

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde à redação  
final da Tese defendida por  
JACINTA ENZWEILER e aprovada pelo  
Comissão julgadora.

Joekes  
25/06/91

COAGULAÇÃO MÚTUA DE OURO COLOIDAL  
COM ÓXIDOS DE FERRO

Tese de Doutorado

JACINTA ENZWEILER

Orientadora: Profa. Dra. Inés Joekes

1991

9107151/30

Aos meus pais,  
por sua espera permanente  
de um tempo meu  
para lhes dar

*" It requires a very unusual mind to undertake  
the analysis of the obvious".*

A.N. Whitehead

## AGRADECIMENTOS

à Profa. Dra. Inés Joeques, pelo seu inesgotável entusiasmo na orientação deste trabalho.

a todos colegas do grupo, e em especial, à Adriana, Bebê, Maria Helena, Osvaldo, Paulinho e Zuca.

aos funcionários do IQ.

ao Prof. Dr. Lisandro Cardoso, pelos difratogramas de raio-X.

ao Prof. Dr. Miguel Jafelicci, pelas medidas de área superficial.

ao Prof. Dr. Fernando Galebeck, pelo uso do microscópio eletrônico de transmissão.

ao Dr. Gaspar González Maldonado, pelo uso do equipamento de medida de mobilidade eletroforética.

à Sandra Saraiva e Ana Maria Louvisse pela atenção dispensada durante a minha permanência no Cenpes/Petrobrás.

ao amigo Carlos Alberto, pela operação do MET.

aos amigos do Instituto de Geociências.

à Profa. Dra. Sônia M.B. Oliveira pelas discussões estimulantes.

ao Instituto de Geociências, pelo apoio.

ao CNPq pelo auxílio concedido.

à Nadir e ao Bimbo pelo carinho...

e ao Marcelo, por nunca ter se cansado de me ouvir.

## INDICE

|  |    |
|--|----|
| RESUMO.....  | i  |
| ABSTRACT.....  | ii |
| <br>   |    |
| 1 INTRODUÇÃO.....  | 1  |
| 1.1 GEOQUÍMICA DO OURO LATERÍTICO.....                     | 1  |
| 1.1.1 ASPECTOS GERAIS.....                                 | 1  |
| 1.1.2 MODELOS DE SOLUBILIZAÇÃO.....                        | 3  |
| 1.1.3 OURO COLOIDAL .....                                  | 5  |
| 1.2 HETEROCOAGULAÇÃO.....                                  | 8  |
| 1.3 ÓXIDOS DE FERRO: GOETHITA E HEMATITA.....              | 16 |
| 1.4 DISPERSÕES COLOIDAIS DE OURO.....                      | 19 |
| 1.5 OBJETIVOS.....   | 21 |
| <br>   |    |
| 2 PARTE EXPERIMENTAL.....                                  | 22 |
| 2.1 MATERIAIS.....   | 22 |
| 2.2 MÉTODOS.....   | 23 |
| 2.2.1 PREPARAÇÃO DAS DISPERSÕES COLOIDAIS.....             | 23 |
| 2.2.1.1 PREPARAÇÃO DA DISPERSÃO DE OURO.....               | 23 |
| 2.2.1.2 PREPARAÇÃO DA DISPERSÃO DE GOETHITA.....           | 24 |
| 2.2.1.3 PREPARAÇÃO DA DISPERSÃO DE HEMATITA.....           | 24 |
| 2.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO.....              | 25 |
| 2.2.2.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X .....                     | 25 |
| 2.2.2.2 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL.....              | 25 |
| 2.2.2.3 MOBILIDADE ELETROFORÉTICA.....                     | 25 |
| 2.2.2.4 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FERRO.....         | 26 |
| 2.2.3 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OURO. ....           | 26 |
| 2.2.4 EXPERIMENTOS DE COAGULAÇÃO MÚTUA.....                | 27 |
| 2.2.4.1 SEM AGITAÇÃO.....                                  | 27 |
| 2.2.4.2 COM AGITAÇÃO.....                                  | 27 |
| 2.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....           | 28 |
| 2.2.6 EXPERIMENTOS DE PEPTIZAÇÃO.....                      | 28 |
| 2.2.6.1 COM ELETRÓLITO INERTE.....                         | 28 |
| 2.2.6.2 COM ELETRÓLITO NÃO INERTE.....                     | 29 |
| 2.2.6.3 COM HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO.....                     | 29 |
| 2.2.7 AQUECIMENTO DE GOETHITA E OURO HETEROCOAGULADOS..... | 30 |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 3     | RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....  | 31 |
| 3.1   | CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO.....  | 31 |
| 3.1.1 | DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....  | 31 |
| 3.1.2 | MOBILIDADE ELETROFORÉTICA.....   | 32 |
| 3.1.3 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....   | 33 |
| 3.2   | EXPERIMENTOS DE COAGULAÇÃO MÚTUA.....  | 34 |
| 3.2.1 | EFEITO DA MASSA DE ÓXIDO.....  | 34 |
| 3.2.2 | EFEITO DO pH E DA FORÇA IÔNICA.....  | 36 |
| 3.2.3 | EFEITO DA AGITAÇÃO.....  | 43 |
| 3.2.4 | EFEITO DA TEMPERATURA.....   | 45 |
| 3.3   | EXPERIMENTOS DE PEPTIZAÇÃO.....  | 46 |
| 3.3.1 | EFEITO DO ELETRÓLITO INERTE.....   | 46 |
| 3.3.2 | EFEITO DO ELETRÓLITO NÃO INERTE.....   | 47 |
| 3.3.3 | EFEITO DO pH.....  | 48 |
| 3.4   | AQUECIMENTO DE OURO E GOETHITA HETEROCOAGULADOS.....   | 50 |
| 4     | APLICAÇÃO DA TEORIA DA HETEROCOAGULAÇÃO PARA A AVALIAÇÃO DAS<br>ENERGIAS DE INTERAÇÃO ENTRE AS PARTÍCULAS..... | 53 |
| 4.1   | ENERGIA ATRATIVA DE VAN DER WAALS.....   | 53 |
| 4.2   | ENERGIA ELETROSTÁTICA.....   | 54 |
| 5     | DISCUSSÃO .....  | 61 |
| 5.1   | COAGULAÇÃO MÚTUA.....  | 61 |
| 5.2   | EFEITO DA TEMPERATURA.....   | 64 |
| 5.3   | RECOBRIMENTO DAS PARTÍCULAS.....   | 69 |
| 5.4   | COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO DOS DOIS ÓXIDOS.....   | 71 |
| 5.5   | PEPTIZAÇÃO.....  | 73 |
| 5.6   | AQUECIMENTO DE GOETHITA COM OURO COAGULADO.....  | 75 |
| 5.7   | APLICAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS EM GEOQUÍMICA.....  | 77 |
|       | CONCLUSÕES.....  | 83 |
|       | BIBLIOGRAFIA.....  | 85 |

## RESUMO

TITULO: COAGULAÇÃO MÚTUA DE OURO COLOIDAL COM ÓXIDOS DE FERRO  
AUTORA: JACINTA ENZWEILER  
ORIENTADORA: INÉS JOEKES  
INSTITUTO DE QUÍMICA - UNICAMP, C.P. 6184, CEP 13081 CAMPINAS, SP.

Neste trabalho foi estudada a coagulação mútua de ouro coloidal com óxidos de ferro com o objetivo de contribuir no conhecimento da geoquímica do ouro associado a lateritas.

Nos experimentos foram usadas as seguintes dispersões coloidais preparadas através de métodos descritos na literatura: ouro com partículas monodispersas e esféricas e diâmetro médio de 13 nm; goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) com partículas aciculares e heterodispersas com predominância das partículas maiores, de aproximadamente 700 nm de comprimento; e hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), com partículas monodispersas e esféricas com diâmetro de 60 nm.

Em pH levemente ácido, as partículas de ouro e dos óxidos possuem carga superficial de sinal contrário, sendo observada coagulação imediata após a mistura. Foram realizados experimentos com variação do pH, força iônica e temperatura. A 25°C, pH próximo de 5,5 e ausência de sal as quantidades de ouro adsorvidas na goethita e na hematita foram de 0,5 e 0,15 kg/kg, respectivamente. O aumento do pH diminui essas quantidades e a diminuição do pH as aumenta, pelas modificações no potencial superficial dos óxidos. A adição de eletrólito aumenta a quantidade de ouro retida pelos óxidos, devido à diminuição da repulsão entre as partículas de ouro.

A adsorção de ouro aumenta com o aumento da temperatura. A partir de três isotermas a temperaturas diferentes, na ausência de eletrólito, estimou-se um  $\Delta H$  de adsorção de -40 kJ/mol para o sistema ouro-goethita. Experimentos de peptização do sistema ouro-goethita heterocoagulado, através da adição de espécies como citrato e  $\text{OH}^-$  que modificam o potencial superficial dos óxidos, mostraram que as partículas de ouro podem ser desorvidas nessas condições. Esses resultados, em conjunto, mostram a que interação das partículas de ouro com os óxidos é de natureza eletrostática.

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para avaliar o comportamento dos dois sistemas mistos em diferentes concentrações de nitrato de sódio. Em concentrações próximas de 0,01 M as partículas de ouro adsorvem na superfície dos óxidos de maneira uniforme enquanto em concentração de sal de 0,1 M foi observada a homocoagulação das partículas de ouro coloidal ao invés da heterocoagulação com os óxidos. Mostrou-se, também através de MET, que as partículas de ouro adsorvidas em goethita podem migrar superficialmente quando aquecidas a temperaturas superiores a 300°C e coalescer formando partículas maiores.

As energias de interação entre as partículas de ouro e os óxidos, avaliadas através do modelo HHF, permitiram interpretar os resultados de homocoagulação em elevada força iônica (0,1M) e comparar o comportamento dos dois sistemas estudados, em relação às quantidades heterocoaguladas. As maiores quantidades de ouro retidas pela goethita em relação à hematita foram atribuídas às diferenças de área e potencial superficiais e, em menor extensão, ao tamanhos relativos das partículas dos dois óxidos.

## ABSTRACT

TITLE: MUTUAL COAGULATION OF COLLOIDAL GOLD AND IRON OXIDES  
AUTHOR: JACINTA ENZWEILER  
ADVISER: INÉS JOEKES  
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNICAMP, C.P.6184, CEP 13081, CAMPINAS, SP  
BRAZIL

Mutual coagulation between colloidal gold and iron oxides was studied with the objective of enhancing the geochemical knowledge of lateritic gold formation.

The following colloidal dispersions were used: monodisperse, spherical gold particles, 13 nm diameter; heterodisperse, acicular goethite ( $\alpha$ -FeOOH) particles, with predominance of the largers ones, having approximately 700 nm length; and monodisperse, spherical particles of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 60 nm diameter.

In slightly acidic medium, gold and iron oxide particles are oppositely charged and immediate coagulation upon mixture was observed. Experiments were performed varying pH, ionic strength and temperature. At 25°C, pH near to 5.5 and in the absence of salt, the gold amounts adsorbed on goethite and hematite were 0.5 and 0.15 kg/kg, respectively. The increase of pH diminishes those quantities and the lowering of pH rises them, because it changes in the surface potential of the oxides. Electrolyte addition increases the amount of gold retained by the oxides, a consequence of double layer compression.

Gold adsorption on the oxides increases with temperature. From three isotherms at different temperatures, in the absence of electrolyte, a  $\Delta H$  of adsorption of -40 kJ/mol was estimated for the gold-goethite system. Peptisation experiments in the gold-goethite heterocoagulated system were performed adding species like citrate anion and OH<sup>-</sup>, which modify the surface potential of the oxides. It was shown that gold can be desorbed in those conditions. These results, as a whole, show that eletrostatic forces dominate the interaction between gold and oxide particles.

Transmission electron microscopy was used to investigate the behaviour of the mixed systems at different sodium nitrate concentrations. In 0.01 M salt solutions, gold particles adsorbe uniformly at the oxides surfaces, while in 0.1 M salt solutions, homocoagulation of gold particles was observed instead of heterocoagulation. It was also shown, by TEM, that gold particles migrate on the oxide surface when the heterocoagulated gold-goethite system is heated at temperatures higher than 300°C; some gold particles stick together, growing.

The interaction energies between the gold and the oxide particles, were calculated using HHF model. These were used to discuss the homocoagulation results at high ionic strength (0.1M), and to compare the behaviour of the two studied systems with respect to the amounts heterocoagulated. The differences in the amounts of gold retained by the two oxides were attributed to their surface characteristics like area and potential and to the size of the particles.

## Capítulo 1

### INTRODUÇÃO

A introdução desta tese está dividida em cinco partes, com o objetivo de revisar, com a maior brevidade possível, os principais tópicos a ela relacionados.

A primeira parte descreve alguns aspectos da geoquímica do ouro, enfocando os principais modelos de enriquecimento supérgeno desse metal quando associado com solos ricos em óxidos de ferro. A questão do ouro coloidal é abordada, não como um modelo competitivo ou antagônico aos demais, mas como uma provável fase do enriquecimento.

A segunda parte trata da teoria da heterocoagulação ou coagulação mútua de misturas de partículas coloidais. É dada ênfase ao modelo simplificado a partir da equação de Poisson-Boltzmann linearizada, o qual foi utilizado para interpretar os resultados de coagulação mútua.

A terceira e quarta partes são uma descrição muito resumida do que são as partículas de óxidos de ferro e de ouro coloidal utilizadas na parte experimental.

E a última parte coloca os objetivos do trabalho.

#### 1.1 GEOQUÍMICA DO OURO LATERÍTICO

##### 1.1.1 ASPECTOS GERAIS

Por ser um dos metais mais conhecidos do homem, principalmente pelo seu valor intrínscico decorrente de suas propriedades, o ouro desperta um grande interesse sob os mais



diferentes aspectos do conhecimento. Um deles refere-se à gênese das ocorrências economicamente exploráveis. O ouro nativo muitas vezes encontra-se associado a outros metais como a prata formando uma espécie de liga. O ouro também pode formar teluretos e aurostibita,  $AuSb_2$  (Boyle, 1979). Outras fontes importantes de ouro são certos sulfetos como a pirita aurífera, a pirrotita e a arsenopirita. As ocorrências citadas são conhecidas como primárias ou hipógenas. O intemperismo dá origem aos depósitos secundários ou supérgenos. Como exemplos, podem ser citados o ouro aluvionar e o ouro laterítico. Estes dois devem ser diferenciados num aspecto fundamental: no primeiro caso há um enriquecimento mecânico, isto é, os outros minerais associados com o ouro foram transformados e/ou transportados, enquanto no caso do ouro laterítico há evidências de processos químicos. Estes subentendem a solubilização do ouro primário, eventual transporte em solução na forma de complexo e reprecipitação.

Duro laterítico é a denominação de mineralizações de ouro encontradas em solos resultantes de intemperismo químico intenso e constituídos quase que exclusivamente por (hidr)óxidos de ferro e alumínio, caulinita e alguns minerais residuais. Em muitas couraças lateríticas<sup>1</sup>, o ouro é encontrado como massas irregulares arredondadas, que diferem das texturas encontradas nos veios das rochas não intemperizadas originais. Em outros casos, não há ouro visível nem nos sulfetos nem no quartzo ou calcita abaixo do nível freático (Wilson, 1984), mas nas couraças há formas e massas irregulares de ouro muitas vezes com pureza superior ao ouro hipógeno local. Wilson (1984) menciona a "pureza" como um aspecto relevante na distinção entre ouro primário e secundário.

Os mecanismos que originaram os aspectos acima mencionados não são suficientemente esclarecidos. Na literatura são encontrados diversos modelos de solubilização e reprecipitação (Lakin et al., 1974), mas as condições extremas necessárias para que a maior parte deles ocorra inviabiliza-os, principalmente no caso do ouro laterítico.

<sup>1</sup>As couraças lateríticas são constituídas por hematita aluminosa, restos de caulinita e goethita.

Nas massas lateríticas o ouro encontra-se usualmente intimamente associado com os óxidos de ferro - goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) e hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Oliveira e Campos (1991) observaram que na ocorrência por eles estudada, as partículas de ouro são muito mais abundantes e de maior tamanho nos domínios de goethita do que nos de hematita. A razão deste comportamento é desconhecida.

### 1.1.2 MODELOS DE SOLUBILIZAÇÃO

O ouro secundário encontrado em massas lateríticas costuma ter sua gênese associada à formação de complexos com cloreto e com tiosulfato, apesar de o ouro poder formar ligações químicas com inúmeras outras espécies. A razão disto encontra-se nas condições extremas necessárias para a oxidação do ouro assim como para a formação e estabilidade da maior parte desses complexos.

O íon cloreto forma o complexo de ouro mais conhecido:  $[\text{AuCl}_4]^-$ . As condições de formação e estabilidade desse complexo foram avaliadas por Krauskopf (1951) e Cloke e Kelly (1964). Estes últimos autores, considerando o limite de solubilidade como a concentração de 2 ppm de ouro, mostraram que o complexo cloroáurico é formado em pH inferior a 5.5, com potenciais de oxidação em torno de 0.9 V e atividade de íon cloreto superior a  $10^{-3,2}$  M.

Essas condições são bastante raras; apesar disto, Mann (1984) sugeriu que durante a oxidação e hidrólise do  $\text{Fe}^{2+}$  soluções cloradas muito ácidas são geradas e que o meio seria propício à dissolução de ouro e prata. Posteriormente o cloreto áurico seria reduzido com  $\text{Fe}^{2+}$  havendo a precipitação simultânea de ouro e de óxido de ferro (III). O ouro secundário assim precipitado seria de elevada pureza porque a prata é relativamente mais solúvel em meio clorado. Nos perfis lateríticos da Austrália elevadas concentrações salinas são justificadas em função do clima. Resultados experimentais modelando a dissolução do ouro na presença de diferentes espécies acrescidas às evidências das

amostras estudadas, levaram Mann (1984) a concluir que o ouro secundário formado originou-se da precipitação do complexo com cloreto.

Outros autores atribuem a solubilidade do ouro à formação do complexo  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ . Esta espécie é estável em soluções neutras ou alcalinas. O ânion tiosulfato é uma das espécies intermediárias metaestáveis que podem ser formadas durante a oxidação inorgânica de sulfetos. Goldhaber (1983) mostrou que oxidação de pirita em  $\text{pH} < 6$  resulta na formação direta de sulfato. Nas faixas de  $\text{pH} 6-7$  e  $>7$  são formadas as espécies intermediárias tetratioato e tiosulfato, respectivamente. Goleva et al. (1970) citam como condições para formação do tiosulfato auroso que as soluções tenham  $\text{pH} > 6.5$  e  $E_h < 0.5$  V. Webster (1986) considerou o nível freático do perfil da alteração, no qual há uma interação limitada com oxigênio atmosférico, um meio favorável à estabilidade do tiosulfato. A prata também forma um complexo com tiosulfato. Webster (1986) estudou a solubilidade de ouro cristalino, de ouro coloidal isolado e misturado com prata coloidal, e de uma liga dos dois metais contendo 64% de prata, em solução de tiosulfato de sódio 0.1 M. A quantidade de ouro dissolvida é sensivelmente maior na presença de prata. Os resultados obtidos indicam que a dissolução de ouro primário contendo prata via complexo com tiosulfato em fluidos de intemperismo alcalinos é viável, mas a reprecipitação resulta na deposição de ouro contendo prata na mesma proporção que o ouro original. Esta conclusão é consistente com a composição de certos depósitos de ouro secundários.

A participação da matéria orgânica na formação de depósitos secundários de ouro também tem sido sugerida. Freise (1931) mostrou evidências experimentais de solubilidade de ouro em ácido húmico. Baker (1978) confirmou a dissolução de ouro por soluções contendo substâncias húmicas. Recentemente, Vlassopoulos et al. (1990) mostraram que o ouro pode ser solubilizado e formar complexos com ligantes orgânicos como acetato, benzoato, oxalato, ftalato, salicilato e tiosalicilato que são análogos a grupos funcionais encontrados em ácidos húmicos. Os complexos de ouro com matéria orgânica não seriam tão estáveis como as espécies inorgânicas. Esses modelos favorecem a mobilidade do metal.

Bergeron e Harrison (1989) estudaram a dissolução de ouro metálico em ácido húmico, ácido fúlvico e humato de potássio, em pH 7. Os resultados indicam um poder crescente de solubilização dos compostos na ordem citada, sendo a quantidade de ouro solubilizada pelo humato significativamente maior.

O papel de microrganismos nos mecanismos de enriquecimento secundário de ouro é praticamente desconhecido. A sua possível participação nos processos naturais é evidenciada pelo sucesso da biotecnologia no tratamento de minérios ( De Backer et al., 1989). Korobushikina e Korobushikin (1986) realizaram um experimento num meio de cultura na presença de partículas de ouro de 0.1 a 0.2 mm de diâmetro ( quantidade total de ouro presente: 500 mg/l). Foi observado que a cultura de bactérias é estimulada pela presença de ouro e que as mesmas depositam-se na superfície dos grãos de ouro. Os autores observaram a formação de ouro secundário ( com partículas de 0.1 a 20  $\mu$ m de diâmetro) na superfície dos grãos e dentro das células das bactérias. Marakushev et al. (1988) e Imakunov (1990) estudaram a adsorção de ouro coloidal em bactérias. Marakushev et al.(1988) observaram que em certos casos a sorção de ouro na superfície das células era acompanhada por uma coagulação das partículas de ouro.

### 1.1.3 OURO COLOIDAL

Uma dispersão é classificada como coloidal quando as partículas da fase dispersa tem uma dimensão entre 1 nm e 1  $\mu$ m em pelo menos uma direção. Dispersões coloidais de ouro são facilmente obtidas por redução de soluções de ácido cloroáurico.

O ouro coloidal muitas vezes tem sido invocado como uma possível forma de mobilização desse metal. Boydell (1924) foi um dos primeiros autores a sugerir tal modelo. Entre outros, Kraft et al. (1974) atribuíram à precipitação de partículas coloidais de ouro, a partir de soluções contendo complexos com ouro e prata, como sendo o mecanismo de separação entre os dois metais nos

processos naturais.

A concentração média de ouro em águas naturais é 0.002  $\mu\text{g/l}$  (McHugh, 1988) enquanto a abundância crustal é 0.004 mg/kg (Levinson, 1980). Estas concentrações são suficientes para que partículas de dimensões coloidais sejam formadas. Em zonas mineralizadas os teores médios de ouro são bem mais elevados. Nesta situação a formação de partículas coloidais é favorecida caso a concentração das soluções seja insuficiente para formar agregados maiores.

O ouro de dimensões coloidais pode estar presente tanto no minério primário como no secundário. Por exemplo, sulfetos podem conter ouro na forma de microinclusões, não observáveis nem por microscopia ótica nem por microscopia eletrônica de varredura. Estas ocorrências, segundo Cook e Chryssoulis (1990) com partículas de dimensões inferiores a 1000 Å são genericamente conhecidas por ouro "invisível". Em alguns casos, acredita-se que o ouro possa estar na estrutura de sulfetos na forma de solução sólida (Cabri et al., 1989 e Cook e Chryssoulis, 1990). Bakken et al. (1989) observaram, através de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, partículas de ouro nativo de 50 a 200 Å de diâmetro encapsuladas em cristais de pirita. Partículas maiores, de 200 a 1000 Å de diâmetro também foram observadas, associadas com agregados de illita.

Em materiais de alteração, o ouro coloidal pode estar presente como partículas residuais após o intemperismo ter agido sobre os demais minerais primários e também como partículas reprecipitadas a partir de soluções diluídas demais para formarem cristais maiores. Uyeda et al. (1973) mostraram, através de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução que partículas coloidais de ouro com 150 Å de diâmetro são constituídas por pequenas unidades elementares de cristalitos octaédricos.

Ong e Swanson (1969) sugeriram que ouro coloidal pode ser formado em ambientes superficiais após redução de soluções de ácido tetracloroáurico com ácidos húmicos e que estes recobririam as partículas formadas com uma película protetora, desta maneira aumentando a sua estabilidade e conseqüentemente a sua mobilidade. Bergeron e Harrison (1989) sugeriram que a

formação das partículas coloidais de ouro seria uma primeira etapa da reação dos complexos inorgânicos oriundos da oxidação de sulfetos nas zonas de pH ácido. Após a oxidação completa, o aumento pH provocaria a dissociação dos grupos funcionais das substâncias orgânicas. Estas, numa segunda etapa, complexariam o ouro assegurando a dispersão do metal nos ambientes superficiais.

Partículas coloidais de ouro também podem ser formadas por abrasão. Goni et al. (1967) obtiveram dispersões coloidais por agitação de uma solução carbonatada contendo 250 mg de ouro e 30 g de quartzo moído. Após 60 horas as soluções mostraram-se turvas e azuladas, o que foi interpretado como consequência da formação de partículas coloidais de sílica e de ouro, respectivamente.

A desestabilização de qualquer complexo com ouro, tanto orgânico como inorgânico, pode produzir dispersões coloidais desde que a concentração das soluções não seja nem muito diluída nem concentrada o bastante de maneira a formar partículas maiores.

Partículas de ouro coloidal possuem cargas superficiais negativas, em consequência da adsorção de íons determinantes de potencial, em geral ânions. Muitas partículas, como os óxidos de ferro são positivamente carregados nas condições de pH geralmente encontradas na superfície terrestre. Como resultado é esperada uma forte interação eletrostática entre os dois tipos de partículas. A coagulação mútua de óxidos de ferro e de ouro coloidal ainda não havia sido descrita experimentalmente. A adsorção de ouro coloidal em compostos inorgânicos é conhecida desde muito tempo. Um dos exemplos clássicos é a formação da púrpura de Cassius por redução de ácido cloroáurico com cloreto estânico. As partículas de ouro coloidal adsorvem no hidróxido estânico formado, resultando num floco púrpura, que seco e fundido com vidro produz o vidro rubi. Thiessen (1942) estudou a coagulação mútua de ouro coloidal e caulinita utilizando microscopia eletrônica de transmissão. A adsorção de ouro coloidal em partículas de crisotila foi descrita por Hannila e Hallmann (1979). A adsorção de ouro coloidal em outras interfaces do tipo sólido/líquido é comumente empregada como uma técnica de estudo *per se*, isto é, como forma de caracterização. No presente trabalho a coagulação mútua de ouro coloidal e de óxidos de ferro é estudada do ponto de vista da interação entre os dois tipos de partículas.

## 1.2 HETEROCOAGULAÇÃO

Dispersões coloidais de partículas idênticas podem ser estáveis com respeito à coagulação durante longos períodos de tempo. Sóis de ouro, semelhantes ao utilizado neste trabalho, são modelos em estudos de estabilidade coloidal.

A maior parte dos sistemas coloidais são de fato misturas de partículas de diferentes tipos, não só no que se refere a sua natureza, mas também em relação às cargas superficiais, que podem ser diferentes tanto em número como no sinal. Nesses casos a coagulação mútua ou heterocoagulação pode ocorrer dependendo da interação entre as partículas. Por exemplo, em solos são encontradas argilas, óxidos diversos e matéria orgânica como principais componentes. Em muitos processos tecnológicos a heterocoagulação ou a deposição de partículas coloidais nos mais diferentes substratos é de extrema importância. A fabricação de papel a partir de fibras de celulose é um exemplo. Para que os pigmentos e outros aditivos possam ser incorporados e fixados pelas fibras, estas devem ser tratadas para que retenham a maior quantidade possível daqueles materiais (Alinec, 1989). Outro exemplo é a corrosão de superfícies metálicas que, em geral, resulta na formação de partículas de (hidr)óxidos metálicos. A remoção dessas partículas dos substratos corroídos bem como a sua subsequente redeposição durante a circulação dos fluidos são questões de grande interesse (Kallay e Matijevic, 1983). Esses e outros exemplos tem sido utilizados como modelos em estudos de heterocoagulação, tanto experimentais como teóricos.

De acordo com a teoria DLVO (Deryagin e Landau, 1941; Verwey e Overbeek, 1948; Shaw, 1975 e Hiemenz, 1977) da estabilidade coloidal, a energia potencial de interação entre partículas coloidais possui dois componentes: a) a energia potencial atrativa devido às interações de van der Waals e b) a energia potencial eletrostática resultante da sobreposição das duplas camadas elétricas. A energia de van der Waals depende da natureza das partículas e do meio, e o termo eletrostático é

determinado pelas características das duplas camadas elétricas na interfaces das partículas com o meio de dispersão.

A teoria DLVO foi generalizada por Deryagin (1954) e Devereux e de Bruyn (1963) para o caso mais geral de partículas diferentes. Esses métodos requerem integrações numéricas ou gráficas extremamente trabalhosas, o que dificulta a sua aplicação a sistemas reais. Isto levou Hogg et al. (1966) a propor um tratamento simplificado e de uso mais generalizado para sistemas de multicomponentes (teoria HHF). Para deduzirem sua expressão da energia potencial eletrostática entre partículas dissimilares, Hogg et al. partiram do pressuposto de que o potencial superficial das partículas seja constante e baixo, isto é, aproximadamente 25 mV. Conseqüentemente a aproximação de Debye-Hückel se torna válida:

$$ze\psi < kT \quad (1-1)$$

onde  $z$  = carga dos contraíons

$e$  = carga do elétron

$\psi$  = potencial superficial das partículas

$k$  = constante de Boltzmann

$T$  = temperatura absoluta

resultando na equação de Poisson-Boltzmann linearizada :

$$d^2\psi / dx^2 = K^2\psi \quad (1-2)$$

onde  $x$  = distância a partir da superfície e  $K$  é dado por:

$$K = (2e^2nz^2 / \epsilon\epsilon_0kT)^{1/2} \quad (1-3)$$

onde  $n$  = número de cátions e ânions por unidade de volume

$\epsilon$  = permitividade relativa do meio

$\epsilon_0$  = permitividade do vácuo

Em seguida Hogg et al. obtiveram a solução da Eq. (1-2) para o caso geral de duas placas paralelas separadas entre si de  $2d$  que por sua vez foi utilizada para a dedução da equação que fornece a energia potencial de interação entre placas paralelas



infinitas como função do potencial superficial de cada placa e da sua separação:

$$V_I = \epsilon \epsilon_0 K [(\psi_1^2 + \psi_2^2)(1 - \coth 2Kd) + 2\psi_1\psi_2 \cosh 2Kd] / 2 \quad (1-4)$$

Para obter a energia de interação entre duplas camadas esféricas é utilizado o método de Deryagin que considera a espessura da duplas camadas pequena em relação ao tamanho das partículas. Consequentemente, a interação entre duplas camadas esféricas pode ser vista como constituída de contribuições de anéis paralelos infinitamente pequenos sendo cada um deles considerado uma placa. A energia de interação é dada por:

$$V_E = \int_0^\infty 2\pi h V_I dh \quad (1-5)$$

onde  $V_I$  é dada pela Eq.(1-4) e  $h$  é o raio do anel. A expressão final é dada por:

$$V_E = \frac{\pi \epsilon \epsilon_0 a_1 a_2}{a_1 + a_2} (\psi_1^2 + \psi_2^2) \left[ \frac{2\psi_1\psi_2}{(\psi_1^2 + \psi_2^2)} \ln \left( \frac{1 + \exp(-Kh)}{1 - \exp(-Kh)} \right) + \ln(1 - \exp(-2Kh)) \right] \quad (1-6)$$

que fornece a energia potencial de interação entre duplas camadas elétricas de quaisquer partículas coloidais esféricas de potenciais superficiais  $\psi_1$  e  $\psi_2$  e raios  $a_1$  e  $a_2$  separadas entre si da distância  $h$ . Em princípio, a Eq.(1-6) só é válida para  $\psi_1$  e  $\psi_2 \leq 25$  mV e condições em que a "espessura" da dupla camada elétrica é pequena em relação ao raio das partículas. Além disso a distância  $h$  entre as partículas deve ser menor do que o seu raio. Essas limitações significam que a aproximação é boa para  $Ka > 10$  e razoável para  $Ka > 5$ . No caso de partículas pequenas ( $a_1 \cong 7 \times 10^{-9}$  m), a concentração de eletrólito 1:1 deve ser 0.1 M ( $K = 1 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$ ) para que a Eq.(1-6) possa ser utilizada.

A energia potencial de interação total é dada por

$$V_T = V_E + V_A \quad (1-7)$$

onde  $V_A$  é a energia atrativa devida às forças dispersivas e obtida

através da seguinte expressão ( Hamaker, 1937):

$$V_A = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2a_1 a_2}{h^2 + 2a_1 h + 2a_2 h} + \frac{2a_1 a_2}{h^2 + 2a_1 h + 2a_2 h + 4a_1 a_2} + \ln \left( \frac{h^2 + 2a_1 h + 2a_2 h}{h^2 + 2a_1 h + 2a_2 h + 4a_1 a_2} \right) \right] \quad (1-8)$$

onde A é a constante de Hamaker

Hogg et al. mostraram que a Eq.(1-6) ainda é uma boa aproximação para calcular a energia de interação eletrostática no caso de partículas com potenciais mais altos, isto é, 50 a 75 mV. Mas ela deixa de ser válida nos casos em que a "espessura" da dupla camada é da mesma ordem de grandeza que o raio das partículas.

Neste trabalho, a Eq.(1-6) será utilizada no Cap.4 para avaliar a energia potencial de interação eletrostática entre as partículas de ouro coloidal e de hematita, apesar da restrição acima não ser satisfeita, uma vez que as partículas de ouro são muito pequenas. A avaliação será utilizada para comparar o comportamento dos dois sistemas estudados em diferentes forças iônicas e para comparar o comportamento dos sistemas entre si. No caso da interação entre ouro coloidal e goethita será utilizada a expressão de Hull e Kitchener (1969) da interação entre uma esfera e um plano, que é semelhante à Eq.(1-6), com a diferença de que no numerador permanece somente o raio da partícula 1 e no denominador o somatório do raios simplesmente desaparece. Neste caso, a energia atrativa de van der Waals é dada pela seguinte expressão de Hamaker (1937):

$$V_A = -\frac{A}{6} \left[ \frac{z a (h + a)}{h (h + 2a)} - \ln \left( \frac{h + 2a}{h} \right) \right] \quad (1-9)$$

As expressões até aqui mencionadas supõem que o potencial elétrico na interface partícula coloidal/meio permanece constante durante a sobreposição das duplas camadas. Este é o caso de partículas que adquirem sua carga superficial através da adsorção de íons determinantes de potencial e portanto o potencial é determinado pela atividade desses íons. Partículas de AgI são um

exemplo.

Em 1970, Wiese e Healy propuseram uma expressão para a interação de partículas com carga constante. Partículas de argilas, que adquirem carga por substituição isomórfica no retículo cristalino são consideradas de carga constante.

Supor que o potencial eletroquímico na interface partícula-solução se mantém constante durante uma colisão browniana de partículas coloidais pode ser irreal, de acordo com Frens e Overbeek (1972). Segundo eles, uma colisão browniana dura aproximadamente  $10^{-7}$ s, mas são necessários vários segundos para que uma descarga de corrente restaure o equilíbrio em duplas camadas perturbadas. Portanto, seria a carga e não o potencial que permanece constante durante a colisão.

Prieve e Ruckenstein (1980) assinalaram que muitas superfícies - incluindo óxidos, látexes e superfícies biológicas - adquirem sua carga a partir da dissociação de sítios ácidos e básicos localizados na superfície. Quando duas superfícies desse tipo se aproximam, nem a carga nem o potencial podem ser supostos constantes, principalmente por causa da presença das camadas de Stern e da incerteza sobre qual potencial é relevante na interação de partículas coloidais (Gregory, 1975). Da mesma forma, Israelachvili (1985) afirma que o potencial de interação deve cair entre dois limites, um deles correspondendo ao caso da interação com carga constante e o outro com potencial constante.

Kar et al. (1973) propuseram uma expressão mista, isto é, quando uma das partículas é caracterizada por potencial constante e a outra por carga constante. Os cálculos realizados resultam em valores de energia de interação intermediários aos obtidos para os casos extremos. Eles também mostraram, com a solução exata de Honig e Mul (1971) que a aproximação de Debye-Hückel introduz erros maiores no caso carga constante do que no caso potencial constante.

Gregory (1975) sugeriu um outro modelo para a interação com carga constante: o da "compressão". Durante a interação a carga total da camada difusa permanece constante mas com a aproximação as cargas são comprimidas em um volume cada vez menor, aumentando a densidade de carga surgindo daí uma força repulsiva. No caso especial de placas com cargas iguais e de sinal oposto, as

cargas da camada difusa da cada placa cancelam-se mutuamente e mesmo a distâncias muito pequenas, elas ainda são atrativas. Portanto, neste caso a expressão baseada na "compressão" é inadequada, devendo ser utilizada a aproximação baseada na equação de Poisson-Boltzmann linearizada.

Bell et al. (1970) desenvolveram uma expressão chamada por eles de aproximação da superposição linear. Partindo de duas partículas esféricas de raios desiguais  $a_1$  e  $a_2$  e potenciais superficiais também diferentes  $\psi_1$  e  $\psi_2$ , o potencial nas vizinhanças do plano equidistante dos centros das duas partículas é tomado como  $\psi_1(r_1) + \psi_2(r_2)$ , onde  $r_1$  e  $r_2$  são as distâncias aos centros de cada uma das esferas. Segundo Bell et al. (1970) a expressão final da energia de interação entre as esferas é válida para quaisquer tamanhos de partículas ou potenciais superficiais, para grandes separações.

Dado o imenso interesse tanto teórico como experimental que a interação de superfícies carregadas suscita, pode-se de fato esperar o grande número de trabalhos encontrados na literatura, relacionados de uma forma ou de outra com esse tema. Resultados experimentais tem sido utilizados para comparar a validade das diferentes expressões.

Hansen e Matijevic (1980) estudaram a adsorção de partículas de látex com raio de 40 nm em partículas muito maiores de óxido de alumínio hidratado e de hematita. Na faixa de pH em que os experimentos foram realizados, as partículas de látex possuem carga superficial negativa e os óxidos são positivos. Os autores obtiveram um valor experimental para a energia eletrostática entre os dois tipos de partículas com potencial de sinal oposto muito menor que o previsto pela Eq. (1-6), e semelhante ao cálculo por eles realizado utilizando a expressão de Barouch et al. (1978). Esta diferença foi atribuída às limitações da expressão de Hogg et al. (isto é, ser aplicável a partículas diferentes, com baixos potenciais e a distâncias de separação maiores que as supostas nos cálculos). Esta conclusão foi considerada surpreendente por Chan e Chan (1983) uma vez que as suposições utilizadas para derivar as duas expressões são as mesmas.

Posteriormente, Barouch e Matijevic (1985) e Barouch et

al. (1985) deduziram uma expressão (por eles chamada BM), mais complexa, com aplicação geral e através da qual foi mostrado que para sistemas mistos de partículas com potenciais de sinal oposto a aproximação de HHF fornece resultados aceitáveis. Se os potenciais são de mesmo sinal e próximos em magnitude o modelo HHF também pode ser utilizado. Mas à medida que a diferença nos potenciais começa a aumentar os resultados dos dois modelos podem ser opostos, isto é, o sistema que de acordo com HHF seria repulsivo com a expressão BM é atrativo. Barouch e Matijevic (1985) e Barouch et al. (1985) mostraram diversos exemplos de avaliação da energia de interação eletrostática para vários pares de potencial superficial, de tamanho de partículas e também com variação da força iônica, com as duas expressões: BM e HHF. As discrepâncias entre os dois modelos não são desprezíveis e tornam-se mais pronunciadas a pequenas distâncias de separação, para as quais a energia de interação é importante em fenômenos como a heterocoagulação e a adesão. Apesar do problemas que o uso da expressão HHF pode acarretar, o seu sucesso deve-se a sua simplicidade e facilidade de aplicação.

Recentemente Overbeek (1990), mostrou que os resultados obtidos com a aproximação linear ( expressão HHF) são bastante bons quando comparados com os obtidos por integração da equação de Poisson-Boltzmann (isto é, a solução exata), mesmo para potenciais superficiais de 50 a 100 mV.

Bell e Peterson (1972) citaram alguns aspectos práticos de extrema importância. Por exemplo, na indústria de detergentes o conhecimento do comportamento das forças elétricas entre a partícula e o substrato auxilia a resolver os problemas relacionados com deposição ou remoção. No caso de partículas e substrato com potenciais superficiais constantes e desejando-se minimizar a redeposição ou reduzir a adesão é necessário assegurar que ambas as superfícies tenham exatamente o mesmo potencial superficial. Segundo Bell e Peterson, não é suficiente que os potenciais das superfícies tenham o mesmo sinal pois elas ainda serão atraídas, mesmo a pequenas separações.

Vincent et al. ( 1978, 1980a e 1980b) e Hansen e Matijevic (1980) mostraram que a heterocoagulação de partículas pequenas e grandes pode ser expressa através de isoterms de

adsorção do tipo Langmuir. Neste tipo de experimento, um dos componentes da mistura (em geral, o adsorbato), é utilizado em grande excesso nos experimentos. No presente trabalho, a heterocoagulação de ouro coloidal com os óxidos de ferro goethita e hematita é avaliada utilizando-se excesso de partículas de ouro coloidal. Obviamente, em relação aos sistemas naturais este procedimento é um artifício, uma vez que as concentrações de ouro são muito inferiores às de óxido.

Apesar do bom número de trabalhos encontrados na literatura tratando da heterocoagulação de sistemas coloidais, não há referência aos sistemas abordados neste trabalho. Em relação à geoquímica do ouro, podem ser encontrados resultados de estudos da interação de complexos áuricos (por exemplo,  $[\text{AuCl}_4]^-$ ) com diversos substratos, como óxidos de ferro e de alumínio, sílica e caulinita (Nechayev, 1984, Nechayev e Nikolenko, 1986a e 1986b e Machesky et al., 1991), ou mesmo sulfetos. Em relação a estes, Jean e Bancroft (1985) mostraram que uma solução contendo 100 ppm de  $[\text{AuCl}_4]^-$  é rapidamente reduzida a ouro metálico quando em contato com superfícies de sulfetos. Da mesma forma, soluções de  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  são reduzidas a ouro metálico (Bancroft e Hyland, 1990). Estes resultados mostram que a interação de soluções diluídas dos complexos mais comumente associados à mobilidade e enriquecimento de ouro nos processos geoquímicos podem facilmente dar origem a partículas de ouro de tamanho coloidal; portanto, o conhecimento do comportamento dessas partículas quando associadas a outros minerais é de importância fundamental para a compreensão dos processos geoquímicos como um todo.

### 1.3 ÓXIDOS DE FERRO: GOETHITA E HEMATITA

A goethita e a hematita são óxidos de ferro comumente encontrados na natureza. A goethita possui fórmula  $\alpha\text{-FeOOH}$  e cristaliza no sistema ortorrômbico, enquanto a hematita é o  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e pertence ao sistema hexagonal. A letra  $\alpha$  serve para distinguir esses óxidos dos seus polimorfos e designa o empacotamento hexagonal fechado dos seus ânions.

Nos solos, a goethita e a hematita são produto de intemperismo de outros minerais, como silicatos (por exemplo, a olivina) ou sulfetos. Pelas suas tonalidades características a goethita (amarelo ocre) e a hematita (avermelhada) são utilizadas como pigmentos desde a antiguidade.

A estrutura da goethita está representada na Fig. 1-1. Os íons  $\text{Fe}^{3+}$  situam-se nos centros de octaédros distorcidos formados pelos ânions  $\text{O}^{2-}$ . Os octaédros compartilham arestas formando cadeias com largura de dois octaédros paralelas ao eixo c. Essas cadeias de octaédros ocupados com  $\text{Fe}^{3+}$  alternam-se com cadeias com octaédros não ocupados. Os íons  $\text{H}^+$  ligam-se aos oxigênios através de pontes de hidrogênio entre os octaédros desocupados.

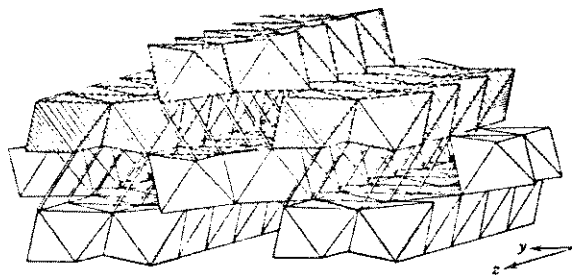


Figura 1-1. Representação da estrutura da goethita, com os bastões simbolizando as ligações de hidrogênio ( Fig. extraída de Deer et al., 1966).

A estrutura da hematita (Fig 1-2) consiste de camadas de

ânions  $O^{2-}$  e de cátions  $Fe^{3+}$  perpendiculares ao eixo c. Os átomos de ferro situam-se entre dois planos de oxigênios e ocupam dois terços dos sítios octaédricos. Camadas sucessivas compartilham um plano de oxigênios e ligam-se através de uma face comum dos octaédros. Os átomos de ferro repelem-se através das faces compartilhadas e situam-se em dois planos entre cada par de camadas de oxigênio. O octaédro resultante é distorcido (Greenland e Hayes, 1978).

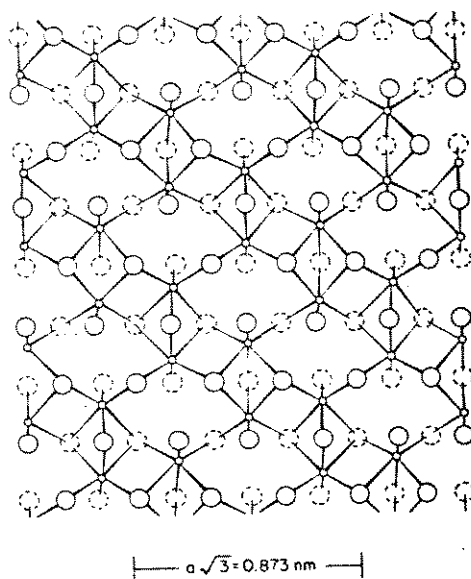
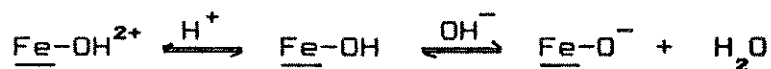


Figura 1-2. Secção da estrutura da hematita. Círculos menores são átomos de ferro e estão no plano do papel. Os círculos maiores são átomos de oxigênio; os de linha cheia estão acima do plano do papel e os de linha interrompida abaixo do plano do papel (Fig. extraída de Greenland e Hayes, 1978).

A superfície dos óxidos reage com água formando sítios superficiais ionizáveis do tipo  $Fe-OH$ . Mudanças no pH podem dar origem aos seguintes equilíbrios:



O pH no qual a superfície não tem carga é chamado ponto de carga zero. Parks (1965) mostrou que o PCZ de óxidos é proporcional ao potencial iônico ( $z/r$ ) do cátion e que para óxidos trivalentes do tipo  $M_2O_3$  o PCZ está situado entre pH 6,5 e 10,4.



Solos em geral são levemente ácidos; portanto, na ausência de adsorção específica, a superfície dos óxidos de ferro deve ser positiva.

Os óxidos de ferro presentes em solos em geral são finamente divididos, podendo ter dimensões coloidais.

Óxidos de ferro coloidais tem sido largamente estudados. Giessen (1968) e Flynn (1984) revisaram métodos de preparação dos diferentes óxidos de ferro, desde a hidrólise dos sais, até os produtos finais em função da forma de preparação. As transformações que os óxidos podem sofrer também foram abordadas.

A estabilidade coloidal dos óxidos também sempre despertou grande interesse. Por exemplo, Dumont e Watillon (1971) estudaram a coagulação de partículas coloidais de hematita com uma grande quantidade de íons, de ambos os lados do PCZ das partículas. Em trabalho anterior, Enzweiler (1986) abordou tanto aspectos de estabilidade coloidal de óxidos de ferro, como das suas transformações cristalinas com o aquecimento.

## 1.4 DISPERSÕES COLOIDAIS DE OURO

Dispersões coloidais ou simplesmente sóis de ouro são obtidos por redução de soluções diluídas de  $[\text{AuCl}_4]^-$  com uma grande variedade de agentes redutores, tais como formaldeído, hidrazina, peróxido de hidrogênio ou citrato de sódio. Michael Faraday fez extensos estudos no século passado de sóis de ouro obtidos por redução de ácido tetracloroáurico com fósforo (Overbeek, 1982).

Dispersões coloidais de ouro com partículas não coaguladas de diâmetro inferior a 40 nm apresentam uma bela cor vermelho rubi devida a uma estreita banda de absorção a 520 nm (Turkevich, 1985). Partículas com diâmetro inferior a 40 nm praticamente não espalham luz mas o aumento do tamanho das partículas desloca a banda de absorção para comprimentos de onda mais longos e ao mesmo tempo o espalhamento de luz torna-se marcante. A coagulação das partículas torna os sóis de ouro azulados.

Sóis de ouro em geral são muito estáveis em relação à coagulação. Ainda hoje há amostras de sóis preparados por Faraday no século passado (Everett, 1988). A estabilidade das partículas é devida à adsorção de ânions como cloreto ou de íons complexos, resultando em superfícies negativamente carregadas.

Os sóis de ouro provavelmente estão entre as dispersões liofóbicas mais estudadas. Hagenmuller (1957) fez uma revisão sobre o tema citando monografias de Zsigmondy, Thiessen, Svedberg e Weiser, todas da primeira metade deste século, além de inúmeros trabalhos científicos encontrados nos periódicos correntes à época ou anteriores. O desenvolvimento de novos instrumentos ou teorias também tem proporcionado novas informações. Assim foi a partir da década de 50 quando Turkevich et al. (1951) realizaram um estudo do processo de nucleação e crescimento de partículas coloidais de ouro obtidas por dez métodos diferentes, através de microscopia eletrônica de transmissão.

Recentemente Weitz et al. (1985) examinaram a estrutura e a química superficial de agregados de ouro formados a partir da

agregação cinética de partículas de ouro coloidal. A dimensão fractal dos agregados ramificados e desordenados foi determinada por microscopia eletrônica de transmissão. Através de espalhamento Raman de superfície amplificado (SERS) aqueles autores mostraram ser a superfície do ouro coloidal altamente heterogênea, consistindo de sítios doadores e receptores, identificados como sendo Au(0) e Au(I), respectivamente. Após terem utilizado a mesma técnica (SERS) para estudar a superfície de partículas de ouro coloidal obtidas por redução com citrato de sódio, Sandroff e Herschbach (1985) propuseram a seguinte estrutura para as partículas: um núcleo central constituído de átomos metálicos contendo na superfície íons Au(I) complexados pelo ânion citrato. Este complexo conferiria a estabilidade coloidal às partículas.

Metais na forma de partículas coloidais despertam interesse como catalisadores (Turkevich, 1985 e Thomas, 1988). O ouro isolado tem baixa atividade catalítica comparado com a platina que é o catalisador padrão de um grande número de reações. O grupo de Turkevich obteve partículas coloidais de ligas de ouro-platina. A adição de 25% de ouro à platina não afeta a atividade catalítica da platina. Acima de 25% até 65% há uma queda linear na atividade catalítica, a qual se torna praticamente nula para teores mais elevados de ouro.

O ouro coloidal é extensivamente utilizado para "decorar" superfícies a serem examinadas por microscopia eletrônica e assim localizar as cargas das mesmas.

A carga das partículas coloidais de ouro pode ser modificada de negativa para positiva. Enüstün e Turkevich (1963) eliminaram a maior parte do citrato presente na dispersão bem como do adsorvido às partículas por processo de troca iônica. Em seguida a dispersão foi tratada com brometo de N-hexil piridínio polietileno de baixo peso molecular. O polímero positivamente carregado adsorve fortemente no ouro tornando as partículas positivas. De acordo com Turkevich (1985) as moléculas fortemente adsorvidas, positivas ou negativas, delimitam a camada de Stern das partículas, a qual é rodeada pela atmosfera difusa de Debye de contra-íons positivos ( $\text{Na}^+$ ) ou negativos ( $\text{Br}^-$ ). A espessura da atmosfera de Debye depende da força iônica do meio (Eq.1-3), e é um fator importante na estabilidade coloidal.

## 1.5 OBJETIVOS

Estudar experimentalmente a coagulação mútua de partículas de ouro coloidal com partículas também coloidais de goethita e hematita.

Interpretar os resultados de acordo com a teoria da heterocoagulação de partículas coloidais.

Comparar o comportamento dos dois sistemas e relacionar os resultados com aspectos da geoquímica do ouro associado a óxidos de ferro.

## Capítulo 2

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1 MATERIAIS

1. Ácido tetracloroáurico tetrahidratado, LAB, Merck
2. Citrato trissódico, p.a., Merck
3. Nitrato férrico, p.a., Merck
4. Hidróxido de potássio, p.a., Merck
5. Nitrato de sódio, p.a., Merck
6. Ácido nítrico, p.a., Merck
7. Hidrogenofosfato de sódio, p.a., Ecibra
8. Dihidrogenofosfato de potássio, p.a., Fisher
9. Biftalato de potássio, p.a., Vetec
10. Resina mista S100 e M504, 1:2, Bayer
11. Parlódio
12. Telas de cobre para microscopia eletrônica, 200 mesh, Biorad

A água utilizada foi destilada e deionizada.

## 2.2 MÉTODOS

### 2.2.1 PREPARAÇÃO DAS DISPERSÕES COLOIDAIS

#### 2.2.1.1 PREPARAÇÃO DA DISPERSÃO DE OURO

As dispersões de ouro coloidal foram obtidas de acordo com a preparação de Turkevich et al. (1951). Um pouco mais de 200 ml de água foram aquecidos até o ponto de ebulição. Em seguida foram adicionados 15 ml de solução de ácido tetracloroáurico  $5 \times 10^{-3} M$ . Quando novamente em ebulição, foram adicionados à solução 15 ml de solução de citrato trissódico a 1%, sob agitação com auxílio de um agitador magnético. Após pouco tempo a cor torna-se azulada, ficando cada vez mais intensa e por fim a cor passa a vermelho vivo. A dispersão foi fervida durante aproximadamente 30 minutos e depois deixada resfriar até a temperatura ambiente. A dispersão, diluída a 250 ml, contém  $59 \mu g/ml$  de ouro.

Os sóis assim preparados foram submetidos a processo de troca iônica para retirar o excesso de citrato e de co-produtos da reação de redução do ouro. O método utilizado foi descrito por Enüstün e Turkevich (1963) e consiste na adição ao sol de 2.5 g de resina trocadora de íons mista, fortemente ácida e básica e agitação até que a condutividade da dispersão que é inicialmente próxima de  $600 \mu S.cm^{-1}$  seja reduzida a aproximadamente  $50 \mu S.cm^{-1}$ . A resina foi então separada da dispersão com auxílio de lâ de vidro previamente lavada com água destilada.

A observação das partículas coloidais de ouro por microscopia eletrônica de transmissão mostrou serem as mesmas monodispersas e esféricas com diâmetro médio de 13 nanômetros.

### 2.2.1.2 PREPARAÇÃO DA DISPERSÃO DE GOETHITA

A dispersão de goethita foi preparada de acordo com a metodologia de Atkinson et al. (1967). A 400 ml de solução 0,15 M de nitrato férrico foram adicionados 100 ml de uma solução de hidróxido de potássio 2,5 M. O precipitado marron escuro de hidróxido férrico foi envelhecido em estufa a 60°C durante 24 horas. O líquido assim preparado apresentou cor amarelada e pH do sobrenadante de 12,6. O sobrenadante foi descartado e o precipitado foi lavado com água destilada diversas vezes. Neste processo as partículas mais finas foram parcialmente eliminadas. Uma alíquota dessa dispersão foi lavada mais algumas vezes com água destilada, transferida para um frasco de vidro Pyrex e redispersa em água. Em todos os experimentos de coagulação mútua foram utilizadas alíquotas de 1 ou 2 ml dessa dispersão diluída. Durante a pipetagem dessas alíquotas a dispersão foi mantida sob agitação com o auxílio de uma pequena barra magnética.

### 2.2.1.3 PREPARAÇÃO DA DISPERSÃO DE HEMATITA

A dispersão coloidal de hematita foi obtida de acordo com a metodologia de Breeuwsma e Lyklema (1971). A uma solução 0,4 M de nitrato férrico em ebulição foi adicionada, gota a gota e com agitação, solução de KOH até aproximadamente pH 7. O precipitado obtido foi lavado e transferido para uma bomba de teflon ( espécie de cadinho de teflon com tampa envolvido externamente por uma carcaça metálica, normalmente utilizada para dissolução de minerais refratários sob pressão). A bomba foi aquecida em estufa a 140°C durante 8 horas. O líquido resultante apresentou cor avermelhada e pH do sobrenadante 5,6. O sobrenadante foi eliminado e uma fração do líquido foi lavada com água destilada e transferida para um frasco pyrex com uma barra magnética e redispersa em água. Para os experimentos de coagulação mútua, alíquotas de 1 ou 2 ml da dispersão mantida sob agitação

foram pipetadas.

## 2.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO

### 2.2.2.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Alíquotas das dispersões concentradas dos óxidos foram colocadas em estufa a aproximadamente 80°C até a evaporação da água. O pó resultante foi utilizado para a obtenção de difratogramas de raios X. Um difratômetro Philips operado a 40 kv com tubo de radiação Fe K $\alpha$  foi empregado.

### 2.2.2.2 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL

Os pós dos óxidos, obtidos conforme descrito no item anterior, foram usados para determinação da área superficial pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (1938), de adsorção de nitrogênio a baixa temperatura. As medidas foram efetuadas no Instituto de Química - UNESP em Araraquara com um equipamento medidor de área específica CG modelo 2000. As áreas superficiais obtidas foram 53 e 21 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para a goethita e hematita, respectivamente.

### 2.2.2.3 MOBILIDADE ELETROFORÉTICA

As medidas de mobilidade eletroforética em função do pH do meio foram obtidas em dispersões diluídas dos óxidos de ferro



em solução de nitrato de potássio  $5 \times 10^{-9}$  M. O pH do meio foi alterado por adição de solução de ácido nítrico ou de hidróxido de potássio. Após estabilização do pH as medidas de mobilidade foram realizadas num Particle Micro-electrophoresis Apparatus Mark II de fabricação da Rank Brothers. Este equipamento pertence ao Laboratório de Físico-Química de Dispersões do CENPES/PETROBRÁS.

#### 2.2.2.4 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FERRO

A massa de óxido em dado volume de dispersão foi avaliada após dissolução do óxido de duas alíquotas de dispersão em algumas gotas de ácido clorídrico concentrado e elevação do volume em balão volumétrico de 50 ml. A concentração de ferro nas soluções obtidas foi determinada por espectrometria de absorção atômica. O teor de ferro foi transformado em massa de óxido correspondente. Utilizou-se um espectrofotômetro de absorção atômica Varian Gemini 1475 para realizar as medidas.

#### 2.2.2.3 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OURO

A concentração de ouro nos sobrenadantes dos experimentos de coagulação mútua foi determinada diretamente por espectrometria de absorção atômica. Para a calibração do instrumento diluiu-se uma solução de ácido cloroáurico de concentração conhecida. Foi utilizado nas medidas um espectrofotômetro de absorção atômica Varian Gemini 1475.

## 2.2.4 EXPERIMENTOS DE COAGULAÇÃO MÚTUA

### 2.2.4.1 SEM AGITAÇÃO

Em cada experimento uma série de tubos de centrífuga de vidro pyrex de 15 ml foram utilizados. A maior parte dos experimentos foi realizada em duplicata. Em cada tubo foi pipetada água destilada e solução de nitrato de sódio de forma que o volume final após a adição de óxido e de ouro coloidal perfizesse 10.0 ml com a concentração de eletrólito desejada. Em seguida foi adicionada uma alíquota de dispersão de óxido de ferro mantida sob agitação. Por fim alíquotas com volumes crescentes da dispersão de ouro coloidal foram adicionadas. Os tubos foram cobertos com um filme de PVC e agitados suavemente para a homogeneização dos conteúdos. Os tubos foram então mantidos em repouso a 25°C. Após 3 horas o material foi centrifugado e a concentração de ouro e o pH dos sobrenadantes foram determinados.

### 2.2.4.2 COM AGITAÇÃO

Um grupo inicial de experimentos de coagulação mútua foi realizado sob agitação. A mistura do dois sóis foi realizada como nos experimentos estáticos, porém em frascos erlenmeyer de 50 ml. Nestes experimentos os frascos foram colocados num banho termostaticado mantido a 25°C sob agitação suave. Foram realizados experimentos de 1 e 4 horas de interação. Os experimentos de 1 hora de interação foram repetidos para 0°C e 42°C. Após o tempo estipulado, os frascos foram retirados do banho e os conteúdos transferidos para tubos de centrífuga de vidro pyrex de 15 ml. Após centrifugação a concentração de ouro e o pH dos sobrenadantes foram determinados.

## 2.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

As telas para a observação por microscopia eletrônica de transmissão dos colóides heterocoagulados foram preparadas a partir de misturas especialmente obtidas das dispersões. Inicialmente os filmes de parafina foram suportados sobre as telas conforme o usual nesta técnica. Em tubos de centrifuga de 15 ml, pipetou-se alíquotas de 1 ml de dispersão de óxido, adicionou-se solução de nitrato de sódio para a concentração final desejada e 0,5 ml de dispersão de ouro coloidal. Este volume de dispersão de ouro foi escolhido porque representa uma quantidade de partículas de ouro inferior à necessária para cobertura completa das partículas de óxido, conforme determinado nos experimentos anteriores. Os tubos foram cobertos com um filme de PVC e levemente agitados para homogeneização. Após repouso de meia hora, uma pequena gota da mistura foi depositada sobre uma tela. Após algum tempo, o excesso de líquido foi removido com auxílio de um pedaço de papel, com o cuidado de não tocar na tela. O pH das misturas foi lido após a centrifugação. As observações das telas foram realizadas num microscópio eletrônico de transmissão Carl Zeiss, operado a 80 kV, no IQ - UNICAMP.

## 2.2.6 EXPERIMENTOS DE PEPTIZAÇÃO

### 2.2.6.1 COM ELETRÓLITO INERTE

As dispersões de óxido e de ouro coloidal foram misturadas conforme as preparações de microscopia eletrônica de transmissão, sem adição de eletrólito inicial. Após o repouso adicionou-se solução de nitrato de sódio para concentração final 0,1 M. Os tubos foram colocados em ultrassom durante 30 minutos. Em seguida uma gota da mistura foi depositada sobre uma tela para

observação por microscopia eletrônica. Uma amostra à qual não foi adicionado  $\text{NaNO}_3$  foi submetida ao mesmo tratamento.

#### 2.2.6.2 COM ELETRÓLITO NÃO INERTE

Em alguns experimentos, após a heterocoagulação e determinação da quantidade de ouro coagulada aos óxidos, os sobrenadantes foram descartados e foram adicionadas ao resíduo alíquotas de 5 ml de solução de citrato de sódio com concentração média de  $5 \times 10^{-4} \text{M}$ . Após ultrassonificação para redispersão, os tubos foram deixados em repouso por 3 horas a  $25^\circ\text{C}$ . Após a centrifugação, a concentração de ouro foi determinada nos sobrenadantes.

#### 2.2.6.3 COM HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO

Num conjunto de tubos de centrifuga foram colocados 1 ml das dispersões de óxido e de ouro coloidal e 3 ml de água destilada. O conteúdo dos tubos foi homogeneizado. Após repouso de 3 horas e centrifugação descartou-se os sobrenadantes. Em todos os tubos foram adicionados 5 ml de água destilada. Em seguida foram adicionadas 0, 1, 2, etc. gotas de soluções  $10^{-1}$  e  $10^{-2} \text{M}$  de hidróxido de potássio. Após 5 minutos de ultrassonificação, os tubos foram deixados em repouso durante 3 horas. A quantidade de ouro desorvida em função do pH do sobrenadante foi determinada após a centrifugação.

## 2.2.7 AQUECIMENTO DE OURO E GOETHITA HETEROCOAGULADOS

Em alguns cadinhos de porcelana foram colocados 1 ml da dispersão mais concentrada de goethita. Após adição de 1 ml de dispersão de ouro, as misturas foram colocadas em uma mufla fria. A água foi evaporada a uma temperatura inferior a 100°C. Posteriormente a temperatura da mufla foi aumentada para 100°C e mantida nesta temperatura durante 1,5 hora. Após este período, um dos cadinhos foi retirado da mufla e a temperatura aumentada para 200°C e mantida assim durante 1,5 hora. Mais um cadinho foi retirado e o processo foi repetido para as temperaturas de 300, 400, 500, 600 e 700°C. Ao material dos cadinhos, foi adicionado 1 ml de água destilada. Após ultrassonificação para redispersão foram preparadas telinhas para observação por microscopia eletrônica de transmissão.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO

3.1.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A interpretação dos difratogramas de raios-x confirmou tratarem-se os óxidos essencialmente de goethita e de hematita. As distâncias interplanares obtidas estão relacionadas na Tab. 3-1.

TABELA 3-1. Distâncias interplanares (Å) encontradas nos difratogramas dos óxidos. Os asteriscos indicam os picos da maior intensidade.

| Goethita | Hematita |
|----------|----------|
| 4,98     | 3,67     |
| * 4,18   | * 2,70   |
| 3,38     | * 2,51   |
| * 2,69   | 2,20     |
| 2,59     | 1,84     |
| 2,49     | * 1,69   |
| * 2,46   | 1,59     |
| 2,19     | 1,48     |

Além dos picos da Tab. 3-1, há outros de menor intensidade também pertencentes aos óxidos. No difratograma da goethita há picos em 4,62 e 2,98 Å de baixa intensidade não pertencentes à goethita. No difratograma da hematita o pico em 2,98 Å também foi encontrado bem como alguns de muito menor intensidade não pertencentes ao óxido. Apesar disto é possível

afirmar que os óxidos são constituídos essencialmente por goethita e hematita, respectivamente.

### 3.1.2 MOBILIDADE ELETROFORÉTICA

As medidas de mobilidade eletroforética da goethita e da hematita dispersas em solução de nitrato de potássio  $5 \times 10^{-3} M$ , em função do pH são mostradas na Figs. 3-1 e 3-2, respectivamente. As figuras indicam o pH = 7,2 como o ponto isoelétrico da goethita e o pH = 6,5 como o PIE da hematita.

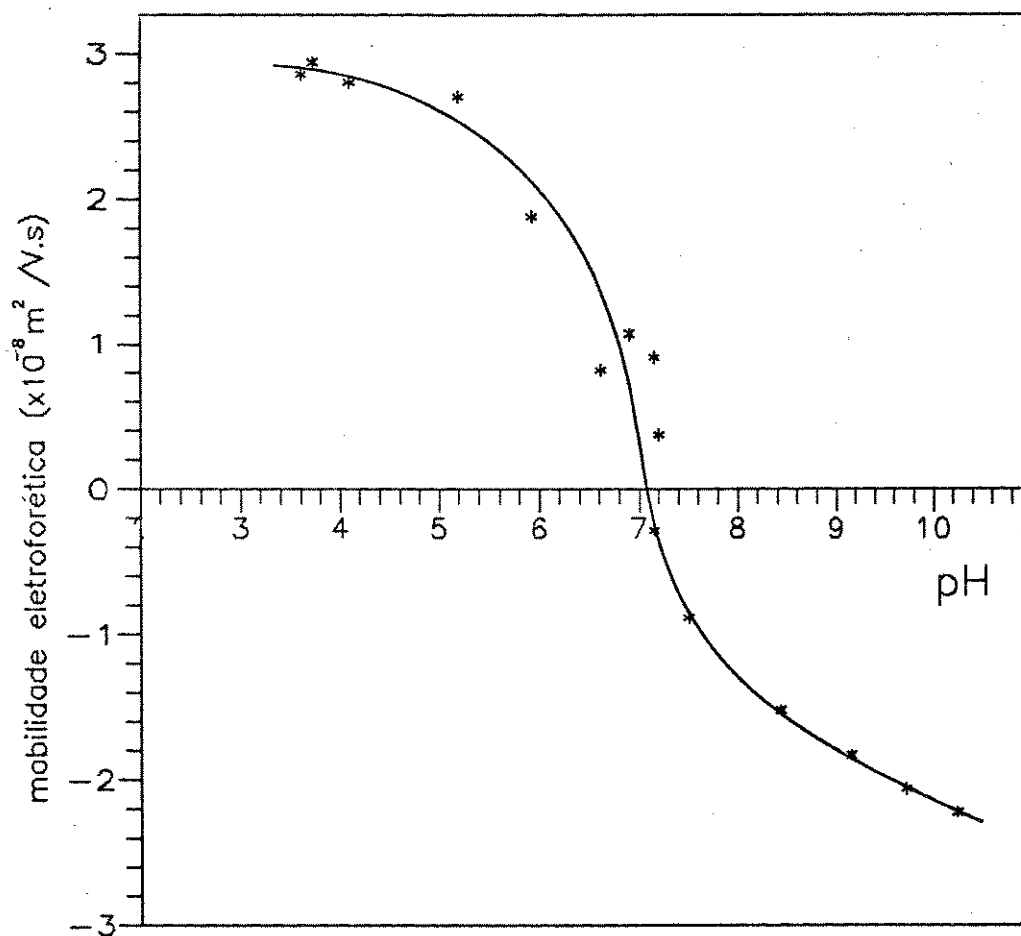


Figura 3-1. Mobilidade eletroforética das partículas de goethita dispersas em solução de  $KNO_3$   $5 \times 10^{-3} M$ , em função do pH.

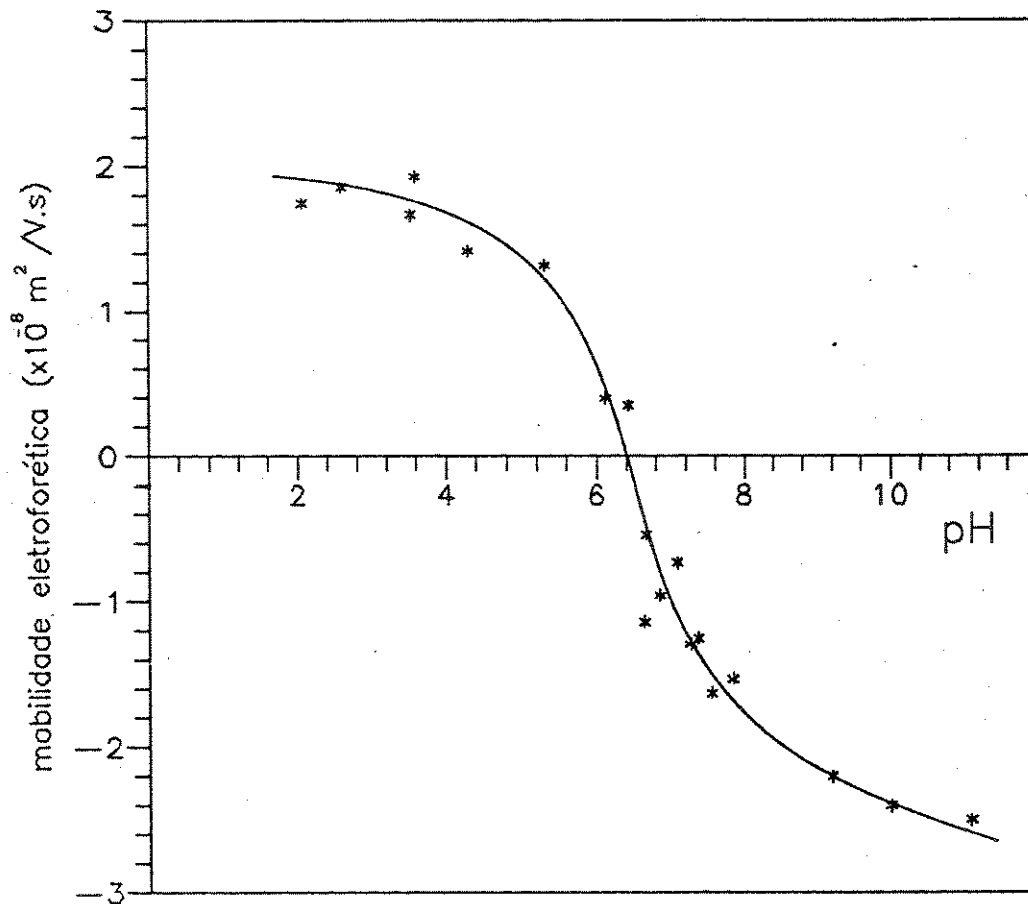


Figura 3-2. Mobilidade eletroforética das partículas de hematita dispersas em solução de  $\text{KNO}_3$   $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ , em função do pH.

### 3.1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Os resultados obtidos com a microscopia eletrônica de transmissão permitiram caracterizar as partículas coloidais em termos de morfologia e de tamanho. A dispersão de goethita é constituída por partículas aciculares e polidispersas. A dimensão maior (comprimento), varia entre 80 e 700 nm havendo predominância das partículas maiores. O sol de hematita é monodisperso e constituído por partículas de formato hexagonal com diâmetro aproximado de 60 nm.



## 3.2 EXPERIMENTOS DE COAGULAÇÃO MÚTUA

### 3.2.1 EFEITO DA MASSA DE ÓXIDO

As Figs. 3-3 e 3-4 mostram os resultados obtidos em experimentos de adsorção realizados sob agitação, utilizando-se uma concentração inicial constante de dispersão de ouro e quantidades diferentes das dispersões dos óxidos. De acordo com Nagy (1988), o comportamento linear observado indica que o processo de adsorção é independente da concentração de óxido de ferro coloidal. Portanto uma quantidade constante qualquer de óxido pode ser utilizada para estudar a adsorção de ouro coloidal pelos óxidos de ferro.

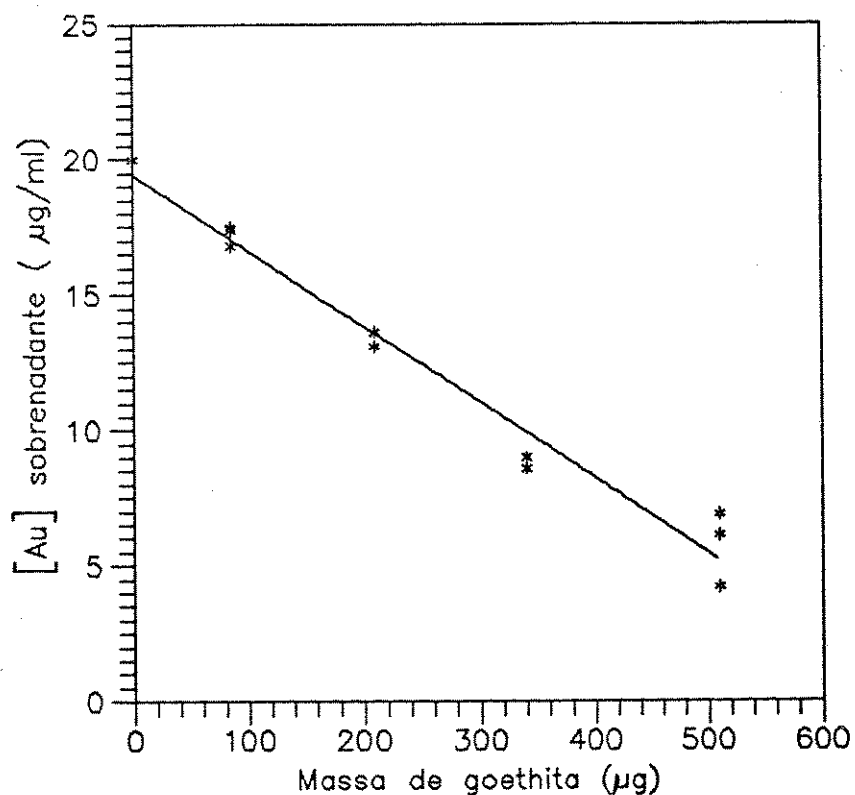


Figura 3-3. Adsorção aparente de ouro coloidal em goethita após 1 hora de agitação a 25°C, pH 6,0.

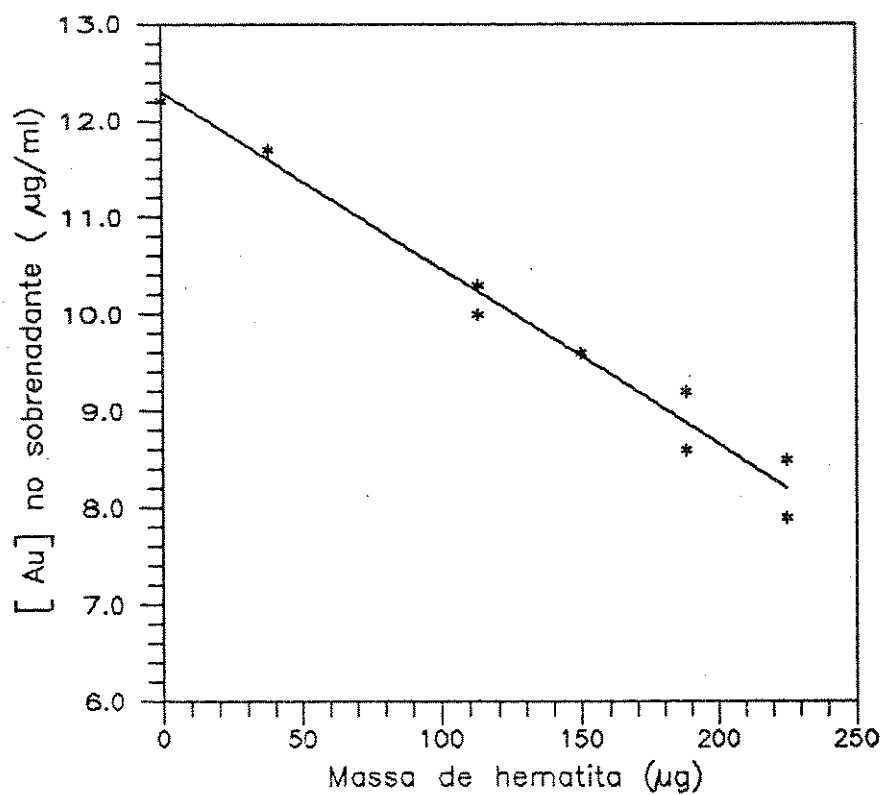


Figura 3-4. Adsorção aparente de ouro coloidal em hematita após 1 hora de agitação a 25°C, pH 4,9.

### 3.2.1 EFEITO DO pH E DA FORÇA IÔNICA

As Figs. 3-5 e 3-6 mostram os resultados obtidos nos experimentos de adsorção realizados sob condições estáticas utilizando quantidades variáveis de ouro coloidal e concentração constante de goethita e hematita, respectivamente. As isotermas de adsorção aparente de ouro coloidal apresentam a forma clássica de isotermas de alta afinidade entre adsorbato e adsorvente. Tanto no caso da goethita como no da hematita a quantidade de ouro coloidal adsorvida aumenta com a diminuição do pH. Este comportamento é esperado uma vez a carga superficial dos óxidos torna-se mais positiva com o abaixamento do pH. Outro aspecto que pode ser observado é o aumento da quantidade de ouro coloidal adsorvida pelos óxidos com a crescente força iônica do meio. Estes resultados indicam que as forças de interação nos sistemas em questão são essencialmente de natureza eletrostática.

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para estudar a coagulação mútua das partículas em condições de elevada força iônica ( 0,01 e 0,1 M, eletrólito 1:1). Nestas circunstâncias a quantidade de ouro coagulada era praticamente total, não sendo possível avaliar, pela medida da concentração em excesso no sobrenadante, o comportamento das partículas em interação.

As Figs. 3-7 e 3-8 mostram a coagulação mútua de ouro coloidal e goethita e hematita, respectivamente. No primeiro caso a concentração de eletrólito é 0,025 M e no segundo 0,01 M.

As Figs. 3-9 e 3-10 são as micrografias eletrônicas obtidas dos sistemas ouro coloidal-goethita e ouro coloidal-hematita, respectivamente em concentrações de  $\text{NaNO}_3$  0,1M. Neste caso observa-se que as partículas de ouro coloidal formam aglomerados ao invés de adsorverem nos óxidos.

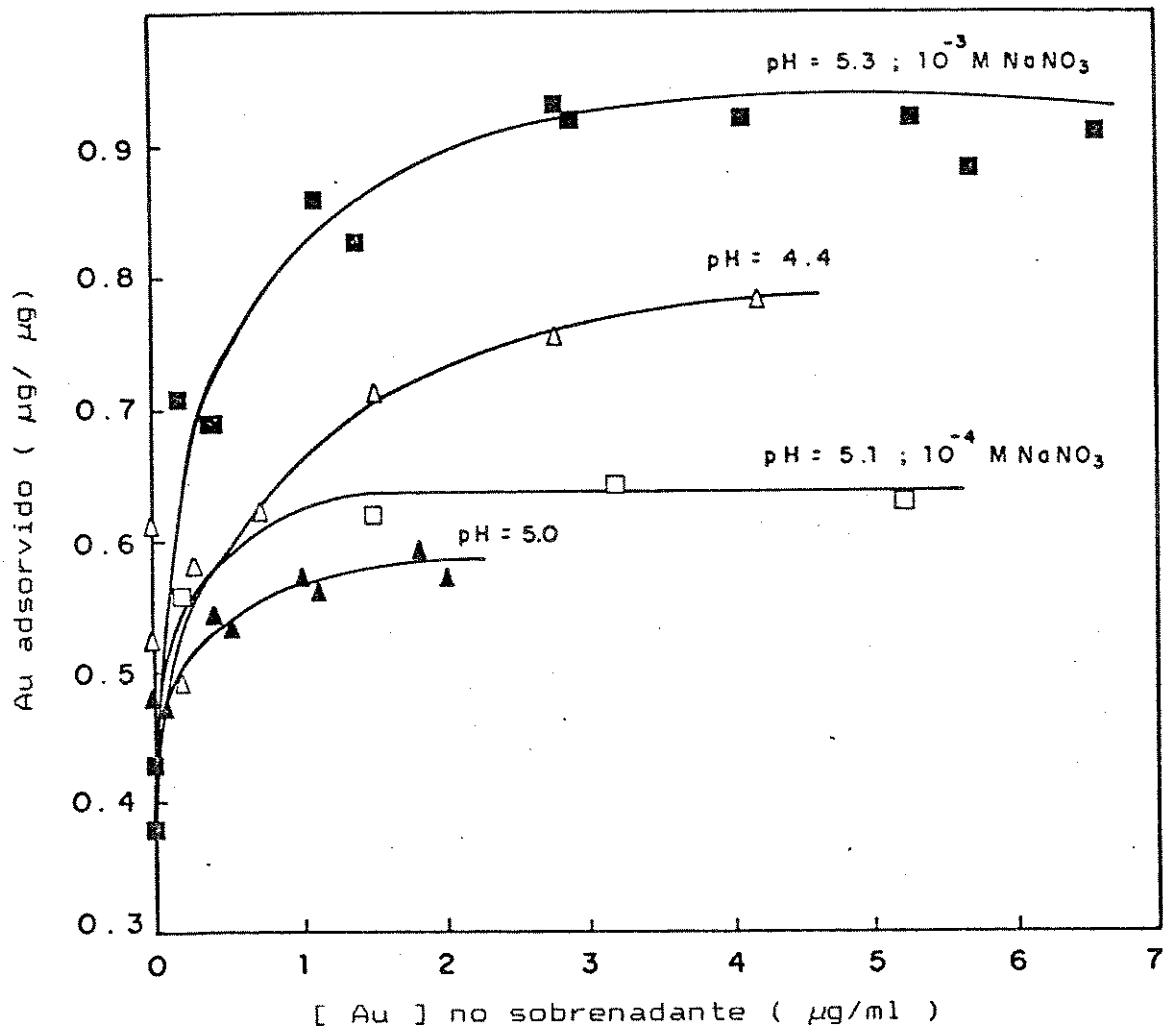


Figura 3-5. Isothermas de adsorção aparente de ouro coloidal em goethita. Medidas obtidas nos experimentos sem agitação após 3 horas a  $25^{\circ}\text{C}$ . Quando não é mencionada a concentração de eletrólito, não houve adição.

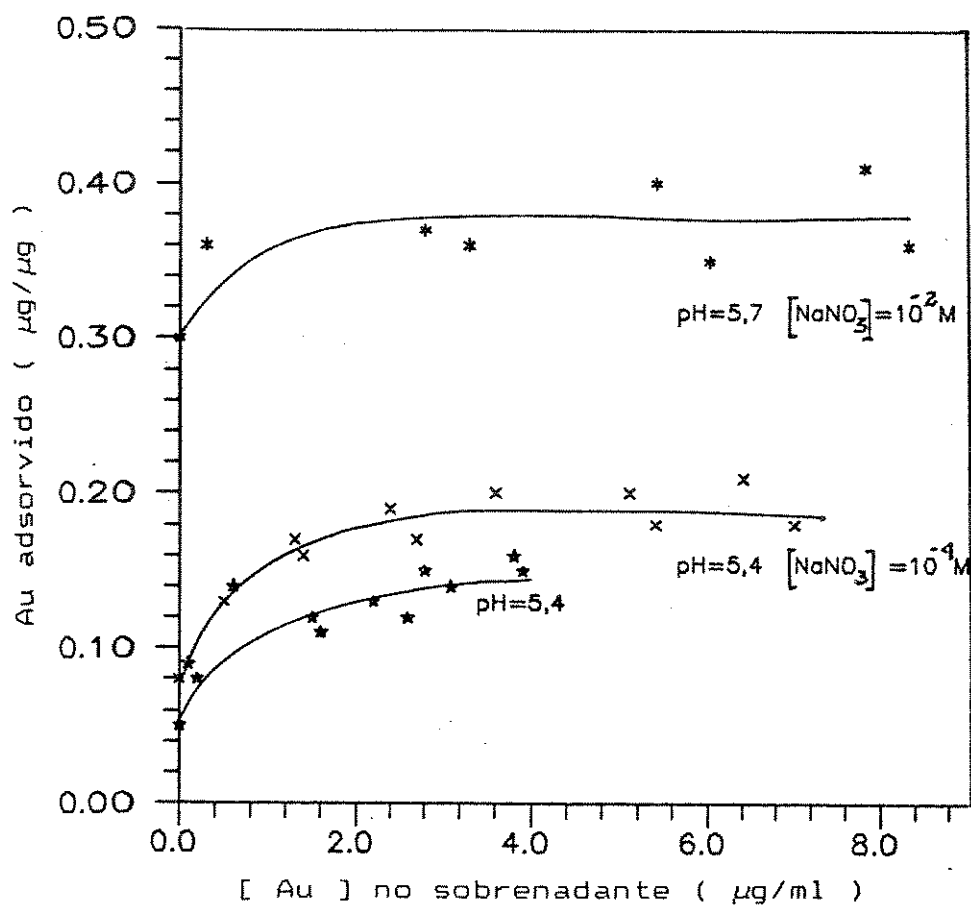


Figura 3-6. Isothermas de adsorção aparente de ouro coloidal em hematita. Medidas obtidas nos experimentos sem agitação após 3 horas a  $25^{\circ}\text{C}$ . Quando não é mencionada a concentração de eletrólito, não houve adição.

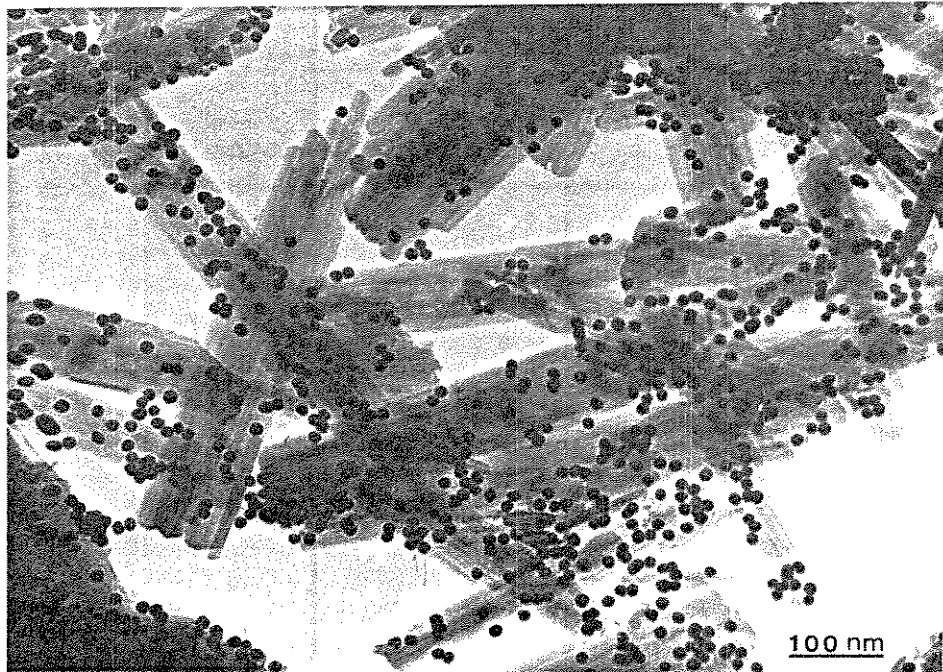


Figura 3-7. Micrografia eletrônica de transmissão de ouro coloidal heterocoagulado com partículas de goethita, [  $\text{NaNO}_3$  ] = 0,025 M, pH = 5,6.



Figura 3-B. Micrografia eletrônica de transmissão de ouro coloidal heterocoagulado com partículas de hematita,  $[\text{NaNO}_3] = 0,01 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 6,2$ .



Figura 3-9. Micrografia eletrônica de transmissão de ouro coloidal homocoagulado junto às partículas de goethita,  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 5,6$ .



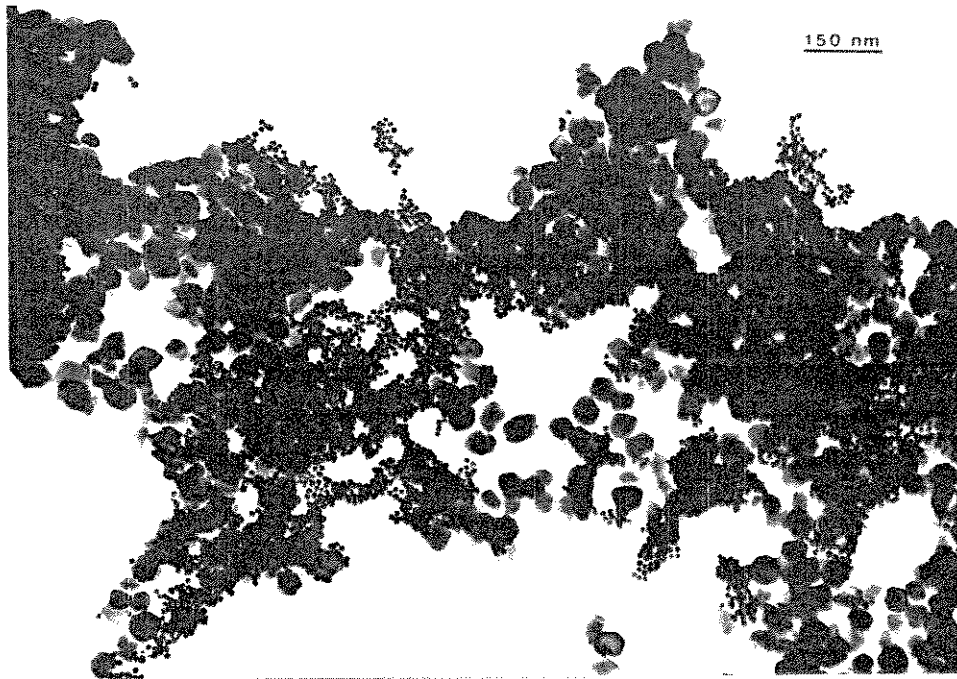


Figura 3-10. Micrografia eletrônica de transmissão de ouro coloidal homocoagulado junto às partículas de hematita,  $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 5,4$ .

### 3.2.3 EFEITO DA AGITAÇÃO

As Figs. 3-11 e 3-12 mostram a adsorção de ouro coloidal nas partículas de goethita e de hematita, nos experimentos realizados com agitação. Os resultados obtidos indicam que a quantidade de ouro adsorvida na superfície dos óxidos é semelhante a dos experimentos sem agitação, apesar de a agitação não ser um componente previsto na teoria da heterocoagulação.

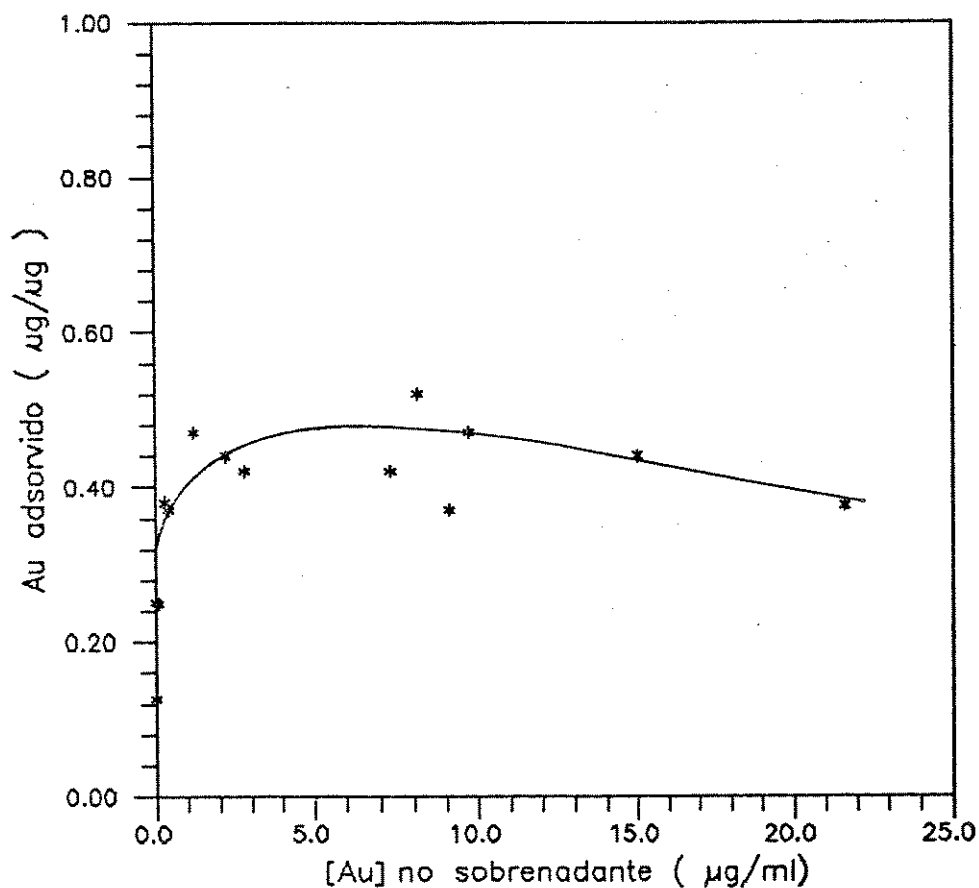


Figura 3.11. Isotherma de adsorção aparente de ouro coloidal em goethita após 4 horas de agitação a 25°C, pH  $\cong$  5,5.

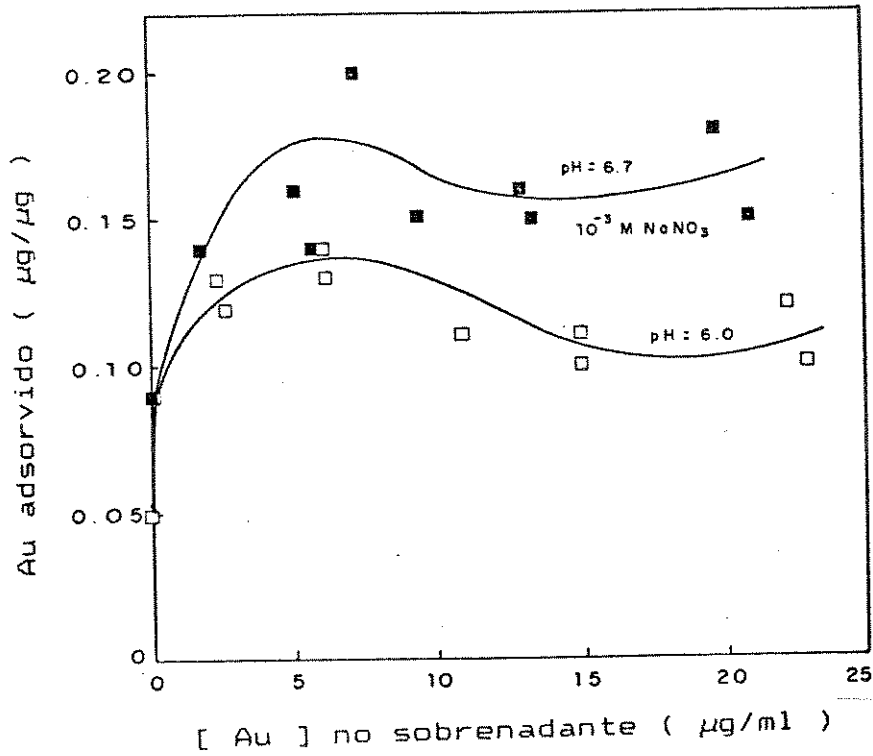


Figura 3.12. Isothermas de adsorção aparente de ouro coloidal em hematita após 4 horas de agitação a 25°C.

### 3.2.4 EFEITO DA TEMPERATURA

A Fig. 3-13 mostra as isotermas de adsorção aparente de ouro coloidal em goethita para três temperaturas diferentes: 0, 25 e 42°C. Estas medidas foram obtidas após agitação durante uma hora, sem adição de eletrólito. O aumento da quantidade adsorvida em função do aumento da temperatura é esperado quando a adsorção é química.

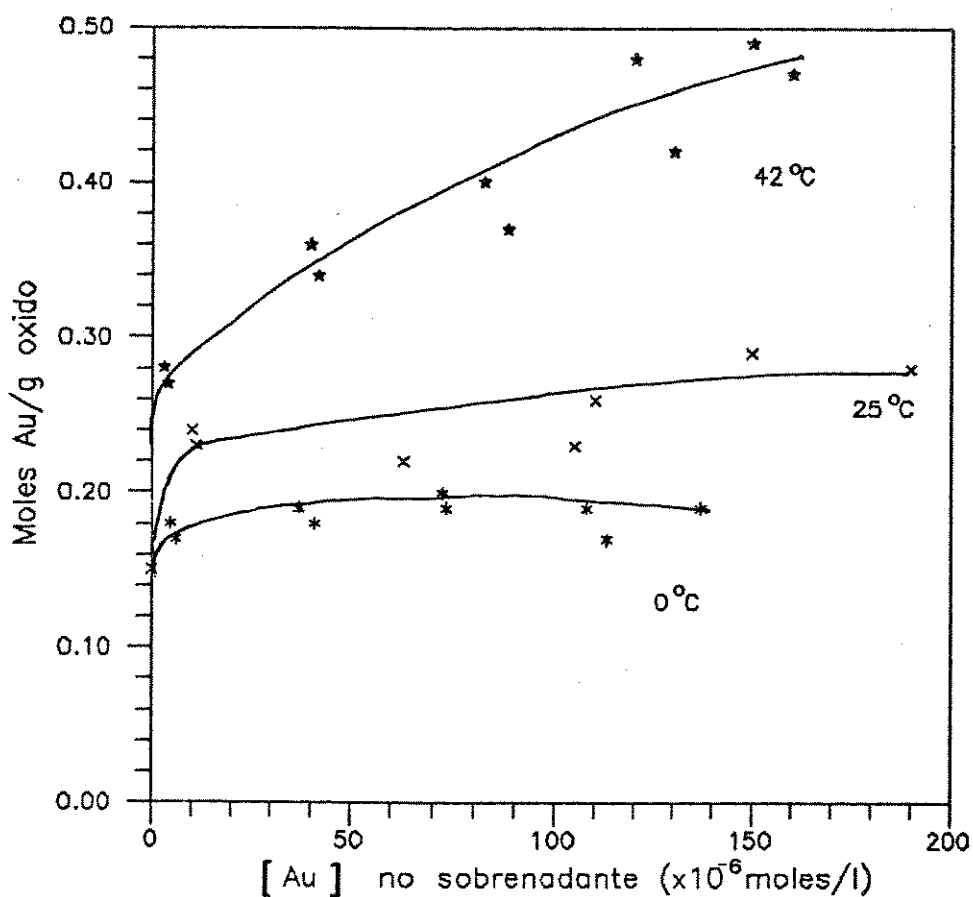


Figura 3-13. Isotermas de adsorção aparente de ouro coloidal em goethita em 0, 25 e 42°C. Medidas efetuadas após 1 hora de agitação sem adição de eletrólito, pH  $\cong$  5,5.

### 3.3 EXPERIMENTOS DE PEPTIZAÇÃO

#### 3.3.1 EFEITO DO ELETRÓLITO INERTE

As Figs. 3-14 e 3-15 mostram as micrografias eletrônicas de transmissão obtidas após a adição de solução de  $\text{NaNO}_3$  (concentração final equivalente a 0,1 M), aos sistemas ouro coloidal-óxidos previamente heterocoagulados. Nos dois casos há remoção parcial das partículas de ouro coloidal da superfície do óxido. Nas partículas remanescentes, observa-se a nítida formação de agregados.



Figura 3-14. Micrografia eletrônica de transmissão do sistema ouro coloidal-goethita previamente heterocoagulado, após adição de  $[\text{NaNO}_3]_f = 0,1 \text{ M}$  e ultrassonificação.

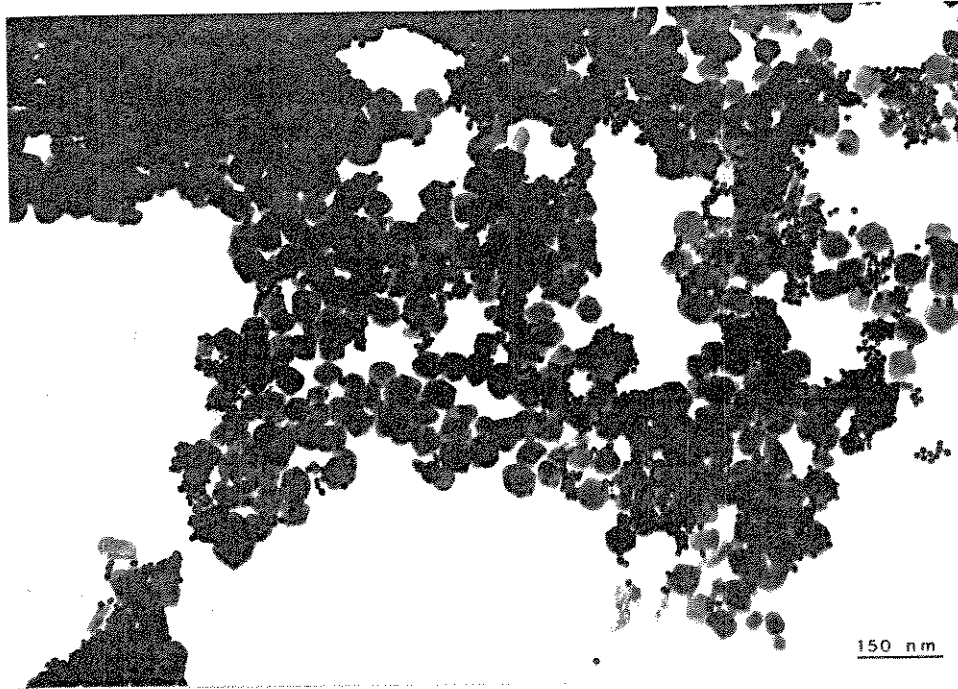


Figura 3-15. Micrografia eletrônica de transmissão do sistema ouro coloidal-hematita previamente heterocoagulado, após adição de  $[\text{NaNO}_3]_f = 0,1 \text{ M}$  e ultrassonificação.

### 3.3.2 EFEITO DO ELETRÓLITO NÃO INERTE

Os experimentos realizados para remover o ouro coloidal da superfície da goethita com citrato de sódio são mostrados na Tab. 3-2. Observa-se que aproximadamente 60% do ouro coloidal inicialmente adsorvido é removido da superfície após o tratamento com citrato. Isto pode ser comprovado visualmente: os sobrenadantes com ouro disperso são róseos. Por outro lado, os valores medidos de dessorção ou remoção podem ter um componente de erro devido às mudanças que o citrato promove na superfície dos óxidos. Foi observado, por microscopia eletrônica de transmissão, que após o tratamento com solução de citrato, as partículas de goethita tornam-se muito mais estáveis em relação à si próprias. Isto dificulta a sedimentação das partículas durante

a centrifugação, o que também foi observado visualmente nos sobrenadantes que apresentam-se menos lípidos, comparados com os casos anteriores. Em outras palavras, uma parte do ouro medido como removido pode estar ainda adsorvido ao óxido.

TABELA 3-2. Quantidades de ouro removidas da superfície da goethita após dessorção com citrato de sódio.

| [ citrato ]          | % Au removida | pH  |
|----------------------|---------------|-----|
| $2 \times 10^{-3}$ M | 65            | 7,2 |
| $5 \times 10^{-3}$ M | 60            | 8,2 |
| $5 \times 10^{-4}$ M | 62            | 7,5 |
| $5 \times 10^{-5}$ M | 52            | 7,3 |

### 3.3.3 EFEITO DO pH

A Fig. 3-16 mostra a dessorção de ouro da superfície da goethita em função do pH do sobrenadante. A remoção de ouro coloidal da superfície do óxido em pH superior ao seu ponto isoelétrico, e a quantidade dessorvida cresce com o aumento do pH. Este experimento, junto com os anteriores, mostra que a heterocoagulação nos sistemas estudados é, essencialmente, de natureza eletrostática.

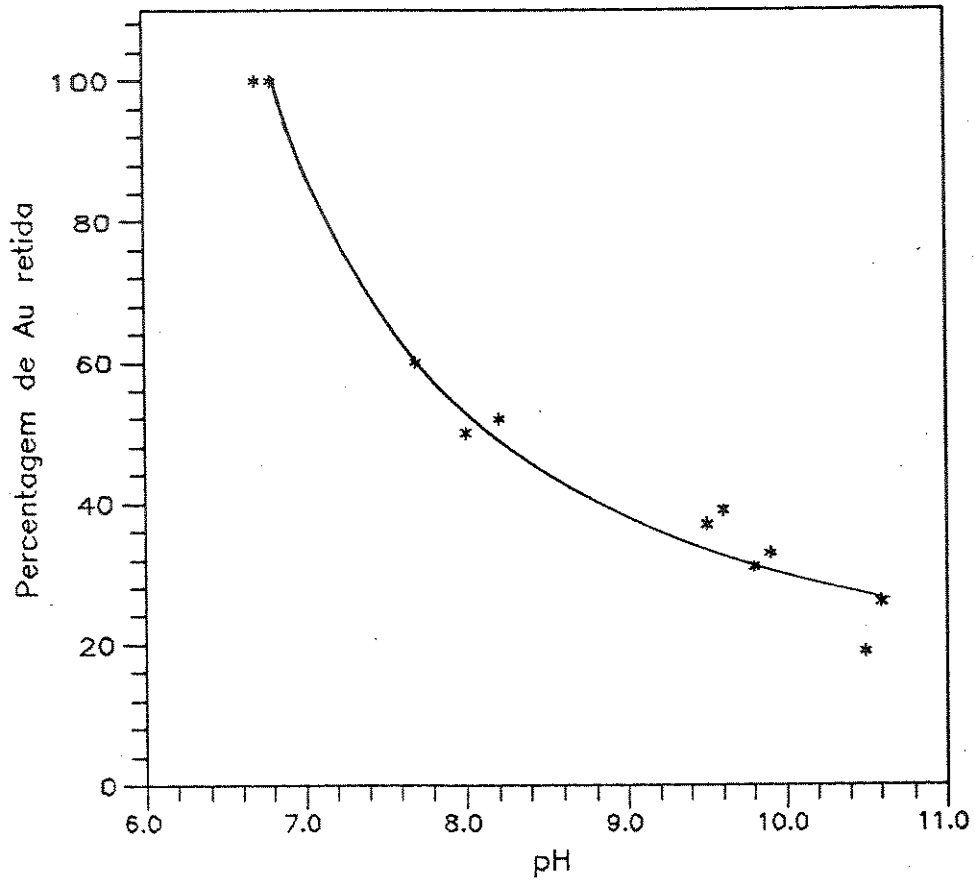


Figura 3-16. Dessorção de ouro coloidal em função do pH após heterocoagulação com goethita.



### 3.4 AQUECIMENTO DE GOETHITA E OURO HETEROCOAGULADOS

Os efeitos do aquecimento das partículas de goethita com ouro coloidal adsorvido na superfície foram observados através de microscopia eletrônica de transmissão. Nas amostras aquecidas a 100 e 200°C não foram observadas modificações no aspecto das partículas de ouro coaguladas, em relação às amostras não submetidas ao tratamento térmico. Já a amostra submetida a aquecimento a 300°C apresentou algumas diferenças. Em vários locais as partículas de ouro coalesceram formando partículas maiores e às vezes um pouco irregulares, como pode ser observado na Fig. 3-17. Aqui não se trata de uma simples coagulação mas da "sinterização" de parte das partículas de ouro adsorvidas na superfície do óxido.

Na mesma Fig. 3-17 é possível observar que nas partículas aciculares do óxido formaram-se poros, provavelmente resultantes da evaporação de água.

Nas amostras aquecidas a temperaturas mais elevadas, isto é, 400, 500, 600 e 700°C observou-se uma tendência de crescimento das novas partículas de ouro formadas a partir da aglomeração das partículas iniciais. Apesar disto, em vários pontos das telas de microscopia preparadas foi possível observar partículas de ouro não afetadas pelo processo descrito.

Na Fig. 3-18 é possível observar o resultado do aquecimento de uma amostra a 700°C durante 4 horas. As novas partículas de ouro são bem maiores que as partículas originais, possuindo também um formato angular.

As partículas dos óxidos foram drasticamente transformadas, apesar de conservarem a sua forma original. Além dos poros, certas secções parecem ter se tornado mais transparentes ao feixe eletrônico, enquanto com outras, o efeito parece inverso.

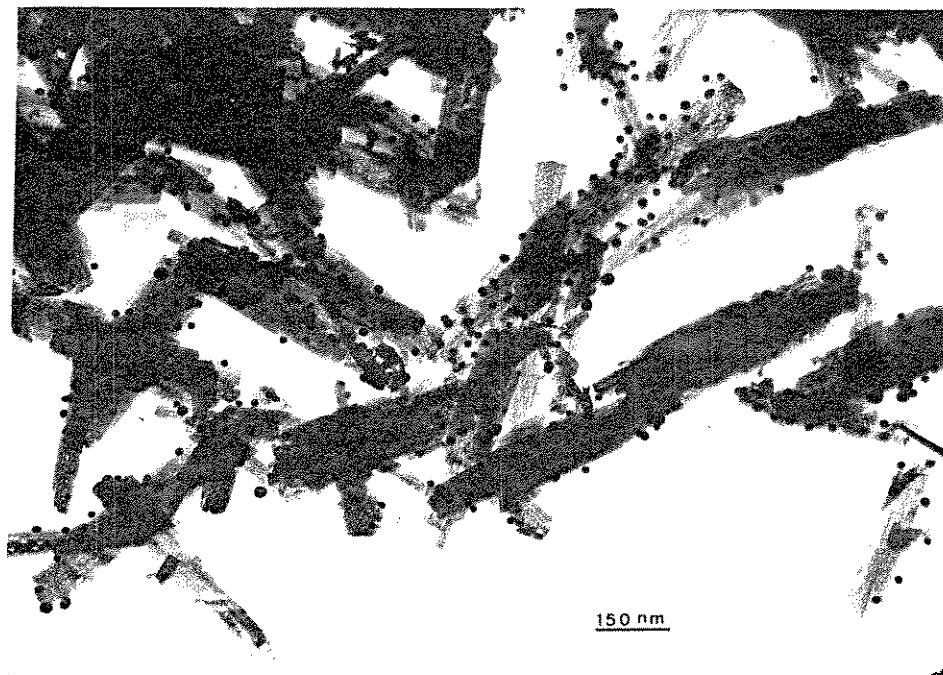


Figura 3-17. Micrografia eletrônica de transmissão de uma amostra de goethita com ouro coloidal adsorvido após ser aquecida a  $300^{\circ}\text{C}$  durante 1,5 horas.

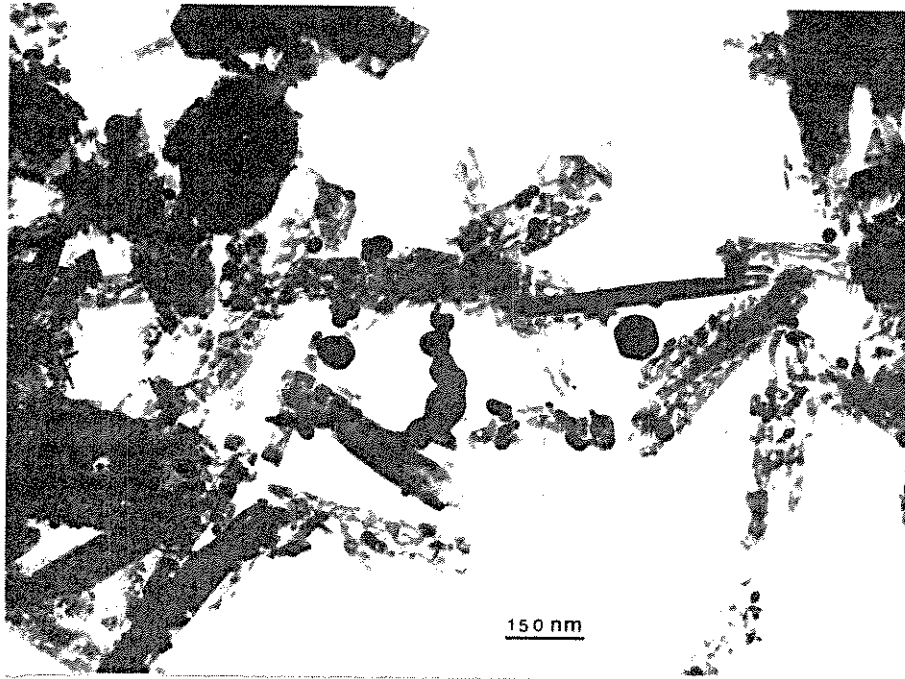


Figura 3-18. Micrografia eletrônica de transmissão de uma amostra de goethita com ouro coloidal adsorvido após ser aquecida a  $700^{\circ}\text{C}$  durante 4 horas.

APLICAÇÃO DA TEORIA DA HETEROCOAGULAÇÃO PARA A AVALIAÇÃO DAS  
ENERGIAS DE INTERAÇÃO ENTRE AS PARTICULAS

4.1 ENERGIA ATRATIVA DE VAN DER WAALS

A energia de interação entre as partículas de ouro coloidal e dos óxidos de ferro em função da distância de separação foi calculada considerando as partículas de ouro e de hematita como esferas, e as de goethita como uma superfície plana. As energias de atração devidas às forças de dispersão foram obtidas através das expressões (1-8) e (1-9) para os sistemas ouro-hematita e ouro-goethita, respectivamente.

A constante de Hamaker  $A$  utilizada nos cálculos foi obtida a partir das constantes de Hamaker das partículas dispersas em água. Para as partículas de ouro coloidal foi tomado o valor de  $A = 0,87 \times 10^{-20} \text{J}$ , obtido experimentalmente por Dermici et al. (1978) para um sol semelhante ao utilizado neste trabalho. Para os dois óxidos de ferro foi suposta a mesma constante  $A = 3 \times 10^{-20} \text{J}$  (Breeuwsma e Lyklema, 1973 e van der Woude et al., 1984). A constante de Hamaker para as partículas de ouro-óxido foi obtida através da seguinte expressão de Israelachvili (1985, p.154):

$$A_{192} \approx \sqrt{A_{191} A_{292}} \quad (4-1)$$

onde  $A_{192}$  = constante de Hamaker do sistema ouro-óxido em água  
 $A_{191}$  = constante de Hamaker do ouro em água  
 $A_{292}$  = constante de Hamaker dos óxidos em água

resultando em  $A_{192} = 1,6 \times 10^{-20} \text{J}$ . Os raios das partículas de ouro e de hematita considerados nos cálculos foram  $7 \times 10^{-9} \text{m}$  e  $3 \times 10^{-8} \text{m}$ , respectivamente. A Fig. 4-1 mostra a energia atrativa de van der Waals em função da distância de separação entre as partículas.

Todas as energias estão em unidades de kT ( $4,12 \times 10^{-21}$  J para 298 K).

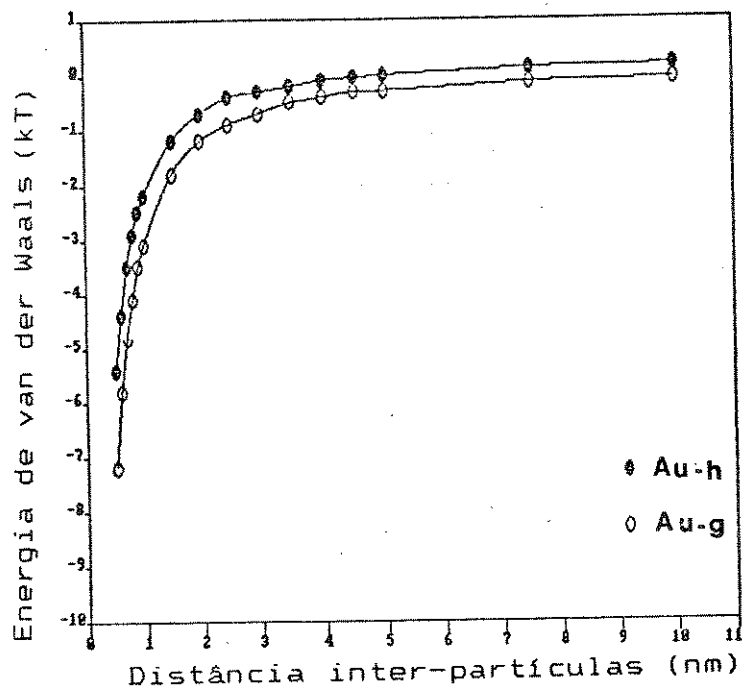


Figura 4-1. Energia atrativa (van der Waals) entre as partículas de ouro e de óxido de ferro em função da distância de separação ( $a_1 = 7 \times 10^{-9}$  m;  $a_2 = 3 \times 10^{-8}$  m;  $A = 1,6 \times 10^{-20}$  J).

#### 4.2 ENERGIA ELETRÓSTÁTICA

A energia de interação eletrostática em função da distância de separação para o caso ouro coloidal-hematita foi obtida utilizando a expressão (1-6). Foram consideradas as concentrações de eletrólito 1:1 0,01 e 0,1M, que correspondem a valores de K de  $3,3 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$  e  $1,03 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$ , respectivamente. Como potencial superficial considerou-se  $\psi_1 = 25$  mV para as partículas de ouro de acordo com medidas experimentais de Dermici et al. (1978), em concentração de eletrólito simétrico univalente 0,01 M. Quando a concentração de eletrólito é 0,1 M, tem-se condições de

coagulação rápida, como consequência da diminuição do potencial das partículas. James et al. (1977) mostraram que a coagulação rápida ocorre em potenciais  $\zeta$  inferiores a  $\pm 14,4$  mV. Para os cálculos foi suposto o potencial de 15 mV tanto para o ouro como para os óxidos no caso de concentração de eletrólito 0,1 M. As expressões de energia de interação vistas no Cap. 1 consideram o potencial superficial das partículas. Óxidos são considerados superfícies com comportamento cujo potencial pode ser expresso pela equação de Nernst e o potencial superficial é calculado pela concentração dos íons determinantes de potencial, sendo conhecido o ponto de carga zero, PCZ:

$$\psi_o = \psi_N = - \frac{2,303 RT}{zF} (\text{pH} - \text{pH}_{\text{PCZ}}) = - 0,059 (\text{pH} - \text{pH}_{\text{PCZ}}) \quad (4-2)$$

De acordo com esta expressão, o potencial superficial é função do pH, no caso de óxidos. Tomic e Kallay (1988) mostraram que concentrações elevadas de eletrólito 1:1 diminuem o potencial superficial, em relação ao esperado pela equação acima. Este efeito é mais pronunciado para valores de pH mais afastados do PCZ. De acordo com um exemplo de Tomic e Kallay (1988), partículas de hematita com  $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 7,2$  possuem  $\psi_o = 85$  mV em solução de  $[\text{NaCl}] = 0,01\text{M}$  e pH 5, sendo esperado pelo uso da equação de Nernst  $\psi_o = 130$  mV. Klejn (1990), utilizando o modelo da dupla camada elétrica porosa para óxidos (Lyklema, 1968), mostrou que o potencial superficial  $\psi_o$  é muito menor que o potencial  $\psi_N$  e que ele depende fortemente da concentração de eletrólito.

A teoria da estabilidade coloidal de partículas liofóbicas utiliza em suas expressões o potencial da camada de Stern ( $\psi_d$ ), que é o limite interno da dupla camada difusa, e idêntico ao potencial superficial ( $\psi_o$ ), na ausência de adsorção específica. As medidas de mobilidade eletroforética são utilizadas para obter os potenciais  $\zeta$  correspondentes e que em geral são menores que o potenciais da camada de Stern  $\psi_d$ . Muitos autores consideram para efeito de simplificação de cálculos o potencial  $\zeta$  diretamente, apesar de existirem expressões que permitem determinar  $\psi_d$  a partir de  $\zeta$  (Eversole e Boardman, 1941 e Kallay e Matijevic, 1989).

O cálculo do potencial  $\zeta$  é feito a partir da expressão

de Henry (1931) para esferas não condutoras:

$$\mu = \frac{\zeta \varepsilon}{1,5\eta} f(Ka) \quad (4-3)$$

onde  $\mu$  = mobilidade eletroforética

$\varepsilon$  = permissividade da água =  $6,937 \times 10^{-10}$  F.m<sup>-1</sup> (25°C)

$\eta$  = viscosidade da água =  $8,903 \times 10^{-4}$  N.s.m<sup>-2</sup> (25°C)

K = expressão (1-3), proporcional à força iônica do meio

a = raio da partícula

f(Ka) = fator utilizado de acordo com o procedimento para cálculo de potencial  $\zeta$  de Wiersema et al. (1966).

O valor de  $\psi_d$  é obtido da expressão (Kallay e Matijevic, 1989) :

$$\psi_d = \frac{2RT}{F} \ln \left[ \left( e^{lk} + \frac{\exp(F\zeta/2RT)+1}{\exp(F\zeta/2RT)-1} \right) / \left( -e^{lk} + \frac{\exp(F\zeta/2RT)+1}{\exp(F\zeta/2RT)-1} \right) \right] \quad (4-4)$$

onde R, T, F e K possuem os significados usuais. O parâmetro l é a distância entre o plano  $\psi_d$  e o plano de cisalhamento, isto é, do potencial  $\zeta$ . Torres et al. (1988) obtiveram o valor experimental de 16 Å para o l da hematita, o qual foi utilizado nas avaliações de  $\psi_d$ .

Para o cálculo do potencial zeta das partículas de hematita considerou-se geometria esférica. No caso das partículas de goethita, o modelo mais próximo encontrado na literatura em relação à geometria que elas apresentam é o da mobilidade eletroforética de cilindros, inicialmente desenvolvido por Henry (1931) e posteriormente refinado por Stigter (1978), para levar em conta a relaxação e conseqüentemente ser aplicado a potenciais mais elevados. Este modelo é, no entanto, bastante laborioso para ser utilizado.

Hackley e Anderson (1989), utilizaram para partículas de goethita com geometria semelhante às do presente trabalho, mas bastante menores, o programa de O'Brian e White (1978) que também pressupõe partículas esféricas. Hackley e Anderson (1989) utilizaram o raio hidrodinâmico da partículas de goethita obtido

por espalhamento de luz *quasi* elástico. Por comparação com os dados daqueles autores, foi utilizado o valor de 450 nm como uma aproximação para o raio das partículas de goethita deste trabalho. As medidas de mobilidade eletroforética foram realizadas em solução de  $[KNO_3] = 5 \times 10^{-3} M$ , o que resulta em  $K = 2,3 \times 10^8 m^{-1}$ . O  $Ka$  resultante é  $\sim 100$ . Foram realizados cálculos tanto com a equação de Henry (1931) como com a equação de Smoluchowski (Shaw, 1975). Os resultados de potencial zeta são idênticos para valores de pH próximos do PIE e diferem de  $\sim 1 mV$  nos pHs mais afastados. Os valores considerados são os obtidos pela equação de Smoluchowski:

$$\mu = \frac{\epsilon \zeta}{\eta} \quad (4-5)$$

onde  $\mu$ ,  $\epsilon$ ,  $\zeta$  e  $\eta$  tem o significado da equação de Henry, vista acima.

As Figs. 4-2 e 4-3 mostram a variação do potencial zeta e do potencial de Stern com o pH para as partículas de hematita e de goethita, respectivamente.

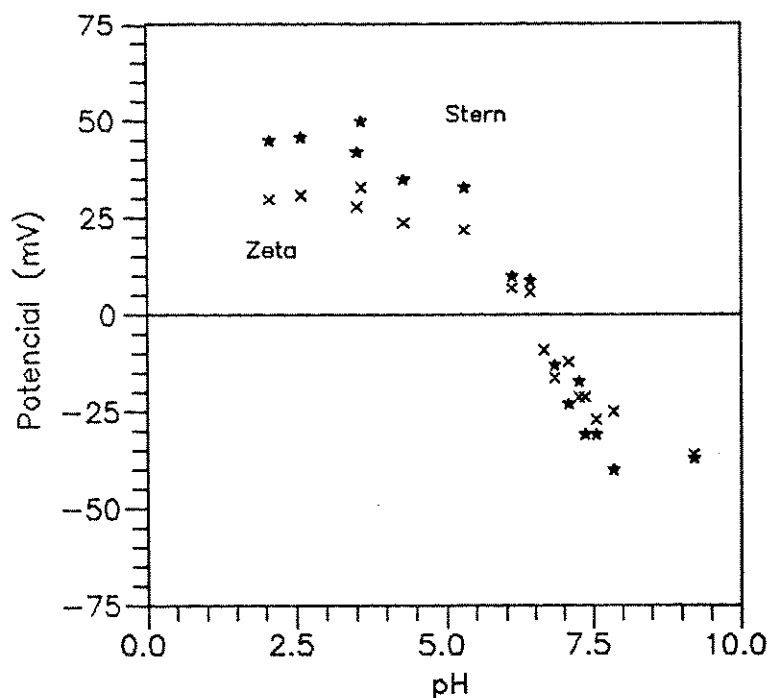


Figura 4-2. Potenciais zeta ( $\zeta$ ) e de Stern ( $\psi_d$ ) das partículas de hematita em função do pH.



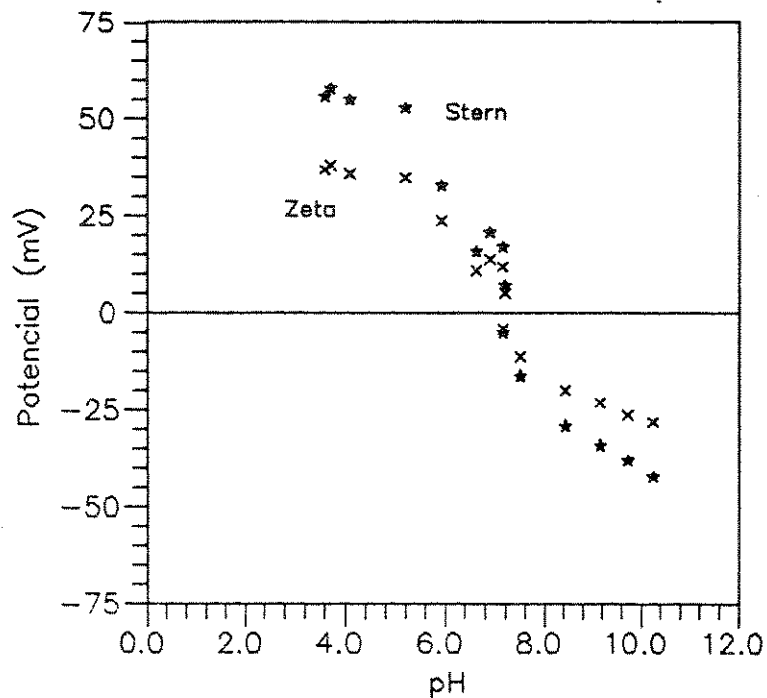


Figura 4-3. Potenciais zeta ( $\zeta$ ) e de Stern ( $\psi_d$ ) das partículas de goethita em função do pH.

Os potenciais utilizados no cálculo das energias de interação eletrostática para concentração de eletrólito 0,01M foram 25 e 40 mV para a hematita e goethita, respectivamente. A Fig. 4-4 mostra a energia de interação eletrostática entre as partículas de ouro e de hematita em função da distância de separação entre as partículas, para as concentrações de  $\text{NaNO}_3$  0,01 e 0,1M. A Fig. 4-5 mostra o mesmo para as partículas de ouro e de goethita.

Para efeito de comparação do comportamento dos dois óxidos, a Fig. 4-6 mostra a energia de interação total entre o ouro coloidal e os óxidos para aproximadamente o mesmo valor de pH, portanto considerando-se as diferenças nas características superficiais dos óxidos.

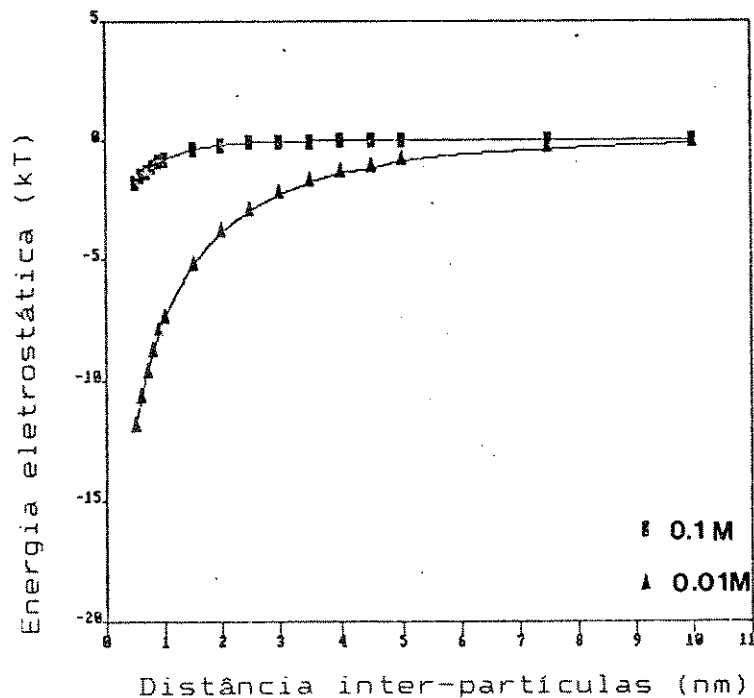


Figura 4-4. Energia potencial eletrostática em função da distância de separação entre as partículas de ouro e de hematita ( $K = 3,3 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$ ,  $\psi (\text{Au}) = \psi (\text{h}) = 25 \text{ mV}$  e  $K = 1,03 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$ ,  $\psi (\text{Au}) = \psi (\text{h}) = 15 \text{ mV}$ ).

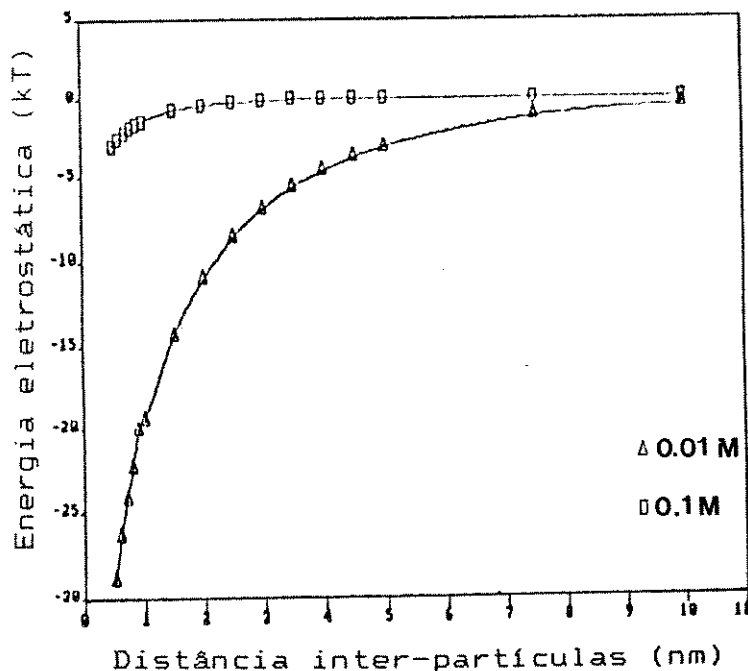


Figura 4-5. Energia potencial eletrostática em função da distância de separação entre as partículas de ouro e de goethita ( $K = 3,3 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$ ,  $\psi (\text{Au}) = 25 \text{ mV}$ ,  $\psi (\text{g}) = 40 \text{ mV}$ ;  $K = 1,03 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$ ,  $\psi (\text{Au}) = \psi (\text{g}) = 15 \text{ mV}$ ).

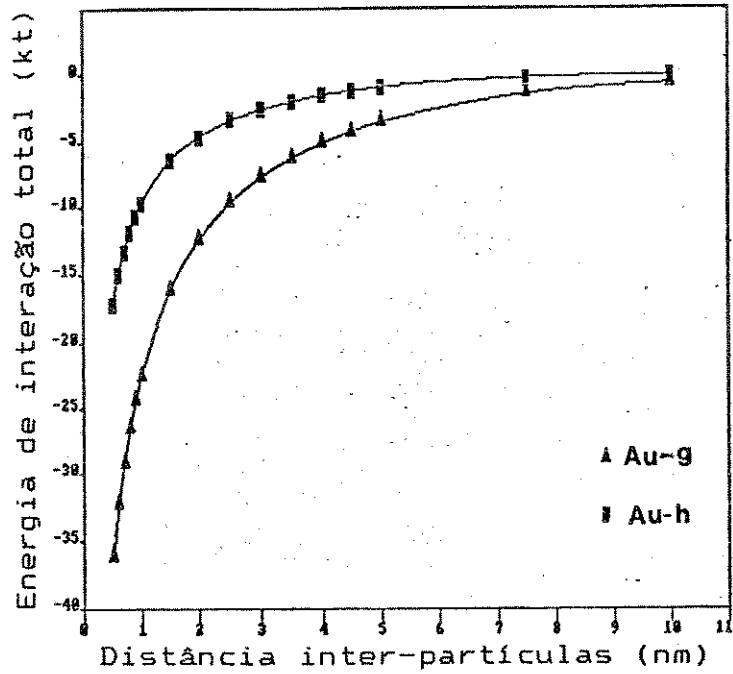


Figura 4-6. Energia potencial de interação total entre as partículas de ouro e dos óxidos ( $K= 3,3 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$ ,  $\psi (\text{Au}) = \psi (\text{h}) = 25 \text{ mV}$ ,  $\psi (\text{g}) = 40 \text{ mV}$  e  $A = 1,6 \times 10^{-20} \text{ J}$ ).

DISCUSSÃO

5.1 COAGULAÇÃO MÚTUA

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que na faixa de pH em que os experimentos foram realizados, há uma forte interação eletrostática entre as partículas de ouro coloidal com as partículas de goethita e de hematita. Tal comportamento é previsto em consequência das características superficiais das partículas em questão, uma vez que íons  $H^+$  e  $OH^-$  são determinantes do potencial dos óxidos. A diminuição do pH para valores mais afastados do ponto isoelétrico dos óxidos (na ausência de adsorção específica) aumenta a carga superficial positiva dos óxidos (ou o potencial), resultando em maiores quantidades de ouro heterocoaguladas.

A realização dos experimentos com eletrólito inerte colocou em evidência dois aspectos distintos da dupla camada elétrica. Observou-se que na presença de nitrato de sódio a quantidade de partículas heterocoaguladas aumenta, e que concentrações crescentes do sal, até aproximadamente 0,01M, tornam aquelas quantidades cada vez maiores. Este comportamento foi explicado por Vincent et al. (1978) em termos da espessura da dupla camada elétrica. A interpretação deste tipo de resultado deve levar em consideração as interações laterais entre as partículas adsorvidas, no caso, as interações ouro-ouro. Em solução de eletrólito 1:1 de concentrações  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ , e  $10^{-2}$ M, a espessura da dupla camada elétrica ( $1/K$ ) é 30, 10 e 3 nm, respectivamente. Portanto, em soluções diluídas as partículas de ouro sentem a presença das outras partículas de ouro a distâncias relativamente grandes (em comparação com o seu próprio diâmetro) e menos ouro por dada quantidade de óxido é retida. Ao mesmo tempo, as partículas de carga superficial oposta são mutuamente

atraídas mesmo à grandes distâncias. A coagulação mútua nestas condições foi chamada de "super rápida" por Hogg et al. (1966), em comparação com a coagulação rápida de partículas idênticas na ausência de forças repulsivas. À medida que a concentração de eletrólito inerte aumenta, as partículas de ouro podem se aproximar mais umas das outras, aumentando portanto, as quantidades coaguladas de ouro aos óxidos.

Por outro lado, conforme já salientado no Cap.4, o aumento da concentração de sal reduz o potencial superficial das partículas coloidais, o qual determina a intensidade da interação. As micrografias eletrônicas das Figs. 3-9 e 3-10, obtidas em concentração de eletrólito 0,1 M mostram que a homocoagulação das partículas de ouro torna-se preferencial à heterocoagulação com as partículas do óxidos. Isto significa que as forças repulsivas entre as partículas de ouro foram completamente eliminadas. Certamente isto é esperado uma vez que tal concentração de sal é superior à concentração crítica de coagulação (ccc de Au  $\cong$  0.025M, Overbeek, 1982). Apesar disto, o comportamento observado na presença de partículas com potencial oposto ainda não havia sido relatado na literatura, através de imagens de MET.

Os diagramas de energia potencial de interação eletrostática das partículas de ouro coloidal com as de hematita e de goethita ( Figs. 4-4 e 4-5, respectivamente) mostram que para os potenciais considerados a energia eletrostática entre os dois tipos de partículas é praticamente nula. Provavelmente os potenciais reais sejam menores, o que conduziria a energias de interação ainda mais baixas. Portanto, os modelos utilizados para avaliar as energias potenciais de interação entre os dois sistemas estudados explicam, em termos da diminuição da energia atrativa ( neste caso, considerando somente o potencial eletrostático), o comportamento observado nas micrografias eletrônicas das Figs. 3-9 e 3-10.

Os sóis de ouro utilizados nos experimentos foram submetidos a processo de troca iônica, conforme descrito na parte experimental. Isto foi necessário porque observou-se que as partículas de ouro coloidal de dispersões não submetidas à troca

iônica não adsorvem aos óxidos. Este comportamento foi interpretado como resultante da adsorção específica de ânions citrato na superfície dos óxidos com consequente inversão do sinal da carga superficial, provocando a repulsão ouro-óxido. Num experimento controle, antes de se colocar o sol de ouro deionizado em contato com os óxidos, adicionou-se solução de citrato de sódio em concentração aproximada à presente nos sóis não deionizados. Em seguida adicionou-se o sol de ouro. Observou-se que as partículas de ouro não coagulam com os óxidos quando há prévia adição de citrato. Zhang et al. (1985) mostraram que ácido cítrico adsorve rapidamente em hematita e que uma concentração de  $1 \times 10^{-6}$  M de ácido reduz o ponto isoelétrico de hematita pura de 7,6 para aproximadamente 4,8. A troca iônica com resina mista para eliminação de excesso de citrato foi preferida ao invés da diálise por ser um processo mais rápido e porque durante a diálise os sóis de ouro muitas vezes se desestabilizam (Entüstün e Turkevich, 1963).

Os experimentos realizados com agitação mostram que a introdução desta variável praticamente não traz alterações nas quantidades heterocoaguladas. De fato, as medidas efetuadas com agitação são anteriores às obtidas sem este componente. Nos primeiros experimentos as quantidades relativas das dispersões de ouro coloidal e de óxidos utilizadas eram maiores e observou-se que nas concentrações de equilíbrio mais elevadas havia um máximo de adsorção e posteriormente ocorria decréscimo na quantidade de ouro retida por dada quantidade de óxido. As Figs. 3-11 e 3-12 mostram de forma suave, este comportamento. Isto foi interpretado como resultado da presença de íons citrato remanescentes da troca iônica e que poderiam provocar a dessorção parcial do ouro da superfície dos óxidos. Outra possibilidade é que com a saturação da superfície do óxido com as partículas de ouro estas podem coagular entre si e, "despregar" da superfície. A agitação pode ter favorecido este comportamento.

### 5.1.2 EFEITO DA TEMPERATURA

Os experimentos de coagulação de ouro em goethita realizados com variação de temperatura ( Fig.3-13) mostraram que a coagulação aumenta com a temperatura. Este comportamento foi observado no estudo de outros sistemas mistos (p.ex., Vincent *et al.*, 1980; Hansen e Matijevic, 1980 e Párkányi-Berka e Joó, 1990). As isotermas de adsorção da Fig 3-13 foram linearizadas, de acordo com o procedimento clássico no caso de isotermas com comportamento do tipo de Langmuir, utilizando-se a seguinte expressão:

$$\frac{c}{N} = \frac{c}{N_m} + \frac{1}{kN_m} \quad (5-1)$$

onde

c = concentração do adsorbato no equilíbrio (moles/l)

N = número de moles da adsorbato pela massa de óxido (moles/g)

N<sub>m</sub> = moles/grama necessários para formar uma monocamada

k = constante intrínseca ao sistema relacionada com a energia do processo adsorptivo.

A Fig. 5-1 mostra o resultado da linearização das isotermas da Fig. 3-13. Na Tab. 5-1 estão relacionados os coeficientes angulares e lineares correspondentes a cada uma das temperaturas, bem como os valores de N<sub>m</sub> e de k deles obtidos.

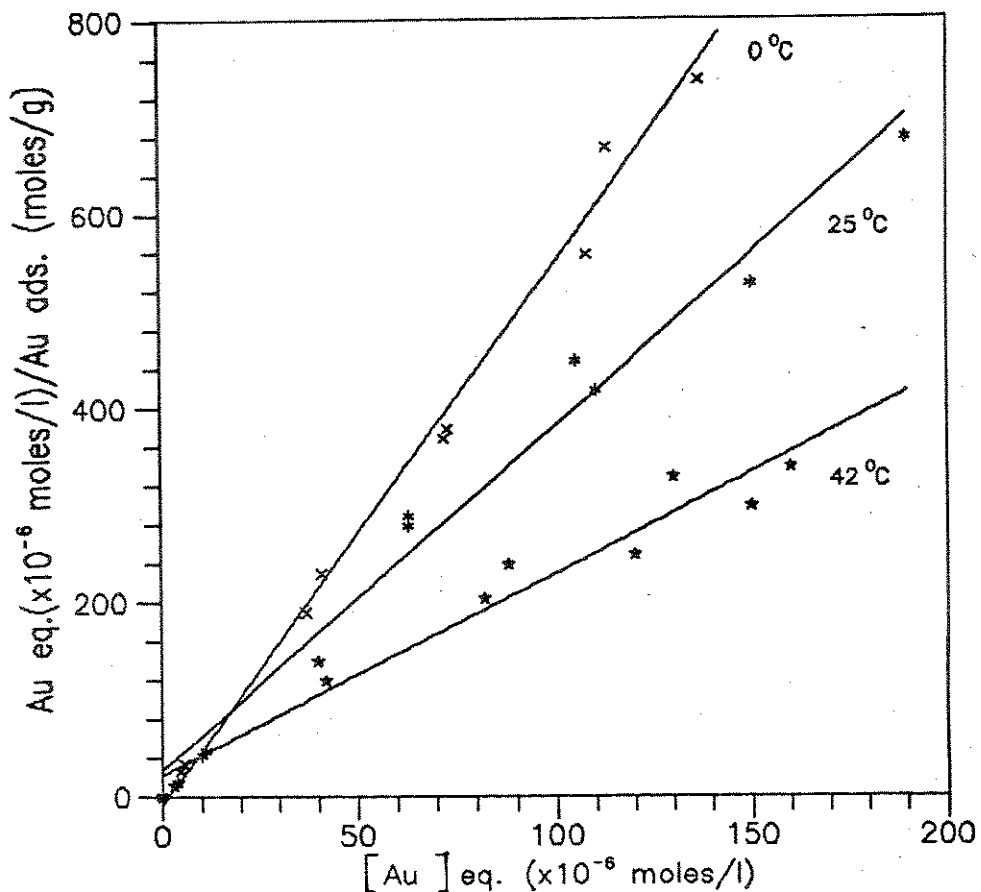


Figura 5-1. Isotermas de adsorção aparente de ouro coloidal em goethita, linearizadas, com o quociente da concentração de ouro no equilíbrio (moles/litro) pela quantidade de ouro adsorvida (moles/g) em função da concentração de ouro no equilíbrio (moles/l), para as temperaturas de 0, 25 e 42°C.

Tabela 5-1. Coeficientes angulares (1/Nm) e lineares (1/kNm) das isotermas linearizadas da Fig. 5-1, com os correspondentes valores de ln k.

| T (°C) | 1/Nm | 1/kNm                 | ln k  |
|--------|------|-----------------------|-------|
| 0      | 5,43 | $4,1 \times 10^{-6}$  | 14,15 |
| 25     | 3,82 | $19,1 \times 10^{-6}$ | 12,21 |
| 42     | 2,28 | $16,9 \times 10^{-6}$ | 11,88 |



Os valores de  $\ln k$  da tabela anterior podem ser relacionados com a temperatura absoluta através da seguinte expressão:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{-\Delta H}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad (5-2)$$

onde  $R$  = constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ );

$\Delta H$  = variação de entalpia no processo adsorptivo.

A Fig. 5-2 mostra a variação de  $\ln k$  em função do inverso da temperatura absoluta para os dados da Tab 5-1. Com o coeficiente angular da reta da Fig. 5-2, obteve-se o valor de  $\Delta H$  de  $-40 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

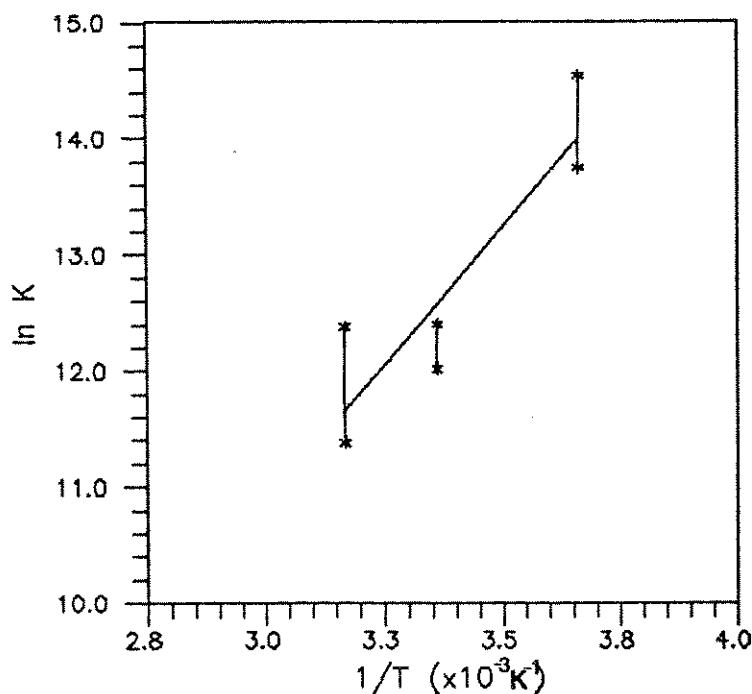


Figura 5-2. Variação de  $\ln k$  em função do inverso da temperatura absoluta.

O valor obtido para a entalpia de adsorção deve ser visto como uma aproximação, uma vez que se trata da coagulação de partículas numa superfície e não a clássica adsorção de moléculas. Apesar do processo de heterocoagulação poder ser descrito através de isoterma do tipo de Langmuir, as fortes interações entre as partículas de ouro não estão previstas no modelo. O valor obtido para a entalpia de adsorção é próximo, em ordem de grandeza, de adsorção do tipo química, isto é, para interações em que ocorrem ligações químicas entre adsorbato e adsorvente. No presente caso, não há efetivamente uma ligação química entre as superfícies das partículas de ouro e de goethita, mas uma atração eletrostática decorrente das cargas superficiais de sinal oposto.

A entalpia de adsorção negativa mostra que a heterocoagulação é um processo exotérmico, apesar da quantidade de partículas adsorvidas aumentar com a temperatura. Além disto, o valor de entalpia parece diminuir com o aumento da temperatura, o que em geral é atribuído à ocupação inicial dos sítios mais ativos. Além disto, há a impossibilidade de um número cada vez maior de partículas ocupar uma dada área de óxido, principalmente por causa das interações laterais entre as partículas de ouro coloidal. Os experimentos de coagulação mútua com variação de temperatura foram realizados sem adição de eletrólito.

Hogg et al. (1966) formularam a energia livre de heterocoagulação como a energia potencial de interação entre as partículas, isto é, a diferença entre a energia livre das partículas agregadas e a energia livre das partículas separadas a uma distância infinita. Hansen e Matijevic (1980) na sua expressão de energia livre de adsorção, além das energias de interação eletrostática e de van der Waals entre as partículas consideraram a contribuição entrópica. Everett (1988) salientou que em muitos casos de coagulação rápida o termo entrópico pode ser ignorado, por ser muito pequeno em relação às demais energias. Overbeek (1990) expressou a energia livre da dupla camada elétrica como a soma da energia do campo elétrico, a contribuição da entropia da distribuição de íons e da energia livre química devida à preferência dos íons determinantes de potencial pela

superfície. Este último termo fornece a maior contribuição para a energia livre total de interação de partículas de potencial constante e de sinal oposto. Os dois primeiros termos são positivos (a não ser a entropia no caso de pequenas separações), e portanto diminuem a energia livre de interação total. A energia livre química pode ser desmembrada em entalpia (calor de adsorção) e entropia.

Hansen e Matijevic (1980) mostraram experimentalmente que na adsorção de pequenas partículas de látex em óxidos a energia livre torna-se mais negativa com o aumento da temperatura. Em outras palavras, a heterocoagulação de partículas coloidais de carga superficial oposta parece ser favorecida pela temperatura. As energias eletrostática e de van der Waals não explicam a variação da energia livre com a temperatura. Hansen e Matijevic (1980) explicaram a variação de  $\Delta G_s$  com a temperatura em função de variações na energia potencial de interação total entre as partículas em função da sua distância de separação. No caso do sistema por eles estudado, a distância de separação partícula-partícula pode ser fortemente afetada pelas moléculas de cadeia longa adsorvidas na superfície das partículas de látex e pela hidratação do óxido metálico. Com o aumento da temperatura as mudanças superficiais permitiriam uma maior aproximação entre as partículas aumentando a energia potencial de interação.

No caso das partículas de ouro coloidal e de goethita, o modelo acima também explicaria o aumento da adsorção com a temperatura. A energia introduzida no sistema serviria para desorver as camadas de hidratação em torno das partículas (unidas à superfície inclusive através de pontes de hidrogênio), permitindo conseqüentemente, uma maior aproximação entre as mesmas.

Até aqui não foi mencionada a possibilidade de variação da carga superficial e conseqüentemente do potencial com a temperatura. Fokkink et al. (1989) mediram a variação do ponto de carga zero de rutilo e de hematita com a temperatura. O aumento da temperatura de 25°C para 60°C diminui o ponto de carga zero da hematita de pH 8,6 para aproximadamente 7,8. Isto significa, que mantendo o pH dos experimentos constante (e desprezando variações

de pH com a temperatura), a diferença de potencial superficial com a temperatura desfavorece o processo de heterocoagulação.

### 5.3 RECOBRIMENTO DAS PARTÍCULAS

Em estudos experimentais de heterocoagulação de partículas coloidais é frequentemente encontrada uma avaliação do número de pequenas esferas necessárias para o recobrimento da superfície de esferas maiores, partindo-se de uma mistura em que há um grande excesso de esferas pequenas. Princen e De Vena Peplinski (1964) ao estudarem a coagulação mútua de partículas de óxido de zinco e de dióxido de titânio propuseram uma expressão, a partir de considerações geométricas sem menção às forças de interação entre as partículas. A mesma expressão foi posteriormente utilizada por Hansen e Matijevic (1980)

$$N = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left( \frac{r_c}{r_e} + 1 \right)^2 \quad (5-3)$$

onde N é o número máximo de esferas de raio  $r_e$  que podem recobrir uma esfera de raio  $r_c$ , considerando-se empacotamento hexagonal. Aplicando essa equação ao recobrimento das partículas de hematita ( $r_c = 3 \times 10^{-8}$  m) pelas partículas de ouro ( $r_e = 6,5 \times 10^{-9}$ ) obtém-se  $N = 114$ . Em seguida foram realizados cálculos considerando a espessura da dupla camada elétrica das partículas de ouro ( $1/K$ ), que é uma função da concentração de eletrólito. Assim, para cada uma das concentrações de eletrólito consideradas, ao raio das partículas de ouro foi acrescido o valor de  $1/K$ . A Tab. 5-2 mostra os resultados obtidos, bem como os resultados experimentais para a mesma concentração de eletrólito, calculados a partir das isotermas da Fig. 3-6. Para obter os resultados experimentais, as densidades das partículas de ouro e de hematita foram tomadas como as dos sólidos, isto é,  $19,3$  e  $5,3 \text{ g.cm}^{-3}$ .

TABELA 5-2. Número teórico ( $N_t$ ) e experimental ( $N_{exp}$ ) de partículas esféricas de ouro em torno de partículas igualmente esféricas de hematita.

| [NaNO <sub>3</sub> ] | K <sup>-1</sup> (nm) | N <sub>t</sub> | N <sub>exp</sub> |
|----------------------|----------------------|----------------|------------------|
| 10 <sup>-5</sup> M   | 100                  | 6              | 4                |
| 10 <sup>-4</sup>     | 30                   | 12             | 6                |
| 10 <sup>-3</sup>     | 10                   | 29             | 5                |
| 10 <sup>-2</sup>     | 3                    | 63             | 11               |

A observação da tabela mostra uma grande discrepância entre o resultado teórico e o experimental. Em relação aos resultados duas considerações devem ser feitas. A isoterma da Fig.3-6, obtida na ausência de eletrólito, foi suposta tendo concentração de NaNO<sub>3</sub> = 10<sup>-5</sup>M. O N<sub>exp</sub> da [NaNO<sub>3</sub>] = 10<sup>-3</sup> foi obtido da isoterma da Fig 3-12 . Neste caso o pH bem mais elevado dificulta a comparação com os demais valores experimentais da tabela.

A equação acima prevê que todas as partículas do adsorvente estejam perfeitamente dispersas. Nos experimentos realizados neste trabalho havia uma dificuldade experimental, associada com as partículas de hematita. Observou-se que as partículas formavam agregados de difícil separação. Para a dispersão das partículas antes de cada experimento utilizou-se a agitação com a barra magnética, conforme descrito na parte experimental. Provavelmente o ultrassom teria sido mais eficiente.

Um aspecto importante não considerado na avaliação teórica do recobrimento é a possibilidade de as partículas de ouro já adsorvidas serem recobertas por outras partículas de óxido. Isto pode ser observado na micrografia eletrônica da Fig. 3-8 onde se pode ver, em várias posições, partículas de ouro compartilhadas por mais de uma partícula de hematita. A heterocoagulação real deve ser muito mais próxima de uma interação múltipla do que o previsto pelo modelo acima utilizado. No caso específico daquela

micrografia, observa-se que a quantidade de partículas de ouro adsorvidas é muito pequena em relação ao que seria esperado, mas deve ser lembrado que as micrografias foram obtidas a partir de concentrações de partículas de ouro inferiores às necessárias para a cobertura completa das partículas.

A equação acima considera somente a geometria, e não faz referências à interação entre as partículas, que é função das cargas superficiais. Portanto, no caso das partículas deste trabalho o recobrimento também deve depender do pH do meio.

Dumont et al. (1990) compararam a equação de Princen e De Vena e Peplinski (1964) com uma solução numérica para o problema em questão obtida através de um algoritmo. Segundo os resultados da comparação, a Eq. 5-3 não deveria ser utilizada para razões de  $r_e/r_c$  maiores do 0,1. Nestas condições o número de esferas externas seria superestimado em aproximadamente 10%.

A avaliação do recobrimento das partículas de goethita não será efetuado, primeiro por desconhecimento de uma equação apropriada para o caso de esferas recobrimdo uma superfície semelhante a um paralelepípedo, a que se assemelham as partículas de goethita. Provavelmente não seria difícil deduzir tal equação, mas a polidispersão das partículas de goethita dificultaria qualquer tentativa de avaliação desse tipo.

#### 5.4 COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO DOS DOIS ÓXIDOS

Neste ponto, será iniciada uma comparação entre o comportamento dos dois óxidos em relação à coagulação mútua com ouro coloidal. Os resultados obtidos mostram que as partículas de ouro adsorvem em maior quantidade nas partículas de goethita do que nas de hematita. Infelizmente, não há nos resultados, isotermas de adsorção para a goethita e a hematita obtidas exatamente nas mesmas condições de pH e de força iônica. A concentração de sal é facilmente controlada, mas o pH depende de equilíbrios na dupla camada elétrica para os quais há dificuldade

de se prever o resultado final exato, principalmente após a mistura de duas dispersões de partículas com íons determinantes de potencial diferentes.

Para efeitos de comparação podem ser utilizados dois conjuntos de isotermas. O primeiro deles são as isotermas obtidas em concentração de nitrato de sódio  $10^{-4}$  M das Figs. 3-5 e 3-6 para a goethita e a hematita, respectivamente. O outro conjunto de isotermas comparável é um obtido na ausência de eletrólito : Figs. 3-6 e 3-11 para a hematita e a goethita, respectivamente. Nos dois casos, a razão entre a quantidade de partículas de ouro adsorvidas nas partículas de goethita e de hematita é de aproximadamente 3,4. Esta diferença é apreciável mas pode ser parcialmente explicada pelas diferenças nas áreas superficiais dos dois óxidos: 53 e 21  $m^2.g^{-1}$  para a goethita e a hematita, respectivamente, resultando numa razão de 2,5.

Outro aspecto a considerar para interpretar as diferenças obtidas na adsorção de ouro em relação aos dois óxidos são as energias potenciais de interação entre os dois tipos de partículas. De acordo com os modelos utilizados para os cálculos das energias, a energia potencial devida às forças dispersivas é aproximadamente 1,3 vezes maior no caso ouro-goethita em relação ao equivalente ouro-hematita, para a distância de 0,5 nm entre as partículas ( Fig. 4-3). Considerando-se também as energias potenciais de interação eletrostática essa razão passa a aproximadamente 2 ( Fig. 4-6). Estas comparações devem ser vistas com cuidado, uma vez que os cálculos das energias de interação foram realizados supondo potenciais mais baixos do que aqueles em que os experimentos de coagulação provavelmente foram realizados e considerando-se força iônica maior. Outra questão que deve ser lembrada é valor da constante de Hamaker utilizada no cálculos. Supôs-se, para efeito de simplificação, a mesma constante de Hamaker para os dois óxidos. No entanto, os valores podem diferir entre si, o que traria alguma diferença aos resultados, mas provavelmente não significativa. Por exemplo, Breeuwsma e Lyklema (1973) citam a faixa de  $2-4 \times 10^{-20}$  J para a constante de Hamaker da hematita em água. Supondo-se o valor mais alto ao invés do médio utilizado, a energia atrativa ficaria 1,2 vezes maior

para a distância inter-partículas de 0,5 nm.

Portanto, as diferenças observadas no comportamento dos dois óxidos em relação à coagulação mútua com as partículas de ouro coloidal podem ser vistas como resultado das diferenças nas características superficiais dos dois óxidos ( área e potenciais eletrostáticos). No caso das dispersões utilizadas neste trabalho, o tamanho e a geometria das partículas de goethita foi um componente favorável ao sistema ouro-goethita, conforme foi visto através dos diagramas de energia atrativa dos dois sistemas (Fig. 4-3).

## 5.5 PEPTIZAÇÃO

Os experimentos de peptização com eletrólito inerte mostraram que a coagulação mútua pode ser modificada, pelo menos no que se refere ao aspecto microscópico. Na micrografias das Figs. 3-14 e 3-15 observa-se que as partículas de ouro homocoagulam parcialmente após o tratamento com nitrato de sódio. Na literatura podem ser encontrados resultados de remoção de partículas aderidas após adição de elevadas concentrações de eletrólito, mas não através de micrografias eletrônicas. Vincent et al. (1978) obtiveram isotermas de adsorção de pequenas partículas de látex positivas em partículas também de látex muito maiores. As isotermas obtidas em elevada concentração de eletrólito ( 0,1 M) foram denominadas de baixa afinidade. Por outro lado, as isotermas mostraram um comportamento reversível naquela concentração de eletrólito o que não foi observado em baixas concentrações de sal. Alince (1989) removeu em poucos minutos mais de 50% ds partículas de látex de polistireno aderidas à superfície de celulose, após adição de cloreto de sódio 0,1 M e agitação. Alince interpretou o resultado por ele obtido como consequência da tênue ligação entre as partículas, isto é, elas seriam mantidas a certa distância da superfície não atingindo



assim uma energia potencial mínima. As curvas de energia de interação eletrostática ( Figs. 4-4 e 4-5) mostram claramente a diminuição da interação em elevada força iônica. O comportamento parcialmente reversível da heterocoagulação indica que as forças de atrativas entre os dois tipos de partículas são sensivelmente diminuídas após adição de sal.

A peptização das partículas de ouro coloidal após adição de citrato de sódio também mostra que as características superficiais dos óxidos podem ser modificadas mesmo após a heterocoagulação e como consequência tem-se a dessorção parcial do ouro coagulado. Conforme já mencionado anteriormente nesta discussão, o ânion citrato adsorve especificamente na superfície dos óxidos, podendo inverter o sinal do seu potencial superficial. Consequentemente as partículas de ouro são repelidas da superfície.

A peptização das partículas de ouro após aumento de pH do meio (Fig. 3-16) também pode ser interpretada em termos do potencial superficial das partículas. Conforme visto na Fig. 4-3 as partículas de goethita mudam o sinal da carga superficial em pH próximo de 7,2. À medida que mais hidróxido de sódio é adicionado mais negativo se torna o potencial e mais ouro é removido da superfície da goethita. Portanto, o sistema que era atrativo passa a repulsivo.

Os resultados do três tipos de experimentos de peptização confirmaram de maneira inequívoca que a natureza da interação entre os dois tipos de partículas é essencialmente eletrostática. Além disto, apesar de ser uma interação com energia elevada ( várias dezenas de  $kT$ ), a introdução no meio de espécies capazes de modificarem as condições superficiais das partículas bem como de uma energia de ativação ( o ultrassom), torna possível dessorver as partículas de ouro.

Os resultados até aqui discutidos permitem que se visualize através da Fig. 5-3 a situação das partículas de ouro

adsorvidas à superfície dos óxidos. A superfície do óxido ( pode ser a hematita ou a goethita), está representada de acordo com o modelo de Hayes ( Davis e Kent, 1990) e a da partícula de ouro de acordo com o modelo de Sandroff e Herschbach (1985).

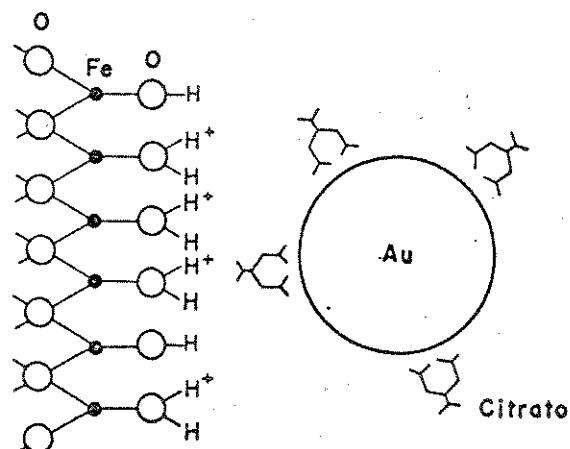


Figura 5-3. Representação da superfície positiva do óxido de ferro atraindo eletrostaticamente uma partícula coloidal de ouro com carga superficial negativa (devida à adsorção de ânions citrato).

## 5.6 AQUECIMENTO DE GOETHITA COM OURO COAGULADO

A transformação de goethita em hematita por aquecimento a temperaturas superiores a 200°C é bem conhecida. Os tratamentos térmicos para a transformação de partículas de goethita como as utilizadas neste trabalho conduzem à formação de partículas de hematita semelhantes às partículas de goethita precursoras. As transformações realizadas próximas a 300°C resultam em partículas microporosas com maior área superficial que a goethita inicial. Tal comportamento é observado tanto nas transformações realizadas

em ar como em vácuo ( Naono e Fugiwara, 1980, Naono et al., 1987, Rossi et al., 1988). O aquecimento posterior a temperaturas mais elevadas provoca uma diminuição da área superficial novamente, o que foi interpretado como resultado da condensação capilar e formação de mesoporos.

Além da transformação cristalina, com o aquecimento ocorre uma espécie de sinterização das partículas de ouro adsorvidas na superfície da goethita em transformação. A temperatura Tamman do ouro ( isto é, de sinterização) é de aproximadamente 890 K, portanto inferior a 700°C ( Everett, 1988).

Aparentemente, antes da sinterização das partículas de ouro, as mesmas migraram na superfície do óxido. A difusão superficial de espécies adsorvidas é um fenômeno bem conhecido (Geus, 1971 e Naumovets e Vedula, 1984). A difusão superficial de pequenas partículas de ouro ( ~ 1nm de diâmetro) adsorvidas em cristais de haletos de metais alcalinos submetidos a tratamento térmico resulta na formação de cristalitos de até ~ 25 nm de diâmetro (Reiners, 1986). Neste caso a temperatura de aquecimento foi 344°C durante 6 horas. Usher e Robins (1982) mostraram que clusters de ouro podem difundir em substratos como o cloreto de sódio a temperaturas muito baixas ( 133 K).

Song (1984) aqueceu secções polidas de minérios de ouro de procedências e gêneses diferentes entre 250 e 720°C de 1,5 até 95 horas, à pressão atmosférica. Song observou que entre 320 e 400°C o número e o tamanho dos grãos de ouro aumentou. Segundo o autor, as partículas tornaram-se menos angulares e combinaram-se para formar grãos maiores. Entre 560 e 720°C o número e quantidade de grãos diminuiu além de se tornaram mais arredondados. A migração das partículas era mais fácil na presença do minérios hospedeiros ( por exemplo, sulfetos) do que em minerais de ganga. Além disto, após o aquecimento a pureza do ouro era maior.

Bakulin (1983) propôs uma explicação física para a o fato de partículas de ouro encontradas em depósitos aluvionares serem mais "puras" e maiores que as dos depósitos que lhes deram origem. As partículas de ouro estariam num estado ativado, por estarem a temperatura muito acima da temperatura de Debye (  $\theta_D = 165$  K para o ouro), resultando em elevada plasticidade. A

interpenetração dos grãos conduziria à aglutinação das partículas com reorganização cristalina e liberação das impurezas.

A coalescência das partículas de ouro observada nos experimentos de aquecimento mostra que houve uma migração superficial das partículas adsorvidas. Os experimentos realizados não permitem, entretanto, relacionar o efeito da temperatura nas partículas de ouro com a transformação das partículas de goethita em hematita, pois ele pode ser independente.

## 5.7 APLICAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS EM GEOQUÍMICA

Para relacionar os resultados obtidos neste trabalho com um possível comportamento geoquímico do ouro laterítico vários aspectos devem ser considerados. Os experimentos foram realizados em condições levemente ácidas. Este é o pH da maior parte dos solos, embora possa haver variações locais. Portanto, aparentemente as situações reais favorecem a coagulação mútua de ouro coloidal com óxidos de ferro.

Uma outra consideração é em relação ao potencial superficial dos óxidos. Os óxidos obtidos neste trabalho e utilizados nos experimentos possuem ponto isoelétrico relativamente baixo, em relação ao que se espera para óxidos de ferro puros. Parks (1965) mostrou que óxidos de ferro devem ter seu PIE ( ponto isoelétrico) teórico em pH 9,3. Parks compilou valores experimentais obtidos para amostras de hematita sintética e os valores em geral estão na faixa de pH de 8,5 que é também o PCZ da hematita de Breeuwsma e Lyklema (1971). Yoon et al. (1971) num método modificado para a previsão de pontos de carga zero obtiveram valores teóricos de 9,45 e de 9,48 para a hematita e a

goethita, respectivamente e experimentais de 9,04 e 6,7, idem<sup>1</sup>. Na literatura encontram-se reportados valores de PCZ e de PIE em uma faixa de pH bastante variável. Por exemplo, Fokkink et al. (1986) citaram o intervalo de pH de 6 a 10 para o PCZ da hematita. Há um consenso de que a forma de preparação do sol, bem como tratamentos posteriores para a eliminação de íons estranhos e/ou secagem são os principais fatores que podem afetar as características superficiais dos óxidos. Os óxidos preparados neste trabalho podem ter sido contaminados durante a preparação. No caso da goethita utilizou-se um béquer de vidro pyrex para fazer a precipitação e o envelhecimento a pH ~ 12. No caso da hematita o pH foi ~ 7 mas a precipitação foi realizada em temperatura próxima à ebulição. Nos dois casos pode ter havido uma contaminação com polissilicatos (Vincent et al., 1978).

A revisão de Parks (1965) mostra dois aspectos importantes. O primeiro é que óxidos de ferro sintéticos possuem PIE sistematicamente mais elevados que óxidos naturais. E que óxidos sintéticos submetidos a tratamento térmico à temperatura elevada possuem PIE inferior aos óxidos originais. Óxidos naturais não são puros e podem ter suas superfícies desidratadas naturalmente, afetando as características da dupla camada elétrica, semelhante ao que ocorre no tratamento térmico de óxidos sintéticos. Penners et al. (1986) sugeriram que o aquecimento pode provocar drásticas mudanças na estrutura superficial de partículas coloidais, tendo sido observado que uma amostra de hematita aquecida a 105<sup>o</sup>C tem seu PCZ diminuído de uma unidade de pH.

Desta forma, os óxidos utilizados neste trabalho

<sup>1</sup>As expressões ponto isoelétrico, PIE (IEP) e ponto de carga zero PCZ (ZPC) aqui estão sendo utilizadas conforme os autores as denominaram. Apesar disto, a definição de Breeuwsma e Lyklema (1973) deve ser adotada sempre que possível. De acordo com aqueles autores, o IEP e o PCZ só são idênticos na ausência de adsorção específica. O IEP é medido por mobilidade eletroforética e o PCZ por titulação com as espécies determinantes de potencial do material em questão. A adsorção específica de ânions desloca o IEP para valores de pH mais baixos e a de cátions para valores de pH mais elevados. O PCZ é deslocado de maneira oposta ao IEP nos dois casos.

provavelmente não diferem muito (em valores médios) dos óxidos naturais quanto à sua carga.

Um aspecto importante que não foi comentado é que os óxidos naturais não se encontram isolados mas são formados por misturas de minerais que podem ser chamados de compósitos ( Davis e Kent, 1990). No caso das lateritas, os minerais mais comumente associados aos óxidos de ferro são os óxidos de alumínio e a caulinita. Apesar da presença de outros minerais, o ouro encontra-se intimamente associado com óxidos de ferro, o que justifica a simplificação utilizada.

Considerando-se os óxidos de ferro naturais isoladamente, deve ser lembrado que eles raramente são puros. A substituição isomórfica do ferro por alumínio nas estrutura da goethita é bem conhecida ( Norrish e Taylor, 1961 e Tardy e Nahon, 1985). Outros elementos também podem ser incorporados na estrutura dos óxidos de ferro. Goethitas sintéticas com  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{4+}$  (Gerth, 1990) e  $\text{Cr}^{3+}$  ( Schwertmann et al., 1989) foram obtidas, indicando que esses metais também poderiam estar incorporados em óxidos naturais. Certamente a presença de outros elementos modifica o comportamento interfacial dos óxidos. Dos elementos acima mencionados, ao alumínio dever ser dada uma atenção especial.

Em lateritas, o conteúdo de alumínio varia de 0 a 30% (em fração molar) nas goethitas aluminosas e de 0 a 15% nas hematitas aluminosas ( Trolard e Tardy, 1987). Teoricamente espera-se que óxidos de alumínio tenham PCZ um pouco inferiores aos óxidos de ferro ( 9,17 para  $\alpha\text{-AlOOH}$  e 9,10 para  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Yoon et al., 1979), mas experimentalmente os valores, tanto para óxidos sintéticos como para os naturais dependem da pureza e da história da amostra. Os valores de PCZ de óxidos de ferro e de alumínio diferem muito pouco entre si, donde se pode concluir que óxidos de ferro contendo alumínio provavelmente possuem características superficiais ( potencial superficial) semelhantes aos mesmos óxidos sem alumínio.

Os experimentos de coagulação mútua realizados neste trabalho foram realizados em dispersões extremamente diluídas,

isto é, a quantidade de partículas de óxidos e de ouro coloidal era muito menor que o volume de água das dispersões. Os óxidos reais com ouro associado são de fato dispersões concentradas, onde as frações em volume de água é que são muito pequenas comparadas às quantidades de sólidos. A razão de se ter utilizado dispersões tão diluídas é de natureza experimental: não há metodologias de estudo de interações entre partículas de diferentes tipos no caso de dispersões concentradas.

A natureza das interações entre as partículas de uma dispersão concentrada é a mesma de dispersões diluídas (Ottewill, 1982). Mas em dispersões concentradas as partículas encontram-se muito mais próximas umas das outras ao mesmo tempo em que suas mobilidades relativas tornam-se menores. A probabilidade de interações entre as partículas aumenta e cada partícula interage com muitas outras ao mesmo tempo. Um sistema concentrado é considerado estável no que diz respeito à coagulação quando a espessura da dupla camada elétrica é grande (baixa força iônica), e as partículas posicionam-se umas em relação às outras na forma de arranjos ordenados. Se as forças atrativas entre as partículas passam a ser as dominantes, a agregação resulta na formação de agregados altamente desordenados, com elevado volume livre.

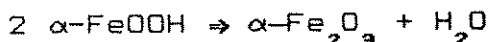
Van Megen e Underwood (1990) observaram que partículas de sistemas coloidais concentrados podem ser consideradas como envoltas por gaiolas formadas por suas vizinhas. Dentro da gaiola, uma partícula será relativamente móvel, mas a difusão a distâncias maiores irá requerer o movimento acomodativo das partículas vizinhas. Quanto maior a fração em volume mais partículas devem se rearranjar para que uma simples partícula possa difundir a uma distância apreciável.

Desses comentários pode-se deduzir que se ouro coloidal estiver coagulado com partículas como óxidos de ferro de potencial superficial oposto, sua mobilidade será bastante restrita, ou mesmo nula. A mobilidade das partículas de ouro é necessária para que elas possam se encontrar e formar partículas maiores. Caso contrário, não há sentido em atribuir às partículas coloidais de ouro algum papel nos processos geoquímicos de enriquecimento. Por outro lado, a grande quantidade de fatores envolvidos nos

processos naturais e o longos períodos de tempo são aspectos que inibem inclusive a formulação de modelos de enriquecimento.

No caso especial de ouro associado a óxidos de ferro, as diferenças encontradas, isto é, partículas de ouro maiores e mais frequentes na goethita em relação à hematita, merecem mais algumas considerações.

A goethita e a hematita são formas estáveis de óxido de ferro nas condições superficiais. Por desidratação a goethita pode ser transformada a hematita de acordo com a seguinte reação:



Langmuir (1971, 1972) relacionou a energia livre de Gibbs da reação acima com o tamanho dos cristais de goethita e hematita. Langmuir mostrou que a 25°C a goethita é a fase estável se seus cristais forem grandes ( $> 1 \mu\text{m}$ ) e os da hematita tiverem dimensões menores que  $1 \mu\text{m}$ . Mas para cristais de goethita menores que  $1 \mu\text{m}$  provavelmente a reação acima é favorecida.

Trolard e Tardy (1987) sugeriram que além dos tamanhos relativos dos grãos dos óxidos a temperatura e o potencial químico da água devem ser considerados para se avaliar a estabilidade termodinâmica das diferentes fases minerais nos solos. Trolard e Tardy (1987) mostraram, que o aumento da temperatura e a diminuição da atividade da água conduzem a efeitos qualitativos semelhantes nos diagramas dos campos de estabilidade da goethita e da hematita.

Uma estação seca pode portanto ser propícia à formação de hematita por desidratação da goethita. Murzin et al. (1985) sugeriram que após o intemperismo de sulfetos auríferos, a desidratação dos hidróxidos de ferro liberaria as partículas de ouro a eles associados. A mobilidade das partículas permitiria a seu crescimento por adesão. Acima de dado tamanho, a mobilidade diminuiria novamente.

Utilizando o modelo acima, e considerando os resultados experimentais do presente trabalho, juntamente com as observações de associação de ouro com goethita e hematita, pode-se propor que



a desidratação da goethita com formação de hematita, liberaria eventuais micropartículas de ouro adsorvidas à goethita. Esta dessorção é facilitada pelas mudanças interfaciais decorrentes da transformação, como a destruição da dupla camada elétrica. A agregação das partículas assim dessorvidas poderia formar partículas maiores ou mesmo pepitas.

Uma outra possível interpretação para a ocorrência de partículas de ouro maiores e mais abundantes associadas com a goethita em relação à hematita está relacionada com a formação desses óxidos. Lussiez e Osseo-Assare (1981) mostraram que a transformação de ferridrita em goethita é afetada pela presença de outros íons como cobre e níquel. Aparentemente, o cobre inibe a formação da goethita, o que não foi observado com o níquel. Por outro lado, Lussiez e Osseo-Assare (1981) observaram também que a presença de cobre aumenta a transformação de  $\alpha\text{-FeOOH}$  em  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Da mesma forma, Lewis e Schwertmann (1979) mostraram que a formação de goethita é inibida quando as soluções contendo a ferridrita são envelhecidas na presença de íons alumínio.

Os resultados acima permitem supor que a formação de hematita poderia ser inibida quando partículas de ouro estão associadas com a goethita. Ou ainda, que durante a alteração dos minerais primários e formação dos minerais secundários, a presença de ouro pode ter sido decisiva em relação ao mineral preferencialmente formado.

## CONCLUSÕES

Mostrou-se que a coagulação mútua de ouro coloidal com os óxidos de ferro goethita e hematita depende do pH (isto é, do potencial superficial), da concentração de eletrólito inerte (espessura da dupla camada elétrica) e da presença de íons (como o ânion citrato) que interagem fortemente com os óxidos modificando suas características superficiais.

Mostrou-se que após a heterocoagulação, a maior parte do ouro coloidal adsorvido nos óxidos pode ser removida por adição de espécies que modificam as características superficiais dos óxidos (isto é,  $\text{OH}^-$  e p.ex., citrato). Portanto, a coagulação mútua do ouro coloidal com os óxidos de ferro deve-se à atração eletrostática entre os dois tipos de partículas.

Mostrou-se que a quantidade de ouro coloidal coagulada à goethita aumenta com a temperatura, o que foi atribuído à dessorção de água de hidratação da superfície do óxido, permitindo uma maior aproximação entre as partículas.

Mostrou-se, através de microscopia eletrônica de transmissão, que o recobrimento das partículas de óxido pelas partículas de ouro coloidal é uniforme em soluções de eletrólito 1:1 até concentrações próximas de 0,01 M. E que em soluções 0,1 M ocorre a homocoagulação das partículas de ouro coloidal, ao invés da heterocoagulação com as partículas dos óxidos.

Mostrou-se, através de MET, que as partículas de ouro podem migrar superficialmente e coalescer formando partículas maiores, quando o sistema ouro coloidal-goethita heterocoagulado é aquecido a temperaturas superiores a 300°C.

A avaliação das energias de interação entre as partículas dos sistemas ouro-goethita e ouro-hematita mostrou que o primeiro é mais atrativo por diferenças de tamanho e de potencial superficial das partículas dos óxidos. Além destes fatores, as maiores quantidades de ouro coloidal adsorvidas na goethita em relação à hematita foram atribuídas às diferenças de área superficial entre os óxidos.

Os resultados obtidos não permitem apontar claramente a razão de partículas de ouro ( não coloidais) serem maiores e mais abundantes quando associadas com a goethita em relação à hematita, em lateritas. A resposta a essa questão pode estar na transformação goethita  $\rightarrow$  hematita, ou nos estágios iniciais da formação dos óxidos, quando a presença de ouro pode favorecer ou inibir a formação de um ou outro óxido.

## BIBLIOGRAFIA

- ALINCE, B., 1989. Colloidal particle deposition on pulp fibers. *Colloids Surf.* 39: 39-51.
- ATKINSON, R.J., POSNER, A.M. e QUIRK, J.P., 1967. Adsorption of potential determining-ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. *J. Phys. Chem.* 71: 550-558.
- BAKKEN, B.M., HOHELLA JR., M.F., MARSHALL, A.F. e TURNER, A.M., 1989. High resolution microscopy of gold in unoxidized ore from the Carlin Mine, Nevada. *Econ. Geol.* 84: 171-179.
- BAKER, W.E., 1978. The role of humic acid in the transport of gold. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42: 645-649.
- BAKULIN, Yu. I., 1983. Nature of gold "purification". *Chem Abstr.* 99: 179261e.
- BANCROFT, G.M. e HYLAND, M.M., 1990. Spectroscopic studies of adsorption/reduction reactions of aqueous metal complexes on sulphide surfaces. *Reviews in Mineralogy* 23: 511-558.
- BAROUCH, E., MATIJEVIC, E., RING, T.A. e FINLAN, J.M., 1978. Heterocoagulation. II. Interaction energy of two unequal spheres. *J. Colloid Interface Sci.* 67: 1-9.
- BAROUCH, E. e MATIJEVIC, E., 1985. Double-layer interactions of unequal spheres. Part 1- The effect of eletrostatic attraction with particles of like sign potencial. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 81: 1797-1817.
- BAROUCH, E., MATIJEVIC, E. e WRIGHT T.H., 1985. Double-layer interactions of unlike spheres. Part 2 - Numerical analysis of eletrostatic interaction energy. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 81: 1819-1832.
- BELL, G.M., LEVINE, S. e McCARTNEY, L.N., 1970. Approximate methods of determining the doudle-layer free energy of interaction between two charged colloidal spheres. *J. Colloid Interface Sci.* 33: 335-359.

- BERGERON, M. e HARRISON, Y., 1989. Le transport chimique de l'or dans les environnements de surface : formation d'un colloïde et complexation organique. *Can. J. Earth Sci.* 26: 2327-2332.
- BOYDELL, H., 1924. The role of colloidal solutions in the formation of mineral deposits. *Bull. Inst. Min. & Met.* 243: 9-107.
- BOYLE, R.W., 1979. The geochemistry of gold and its deposits. *Geol. Surv. Can., Bull.* 280, 584 p.
- BREEUWSMA, A. e LYKLEMA, J., 1971. Interfacial Electrochemistry of haematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). *Disc. Faraday Soc.* 52: 324-333.
- BREEUWSMA, A. E LYKLEMA, J., 1973. Physical and chemical adsorption of ions in the electrical double layer on hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). *J. Colloid Interface Sci.* 43: 437-448.
- BROWN, G., NEWMAN, A.C.D., RAYER, J.H. e WEIR, A.H., 1978. The structures and chemistry of soil clay minerals. Em *The Chemistry of Soil Constituents*. Eds. D.J. Greenland e M.H.B. Hayes. John Wiley.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. e TELLER, E.J., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Amer. Chem. Soc.* 60: 309-319.
- CABRI, L.J., CHRYSOULIS, S.L., de VILLIERS, J.P.R., LAFLAMME, J.H.G. e BUSECK, P.R., 1989. The nature of "invisible" gold in arsenopyrite. *Can Mineral.* 27: 353-362.
- CHAN, B.K.C. e CHAN, D.Y.C., 1983. Electrical double-layer interaction between spherical colloidal particles: an exact solution. *J. Colloid Interface Sci.* 92: 281-283.
- CLOKE, P.L. e KELLY, W.C., 1964. Solubility of gold under inorganic supergene conditions. *Econ. Geol.* 59: 259-270.
- COOK, N.J. e CHRYSOULIS, S.L., 1990. Concentrations of "invisible gold" in common sulfides. *Can. Mineral.* 28: 1-16.
- DAVIS, J.A., e KENT, D.B., 1990. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. *Reviews in Mineralogy* 23: 177-260.
- DE BACKER, E., OLLIVIER, P., MORIN, D., 1989. La lixiviation bactérienne des minerais sulfurés à faible teneur; cas particulier des minerais aurifères réfractaires. *Chron. Rech. Min.* 497: 139-145.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A. e ZUSSMANN, J., 1966. *An Introduction to the Rock-forming Minerals*. Longman.

- DERYAGIN, B.V. e LANDAU, L., 1941. Theory of the stability of strongly charged particles in solution of electrolytes. *Acta Phys.-Chem.* 14: 633-662.
- DERYAGIN, B.V., 1954. A Theory of the heterocoagulation, interaction and adhesion of dissimilar particles in solutions of electrolytes. *Disc. Faraday Soc.* 18: 85-98.
- DERMICI, S., ENÜSTÜN, B.V. e TURKEVICH, J., 1978. Stability of colloidal gold and determination of the Hamaker constant. *J. Phys. Chem.* 82: 2710-2711.
- DEVEREUX, D.F. e DE BRUYN, P.L., 1963. *Interactions of Parallel Plane Double Layers*. MIT Press, Cambridge, Mass..
- DUMONT, F. e WATILLON, A., 1971. Stability of ferric oxide hydrosols. *Disc. Faraday Soc.* 52: 352-360.
- DUMONT, F.; AMERYCKX, G. e WATILLON, A., 1990. Heterocoagulation between small and large colloidal particles. Part I. Equilibrium aspects. *Colloids Surf.* 51: 171-188.
- ENÜSTÜN, B.V. e TURKEVICH, J., 1963. Coagulation of colloidal gold. *J. Amer. Chem. Soc.* 85: 3317-3328.
- ENZWEILER, J., 1986. *Estabilidade Coloidal de Etanossóis de (Hidr)óxidos de Ferro (III)*. Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP.
- EVERETT, D.H., 1988. *Basic Principles of Colloid Science*. Royal Society of Chemistry, Londres, p.25.
- EVERSOLE, W.G. e BOARDMAN, W.W., 1941. The effect of electrostatic forces on electrokinetic potentials. *J. Chem. Phys.* 9: 798-801.
- FLYNN JR., C.M., Hydrolysis of inorganic iron (III) salts. *Chem. Rev.* 84: 31-41.
- FOKKINK, L.G.J., DE KEIZER, A., KLEIJN, J.M. e LYKLEMA, J., 1986. Uniformity of the electrical double layer on oxides. *J. Electroanal. Chem.* 208: 401-403.
- FOKKINK, L.G.J., DE KEIZER, A. e LYKLEMA, J., 1989. Temperature dependence of the electrical double layer on oxides: rutile and hematite. *J. Colloid Interface Sci.* 127: 116-131.
- FREISE, F.W., 1931. The transportation of gold by organic underground solutions. *Econ. Geol.* 26: 421-431.
- FRENS, G. e OVERBEEK, J.Th.G., 1972. Repeptization and the teory of electrocratic colloids. *J. Colloid Interface Sci.* 38: 376-387.
- GERTH, J., 1990. Unit-cell dimensions of pure and trace metal associated goethites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54: 363-371.

- GIESSEN, A.A., 1968. Chemical and Physical Properties of iron (III)- Oxide Hydrate. *Philips Res. Repts. Suppl.* 12: 1-88.
- GOLDHABER, M.B., 1983. Experimental study of metastable sulphur oxyanion formation during pyrite oxidation at pH 6-9 and 30°C. *Amer. J. Sci.* 283: 193-217.
- GOLEVA, G.A., KRIVENKOV, V.A. e GUTZ, Z.G., 1970. Geochemical trends in the occurrence and migration forms of gold in natural water. *Geochem. Int.* 7: 518-529.
- GONI, J., GUILLEMIN, C. e SARCIA, C., 1967. Géochimie de l'or exogène. *Mineralium Deposita* 1: 259-268.
- GREGORY, J., 1975. Interaction of unequal double layers at constant charge. *J. Colloid Interface Sci.* 51: 44-51.
- GREENLAND, D.J. e HAYES, M.H.B., 1978. *The Chemistry of Soil Constituents*. Wiley-Interscience.
- HACKLEY, V.A. e ANDERSON, M., 1989. Effects of Short-range forces on the long-range structure of hydrous iron oxide aggregates. *Langmuir* 5: 191-198.
- HAGENMULLER, P., 1957. *Nouveau Traité de Chimie Minérale*. Tome III Masson, Paris, p. 706.
- HAMAKER, H.C., 1937. The London-van der Waals attraction between spherical particles. *Physica* 4: 1058-1072.
- HANNILA, W.W. e HALLMAN, E.D., 1979. The adsorption of gold sols on asbestos surface charge sites. *Powder Technology* 23: 149-157.
- HANSEN, F.K. e MATIJEVIC, E., 1980. Heterocoagulation. Part 5: Adsorption of a carboxylated polymer latex on monodispersed hydrated metal oxides. *J. Chem. Soc. Faraday I* 76: 1240-1262.
- HENRY, D.C., 1931. The cataphoresis of suspended particles. I. The equation of cataphoresis. *Proc. Roy. Soc. A133*: 106-129.
- HIEMENZ, P.C., 1977. *Principles of Colloid and Surface Science*. Marcel Dekker, New York.
- HOGG, R., HEALY, T.W. e FUERSTENEAU, D.W., 1966. Mutual coagulation of colloidal dispersions. *Trans. Faraday Soc.* 62: 1638-1651.
- HONIG, E.P. e MUL, P.M., 1970. Tables and equations of the diffuse double layer repulsion at constant potential and at constant charge. *J. Colloid Interface Sci.* 36: 258-272.

- HULL, M. e KITCHENER, J.A., 1969. Interaction of spherical colloidal particles with planar surfaces. *Trans. Faraday Soc.* 65: 3093-3104.
- IMAKUNOV, B.I., MALEVA, KH.S., GRISHCHENKO, N.I., OSMONALIEVA, S.O., LUKINA, L.I., 1990. Interactions of microorganisms isolated from the gold-containing ore of one of the deposits of Kirgizia with colloidal particles of gold. *Chem Abstr.* 112: 135941j.
- ISRAELACHVILI, J.N., 1985. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press.
- JAMES, R.O., WIESE, G.R. e HEALY, T.W., 1977. Charge reversal coagulation of colloidal dispersions by hydrolysable metal ions. *J. Colloid Interface Sci.* 59: 381-385.
- JEAN, G.E. e BANCROFT, G.M., 1985. An XPS and SEM study of gold deposition at low temperatures on sulphide mineral surfaces: Concentration by adsorption/reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49: 979-987.
- KALLAY, N. e MATIJEVIC, E., 1983. Particle adhesion and removal in model systems. VII. Hematite Particles on Steel at 22 and 210°C. *Corrosion* 39: 15-19.
- KALLAY, N. e MATIJEVIC, E., 1989. Particle adhesion in model systems. XII. The effect of the surface potential and magnetic field. *Colloids Surf.* 39: 161-173.
- KAR, G., CHANDER, S. e MIKA, T.S., 1973. The potential energy of interaction between dissimilar electrical double layers. *J. Colloid Interface Sci.* 44: 347-355.
- KLEIJN, J.M., 1990. The electrical double layer on oxides: site-binding in the porous double layer model. *Colloids Surf.* 51: 371-388.
- KOROBUSHIKINA, E.D. e KOROBUSHIKIN, I.M., 1986. Interaction of gold with bacteria and formation of "new" gold. *Chem. Abstracts* 104: 210240v
- KRAFT, M., TAUBERT, P. e UNGETHUEM, H., 1974. Influence of supergene processes on the distribution of gold illustrated by hydrothermal gold deposits of the Central Mongolian People's Republic. II Physico-chemical interpretation of the distribution of metals. *Z. Angew. Geol.* 20: 495-502.



- KRAUSKOPF, K.B., 1951. The solubility of gold. *Econ. Geol.* **46**: 858-870.
- LANGMUIR, D., 1971. Particle size effect on the reaction goethite = hematite + water. *Am. J. Sci.* **271**: 147-156.
- LANGMUIR, D., 1972. Correction particle size effect on the reaction goethite = hematite + water. *Am. J. Sci.* **272**: 972.
- LAKIN, H.W., CURTIN, G.C. e HUBERT, A.E., 1974. Geochemistry of gold in the weathering cycle. *U.S. Geol. Surv., Bull.* **1330**, 80p.
- LEVINSON, A.A., 1980. *Introduction to exploration geochemistry*. 2<sup>a</sup>ed. Applied Publishing.
- LEWIS, D.G. e SCHWERTANN, U., 1979. The influence of Al on iron oxides. Part III. Preparation of Al Goethites in M KOH. *Clay Miner.* **14**: 115-126.
- LYKLEMA, J., 1968. The structure of the electrical double layer on porous surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **18**: 341-348.
- LUSSIEZ, P. e OSSEO-ASARE, K., 1981. Synthesis, characterization and dissolution behavior of cupriferous niqueliferous goethites. *Proceedings of 110th AIME Annual Meeting, Process Mineralogy*: 291-304.
- MANN, A.W., 1984. Mobility of gold and silver in lateritic weathering profiles: some observations of Western Australia. *Econ. Geol.* **79**: 38-49.
- MACHESKY, M.L., ANDRADE, W.D. e ROSE, A.W., 1991. Adsorption of gold(III)-chloride and gold(I)-thiosulfate anions by goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**: 769-776.
- MARAKUSHEV, S.A., BALIZINA, T.L. e KOVALEVSKAYA, A.N., 1988. Role of redox processes in the colloidal gold interactions with heterotrophic microorganisms from gold deposits. *Chem. Abstr.* **109**: 96159b.
- MCHUGH, J.B., 1988. Concentration of gold in natural waters. *J. Geochem. Expl.* **30**: 85-94.
- MURZIN, V.V., GRIGOREV, N.A. e MESTNER, E.I., 1986. Mechanism of coarsening of gold particles in a supergene residual-type halo. *Chem Abstr.* **104**: 37147v.
- NAGY, M., 1988. The close analogy between the preferential solvation of polymers in mixed solvents and adsorption from liquid mixtures at solid/liquid interfaces. *Langmuir* **4**: 93-96.

- NAONO, H. e FUJIWARA, R., 1980. Micropore formation due to thermal decomposition of acicular microcrystals of  $\alpha$ -FeOOH. *J. Colloid Interface Sci.* 73: 406-415.
- NAONO, H., NAKAI, K., SUEYOSHI, T. e YAGI, H., 1987. Porous texture in hematite derived from goethite: mechanism of thermal decomposition of goethite. *J. Colloid Interface Sci.* 120: 439-450.
- NAUMOVETS, A.G. e VEDULA, Yu.S., 1984. Surface diffusion of adsorbates. *Surf. Sci. Reports* 4: 365-434.
- NECHAYEV, Ye.A., (1984). The effects of solution composition on the adsorption of gold(III) chloride complexes on haematite. *Geochem. Int.* 21: 87-93.
- NECHAYEV, Ye.A. e NIKOLENKO, N.V. (1986a). Adsorption of gold chloride(III) complexes on alumina, silica and Kaolin. *Geochem. Int.* 23: 32-37.
- NECHAYEV, Ye.A. E NIKOLENKO, N.V., (1986b). Effects of surface charge on the adsorption of gold(III) chloride complexes on oxides. *Geochem. Int.* 23: 142-146.
- NORRISH, K. e TAYLOR, R.M., 1961. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. *J. Soil Sci* 12: 294-306.
- O'BRIEN, R.W. e WHITE, L.R., 1978. Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 74: 1607-1626.
- OLIVEIRA, S.M.B. e CAMPOS E.G., 1991. Gold-bearing iron duricrust in Central Brazil. *J. Geochem. Expl.* ( no prelo).
- ONG, H.L. e SWANSON, V.E., 1969. Natural organic acids in the transportation, deposition, and concentration of gold. *Quart. Colo. School Mines* 64: 395-425.
- OTTEWILL R.H., 1982. Concentrated dispersions. Em Goodwin, J.W. (Editor), *Colloidal Dispersions*. Royal Society of Chemistry, Londres, p. 187-217.
- OVERBEEK, J.Th.G., 1982. Colloids, a fascinating subject: introductory lecture. Em Goodwin, J.W. (Editor), *Colloidal Dispersions*. Royal Society of Chemistry, Londres, p. 1-21.
- OVERBEEK, J.Th.G., 1990. The role of energy and entropy in the electrical double layer. *Colloids Surf.* 51: 61-75.

- PÁRKANYI-BERKA, M. e JOÖ, P., 1990. On the adsorption of iron oxide-hydroxide sol on alumina and silica. *Colloids Surf.* 49: 165-182.
- PARKS, G., 1965. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chem Reviews* 65: 177-198.
- PENNERS, N.H.G., KOOPAL, L.K. e LYKLEMA, J., 1986. Interfacial electrochemistry of hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ): Homodisperse and heterodisperse sols. *Colloids Surf.* 21: 457-468.
- PRIEVE, D.C. e RUCKENSTEIN, E., 1980. Role of surface chemistry in primary and secondary coagulation and heterocoagulation. *J. Colloid Interface Sci.* 73: 539-555.
- PRINCEN, L.H. e DE VENA PEPLINSKI, M., 1964. Effect of particle size on the mutual flocculation between zinc oxide and titanium dioxide. *J. Colloid Sci.* 19: 786-797.
- REINERS, G., 1986. The diffusion process of gold crystallites on (100) cleavage planes of KBr, KCl and NaCl. *Thin Solid Films* 143: 311-320.
- ROSSI, P.F., CARACCILO, G. e BUSCA, G., 1988. Evolution of the surface of haematite prepared by thermal decomposition of goethite: a microcalorimetric study. *Colloids Surf.* 32: 75-85.
- SANDROFF, C.J. e HERSCHBACH, D.R., 1985. Kinetics of displacement and charge-transfer reactions probed by SERS: evidence for distinct donor and acceptor sites on colloidal gold surfaces. *Langmuir* 1: 131-135.
- SCHWERTMANN, U., GASSER, U. e STICHER, H., 1989. Chromium-for-iron substitution in synthetic goethites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53: 1293-1297.
- SHAW, D.J., 1975. *Introdução à química dos colóides e de superfícies*. Edgard Blücher.
- SONG, K., 1984. Effect of heating on native gold in polished ore sections. *Chem Abstr.* 101: 214221a.
- STIGTER, D., 1978. Electrophoresis of highly charged colloidal cylinders in univalent salt solutions. 1. Mobility in transverse field. *J. Phys. Chem.* 82: 1417-1423.

- TARDY, Y. e NAHON, D., 1985. Geochemistry of laterites. Stability of Al-goethite, Al-hematite and  $Fe^{3+}$ -kaolinite in bauxites and ferricretes. An approach to the mechanism of concretion formation. *Amer. J. Sci.* 285: 865-903.
- THIESSEN, P.A. VON, 1942. Wechselseitige adsorption von kolloiden. *Ztschr. Elektrochem.* 48: 675-681.
- THOMAS, J.M., 1988. Colloidal metals: past, present and future. *Pure & Appl. Chem.* 60: 1517-1528.
- TOMIC, M. e KALLAY, N., 1988. Association of counterions with adsorbed potential-determining ions at a solid/solution interface. 2. Double-layer equilibria at a metal oxide interface. *Langmuir* 4: 565-569.
- TORRES, R., KALLAY, N. e MATIJEVIC, E., 1988. Adsorption at solid/solution interfaces. 5. Surface complexation of iminodiacetic acid on hematite. *Langmuir* 4: 706-710.
- TROLARD, F. e TARDY, Y., 1987. The stabilities of gibbsite, boehmite, aluminous goethites and aluminous hematites in bauxites, ferricretes and laterites as a function of water activity, temperature and particle size. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51: 945-957.
- TURKEVICH, J., STEVENSON, P.C. e HILLIER, J., 1951. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Disc. Faraday Soc.* 11: 55-75.
- TURKEVICH, J., 1985. Colloidal gold. Part II Colour, coagulation, adhesion, alloying and catalytic properties. *Gold Bull.* 4: 125-131.
- USHER, B.F. e ROBINS, J.L., 1982. The mobility of gold clusters on sodium chloride at temperatures between 123 K and ambient. *Thin Solid Films* 90: 15-18.
- UYEDA, N., NISHINO, M. e SUITO, E., 1973. Nucleus interaction and fine structures of colloidal gold particles. *J. Colloid Interface Sci.* 43: 264-276.
- VAN DER WOUDE, J.H.A., RIJNBOUT, J.B., e DE BRUYN, P.L., 1984. Formation of colloidal dispersions from supersaturated iron(III) nitrate solutions. IV. Analysis of slow flocculation of goethite. *Colloids Surf.* 11: 391-400.

- VAN MEGEN, W. e UNDERWOOD, S.M., 1989. Tracer diffusion in concentrated colloidal dispersions. III. Mean squared displacements and self-diffusion coefficients. *J. Chem. Phys.* 91: 552-559.
- VERWEY, E.J.W. e OVERBEEK, J.Th.G., 1948. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier.
- VINCENT, B., YOUNG, C.A. e TADROS, Th.F., 1978. Equilibrium aspects of heteroflocculation in mixed sterically-stabilised dispersions. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 65: 296-305.
- VINCENT, B., YOUNG, C.A. e TADROS, Th.F., 1980a. Adsorption of small, positive particles onto large, negative particles in the presence of polymer. Part 1 - Adsorption isotherms. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 76: 665-673.
- VINCENT, B., JAFELICCI, M., LUCKHAM, P.F. e TADROS, Th.F., 1980b. Adsorption of small, positive particles onto large, negative particles in the presence of polymer. Part 2 - Adsorption equilibrium and kinetics as a function of temperature. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 76: 674-682.
- VLASSOPOULOS, D., WOOD, S.A. e MUCCI, A., 1990. Gold speciation in natural waters: the importance of organic complexing - experiments with some simple model ligands. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54: 1575-1586.
- WEBSTER, J.G., 1986. The solubility of gold and silver in the system  $Au-Ag-S-O_2-H_2O$  at 25 °C and 1 atm. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50: 1837-1845.
- WEITZ, D.A., LIN, M.Y. e SANDROFF, C.J., 1985. Colloidal aggregation revisited: new insights based on fractal structure and surface-enhanced Raman scattering. *Surf. Sci.* 158: 147-164.
- WIERSEMA, P.H., LOEB, A.L. e OVERBEEK, J.Th.G., 1966. Calculation of the electrophoretic mobility of a spherical colloid particle. *J. Colloid Interface Sci.* 22: 78-99.
- WIESE, G.R. e HEALY, T.W., 1970. Effect of particle size on colloid stability. *Trans. Faraday Soc.* 66: 490-499.
- WILSON, A.F., 1984. Origin of quartz-free gold nuggets and supergene gold found in laterites and soils - a review and some new observations. *Aust. J. Earth Sci.*, 31: 303-316.

YONN, R.H., SALMAN, T. e DONNAY, G., 1979. Predicting points of zero charge of oxides and hydroxides. *J. Colloid Interface Sci.* 70: 483-493.

ZHANG, Y., KALLAY, N. e MATIJEVIC, E., 1985. Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents. 7. Hematite-oxalic acid and -citric acid systems. *Langmuir* 1: 201-206.