-se uma técnica quimiométrica de análise fracional desenvolvida por Hunter (56) para quantificar de maneira estatística as relações entre concentração de reagentes e tamanho de partícula obtido. Esta análise é apresentada na Tabela III-5.

A coluna da esquerda enumera as diferentes dispersões. As colunas seguintes, x_1 , x_2 , x_3 e x_4 , os fatores de estimação, são as concentrações de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, H_2O_2 , CH_3COOH e NaCH_3COO , respectiva-

mente. Os sinais + e - são atribuídos conforme indicado na legenda. A resposta Y é a densidade ótica do sol diluído, medida em $\lambda = 650$ nm. As colunas seguintes x_1x_2 , x_2x_3 , etc., são o resultado da operação algébrica dos sinais das variáveis envolvidas. A estimativa dos efeitos está na Tabela III-6. Os resultados aí encontrados são diferenças entre as médias aritméticas das respostas com sinal positivo e negativo para cada coluna. Nos efeitos principais x_4 é o que nos dá uma resposta maior. Em outras palavras, a presença de NaCH_3COO assegura, estatisticamente, partículas grandes. Ainda é de se observar o efeito de x_2 : para elevadas concentrações de H_2O_2 , também obtemos, estatisticamente, partículas grandes.

Nas interações de 2 fatores, devem ser tomados os módulos dos valores encontrados. Confirma-se os efeitos principais, isto é, x_2 e x_4 (grande concentração de H_2O_2 e presença de NaCH_3COO , respectivamente) determinam o tamanho das partículas em 1º grau. A interação x_3x_4 é irrelevante, pois nas dispersões preparadas nunca houve presença simultânea de CH_3COOH e NaCH_3COO , bem como a interação de quatro fatores $x_1x_2x_3x_4$.

Tabela III-5: Dados Relativos à Análise Fracional sobre a Influência da Concentração dos Reagentes no Tamanho das Partículas Formadas

Dispersão	Fatores de Estimação				Resposta	Interação										
	x_1	x_2	x_3	x_4		x_1x_2	x_2x_3	x_1x_4	x_2x_3	x_2x_4	x_3x_4	$x_1x_2x_3$	$x_1x_3x_4$	$x_1x_2x_4$	$x_2x_3x_4$	$x_1x_2x_3x_4$
J1	-	-	-	-	0,050	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+
J2	-	-	-	-	0,080	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+
J3	-	-	-	-	0,062	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+
J12	-	-	-	-	0,051	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+
J13	-	-	-	-	0,046	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+
J14	-	-	-	-	0,030	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+
J15	-	-	-	-	0,041	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+
J20	+	-	-	-	0,016	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-
J23	-	-	-	-	0,054	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+
J24	-	-	-	-	0,074	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+
J25	-	-	-	-	0,102	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+
J26	+	-	-	-	0,852	-	+	-	+	+	+	+	+	+	-	-
J5	-	-	+	-	0,025	+	-	+	-	+	-	+	+	-	+	-
J10	-	-	+	-	0,017	+	-	+	-	+	-	+	+	-	+	-
J11	+	-	+	-	0,011	-	-	-	-	+	-	-	-	+	+	+
J18	+	+	+	-	1,035	+	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-
J19	+	+	+	-	0,321	+	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-
J21	+	-	+	-	0,012	-	+	-	-	+	-	-	-	+	+	+
J29	+	-	+	-	0,029	-	+	-	-	+	-	-	-	+	+	+
J6	-	-	-	+	1,610	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-
J7	-	-	-	+	1,219	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-
J8	-	-	-	+	1,169	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-
J9	+	-	-	+	0,826	-	-	+	+	-	-	+	-	-	+	+
J16	+	+	-	+	1,593	+	-	+	-	+	-	-	-	+	-	-
J17	+	+	-	+	1,519	+	-	+	-	+	-	-	-	+	-	-
J22	+	-	-	+	0,621	-	-	+	+	-	-	+	-	-	+	+
J27	-	-	-	+	0,870	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-
J30	+	-	-	+	1,023	-	-	+	+	-	-	+	-	-	+	+
J32	-	-	-	+	0,419	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-
J33	-	-	-	+	0,549	+	+	-	+	-	-	-	+	-	+	-

Definição dos Fatores

x_1 = $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ + se $x_1 \geq 3,8 \times 10^{-2} \text{M}$ e - se $x_1 < 3,8 \times 10^{-2} \text{M}$

x_2 = $[\text{H}_2\text{O}_2]$ + se $x_2 \geq 3,7 \times 10^{-1} \text{M}$ e - se $x_2 < 3,7 \times 10^{-1} \text{M}$

x_3 = + ter CH_3COOH e - não ter CH_3COOH

x_4 = + ter NaCH_3COO e - não ter NaCH_3COO

Y = Densidade ótica da dispersão diluída, $\lambda = 650 \text{ nm}$ (coluna 8, Tabela III-1)

Tabela III-6: Estimativas dos Efeitos Obtidos por Análise Fracional do Efeito da Concentração dos Reagentes no Tamanho das Partículas Formadas

Média $\bar{Y} = 0,492$	
Efeitos Principais	Interação de 2 fatores
$x_1 = \bar{Y}_+ - \bar{Y}_- = 0,271$	$x_1x_2 = \bar{Y}_{++} - \bar{Y}_{--} = 0,517 - 0,424 = 0,093$
$x_2 = \bar{Y}_+ - \bar{Y}_- = 0,721$	$x_1x_3 = \bar{Y}_{++} - \bar{Y}_{--} = 0,434 - 0,628 = -0,194$
$x_3 = \bar{Y}_+ - \bar{Y}_- = -0,372$	$x_1x_4 = \bar{Y}_{++} - \bar{Y}_{--} = 0,396 - 0,614 = -0,232$
$x_4 = \bar{Y}_+ - \bar{Y}_- = 0,862$	$x_2x_3 = \bar{Y}_{++} - \bar{Y}_{--} = 0,502 - 0,458 = 0,044$
	$x_2x_4 = \bar{Y}_{++} - \bar{Y}_{--} = 0,268 - 0,878 = -0,610$
	$x_3x_4 = \bar{Y}_{++} - \bar{Y}_{--} = 0,121 - 0,739 = -0,618$
Interações de 3 fatores	Interação de 4 fatores
$x_1x_2x_3 = 0,526 - 0,477 = 0,049$	$x_1x_2x_3x_4 = 0,221 - 0,801 = -0,580$
$x_1x_3x_4 = 0,675 - 0,400 = 0,275$	
$x_1x_2x_4 = 0,831 - 0,278 = 0,553$	
$x_1x_3x_4 = 0,631 - 0,370 = 0,261$	

Definição dos Fatores

$x_1 = [\text{Fe}(\text{CO})_5]$ + se $x_1 \geq 3,8 \times 10^{-2} \text{M}$ e - se $x_1 < 3,8 \times 10^{-2} \text{M}$

$x_2 = [\text{H}_2\text{O}_2]$ + se $x_2 \geq 3,7 \times 10^{-1} \text{M}$ e - se $x_2 < 3,7 \times 10^{-1} \text{M}$

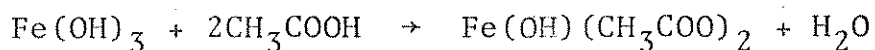
$x_3 = +$ ter CH_3COOH e - não ter CH_3COOH

$x_4 = +$ ter NaCH_3COO e - não ter NaCH_3COO

$Y =$ densidade ótica da dispersão diluída, $\lambda = 650 \text{ nm}$

III-4 A DISSOLUÇÃO DAS PARTÍCULAS COM ÁCIDO ACÉTICO

Ao ser iniciado este trabalho, havia várias questões importantes ainda em aberto em relação ao etanossol de (hidr)óxido de ferro(III). Entre elas, a própria natureza coloidal das partículas constituía uma incógnita: são partículas de fato, com uma nítida superfície de separação soluto/solvente ou, ao contrário, trata-se de um polímero aberto com seu interior acessível ao solvente? Com o objetivo de responder a esta pergunta, realizou-se um estudo de dissolução das partículas com ácido acético. Trata-se de uma reação lenta, tendo sido acompanhada por medida de densidade ótica em $\lambda = 540$ nm, após a adição de ácido acético a uma alíquota de dispersão. A reação de dissolução pode ser representada, de maneira simples pela equação



A Figura III-6 mostra duas curvas de densidade ótica em função do tempo de reação, obtidas após tempos diferentes de envelhecimento de uma mesma dispersão. Esta mudança, apesar de sutil, na reatividade do material com o envelhecimento foi da mesma forma observada nas demais dispersões nas quais se acompanhou a dissolução das partículas com ácido acético.

Considerando-se a partícula como uma esfera rígida, a reação de dissolução ocorre na superfície entre um grupo ácido e um grupo hidroxila.

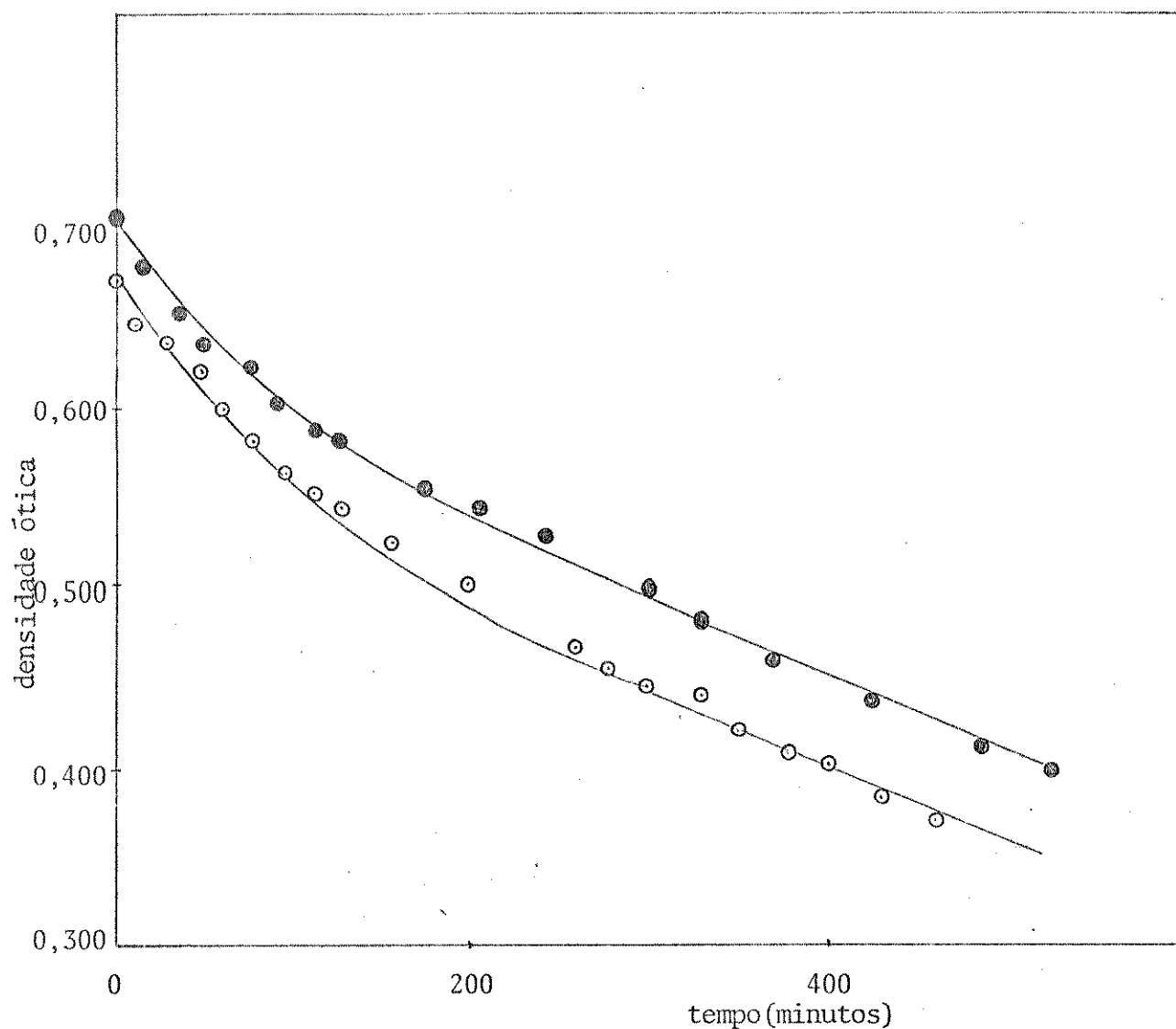


Figura III-6: Variação da densidade ótica como função do tempo durante a dissolução do etanossol com CH_3COOH . $[\text{Fe(III)}] = 4,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 5,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\lambda = 540 \text{ nm}$; $T = (25 \pm 0,5)^\circ\text{C}$.

○ = reação após 28 dias de preparação do etanossol

● = reação após 90 dias de preparação do etanossol

A literatura fornece alguns modelos de cinética de dissolução de óxidos metálicos. Desses, o de Segal e Sellers (58) pressupõe partículas monodispersas cuja dissolução ocorra de forma homogênea. De acordo com estes autores, a velocidade de dissolução de-

pende da área superficial, isto é,

$$\frac{dM}{dt} = kA \quad (\text{III-5})$$

a perda de massa M da partícula em função do tempo é proporcional à área A da mesma. Sendo

$$A = 4\pi r^2 N \quad (\text{III-6})$$

$$M = 4/3\pi r^3 N\rho \quad (\text{III-7})$$

em que r é o raio da esfera, N o número de partículas e ρ sua densidade. Substituindo-se (III-6) e (III-7) em (III-5) e integrando resulta

$$M_0^{1/3} - M^{1/3} = \left(\frac{4\pi N}{3\rho^2}\right)^{1/3} kt \quad (\text{III-8})$$

onde M_0 é a massa da partícula em $t=0$.

Experimentalmente, mediu-se a variação de densidade ótica da dispersão em função do tempo de reação. A densidade ótica está diretamente relacionada com a concentração de (hidr)óxido de ferro (III), sendo portanto necessárias algumas substituições na equação (III-8). Desta forma, a concentração de Fe(III) em solução é dada por

$$C_{(t)} = \frac{x(M_0 - M)}{V} \quad (\text{III-9})$$

onde \underline{x} é a fração da massa original dissolvida e \underline{V} é o volume da solução.

No final da reação, após a dissolução total da partícula a concentração de Fe(III) será

$$C_{(\infty)} = \frac{xM_o}{V} \quad (\text{III-10})$$

Substituindo (III-9) e (III-10) em (III-8), obtém-se

$$\left(1 - \frac{C_t}{C_{\infty}}\right)^{1/3} = \frac{kt}{r_o \rho} \quad (\text{III-11})$$

ou

$$\left[1 - \frac{D_o - D_t}{D_o}\right]^{1/3} = \frac{kt}{r_o \rho} \quad (\text{III-12})$$

onde \underline{D}_o e \underline{D}_t são as densidades óticas nos tempos $t=0$ e t , respectivamente.

Resumindo, o gráfico de $\left[1 - \frac{D_o - D_t}{D_o}\right]^{1/3}$ em função do tempo resultará numa reta de inclinação $k_{obs} = \frac{k}{r_o \rho}$, caso o modelo proposto seja obedecido.

Na Tabela III-7 estão os dados referentes às curvas de dissolução da Figura III-6, bem como os valores de $\left[1 - \frac{D_o - D_t}{D_o}\right]^{1/3}$, os

quais estão representados, em função do tempo, na Figura III-7. Observa-se, para estas reações, um desvio acentuado da linearidade, o qual se evidencia com o envelhecimento da dispersão. Os valores de

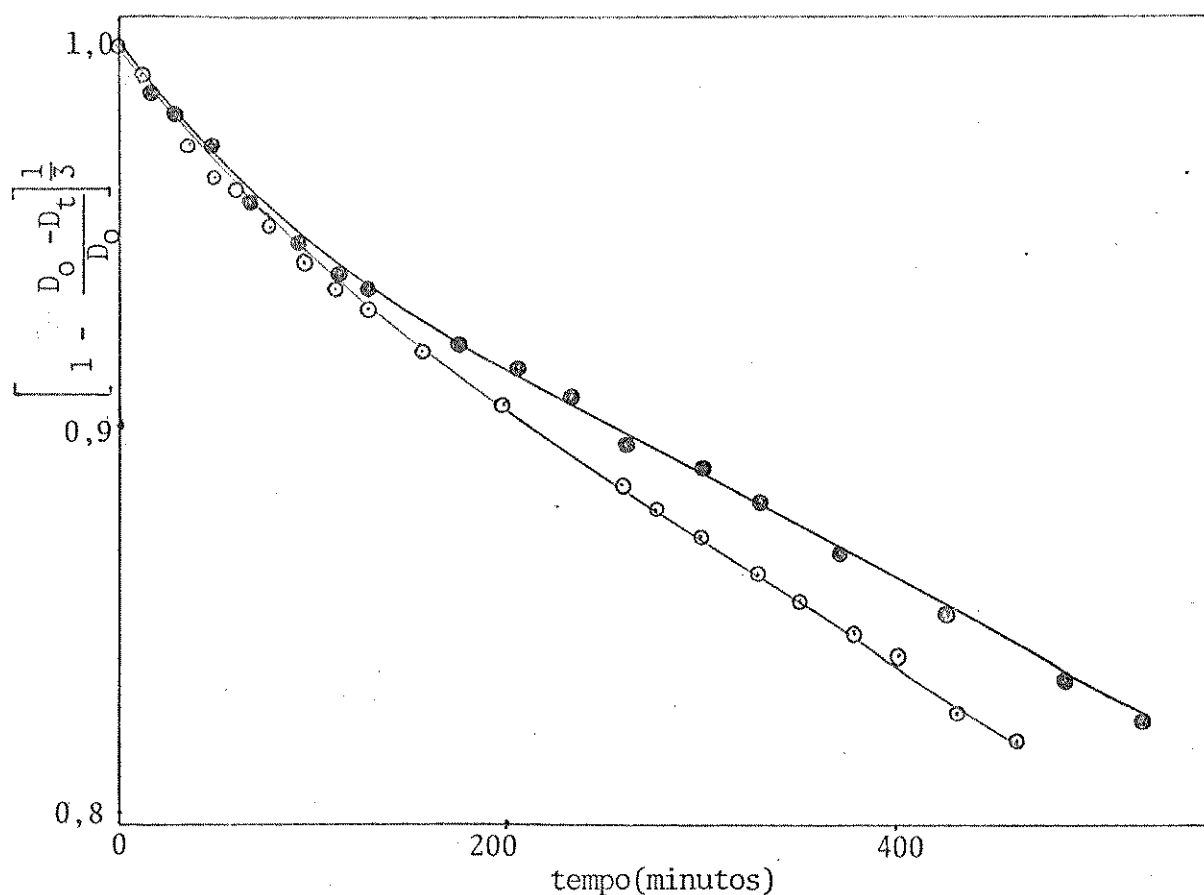


Figura III-7: Variação de tamanho das partículas do etanossol após adição de ácido acético, segundo o modelo das esferas rígidas.

$[\text{Fe(III)}] = 4,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 5,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\lambda = 540 \text{ nm}$
 $T = (25 \pm 0,5)^\circ \text{C}$.

○ = reação após 28 dias de preparação do etanossol

● = reação após 90 dias de preparação do etanossol

k_{obs} são, em módulo, $3,7 \times 10^{-4}$ e $3,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, para a dispersão com 28 e 90 dias, respectivamente. A mesma reação realizada com a dispersão dois dias após sua preparação resultou em $k_{\text{obs}} 5,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. A Figura III-8 mostra a variação de k_{obs} em função do tempo de preparação dessa dispersão.

A dependência inversa entre k_{obs} e o raio inicial e a densidade da partícula evidenciam mudanças estruturais nas partículas do

Tabela III-7. Dados Referentes à Dissolução das Partículas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ com CH_3COOH

Sol J ₂₅ com 28 dias de envelhecimento			Sol J ₂₅ com 90 dias de envelhecimento		
t (minutos)	D	$[1 - \frac{D_o - D_t}{D_o}]^{1/3}$	t (minutos)	D	$[1 - \frac{D_o - D_t}{D_o}]^{1/3}$
0	0,673	1	0	0,707	1
12	0,657	0,992	16	0,679	0,987
29	0,638	0,982	35	0,654	0,974
48	0,621	0,974	49	0,635	0,965
61	0,600	0,962	67	0,623	0,959
78	0,582	0,953	91	0,603	0,948
96	0,564	0,943	114	0,587	0,940
111	0,552	0,936	127	0,582	0,937
128	0,543	0,931	174	0,555	0,922
155	0,524	0,920	204	0,544	0,916
198	0,501	0,906	232	0,529	0,908
258	0,469	0,886	260	0,509	0,896
277	0,458	0,880	299	0,499	0,890
298	0,447	0,872	329	0,484	0,881
328	0,433	0,863	369	0,462	0,868
349	0,423	0,856	425	0,439	0,853
377	0,410	0,848	486	0,414	0,837
400	0,404	0,843	525	0,400	0,827
430	0,384	0,829	∞	0,104	
461	0,372	0,821			

D = densidade ótica da dispersão em $\lambda = 540 \text{ nm}$

$[\text{Fe}(\text{III})] = 4,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 5,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Temperatura = $(25 \pm 0,5)^\circ\text{C}$

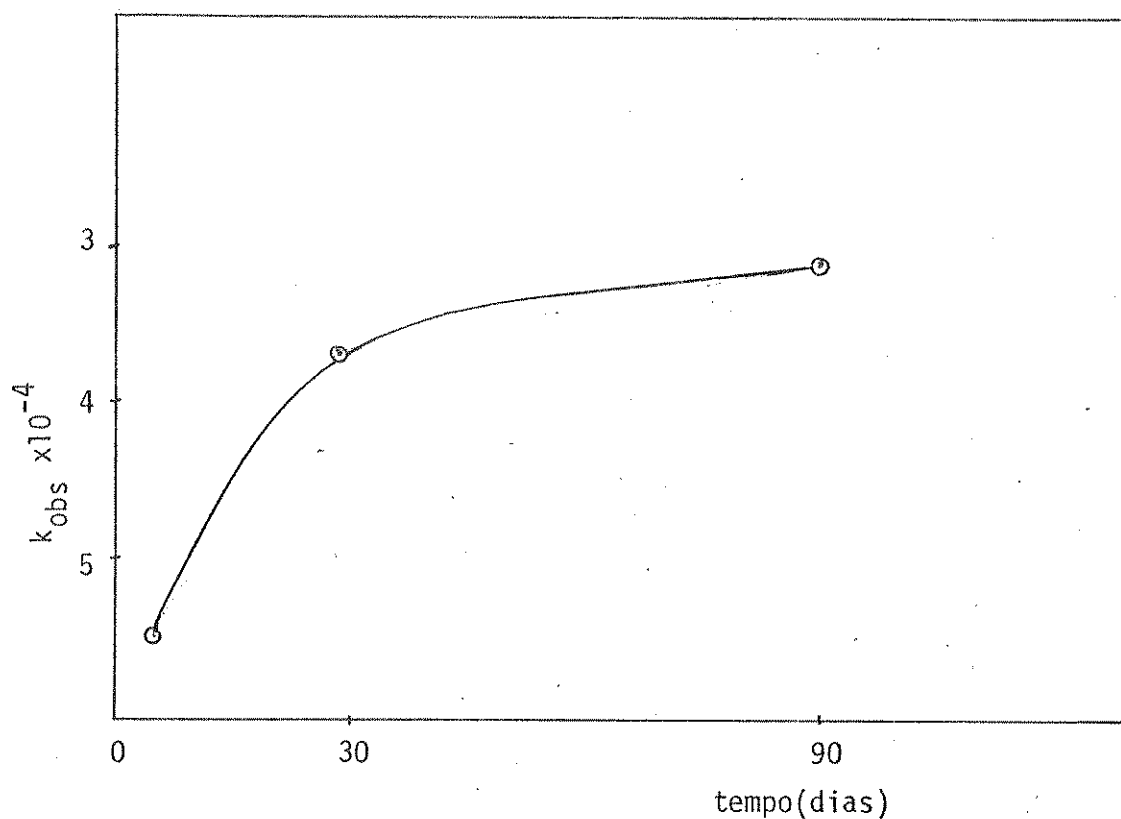


Figura III-8: Variação de k_{obs} da reação de dissolução do etanossol em função do seu tempo de preparação (ver. texto).

etanossol no decorrer do seu envelhecimento. O comportamento das diferentes dispersões frente à dissolução com ácido acético não é idêntico, como pode ser verificado pela Figura III-9 onde

$\left[1 - \frac{D_o - D_t}{D_o}\right]^{1/3}$ em função do tempo resulta em $k_{obs} = 2,0 \times 10^{-4} s^{-1}$. Nesse

caso, o desvio da linearidade é menos pronunciado que os da Figura III-7, apesar de a dissolução ter sido efetuada 60 dias após sua preparação.

Nas considerações sobre a medida da densidade ótica da dis-

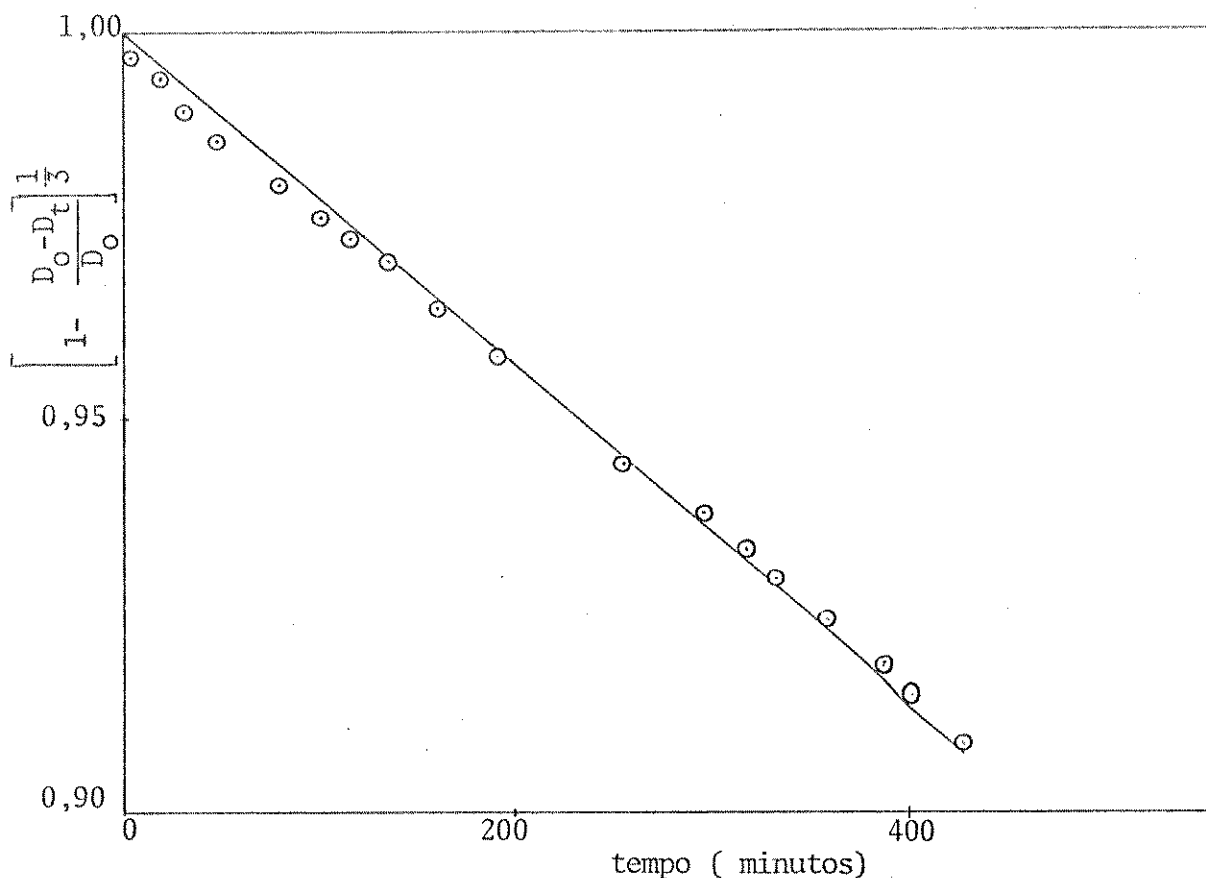


Figura III-9: Variação do tamanho das partículas do etanossol J 13 após adição de ácido acético, segundo o modelo das esferas rígidas $[\text{Fe(III)}] = 4,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 5,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\lambda = 540 \text{ nm}$; $T = (23 \pm 2)^\circ\text{C}$.

persão sob dissolução não foi mencionado o fato de a fração de Fe (III) já dissolvida formar um composto solúvel e absorvente no comprimento de onda considerado, como pode ser visto pela Figura III-10. A densidade ótica após dissolução completa das partículas, D_∞ , está na Tabela III-7 para a dissolução efetuada 90 dias após a preparação da dissolução. O valor obtido é aproximadamente 15% da densidade ótica inicial D_0 . Estes dados evidenciam claramente que o produto da dissolução do (hidr)óxido de Fe(III) também absorve no comprimento de onda em que foram efetuadas as medidas. No entanto,

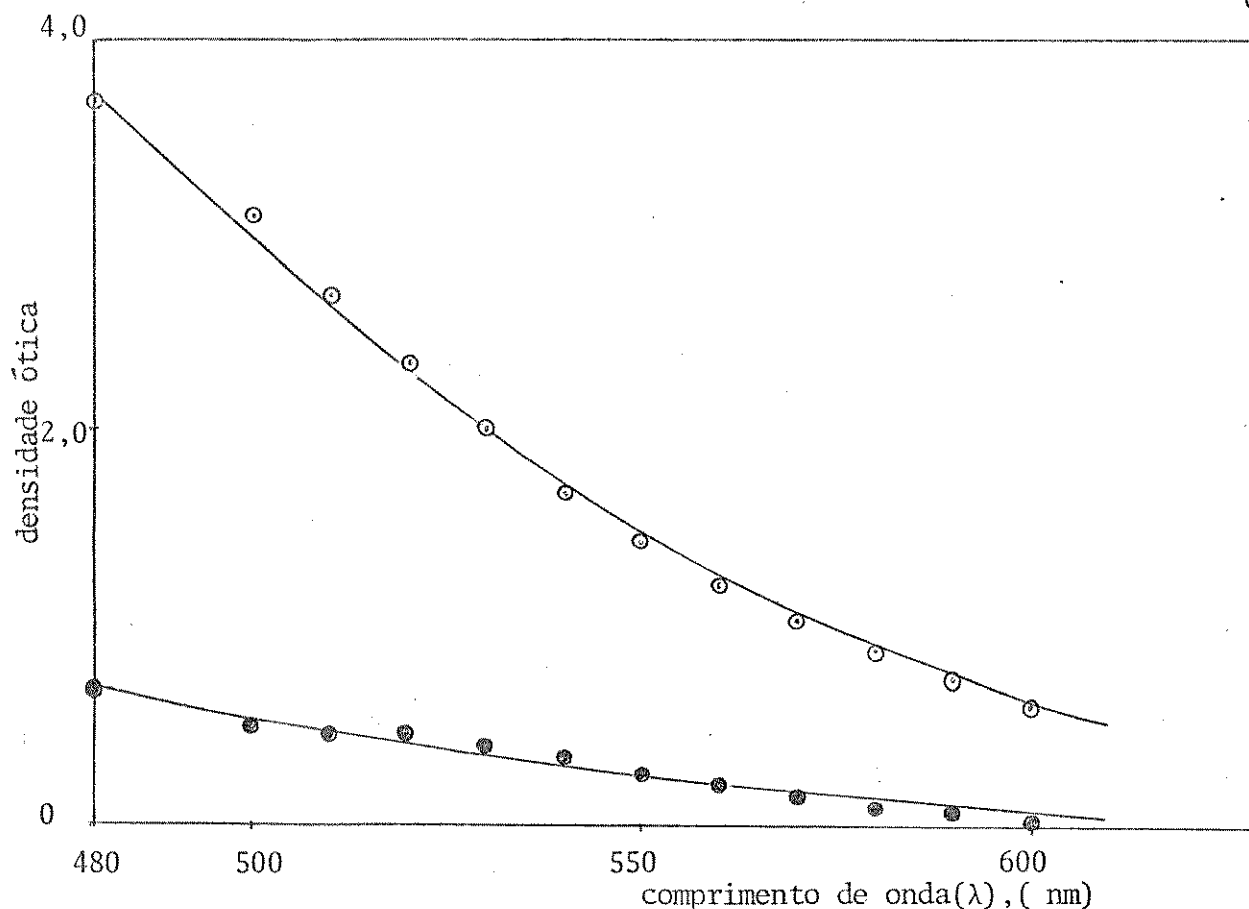


Figura III-10: Densidade ótica em função do comprimento de onda. $[\text{Fe(III)}] = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

○ = Dispersão diluída com etanol

● = Dispersão após dissolução das partículas.

não foram introduzidas correções de densidade ótica porque sua estimativa ponto a ponto seria impraticável. Em outras palavras, no início da dissolução, a contribuição de $\text{Fe(OH)(CH}_3\text{COO)}_2$ para o valor total da densidade ótica é muito pequena, aumentando no decorrer da dissolução. Considerando-se por exemplo, o penúltimo tempo de leitura da Tabela III-7 $D_{t=525 \text{ min}} = 0,400$ com correção máxima de 20%, obtém-se $D = 0,320$. Introduzindo este valor na equação

$$\left[1 - \frac{D_0 - D_t}{D_0}\right]^{1/3} \text{ resulta o valor } 0,768, \text{ ainda alto para linearizar a}$$

curva correspondente na Figura III-7. Concluindo, a desobediência ao modelo proposto não é oriunda da omissão na correção dos dados de densidade ótica.

III-5 A CINÉTICA DE COAGULAÇÃO DO ETANOSSOL

Na descrição preliminar das características do etanossol de (hidr)óxido de Fe(III) foi mencionada sua excepcional estabilidade frente à coagulação por longos períodos tempo. Com o objetivo de quantificar esta estabilidade foram realizados experimentos de cinética de coagulação por adição de Na_2SO_4 .

A velocidade e a extensão das reações de coagulação de sôis liofóbicos por adição de eletrólitos depende da geometria das partículas, das concentrações de sol e de eletrólito, temperatura, agitação e natureza do solvente (34). O efeito de todos estes fatores está reportado na literatura e já foi de alguma forma avaliado, teórica e/ou experimentalmente.

A Tabela III-8 contém os dados de densidade ótica do etanossol (diluído com etanol 60%) em função do tempo após a adição de solução de sulfato de sódio para diversas concentrações deste sal. A variação da densidade ótica do etanossol em função do tempo após a adição de eletrólito resulta em curvas como as da Figura III-11. Em geral, até os quinze segundos iniciais de coagulação, há uma boa correlação linear entre a densidade ótica e o tempo.

Os coeficientes angulares obtidos para estes momentos iniciais de reação foram utilizados como constante de velocidade da reação de coagulação (44) (ver Tabela III-9).

A razão de estabilidade, w , definida como o quociente entre as constantes de velocidade de coagulação rápida (excesso de eletrólito) e lenta (concentração inferior à c.c.c.) foi desta forma

Tabela III-8: Densidade Ótica do Etanossol J₂₃ Após Adição de Sulfato de Sódio

[Na ₂ SO ₄] (mol.dm ⁻³)	4,0 x 10 ⁻²	2,0 x 10 ⁻²	1,0 x 10 ⁻²	8,0 x 10 ⁻³	3,0 x 10 ⁻³	1,0 x 10 ⁻³	6,0 x 10 ⁻⁴	3,0 x 10 ⁻⁴	1,5 x 10 ⁻⁴	1,0 x 10 ⁻⁴	8,0 x 10 ⁻⁵	6,4 x 10 ⁻⁵	5,0 x 10 ⁻⁵	4,0 x 10 ⁻⁵	3,0 x 10 ⁻⁵	2,0 x 10 ⁻⁵
t(s)↓	0,047	0,123	0,118	0,101	0,089	0,087	0,077	0,097	0,097	0,100	0,070	0,088	0,069	0,068	0,060	0,053
5	0,147	0,123	0,118	0,101	0,089	0,087	0,077	0,097	0,097	0,100	0,070	0,088	0,069	0,068	0,060	0,053
10	0,171	0,155	0,160	0,140	0,119	0,104	0,102	0,125	0,119	0,130	0,100	0,110	0,088	0,079	0,066	0,055
15	0,185	0,169	0,178	0,163	0,138	0,115	0,114	0,142	0,138	0,148	0,125	0,124	0,102	0,087	0,069	0,056
20	0,195	0,179	0,189	0,182	0,152	0,125	0,124	0,151	0,150	0,161	0,138	0,133	0,112	0,090	0,070	0,056
25	0,202	0,187	0,199	0,193	0,164	0,133	0,132	0,158	0,159	0,170	0,148	0,141	0,118	0,092	0,070	0,056
30	0,208	0,192	0,204	0,203	0,174	0,141	0,138	0,166	0,165	0,177	0,156	0,146	0,123	0,094	—	—
35	0,212	0,197	0,210	0,210	0,182	0,147	0,144	0,171	0,170	0,183	0,162	—	0,128	0,094	—	—
45	0,218	0,203	0,217	0,220	0,195	0,154	0,155	0,182	0,178	0,185	0,170	—	0,131	0,094	—	—
65	0,227	0,212	0,227	0,228	0,215	0,172	0,169	0,196	0,190	0,196	0,179	0,161	0,136	0,095	—	—
95	0,235	0,221	0,237	0,237	—	0,192	0,187	0,209	0,198	0,202	0,188	0,167	0,141	0,095	0,070	—
125	0,240	0,225	0,242	0,250	0,244	0,206	0,200	0,217	0,204	—	0,192	0,172	0,146	0,095	0,071	0,054

[Fe(II)]=1,9x10⁻³ mol.dm⁻³. T=(24±1)°C. λ=650 nm. Solvente 60% de etanol em água.

As concentrações de Na₂SO₄ assinaladas são as finais, isto é, na dispersão em processo de coagulação.

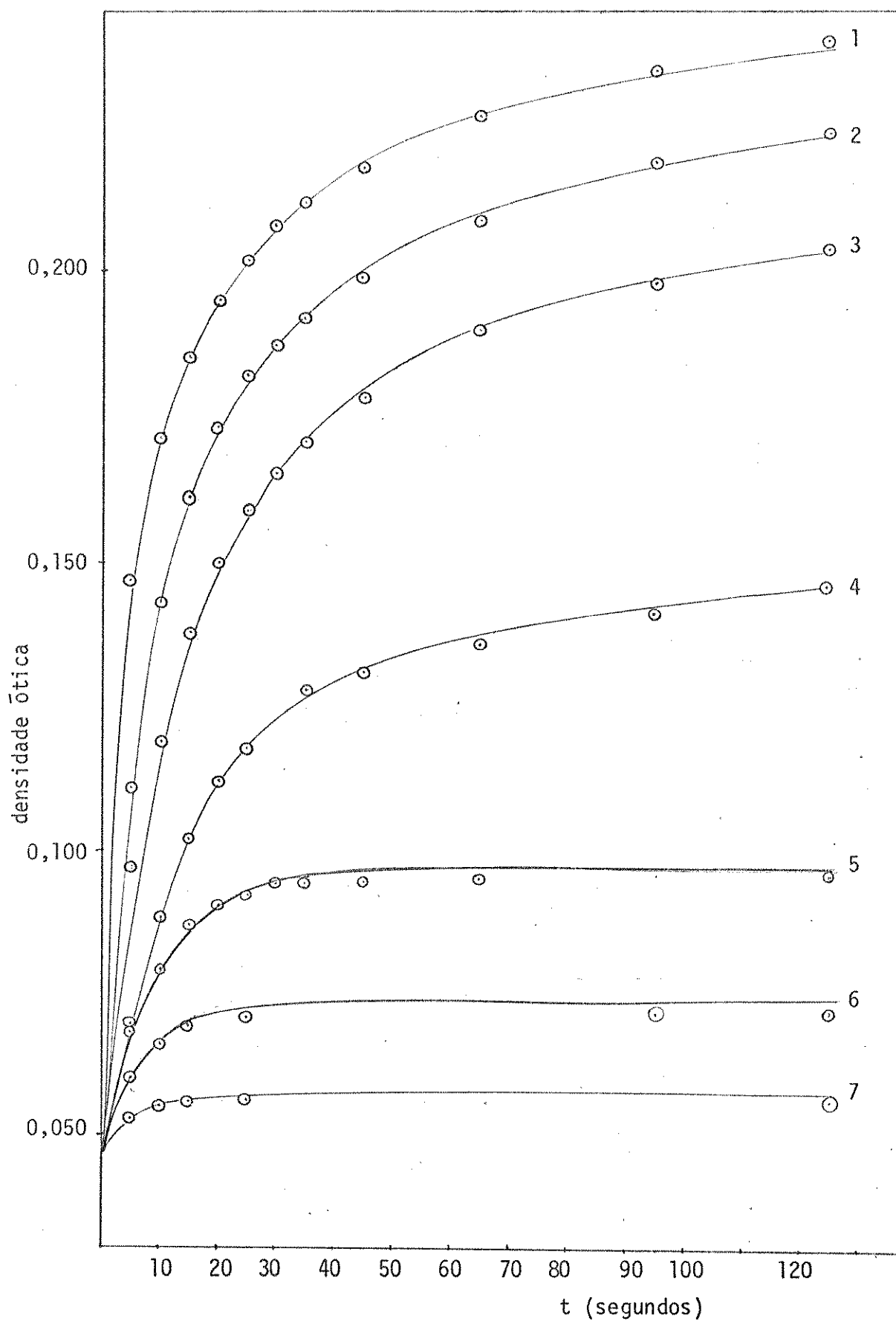


Figura III-11: Variação da densidade ótica do etanossol de (hidr)óxido de Fe (III) em função do tempo após adição de Na_2SO_4 . $[\text{Fe(III)}] = 1,9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. $T = (24 \pm 1)^\circ\text{C}$. Os números das curvas correspondem a $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$: (1) $= 4,0 \times 10^{-2}$; (2) =

Tabela III-9: Cinética de Coagulação de Etanossol de (Hidr)óxido de Fe(III). $[\text{Fe(III)}] = 1,9 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$. Solvente: etanol 60%.

$[\text{Na}_2\text{SO}_4]$	k_2	w	log w	log $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$
$4,0 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-2}$	1,00	0	-1,40
$2,0 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-2}$	1,09	0,04	-1,70
$1,0 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-2}$	1,00	0	-2,00
$8,0 \times 10^{-3}$	$9,3 \times 10^{-3}$	1,29	0,11	-2,10
$3,0 \times 10^{-3}$	$8,1 \times 10^{-3}$	1,50	0,18	-2,52
$1,0 \times 10^{-3}$	$5,7 \times 10^{-3}$	2,14	0,33	-3,00
$6,0 \times 10^{-4}$	$6,1 \times 10^{-3}$	1,97	0,29	-3,22
$3,0 \times 10^{-4}$	$6,3 \times 10^{-3}$	1,90	0,28	-3,52
$1,5 \times 10^{-4}$	$5,9 \times 10^{-3}$	2,03	0,31	-3,82
$1,0 \times 10^{-4}$	$6,7 \times 10^{-3}$	1,79	0,25	-4,00
$8,0 \times 10^{-5}$	$5,3 \times 10^{-3}$	2,26	0,35	-4,10
$6,4 \times 10^{-5}$	$5,1 \times 10^{-3}$	2,35	0,37	-4,19
$5,0 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{-3}$	3,64	0,56	-4,30
$4,0 \times 10^{-5}$	$2,6 \times 10^{-3}$	4,62	0,66	-4,40
$3,0 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-3}$	6,32	0,80	-4,52
$2,0 \times 10^{-5}$	$8,0 \times 10^{-4}$	15,0	1,18	-4,70

obtida, isto é, dividindo-se k_2^0 (tomado como sendo a maior constante de velocidade experimental) pelas demais k_2 (reações mais lentas). Na Tabela III-9 estão os valores assim encontrados para w com as respectivas concentrações de Na_2SO_4 .

Segundo Overbeek (34), existe uma relação linear entre $\log w$ e o logarítmo da concentração de eletrólito, em condições de coagulação lenta. Já para altas concentrações de eletrólito, este não influiria mais sobre o valor de w . O gráfico de $\log w$ em função de $\log[\text{Na}_2\text{SO}_4]$, correpondendo aos dados das duas últimas colunas da Tabela III-9, está na Figura III-12. Verifica-se de fato, uma relação linear entre $\log w$ e $\log[\text{Na}_2\text{SO}_4]$, para pequenas concentrações de sal. No entanto, para concentrações superiores à c.c.c., a independência prevista teoricamente não foi observada nestes experimentos com o etanossol.

Ainda segundo Overbeek, a intersecção das retas obtidas de $\log w$ em função de $\log[\text{eletrólito}]$, deve ser o valor da concentração crítica de coagulação. Efetivamente, a intersecção das retas da Figura III-12, resulta em c.c.c. do etanossol $6,5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ para Na_2SO_4 , exatamente o valor anteriormente obtido (ver Figura III-3 e Tabela III-3).

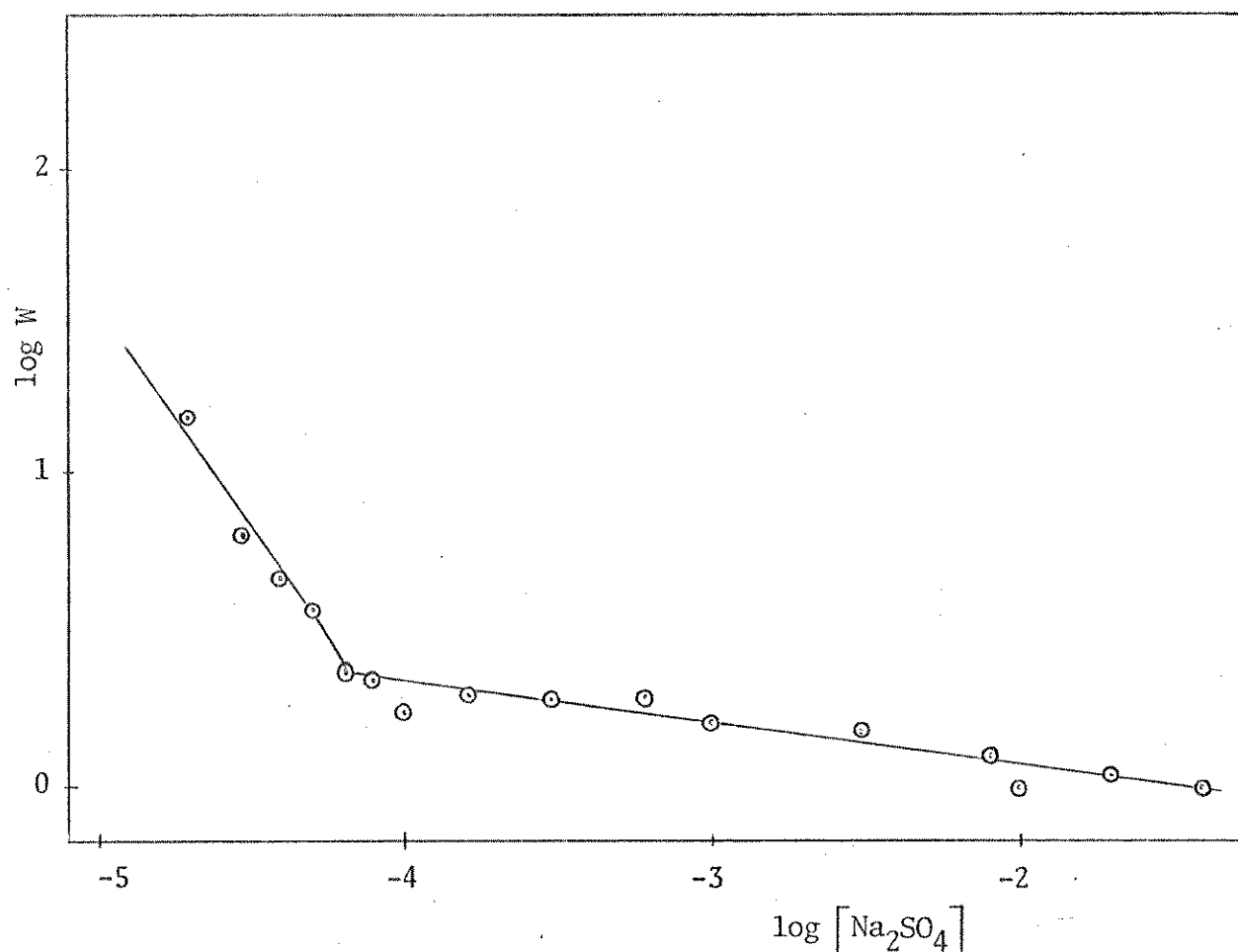


Figura III-12: Variação do logaritmo da razão de estabilidade do etanossol de (hidr)óxido de Fe(III) como função do logaritmo da concentração de sulfato de sódio. $[\text{Fe(III)}] = 1,9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. $T = (24 \pm 1)^\circ \text{C}$; solvente : etanol 60%, água 40%.

III-6 ESTABILIDADE MORFOLÓGICA DAS PARTÍCULAS

As partículas de (hidr)óxido de ferro(III) do etanossol são amorfas, isto é, não possuem forma e estrutura definidas. Joeques mostrou (27) que a natureza do meio de dispersão é um fator que pode determinar a estabilidade morfológica das partículas, pois estas cristalizam a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, quando dialisadas de meio etanólico para aquoso.

Com o objetivo de avaliar outros aspectos relativos à estabilidade morfológica das partículas do etanossol, foram efetuados experimentos de secagem do solvente, e redispersão do pó em água bidestilada, bem como a diluição do etanossol com igual volume de água bidestilada.

A caracterização dos diferentes (hidr)óxidos de ferro envolve várias técnicas, como difração de raios-X, análise termogravimétrica e espectroscopia no infravermelho. Jafelicci (28), como é possível ver pela Tabela III-10, compilou diversos dados existentes na literatura a respeito das frequências de vibração dos (hidr)óxidos de ferro mais comuns. Estes dados concordam, com os de van der Giessen (57), no seu estudo de identificação de (hidr)óxidos de ferro através de espectroscopia de infravermelho.

No presente trabalho, utilizou-se a espectroscopia de IV para caracterizar o grau de ordenamento do material obtido no processo de formação dos etanossóis e também na avaliação das transformações ocorridas por mudança de solvente. Todos os espectros obtidos a partir da secagem de alíquotas dos etanossóis, como o da Figura

Tabela III-10: Bandas de Vibração encontradas em (hidr)óxidos de ferro (Extraída da referência 28).

Compostos	Frequências de vibração - cm^{-1}
Goethita (α -FeOOH)	450, 575, 785, 885, 1000 - 1100 (larga), 3400 (larga)
Akaganeita (β -FeOOH)	450, 690, 840, 1100, 3400 (larga)
Lepidocrocita (γ -FeOOH)	745, 1020, 3400 (larga)
Hematita (α -Fe ₂ O ₃)	525, 440, 300, 229
Fe(OH) ₃ (amorfo e natural)	300-700 (larga), 1400, 1550, 1625, 3400

III-13, são semelhantes ao espectro de IV de (hidr)óxido de ferro amorfo (13,28, 57).

O método utilizado para a secagem das alíquotas (em chapa ou à temperatura ambiente, sob pressão reduzida) não influenciou no espectro do pó resultante, conforme a Figura III-14. Também, o espectro obtido utilizando-se Nujol como solvente, não apresentou diferença com os obtidos de pastilhas de KBr como pode ser observado pelas Figuras III-15 e III-15-A.

Os experimentos realizados a partir da secagem do solvente e redispersão do pó em igual volume de água mostraram que a estabilidade morfológica da fase sólida das dispersões depende essencialmente da natureza do meio de dispersão. Na Figura III-16 estão representados, em ordem sequencial os espectros do material seco, redisperso em água bidestilada e novamente seco para tempos crescentes a

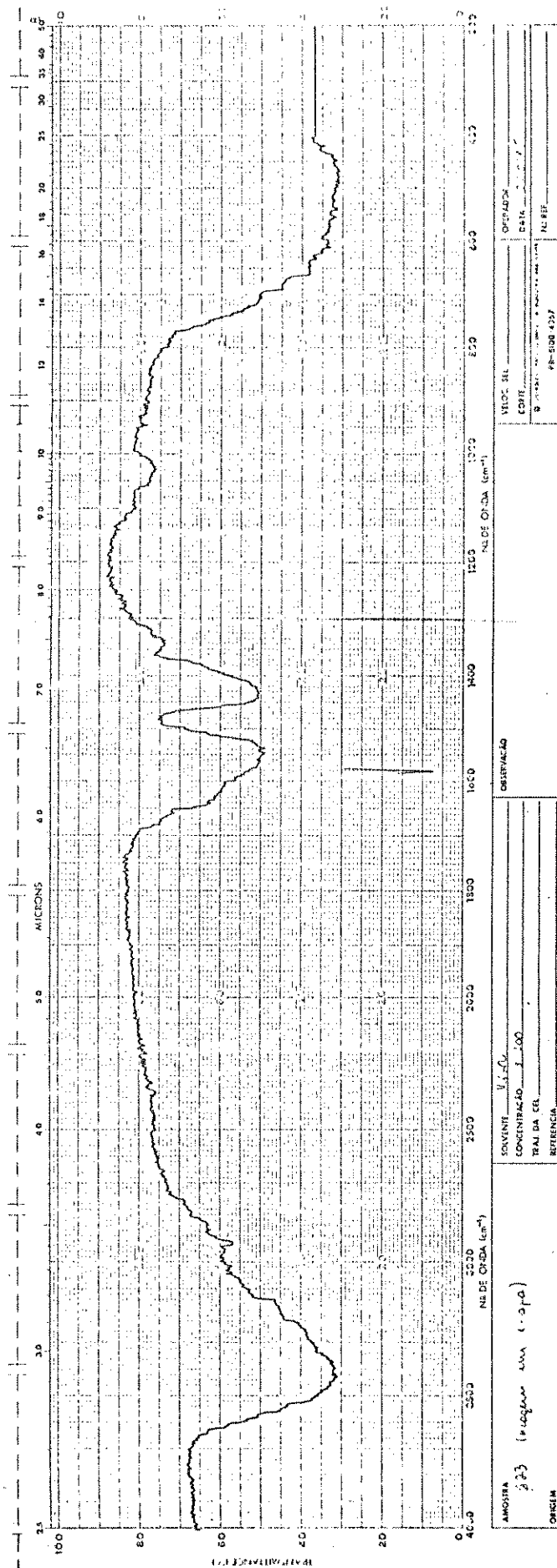


Figura III-14. Espectro vibracional do infravermelho de (hidr)óxido de ferro sólido, obtido por evaporação do solvente do etanosool por aquecimento em cha pa, em pastilhas de brometo de potássio (1:100).

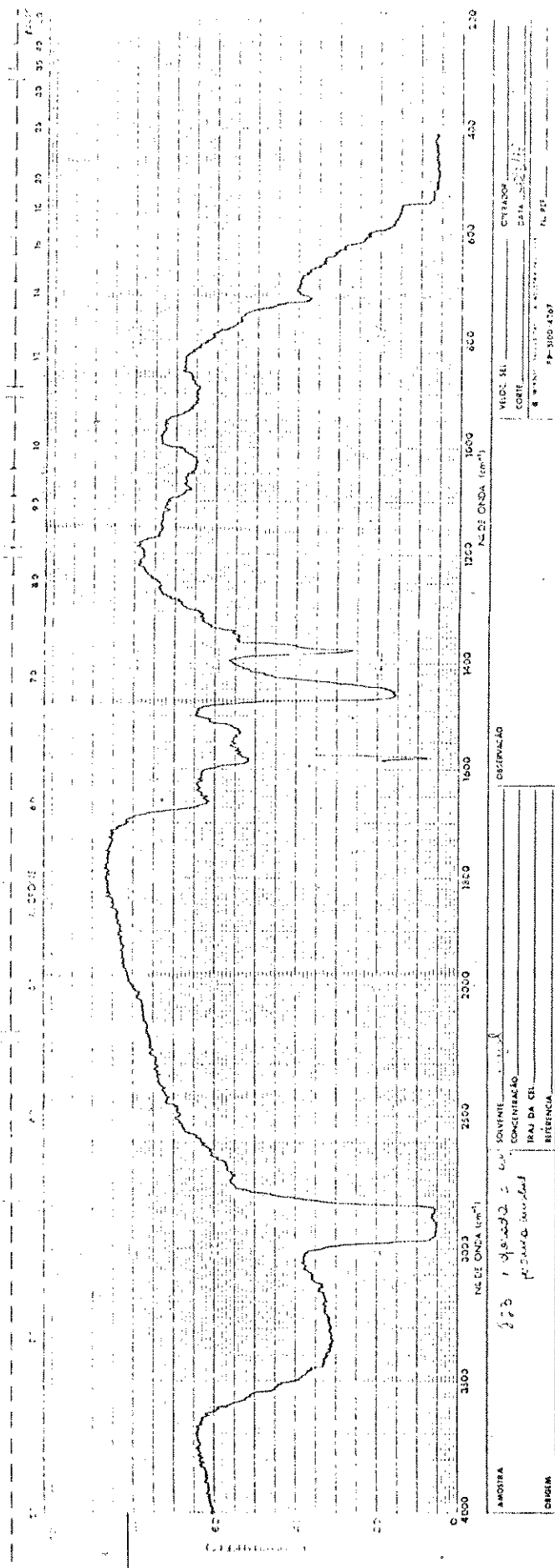


Figura III-15. Espectro vibracional no infravermelho de (hidr)óxido de ferro sólido, obtido da evaporação do solvente do etanol a temperatura ambiente e pressão reduzida (bomba de vácuo) em Nujol.

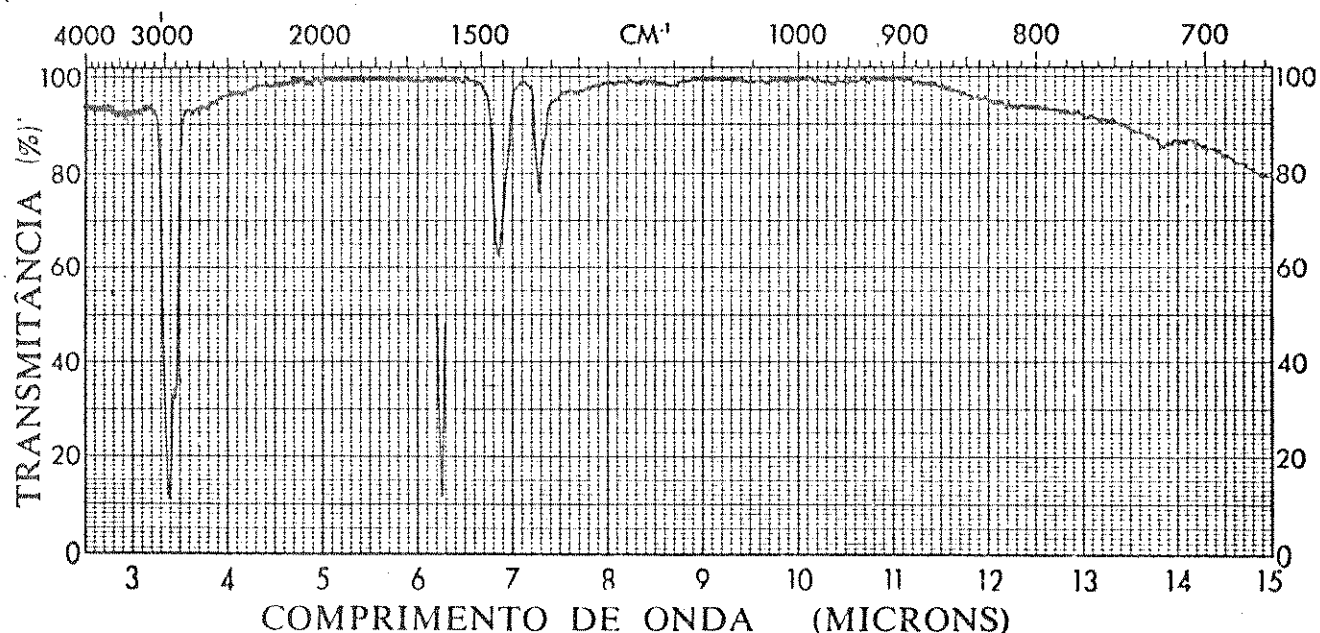


Figura III-15-A. Espectro de Nujol líquido (extraído da referência 53).

partir do momento da redispersão. Os espectros obtidos até o 13º dia após a redispersão em água continuaram a apresentar a banda larga entre 300 e 700 cm^{-1} , típica de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorfo. O espectro seguinte, obtido após 30 dias da troca de solvente mostra modificações nessa região, com a resolução das bandas de 785 e 885 cm^{-1} , características de $\alpha\text{-FeOOH}$, goethita. As bandas em 1360, 1420 e 1550 cm^{-1} típicas do material amorfo, ainda estão presentes apesar de atenuadas. A banda larga em 3400 cm^{-1} , atribuída a vibrações de estiramento dos grupos hidroxila e água residual, também permanece. Estes resultados indicam cristalização crescente do material na presença de água, com o tempo. Após um mês, tem-se para a amostra da Figura III-16, uma mistura de material cristalino ($\alpha\text{-FeOOH}$) e

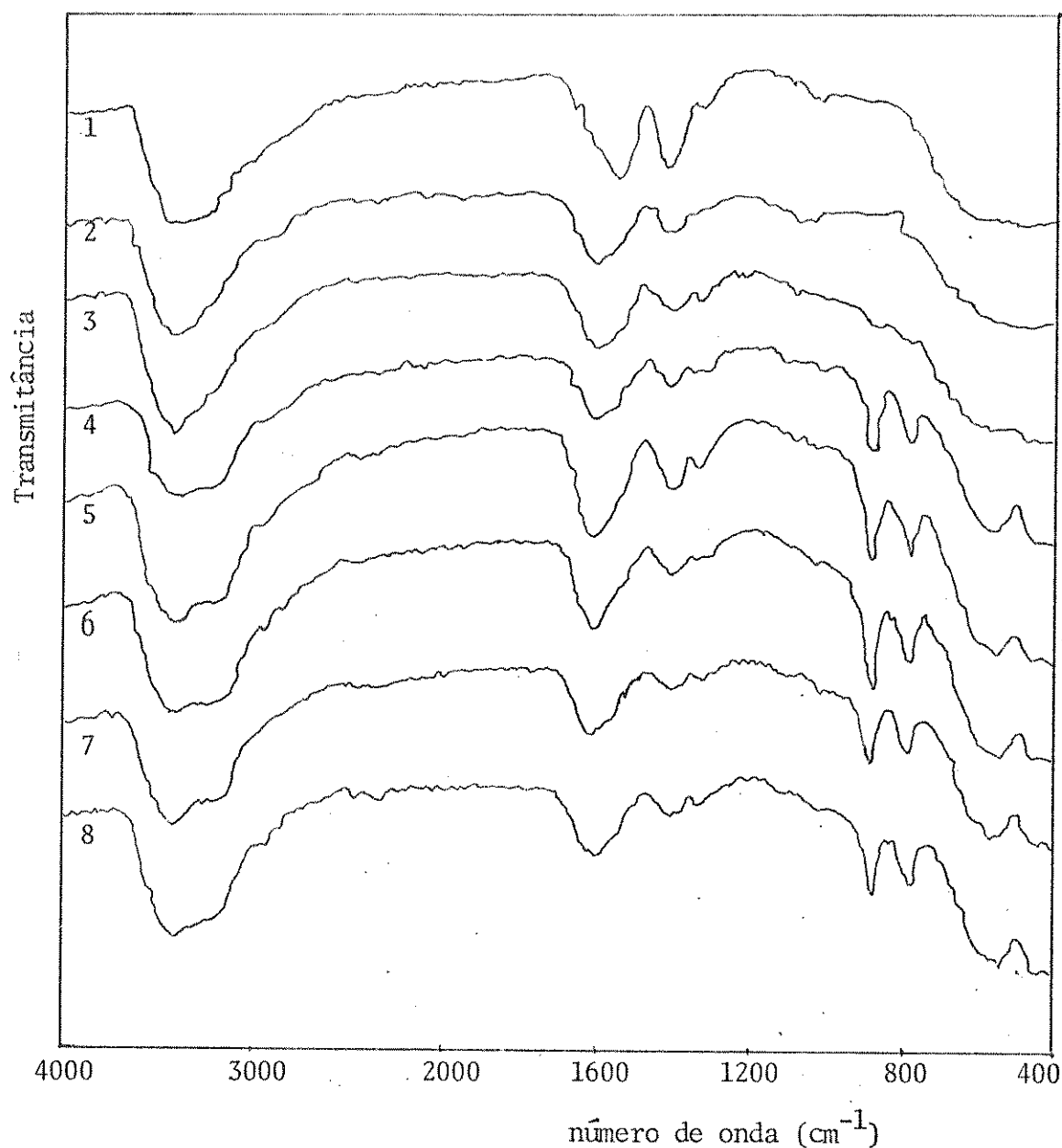


Figura III-16: Espectros vibracionais no infravermelho (1) do pó do etanol de (hidr)óxido de ferro(III), e dos pós obtidos por secagem do material redisperso em água: (2) imediatamente após a redispersão; (3) após 13 dias; (4) após 30 dias; (5) após 42 dias; (6) após 110 dias; (7) após 137 dias; e (8) após 211 dias. Todos os pós foram obtidos por aquecimento suave de uma alíquota da dispersão, e diluídos com brometo de potássio em proporção de 1:100, sob forma de pastilhas.

amorfo $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Os experimentos que envolveram a simples diluição de uma alíquota de algumas dispersões com água bidestilada, indicaram resultados semelhantes aos já descritos, isto é, o aparecimento de uma fase cristalina na presença de água, como pode ser observado pela Figura III-17.

O método utilizado para evaporar o solvente (em chapa, através de aquecimento suave, ou sob pressão reduzida, à temperatura ambiente), apesar de não ter induzido alterações marcantes nos espectros de infravermelho, pode provocar mudanças no estado de agregação das partículas. Micrografias eletrônicas obtidas do pó seco por aquecimento mostraram uma agregação maior das partículas do que as micrografias obtidas do pó seco sem aquecimento. No entanto, em ambos os casos é possível identificar partículas individuais esféricas e monodispersas.

A redução do volume e rediluição com água produziu resultados semelhantes aos já descritos.

III-7 A DISPERSÃO DA LATERITA

Realizou-se experimentos de dispersão de um material laterítico com a finalidade de verificar a sua dispersibilidade em meio semelhante ao do etanossol de (hidr)óxido de ferro(III).

A análise do teor de óxidos de ferro livres no material indicou o valor de 18,15%, expressos sob forma de Fe_2O_3 . Uma análise química e mineralógica do material laterítico (59) indicou a presença de (hidr)óxidos amorfos de ferro e de alumínio, além de gibsita, goethita, haloisita e $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

O experimento de dispersão do material levou aos resultados da Tabela III-11. Os valores aí encontrados referem-se ao material que permaneceu no sobrenadante, após a dispersão nos solventes indicados, com auxílio de ultrassom.

Tabela III-11: Dados Relativos à Dispersão da Laterita.

Solvente	D.O.	m_s	% m_o
H_2O	0,022	0,00024g	0,47
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	0,186	0,00012g	0,24
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(90\%)$	0,888	0,0024 g	4,76

D.O.: densidade ótica de 0,5 ml do sobrenadante, após repouso, diluídos a 10 ml com o solvente.

m_s : quantidade de material disperso em 0,5 ml de sobrenadante.

% m_o : percentual que m_s representa em relação à massa de material tomada para realizar o experimento.

A mistura etanol-água mostrou ser mais eficiente na dispersão do material como um todo. Determinações de Fe(II) e de Fe(III) realizadas no sobrenadante com o objetivo de verificar se um dos solventes era mais eficiente em dispersar os (hidr)óxidos de ferro(III) da laterita mostraram que isto não ocorre, concluindo-se, na ausência de outros dados, que a mistura de solventes é mais eficiente para dispersar o material como um todo.

CAPÍTULO IV - DISCUSSÃO

O etanossol de (hidr)óxido de ferro(III) estudado neste trabalho deve ser visto de forma peculiar dentro da química coloidal, pelas suas condições de preparação relativamente simples e de boa reprodutibilidade, bem como pelas suas propriedades de estabilidade morfológica e coloidal.

A formação de partículas monodispersas de (hidr)óxido de ferro(III) em etanol, conforme já descrito, é consequência do processo de nucleação homogênea ocorrido durante a preparação. Para que ocorra a nucleação homogênea é necessário um elevado grau de supersaturação inicial, o qual fornece as condições para uma nucleação rápida, seguida da etapa de crescimento dos núcleos iniciais. Considerando desta forma, o número de núcleos formados na primeira etapa parece determinar o tamanho das partículas na dispersão final. Em outras palavras, controlando as condições de nucleação, seria possível prever o grau de dispersão de dado sol.

Os experimentos realizados de adição de ácido acético e de acetato de sódio à solução etanólica de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ utilizada na preparação dos sóis, mostraram que a presença daquelas substâncias interfere nas etapas de nucleação e crescimento das partículas, afetando seu tamanho final.

Os resultados obtidos quanto ao tamanho de partículas formadas na presença de CH_3COOH não permitem formular uma conclusão definitiva a respeito do seu papel na etapa de nucleação uma vez que foram obtidas dispersões tanto de partículas grandes quanto peque-

nas, sendo estas mais frequentes, conforme as medidas de densidade ótica dos sôis na Tabela III-1.

Por outro lado, as dispersões preparadas na presença de acetato de sódio sempre resultaram em partículas grandes (Tabela III-1). Observou-se, experimentalmente, que estas reações completavam-se com uma velocidade superior às efetuadas na ausência de acetato. Sabe-se que ânions acetato aceleram a oxigenação de íons Fe(II) em soluções neutras (60). Por outro lado, a teoria de nucleação e crescimento de partículas prevê que o tamanho máximo das partículas é alcançado quando as concentrações dos reagentes correspondem à razão de supersaturação crítica, isto é, à concentração mínima necessária para que ocorra a nucleação homogênea (51). A presença de acetato de sódio, ao alcalinizar um pouco o meio reacional, pode alterar o valor da razão de supersaturação crítica. Além disto, parece que o período de nucleação se restringe a um espaço de tempo mais curto na presença de acetato de sódio, o que faz com que as espécies Fe(III) geradas durante a rápida oxidação, sejam incorporadas aos núcleos já formados, resultando uma dispersão de partículas grandes.

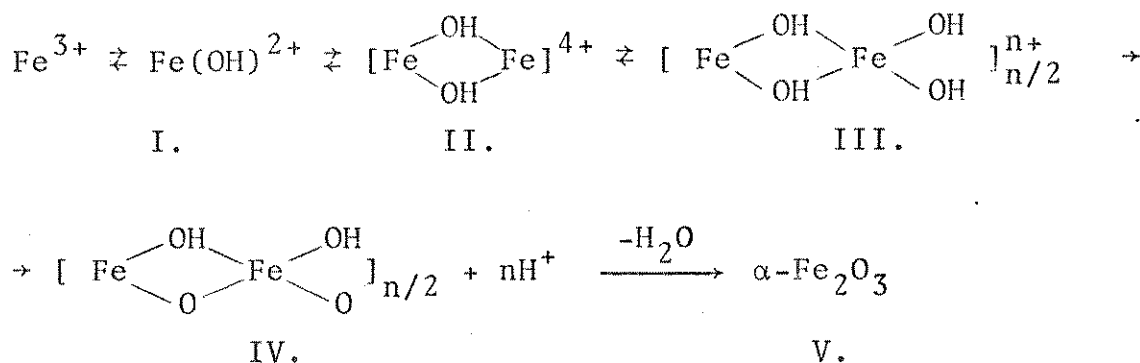
A análise fracional do efeito de concentração (Tabela III-5) mostrou que o segundo fator a influenciar a formação de partículas grandes são concentrações elevadas de H_2O_2 na preparação das dispersões. Isto parece confirmar a hipótese acima, isto é, uma oxidação rápida favorece a formação de partículas grandes.

No Capítulo I foram mencionados diversos trabalhos encontrados na literatura descrevendo a obtenção de hidrossôis de (hidr)ô-

xidos de Fe(III), em geral a partir da hidrólise de seus sais inorgânicos. A maior parte destes estudos trata da obtenção e caracterização de diferentes sôis, pois como observaram Matijević e Scheiner (61), a composição e propriedades da fase sólida obtida dependem da concentração de todos os íons em solução, do pH, temperatura e do tipo e tempo de envelhecimento. Qualquer alteração numa destas variáveis pode resultar em produtos diversos dos já relacionados. Portanto, a preparação de partículas monodispersas e bem caracterizadas, de maneira reprodutível, exige condições experimentais bem controladas.

Por exemplo, partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ monodispersas podem ser obtidas em condições de hidrólise forçada por aquecimento (100°C) de soluções ácidas (pH 0,5-2,5) de cloreto, nitrato e perclorato de ferro(III) (61). Apesar de serem monodispersas, as partículas possuem formatos diferentes dependendo da natureza do ânion presente, podendo ser elipsoidais, cúbicas, esféricas, cilíndricas ou piramidais. Além disto, algumas das reações efetuadas na presença de ânions cloreto resultaram em partículas de $\beta\text{-FeOOH}$. Já a reação de hidrólise, realizada na presença de sulfato, produz partículas monodispersas e uniformes de composição $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (62).

O mecanismo responsável pela formação da fase sólida durante a hidrólise de soluções de sais de Fe(III) foi investigado em muitos trabalhos, através de diversas técnicas. Baseando-se em medidas de Mössbauer (63), a formação de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por hidrólise de solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ a 90°C pode ser esquematizado da seguinte maneira:



Na primeira etapa, formam-se os produtos simples da hidrólise de Fe(III), isto é, o monômero (I) e o dímero (II). Em seguida, ocorre a polimerização resultando em cadeias de Fe(III) ligados por pontes hidroxos. Estas, por aquecimento prolongado ou envelhecimento transformam-se em pontes oxo da estrutura da goethita (IV). A etapa final é a perda de água e cristalização interna de $\alpha\text{-FeOOH}$ a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Bruyn et alii (13) estudaram o estágio inicial da formação de (hidr)óxido de ferro(III) amorfo a temperatura ambiente (25°C). Titularam homogeneamente soluções ácidas supersaturadas em Fe(III) com NaOH ($1,6 \leq \text{pH} \leq 2,3$) e obtiveram diminutas partículas coloidais com diâmetro entre 3 e 5 nm. Também foi verificado que estas partículas transformam-se gradualmente a goethita, após envelhecimento de alguns meses.

As reações envolvidas na formação do etanossol de (hidr)óxido de ferro(III) são de natureza bastante complexa. Como foi visto, primeiro deve ocorrer a oxidação de $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe(III)}$. Os íons Fe(III) devem hidrolisar e formar espécies poliméricas precursoras das partículas amorfas finais. Sabe-se que álcoois inferiores aumentam a velocidade de hidrólise de íons Fe(III) (30). A velocidade do con-

junto de reações (oxidação e hidrólise) é alta e em poucos minutos a dispersão está formada. A falta de dados a respeito do mecanismo de nucleação das partículas do etanossol conduz a que se assuma o modelo de hidrólise da literatura acima relatado.

A análise dos gases gerados na reação de formação do etanossol mostrou que se formam CO , CO_2 e que ocorrem perdas de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ e de etanol. A composição química das partículas proposta por Jafelicci (28), de $[\text{Fe}(\text{OH})_{2,7}\text{Ac}_{0,3}]_n$ baseia-se em resultado de análise elementar, que revelou a presença de carbono no pó obtido após evaporação do solvente do etanossol. Para explicar a presença de carbono, foi formulada a hipótese de que o etanol sendo oxidado pelo H_2O_2 , formaria acetato que estaria sendo quimicamente incorporado às partículas. O espectro dos gases (Figura III-4) não apresenta bandas correspondentes a grupamento carboxila. Isto pode ser devido à pequena concentração de ácido formada, que em parte poderia reagir com $\text{Fe}(\text{III})$. A reação $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Fe}(\text{III}) \rightarrow (\text{FeCH}_3\text{COO})^{2+}$ é favorável, pois a sua constante de equilíbrio é $K_1 = 3,38 \pm 0,04$ (64).

Os etanossóis de (hidr)óxido de $\text{Fe}(\text{III})$ foram secos sob pressão reduzida até peso constante, para análise do teor de Fe oxidado. Conforme os resultados da Tabela III-2, pode-se afirmar que o processo de secagem foi insuficiente, podendo ter permanecido pequenas quantidades de solvente no pó residual analisado.

Van der Giessen (57) realizou um estudo da quantidade de água retida em géis de (hidr)óxidos de $\text{Fe}(\text{III})$, preparados por precipitação de $\text{Fe}(\text{III})$ por adição de NH_4OH , em pH 7,5. A secagem do solvente foi efetuada com nitrogênio líquido e, posteriormente, sob

pressão reduzida na presença de P_2O_5 , até peso constante. O pó resultante continha de 11-15% de H_2O quando o gel era preparado a $90^\circ C$ e de 14-18% de H_2O para o gel obtido a $20^\circ C$. Quando uma de suas amostras foi exposta ao ar, seu conteúdo em água subiu para 25,5%. Van der Giessen denomina como água capilar, a água retida durante a formação do gel e que não é eliminada no processo de secagem descrito.

Como já foi mencionado, Jafelicci (28) obteve, através de análise elementar o teor de 6,22% de carbono no pó de etanossol, o qual corresponderia à contribuição das pontes acetato. No presente trabalho, não pode ser verificada a presença de tais pontes, e portanto há a possibilidade do teor de carbono encontrado por Jafelicci estar relacionado com a presença, nos pós, de solvente remanescente da secagem. A possibilidade de ter permanecido solvente nos pós provém do fato de que o peso-fórmula de $[Fe(OH)_{2,7}Ac_{0,3}]$ é 119,6 g/mol e que uma quantidade de etanol equivalente a 6,22% de carbono em peso num pó de $Fe(OH)_3$ (PM=109 g/mol) resulta em PM=120,8 g/mol, com percentual de etanol de 11,92%. Levando em consideração erros experimentais, a diferença entre os valores do peso-fórmula de hidroxí-acetato de ferro(III) e do pó com o teor de etanol mencionado, resta a dúvida sobre a efetiva existência das pontes acetato no polímero. No decorrer deste trabalho, recebeu-se sugestões no sentido de realizar estudos estruturais do material disperso com auxílio de NMR (ressonância magnética nuclear). Infelizmente, as tentativas realizadas fracassaram devido à natureza do material (fase sólida em líquido), ao próprio solvente (houve ne-

cessidade de evaporar o etanol e redispersar o pó em solvente aprótico) e dificuldade em interpretar os espectros obtidos. Caso o etanossol se torne objeto de novos estudos, seria interessante concentrar alguma atenção na sua efetiva composição química. Esta questão torna-se essencial quando há necessidade de compreender propriedades observáveis como a estabilidade morfológica e coloidal do etanossol.

Antes de discutir a estabilidade coloidal, é pertinente abordar algumas questões relativas à regra de Schulze-Hardy (34). Efetivamente, há poucos estudos de estabilidade coloidal realizados em solvente orgânico polar como álcoois de baixo peso molecular e cetonas (29,65) e em suas misturas com água. Isto se deve principalmente à dificuldade em preparar organossóis estáveis em relação aos correspondentes hidrossóis. Além disto, as concentrações críticas de coagulação (c.c.c.) para íons monovalentes geralmente são muito menores nos organossóis, se comparadas com as mesmas partículas em água (29,42). Esta diferença no valor da c.c.c. é principalmente devida a menor constante dielétrica, ϵ , dos solventes orgânicos, pois como mostrou a equação I-12, a c.c.c. de dado sol, além de depender da carga do contra-íon (Z^{-6}), é diretamente proporcional a ϵ^3 . Além disto, Overbeek (42) salienta a importância da adsorção de contra-íons na camada de Stern, que para íons bi e multivalentes torna-se tão pronunciada que passa ser descrita como neutralização de cargas, com formação de par iônico. Portanto, a concentração analítica de eletrólito coagulante é praticamente equivalente à carga superficial das partículas, sendo sua concentração li

vre muito baixa. A forte adsorção de contra-íons pode resultar numa inversão do valor da carga superficial que já foi experimentalmente verificada com eletrólitos de $z \geq 2$, em organossóis (42).

Rooy et alii (29) determinaram a c.c.c. de α -FeOOH em água, etanol e em misturas destes solventes, com sais de ânions mono, di e trivalentes. Observando seus dados, verifica-se que a proporção entre as concentrações críticas de coagulação de LiNO_3 para MgSO_4 varia de 1:400, 1:369, 1:327, 1:200, 1:60 e 1:15 para solvente contendo 0, 10, 30, 50, 70 e 90% em volume de etanol, respectivamente. O decréscimo da razão acima deveu-se essencialmente à diminuição do valor da c.c.c. para LiNO_3 com o aumento da proporção de etanol no meio.

Os valores de c.c.c. para o etanossol obtidos neste trabalho estão na Tabela III-3. As razões entre as concentrações críticas de coagulação de LiCl e NaCH_3COO para Na_2SO_4 são 1:109 e 1:15, respectivamente. O solvente utilizado nas determinações continha 90% em volume de etanol para os sais com ânions monovalentes e 60% para Na_2SO_4 . As constantes dielétricas nestes dois casos são 23,34 e 37,51 a 20°C , respectivamente (66).

As razões entre as c.c.c. de sais mono, di e trivalentes previstas pela regra de Schulze-Hardy são 1:30-40:900-1600, para solvente aquoso. Estas razões tornam-se bastante flexíveis, quando há mudanças para solvente de menor constante dielétrica, pois como já foi mencionado, a quantidade de contra-íons adsorvidos na camada de Stern aumenta, podendo tornar os valores do potencial de adsorção negativos. Num cálculo hipotético, levando em consideração

altos potenciais de adsorção ψ_{ads} , Overbeek (42) mostrou que a razão entre as c.c.c. pode chegar a $1:380:1,17 \times 10^5$ para íons mono, di e trivalentes em água, respectivamente.

Outro aspecto a ser observado é a diferença entre as c.c.c. do etanossol para LiCl e NaCH_3COO . Os valores absolutos de c.c.c. com os dois ânions monovalentes diferem entre si, mais do que o esperado pela regra de Schulze-Hardy.

Dumont e Watillon (67) realizaram um estudo de estabilidade de hidrossóis de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com vários sais de cátions e ânions monovalentes, a diversos valores de pH. Seus resultados indicaram que para pH ácido (p.c.z. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3=8,2$), ânions capazes de serem fortemente adsorvidos pelas partículas, como IO_3^- , F^- e CH_3COO^- possuíam menores valores de c.c.c. que os menos adsorvidos como Cl^- , ClO_4^- e I^- . No seu trabalho, os autores sugerem que em baixos potenciais superficiais ψ_0 , a camada de água estruturada na interface mantém todos os íons afastados, caracterizando um comportamento não específico. Já em altos potenciais, a atração eletrostática é suficientemente forte para trazer contra-íons em direção à superfície, através da camada estruturada, para serem especificamente adsorvidos.

Pode-se afirmar que o ânion acetato é especificamente adsorvido na superfície da partícula de (hidr)óxido de ferro(III). Há duas razões para que isto ocorra: o íon acetato está entre os íons com maior capacidade de estruturar outras espécies (íons, moléculas) ao seu redor (67). Além disto, o ânion acetato possui afinidade química pelo íon Fe(III) .

Os valores absolutos de c.c.c. para as partículas do etanos

sol são pouco inferiores aos valores reportados na literatura para partículas de hematita em água (c.c.c. = $1,0 \times 10^{-2}$ mol.dm⁻³) para eletrólitos 1:1 (44). A diferença é inexpressiva considerando-se que na expressão teórica da c.c.c. esta depende de ϵ^3 (ϵ = constante dielétrica do meio). A c.c.c. para o mesmo sol em água e em mistura água-etanol (90% de etanol) deveria diferir aproximadamente no valor da razão

$$\left[\frac{\epsilon(\text{H}_2\text{O})}{\epsilon(\text{EtOH}90\%)} \right]^3 = \left(\frac{78,54}{23,34} \right)^3 \approx 38.$$

O problema está no tipo de partículas. O modelo da dupla camada porosa (44) prevê que partículas possam ter cargas no seu interior. Neste caso, materiais amorfos, devido a sua porosidade poderiam ter um elevado número de cargas também no interior do sólido, mas ainda nas proximidades da superfície. Lembrando que a densidade superficial de cargas é diretamente proporcional ao potencial superficial, a pequena diferença entre os valores de c.c.c. entre as partículas cristalinas ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) em água e de (hidr)óxido de ferro (III) do etanossol pode ser atribuída a um maior número de cargas superficiais destas últimas.

A relação entre os valores de c.c.c. entre os eletrólitos de ânions mono e bivalente mostrou que as partículas do etanossol são positivamente carregadas e que devem uma boa parte da sua elevada estabilidade coloidal à repulsão eletrostática. Os experimentos de cinética de coagulação (secção III-5) confirmam esta afirmação através da relação linear entre $\log w$ e $\log [\text{Na}_2\text{SO}_4]$ (Figura III-12)

para concentrações de eletrólito inferiores à c.c.c. A inclinação $\frac{d \log w}{d \log [\text{Na}_2\text{SO}_4]} = -1,5$ é superior ao intervalo de -1 a -14 calculado

por Reerink e Overbeek (43), para estudos de estabilidade realizados para sôis de AgI, ouro, As_2S_3 , selênio, WO_3 , por diversos autores. Isto indica que o fator de estabilidade w do etanossol possui valores relativos inferiores aos sôis comumente estudados em literatura. Por exemplo, para $\log [\text{Na}_2\text{SO}_4] = -6$, a extrapolação da relação linear entre $\log w$ e $\log [\text{Na}_2\text{SO}_4]$ fornece $w = 1288$. Este valor, segundo a teoria da estabilização de partículas coloidais por repulsão eletrostática (D.L.V.O.) é pequeno se comparado com cálculos de $w > 10^9$ para sôis estáveis por vários anos. Isto leva a supor que a elevada estabilidade coloidal do etanossol de (hidr)óxido de ferro(III) não é devida somente à estabilização eletrostática.

Neste ponto é necessário trazer à discussão os resultados obtidos por Jafelicci (28) em seus experimentos de floculação do etanossol por adição de metanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, n-pentanol, n-hexanol, clorofórmio, benzeno, acetona, dioxano e dimetilsulfóxido, nas temperaturas de 25 e 85°C. A 25°C, a dispersão floculou na presença de acetona, benzeno e dioxano, tendo permanecido estável nos demais solventes. O mesmo experimento, realizado a 85°C mostrou que as partículas floculam nesta temperatura, em qualquer dos sistemas estudados. Esta floculação é reversível para as misturas alcoólicas (as partículas redispersam por agitação ou por resfriamento a temperatura ambiente) e irreversível para as mistu-

ras acetona, dioxano, benzeno e clorofórmio.

No Capítulo I deste trabalho, comentou-se de maneira breve, o trabalho de Stol e de Bruyn (45) abordando a possibilidade de dispersões liofóbicas serem também termodinamicamente estabilizadas, sendo fornecidos diversos exemplos, entre eles hidrossóis de hidróxido de alumínio e de α -FeOOH.

Segundo a teoria D.L.V.O., dispersões liofóbicas são termodinamicamente instáveis, devendo sua estabilidade cinética à elevada barreira repulsiva entre as partículas, a qual se opõe à coagulação, e/ou a uma pequena solubilidade da fase dispersa.

Atualmente já não há mais dúvidas a respeito da existência de forças estruturais em dispersões coloidais e do seu papel frente a estabilidade. Churoev e Derjaguin (68) já incluem componentes estruturais nos cálculos de estabilidade de colóides. É necessário lembrar que a teoria D.L.V.O. foi desenvolvida especificamente para descrever a estabilidade de colóides liofóbicos, isto é, sem a presença de forças estruturais.

Dispersões termodinamicamente estabilizadas podem ser obtidas em casos em que a quantidade adsorvida de íons determinantes de potencial é suficientemente alta para que a tensão superficial caia a zero (ou valores negativos). Além de íons determinantes de potencial, pode ocorrer adsorção adicional positiva de íons surfactantes ou de moléculas, o que diminuiria ainda mais a tensão interfacial, aumentando as possibilidades de estabilização termodinâmica(69).

Os experimentos de floculação por aquecimento do etanossol

acima descritos mostram que o etanossol de (hidr)óxido de ferro (III) pode ser um dos raros casos até hoje descritos, de sóis termodynamicamente estabilizados. O aquecimento provoca a dessorção de substâncias estabilizantes da partícula coloidal, elevando a tensão interfacial e produz a floculação da fase dispersa.

Tanto a adsorção de solvente como de outras substâncias podem ser responsáveis pelas forças estruturais que atuam contra a coagulação de sistemas dispersos. Por exemplo, Tipping e Higgins (70) realizaram estudos de estabilidade coloidal em hidrossóis de hematita, adsorvendo propositalmente nas partículas, substâncias húmicas. Seus resultados mostraram que nestes casos havia uma estabilidade maior das partículas, em relação aos sóis que não continham substâncias húmicas adsorvidas.

Voltando à Figura III-12, observou-se que para concentrações de Na_2SO_4 maiores que a c.c.c. $\log w$ não é independente de $\log [\text{Na}_2\text{SO}_4]$ conforme teoricamente previsto. O ânion sulfato além de ter sido especificamente adsorvido, pode ter reagido com as partículas, sendo incorporado às mesmas. Desta forma, aumentando a concentração de sulfato de sódio no meio o estado de agregação das partículas continuou a ser alterado. Deve ser lembrado que partículas coloidais preparadas por hidrólise de sulfato de ferro podem conter sulfato na sua composição (62).

Os experimentos de dispersão do material laterítico (secção III-7) proveniente de Lajes, SC, mostraram que a mistura de solventes água-etanol (com 90% de etanol) dispersa maior quantidade de material do que água ou etanol puros. Isto indica maior afinidade partícula-solvente na mistura água/etanol. A razão de tal afinida-

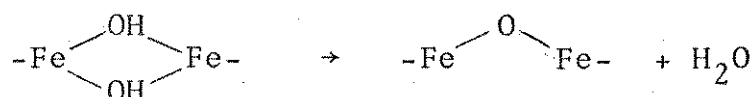
de não foi avaliada. O experimento foi útil para mostrar que misturas de solventes como a empregada, podem apresentar interações com partículas diferentes das conhecidas para os solventes puros.

A dissolução das partículas de (hidr)óxido de ferro(III) por adição de ácido acético ao etanossol mostrou, em primeiro lugar, um processo de envelhecimento das partículas, através da diminuição da velocidade de dissolução à medida em que esta era efetuada na dispersão gradualmente mais antiga. Como $k_{obs} = k / r_0 \rho$, isto é, a constante de velocidade da reação de dissolução medida é inversamente proporcional ao raio inicial e à densidade da partícula, a diminuição de k_{obs} com o tempo de preparação das partículas, poderia ser devida tanto a um aumento de seu raio, como da sua densidade, ou de ambos. Se a diferença entre as constantes de velocidade da reação de dissolução observadas, de $3,7 \times 10^{-4}$ e $3,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ for atribuída somente a um aumento no tamanho das partículas, esse deveria ser da ordem de 20%; por exemplo, se para a primeira das constantes de velocidade acima, as partículas tinham um diâmetro médio de 50 nm, com o envelhecimento elas passariam a um diâmetro médio de 60 nm. Por outro lado, este crescimento não seria regular entre as partículas, o que explicaria o desvio acentuado em relação à lei cúbica utilizada para interpretar os dados obtidos. Em outras palavras, o desvio mais acentuado da linearidade pode ser atribuído ao fato de as partículas não serem completamente monodispersas.

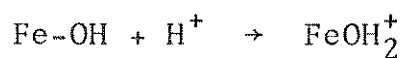
Por outro lado, a diminuição da velocidade de dissolução também pode ser atribuída a um aumento de densidade das partículas. Considerando-se hipoteticamente a densidade das partículas em tor-

no de $2,5 \text{ g.cm}^{-3}$ para $k_{\text{obs}} = 3,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, passando-se desta para $k_{\text{obs}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, corresponderia a uma densidade aproximada de $3,0 \text{ g.cm}^{-3}$. Sabendo-se que a densidade das partículas de goethita pode variar de $3,3$ a $4,3 \text{ g.cm}^{-3}$ (71), a hipótese das partículas se tornarem mais densas com o envelhecimento parece bastante provável. Isto poderia ocorrer, por exemplo, através de um rearranjo estrutural por tendência a formas mais estáveis termodinamicamente, mesmo que estas mudanças ocorram somente em escala microscópica.

A formação de um retículo mais regular dentro das partículas poliméricas pode ocorrer através da seguinte reação (72):



O modelo proposto para a dissolução das partículas envolve uma reação superficial entre o grupo ácido H^+ e a hidroxila OH^- , isto é,



O acetato presente, devido a sua afinidade com o Fe^{3+} , reagiria com este formando carboxilatos. O produto final da reação de dissolução trata-se provavelmente de hidroxí-acetato de ferro(III), $\text{Fe}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$, sal solúvel em solução ácida e alcalina.

A mudança do solvente da dispersão de (hidr)óxido de $\text{Fe}(\text{III})$, de essencialmente etanólico para aquoso, mostrou que as partículas do material disperso tendem às formas mais estáveis neste meio. A

transformação amorfo-cristalino pode ser apreciada através dos espectros de infravermelho em função do tempo de envelhecimento, após a mudança do solvente (Figura III-16). Por comparação dos espectros com dados de literatura, conclui-se que de um material amorfo passou-se a um essencialmente cristalino, provavelmente α -FeOOH, goethita. Esta forma cristalina ainda não havia sido detectada nos trabalhos anteriores (27,28) com o (hidr)óxido de ferro (III), mas está de acordo com as formas de ocorrência dos (hidr)óxidos de ferro naturais (2,6). De fato, (hidr)óxidos de ferro(III) a morfos não são estáveis morfologicamente em meio aquoso, isto é, tendem a cristalizar formando α -FeOOH e α -Fe₂O₃. As energias livres de formação de α -FeOOH e de α -Fe₂O₃ a 298K são -489 ± 1 e $(2) \dots -371 \pm 1$ kJ/mol, respectivamente (12). A velocidade de transformação amorfo-cristalino depende de muitos fatores, sendo melhor conhecidos a influência do pH e da temperatura. Altas temperaturas aceleram muito o processo de envelhecimento e favorecem a formação de α -Fe₂O₃ em relação a α -FeOOH, acontecendo o mesmo em valores de pH mais ácidos.

Transformações de fases também ocorrem em solvente misto, como mostraram Hamada e Matijević (30). Neste caso, a hidrólise a altas temperaturas de cloreto férrico foi realizada em misturas de etanol e água a 50%. A fase sólida inicial são partículas cilíndricas de β -FeOOH, que lentamente se dissolvem e recrystalizam a partículas de α -Fe₂O₃, cúbicas e monodispersas. Foi mostrado que a presença do etanol, por afetar as interações soluto/solvente, conduz a um diferente mecanismo de crescimento das faces dos cristais,

o que foi evidenciado pela intensidade relativa dos picos de difração de raios-X da hematita.

(Hidr)óxidos de ferro(III) são mais frequentemente formados na superfície terrestre por oxidação e hidrólise de materiais ricos em Fe(II). Em geral, formam-se inicialmente as fases menos estáveis, incluindo material amorfo, goethita finamente dividida e menos frequentemente lepidocrocita (73). Estes materiais podem passar a α -Fe₂O₃ por envelhecimento ou desidratação. Isto está de acordo com as ocorrências de hematita em solos mais antigos ou naqueles submetidos a condições de desidratação como ocorre em climas quentes. Por outro lado, em solos recentes e em condições de umidade a forma cristalina mais comum é a goethita (α -FeOOH) (73).

CONCLUSÕES

Mostrou-se que o tamanho das partículas obtidas durante a preparação do etanossol de (hidr)óxido de ferro(II) por oxidação de Fe(CO)₅ etanólico com H₂O₂ (aq.) pode ser controlado por adição ao meio reacional de CH₃COOH e de NaCH₃COO.

Mostrou-se que os gases gerados durante a oxidação do Fe(CO)₅, são formados por uma mistura de CO e de CO₂, indicando que a estequiometria da reação é mais complexa do que as anteriormente propostas.

Mostrou-se, através do estudo da cinética de coagulação do etanossol, que sua elevada estabilidade coloidal é apenas parcialmente devida à repulsão eletrostática entre as partículas positiva

mente carregadas. Há evidências de que este é um dos raros casos conhecidos de sol termodinamicamente estabilizado.

O estudo da dissolução das partículas por adição de ácido acético ao etanossol mostrou que as partículas se comportam como esferas rígidas cujo interior é inacessível ao solvente, e que durante o processo de envelhecimento, as partículas sofrem mudanças estruturais, embora não drásticas.

Mostrou-se que as partículas amorfas em etanol, cristalizam a α -FeOOH, quando o solvente passa a ser predominantemente aquoso.

Estas conclusões preenchem os objetivos propostos. Além disto, elas abrem perspectivas para novos estudos com o material, como por exemplo:

- a) elucidar a efetiva estrutura das partículas do etanossol;
- b) seguir os estudos de estabilidade coloidal;
- c) estudar o processo de cristalização das partículas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PRESS, F. e SIEVER, R.; *Earth*. San Francisco, Editado por W.H. Freeman and Company, 1979.
2. ROBINSON, G.W.; *Los Suelos*. Barcelona, Ediciones Omega, 2ª edição, 1967.
3. ROSE, A.W.; HAWKES, H.E.; WEBB, J.; *Geochemistry in Mineral Exploration*. New York, Academic Press, 2ª edição, 1979.
4. *The Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences*. Stroudsburg (Pensylvania), Editado por Rhodes W. Fairbridge, Douden, Hutchinson & Ross Inc., 1972.
5. TAYLOR, R.M.; *Amorphous Iron Oxides in Soils*. Journal of Soil Sci. 10: 309-15, 1959.
6. JENNE, E.A.; *Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn Concentrations in Soils and Water: The Significant Role of Hydrous Mn and Fe Oxides*. Trace Inorganics in Water Advances in Chemistry Series, vol. 73, Washington, American Chemical Society, 1968.
7. PARKS, G.A. e DE BRUYN, P.L.; *The Zero Point of Charge of Oxides*. J. Phys. Chem. 66: 967-73, 1962.
8. HARMSSEN, K.; *Behaviour of Heavy Metals in Soils*. Wageningen, Agricultural Research Reports, 1977.
9. VAN OLPHEN, H.; *An Introduction of Clay Colloid Chemistry*. New York, Interscience, 1966.
10. MATIJEVIĆ, E.; *Colloid Chemical Aspects of Corrosion of Metals*. Pure and Appl. Chem. 52: 1179-93, 1980.
11. VENKARAMANI, B.; VENKATESWARLU, K.S. e SHANKAR, J.; *Sorption*

- Properties of Oxides.* J. Colloid Interface Sci. 67: 187-94, 1978.
12. FLYNN Jr., C.M.; *Hydrolysis of Inorganic Iron(III) Salts.* Chem. Rev. 84: 31-41, 1984.
 13. VAN DER WOUDE, J.H.A. e DE BRUYN, P.L.; *Formation of Colloidal Dispersions from Supersaturated Iron(III) Nitrate Solutions I. Precipitation of Amorphous Iron Hydroxide.* Colloids and Surfaces 8: 55-78, 1973.
 14. SCHWERTMANN, U.; *Über die Synthese definierter Eisenoxide unter verschiedenen Bedingungen.* Z. Anorg. Allg. Chem. 298: 337-48, 1959.
 15. VAN DER WOUDE, J.H.A.; DE BRUYN, P.L. e VERHEES, J.H.A.; *Formation of Colloidal Dispersions from Supersaturated Iron(III) Nitrate Solutions II. Kinetics of Growth at Elevated Temperatures.* Colloids & Surfaces 8: 79-92, 1983.
 16. PARKS, G.A.; *The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides and Aqueous Hydroxo Complex Systems.* Chem. Rev. 65: 177-98, 1965.
 17. EISENLAUER, J. e MATIJEVIĆ, E.; *Interactions of Metal Hydroxide Oxides with Chelating Agents II. Fe_2O_3 Low Molecular and Polymeric Hydroxamic Acid Species.* J. Colloid Interface Sci. 75: 199-211, 1980.
 18. POPE, C.G.; MATIJEVIĆ, E. e PATEL, R.C.; *Adsorption of Nicotinic, Picolinic and Dipicolinic Acids on Monodispersed Sols of $\alpha-Fe_2O_3$ and $Cr(OH)_3$.* J. Colloid Interface Sci. 80: 74-83, 1981.

19. CHANG, H.C.; HEALY, T.W. e MATIJEVIĆ, E.; *Interaction of Metal Hydrous Oxides with Chelating Agents. III Adsorption on Spherical Colloidal Hematite Particles.* J. Colloid Interface Sci. 61: 545-63, 1977.
20. KAVANAGH, B.V.; POSNER, A.M. e QUIRK, J.P.; *The Adsorption of Phenoacetic Acid Herbicides on Goethite.* J. Colloid Interface Sci. 61: 545-63, 1977.
21. VON FREUNDLICH, H. e WOSNESSENSKY, S.; *Ueber Eisenoxidsole die aus Eisenkarbonyl gewonnen werden.* Koll. Zeitsch. 33: 222-28, 1923.
22. PUGH, T.L. e HELLER, W.; *Stabilization and Coagulation of Colloidal Solutions with Polyelectrolytes.* J. Chem. Phys. 24: 1107-8, 1956.
23. HELLER, W. e PETERS, J.; *Mechanical and Surface Coagulation I. Surface Coagulation of α -FeOOH-Sols.* J. Colloid Interface Sci. 32: 593-605, 1970.
24. HELLER, W. e PETERS, J.; *Mechanical and Surface Coagulation II. Coagulation by Stirring of α -FeOOH-Sols.* J. Colloid Interface Sci. 33: 578-85, 1970.
25. HELLER, W. e PETERS, J.; *Mechanical and Surface Coagulation IV. Prevention of Mechanical Coagulation by Surface-Active-Additives.* J. Colloid Interface Sci. 35: 300-7, 1971.
26. JOEKES, I.; GALEMBECK, F.; SOUZA SANTOS, H. e JAFELICCI Jr., M.; *Preparation and Characterization of Monodisperse Iron(III) Hydroxide Aqueous-Ethanollic Sols.* J. Colloid Interface Sci. 84: 278-80, 1981.

27. JOEKES, I.; *Óxidos de Ferro(III): Dispersão em Etanol*. Dissertação de Mestrado, USP, 1980.
28. JAFELICCI Jr.; M.; *(Hidr)óxidos de Ferro(III): Preparação em Meio Não Aquoso e Caracterização*. Tese de Doutorado, USP, 1984.
29. DE ROOY, N.; DE BRUYN, P. e OVERBEEK, J. Th.G.; *Stability of Dispersions in Polar Organic Media I. Eletrostatic Stabilization*. J. Colloid Interface Sci. 75: 542-54, 1980.
30. HAMADA, S. e MATIJEVIĆ, E.; *Formation of Monodispersed Colloidal Cubic Haematite Particles in Ethanol + Water Solutions*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 78: 2147-56, 1982.
31. EVERETT, D.H.; *Manual of Symbols and Terminology for Physico-chemical Quantities and Units. App. 2 Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry Part I*. Pure & App. Chem. 31: 577-638, 1971.
32. LA MER, V.K. e HEALY, T.W.; *Adsorption-Floculation Reactions of Macromolecules at Solid-Liquid Interface*. Rev. Pure & App. Chem. 13: 112-33, 1963.
33. SHAW, D.J.; *Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies*. São Paulo, Edgard Blücher, USP, 1975.
34. OVERBEEK, J.Th.G.; *Colloid Science*. Amsterdam, Editado por H.R. Kruyt, 1952, V.1.
35. ADAMSON, A.W.; *Physical Chemistry of Surfaces*. New York, Editado por John Wiley & Sons Inc. 2ª ed., 1967.
36. VON SMOLUCHOWSKI, M.; Physik Z. 17: 557-85, 1916.
37. KRUYT, H.R. e VAN ARKEL, A.E.; *La Vitesse de Floculation du*

- Sol de Sélénium. Rec. Trav. Chim. Pays Bas.* 39: 656-71, 1920.
38. ANDERSON, L.; *An Investigation of Smoluchowski's Equation as Applied to the Coagulation of Gold Hydrosol. Trans. Faraday Soc.* 19: 623-34, 1923.
39. STEACIE, E.W.R.; *The Rate of Coagulation of Silver Hydrosol. J. Phys. Chem.* 34: 1848-52, 1930.
40. DERJAGUIN, B.V. e LANDAU, L.; *Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes. Acta Physicochim. URSS* 11: 633-62, 1941.
41. VERWEY, E.J.W. e OVERBEEK, J.Th.G.; *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids.* Elsevier, 1948.
42. OVERBEEK, J.Th.G.; *The Rule of Schulze and Hardy. Pure & Appl. Chem.* 52: 1151-62, 1980.
43. REERINK, H. e OVERBEEK, J.Th.G.; *The Rate of Coagulation as a Measure of the Stability of Silver Iodide Sols. Discuss. Faraday Soc.* 18: 74-84, 1955.
44. LYKLEMA, J.; *Progress in Interfacial Chemistry in Relation to Colloid Stability. Pure & Appl. Chem.* 53: 2199-209, 1981.
45. STOL, R.J. e DE BRUYN, P.L.; *Thermodynamic Stabilization of Colloids. J. Colloid Interface Sci.* 75: 185-97, 1980.
46. MATIJEVIĆ, E.; *The Role of Chemical Complexing in the Formation and Stability of Colloidal Dispersions. J. Colloid Interface Sci.* 58: 374, 1977.
47. VOGEL, A.I.; *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis.*

London, Longmans, p. 1090, 1961.

48. LA MER, V.K.; *Monodisperse Colloids and Higher Order Tyndall Spectra*. J. Phys. Chem. 52: 65-76, 1948.
49. HESSE, P.R.; *A Textbook of Soil Chemical Analysis*. London, John Murrey Publishers, 1971.
50. KEPFER, J.R. e WALTON, J.H.; *A Study of Colloidal Ferric Oxide and Various Factors which Influence its Ability to Catalyze the Decomposition of Hydrogen Peroxide*. J. Phys. Chem. 35: 557-77, 1931.
51. WALTON, A.G.; *The Formation and Properties of Precipitates*. New York, Ed. por P.J. Elving & J.M. Kolthieff, Interscience 1967, Série "Chemical Analysis", V.23.
52. SADTLER RESEARCH LABORATORIES, INC. PHILADELPHIA, *Espectro de Infravermelho nº 1924*, USA, 1962.
53. DYER, J.R.; *Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos*. São Paulo, Editora Edgard Blücher, USP, 1969.
54. HUHEEY, J.E.; *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity*. London, Harper and Row, 1975.
55. JONKER, G.H.; *Optical Properties of Colloidal Solutions*. Em "Colloid Science". Amsterdam, Ed. por H.R. Kruyt, 1952, V.1.
56. HUNTER, J.S.; *Experimental Designs: Fractionals*. Em *Chemometrics, Mathematics and Statistics in Chemistry*. Holanda, Editado por Bruce R. Kowalski, D. Reidl Publishing Company, 1984.
57. VAN DER GIESSEN, A.A.; *Chemical and Physical Properties of*

Iron(III)-Oxide Hydrate. Philips Research Reports Supplements: 12, 1968.

58. SEGAL, M.G. e SELLERS, R.M.; *Kinetics of Metal Oxide Dissolution. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 78: 1149-64 (1982).*
59. FORMOSO, M.L.L., Comunicação pessoal.
60. TAMURA, K.; KATSUMI, G.; NAGAYAMA, M.; *Effect of Anions on the Oxygenation of Ferrous Ion in Neutral Solutions. J. Inorg. Nucl. Chem. 38: 113-7, 1976.*
61. MATIJEVIĆ, E.; SCHEINER, P.; *Ferric Hydrrous Oxide Sols. III. Preparation of Uniform Particles by Hydrolysis of Fe(III)-Chloride, Nitrate and Perchlorate Solutions. J. Colloid Interface Sci. 63: 509-24, 1978.*
62. MATIJEVIĆ, E.; SAPIESZKO, R.S. e MEVILLE, J.B.; *Ferric Hydrrous Oxide Sols. I. Monodispersed Basic Iron(III) Sulfate Particles. J. Colloid Interface Sci. 50: 567-81, 1975.*
63. MUSIĆ, S.; VÉRTES, A.; SIMMONS, G.W.; CZKÓ-NAGY, I.; LEIDHEISER Jr., H.; *Mössbauer Spectroscopic Study of the Formation of Fe(III) Oxyhydroxides and Oxides by Hydrolysis of Aqueous Fe(III) Salt Solutions. J. Colloid Interface Sci. 85: 256-66, 1982.*
64. MARTELL, A.; SILLÉN, L.G.; *Stability Constants of Metal-Ion Complexes. London: The Chemical Society Special Publication n° 25, 1971.*
65. KANDORI, K.; KITAHARA, A. e KON-NO, K.; *Effect of Water on the Stability of Magnetic and Non Magnetic Iron(III) Oxides Dispersed in 2-Butanona. J. Colloid Interface Sci. 99:*

455-62, 1984.

66. AKERLOF, G.; *Dielectric Constants of Some Organic Solvent-Water Mixtures at Various Temperatures*. J. Amer. Chem. Soc. 54: 4125-39, 1932.
67. DUMONT, F.; WATILLON, A.; *Stability of Ferric Oxide Hydrosols*. Discuss. Faraday Soc. 52: 352-60, 1971.
68. CHURAEV, N.V.; DERJAGUIN, B.V.; *Inclusion of Structural Forces in the Theory of Stability of Colloids and Films*. J. Colloid Interface Sci. 103: 542-53, 1985.
69. OVERBEEK, J.Th.G.; *Microemulsions, A Field at the Border Between Lyophobic and Lyophilic Colloids*. Discuss. Faraday Soc. 65: 7-19, 1978.
70. TIPPING, E. e HIGGINS, D.C.; *The Effect of Adsorbed Humic Substances on the Colloid Stability of Haematite Particles*. Colloids & Surfaces 5: 85-92, 1982.
71. *Handbook of Chemistry and Physics*. Florida, 65th Ed. CRC, 1985.
72. SOMMER, B.A.; MARGERUM, D.W.; RENNER, J.; SALTMAN, P. e SPIRO, T.G.; *Reactivity and Aging in Hydroxy-Iron(III) Polymers, Analogs of Ferritin Cores*. Bioinorg. Chem. 2: 295-309, 1973.
73. LANGMUIR, D.; *Particle Size Effect on the Reaction Goethite = Hematite + Water*. Amer. J. Sci. 271: 147-57, 1971.