

ESTUDOS TEÓRICOS SOBRE FORMAÇÃO DE,  
PADRÕES ESPACIAIS: ANÉIS DE LIESEGANG

ANTÔNIO JOSÉ ROQUE DA SILVA

ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ INÁCIO COTRIM VASCONCELLOS

*Este exemplar compõe a redação final  
da tese defendida pelo aluno ANTÔNIO JOSÉ  
ROQUE DA SILVA e aprovada pela comissão  
 julgadora.*

*Campinas, 15 de agosto de 1989*

*José Inácio Cotrim Vasconcellos*

Tese apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin",  
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, como parte dos  
requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Física.

UNICAMP

1989

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

Aos meus pais,

Antônio Carlos e Cléa

e minha avó,

Alice,

com muito carinho.

Dedicatória do Orientador.....	i
Agradecimentos.....	ii
Resumo.....	iii
Introdução.....	iv
Capítulo I	
Equações de Reação-Difusão.....	4
Capítulo II	
Anéis de Liesegang.....	11
II.1 Principais Características.....	12
II.2 Modelos Teóricos.....	18
Capítulo III	
Sistema de Equações.....	29
III.1 Aspectos Gerais.....	29
III.2 Difusão.....	31
III.3 Precipitação.....	33
III.4 Taxa de Nucleação.....	40
III.5 Crescimento dos Cristais.....	48
III.6 Sistema de Equações.....	53
Capítulo IV	
Resultados.....	57
IV.1 Grupo 1.....	61
IV.2 Grupo 2.....	64
IV.3 Grupo 3.....	67
Capítulo V	
Conclusão.....	72
Apêndice	
Resolução Numérica das Equações Diferenciais.....	75
Bibliografia.....	81

## DEDICATÓRIA DO ORIENTADOR

O orientador desta tese dedica este trabalho ao grande pesquisador, professor e amigo, Prof. Dr. José Elias de Paiva Netto, Diretor Geral do Instituto Agronômico de Campinas no período de 1958 a 1969 e pioneiro em Colóidica, Argilas e Físico-Química de Solos Agrícolas no Brasil, por iniciar-me nos estudos de Anéis de Liesegang e da físico-química coloidal em geral.

Com eterna gratidão, admiração e amizade.

Junho de 1980

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor e amigo José Inácio Cotrim Vasconcellos, pela orientação e convivência harmoniosa ao longo deste trabalho;

Ao Professor Adolpho Hengeltraub, pelo apoio e incentivo que sempre me dedicou e pela amizade que pudemos compartilhar desde o início de meu bacharelado na Unicamp;

Ao Professor Marco A. P. Lima pela ajuda, amizade e por me permitir usar (e abusar) de sua área computacional, modem, etc;

Ao Professor Luiz M. Brescansin pelo uso de sua sala e microcomputador, mas, principalmente, pelos momentos de descontração;

Ao meu irmão, Antônio Carlos, e meu amigo Eduardo M. Junior, pelas inúmeras discussões e sugestões;

A todos os amigos, colegas e os que direta ou indiretamente colaboraram com este trabalho;

Ao meu pai (especialmente pela datilografia zelosa), minha mãe, avó e sogros Else e Ivany por todo apoio;

À minha esposa Adriana, por tudo que já mencionei e pelo carinho constante e paciência nos momentos mais difíceis;

À Thaís, por existir;

À FAPESP e UNICAMP, pelo apoio financeiro.

o meu muito obrigado.

## RESUMO

Neste trabalho, estudamos o processo da formação de padrões espaciais como soluções de equações não-lineares, e, no caso, especificamente, as estruturas conhecidas como Anéis de Liesegang. Em tal sistema, os padrões são formados pela precipitação descontínua do produto de uma reação química. Para sua descrição, utilizamos um conjunto de equações diferenciais do tipo reação-difusão, onde os termos não-lineares da reação química são substituídos por expressões que representem a precipitação. Para tanto, utilizamos equações fenomenológicas derivadas dos modelos clássicos para transições de fase de primeira ordem. Após a escolha deste sistema, analisamos como suas soluções são afetadas pela variação das concentrações iniciais dos reagentes. O modelo foi aplicado para a precipitação do iodeto de chumbo ( $PbI_2$ ), compreendendo três tipos de cálculos. No primeiro, a concentração inicial do  $I^-$  é fixada, e variamos a do  $Pb^{2+}$  desde regiões onde não há formação de Anéis até aquela em que se forma um Anel, obtendo as concentrações  $[Pb^{2+}]_c$  onde as soluções mudam de comportamento. Repetindo o cálculo para valores distintos de  $[I^-]$ , contruímos uma curva com os pontos  $([I^-], [Pb^{2+}]_c)$ . Para os outros dois tipos de cálculos, definimos a diferença  $\Delta = [I^-]/2 - [Pb^{2+}]$  e a razão  $S+1 = [Pb^{2+}][I^-]^2/K_{ps}$ , onde  $K_{ps}$  é o produto de solubilidade e as concentrações são as iniciais. Num dos cálculos, mantivemos  $\Delta$  constante e variamos  $S+1$ , enquanto, no outro, o oposto é feito. Com este procedimento, mostramos, pela primeira vez, que um modelo como o descrito acima é capaz de reproduzir, qualitativamente, resultados experimentais.

## ABSTRACT

We study in the present work the formation of spatial patterns as particular solutions of non-linear equations. We are interested in the specific process known as Liesegang Rings. In this system the patterns are formed by the discontinuous precipitation of a chemical reaction product. In order to model it, a system of reaction-diffusion differential equations is used, where terms describing the precipitation are used in place of the reactions terms. The precipitation is described via a first-order phase-transition classical theory equations. We are interested in the behavior of the solutions when we vary the initial concentrations of the reagents. Using the salt lead iodate ( $\text{PbI}_2$ ), we performed three types of calculations. In the first one, we fix the  $\text{I}^-$  initial concentration and vary the  $\text{Pb}^{2+}$  one from regions where no rings are formed to regions where just one ring appears. We obtain in this way the concentration  $[\text{Pb}^{2+}]_c$  responsible for the change in the solution behavior. Repeating this procedure for different  $\text{I}^-$  initial concentrations we build a curve for the points  $([\text{I}^-], [\text{Pb}^{2+}]_c)$ . The difference  $\Delta = [\text{I}^-]/2 - [\text{Pb}^{2+}]$  and the quotient  $S+1 = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2/K_{ps}$ , where  $K_{ps}$  is the solubility product and all are initial concentrations, are defined for the last two numerical simulation. In the first one  $\Delta$  is kept constant and  $S+1$  is varied, the opposite procedure being done in the other calculation. Therefore, we shown, for the first time, that a model like ours can provide results in agreement, at least qualitatively, with the experimental ones.

## INTRODUÇÃO

O estudo de sistemas não lineares é, hoje em dia, importante área de pesquisa. Uma série de propriedades interessantes são características de equações não lineares, tais como os fenômenos de caos (Haken 1981) e de bifurcação (Looss e Joseph 1980).

Dentre tais sistemas, estamos especialmente interessados naqueles que envolvem reações químicas acopladas ao transporte de matéria por difusão. Estes têm sido alvo de vasto número de pesquisas, pois sua importância e generalidade vai desde o desenho de reatores químicos até a descrição de conjuntos de reações biológicas (Kubicek e Marek 1983 Cap. 1).

Uma das maneiras de se estudar tais sistemas envolve a variação de parâmetros característicos do processo em questão, os quais são geralmente denominados parâmetros de controle, e podem ser, por exemplo, taxas de reação, temperatura, comprimentos característicos ou concentrações iniciais. O objetivo é determinar como as soluções são afetadas pela variação dos parâmetros, e, principalmente, para quais valores ocorrem alterações significativas no comportamento das soluções (pontos de bifurcação).

Nos pontos de bifurcação, a solução antiga perde sua estabilidade, permitindo que o sistema evolua para uma nova situação de equilíbrio. Vários estudos deste tipo têm sido feitos para equações de reação-difusão, destacando-se as análises das reações de Belousov-Zhabotinskii (Tyson 1976) e do modelo do "Brusselator" (Nicolis e Prigogine 1977 Cap. 7), que são sistemas homogêneos.

Por outro lado, sistemas heterogêneos não têm recebido a devida atenção, a despeito de sua importância (Smoes 1982). Dentre os sistemas heterogêneos, nosso interesse focaliza-se nas estruturas denominadas Anéis de Liesegang.

Tais estruturas são compostas pela precipitação descontínua do produto de uma reação química. Com isso, a descrição dos Anéis envolve equações de reação-difusão que representam a precipitação, o que dificulta a análise.

Vários modelos teóricos foram propostos para a explicação da formação dos Anéis de Liesegang, mas ainda há controvérsias quanto a descrição correta. Apesar da existência destes modelos, não há qualquer estudo teórico sobre o comportamento das soluções com relação à variação de parâmetros de controle. Pouco se conhece, quantitativamente, a respeito dos parâmetros envolvidos, e há poucos trabalhos experimentais que se preocuparam com este aspecto.

É nessa linha que se encaixa este trabalho. Nosso objetivo é, após a escolha de um sistema de equações diferenciais que descreva satisfatoriamente o fenômeno da precipitação descontínua, estudar como as soluções deste sistema são afetadas pelas variações das concentrações iniciais dos reagentes. Além disso iremos variar a tensão interfacial das partículas precipitadas.

Para tanto, no Capítulo I, fazemos uma breve discussão sobre sistemas genéricos de reação-difusão, e como os Anéis de Liesegang se encaixam nesta categoria.

No Capítulo II, os Anéis são analisados em detalhe. Apresentamos suas principais características, bem como uma resenha das teorias utilizadas em sua descrição.

Estudos dos processos de difusão e precipitação são feitos no Capítulo III. Após a análise destes fenômenos, é estabelecido o sistema de equações diferenciais parciais que iremos utilizar.

Todos os nossos cálculos são numéricos, sendo desenvolvidos no Capítulo IV. Nossos parâmetros de controle são a tensão interfacial das partículas precipitadas e as concentrações iniciais dos reagentes. Estas são variadas desde valores onde não há formação de Anéis. Comparações com estudos experimentais são feitas sempre que possível.

Finalmente, o Capítulo V traz as conclusões, onde os resultados obtidos são analisados sob uma perspectiva global em relação as aproximações utilizadas.

## EQUAÇÕES DE REAÇÃO - DIFUSÃO

Fenômenos não lineares têm atraído, nos últimos anos, cada vez mais a atenção científica. Tal fato deve-se, sem dúvida, ao grande número de processos que são modelados por sistemas de equações não lineares, abrangendo as mais variadas áreas do conhecimento. Apenas com o intuito de exemplificar, citamos a ocorrência de turbulência em hidrodinâmica (Joseph 1976), estudos em ecologia do tipo predador-presa (Peschel e Mende 1986), propagação do potencial de ação em células nervosas (Scott 1975), conjuntos de reações químicas (Fife 1978), estudos urbanos e econômicos (Wilson 1981). Esta lista, ainda que pequena, é uma amostra do número de processos não lineares que têm sido objeto de pesquisa, mas já é suficiente para evidenciar sua generalidade.

O que mais tem atraído atenção para fenômenos não lineares é a existência das chamadas "estruturas dissipativas", as quais são soluções particulares de sistemas não lineares, cujo interesse está relacionado ao problema de auto-organização ou emergência espontânea de ordem (Prigogine 1980 Cap. 5).

Na presença de efeitos dissipativos, normalmente um sistema macroscópico evolui de modo a chegar a um estado final estacionário de máxima "desordem", chamado de equilíbrio termodinâmico. Tal evolução é consequência da segunda lei da termodinâmica, a qual introduz o conceito de irreversibilidade em Física.

Recentes desenvolvimentos da termodinâmica, contudo, mostram que dissipação e irreversibilidade não são

necessariamente incompatíveis com um aumento da "ordem" no sistema (Nicolis 1981).

Em presença de não linearidades, e com o sistema bem longe do equilíbrio termodinâmico (caso o sistema esteja a uma pequena distância do equilíbrio, em geral é possível fazermos uma aproximação linear (Glansdorff e Prigogine 1974 Cap. 3), aparecem novas soluções para as equações de evolução quando certos parâmetros variam, ocorrendo o que se denomina bifurcação (Nicolis e Prigogine 1977 Caps. 5 e 6).

Essas soluções bifurcativas, as quais apresentam, geralmente, padrões espaciais e/ou temporais, são as estruturas dissipativas. A distância ao equilíbrio é normalmente mantida através de fluxo de matéria e energia entre o sistema e sua vizinhança.

É bastante grande o número de exemplos relativos às estruturas dissipativas em vários campos da ciência natural (Stakgold 1971). Assim, podemos citar as células de Bénard em hidrodinâmica (Kreuzer 1984 Cap. 4), ramificações dendríticas (Langer 1980), geração de luz coerente laser (Haken 1978 Cap. 8), sistemas biológicos (George 1974 p. 512) e reações químicas (Tyson e Light 1973, Caplan et al. 1973, Herschkowitz-Kaufman 1975).

Embora todos sejam alvos de atenção, o último tipo de sistema tem merecido intensos estudos. Este envolve somente reações químicas e processos de transporte como difusão, sem movimentos convectivos. Tais sistemas são genericamente denominados sistemas de reação-difusão (Fife 1979), e são descritos pelo conjunto de equações

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i + \mathcal{F}_i(C) \quad (I.1)$$

Na equação acima,  $C_i = C_i(x, t)$  representa a concentração do  $i$ -ésimo elemento químico, onde o índice  $i$  vai de 1 até  $n$  ( $n$  é o número de substâncias que participam das reações).  $D_i$  é o coeficiente de difusão para a espécie  $i$  e  $\mathcal{F}_i(C)$  é uma função da  $n$ -upla  $C = (C_1, C_2, \dots, C_n)$ , sendo o termo que descreve as reações químicas. Neste termo está presente a não linearidade do sistema.

Na apresentação acima dos sistemas de reação-difusão, referíamos-nos à reação e difusão de espécies químicas. Entretanto, equações do tipo (I.1) são frequentemente utilizadas para modelar uma população com muitas espécies, onde os indivíduos interagem entre si gerando ou eliminando outros indivíduos, além de se locomoverem de alguma maneira randômica.

Qualquer sistema com estas características, e que satisfaça algumas hipóteses adicionais, pode ser descrito por equações de reação-difusão (Fife 1979, Cap. 1). Por exemplo, estudos de dinâmica de populações em ecologia. Tal generalidade é responsável pela existência de vasta literatura sobre o assunto (cf. Fife 1979).

Retornando ao alvo de nossa atenção, qual seja os sistemas químicos propriamente ditos, os primeiros estudos visando a obter padrões espaciais ou temporais foram os trabalhos de Lotka (1910, 1920), onde é proposto um modelo simples de reações químicas autocatalíticas. Tais reações, na presença de fluxo de matéria através do sistema, apresentam oscilações temporais nas concentrações das espécies que se autocatalizam. Apesar deste modelo ser puramente hipotético, foram observadas

oscilações químicas em situações reais, tais como reações de óxido-redução (Bray 1921).

Turing (1952) publicou importante trabalho utilizando sistemas de reação-difusão. Nele foi proposto um modelo para a morfogênese, no qual o mecanismo responsável por tal fenômeno seriam reações químicas acopladas à difusão. O autor mostrou que um sistema com essas características, mesmo sendo originalmente homogêneo, é capaz de desenvolver estruturas espacialmente inhomogêneas, desde que as reações químicas possuam taxas apropriadas.

Neste caso, certas perturbações do estado homogêneo podem, ao invés de regredir, ser amplificadas, tornando tal estado instável, o que daria origem a padrões espaciais associados à diferenciação celular que ocorre nos organismos vivos. Tal trabalho serviu de base para teorias mais recentes sobre morfogênese (Hiernaux e Erneux 1982).

Belousov (1958) descobriu que a oxidação do ácido cítrico pelo bromato na presença de íons de cério não caminhava para o equilíbrio de maneira uniforme, como a maioria das reações químicas. Mas oscilava com frequência bem característica entre um estado incolor e outro amarelo. Este sistema foi posteriormente estudado por Zhabotinskii (1964) sendo hoje conhecido como reações de Belousov-Zhabotinskii (B-Z).

Interessante modelo, constituído por conjunto de equações diferenciais ordinárias, foi proposto por Field e Noyes (1974) para explicar as reações de B-Z, que ficou conhecido pelo nome de "Oregonator".

Nesse meio tempo, Prigogine e Nicolis (1967) mostraram que um sistema particular de reações químicas com difusão,

baseado no modelo de Turing, possuía soluções que eram espacialmente inhomogêneas. Neste trabalho foi utilizada, provavelmente pela primeira vez, a expressão "estrutura dissipativa".

Posteriormente, Prigogine e colaboradores da escola de Bruxelas publicaram outros trabalhos na mesma linha (Prigogine e Lefever 1968, Prigogine et al. 1969, Herschkowitz-Kaufman e Nicolis 1972, Auchmuty e Nicolis 1975), estabelecendo um modelo que consiste em um conjunto de reações químicas, denominado "Brusselator". Hoje em dia, boa parte dos estudos envolvendo equações de reação-difusão baseiam-se em reações de B-Z ou análise do Brusselator (Nicolis e Auchmuty 1974, Tyson 1973, Tyson 1976).

Os chamados Anéis de Liesegang podem ser classificados como sistemas de reação-difusão. Tais estruturas, a serem descritas detalhadamente no próximo capítulo, surgem em processos que envolvem reação química e difusão de substâncias que formam um produto pouco solúvel. Os Anéis são formados pela precipitação de tal produto. A característica peculiar deste fenômeno reside no fato da precipitação não ocorrer de maneira contínua, mas somente em faixas discretas, formando um padrão espacial.

Existe, entretanto, uma diferença entre os Anéis de Liesegang e outros sistemas de reação-difusão comentados anteriormente. Para análise dos Anéis, o termo não linear  $\mathcal{F}(C)$  da equação (I.1) deve descrever a precipitação do produto da reação.

A precipitação, sendo uma transição de fase de primeira ordem, não é fenomenologicamente descrita de maneira tão simples

como os processos de reação química e difusão, o que dificulta a análise das equações para os Anéis de Liesegang. Além disso, como mostrado em trabalhos recentes (Dee 1986, LeVan e Ross 1987), a descrição dos Anéis é bastante sensível à escolha do termo de precipitação.

O primeiro estágio da precipitação é a formação de núcleos, ou seja, pequenos aglomerados de moléculas. Tal processo tem caráter estocástico, e a escolha do modelo para sua descrição é crucial no estudo dos Anéis.

Outro ponto polêmico é se a nucleação ocorre somente nos locais onde se formarão os Anéis de Liesegang ou ao longo de todo o espaço. O primeiro caso é chamado de pré-nucleação, pois o fenômeno que determina a localização dos Anéis é a ocorrência, anterior à nucleação, de supersaturação nestas regiões. Caso contrário, quando o fator determinante está ligado a instabilidades de crescimento dos núcleos já formados em todo espaço, diz-se que o processo é de pós-nucleação.

Apesar de ainda ser uma questão em aberto, utilizaremos, no presente trabalho, um modelo de pré-nucleação. Baseados neste modelo, iremos escolher um particular conjunto de equações diferenciais que descreva o processo físico de interesse. Feito isso, o próximo passo é decidir como analisá-lo.

Como já mencionado, iremos estudar o comportamento das soluções do sistema de equações que descrevem os Anéis. Nosso interesse focaliza-se em analisar como as soluções são alteradas pela variação das concentrações iniciais dos reagentes.

Existem várias maneiras de abordar este problema, dentre as quais destacam-se três. A primeira, mais geral e qualitativa, utiliza-se de técnicas topológicas para classificar diferentes

tipos de comportamento para um dado modelo. Fundamentação matemática tem sido desenvolvida para esta abordagem, onde podemos incluir a teoria de catástrofe (Thom 1975) e a de singularidade (Golubitsky e Guillemin 1973).

Uma segunda maneira consiste na utilização de técnicas analíticas aproximadas, como linearização das equações nas vizinhanças de pontos singulares (Nicolis e Prigogine 1977 Cap. 7) e expansões assintóticas (Fife 1978), de maneira a se construir descrições locais para as estruturas dissipativas. Uma das vantagens destes métodos é a descrição explícita das soluções, mesmo que aproximada. Todavia, em boa parte das situações, obtêm-se somente soluções particulares em torno de certos pontos.

Finalmente, quando se deseja uma análise do comportamento das soluções para um conjunto de valores dos parâmetros, ou quando se necessita de soluções precisas para comparação com resultados experimentais, o método empregado é a análise numérica (Kubicek e Marek 1983).

É este último que utilizaremos, visto que nosso sistema de equações será solucionado sem aproximações (exceto as utilizadas na construção das equações). Isto impossibilita a obtenção de soluções analíticas dada a complexidade das equações.

O que iremos fazer é resolver o sistema de equações proposto para um conjunto de concentrações iniciais dos eletrólitos, as quais serão os parâmetros de controle. Utilizaremos o método numérico de diferenças finitas (Ames 1969) por ser, ao mesmo tempo, confiável e de fácil aplicação. Uma descrição do método e sua implementação é exposta no Apêndice.

## ANÉIS DE LIESEGANG

O fenômeno da precipitação periódica, ou Anéis de Liesegang, é conhecido há muitos anos, sendo a sua descoberta geralmente atribuída ao químico Raphael E. Liesegang (1896a,b), donde o nome do fenômeno, embora há quem afirme ter sido inicialmente observado por Runge (1855; cf. *Flicker e Ross 1974*).

Na experiência original de Liesegang, um cristal de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) era colocado sobre uma lâmina de vidro, recoberta com uma solução diluída de dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) em gelatina. O precipitado de dicromato de prata ( $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) não se formava continuamente a partir do cristal de nitrato de prata, como seria de se esperar, mas era, outrossim, caracterizado pela presença de espaços vazios, ou seja, formava-se em bandas concêntricas, ou anéis, em torno do cristal.

Esse comportamento inesperado despertou (e ainda desperta) o interesse de um grande número de pesquisadores (*Stern 1967*), dando origem a uma vasta coleção de trabalhos experimentais e à formulação de várias teorias, não existindo ainda, após tantos anos, um modelo totalmente aceito (*Schibeci e Carlsen 1988*).

De forma alguma isso se deve à incapacidade das teorias em descrever o fenômeno, visto que soluções periódicas em bom acordo qualitativo com os dados experimentais são obtidas através de vários modelos (*Prager 1956, Keller e Rubínov 1981, Dee 1986, LeVan e Ross 1987*). As controvérsias existem porque, apesar dos Anéis serem estudados há tanto tempo, ainda perduram dúvidas sobre os processos responsáveis pela sua formação (*Pillai et al*

1980a).

Os modelos têm, em geral, procurado descrever a formação dos Anéis através de mecanismos envolvendo a difusão, reação química e posterior precipitação.

No tocante à difusão, não há dúvidas quanto à sua importância e como tratá-la. Com relação à reação química, muitos autores não se preocupam com esta etapa, transferindo o problema para a descrição da precipitação. Aqui surgem as divergências.

Ainda não é claro como este processo ocorre e dá origem aos Anéis, pois poucos estudos foram realizados no sentido de se acompanhar a evolução do precipitado desde seus estágios iniciais. Controvérsias existem sobre a formação de um estado coloidal antes do aparecimento dos Anéis, ou ainda, em que estágio é definida a formação dos mesmos (i.e. se antes ou depois da fase de nucleação).

Além destes problemas, a aplicação de um modelo para se fazer uma comparação precisa com a experiência necessitaria da inclusão de outros fenômenos, tais como adsorção do eletrólito interno, influência de pH, estrutura do gel, impurezas etc. Isto dificulta sobremaneira a análise teórica.

A seguir, faremos uma discussão sobre os principais fatores que influenciam a formação dos Anéis e uma breve resenha das principais teorias.

## II.1 Principais características

Experimentalmente, a quantidade de dados acumulados ao longo de quase um século de pesquisas em Anéis de Liesegang toma um vulto significativo. Muitos trabalhos foram feitos na

tentativa de se provar uma ou outra teoria, levando à situação, como observado por Hedges (1932), que todas as teorias são incompletas, pois sempre é possível encontrar um experimento no qual uma condição necessária da teoria não seja satisfeita.

A variedade de substâncias que formam Anéis é enorme, tendo-se afirmado que todas as reações que produzem precipitado poderiam ocorrer ritmicamente quando sujeitas às condições apropriadas (Stern 1954, Kanniah et al 1981a). Apesar da afirmação parecer um pouco ambiciosa, o número de reações que dão origem ao fenômeno da precipitação periódica é realmente grande.

Isemura (1939) apresenta uma lista de mais de 30 reações em gelatina, enquanto Morse (1930) analisa vinte e seis reações que manifestam periodicidade em soluções aquosas. Além disso, os Anéis de Liesegang podem ser formados também na fase de vapor (Goodeve et al 1934), em sólidos (Klueth e Mullins 1969a), ou ainda em sistemas poliméricos (Feeney et al 1985), caracterizando a variedade do fenômeno.

As experiências sobre os Anéis são, em geral, ou efetuadas em tubos de ensaio, levando à formação de bandas verticais (figura II.1a), ou em placas horizontais, onde são obtidos Anéis concêntricos (figura II.1b), como nas experiências originais de R. Liesegang. Apesar destes serem os resultados padrões nas experiências sobre Anéis de Liesegang, é possível a obtenção de estruturas mais complexas, como, por exemplo, bandas espirais em tubos de ensaio (Brand et al 1986).

Na maioria das experiências, utiliza-se um gel como meio dispersor. Um dos reagentes é adicionado ao gel antes deste solidificar, sendo geralmente chamado de eletrólito interno. Após a solidificação do gel, o outro reagente (eletrólito

externo) é colocado no topo do tubo (ou no centro do disco), difundindo-se através do gel.

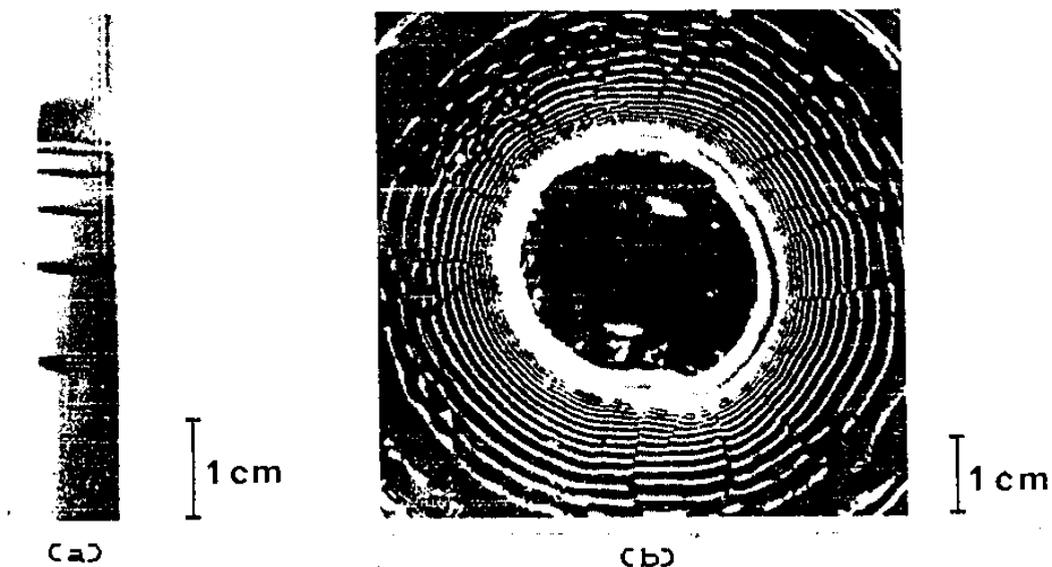


Figura II.1 (a) Anéis de Liesegang em tubos de ensaio; (b) em placas horizontais (Muller e Venzl 1983).

A partir da interface de contato gel-eletrólito externo, forma-se uma região contínua de precipitação, e, após essa região, obtêm-se as bandas descontínuas (figura II.1). A estrutura das bandas é também bastante rica, sendo em geral composta por cristais dos mais variados tipos: grandes, microcristais ou em forma de agulhas (Stern 1954, Henisch 1973 p. 18) dentre outros. Além das bandas que constituem os Anéis, observa-se, muitas vezes, a formação de estruturas entre as regiões de precipitação, as quais recebem o nome de bandas secundárias (Isemura 1939, Ramaiah 1939).

Um estudo extenso sobre a formação de Anéis em géis foi realizado por Isemura (1939), embora quase todos os artigos experimentais utilizem um meio gelatinoso. Nesse trabalho

Isemura apresenta dados que demonstram a influência do gel na formação dos Anéis. A concentração, pH e tipo de gelatina empregada são fatores que alteram ou até mesmo impedem (dependendo dos valores) a formação dos Anéis.

É importante observar que a presença de um gel, apesar de sua marcada influência, não é essencial à formação dos Anéis, como já foi mencionado anteriormente. Já em 1903, Morse e Pierce (1903) chamaram a atenção para o fato da precipitação rítmica ocorrer em água pura.

Um estudo bem extenso desse caso pode ser encontrado em Morse (1930), onde ele conclui que, qualquer teoria que tente explicar a precipitação periódica deve evitar introduzir efeitos envolvendo propriedades especiais de géis ou outros colóides.

A utilização de géis deve-se, basicamente, à sua característica de evitar correntes convectivas, o que facilita a execução das experiências.

Outros fatores importantes são as concentrações do eletrólito interno e externo. Normalmente, afirma-se que a concentração do eletrólito externo deve ser significativamente maior que a do eletrólito interno (Stern 1954). Realmente observa-se que, quanto maior a concentração do eletrólito externo, maior o número de Anéis formados e menor a distância entre eles, tornando-se contínua a precipitação para concentrações muito altas (Isemura 1939).

Algumas observações indicam que um parâmetro importante seria a diferença entre a concentração dos dois eletrólitos, e não os seus valores absolutos (Muller et al 1982a). Em geral, qualquer dos dois reagentes pode ser feito eletrólito externo ou interno, apesar de em alguns casos ocorrerem alterações devido a

essa troca (Isemura 1939).

Com relação à temperatura, tanto a solubilidade do precipitado, como a velocidade de difusão, são por ela influenciadas, o que leva, obviamente, a uma alteração nos Anéis. Com o aumento da temperatura, menos bandas são formadas, e a distância entre elas aumenta, apesar do inverso ocorrer em certos casos (Isemura 1939). Alguns fatores que também podem influenciar a formação dos Anéis são: luz (Kant 1963), presença de impurezas no gel (Hillson 1961) e valor do pH (Pillai et al 1980a).

Outra característica importante dos Anéis é que, à medida que a distância até o ponto de contato dos eletrólitos aumenta, a separação entre as bandas também aumenta ("normal spacing"). Mais uma vez, entretanto, o oposto pode ocorrer ("revert spacing"), dependendo da concentração dos reagentes (Kanniah et al 1981b, Flicker e Ross 1974).

Se  $X_n$  e  $T_n$  denotam a posição e tempo de formação da  $n$ -ésima banda, respectivamente, observa-se em geral (Kanniah et al 1981b, Pillai et al 1980b) que as razões  $P_n = X_{n+1}/X_n$  e  $Q_n = X_n^2/T_n$  são aproximadamente constantes, que dependem das concentrações iniciais. A primeira relação é conhecida como lei dos espaçamentos ou relação de Jablczynski (1923), a quem é atribuída sua descoberta, e a segunda relação é chamada de lei temporal.

Relações mais complexas foram propostas para levar em conta o fenômeno do "revert spacing" (Kanniah et al 1981a). Além disso, tais relações tendem a não ser obedecidas à medida que o gradiente de concentração entre os eletrólitos é reduzido (Muller et al 1982a). Observações demonstram que quanto mais o gradiente diminui, a localização dos Anéis deixa de ser determinista,

tornando-se estocástica (Kai et al 1983).

As soluções dos eletrólitos devem ser potencialmente supersaturadas com relação ao produto da reação, pois de outro modo a solução resultante seria estável com relação à precipitação. Observa-se que, nos locais onde os Anéis se formam, há supersaturação do produto final da reação precedendo o aparecimento do precipitado, mesmo na presença de cristais pré-existentes (Van Hook 1938).

Kai et al. (1982) observaram a formação de partículas coloidais anteriores ao aparecimento dos Anéis. Essa observação é bastante importante, pois levanta a questão se a formação dos Anéis seria um fenômeno de pré-nucleação - ou seja, a localização dos Anéis seria determinada por eventos anteriores à nucleação - ou de pós-nucleação, onde primeiramente ocorreria a nucleação ao longo de toda a solução, e só depois é que haveria a formação dos Anéis.

A questão da formação de uma dispersão coloidal anterior ao aparecimento dos Anéis já havia sido levantada por Dhar e Chatterji (1922) com a teoria de coagulação, que assumia ser a precipitação ocasionada pela coagulação do colóide. Esta teoria foi revista por Shinohara (1970, 1974), e, apesar de alguns trabalhos a utilizarem para explicar seus dados experimentais (Ambrose et al 1982, Kanniah et al 1982b, Krishnan et al 1982), ela, hoje em dia, não possui, aparentemente, mais adeptos, tendo em vista que suas hipóteses não seriam convincentes (Venzl 1986b)

A idéia da formação de partículas coloidais antes da fase precipitada, entretanto, não foi abandonada, tendo sido realizados alguns estudos para comprová-la (Muller e Venzl 1983, Muller et al 1982b, Kai et al 1982). O fato da formação dos

Anéis de Liesegang ser um fenômeno de pré ou pós-nucleação é crucial do ponto de vista teórico, sendo ainda objeto de discussões, como veremos a seguir. Entendemos que um maior esforço experimental deve ser dedicado ao esclarecimento desse aspecto.

## II.2 Modelos teóricos

Em 1897, logo após a publicação do artigo original de R. Liesegang, Wilhelm Ostwald (1897) publicou uma explicação para o fenômeno, cuja idéia básica permanece até hoje presente em inúmeros trabalhos. Seu modelo ficou conhecido com o nome de Teoria de Supersaturação.

Ostwald supôs que a precipitação não ocorria tão logo o produto da reação se formasse, mas somente após ser atingido um certo grau de supersaturação. Ou seja, inicialmente haveria a difusão dos íons, o que iria aumentando o valor do produto de solubilidade, até que, em algum ponto, atrás da frente de difusão, o valor crítico de supersaturação seria atingido, o que provocaria a precipitação nesse local.

Os íons em solução, em torno desse local, difundir-se-iam para o núcleo de precipitação, deixando um vazio, o que impediria a ocorrência da precipitação em outros pontos, pois o valor crítico de supersaturação não seria alcançado. A partir desse momento, é como se tudo começasse novamente, podendo o primeiro Anel ser considerado como uma nova origem de contato entre os eletrólitos, o que acarretará a precipitação somente a certa distância (ponto onde o valor crítico será atingido novamente).

Tal processo repetir-se-á, formando assim uma série de

bandas descontínuas. À medida que isto ocorre, as concentrações diminuem, o que provocará um aumento na separação entre as bandas ("normal spacing"). Um argumento contrário à tese de supersaturação é que ela não seria capaz de explicar o fenômeno de "revert spacing" (Flicker e Ross 1974). Essa teoria, como se nota, é de pré-nucleação, pois o local onde ocorre a precipitação é determinado pelo valor do produto de solubilidade dos íons antes que ocorra a nucleação.

Apesar de engenhoso, o modelo possuía vários oponentes. Um dos principais era Hatschek (1912), que argumentava ser possível a formação dos Anéis mesmo em presença de cristais do precipitado, colocados antes da difusão. O argumento de Hatschek baseava-se no princípio de que não existiria supersaturação nos locais onde há fase sólida.

Muitos trabalhos foram feitos com o intuito de provar que a teoria de supersaturação é compatível com os experimentos de Hatschek. Dentre eles, Notboom (1932) argumentava que o cristal pré-existente adsorveria gelatina. Esta adsorção evitaria que os cristais agissem como núcleos para a precipitação, criando um efeito de "encapsulação", o qual também foi sugerido por Morse (1930), que obteve Anéis em meio aquoso na presença de cristais.

Morse observa que, se o gradiente de concentração entre a solução e os cristais for pequeno, a velocidade de crescimento dos mesmos será também baixa, o que não impediria a formação dos Anéis. Além disso, experimentalmente, observou-se o fenômeno de supersaturação mesmo na presença de cristais (Van Hook 1938).

Em meio a essa polêmica, outras teorias foram propostas. Em 1922, Bradford (1922) tentou explicar os espaços vazios entre

Anéis como sendo causados pela adsorção do eletrólito interno pelo precipitado. Para essa teoria, um ponto importante seria o grau de dispersão do precipitado, que determina a capacidade de adsorção. Para se obter a adsorção necessária à formação dos Anéis, as partículas do precipitado não poderiam ser, nem muito grandes, nem muito pequenas. Se um desses casos ocorresse, não haveria formação de Anéis (Stern 1954).

A explicação de Bradford não era satisfatória, pois tanto Hatschek (1925) como Morse (1930) mostraram ser possível a formação de Anéis com o crescimento de cristais grandes. Apesar da adsorção realmente ocorrer, ela não consegue, sozinha, explicar todos os fenômenos observados.

Outro modelo proposto nesse período, foi a chamada teoria de coagulação (Dhar e Chatterji 1922, 1927). Sua principal característica é a hipótese segundo a qual a substância a ser precipitada seria produzida, primeiramente, como uma dispersão coloidal, e não como uma solução supersaturada, o que caracteriza uma teoria de pós-nucleação.

Segundo o modelo, o precipitado se formaria devido à coagulação (ou floculação) do colóide, ocasionada pelo eletrólito em difusão. Os espaços vazios entre os Anéis seriam causados pela adsorção ou nova floculação das partículas coloidais que se difundiriam para regiões onde já ocorrera a precipitação.

A principal dificuldade dessa teoria é no tocante à difusão das partículas coloidais. Em geral, tais partículas não conseguem difundir-se por distâncias apreciáveis, tornando difícil a visualização de um mecanismo possível que permita às partículas peptizadas viajarem até o Anel de precipitação (Stern 1954). Outro argumento contrário é a formação de Anéis de

Liesegang em sólidos, onde as bandas não seriam formadas pela coagulação de um colóide (Klueh e Mullins 1969a).

Apesar dessas dificuldades, a teoria de coagulação, juntamente com a teoria de Ostwald, foi uma das poucas que sempre possuiu adeptos (Traetteberg e Devik 1962, Devik 1962).

Shinohara (1970, 1974), posteriormente, reviu o modelo, o qual assumia ser o precipitado formado também pela floculação da dispersão coloidal, evitando, porém, a necessidade da difusão das partículas coloidais. Alguns trabalhos experimentais utilizaram esta nova teoria para justificar seus resultados (Kanniah et al 1982a, Krishnan et al 1982, Ambrose et al 1982), mas, recentemente, ela foi questionada em suas hipóteses (Muller e Venzl 1983, Venzl 1986a).

Outra explicação para a ocorrência de Anéis de Liesegang foi proposta por Wo. Ostwald (1925), conhecida como teoria da onda de difusão. A principal diferença entre ela e as outras é a importância dada ao produto solúvel formado na reação, importância que, hoje em dia, também não é levada em consideração. Seu argumento baseia-se em duas idéias:

- i Em todas as reações que dão origem a Anéis, três principais ondas de difusão formam-se e interferem entre si. Duas são devidas à difusão dos reagentes iniciais, uma contra a outra, enquanto a terceira forma-se no ponto de contato, caminhando nas duas direções simultaneamente;
- ii Muitas reações periódicas são reversíveis, no sentido da lei de ação das massas. Ou seja, o eletrólito que é formado pode inibir a reação posterior.

É fundamental a esta teoria que a reação de precipitação seja auto-inibidora. A principal objeção, contudo, está no fato de existirem sistemas de Anéis que não contêm um terceiro eletrólito (*Liesegang* 1915). Apesar do eletrólito solúvel afetar a precipitação ele não é essencial.

Já Bolam e Donaldson (1933) explicavam os espaços entre os Anéis como sendo causados pela repulsão coulombiana entre os íons adsorvidos no precipitado e os em solução. A precipitação só ocorreria novamente quando a distância fosse suficiente para que a repulsão se tornasse negligível.

Esse ponto de vista é consistente com algumas relações quantitativas sobre os Anéis, mas apesar da repulsão coulombiana realmente existir, a principal causa do processo de difusão é o gradiente de concentração dos íons, e não a repulsão. Além desta, outras formulações que se baseavam em fenômenos eletrostáticos foram apresentadas (*Christomanos* 1950, *Gold* 1964) sem maiores repercussões.

Como pode ser observado, vários modelos foram propostos na tentativa de se explicar o fenômeno da formação dos Anéis, nenhum sendo completamente aceito, pois sempre era possível, como já mencionamos, encontrar um fato experimental que lhe fosse contrário. Apesar disso, a teoria de Ostwald era a que explicava de maneira mais satisfatória as propriedades qualitativas dos Anéis (*Holmes* 1918, *Van Hook* 1941, *Stern* 1954).

Isso fez com que ela se tornasse a mais aceita, como pode ser visto nas palavras de Wagner (1950) - "Apesar da opinião contrária de alguns autores, a teoria de supersaturação de Wilhelm Ostwald é atualmente adotada pela maioria dos pesquisadores".

Vários modelos matemáticos foram apresentados com o objetivo de quantificá-la. Estes baseavam-se em equações diferenciais para descrever a difusão, juntamente com a condição do limite metaestável para a precipitação. Alguns trabalhos nesta linha foram desenvolvidos por Freundlich (1932), Van Hook (1941), Wagner (1950) e Prager (1956), dentre os quais se destaca este último, que propôs um sistema de equações do tipo

$$\begin{aligned} \frac{\partial a}{\partial t} &= D_a \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} \\ \frac{\partial b}{\partial t} &= D_b \frac{\partial^2 b}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (\text{II.1})$$

onde  $D_a$  e  $D_b$  são os coeficientes de difusão, e  $a$  e  $b$  as concentrações dos eletrólitos externo e interno respectivamente.

A precipitação ocorre quando o produto de solubilidade  $K_{ps} = a^{\nu_a} b^{\nu_b}$ , atinge o valor crítico  $K_c$ . Na relação anterior,  $\nu_a$  e  $\nu_b$  são os coeficientes estequiométricos da reação química. Aplicando as condições iniciais e de contorno apropriadas, Prager conseguiu obter bons resultados qualitativos.

Um problema deste modelo, e de outros que utilizavam a idéia do limite metaestável, é o pouco interesse pela precipitação. Nas palavras do próprio Prager - "...o fenômeno de Liesegang, provavelmente, não depende seriamente do mecanismo detalhado de nucleação e crescimento das partículas ...". Essa, como veremos, não é a posição considerada atualmente.

Outros trabalhos (Meeks e Veguilla 1961, Zeldovich 1962, Klueh e Mullins 1969b) foram posteriormente realizados com relativo sucesso, o que mais reforçou a posição do modelo.

A partir de 1974, entretanto, com o artigo de M. Flicker

e J. Ross, o modelo de Ostwald foi seriamente posto em dúvida, tendo sido proposta uma explicação alternativa, similar à teoria de coagulação.

Os principais dados contrários ao modelo de Ostwald levantados por Flicker e Ross são:

- i Obtenção de Anéis na presença de cristais pré-existentes, evidência contrária à supersaturação;
- ii Evidências da formação de colóides antes do aparecimento das bandas (Kai et al 1982);
- iii Existência de Anéis com "normal" e "revert spacing", enquanto a teoria de Ostwald só prediz "normal spacing";
- iv Dificuldade por parte da teoria de supersaturação em explicar a evolução de estruturas secundárias.

Finalmente, um ponto considerado fundamental foi a obtenção de estruturas espacialmente inhomogêneas a partir de dispersões uniformes, ou seja, na ausência de gradientes de concentração. Isto, a princípio, elimina a aplicação da teoria de Ostwald na análise deste fenômeno.

Para a explicação da precipitação periódica, Flicker e Ross propõem mecanismo baseado em instabilidades químicas. Esse modelo segue a linha dos trabalhos sobre instabilidade em sistemas de reação-difusão (Turing 1952, Prigogine e Nicolis 1967).

Os autores mostram que reações autocatalíticas para o crescimento e formação de partículas coloidais, acopladas à difusão, levam ao aparecimento de inhomogeneidades macroscópicas, mesmo na ausência de gradientes de concentração.

Ao contrário da teoria de supersaturação, o ponto mais importante do modelo diz respeito ao processo de nucleação e crescimento dos cristais. A autocatálise é justamente introduzida para descrever a nucleação.

A diferença de enfoque leva à divisão das teorias em dois tipos básicos: as teorias de pré-nucleação, como a de Ostwald, em que antes da precipitação existe uma solução supersaturada, ocorrendo a nucleação somente nos pontos onde foi ultrapassado o valor crítico metaestável (a nucleação é descontínua e seu padrão espacial determina a localização das bandas); e as teorias de pós-nucleação, como a de Flicker e Ross, onde, inicialmente, ocorre a nucleação em todos os locais, originando uma solução coloidal, e só posteriormente, devido a instabilidades, ocorre a precipitação.

Poucos anos depois, em 1978, um novo modelo de pós-nucleação, semelhante ao de Flicker e Ross, foi proposto pelo grupo de Indiana (Feinn et al 1978, Lovett et al 1978). A diferença entre as duas teorias está na origem da instabilidade, a qual seria cinética, neste último, e devida a uma competição entre as partículas pelo seu crescimento.

Supõe-se que a taxa de crescimento das partículas seria função do seu tamanho. Para determinados valores da supersaturação, partículas pequenas teriam uma velocidade de crescimento negativa, ou seja, seriam redissolvidas. Desta forma, após a nucleação, partículas maiores tenderiam a crescer às custas das menores (Lifshitz e Slyozov 1961), e uma flutuação no seu raio médio poderia ser amplificada, ocasionando o aparecimento de estruturas macroscópicas.

Uma série de trabalhos teóricos (Venzl e Ross 1982b,

Feeney et al 1983, Venzl 1986a) foram, posteriormente, realizados com o objetivo de aperfeiçoar o modelo acima citado; bem como vários artigos experimentais (Kai et al 1982, Muller et al 1982a,b, Kai et al 1983, Muller e Venzl 1983) foram publicados com o propósito de evidenciar a existência de dispersão coloidal antes da formação dos Anéis, o que caracterizaria um mecanismo de pós-nucleação.

A maior dificuldade destes modelos é que eles não explicavam, concretamente, a formação de regiões descontínuas de precipitação na presença de gradientes de concentração. Não havia sido deduzido que a localização dessas regiões obedecem, em certos casos, leis deterministas como a relação de Jablczynski.

O único fato realmente demonstrado é que o mecanismo de instabilidades cinéticas era capaz de explicar a formação de padrões inomogêneos e aleatórios em soluções inicialmente homogêneas. Desta forma, portanto, não havia evidências convincentes que descartassem os modelos baseados na teoria de supersaturação.

Keller (1980) e Keller e Rubinow (1981) formularam uma teoria de supersaturação nos moldes da de Ostwald. A diferença entre ela e a de Prager reside na inclusão de termos que descrevem as reações químicas. Não há ainda, entretanto, preocupação em detalhar o processo de nucleação.

Com base nesta limitação, Venzl e Ross (1982a) argumentaram que um modelo de supersaturação, que descrevesse minuciosamente a precipitação, não seria capaz de explicar a formação de Anéis de Liesegang. Eles propuseram equações semelhantes às de Prager, mas incluíram termos descritores da nucleação e posterior crescimento das partículas. Com a

particular escolha que os autores fizeram destes termos, eles obtiveram uma nucleação espacialmente contínua, concluindo com isto que a hipótese de pré-nucleação era incorreta.

Apesar disso, a teoria de Ostwald não foi abandonada. Novos modelos surgiram, todos, agora, preocupados em discutir cuidadosamente a fase de nucleação.

Smith (1984) propôs o que ele chamou de reinterpretação da teoria de Ostwald. A idéia da supersaturação é mantida, mas a existência de um simples limite metaestável é trocada por um modelo mais realista, onde se procura levar em conta a formação de partículas coloidais anteriores ao aparecimento do precipitado. O autor, entretanto, não entra em maiores detalhes sobre o processo de precipitação.

Dee (1986), posteriormente, considera, basicamente, as mesmas equações que Venzl e Ross (1982a) utilizaram para mostrar que a teoria de Ostwald era incorreta. Ele usa, entretanto, outra expressão para a taxa de nucleação, construída a partir de teorias para transições de fase de primeira ordem. Argumenta, ainda, que a taxa de nucleação aplicada por Venzl e Ross (1982a) não possuía a dependência funcional correta com a supersaturação.

Esta seria uma rápida variação daquela taxa em torno de um valor crítico de supersaturação. O número de núcleos formados, por unidade de tempo, passaria de um valor quase nulo para um valor bem grande, quando este ponto crítico fosse atingido. Tal comportamento seria crucial para explicar a estrutura dos Anéis de Liesegang.

Dee (1986) afirma, ainda, que as instabilidades cinéticas realmente ocorreriam, mas afetariam somente a morfologia intra-bandas em estágios posteriores da evolução dos

Anéis, e, portanto, não teriam papel na formação inicial dos padrões observados. Com este modelo, mostra, ao contrário de Venzl e Ross (1982a), que uma teoria de supersaturação produz bandas descontínuas.

Por outro lado, Venzl (1986a,b) publicou dois artigos defendendo uma teoria de pós-nucleação, revisando a idéia da competição no crescimento das partículas como mecanismo responsável pela formação dos padrões. Pela primeira vez este mecanismo foi aplicado para um sistema com gradiente de concentração (Venzl 1986b). Após algumas simplificações, o Autor consegue derivar a lei espacial para os Anéis de Liesegang,

Finalmente, LeVan e Ross (1987) realizaram estudos detalhados sobre os estágios iniciais da formação dos Anéis, concluindo que um modelo na linha de Ostwald seria adequado à descrição do fenômeno, desde que, como já havia sido concluído por Dee (1986), a taxa de nucleação possuía a dependência correta com a supersaturação.

Após quase um século de estudos, como ficou evidenciado, o fenômeno dos Anéis de Liesegang não possui uma explicação universalmente aceita. Nenhum modelo, além disso, foi utilizado para se estudar como as soluções variam em função de parâmetros de controle, tais como as concentrações iniciais dos eletrólitos. Todas as teorias só se preocuparam em mostrar que era possível obter a precipitação descontínua.

Considerando que as observações mais recentes (LeVan e Ross 1987) defendem uma teoria de Ostwald que descreva adequadamente a fase de nucleação, utilizaremos no presente trabalho um modelo deste tipo.

## SISTEMA DE EQUAÇÕES

Discutimos no capítulo anterior os vários fenômenos que influenciam a formação dos Anéis de Liesegang. Iremos agora analisar, de maneira sucinta, cada um deles, de forma a podermos montar um sistema de equações diferenciais que descreva adequadamente o processo de formação dos Anéis.

Este sistema, como veremos posteriormente, será composto por equações diferenciais parciais não lineares. Isto, ao mesmo tempo em que torna a análise mais difícil, é responsável pelas características interessantes que se manifestam para certos valores dos parâmetros de controle.

## III.1 Aspectos gerais

Nosso modelo será para experiências executadas em tubos de ensaio, as quais produzem bandas distribuídas ao longo do eixo central do tubo (fig.II.1a). Tal geometria foi escolhida porque, assumindo que não ocorrem variações na direção perpendicular a este eixo, podemos nos ater a uma análise unidimensional.

A explicação detalhada de uma experiência nos levaria a formular um sistema de equações do tipo

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \text{Fontes} - \text{Sumidouros} \quad (\text{III.1})$$

onde  $\rho_i$  denota a concentração dos reagentes.

A literatura experimental demonstra que, para uma descrição precisa do processo de formação dos Anéis, deveríamos considerar no lado direito da equação III.1 uma série de fatores:

efeitos de evaporação, efeitos de impurezas, pH e até particularidades do gel ou meio utilizado como suporte para a experiência, além da difusão e precipitação.

Só iremos levar em conta, entretanto, os dois últimos acima citados. Isso porque acreditamos serem eles os responsáveis pelas características básicas dos Anéis. Os outros fatores poderiam ser importantes em alguns casos particulares, mas não seriam fundamentais à formação dos Anéis.

Os efeitos de evaporação, por exemplo, podem ser praticamente eliminados através de cuidados experimentais (Feinn *et al* 1978).

Efeitos de pH e do gel, apesar de influenciarem a formação, não são diretamente responsáveis por ela. Eles podem impedi-la se não forem escolhidos adequadamente (Isemura 1939), provavelmente por interferirem na difusão e precipitação. Mas, uma vez corretamente fixados, não serão determinantes na precipitação discreta. Exemplo disso é a possibilidade de se obter Anéis em água, vapor e em sólidos.

Com relação às impurezas, é certo ser a precipitação alterada por elas, pois estas constituem centros nucleadores (nucleação heterogênea). Essa influência foi descrita, por exemplo, no trabalho de Hillson (1961). Devido à grande generalidade dos Anéis de Liesegang, é razoável supormos que a distribuição de impurezas varia tanto de caso para caso que não deve ter um papel imprescindível. Além disso, há evidências da nucleação em géis ser homogênea (Dennis e Henisch 1967, Henisch 1973 cap.4).

Como vemos, os únicos fatores sempre presentes, na formação dos Anéis, são a difusão e a posterior precipitação do

produto da reação. Deste modo, a equação III.1 reduz-se a

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \text{Difusão} + \text{Precipitação} \quad (\text{III.2})$$

Antes de prosseguirmos, entretanto, é importante salientarmos que alguns autores (Keller e Rubnow 1981, Dee 1986) incluem na equação III.2 termos que descrevem a cinética da reação química. Esses autores consideram que os íons reagem entre si formando um produto pouco solúvel. Este produto é que difundiria e precipitaria.

Não iremos adotar este ponto de vista, pois acreditamos ser improvável que o produto da reação fosse estável suficiente para difundir-se. Ele tenderia a se dissociar novamente, não permanecendo em solução na forma molecular (Galembeck 1989).

Em nosso modelo, entendemos que os íons em solução difundem-se, sendo, posteriormente, adsorvidos no processo de crescimento dos cristais iônicos que produzirão os Anéis. Discutiremos a seguir, separadamente, cada um dos termos da equação III.2, de maneira a determinarmos expressões fenomenológicas que os descrevam.

### III.2 Difusão (Crank 1975, Jost 1960)

O processo de difusão é aquele pelo qual a matéria é transportada como resultado de movimentos moleculares aleatórios, o qual acaba levando a uma equalização da concentração. Apesar do movimento microscópico ser aleatório, observa-se um transporte efetivo de matéria das regiões de maior para as de menor concentração.

A teoria matemática para a difusão, em meios

isotrópicos, baseia-se na hipótese de que a taxa de transferência da substância difusora, através de uma seção de área unitária, é proporcional ao gradiente de concentração normal a esta seção, i.e.

$$J = - D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{III.3})$$

onde  $J$  é a corrente de difusão ou taxa de transferência por unidade de área,  $C$  é a concentração da substância difusora,  $x$  é a coordenada espacial e  $D$ , o coeficiente de difusão. A relação III.3 é conhecida como primeira lei de Fick.

O coeficiente  $D$  tem dimensão de  $(\text{comprimento})^2 \times (\text{tempo})^{-1}$ , sendo independente da unidade que se mede  $C$ . O sinal negativo em III.3 mostra-nos que o fluxo de matéria é oposto ao gradiente de concentração.

A equação diferencial para o processo de difusão pode ser deduzida da equação da continuidade, que em uma dimensão é escrita como

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (\text{III.4})$$

Deste modo, usando III.3, obtemos

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{III.5})$$

que é a conhecida equação de difusão, chamada de segunda lei de Fick.

Para obtermos III.5 consideramos que o coeficiente de difusão é constante, o que nem sempre é verdadeiro. Este pode

depende da concentração  $C$ , como na difusão de vapores orgânicos ou em substâncias poliméricas (Crank 1975 p.4). Para nós, entretanto,  $D$  é uma constante independente de  $C$ .

A difusão, sendo o processo responsável pelo transporte dos reagentes ao longo do tubo de ensaio, é o fator determinante dos tempos de formação dos Anéis. Uma experiência completa pode levar dias para atingir um estado estacionário.

Na difusão, o tempo característico depende da magnitude do coeficiente  $D$ . Para difusão em géis, tal coeficiente tem ordem de grandeza de  $10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  (LeVan e Ross 1987). Considerando que a distância a ser percorrida seja da ordem de 2 a 5 cm, e utilizando a equação de Einstein (1905)

$$x^2 = 2 D t \quad (\text{III.6})$$

entre o tempo  $t$ , o desvio quadrático médio da distância percorrida  $x$ , e o coeficiente de difusão  $D$ , obtemos tempos da ordem de 2 a 14 dias, o que está de acordo com os tempos obtidos experimentalmente.

### III.3 Precipitação

A passagem de uma substância da fase em solução para a forma de cristais, ou seja, a precipitação, é um processo físico o qual envolve a mudança do estado de agregação das moléculas.

Ela é classificada como transição de fase de primeira ordem. Outros exemplos desse tipo de mudança de fase são a condensação, evaporação, fusão, cristalização ou ainda a dissolução de alguma substância num meio líquido, i.e., o oposto da precipitação.

O estudo *per se* de transições de fase de primeira ordem constitui intensa área de pesquisa. Não é nosso objetivo fazer uma revisão sobre o assunto. O que necessitamos é um termo fenomenológico que descreva o número de partículas que passa da fase em solução para a fase precipitada, por unidade de tempo e de volume.

Embora não desejemos nos aprofundar demasiadamente no assunto da precipitação, para obtermos o termo desejado, será necessário discorrermos um pouco sobre o mecanismo das transições de fase de primeira ordem.

Para que ocorra uma mudança de fase, é necessário que o sistema não se encontre em equilíbrio, ou pelo menos não em um estado de equilíbrio estável. Caso contrário, não haveria transição alguma. O estado inicial deve, portanto, ser metaestável ou instável. Preocupar-nos-emos somente com a precipitação que ocorre via um estado metaestável, como são os estados superaquecidos, super-resfriados ou, como será de nosso interesse, supersaturados.

Teoria completa da dinâmica de transições de fase de primeira ordem deveria tratar, de forma adequada, uma variedade de processos físicos que ocorrem em escala de tempo e distâncias diferentes. Nesses incluem-se a nucleação e crescimento das partículas já formadas.

A mudança de um estado metaestável, para a fase estável, se inicia como resultado de flutuações, as quais dão origem a pequenas quantidades (ou regiões) da nova fase, que são chamadas de núcleos (Frenkel 1955 Cap. 7, Kahlweit 1970). A formação de gotas de um líquido, por exemplo, no meio do vapor.

Esse processo recebe o nome de nucleação. Se os centros

formadores de núcleos são impurezas, como grãos de poeira, a nucleação é chamada heterogênea. Caso contrário, de homogênea, a qual estudaremos (pois como já comentado, iremos desprezar o efeito das impurezas na formação dos Anéis).

A criação de um núcleo da nova fase envolve a formação de uma superfície, que é, geralmente, um processo energeticamente desfavorável. Desse modo, a estabilidade do núcleo depende da competição entre um aumento de energia devido à criação de uma superfície, e a diminuição da energia livre, por unidade de volume, na nova fase (Mullin 1972, Walton 1967).

Caso o núcleo seja menor que um certo tamanho, ele é instável e desaparece. Somente núcleos cujos tamanhos sejam maiores que um valor crítico são estáveis. O núcleo que possui exatamente esse valor é chamado de núcleo crítico.

A necessidade de uma flutuação, com um certo valor crítico, pode ser encarada como uma energia de ativação para a transição de fase, como nas reações químicas, o que garante a metaestabilidade do sistema (ver fig. III.2) (Walton 1967 cap.1).

Após o núcleo ter-se formado, ele continua a crescer através da incorporação dos íons em solução. Em estágios mais avançados do processo, quando o grau de supersaturação tornou-se pequeno, a formação de núcleos através de flutuações praticamente cessa, pois o tamanho do núcleo crítico aumenta com a diminuição da supersaturação (Kahlweit 1970).

Deste modo, alguns núcleos já formados, que eram anteriormente estáveis, passam a ser instáveis, sendo dissolvidos. Esse estágio, no qual os grãos maiores crescem às expensas dos menores, é chamado de coalescência, e dará origem ao estado final da transição ("*Ostwald ripening*") (Lifshitz e

Slyozov 1961).

Todas essas fases são passíveis de análise bastante complexa, sendo, em geral, estudadas separadamente. No presente trabalho, utilizaremos um modelo simples, que trate, simultaneamente, da fase de nucleação e posterior crescimento dos núcleos.

Consideremos um intervalo de tempo  $dt$ . Nesse intervalo, como já discutimos, o número de ions que passa para a fase precipitada se deve essencialmente a dois fatores. Um deles é a nucleação e, outro, o crescimento das partículas anteriormente nucleadas.

Vamos definir a taxa de nucleação  $\mathfrak{J}(x, t)$  como o número de núcleos críticos formados no tempo  $dt$ , no ponto  $x$ , por unidade de volume. Deduzimos, então, que o número de moles, por unidade de tempo e de volume, que passa para a fase sólida devido à nucleação vale

$$u_{\text{nucl.}} = \frac{4\pi r_c^3}{3\mathcal{A}v} \mathfrak{J}(x, t) \quad (\text{III.7})$$

onde  $r_c$  é o raio do núcleo crítico, admitido como sendo esférico,  $v$  é o volume molecular na fase precipitada e  $\mathcal{A}$ , o número de Avogadro.

Cabem, aqui, alguns comentários antes de prosseguirmos. Em primeiro lugar, o fato de estarmos considerando as partículas como esféricas é só uma aproximação. O erro dessa aproximação é pequeno se as partículas precipitadas forem suficientemente compactas (Nielsen e Sohnel 1971), como é, em geral, o caso dos Anéis de Liesegang.

O problema seria grande no caso de partículas extensas,

como dendritos. Além disso, em algumas situações, cristais de iodato de chumbo ( $PbI_2$ ), que é a substância que analisaremos no próximo capítulo, são esféricos (Walton 1967 cap.5).

Outro ponto é o fato de estarmos considerando o núcleo como um cristal em miniatura, possuindo as mesmas características como volume molecular, potencial químico, etc. Essa posição é muitas vezes criticada (Khamskii 1970), com o argumento que partículas tão pequenas não teriam as mesmas propriedades da fase precipitada final.

Para nossos propósitos, as aproximações são razoáveis, pois o mais importante para nós é a característica da taxa de nucleação variar rapidamente com a supersaturação, que é uma propriedade observada experimentalmente (Nancollas e Purdie 1964).

A equação (III.7) já é o termo que descreve a nucleação.

Resta, agora, obtermos a expressão para crescimento dos cristais. Para calcularmos o número de partículas que se ligam aos núcleos já formados, consideremos a figura abaixo

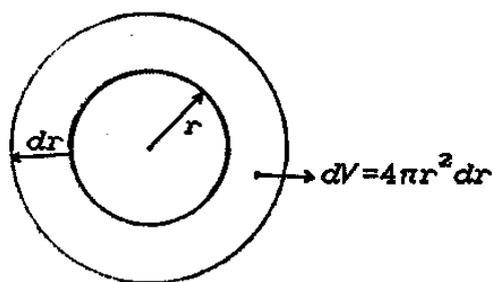


Figura III.1 Partícula nucleada de raio  $r$  sofre um aumento  $dr$  de seu raio no intervalo de tempo  $dt$ , como consequência do fluxo de monômeros, resultando num aumento de volume  $dV=4\pi r^2 dr$ .

O núcleo já formado sofre um aumento  $dr$  de seu raio, num

intervalo de tempo  $dt$ , devido ao fluxo das partículas. Com isso, o número de partículas adsorvidas pode ser escrito como

$$dN_{\text{cres.}}^{(1)} = \frac{4\pi r^2}{v} dr \quad (\text{III.8})$$

e, ainda, se quisermos por unidade de tempo e em unidades de moles, a equação anterior transforma-se em

$$u_{\text{cres.}}^{(1)} = \frac{4\pi r^2}{v} \dot{r} \quad (\text{III.9})$$

onde  $\dot{r} = \frac{dr}{dt}$  e  $u_{\text{cres.}}^{(1)} = \frac{1}{v} \frac{dN_{\text{cres.}}^{(1)}}{dt}$ .

O índice (1) na equação acima representa que calculamos a taxa somente para um núcleo. Para obtermos o termo desejado, vamos, primeiramente, definir  $r(x, t, t')$  como o raio no tempo  $t$ , de uma partícula que foi nucleada no tempo  $t'$ . Da mesma forma,  $\dot{r}(x, t, t')$  é a velocidade de crescimento do raio  $r(x, t, t')$  no tempo  $t$ , do núcleo formado no tempo  $t'$ .

Com isso, como o número de núcleos formados em um intervalo  $dt'$ , por unidade de volume, é  $\mathcal{J}(x, t')dt'$ , a taxa de crescimento, para os núcleos formados em  $dt'$  vale

$$u_{\text{cres.}}(t') = \frac{4\pi}{v} \mathcal{J}(x, t') r^2(x, t, t') \dot{r}(x, t, t') dt' \quad (\text{III.10})$$

Como desejamos a taxa para todos os núcleos formados entre  $t'=0$  e  $t'=t$ , obtemos finalmente

$$u_{\text{cres.}} = \frac{4\pi}{v} \int_0^t \mathcal{J}(x, t') r^2(x, t, t') \dot{r}(x, t, t') dt' \quad (\text{III.11})$$

que é a expressão desejada para o crescimento das partículas.

Deste modo, a taxa total de precipitação que utilizaremos fica

$$u_{\text{prec.}} = u_{\text{nucl.}} + u_{\text{cres.}} \quad (\text{III.12})$$

Este mesmo termo poderia ser obtido de outra forma (Dee 1986). Considerando as definições dadas anteriormente, o número de moles que se encontra na fase precipitada, por unidade de volume, pode ser escrito como

$$N(x, t) = \frac{4}{3\nu_A} \pi \int_0^l \mathfrak{Z}(x, t') r^3(x, t, t') dt' \quad (\text{III.13})$$

Por conservação de matéria, a taxa de crescimento  $u_{\text{prec.}}$  pode ser escrita como  $u_{\text{prec.}} = \dot{N}$ , e de III.13 obtemos

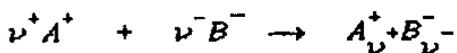
$$u_{\text{prec.}} = \frac{4}{3\nu_A} \pi \left[ 3 \int_0^l \mathfrak{Z}(x, t') r^2(x, t, t') \dot{r}(x, t, t') dt' + \mathfrak{Z}(x, t) r^3(x, t, t) \right] \quad (\text{III.14})$$

e, definindo  $r(x, t, t) \equiv r_c$ , chegamos ao mesmo resultado anterior.

Obtivemos, assim, os dois termos que necessitávamos na equação III.2, os quais são: III.5 e III.14. Deste modo, temos que resolver o sistema de equações (LeVan e Ross 1987)

$$\begin{aligned} \frac{\partial a}{\partial t} &= D_a \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - \nu^+ u_{\text{prec.}} \\ \frac{\partial b}{\partial t} &= D_b \frac{\partial^2 b}{\partial x^2} - \nu^- u_{\text{prec.}} \end{aligned} \quad (\text{III.15})$$

onde  $a$  e  $b$  são as concentrações dos íons  $A^+$  e  $B^-$  que formam o sal insolúvel  $A^+ B^-$ , e que obedecem à reação química



(III.16)

À primeira vista, podemos perceber que o termo de precipitação torna mais difícil a resolução do sistema de equações que estamos estudando, pois este passa a ser um sistema integro-diferencial.

Para podermos iniciar nossos cálculos, falta ainda obtermos expressões para a taxa de nucleação  $\mathcal{J}(x,t)$  e a velocidade de crescimento  $\dot{r}(x,t,t')$ . Como iremos mostrar, fazendo algumas aproximações na escolha de  $\dot{r}$ , é possível simplificar substancialmente nossas equações.

#### III.4 Taxa de nucleação

Nucleação, por ser o início do processo de cristalização ou precipitação, é um fenômeno largamente estudado. Várias teorias (Walton 1967, Nielsen 1964, Toschev 1973, Khamskii 1970) existem na tentativa de explicá-la, mas por ser bastante complexa não há qualquer modelo totalmente satisfatório (Langer 1985).

O que, em última instância, todas as teorias procuram deduzir são expressões para a taxa de nucleação, ou seja, o número de partículas críticas que são formadas por unidade de volume e tempo.

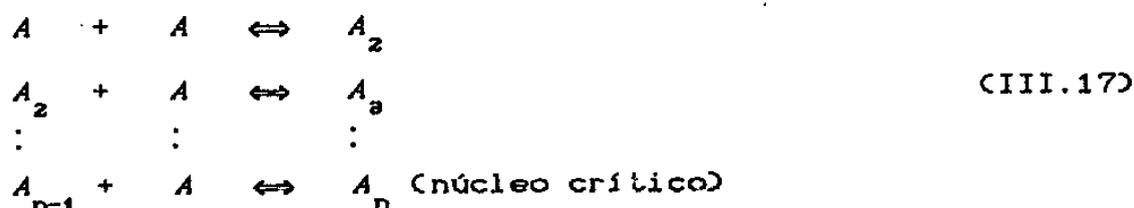
Essas várias teorias fornecem expressões variadas para a taxa de nucleação. Todas elas, entretanto, deduzem que tal taxa depende exponencialmente da supersaturação, sendo este o fato relevante para nós.

Desta forma, como já dissemos, não iremos nos preocupar em fazer um estudo detalhado da precipitação, mas, sim, utilizaremos modelos simples que forneçam expressões adequadas

para o que necessitamos.

A interação entre íons, que leva à formação de aglomerados e eventualmente à evolução de cristais, tem sido muitas vezes modelada em analogia a reações químicas (Walton 1967). Nas reações químicas, há uma energia de ativação que deve ser suplantada antes que os produtos se formem. Igualmente, como já citado, o processo de formação de núcleos envolve uma barreira de energia que deve ser vencida antes que a cristalização ocorra. Isso requer um certo grau de saturação que torne frequente a formação de aglomerados moleculares de tamanho necessário.

A formação desses aglomerados dificilmente se dá pela colisão simultânea das partículas. Processo mais provável seria a adição bimolecular, segundo o esquema (Nancollas e Purdie 1964, Mullin 1972)



onde  $A$  representa os monômeros e  $A_i$  um aglomerado composto por  $i$  monômeros.

A estrutura do conjunto de íons que formam o núcleo crítico não é conhecida, pois ele é muito pequeno para ser observado diretamente. Alguns modelos são propostos assumindo que ele seria uma miniatura do cristal, possuindo todas as suas características, enquanto outros propõem que o núcleo seria difuso, com os íons solvatados numa distribuição não muito diferente da ocupada na fase em solução (Walton 1967).

A primeira situação, a qual consideraremos em nosso

trabalho, é descrita pelas denominadas formulações clássicas (Turnbull e Fisher 1949, Frenkel 1955, Bradley 1951, Walton 1965), enquanto a outra, pelas teorias não clássicas (Cahn e Hilliard 1958).

Seguindo a analogia com reações químicas, as teorias clássicas propõem expressão para taxa de nucleação na forma da equação de Arrhenius, a qual é

$$\mathfrak{Z} = A \exp\left[ - \frac{\Delta G_n}{k T} \right] \quad (\text{III.18})$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$ , temperatura absoluta em kelvins e  $\Delta G_n$ , a energia de ativação, que corresponde à mudança na energia livre associada ao processo de formação do núcleo crítico.

Consideraremos que o núcleo é esférico, possuindo a mesma energia livre, por unidade de volume, que a fase cristalina e cuja interface pode ser caracterizada simplesmente por uma energia interfacial, por unidade de área,  $\sigma$ .

Desta forma, quando um núcleo de raio  $r$  é formado, a mudança na energia livre total pode ser escrita como a soma da energia livre superficial  $\Delta G_s$  mais a energia livre volumétrica  $\Delta G_v$ .  $\Delta G_s$  é uma quantidade positiva de magnitude proporcional a  $r^2$ , e  $\Delta G_v$  é negativo, proporcional a  $r^3$ . A energia livre total vale, portanto,

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (\text{III.19})$$

Na relação acima,  $\Delta G_v$  representa a diferença entre a energia livre, por unidade de volume, entre a fase cristalina e a

fase líquida, sendo definida, aqui, como positiva. A equação (III.19) nos diz que, para núcleos bem pequenos, um aumento do raio implica em aumento da energia livre (fig. III.2), tornando-os instáveis.

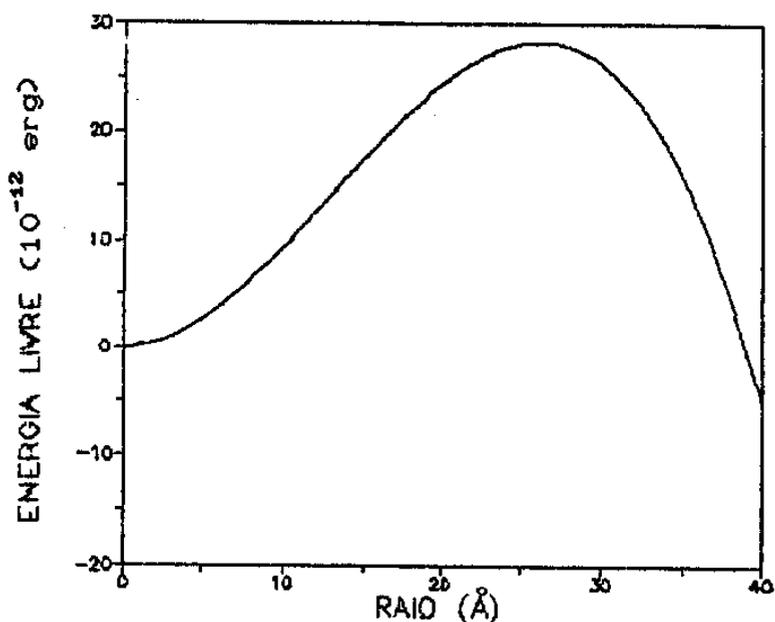


Figura III.2 Gráfico da energia livre  $\Delta G$  em função do raio do núcleo (Equação III.19). O máximo da curva está associado ao núcleo crítico. Os parâmetros usados são os mesmos do capítulo IV, com  $\sigma=100 \text{ ergs/cm}^2$ .

Somente núcleos acima de um certo tamanho seriam estáveis, pois seu crescimento acarretaria uma diminuição da energia livre. Isso ocorre, nesses casos, porque a variação da energia volumétrica supera a variação da energia superficial. Fica evidenciada, assim, a existência de uma energia de ativação para o processo de nucleação, a qual pode ser obtida através da relação

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0$$

(III.20)

Que nos dá

$$r_c = \frac{2 \sigma}{\Delta G_v} \quad (\text{III.21})$$

e

$$\Delta G_n = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2} \quad (\text{III.22})$$

Na dedução acima, desprezamos variações de  $\sigma$  com  $r$ . A variação  $\Delta G_v$  na energia livre, devida à formação de uma quantidade da nova fase cristalina, pode ser escrita como a diferença entre os potenciais químicos da velha e da nova fase (Nielsen 1964, Khamskii 1970).

Consideremos  $\Delta n$  como o número de moles que sofreu a transição. Ou seja,  $\nu^+ \Delta n$  moles do íon  $A^+$  e  $\nu^- \Delta n$  moles do íon  $B^-$  passaram da fase em solução para a fase cristalina, formando  $\Delta n$  moles do sal iônico  $A^+_{\nu^+} B^-_{\nu^-}$ . Desta forma, a energia livre  $G_1$  na velha fase (supersaturada) pode ser escrita como

$$G_1 = \nu^+ \Delta n \mu^+ + \nu^- \Delta n \mu^- \quad (\text{III.23})$$

onde  $\mu^+$  e  $\mu^-$  são os potenciais químicos de  $A^+$  e  $B^-$  na solução supersaturada. Para a nova fase, a energia livre vale

$$G_2 = \Delta n \mu_s \quad (\text{III.24})$$

onde  $\mu_s$  é o potencial químico da fase sólida. O cristal formado estaria em equilíbrio com os íons de uma solução saturada, os quais possuem, nessa situação, os potenciais químicos  $\mu_{eq}^+$  e  $\mu_{eq}^-$ . O potencial  $\mu_s$  obedece, portanto, à equação (Prigogine e

$$\mu_s = \nu^+ \mu_{\text{eq.}}^+ + \nu^- \mu_{\text{eq.}}^- \quad (\text{III.25})$$

Usando (III.23), (III.24) e (III.25), a variação de energia livre para a transição,  $\delta G = G_1 - G_2$ , fica

$$\delta G = \Delta n \left[ \nu^+ \left( \mu^+ - \mu_{\text{eq.}}^+ \right) + \nu^- \left( \mu^- - \mu_{\text{eq.}}^- \right) \right] \quad (\text{III.26})$$

O potencial químico para soluções reais pode ser escrito como (Prigogine e Defay 1973 p.88)

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln ( a_i ) \quad (\text{III.27})$$

Na relação acima,  $\mu_{i0}$  é o valor de  $\mu_i$  para um sistema ideal de referência, extrapolado para o caso do componente  $i$  ser único.  $R$  é a constante universal dos gases e  $a_i$  é a atividade do componente  $i$  para o sistema real, com relação ao sistema de referência ideal. Ela pode ser escrita em termos da concentração iônica  $C_i$ , e do coeficiente de atividade  $f_i$  através da relação (Mullins 1972 p.47)

$$a_i = C_i f_i \quad (\text{III.28})$$

Para sais pouco solúveis, que é o caso que nos interessa, os coeficientes de atividade  $f_i$  são aproximadamente iguais a unidade (Mullins 1972). Utilizando este fato, e as duas relações acima, a equação (III.26) pode ser reescrita como

$$\Delta G = \Delta n RT \left[ \ln \left[ \frac{C^{+\nu^+} C^{-\nu^-}}{C_{eq}^{+\nu^+} C_{eq}^{-\nu^-}} \right] \right] \quad (\text{III.29})$$

O grau de supersaturação pode ser definido de várias maneiras (Khamskii 1970 Cap.1), mas iremos usar a definição proposta em outros trabalhos sobre Anéis de Liesegang (Venzl e Ross 1982a, LeVan e Ross 1987), viz.

$$S = \frac{C^{+\nu^+} C^{-\nu^-} - K_{ps}}{K_{ps}} \quad (\text{III.30})$$

onde  $K_{ps}$  é o produto de solubilidade, definido como

$$K_{ps} = C_{eq}^{+\nu^+} C_{eq}^{-\nu^-} \quad (\text{III.31})$$

Além disso, o que queremos é  $\Delta G_v$ , que é a variação da energia livre, por unidade de volume. Temos, portanto, que dividir  $\Delta G$  pelo volume  $\delta V$  do núcleo, que é igual a

$$\delta V = \Delta n \mathcal{V} \quad (\text{III.32})$$

e lembrando que  $\mathcal{V}k = R$ , obtemos, finalmente

$$\Delta G_v = \frac{kT}{\mathcal{V}} \ln [S + 1] \quad (\text{III.33})$$

Figura III.3 Gráfico da taxa de crescimento.  
Das equações (III.22) e (III.33) obtemos  
(III.34) para valores diferentes de  $\sigma$ .

$$\Delta G_n = \frac{16\pi\nu^2 \sigma^3 \exp(-\Delta G_v / kT)}{3(kT)^2 \ln^2(S+1)} \quad (\text{III.34})$$

Com isso a equação (III.18) fica

$$\mathfrak{Z} = A \exp \left[ - \frac{16n\nu^2\sigma^3}{3(kT)^3 \ln^2(S+1)} \right], S > 0 \quad (\text{III.35})$$

Na relação acima, a tensão interfacial  $\sigma$  aparece elevada ao cubo, e, portanto, seu valor influencia bastante a magnitude da taxa de nucleação (Figura III.3). Como a tensão interfacial é uma grandeza de difícil determinação (Nielsen 1964 Cap.1, Kahlweit 1978), iremos realizar cálculos para dois valores diferentes de  $\sigma$ , de modo a estudar a influência deste parâmetro nas soluções do nosso sistema de equações.

A importância do valor de  $\sigma$  na determinação da taxa de nucleação pode ser observada na figura III.3. Nela se vê como os valores de supersaturação, para os quais a nucleação passa a ser relevante, são fortemente modificados quando  $\sigma$  varia.

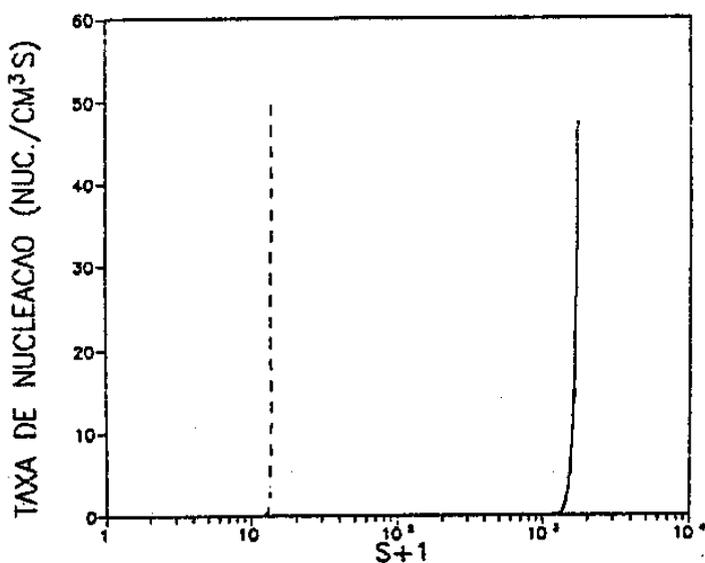


Figura III.3 Gráfico da taxa de nucleação (Equação III.33) para valores diferentes da tensão interfacial  $\sigma$ . Curva cheia:  $\sigma=100$  ergs/cm<sup>2</sup>; curva pontilhada:  $\sigma=50$  ergs/cm<sup>2</sup>. Os outros parâmetros são os mesmos usados no capítulo IV.

O termo pré-exponencial  $A$  representa um fator cinético, que deve incluir a mobilidade dos íons na fase líquida (Kahlweit 1970). Expressões para esse termo foram propostas por vários autores (Turnbull e Fisher 1949, Nielsen 1964 Cap.2, Reiss 1950, Turnbull 1956), mas para nossa presente necessidade ele pode ser considerado constante e igual a  $10^{30}$  núcleos/cm<sup>3</sup>s (Nielsen 1964), pois estamos mais interessados em estudar a influência da exponencial, que é o termo responsável pela rápida variação de  $\dot{N}$  com a supersaturação. Essa rápida variação, que pode ser observada na fig. III.3, define uma supersaturação crítica  $S^*$  abaixo da qual a nucleação é bastante lenta.

Este fato, observado experimentalmente (Nancollas e Purdie 1964), serviu de base para as teorias de pré-nucleação, na linha de Ostwald, para Anéis de Liesegang. Outra maneira de visualizarmos que a nucleação torna-se mais frequente, à medida que a supersaturação aumenta, é o fato do raio crítico diminuir com o aumento de  $S$ , como se vê da expressão para  $r_c$ , deduzida a partir das equações (III.21) e (III.33).

$$r_c = \frac{2\sigma v}{kT \ln(S+1)} \quad (\text{III.36})$$

Tendo deduzido a expressão para a taxa de nucleação, resta-nos, agora, obter o termo para a velocidade de crescimento  $\dot{r}$ .

### III.5 Crescimento dos cristais

A formação dos núcleos estáveis da nova fase é seguida do seu crescimento, que ocorre pela incorporação dos íons em solução.

A taxa de crescimento dos cristais é basicamente governada por dois fatores: a difusão dos íons para a superfície do cristal e sua incorporação na estrutura da rede cristalina (Walton 1967 Cap.2). Este último processo envolve vários estágios (Khamskii 1970 Cap.3): a adsorção dos íons pela superfície do cristal, ou melhor dizendo, por uma camada superficial de adsorção (Doremus 1958), migração ao longo da superfície e, finalmente, a incorporação à rede.

Na precipitação de um cristal iônico, os íons de cargas opostas se devem combinar estequiometricamente em algum desses estágios, de forma a manter a neutralidade elétrica da rede cristalina. Essa reação pode ocorrer de duas formas (Doremus 1958): na superfície das partículas em crescimento são formadas as moléculas do sal, que, então, se difundem, sendo posteriormente incorporadas à rede; ou os íons de cargas opostas são, alternadamente, incorporados diretamente da camada de adsorção.

De qualquer maneira, o fato da reação química entre os íons ocorrer na superfície reforça o nosso modelo, o qual, ao contrário do de Keller e Rubnow (1980) e Dee (1986), considera somente a difusão dos íons em solução, não introduzindo nas equações diferenciais termos de reação química e difusão do sal formado.

A taxa de crescimento dos cristais depende de qual estágio é o mais lento. As teorias, de forma geral, para a cinética de crescimento podem ser divididas em duas categorias: as que consideram como fator limitante o transporte de íons até a superfície; e outras para as quais a taxa seria limitada por processos que ocorrem na superfície. Situações descritas pelo

primeiro tipo são denominadas limitadas por difusão, e, pelo segundo, de crescimento controlado pela interface.

O crescimento dos cristais é influenciado por uma série de fatores (Khamskii 1970 Cap.3), dentre os quais incluem-se: temperatura, presença de impurezas, viscosidade da solução, maneira de se agitar a solução e grau de supersaturação.

A supersaturação possui um papel de destaque. Seu valor é tão importante que, quando alterado consideravelmente, o mecanismo de crescimento das partículas também muda. Quando a supersaturação é reduzida, as interações dos íons com a superfície passam, em geral, a ser mais importantes, limitando o crescimento. Por outro lado, para valores altos da supersaturação, o crescimento dos cristais é controlado principalmente pela difusão (Khamskii 1970 Cap.3).

Como a taxa de crescimento depende de tantos fatores, vários modelos foram propostos na tentativa de descrevê-la (Doremus 1958, Mullins 1972 Caps.5 e 6). Existem muitas relações para a velocidade de crescimento, tanto controlada pela difusão, como pela interface; ou até expressões que levam em conta os dois processos simultaneamente, algumas das quais são bastante complexas (Doremus 1958, Nancollas e Purdie 1964).

Iremos, entretanto, utilizar uma relação aproximada, a qual já foi aplicada em trabalhos anteriores sobre Anéis de Liesegang (Venzl e Ross 1982a, Dee 1986, LeVan e Ross 1987). Esta relação se baseia numa dependência linear da taxa de crescimento com a supersaturação, ou seja

$$\begin{aligned} \dot{r} &= \gamma S & \text{se } S > 0 \\ \dot{r} &= 0 & \text{se } S \leq 0 \end{aligned} \tag{III.37}$$

Apesar de ser uma aproximação, a relação acima descreve corretamente um aumento na velocidade de crescimento com um aumento da supersaturação, e possui, como grande vantagem, sua simplicidade.

Estamos desprezando, entretanto, alguns processos importantes. Um deles é a dissolução das partículas, que ocorre simultaneamente com o crescimento. Para nós, as partículas crescem irreversivelmente, não sendo permitida sua dissolução.

Outro ponto, correlato, é o fato da taxa não depender do tamanho das partículas. As expressões para a velocidade de crescimento, normalmente, dependem do raio das partículas (Lifshitz e Slyozov 1961, Venzl e Ross 1982b), o que pode ocasionar, como mencionado no capítulo anterior, que partículas muito pequenas tenham, para certos valores da supersaturação, velocidades de crescimento negativas. Isso resulta na sua dissolução e posterior incorporação dos íons às partículas maiores ("Ostwald ripening") (Marqusee e Ross 1984, Venzl 1985).

Esta sequência de eventos só é relevante em estágios avançados da precipitação ("aging"). Estamos, com isso, desconsiderando os fenômenos acima por entendermos que os locais de formação dos Anéis são determinados nos estágios iniciais da precipitação, ou seja, pela nucleação.

A dissolução e "Ostwald ripening", se tiverem alguma importância, será, no nosso entender, na determinação da morfologia final dos Anéis. Algumas observações, entretanto, evidenciam a não ocorrência de "Ostwald ripening" durante a formação de Anéis de Liesegang (LeVan e Ross 1987).

O valor da constante  $\gamma$  na relação (III.35) determina se o crescimento é controlado por difusão ou por fenômenos de

superfície. Apesar das controvérsias sobre qual o processo determinante no crescimento dos cristais que formam as bandas, o trabalho mais recente sobre Anéis de Liesegang indica que a taxa de crescimento, nos estágios iniciais, seria controlada pela difusão (LeVan e Ross 1987). Outras observações indicam também que o crescimento de cristais em géis é controlado pela difusão (Dennis e Henisch 1987).

Vamos supor, portanto, ser esse realmente o fator limitante. O valor de  $\xi$  pode ser determinado usando-se um modelo simples. Consideremos um aumento  $dr$  no raio de uma partícula, ocorrendo num tempo  $dt$  (Figura III.1). O número de moles  $dM$  que foi acrescido nesse aumento de volume vale

$$dM = \frac{4\pi r^2 dr}{\Delta v} \quad (\text{III.38})$$

Esse número deve ser igual ao número de moles que chegou pela difusão, o qual vale

$$dM = \frac{D}{\delta} (C - C_{\text{sup}}) dt 4\pi r^2 \quad (\text{III.39})$$

Nesta relação,  $C_{\text{sup}}$  é a concentração molar do soluto existente na superfície do cristal. O comprimento  $\delta$  é definido como uma camada que envolve a partícula, e através da qual ocorre a transferência de massa por difusão. Igualando (III.38) e (III.39) obtemos

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\Delta v D C_{\text{eq}}}{\delta} S \quad (\text{III.40})$$

Nessa fórmula, aproximamos  $C_{\text{sup}}$  pela concentração de

equilíbrio  $C_{eq}$  e definimos a supersaturação como  $S=(C-C_{eq})/C_{eq}$ . O valor de  $\xi$  é obtido igualando-se (III.37) à expressão acima. Utilizando valores numéricos para o  $PbI_2$  (Venzl e Ross 1982b, Muller et al 1982, LeVan e Ross 1987), os quais são  $\nu=1.24 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$ ,  $D=10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $C_{eq}=1.51 \times 10^{-6} \text{ mol} \times \text{cm}^{-3}$ , e usando para  $\mathcal{A}$  o valor de  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  e para  $\delta$  o de  $10^{-8} \text{ cm}$  (Mullins 1972. Cap.5), obtemos

$$\xi \approx 10^{-6} \text{ cm} \times \text{s}^{-1} \quad (\text{III.41})$$

Esse resultado é bastante razoável se comparado à figura 14 do artigo de LeVan e Ross (1987).

### III.6 Sistema de equações

Estamos, agora, aptos a resolver o sistema de equações diferenciais (III.15). Antes, porém, vamos mostrar que, por ser a taxa de crescimento função somente da supersaturação, isto facilita bastante nossas equações.

Consideremos a taxa de crescimento (III.11). Como agora  $\dot{r}$  só depende de  $S$ , isto é, todas as partículas crescem com a mesma velocidade, este termo não é função de  $t'$ , e pode ser retirado da integral, ou seja

$$u_{\text{cres.}} = \frac{4\pi}{\mathcal{A}\nu} \dot{r}(x,t) \int_0^l \mathcal{J}(x,t') r^2(x,t,t') dt' \quad (\text{III.42})$$

Vamos definir as funções  $\mathcal{J}(x,t)$ ,  $\mathcal{R}(x,t)$  e  $\mathcal{K}(x,t)$  como (LeVan e Ross 1987)

$$\mathcal{Y}(x, t) = 4\pi \int_0^t \mathcal{Z}(x, t') r^2(x, t, t') dt'$$

$$\mathcal{R}(x, t) = \int_0^t \mathcal{Z}(x, t') r(x, t, t') dt' \quad (\text{III.43})$$

$$\mathcal{N}(x, t) = \int_0^t \mathcal{Z}(x, t') dt'$$

Com isso, podemos escrever as relações

$$u_{\text{crec.}} = \frac{\dot{r} \mathcal{Y}}{\mathcal{N} \dot{v}} \quad (\text{III.44})$$

$$\frac{\partial \mathcal{Y}}{\partial t} = 4\pi r_c^2 \mathcal{Z} + 8\pi \dot{r} \mathcal{R} \quad (\text{III.45})$$

$$\frac{\partial \mathcal{R}}{\partial t} = r_c \mathcal{Z} + \dot{r} \mathcal{N} \quad (\text{III.46})$$

$$\frac{\partial \mathcal{N}}{\partial t} = \mathcal{Z} \quad (\text{III.47})$$

e, conseqüentemente, transformamos nosso sistema integro-diferencial original em um sistema que só contém equações diferenciais, as quais são

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - \frac{v_a}{\mathcal{N} \dot{v}} \left[ \frac{4}{3} \pi r_c^3 \mathcal{Z} + \dot{r} \mathcal{Y} \right] \quad (\text{III.48})$$

$$\frac{\partial b}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 b}{\partial x^2} - \frac{v_b}{\mathcal{N} \dot{v}} \left[ \frac{4}{3} \pi r_c^3 \mathcal{Z} + \dot{r} \mathcal{Y} \right]$$

mais as equações (III.45) a (III.47). Como vemos, o fato da taxa  $\dot{r}$  não depender do raio das partículas simplificou sobremaneira nosso sistema de equações.

Para resolvê-lo devemos definir ainda as condições iniciais e de contorno. A geometria do experimento que estamos modelando está ilustrada na figura III.5. Como já dissemos,

estamos considerando a formação de Anéis em tubos de ensaio.

Numa experiência, esse tubo é inicialmente preenchido com gelatina contendo a substância B, dissolvida homogeneamente com concentração inicial  $b_0$  até uma altura de  $L/2$ . Sobre essa região coloca-se mais gelatina, agora com a substância A dissolvida, também homogeneamente, com concentração inicial  $a_0$ . Esta região também tem altura  $L/2$  (LeVan e Ross 1987).

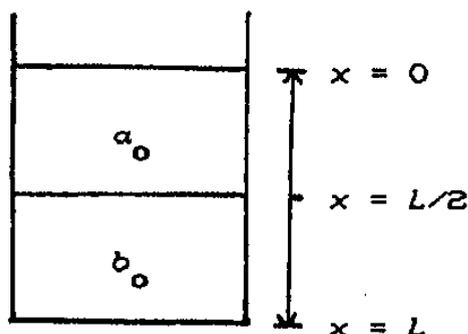


Figura III.5 Ilustração da geometria utilizada na resolução do sistema de equações diferenciais.

A origem do eixo espacial está mostrada na figura III.5.

Com esta geometria nossas condições de contorno ficam

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial a}{\partial x} \right|_{x=0} &= 0 & \left. \frac{\partial a}{\partial x} \right|_{x=L} &= 0 \\ \left. \frac{\partial b}{\partial x} \right|_{x=0} &= 0 & \left. \frac{\partial b}{\partial x} \right|_{x=L} &= 0 \end{aligned} \quad \text{(III.49)}$$

e as condições iniciais são

$$\begin{cases} a = a_0 & \text{e} & b = 0 & 0 \leq x < L/2 \\ a = 0 & \text{e} & b = b_0 & L/2 \leq x \leq L \end{cases} \quad \text{(III.50)}$$

Até hoje, todos os modelos para Anéis de Liesegang limitaram-se a uma análise unidimensional como a que deduzimos acima. Para trabalhos futuros, seria interessante construir modelos em duas dimensões, o que permitiria comparar com resultados experimentais como o ilustrado na figura II.1b.

## Capítulo IV

### RESULTADOS

Neste capítulo solucionamos numericamente o sistema de equações deduzido no capítulo anterior (equações III.45 a III.48). Escolhemos para estudo a formação de Anéis pelo sal pouco solúvel iodeto de chumbo (PbI<sub>2</sub>). Esta escolha deveu-se à existência de trabalhos experimentais recentes (Muller et al 1982, Kai et al 1983, Muller e Venzl 1983, LeVan e Ross 1987) que, usando o PbI<sub>2</sub>, estudaram o efeito da variação da concentração inicial dos reagentes sobre a formação dos Anéis.

Normalmente, utilizam-se como reagentes formadores do PbI<sub>2</sub> o nitrato de chumbo (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) e o iodeto de potássio (KI), sendo a reação química III.16 escrita como



onde  $\nu^{+} = 1$  e  $\nu^{-} = 2$ .

Os valores de todas as constantes utilizadas em nossos cálculos estão apresentados na tabela IV.1, incluindo o comprimento  $L$  definido na figura III.5.

Tabela IV.1

$K_{pe}^{*} = 1.39 \times 10^{-8} \text{ M}^3$	$k = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg/K}$
$\nu^{\dagger} = 1.24 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$	$T = 300 \text{ K}$
$D_{\text{Pb}}^{\ddagger} = 0.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$\mathcal{N} = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$D_{\text{I}}^{\ddagger} = 1.75 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$A = 10^{30} \text{ núcleos/cm}^3\text{s}$
$\xi = 10^{-6} \text{ cm/s}$	$L = 3 \text{ cm}$

\* Muller et al 1982, † Venzl e Ross 1982b, ‡ LeVan e Ross 1987

Como já comentado, a determinação da tensão interfacial  $\sigma$  é muito difícil de ser realizada. Por este motivo, iremos realizar cálculos para dois valores diferentes de  $\sigma$ . A maioria das contas será feita para  $\sigma = 100 \text{ erg/cm}^2$ , mas, também, será usado o valor de  $\sigma = 50 \text{ erg/cm}^2$ . Desta forma, poderemos estudar a influência da tensão interfacial sobre a formação dos Anéis.

Iremos executar três tipos de cálculos. No primeiro, que chamaremos de grupo 1, as concentrações iniciais  $[I^-]$  e  $[Pb^{2+}]$  serão variadas livremente. Fixamos um valor para  $[I^-]$  e variamos  $[Pb^{2+}]$  desde regiões onde não há formação de Anéis até aquela em que se forma um Anel, determinando, desta maneira, o ponto  $([I^-], [Pb^{2+}]_c)$  onde as soluções mudam de comportamento. Repete-se este cálculo para valores diferentes de  $[I^-]$ , e, com isto, construímos um gráfico de  $[Pb^{2+}]_c$  em função de  $[I^-]$ . A influência de  $\sigma$  é examinada neste grupo, onde a curva dos  $([I^-], [Pb^{2+}]_c)$  é obtida para os dois valores da tensão interfacial.

Os outros dois tipos de cálculos, que chamaremos de grupo 2 e grupo 3, foram motivados por resultados experimentais (Kai et al 1983, Muller et al 1982). Nestes trabalhos, argumenta-se que parâmetros de controle convenientes seriam: i) a diferença,  $\Delta$ , entre a concentração inicial dos dois íons, definida como  $\Delta = [I^-]/2 - [Pb^{2+}]$ ; ii) o quociente  $S+1$  entre o produto das concentrações iniciais dos íons e o produto de solubilidade  $K_{ps}$ , i.e.,  $S+1 = [Pb^{2+}][I^-]^2/K_{ps}$ . No grupo 2, iremos manter  $\Delta$  constante e variaremos  $S+1$ , enquanto no grupo 3 o oposto é feito. Todas as contas foram realizadas utilizando-se o método de diferenças finitas, descrito no Apêndice, juntamente com o algoritmo do programa utilizado.

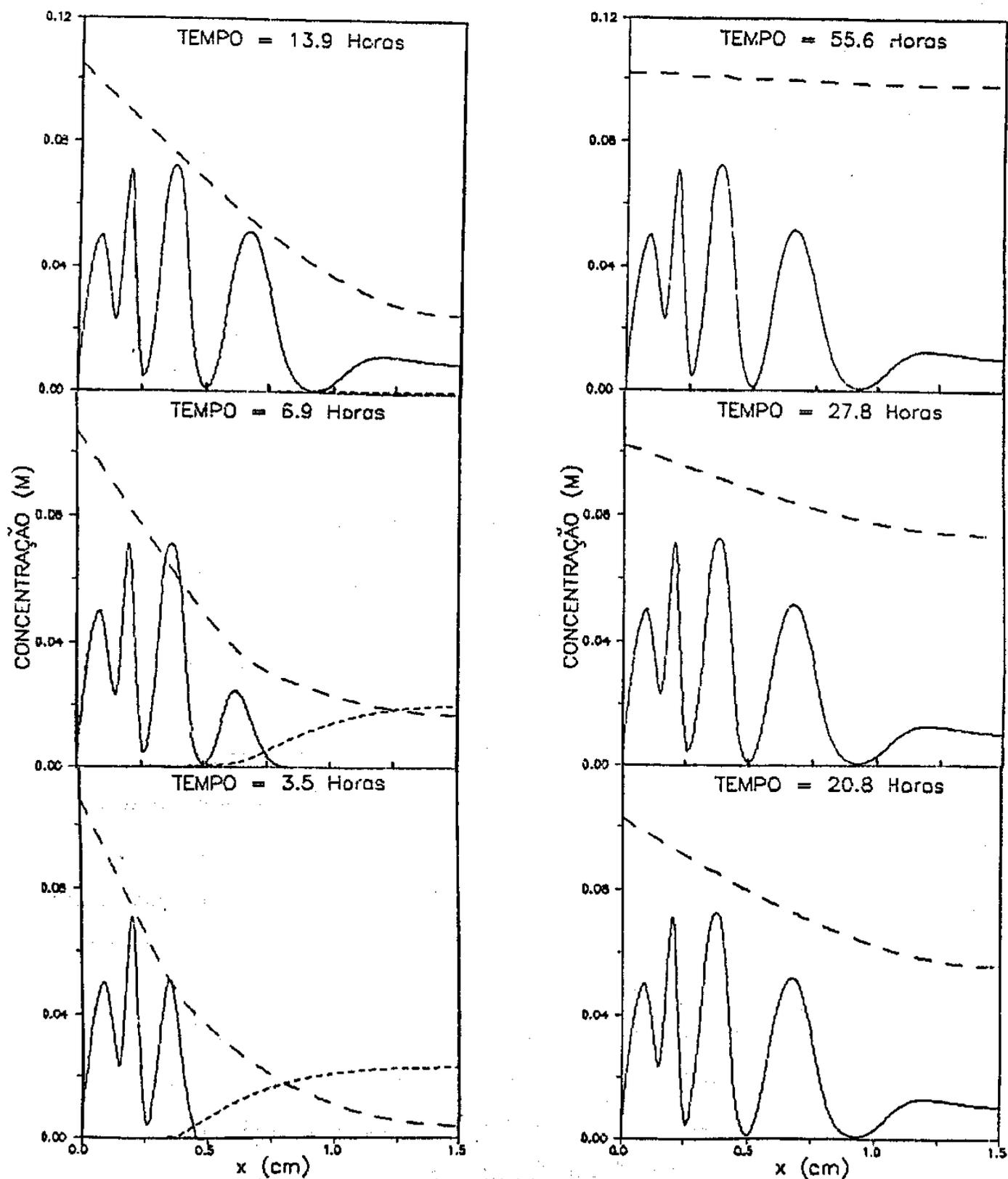


Figura IV.1 Evolução temporal das concentrações:

— — — — —  $[I^-]$ ; - · - · -  $[Pb^{2+}]$  e — — — — —

[precipitado]. As concentrações iniciais foram:

$[I^-]=0.246$  M e  $[Pb^{2+}]=22.98$  mM e  $\sigma=100$  erg/cm<sup>2</sup>.

Antes de apresentarmos os resultados para os três grupos descritos acima, ilustramos na figura (IV.1) a evolução temporal de uma "experiência computacional". Nesta figura, vemos os tipos de gráficos que iremos analisar. São gráficos da concentração molar dos reagentes e precipitados em função da distância ao ponto de contato entre os eletrólitos.

À medida que o tempo passa, ocorre a difusão dos reagentes (linhas pontilhadas larga ( $[I^-]$ ) e estreita ( $[Pb^{2+}]$ ) e a formação do precipitado (linha cheia) ao longo do tubo de ensaio. Em certas regiões, ocorre a formação dos Anéis de Liesegang, que são os picos na concentração do precipitado. Após um tempo de aproximadamente dois dias, chegamos a uma situação de estado estacionário para os reagentes, enquanto o precipitado já possui sua distribuição definitiva a partir de aproximadamente 14 horas.

O reagente menos concentrado (no caso o  $Pb^{2+}$ ) é eliminado à medida que o precipitado se forma, sendo que sua concentração não mais aparece para a escala escolhida a partir de 14 horas. Na figura IV.2, pode-se ver como esta concentração se comporta ao longo do tempo até atingir um estado estacionário.

O primeiro pico junto à origem não corresponde a um Anel, mas, sim, à região de precipitação contínua que sempre se forma no contato entre os reagentes. Esse pico não será apresentado nos próximos resultados, os quais só incluem a concentração do precipitado. Resultados como os descritos acima, que envolvem a simples evolução temporal da formação dos Anéis, já haviam sido obtidos para modelos semelhantes ao nosso (Dee 1986, LeVan e Ross 1987). Passemos, agora, aos cálculos originais, que envolvem a variação de parâmetros.

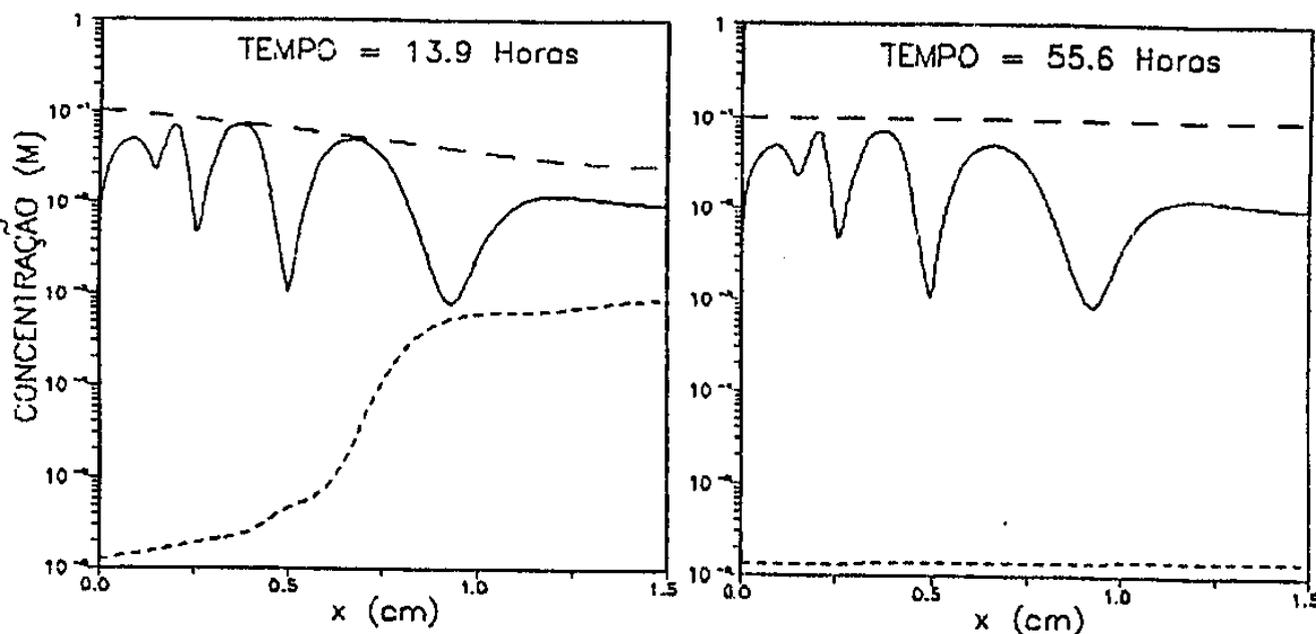


Figura IV.2 Gráficos das concentrações para dois tempos distintos: - - - -  $[I^-]$ ; - · - ·  $[Pb^{2+}]$  e ——— [precipitado]. As concentrações iniciais foram:  $[I^-]=0.246$  M e  $[Pb^{2+}]=22.98$  mM e  $\sigma=100$  erg/cm<sup>2</sup>.

#### IV.1 Grupo 1

Neste grupo, como já mencionamos, fixam-se valores da concentração inicial do íon  $I^-$ , sendo variada a concentração inicial do íon  $Pb^{2+}$ , de maneira a determinar os pontos  $([I^-],[Pb^{2+}]_c)$  onde principia a formação de um Anel. Ainda aqui estudamos a influência da tensão interfacial, repetindo os mesmos cálculos para  $\sigma=50$  e  $100$  erg/cm<sup>2</sup>. Os resultados são apresentados na figura IV.3.

A determinação da concentração  $[Pb^{2+}]_c$  foi feita da seguinte forma: fixada a concentração inicial do  $I^-$ , escolhe-se uma concentração inicial do  $Pb^{2+}$  correspondente a um valor alto do termo  $[Pb^{2+}][I^-]^2/K_{ps}-1$ , de modo que pelo menos um Anel era formado. A partir deste ponto, a concentração  $[Pb^{2+}]$  era

sistematicamente abaixada até um valor para o qual não mais se forma Anel.

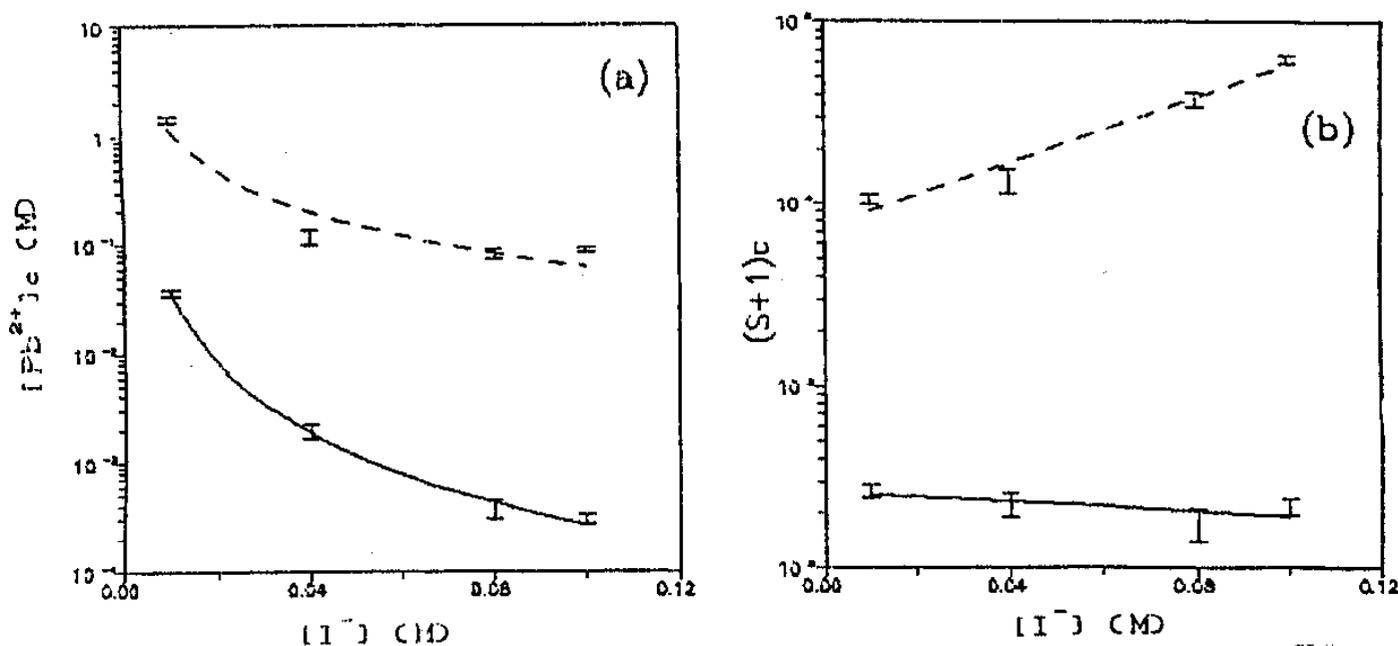


Figura IV.3 Curvas de: (a) concentração crítica  $[Pb^{2+}]_c$  e (b) supersaturação crítica  $(S+1)_c$  em função da concentração inicial do íon  $I^-$ ; para  $\sigma=50 \text{ erg/cm}^2$  (linha cheia) e  $\sigma=100 \text{ erg/cm}^2$  (linha pontilhada).

Supomos que não há formação de Anel quando a concentração do precipitado é menor que  $10^{-5} \text{ M}$  (figura IV.4). Este valor foi escolhido porque, experimentalmente, verifica-se que, na região onde há formação dos Anéis, a concentração do precipitado chega a ser quatro vezes maior do que a concentração inicial do reagente mais diluído (LeVan e Ross 1987). Esta, em nosso caso, é em geral da ordem de  $10^{-8}$ - $10^{-4} \text{ M}$ . Consideramos que um valor cem vezes menor reflete a ausência de formação de Anéis. É uma escolha arbitrária, mas outra diferente só levaria a um deslocamento vertical das curvas da figura IV.3.

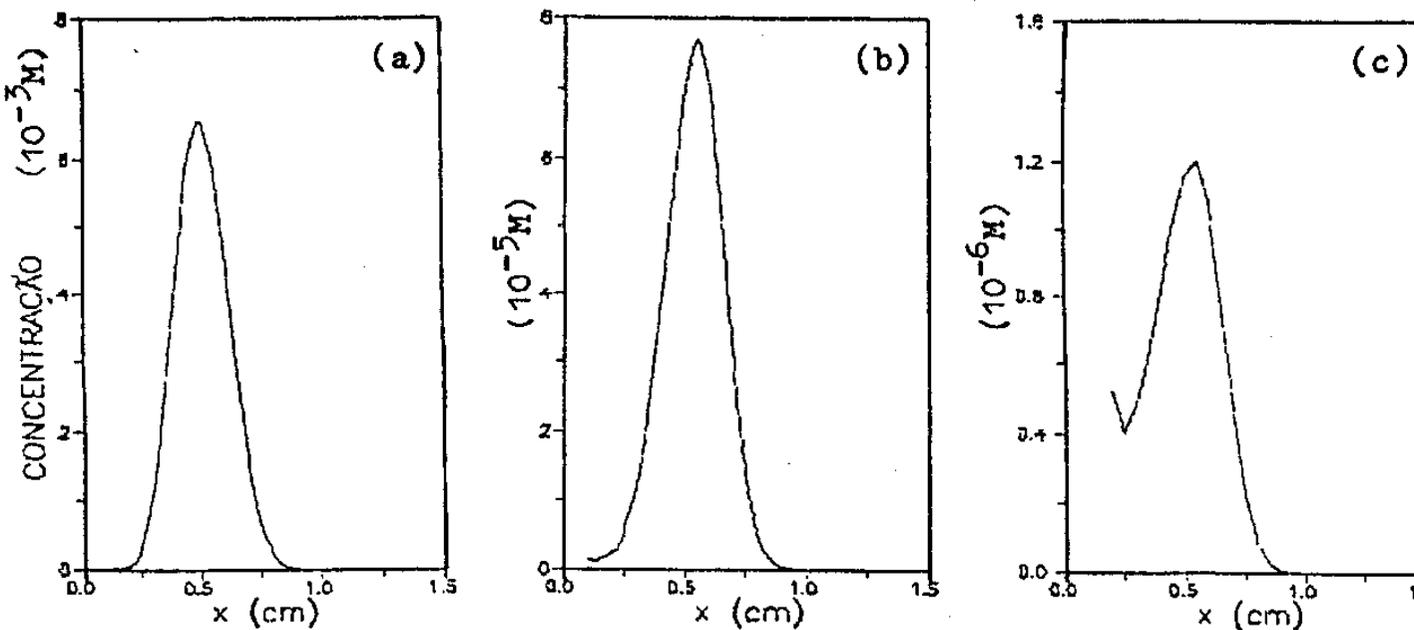


Figura IV.4 Determinação de  $[Pb^{2+}]_c$ : em (a) e (b)

consideramos que formam-se Anéis, enquanto que (c) não é considerado um Anel dentro do critério escolhido (concentração do precipitado  $< 10^{-5}$  M.  $[I^-]=0.01$  M;  $[Pb^{2+}] =$  (a) 2.085 M; (b) 1.668 M e (c) 1.39 M.

Como não estamos interessados em resultados quantitativos, este fato não é relevante para nós. Mais importante é a influência da tensão interfacial sobre os resultados. Como pode ser observado na figura IV.3, quando mudamos a tensão interfacial de um fator dois, isto é, de 50  $erg/cm^2$  para 100  $erg/cm^2$ , a curva das concentrações  $[Pb^{2+}]_c$  muda por um fator da ordem de 100, analogamente ao que ocorre para a taxa de nucleação  $\beta$ .

Isso indica que a formação dos Anéis, no nosso modelo, é comandada pela nucleação. Outro ponto interessante é o fato das curvas para diferentes  $\sigma$  não possuírem o mesmo perfil. Para  $\sigma =$

50 erg/cm<sup>2</sup>, os valores de [Pb<sup>2+</sup>]<sub>c</sub> correspondem a supersaturações que são, aproximadamente, constantes, como esperado se o fator determinante for somente a taxa de nucleação. Já para  $\sigma = 100$  erg/cm<sup>2</sup>, os valores da supersaturação associados à [Pb<sup>2+</sup>]<sub>c</sub> não são constantes, aumentando à medida que a concentração inicial do ion iodeto aumenta.

Isto pode ser explicado através da diferença  $\Delta$  entre as concentrações iniciais dos eletrólitos. Observamos que, quando este valor é pequeno, não há formação de Anéis, ocorrendo somente precipitação na região central de contato entre os reagentes. Isso já havia sido determinado experimentalmente (Muller et al 1982a).

No caso do  $\sigma = 50$  erg/cm<sup>2</sup>, a concentração do ion mais concentrado é pelo menos quatro vezes maior que a do outro ion. Para  $\sigma = 100$  erg/cm<sup>2</sup>, o requisito da diferença das concentrações possuir um valor mínimo para que haja formação dos Anéis implica em um aumento da supersaturação à medida que a concentração do I<sup>-</sup> aumenta.

Infelizmente não há resultados experimentais para comparação com os cálculos apresentados na figura IV.3.

## IV.2 Grupo 2

Na figura IV.5, estão mostrados alguns resultados experimentais (Kai et al 1983) para a formação de Anéis de Liesegang em PbI<sub>2</sub>. Os gráficos, nesta figura, representam a intensidade de luz transmitida através do gel onde os Anéis eram formados. A intensidade é baixa onde houve a precipitação.

As várias curvas apresentadas na figura IV.5 correspondem a diferentes situações experimentais, todas com o

mesmo valor da supersaturação  $S+1$ . Em cada experiência usou-se um valor diferente de  $\Delta$ . Observa-se que, com o aumento deste parâmetro, passa-se de uma situação onde se forma somente um Anel para outra em que se formam dois Anéis. Este comportamento recebeu o nome de bifurcação espacial (Kai et al 1983).

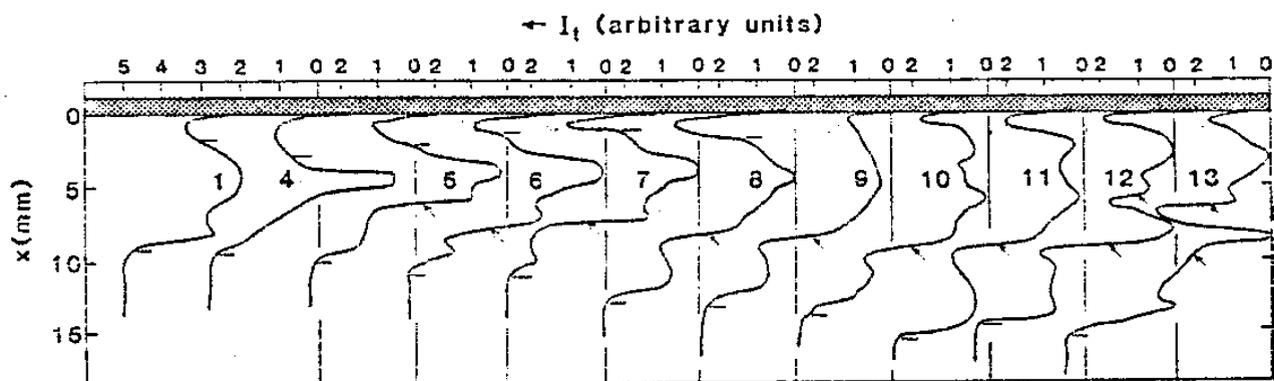


Figura IV.5 Intensidade  $I_t$  da luz transmitida através do gel dentro do tubo de ensaio em função da posição  $x$ . Os mínimos de  $I_t$  caracterizam o local onde formam-se Anéis. A região sombreada representa o precipitado na junção entre os eletrólitos. A bifurcação espacial da primeira banda em duas bandas distintas ocorre entre os tubos 9 e 10 (Kai et al 1983).

O mesmo procedimento foi executado por nós em nossa simulação numérica. Usamos valor de  $\sigma = 100 \text{ erg/cm}^2$  para a tensão interfacial e de  $S+1 = 4 \times 10^4$  para a supersaturação.  $\Delta$  foi variado desde 12 mM até 200 mM. Os resultados mais representativos estão na figura IV.6, a qual apresenta vários gráficos da concentração do precipitado em função da distância ao

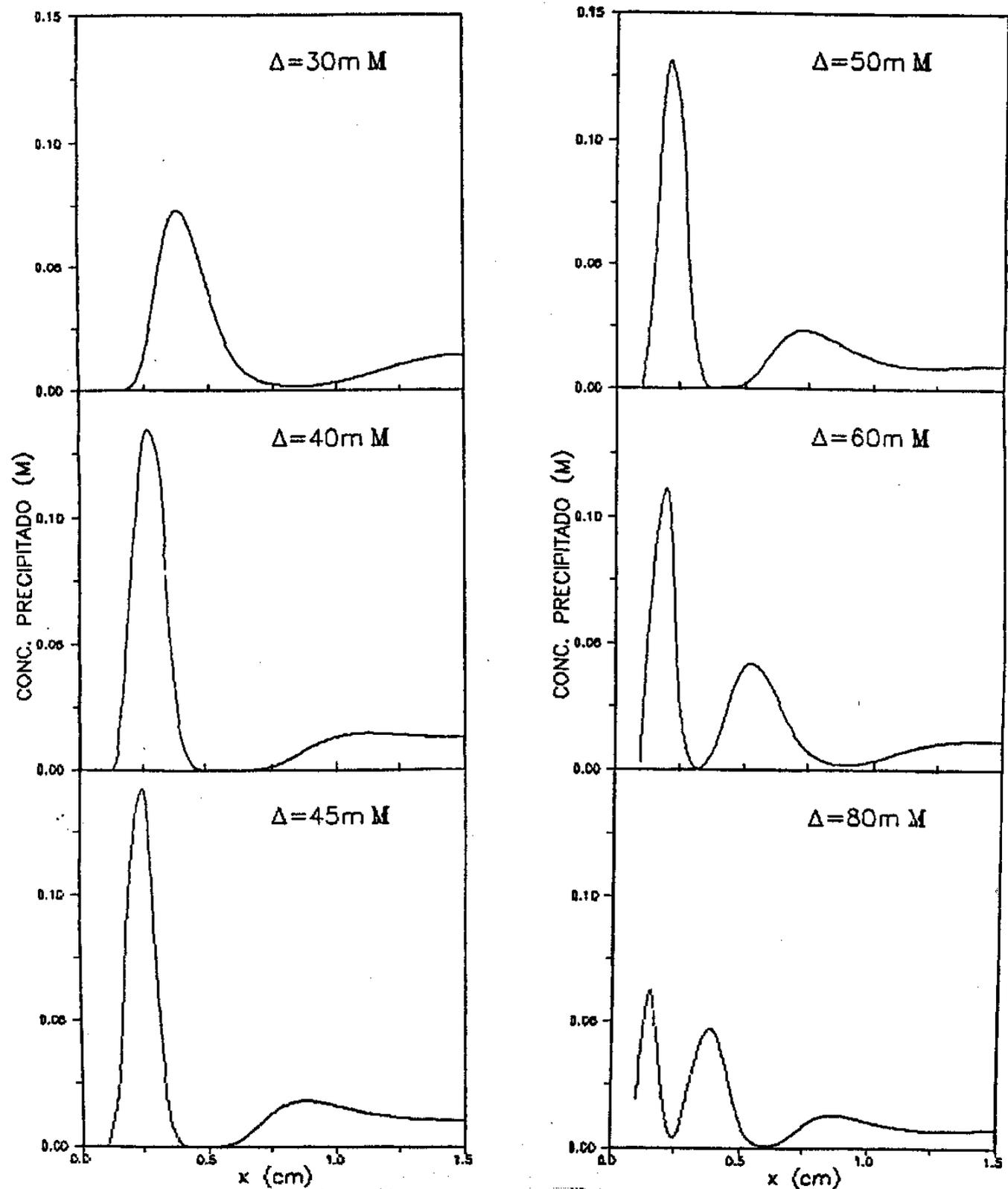


Figura IV.6 Perfis estacionários da concentração do precipitado para 6 valores distintos de  $\Delta$ , ilustrando a bifurcação espacial que ocorre entre  $\Delta = 40$  e  $50 \text{ mM}$ . ( $\sigma = 100 \text{ erg/cm}^2$  e  $S+1 = 4 \times 10^4$ ).

ponto de contato entre os eletrólitos.

Importante observar que a sequência dos gráficos não representa uma evolução temporal como na figura IV.1, mas, sim, os estados estacionários obtidos para diferentes valores de  $\Delta$ . O pico associado à precipitação contínua na região de contato entre os eletrólitos foi omitido em todos os gráficos.

Para valores muito baixos de  $\Delta$  ( $\Delta < 20$  mM) não há formação de Anéis. Entre  $\Delta = 20$  e  $40$  mM forma-se somente um Anel e, para  $40$  mM  $< \Delta < 70$ , obtivemos a formação de dois Anéis, de maneira semelhante ao resultado experimental da figura IV.5. Para valores de  $\Delta$  ainda maiores, ocorre o aparecimento de um terceiro Anel, o que também foi observado experimentalmente para um valor de  $S+1$  diferente daquele utilizado na figura IV.5 (Kai *et al* 1983).

Nosso modelo, portanto, reproduz, de forma qualitativa, os dados experimentais apresentados na figura IV.5. Isto é bastante positivo, considerando-se todas as aproximações feitas e a forte influência de certos parâmetros, como, por exemplo, a tensão interfacial. Até onde sabemos, é a primeira vez que resultados como este são obtidos teoricamente, reforçando, assim, os modelos (Dee 1986, LeVan e Ross 1987) baseados nas hipóteses aqui utilizadas.

### IV.3 Grupo 3

Neste grupo, ao contrário do anterior, o valor de  $\Delta$  é mantido constante, enquanto  $S+1$  é variado. Os resultados experimentais (Muller *et al* 1982a) são apresentados na figura IV.7. O primeiro gráfico (fig.IV.7a) traz a coordenada  $X_1$ , que representa o centro do primeiro Anel, em função da supersaturação

S+1, enquanto o segundo (fig. IV.7b) é um gráfico da razão  $P_1=X_2/X_1$ , em função de S+1, onde  $X_2$  está associada ao segundo Anel.

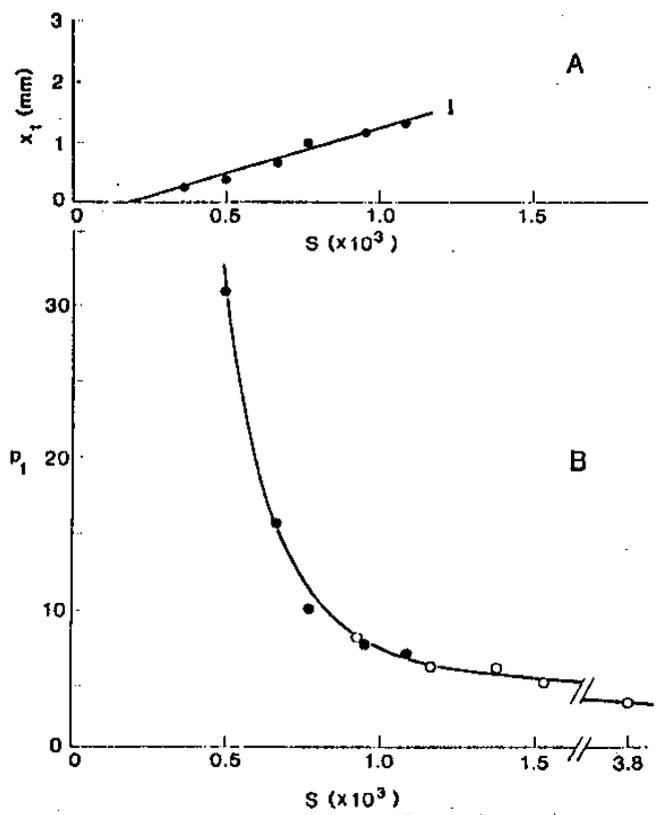


Figura IV.7 (A) Posição  $X_1$  do primeiro Anel, como função de  $S+1=[Pb^{2+}][I^-]^2/K_{ps}$ , para  $\Delta=15$  mM, após 10 dias; (B) coeficiente de espaçamento  $P_1=X_2/X_1$  para os dois primeiros Anéis, como função de S+1 para  $\Delta=30$  mM (O) e  $\Delta=15$  mM (●), após 20 dias (Muller et al 1982a).

Nossas equações foram resolvidas numericamente para  $\sigma = 100$  erg/cm<sup>2</sup> e  $\Delta = 50$  mM. A supersaturação foi variada desde  $S+1=1 \times 10^4$  até  $S+1=20 \times 10^4$ . Para  $S+1 < 2.5 \times 10^4$  não há formação de Anéis. Gráficos semelhantes aos apresentados no grupo 2 compõem a figura IV.8. Para estes resultados medimos  $X_1$  e  $P_1$ , gerando os gráficos da figura IV.9.

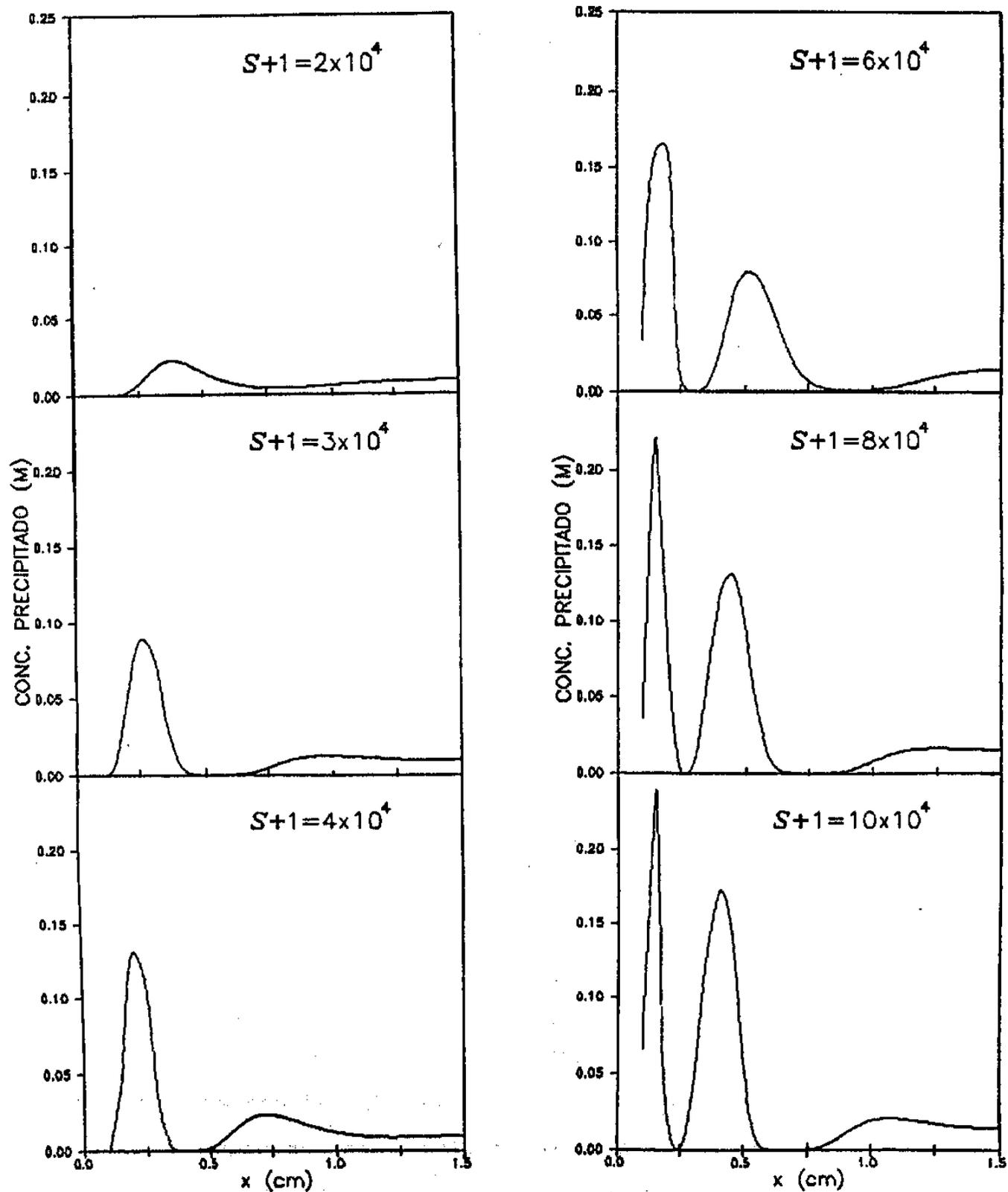


Figura IV.8 Perfis estacionários da concentração do precipitado ,para seis valores de  $S+1$ , usados na determinação da posição  $X_1$  e razão  $P_1$  (ver fig. IV.7 e IV.9);  $C_0=100 \text{ erg/cm}^2$  e  $\Delta=50 \text{ mMD}$ .

O comportamento de  $X_1$  para o nosso modelo é oposto ao obtido experimentalmente. Para nós,  $X_1$  diminui à medida que  $S+1$  aumenta, enquanto experimentalmente observa-se o contrário. Tal resultado pode ser explicado lembrando do grupo 1 que os fatores determinantes na formação dos Anéis são a diferença de concentração  $\Delta$  e a taxa de nucleação.

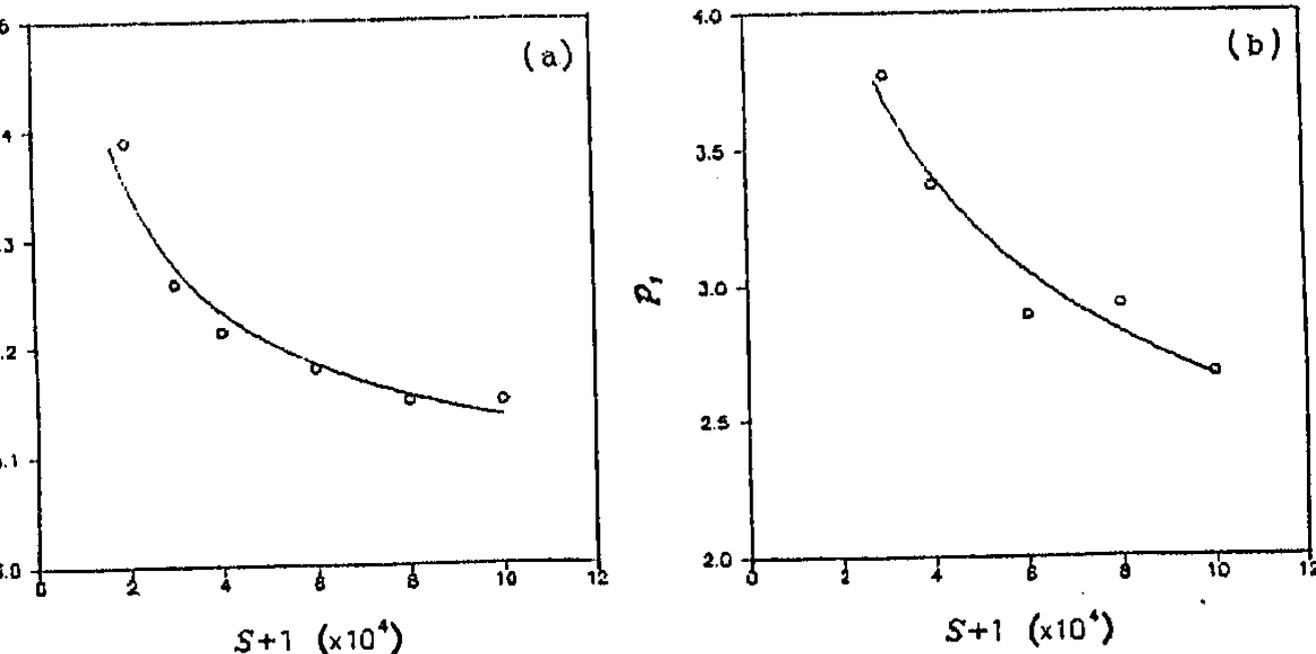


Figura IV.9 Gráficos de: (a) Posição central  $X_1$  do primeiro Anel; (b) razão  $P_1=X_2/X_1$  entre as posições do segundo e primeiro Anel, em função de  $S+1$ , para as curvas da figura IV.8.

Uma vez que  $\Delta$  é mantido constante, a precipitação ocorre tão logo a supersaturação crítica seja atingida. Com o aumento de  $S+1$ , a supersaturação crítica ocorre para valores cada vez menores da coordenada  $x$ , e, com isso, os Anéis são formados mais próximos da origem. Para valores altos de  $S+1$  ( $S+1 > 15 \times 10^4$ ), o primeiro Anel funde-se com o precipitado da região de contato entre os eletrólitos, tornando-a mais larga.

O desacordo com a experiência evidencia as limitações do modelo, demonstrando que outros fatores, além daqueles considerados por nós, devem ser incluídos. Um primeiro passo seria a descrição mais precisa do pré-fator cinético, A, da taxa de nucleação.

Apesar destes problemas, a curva para  $P_1$  é bastante razoável, demonstrando mais uma vez que, como primeira aproximação, nosso modelo é adequado para descrever o fenômeno dos Anéis de Liesegang.

Como ficou claro ao longo deste trabalho, o processo de formação das estruturas conhecidas como Anéis de Liesegang ainda é uma questão em aberto. Apesar de fenômeno estudado há tanto tempo, não existe até o momento uma explicação totalmente aceita.

Vários modelos têm sido propostos, todos com pontos fracos. Dentre estes, a teoria de Ostwald vem resistindo ao longo dos anos. Não em sua forma original, é claro, mas a idéia central do limite metaestável para a supersaturação continua presente. Em nosso modelo, este limite surge naturalmente das equações que descrevem a precipitação.

A outra linha teórica mais importante, ligada aos modelos de pós-nucleação, não foi capaz, até agora, de obter soluções que produzem Anéis de Liesegang para situações próximas às experimentais. O único trabalho (Venzl 1986b) que não se limitou a estudar a precipitação em sistemas sem gradientes de concentração fornece resultados que já haviam sido anteriormente obtidos por modelos de pré-nucleação (Keller e Rubnow 1981, Dee 1986).

Nossos cálculos reforçam as teorias de pré-nucleação. Conseguimos explicar, de forma qualitativa, alguns resultados experimentais, como a bifurcação espacial e a curva para  $P_1$ . Apesar deste sucesso, muito ainda há a ser feito.

Várias aproximações necessitam de revisão. Por exemplo, o efeito de impurezas, que são importantes para a nucleação heterogênea, deve ser incluído. Outro ponto seria a melhor descrição do pré-fator cinético da taxa de nucleação.

Além disso, nosso modelo é determinista e não consegue explicar as experiências que produzem Anéis em posições aleatórias. Talvez isso possa ser resolvido com a inclusão de termos que descrevam as impurezas, mas com certeza algum fator estocástico deve ser considerado.

Outra aproximação a ser revista é a expressão para a taxa de crescimento. Em nosso modelo consideramos ser essa taxa linearmente proporcional à supersaturação. Em análises posteriores dever-se-á considerar que ela pode depender não linearmente da supersaturação ou, ainda, que pode ser função do raio das partículas. Esse último fator é importante na descrição dos estágios finais da precipitação ("Ostwald ripening"). Além disso, modelo mais detalhado deve considerar a dissolução das partículas já precipitadas.

Ainda com relação à taxa de crescimento, é importante sabermos em que situações ele é controlado pela difusão ou por fenômenos de superfície. Nesse ponto, entram os experimentais. Estes devem acompanhar, como no trabalho de LeVan e Ross (1987), os estágios iniciais da formação dos Anéis e do crescimento das partículas já nucleadas, de maneira a determinar com precisão como esses processos ocorrem.

Isso forneceria subsídios para que modelos mais próximos da realidade fossem formulados. Além disso, é importante que parâmetros fundamentais sejam determinados com precisão, tais como a tensão interfacial. Nossos resultados mostram que desvios pequenos nessa grandeza podem alterar bastante as soluções do sistema de equações proposto.

Gostaríamos, finalmente, de frisar que um processo complexo, como a formação dos Anéis de Liesegang, dificilmente

será descrito em todos os seus detalhes por um único modelo teórico. Provavelmente existirão situações para as quais o modelo não será válido, e novas aproximações deverão ser feitas. Cabe, portanto, aos experimentais e teóricos estabelecerem para quais valores das concentrações dos eletrólitos um modelo e suas hipóteses são aplicáveis.

Apêndice

RESOLUÇÃO NUMÉRICA DAS EQUAÇÕES DIFERENCIAIS

O primeiro passo na solução numérica de uma equação diferencial parcial é discretizá-la, ou seja, a equação diferencial deve ser aproximada por um sistema finito de equações algébricas. Cuidados devem ser tomados com relação à convergência e estabilidade do método usado (Ames 1969).

Dentre vários métodos de discretização, escolhemos o Método de Diferenças Finitas (MDF) (Rosenberg 1969, Ames 1969) por ser de fácil aplicação e pela sua larga utilização em trabalhos na área de sistemas não lineares (Kubicek e Marek 1983 cap.3, Venzl e Ross 1982, Henisch e Garcia-Ruiz 1986).

A idéia do MDF é substituir o domínio da equação diferencial por um conjunto finito de pontos (grade) (fig. A.1) e as derivadas por diferenças entre os valores das funções nestes pontos.

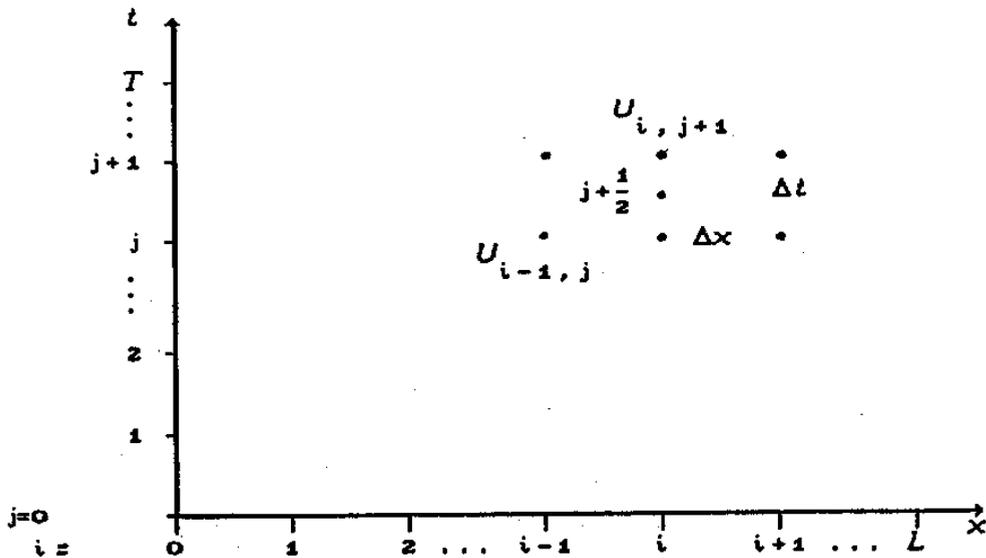


Figura A.1 Grade utilizada para resolver nosso sistema de equações diferenciais.

A coordenada  $x$  é discretizada em intervalos  $\Delta x$  e o tempo em intervalos  $\Delta t$ , tal que os valores de  $x$  e  $t$  na grade são denotados por  $x_i = i\Delta x$  e  $t_j = j\Delta t$ , onde  $i=0,1,2,\dots,M$  e  $j=0,1,2,\dots,N$  e  $\Delta x=L/M$  e  $\Delta t=T/N$ .  $L$  é o comprimento do gel no tubo de ensaio como definido no capítulo III, e  $T$  é o tempo até o qual desejamos integrar nossas equações. O valor de uma função  $U(x,t)$  nos pontos  $(x_i, t_j)$  da grade será denotado por  $U_{i,j}$  (fig. A.1).

O particular MDF que utilizaremos é o método de Crank-Nicholson (Ames 1969), o qual aproxima todas as derivadas para o tempo  $j+1/2$  (fig. A.1). As aproximações para a derivada primeira temporal e segunda espacial ficam

$$\frac{\partial U}{\partial t} \Big|_{\substack{x=i\Delta x \\ t=(j+1/2)\Delta t}} = \frac{U_{i,j+1} - U_{i,j}}{\Delta t} \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \Big|_{\substack{x=i\Delta x \\ t=(j+1/2)\Delta t}} = \frac{\left[ U_{i-1,j+1} - 2U_{i,j+1} + U_{i+1,j+1} \right]}{2\Delta x^2} + \frac{\left[ U_{i-1,j} - 2U_{i,j} + U_{i+1,j} \right]}{2\Delta x^2} \quad (\text{A.2})$$

Com isso, nosso sistema de equações pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \frac{a_{i,j+1} - a_{i,j}}{\Delta t} = D_a & \left[ \frac{\left[ a_{i-1,j+1} - 2a_{i,j+1} + a_{i+1,j+1} \right]}{2\Delta x^2} + \right. \\ & \left. + \frac{\left[ a_{i-1,j} - 2a_{i,j} + a_{i+1,j} \right]}{2\Delta x^2} \right] - \frac{\nu_a}{\mathcal{A}U} \left[ \frac{4}{3}\pi r^2 c_{i,j+1/2} \mathfrak{J}_{i,j+1/2}^+ + \right. \\ & \left. + \dot{r}_{i,j+1/2} \mathcal{Y}_{i,j+1/2} \right] \quad (\text{A.3}) \end{aligned}$$

$$\frac{b_{i,j+1} - b_{i,j}}{\Delta t} = D_b \left[ \frac{(b_{i-1,j+1} - 2b_{i,j+1} + b_{i+1,j+1})}{2\Delta x^2} + \frac{(b_{i-1,j} - 2b_{i,j} + b_{i+1,j})}{2\Delta x^2} \right] - \frac{\nu_b}{\mathcal{M}\nu} \left[ \frac{4}{3}\pi r_c^2 c_{i,j+1/2} \mathfrak{Z}_{i,j+1/2} + \dot{r}_{i,j+1/2} \mathcal{Y}_{i,j+1/2} \right] \quad (\text{A. 4})$$

$$\mathcal{Y}_{i,j+1} = \mathcal{Y}_{i,j} + 4\pi\Delta t \left[ r_{c,i,j+1/2}^2 \mathfrak{Z}_{i,j+1/2} + 2\dot{r}_{i,j+1/2} \mathcal{R}_{i,j+1/2} \right] \quad (\text{A. 5})$$

$$\mathcal{R}_{i,j+1} = \mathcal{R}_{i,j} + \Delta t \left[ r_{c,i,j+1/2} \mathfrak{Z}_{i,j+1/2} + \dot{r}_{i,j+1/2} \mathcal{N}_{i,j+1/2} \right] \quad (\text{A. 6})$$

$$\mathcal{N}_{i,j+1} = \mathcal{N}_{i,j} + \Delta t \mathfrak{Z}_{i,j+1/2} \quad \begin{array}{l} i=0,1,\dots,M \\ j=0,1,\dots,N \end{array} \quad (\text{A. 7})$$

A notação  $U_{i,j}$ , para funções que dependem da supersaturação  $S$ , significa que elas são avaliadas para  $S_{i,j}$ , onde

$$S_{i,j} = \frac{a_{i,j}^{\nu_a} b_{i,j}^{\nu_b}}{K_{ps}} - 1 \quad (\text{A. 8})$$

Quando  $i=0$  e  $i=M$ , precisamos conhecer os valores de  $a$  e  $b$  em  $x = -1$  e  $x = M+1$ . Esses valores podem ser obtidos das condições de contorno III.49, as quais nos dão

$$\begin{array}{l} a_{-1,j} = a_{1,j} \quad , \quad b_{-1,j} = b_{1,j} \\ a_{M+1,j} = a_{M-1,j} \quad , \quad b_{M+1,j} = b_{M-1,j} \end{array} \quad (\text{A. 9})$$

Nas equações A.3 a A.7 são conhecidas todas as funções para o tempo  $j$ , e nossas incógnitas são as funções para o tempo  $j+1$ . Para resolver o sistema algébrico, entretanto, necessitamos das funções para o tempo  $j+1/2$ , que são os termos não lineares. Como solução deste problema, optamos pelo método de "projeção para a frente" (Rosenberg 1969 cap. 8), que lineariza as equações. Podemos escrever  $U_{i,j+1/2}$  como

$$U_{i,j+1/2} \approx U_{i,j} + \frac{\Delta t}{2} \left[ \frac{\partial U}{\partial t} \right]_{i,j} \quad (\text{A.10})$$

e o termo  $\left[ \frac{\partial U}{\partial t} \right]_{i,j}$  pode ser substituído pelo resultado já obtido no tempo  $t=j\Delta t$ . Usamos esse valor projetado de  $U_{i,j+1/2}$  nas nossas equações, e as resolvemos, obtendo o valor de  $U_{i,j+1}^{(1)}$ . Se esse valor for muito diferente de  $U_{i,j}$ , fazemos

$$U_{i,j+1/2} = \frac{U_{i,j} + U_{i,j+1}^{(1)}}{2} \quad (\text{A.11})$$

e refazemos os cálculos obtendo  $U_{i,j+1}^{(2)}$ . Esse procedimento é repetido até que  $U_{i,j+1}^{(m)} = U_{i,j+1}^{(m+1)}$  dentro da tolerância escolhida.

Desta maneira, nosso programa funciona da seguinte forma:

- i) Inicialmente, projetamos os valores de  $a$  e  $b$  para o tempo  $j+1/2$ , através das equações

$$U_{i,j+1/2} = U_{i,j} + \frac{\Delta t}{2} \left[ D_U \frac{U_{i-1,j} - 2U_{i,j} + U_{i+1,j}}{2\Delta x^2} - \frac{\nu_U}{\Delta x} \left[ \frac{4}{3} \pi r_{c,i,j}^2 \mathfrak{Z}_{i,j} + \dot{r}_{i,j} \mathcal{P}_{i,j} \right] \right], \quad U=a,b \quad (\text{A.12})$$

- ii) Por meio destas relações, calculamos  $S_{i,j+1/2}$ , e, conseqüentemente, as funções  $\mathcal{P}_{i,j+1}$ ,  $\mathcal{R}_{i,j+1}$  e  $\mathcal{K}_{i,j+1}$ , através das equações A.5 a A.7.
- iii) Construímos as novas aproximações para  $r_c$ ,  $\mathcal{Z}$ ,  $\dot{r}$  e  $\mathcal{P}$  no tempo  $j+1/2$  como

$$U_{i,j+1/2} = \frac{U_{i,j} + U_{i,j+1}}{2} \quad (\text{A.13})$$

onde  $U$  representa as funções  $r_c$ ,  $\mathcal{Z}$ ,  $\dot{r}$  e  $\mathcal{P}$ .

- iv) Com essas aproximações, montamos e resolvemos o sistema A.3 e A.4 para  $a$  e  $b$ . A solução é obtida ao se usar o algoritmo de Thomas (Rosenberg 1969). Conseguimos, assim, os valores de  $a$  e  $b$  para o tempo  $j+1$ . Esse procedimento será repetido quantas vezes for necessário, como já explicamos anteriormente.
- v) Caso não precise mais iterar, o precipitado  $P$  é calculado através da equação

$$P_{i,j+1} = P_{i,j} + \frac{\Delta t}{\rho_0} \left[ \frac{4}{3} \pi r_{c,i,j+1/2}^3 \mathcal{Z}_{i,j+1/2} + \dot{r}_{i,j+1/2} \mathcal{P}_{i,j+1/2} \right] \quad (\text{A.14})$$

- vi) Esse procedimento é repetido desde  $j=0$  até  $j=M$ .

Um diagrama de blocos do algoritmo acima descrito está ilustrado na figura A.2.

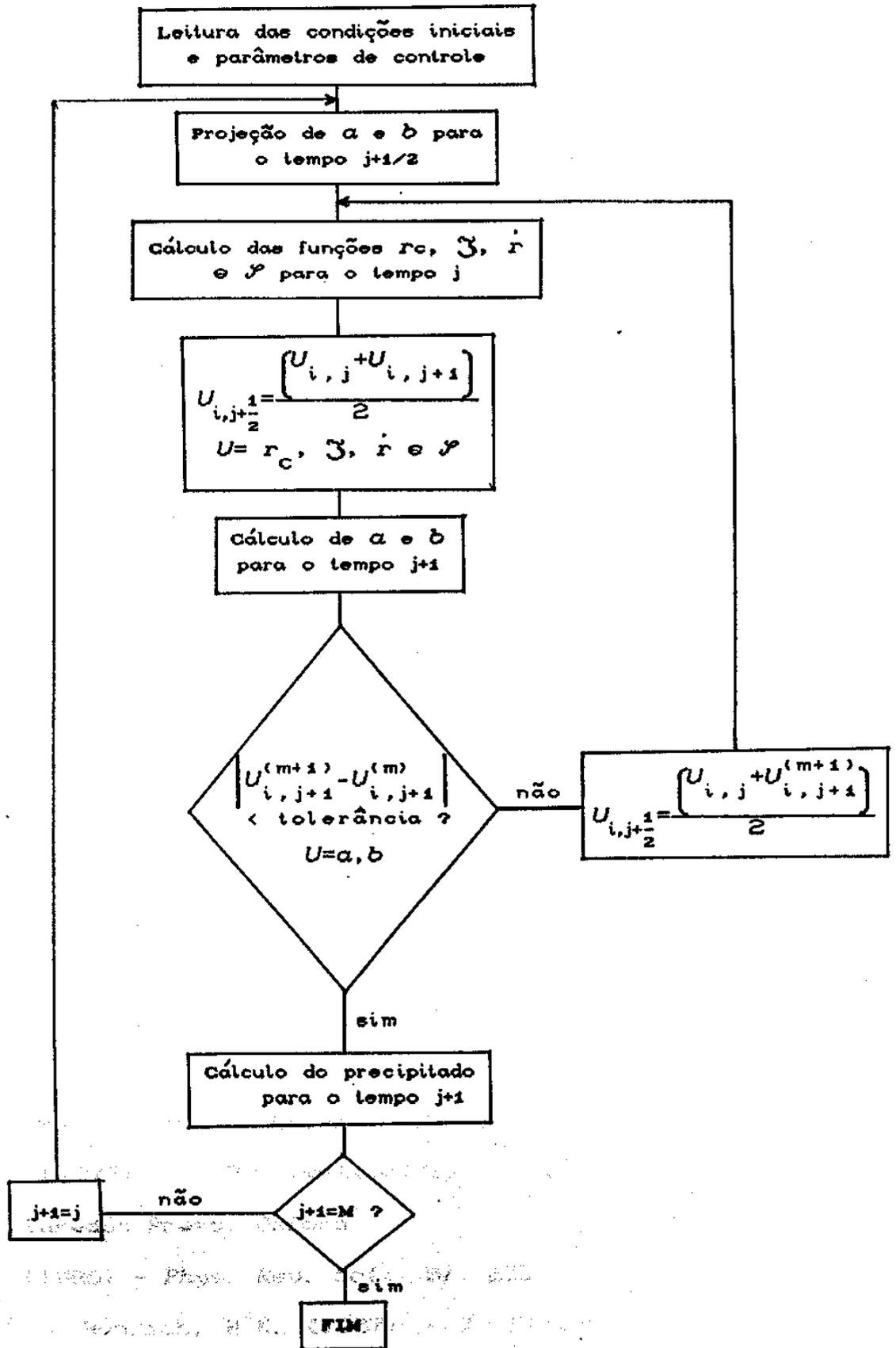


Figura A.2 Diagrama de blocos do algoritmo utilizado na resolução do sistema de equações diferenciais.

## BIBLIOGRAFIA

- Ambrose, S., Kanniah, N., Gnanam, F.D. e Ramasamy, P. (1982) - *Cryst. Res. Technol.*, 17, 609
- Ames, W.F. (1969) - "Numerical Methods for Partial Differential Equations", Thomas Nelson and Sons, Ltd., Londres
- Auchmuty, J.F.G. e Nicolis, G. (1975) - *Bull. Math. Biology*, 37, 323
- Belousov, B.P. (1958) - In "Sb. Ref. Radiat. Med." (Collections of Abstracts on Radiation Medicine), Medgiz, Moscou, p.145
- Bolam, T.R. e Donaldson, W.J. (1933) - *Trans. Faraday Soc.*, 29, 864
- Bradford, S.C. (1922) - *Kolloid Z.*, 30, 364
- Bradley, R.S. (1951) - *Quart. Rev. London*, 5, 315
- Brand, H.R., Wesfreid, J.E., Azouni, M.A. e Kai, S. (1986) - *Chem. Phys. Lett.*, 126, 447
- Bray, W.C. (1921) - *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 1262
- Cahn, J.W. e Hilliard, J.E. (1958) - *J. Chem. Phys.*, 28, 258
- Caplan, S.R., Naparstek, A. e Zabusky, N.J. (1973) - *Nature*, 245, 364
- Christomanos, A. (1950) - *Nature*, 165, 238
- Crank, J. (1975) - "The Mathematics of Diffusion", 2a. ed., Clarendon Press, Oxford
- Dee, G.T. (1986) - *Phys. Rev. Lett.* 57, 275
- Dennis, J. e Henisch, H.K. (1967) - *J. Electrochem. Soc.: Solid State Sci.*, 114, 263
- Devik, O. (1962) - *Kolloid Z.*, 180, 35
- Dhar, N.R. e Chatterji, A.C. (1922) - *Kolloid Z.*, 31, 15

Doremus, R.H. (1958) - *J. Phys. Chem.*, 62, 1068

Einstein, A. (1905) - *Ann. d. Phys.*, 17, 549

Feeney, P.J., Gilbert, R.G. e Napper, D.H. (1985) - *J. Colloid Interface Sci.*, 107, 159

Feeney, R., Schmidt, S., Strickholm, P. Chadam, J. e Ortoleva, P. (1983) - *J. Chem. Phys.*, 78, 1293

Feinn, D., Ortoleva, P., Scalf, W., Schmidt, S. e Wolff, M. (1978) - *J. Chem. Phys.*, 69, 27

Field, R.J. e Noyes, R.M. (1974) - *J. Chem. Phys.*, 60, 1877

Fife, P.C. (1978) - *Am. Math. Soc.*, 84, 693

————— (1979) - "Mathematical Aspects of Reacting and Diffusing Systems", Lecture Notes in Biomathematics, vol. 28, Springer-Verlag, Berlin

Flicker, M. e Ross, J. (1974) - *J. Chem. Phys.*, 60, 3488

Frenkel, J. (1955) - "Kinetic Theory of Liquids", Dover Publications Inc., Nova Iorque

Freundlich, H. (1932) - "Kapillarchemie", 4a. ed., Leipzig

Galembeck, F. (1989) - Comunicação Pessoal

George, J. (1974) - In "Physics and Mathematics of the Nervous System", Lecture Notes in Biomathematics, vol. 4, Springer-Verlag, Berlin

Glansdorff, P. e Prigogine, I. (1974) - "Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations", Wiley-Interscience, Nova Iorque

Gold, L. (1964) - *Nature*, 202, 889

Goodeve, C.F., Eastman, A.S. e Dooley, A. (1934) - *Trans. Faraday Soc.*, 30, 1127

Golubitsky, M. e Guillemin, V. (1973) - "Stable Mappings and

their Singularities", Springer-Verlag, Berlin

Haken, H. (1978) - "Synergetics. An Introduction", 2a. ed.,  
Springer-Verlag, Berlin

————— (1981) - "Chaos and Order in Nature", Proceedings of  
the International Symposium on Synergetics, Editor: H.  
Haken, Springer-Verlag, Berlin

Hatschek, E. (1912) - *Kolloid Z.*, 10, 124

————— (1925) - *Kolloid Z.*, 37, 297

Hedges, E. (1932) - "Liesegang Rings and other Periodic  
Structures", Chapman and Hall, Ltd., Londres

Henisch, H.K. (1973) - "Crystal Growth in Gels", The Pennsylvania  
University Press, University Park e Londres

Herschkowitz-Kaufman, M. (1975) - *Bull. Math. Biology*, 37, 589

Herschkowitz-Kaufman, M. e Nicolis, G. (1972) - *J. Chem. Phys.*,  
56, 1990

Hiernaux, J. e Erneux, T. (1982) - In "Instabilities,  
Bifurcations and Fluctuations in Chemical Systems", Eds.  
L.E. Reichl e W.C. Schieve, University of Texas Press,  
Austin

Hillson, P.J. (1961) - *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1031

Holmes, H.N. (1918) - *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1187

Ioss, G. e Joseph, D.D. (1980) - "Elementary Stability and  
Bifurcation Theory", Springer-Verlag, Berlin

Isemura, T. (1939) - *Bull. Chem. Soc. Japan*, 14, 179

Jablczynski, K. (1923) - *Bull. Soc. Chim. France*, 33, 1592

Joseph, D.D. (1976) - "Stability of Fluid Motion I",  
Springer-Verlag, Berlin

Jost, W. (1960) - "Diffusion in Solids, Liquids and Gases", 3a.  
ed., Academic Press Inc., Nova Iorque

- Kahlweit, M. (1970) - In "Physical Chemistry, an Advanced Treatise", vol. X, cap. 11, Editores: H. Eyring, D. Henderson e W. Jost, Academic Press, Nova Iorque
- Kahlweit, M. (1975) - In "Physical Chemistry, an Advanced Treatise", vol. VII, cap. 12, Editores: H. Eyring, D. Henderson e W. Jost, Academic Press, Nova Iorque
- Kai, S., Müller, S.C. e Ross, J. (1982) - *J. Chem. Phys.*, 76, 1392
- 
- (1983) - *J. Phys. Chem.*, 87, 806
- Kanniah, N., Gnanam, F.D., Ramasamy, P. e Laddha, G.S. (1981a) - *J. Colloid Interface Sci.*, 80, 369
- Kanniah, N., Gnanam, F.D., Ramasamy, P. (1981b) - *J. Colloid Interface Sci.*, 80, 377
- Kanniah, N., Ambrose, S., Gnanam, F.D. e Ramasamy, P. (1982a) - *Proc. Indian Acad. Sci.: Chem. Sci.*, 91, 87
- 
- (1982b) - *Proc. Indian Acad. Sci.: Chem. Sci.*, 91, 279
- Kant, K. (1963) - *Kolloid Z.*, 191, 145
- Krishnan, S., Gnanam, F.D., Ramasamy, P. e Laddha, G.S. (1982) - *Cryst. Res. Technol.*, 17, 307
- Keller, J.B. (1980) - In "Dynamics and Modelling of Reactive Systems", Editor: W. Stewart, Academic Press, Nova Iorque
- Keller, J.B. e Rubinow, S.I. (1981) - *J. Chem. Phys.* 74, 5000
- Khamskii, E.V. (1970) - "Crystallization from Solutions", 2a. ed., Consultants Bureau, Nova Iorque
- Klueh, R.L. e Mullins, W.W. (1969a) - *Acta Metallurgica*, 17, 59
- 
- (1969b) - *Acta Metallurgica*, 17, 69
- Kreuzer, H.J. (1984) - "Non-equilibrium Thermodynamics and its

- Krishnan, S., Gnanam, F.D., Ramasamy, P. e Laddha, G.S. (1982) -  
*Cryst. Res. Technol.*, 17, 307
- Kubiček, M. e Marek, M. (1983) - "Computational Methods in  
*Bifurcation Theory and Dissipative Structures*",  
Springer-Verlag, Berlin
- Langer, J.S. (1980) - *Rev. Mod. Phys.*, 52, 1
- \_\_\_\_\_ (1988) - In "Fundamental Problems in Statistical  
*Mechanics VI*", Editor: E.G.D. Cohen, Elsevier Science  
Publishers
- LeVan, M.E. e Ross, J. (1987) - *J. Phys. Chem.*, 91, 6300
- Liesegang, R.E. (1906a) - *Naturw. Wochschr.*, 11, 383
- \_\_\_\_\_ (1906b) - *Photogr. Archiv.*, 21, 221
- \_\_\_\_\_ (1915) - *Kolloid Z.*, 17, 141
- Lifshitz, I.M. e Slyozov, V.V. (1961) - *J. Phys. Chem. Solids*,  
19, 35
- Lotka, A.J. (1910) - *J. Phys. Chem.*, 14, 271
- \_\_\_\_\_ (1920) - *J. Am. Chem. Soc.*, 42, 1698
- Lovett, R., Ortoleva, P. e Ross, J. (1978) - *J. Chem. Phys.*, 69,  
947
- Marqusee, J.A. e Ross, J. (1984) - *J. Chem. Phys.*, 80, 536
- Meeks, F.R. e Veguilla, L.A. (1961) - *J. Colloid Sci.*, 16, 455
- Morse, H.W. (1930) - *J. Phys. Chem.*, 34, 1554
- Morse, H.W. e Pierce, G.W. (1903) - *Z. Physik. Chem.*, 45, 589
- Müller, S.C., Kai, S. e Ross, J. (1982a) - *J. Phys. Chem.*, 86,  
4078
- \_\_\_\_\_ (1982b) - *J. Phys. Chem.*, 86,  
4294
- Müller, S.C. e Venzi, G. (1983) - In "Modelling of Patterns in

*Space and Time*", Lecture Notes in Biomathematics, vol. 55, Springer-Verlag, Berlin

Mullin, J.W. (1972) - *"Crystallisation"*, 2a. ed., Butterworth & Co. Ltd., Inglaterra

Nancollas, G.H. e Purdie, N. (1984) - *Quart. Rev. London*, 18, 1

Nicolis, G. (1981) - In *"Nonlinear Phenomena in Physics and Biology"*, NATO Advanced Study Institute Series, Serie B: Physics, vol. 75, Editores: R.H. Enns, B.L. Jones, R.M. Miura e S.S. Rangnekar, Plenum Press, Nova Iorque

Nicolis, G. e Auchmuty, J.F.G. (1974) - *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 71, 2748

Nicolis, G. e Prigogine, I. (1977) - *"Self-organization in Non-equilibrium Systems"*, John Wiley & Sons, Nova Iorque

Nielsen, A.E. (1984) - *"Kinetics of Precipitation"*, The Macmillan Company, Nova Iorque

Nielsen, A.E. e Schnell, O. (1971) - *J. Crystal Growth*, 11, 233

Notboom, K. (1932) - *Kolloid Z.*, 32, 247

Ostwald, W. (1897) - *"Lehrbuch der Allgemeinen Chemie"*, Engelman, Leipzig

Ostwald, W. (1925) - *Kolloid Z.*, 36, 380

Peschel, M. e Mende, W. (1986) - *"The Predator-Prey Model"*, Springer-Verlag, Berlin

Pillai, K.M., Ittyachan, M.A. e Vaidyan, V.K. (1980a) - *Indian J. Pure App. Phys.*, 18, 81

Pillai, K.M., Vaidyan, V.K. e Ittyachan, M.A. (1980b) - *Colloid Polym. Sci.*, 258, 831

Prager, S. (1956) - *J. Chem. Phys.*, 25, 279

Prigogine, I. (1980) - *"From Being to Becoming"*, W.H. Freeman

and Company, São Francisco

- Prigogine, I. e Defay, R. (1973) - "*Chemical Thermodynamics*", 5a. ed., Longman Group Limited, Londres
- Prigogine, I. e Lefever, R. (1968) - *J. Chem. Phys.*, 48, 1695
- Prigogine, I., Lefever, R., Goldbeter, A. e Herschkowitz-Kaufman, M. (1969) - *Nature*, 223, 913
- Prigogine, I. e Nicolis, G. (1967) - *J. Chem. Phys.*, 46, 3542
- Ramaiah, K.S. (1939) - *Proc. Indian Acad. Sci. A*, 9, 467
- Reiss, H. (1950) - *J. Chem. Phys.*, 18, 840
- Runge, G. (1855) - "*Der Bildungstrieb der Stoffe*", Oranienburg
- Schibeci, R.A. e Carlsen, C. (1988) - *J. Chem. Educ.*, 65, 366
- Scott, A.S. (1976) - *Rev. Mod. Phys.*, 47, 487
- Shinohara, S. (1970) - *J. Phys. Soc. Japan*, 29, 1073
- \_\_\_\_\_ (1974) - *J. Phys. Soc. Japan*, 37, 264
- Smith, D.A. (1984) - *J. Chem. Phys.*, 81, 3108
- Smoes, M.L. (1982) - In "*Instabilities, Bifurcations and Fluctuations in Chemical Systems*", Editores: L.E. Reichl e W.C. Schieve, University of Texas Press, Austin
- Stakgold, I. (1971) - *SIAM Review*, 13, 288
- Stern, K.H. (1984) - *Chem. Revs.*, 54, 79
- \_\_\_\_\_ (1967) - "*A Bibliography of Liesegang Rings*", 2a. ed., U.S. Department of Commerce, N.B.S. Miscellaneous Publication, 292, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.
- Thom, R. (1975) - "*Structural Stability and Morphogenesis*", Benjamin, Reading
- Toshev, S. (1973) - In "*Crystal Growth: an introduction*", Editores: W. Bardsley, D.T.J. Hurle e J.B. Mullin, North-Holland Publishing Company, Amsterdam

- Traetteberg, J. e Devik, O. (1962) - *Kolloid Z.*, 190, 144
- Turing, A.M. (1952) - *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, B237, 37
- Turnbull, D. (1956) - In "*Solid State Physics*", vol. 3, cap. 4,  
Editores: F. Seitz e D. Turnbull, Academic Press Inc.,  
Nova Iorque
- Turnbull, D. e Fisher, J.C. (1949) - *J. Chem. Phys.*, 17, 71
- Tyson, J.J. (1973) - *J. Chem. Phys.*, 58, 3919
- \_\_\_\_\_ (1976) - "*The Belousov-Zhabotinskii Reaction*",  
Lecture Notes in Biomathematics, vol. 10,  
Springer-Verlag, Berlin
- Tyson, J.J. e Light, J.C. (1973) - *J. Chem. Phys.*, 59, 4164
- Van Hook, A. (1938) - *J. Phys. Chem.*, 42, 1191
- \_\_\_\_\_ (1941) - *J. Phys. Chem.*, 45, 879
- Venzl, G. (1985) - *Phys. Rev. A*, 31, 3431
- \_\_\_\_\_ (1986a) - *J. Chem. Phys.*, 85, 1996
- \_\_\_\_\_ (1986b) - *J. Chem. Phys.*, 85, 2006
- Venzl, G. e Ross, J. (1982a) - *J. Chem. Phys.*, 77, 1302
- \_\_\_\_\_ (1982b) - *J. Chem. Phys.*, 77, 1308
- Wagner, C. (1950) - *J. Colloid Sci.*, 5, 85
- Walton, A.G. (1967) - "*The Formation and Properties of  
Precipitates*", Interscience Publishers, Nova Iorque
- Wilson, A.G. (1981) - "*Catastrophe Theory and Bifurcation.  
Applications to Urban and Regional Systems*", Croom Helm  
Ltda., Londres
- Zeldovich, Y.B., Barenblatt, G.I. e Salganik, R.L. (1962) - *Sov.  
Phys. Doklady*, 6, 869
- Zhabotinskii, A.M. (1964) - *Biophysics*, 9, 329