

Este exemplar corresponde a redação
final da Tese defendida por Ana
Maria Rocco e aprovada pela comissão
julgadora.



Inês Joekes

Campinas, 25 de abril de 1989.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química



1150011226



T/UNICAMP R581a

11500

"Aplicação da Espectroscopia de Reflectância
Difusa ao Estudo de Transformações Sólido-
Sólido em Sistemas Coloidais"

Ana Maria Rocco

Tese de Mestrado

02

11226



TESE-R581A

Orientador: Prof. Inês Joekes

Dezembro 88

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Aos meus pais, Frank
e Roberto

AGRADECIMENTOS

agradeço:

a Inés, pela sugestão do tema, orientação crítica e idéias indispensáveis à realização deste trabalho e, sobretudo, pela amizade e apoio demonstrados no decorrer deste.

ao Prof. Dr. Nivaldo Lemos Cupini, pela permissão do uso do equipamento do Laboratório de Colorimetria do Centro de Tecnologia da UNICAMP.

a Vera Lúcia Kimura, pelo auxílio prestado na obtenção dos espectros de reflectância, assim como pela sua amizade.

ao Valdir pela datilografia.

aos funcionários do I.Q. (em especial aos da secretaria de pós graduação e biblioteca) pelo tratamento sempre gentil.

aos professores pela sua participação na minha formação acadêmica.

aos meus amigos e colegas de laboratório pela amizade, sugestões e convívio agradável.

ao Iveraldo pela confecção dos desenhos e ao Laurindo pela montagem da tese.

ÍNDICE

pág.

Resumo	I
--------------	---

Abstract	II
----------------	----

Capítulo 1 - Introdução e objetivos

1.1	Transformações sólido-sólido em partículas coloidais	01
1.2	Algumas técnicas empregadas para monitorar transições de fase em sólidos	02
1.3	Espectroscopia de reflectância	04
1.3.1	Espalhamento de luz em sistemas coloidais	05
1.3.2	Espectroscopia de Reflectância Difusa	11
1.3.2.1	Reflexão Regular	13
1.3.2.2	Reflexão Difusa	13
1.4	Teoria Kubelka-Munk	17
1.5	Aplicação da técnica de Espectroscopia de Reflectância em Química	20
1.5.1	Aplicações gerais	20
1.5.2	Aplicação de ERD a problemas químicos mais específicos	21
1.5.3	Espectroscopia de Reflectância a Altas Temperaturas (HTRS) e Espectroscopia de Reflectância Dinâmica (DRS)	22
1.5.4	Reflexão Total Atenuada	23
1.6	Teoria da Cor	24
1.6.1	Fundamentos da Medição das Cores	25
1.6.1.1	Propriedades espectrais do iluminante	26
1.6.1.2	Propriedades espectrais dos objetos	28

1.6.1.3	Propriedades espectrais do olho humano	28
1.6.1.4	Valores Tristímulos X, Y, Z	34
1.6.1.5	Diagrama de Cromaticidade CIE e coordenadas de cromaticidade	36
1.6.1.6	Comprimento de onda dominante e pureza	38
1.7	Aparelhagem para medida de reflectância e cálculo para obtenção de Diferença de Cor Total (DE), segundo AN-40	40
1.7.1	Colorímetro RFC-3	40
1.7.2	Determinação de diferença de cor total (DE)	42
1.8	Cor de partículas coloidais	44
1.8.1	Cor de partículas de óxido e hidróxido de ferro	49
1.9	Características do hidroxacetato de ferro(III). Dispersão em etanol	52
1.10	Objetivos	56

Capítulo 2 - Parte Experimental

2.1	Materiais	58
2.1.1	Materiais utilizados na preparação da dispersão etanólica do hidroxacetato de ferro(III)	58
2.1.2	Materiais utilizados como meio de dispersão para o hidroxacetato de ferro(III)	58
2.1.3	Solventes	59
2.1.4	Surfactantes	59
2.2	Equipamentos	60
2.3	Métodos	60
2.3.1	Preparação da dispersão etanólica	60
2.3.2	Obtenção do hidroxacetato de ferro(III) em pó	60
2.3.3	Preparação do BaSO ₄ para verificação de reprodutibili-	

	dade de leitura do espectrofotômetro	61
2.3.4	Preparação das pastilhas de KBr	61
2.3.4.1	Obtenção da curva de saturação	61
2.3.4.2	Preparação das pastilhas de KBr contendo hidroxoa- tato de ferro(III) em pó, tratado termicamente	62
2.3.4.3	Cristalização do hidroxooacetato de ferro(III) disperso em KBr, por aquecimento a 150°C	63
2.3.4.4	Verificação da origem do escurecimento das pastilhas de KBr como consequência do aquecimento	63
2.3.4.5	Cristalização do hidroxooacetato de ferro(III) disper- so em KBr, por aquecimento a 400°C	64
2.3.5	Preparação de filmes poliméricos com hidroxooacetato de ferro(III) incorporado	64
2.3.5.1	Preparação de filme de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) com hidroxooacetato de ferro(III) incorporado	65
2.3.5.2	Preparação de filme de Policloreto de Vinila (PVC) com hidroxooacetato de ferro(III) incorporado	66
2.3.5.3	Preparação de filme de Parafilm M com hidroxooacetato de ferro(III) incorporado	67
2.3.5.4	Preparação de filmes de Polibutadieno com hidroxoo- acetato de ferro(III) incorporado	67
2.3.5.5	Preparação de filmes de Poliestireno (PS) com hidroxoo- acetato de ferro(III) incorporado	68
2.3.5.6	Preparação de filmes de Nylon-6 com hidroxooacetato de ferro(III) incorporado	69

Capítulo 3 - Resultados Experimentais

3.1	Reprodutibilidade do método	70
-----	-----------------------------------	----

3.2	Reprodutibilidade das leituras de reflectância difusa em pastilhas de KBr contendo hidroxacetato de ferro(III)	72
3.3	Saturação em cor	75
3.4	Cristalização do hidroxacetato de ferro(III) fora da matriz de KBr	82
3.5	Cristalização do hidroxacetato de ferro(III) disperso em matriz de KBr sob forma de pastilha, em duas concentrações diferentes, a 150°C	92
3.6	Experimento de cristalização do hidroxacetato de ferro(III) em matriz de KBr por aquecimento em mufla a 400°C	103
3.6.1	Verificação da origem do escurecimento do KBr	111
3.7	Pastilha de BaSO ₄ e MgO	112
3.8	Filmes poliméricos em hidroxacetato de ferro(III) incorporado	112
3.8.1	Filmes de Poliestireno (PS) com hidroxacetato de ferro(III) incorporado	113
3.8.2	Filmes de Nylon-6 com hidroxacetato de ferro(III) incorporado	113
3.8.3	Filmes de Parafilm-M e Polibutadieno	113
3.8.4	Filmes de Policloreto de Vinila (PVC)	114
3.8.4.1	Aquecimento a 60°C dos filmes de PVC com hidroxacetato de ferro(III)	115
3.8.5	Filmes de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)	115
3.8.5.1	Aquecimento dos filmes de PEBD com hidroxacetato de ferro(III) incorporado, a 50°C	115
3.8.5.2	Aquecimento a 90°C dos filmes de PEBD com hidroxacetato de ferro(III) incorporado	120

Capítulo 4 - Discussão

4.1	Hidroxoacetato de ferro(III) aquecido fora da matriz de KBr	133
4.2	Hidroxoacetato de ferro(III) aquecido dentro da matriz de KBr	135
4.3	Filmes poliméricos com hidroxoacetato de ferro(III) incorporado	138
4.4	Aplicação da técnica de espectroscopia de reflectância ao estudo de transformações sólido-sólido em sistemas coloidais	142
4.5	Perspectivas	143

Capítulo 5 - Conclusões	145
-------------------------------	-----

Capítulo 6 - Referências	147
--------------------------------	-----

TÍTULO: Aplicação da Espectroscopia de Reflectância Difusa ao Estudo de Transformações sólido-sólido em sistemas coloidais.

Por : Ana Maria Rocco Behrens
Orientador : Inés Joeques

RESUMO

Transformações sólido-sólido em partículas coloidais envolvem simultaneamente mudanças no tamanho, forma e estrutura cristalina, sendo intrinsecamente difíceis de estudar, apesar de sua relevância. Este trabalho visou a avaliação da técnica de Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD) como método para estudo da cristalização de partículas coloidais coloridas.

Para tanto, foi utilizado um sistema coloidal bem caracterizado e de interesse, o hidroxoacetato de ferro(III), amorfo, isodisperso.

As curvas de reflectância difusa, na faixa visível do espectro foram utilizadas juntamente com os valores espectrais do iluminante (padrão D-65) e as funções color matching ($\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$, do observador padrão 10°, CIE - 1964), para obter os valores tristímulos das amostras estudadas. Destes, obtiveram-se as diferenças em cor (DE) entre as amostras através da fórmula AN-40.

O hidroxoacetato de ferro(III) foi disperso em KBr e pastilhado. A saturação em cor ocorre com massa de hidróxido de $3,02 \times 10^{-3}$ g para $1,0 \times 10^{-1}$ g de KBr.

Obtiveram-se valores de DE entre pastilhas contendo hidroxoacetato de ferro(III) amorfo e pastilhas contendo o material previamente aquecido a temperatura entre 40 e 780°C. Espectros de reflectância difusa e DE distintos foram obtidos para todas as etapas. Um DE de 9,0 unidades foi obtido para a amostra contendo o material tratado a 250°C, temperatura em que ocorre a transformação $2[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n \rightarrow n \text{ } \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 3n\text{H}_2\text{O}$. Comprimento de onda dominante desloca-se em direção ao vermelho nos pós aquecidos a temperaturas > 250°C, evidenciando a ocorrência de mudanças estruturais.

Pastilhas de KBr contendo hidroxoacetato de ferro(III) amorfo foram aquecidas a temperaturas de 150°C e 400°C. O DE da amostra contendo material semi-cristalino é consideravelmente diferente do DE do material cristalizado. As coordenadas de cromaticidade do material cristalizado em situ são diferentes das que-las obtidas pelo tratamento do pó.

O material foi disperso em polietileno. Durante o aquecimento a 90°C por 9 dias, obteve-se DE de até 4,0 unidades, que não decorre da cristalização.

Os dados obtidos mostram que a ERD no visível pode ser usada para o monitoramento de modificações ocorridas em sistemas particulados coloridos, fornecendo informações complementares a outras técnicas. Em particular esta técnica é mais sensível às alterações de forma e tamanho das partículas do que outras.

ABSTRACT

Solid-Solid transformation in colloidal particle involve, simultaneously, changes in size, shape and crystalline structure, being intrinsically difficult to study, in spite of its relevance.

This work aimed to evaluate the Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS) technique as a method to study the crystallization of colored colloidal particles.

For this, a well characterized colloidal system, the Fe(III) hidroxoacetate amorphous, monodisperse sol, was used.

Diffuse reflectance curves, on the visible spectra, was used together with the spectral values of the illuminant source (D65 standard) and the color matching functions (x, y, z for the standard observer 10°, CIE 1964), were used to obtain the tristimulus values of the studied samples. From these, color differences (DE) between the samples through the AN-40 system were calculated.

The Fe(III) hidroxoacetate was dispersed in KBr and pelletized. The color saturation takes place at $3,02 \times 10^{-3}$ g of Fe(III) hidroxoacetate for $1,0 \times 10^{-1}$ g of KBr.

DE values were obtained between samples comprising amorphous material, and material samples previously heated in the 40-780°C temperature range.

Distinct diffuse reflectance spectra and DE values were obtained for all steps. DE value of 9 units was obtained for the sample containing the sol heated at 250°C, in which temperature the transformation amorphous-crystalline occurs.

The dominant wavelength displaces towards the red direction, in the power heated at temperature higher than 250°C, and makes the structural changes evident.

KBr pellets containing amorphous Fe(III) hidroxoacetate were heated to 150 and 400°C. DE of samples containing semi-crystalline material is considerably different from that obtained from crystallized material. The cromaticity coordinates of the "in situ" crystallized sol are different from that obtained by powder treatment.

The Fe(III) hidroxoacetate sol was dispersed in polyethylene and heated at 90°C during 9 days. A DE up to 4,0 units was obtained, which it is not related to crystallization.

The experimental data show that DRE in visible range can be used to monitor the structural changes in colored particulated systems, supplying complementary information to other techniques. Particularly, this technique is more sensible to the shape and size changes of the particules than others.

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Transformações sólido-sólido em partículas coloidais

Transformações sólido-sólido em partículas coloidais envolvem alterações relacionadas com a composição química, tamanho e forma das partículas, estrutura e energia livre de superfície. Podem, portanto, ocorrer com alteração das propriedades ópticas das partículas e, conseqüentemente, alteração na cor.

Um exemplo é a transição de fase Anatase-Rutilo (1), acompanhada por difração de raios-x. Esta ocorre rapidamente a temperaturas maiores que 730°C , pelo mecanismo de nucleação e crescimento da nova fase. Quando a transição ocorre em vácuo, a cor é alterada do branco inicial (Anatase) para acinzentado (Rutilo). Tanto na forma Anatase quanto na Rutilo, existem no octaedro de base duas ligações Ti-O diferentes das outras 4, que sofrem alongamento quando ocorre a transição de fase. No Rutilo, essas duas ligações são mais longas (2) do que na Anatase. Este fato pode ser qualitativamente relacionado com as propriedades ópticas observadas nos dois materiais (3).

A rigor, a grande maioria dos métodos de obtenção de partículas coloidais gera, numa primeira fase, partículas "amorfas", as quais, após envelhecimento, podem cristalizar. Casos ilustrativos são aqueles envolvendo transformações de fase em gels de hidróxido de ferro (4,5). Nesses casos, o procedimento envolve a obtenção da fase amorfa e envelhecimento a temperaturas mais elevadas, a fim de promover a cristalização. Alterando-se as condições de preparo, os sólidos resultantes podem possuir composição, morfologia e tamanho de partículas diferentes.

Em especial, o interesse deste trabalho é a transformação amorfo-cristalina de hidroxoacetato de ferro(III) por aqueci-

mento. Embora este tipo de transição, por aquecimento, tenha sido objeto de trabalhos de pesquisas recentes (6,7), as alterações características na cor que ocorrem durante o processo são normalmente negligenciadas, a não ser quando visa-se a obtenção de pigmentos.

1.2 Algumas técnicas empregadas para monitorar transições de fase em sólidos.

Diversas técnicas são empregadas para monitorar transições de fase em sólidos, dependendo da natureza do sólido e propriedades de interesse. Essas técnicas incluem medidas de difração térmicas, espectroscópicas, ópticas, magnéticas, elétricas, dielétricas, etc.

Algumas dessas técnicas e aplicações são:

difração de raios-x: normalmente utilizada a despeito de outras técnicas. Fornece informações com respeito ao reconhecimento das estruturas cristalinas; determinação do conteúdo cristalino e determinação da concentração do elemento analisado (8).

difração de elétrons: utilizada no estudo de formação de cristais híbridos; existência de relações orientacionais entre as fases inicial e transformada, análise de pequenas regiões da amostra ou de pequenas quantidades (8).

difração de nêutrons: utilizada no estudo de estruturas magnéticas (8).

medidas de capacidade calorífica: informam sobre propriedades termodinâmicas, tais como entalpia, ordem de transição, etc (8).
análise térmica diferencial (DTA): é utilizada para análise qualitativa e semi-quantitativa; no monitoramento de mudanças físicas que não envolvam alterações de peso; tais como cristalização, mudança de fase, reações homogêneas em estado sólido (9).

calorimetria diferencial de varredura (DSC): obtenção de dados de capacidade calorífica e entalpia de transição. Os valores de entalpia obtidos por DSC são mais acurados do que os obtidos por DTA (8).

análise termogravimétrica (TGA): baseada na perda de massa da amostra em função da temperatura. Fornece informação a respeito da composição e estabilidade térmica (9).

microscopia óptica: útil para verificação de crescimento de núcleos e alterações de tamanho dos grãos (8).

microscopia eletrônica: envolve dois métodos de investigação morfológica: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), geralmente utilizada para partículas maiores que 0,1 μm ; Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), geralmente para partículas menores. Ambas as técnicas fornecem informação a respeito da forma, tamanho das partículas e características da superfície (10).

Podem ainda ser empregadas uma série de outras técnicas:

Espalhamento de nêutron e espectroscopia Raman: fornecem informações diretas dos "soft modes" (8).

Espectroscopia Mössbauer: entre outras aplicações pode ser utilizada no acompanhamento da decomposição térmica de sólidos (11).

Espectrofotometria na região do infravermelho: identificação e monitoramento de modificações nas ligações químicas dos componentes do sistema (8).

dilatometria: medida de expansão térmica de sólidos (8).

Um tipo de medida útil, especialmente em sistemas coloidais envolvendo transições de fase é o espalhamento de luz. Nesses sistemas, as transições geralmente envolvem alteração de tamanho de partícula, sendo que estas podem ser monitoradas através de medidas de turbidez em sistemas polidispersos, e por distribuição angular e polarização da luz espalhada, em sistemas razoavelmente monodispersos (12).

Entre as técnicas acima citadas, apenas espectrofotometria no IV foi utilizada neste trabalho, concomitantemente à utilização da técnica de Espectroscopia de Reflectância Difusa, objeto de interesse desta tese.

1.3 Espectroscopia de Reflectância

Espectroscopia de Reflectância (ER) ao contrário de sua técnica irmã, a espectroscopia de transmitância, é relativamente nova. Os primeiros dados exatos de reflexão difusa foram obtidos em 1920, depois do desenvolvimento de novos instrumentos, capazes de um grau relativamente alto de precisão e exatidão.

Hardy (13) testou o primeiro espectrofotômetro registrador, agora conhecido como Espectrofotômetro registrador "General Electric Hardy".

Estudos de reflexão adicionais foram feitos nesse período, notadamente por Bendford (14) e Taylor (15) que, entretanto, foram mais do interesse da engenharia de iluminação que de problemas químicos. Quanto a estes últimos, os primeiros estudos precisos foram feitos provavelmente no final dos anos 30 e começo dos 40, com a introdução dos espectrofotômetros de alta precisão General Electric e Beckman.

Para a melhor compreensão do fenômeno de reflectância, julga-se necessário algum comentário prévio a respeito do fenômeno de espalhamento de luz.

1.3.1 Espalhamento de luz em sistemas coloidais.

A ciência dos colóides se ocupa de sistemas nos quais um ou mais dos componentes apresentam pelo menos uma de suas dimensões dentro do intervalo de 1 nm a 1 μ m. Sistemas coloidais são encontrados com frequência como materiais naturais, em análise de solo e produtos industriais - tintas, papel, plásticos, borracha, tecidos, produtos alimentícios, etc (16).

Dispersões coloidais simples são sistemas de duas fases; fase dispersa (a fase constituída pelas partículas); meio de dispersão (o meio pelo qual se distribuem as partículas). Alguns exemplos de dispersões coloidais podem ser encontrados na tabela 1.1.

TABELA 1.1 Tipos de sistemas coloidais.

(Ref.16)

Fase Dispersa	Meio de dispersão	Nome	Exemplos
sólido	sólido	suspensão sólida	plásticos pigmentados
líquido	sólido	emulsão sólida	pérola
gás	sólido	espuma sólida	poliestireno expandido
líquido	líquido	emulsão	leite, maionese
sólido	líquido	sol, suspensão coloidal	Au coloidal (sol de Au), pasta de dente
líquido	gás	aerossol líquido	névoas, sprays líquidos
sólido	gás	aerosol sólido	fumaça, poeira
gás	líquido	espuma	espumas em solução de sabões, espumas de extintores de incêndio

Dispersões possuem propriedades ópticas interessantes, entre elas o espalhamento de luz.

Associado com um feixe de luz incidente em uma suspensão coloidal está um campo elétrico, que oscila à frequência $\nu = c/\lambda$, onde c é a velocidade da luz e λ seu comprimento de onda na suspensão. Havendo uma diferença entre o índice de refração n_1 , da partícula e n_2 , do meio de dispersão, o campo elétrico induz um momento de dipolo na partícula, o qual também oscila à frequência ν e, portanto, causa o espalhamento da luz em todas as direções.

Dependendo do sistema em estudo, o espalhamento de luz pode ser considerado (1) simples e (2) múltiplo.

(1) Espalhamento Simples

No espalhamento simples, a partícula espalhadora não é afetada pela presença das partículas vizinhas. Depois de incidir sobre a partícula, a radiação espalhada procede diretamente para o observador, sem qualquer encontro de espalhamento adicional.

As condições necessárias para a ocorrência de espalhamento simples podem ser obtidas diluindo-se os sistemas coloidais em estudo.

(2) Espalhamento Múltiplo

A figura 1.1 representa um modelo físico simples de uma dispersão aproximadamente uniforme de partículas esféricas idênticas ou partículas não esféricas orientadas ao acaso.

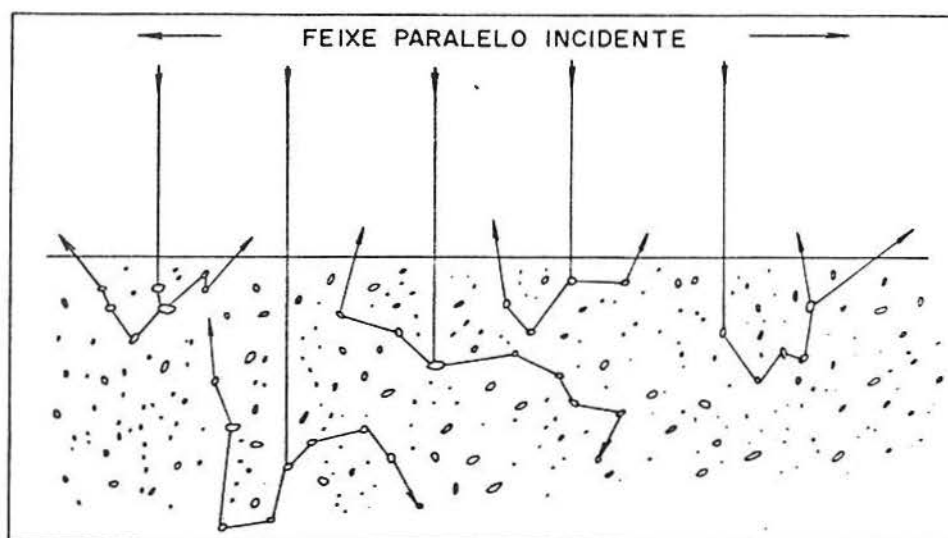


Figura 1.1: Espalhamento múltiplo em uma dispersão de partículas esféricas idênticas aproximadamente uniformes. (Ref. 17).

Faz-se a superfície dessa dispersão ser iluminada por um feixe de luz paralelo e largo, perpendicular à superfície. Ao incidir em cada partícula, parte da luz é absorvida e parte é espalhada. Cada partícula, na dispersão, recebe alguma luz espalhada por outras partículas, sendo que esse fenômeno é chamado espalhamento múltiplo (17).

O espalhamento múltiplo pode ocorrer mesmo quando as partículas estão a vários diâmetros de distância umas das outras, de modo que a polarização mútua está ausente (18), ou seja, seus campos de polarização não interagem.

Nenhuma teoria geral de espalhamento múltiplo para meios mais concentrados é utilizada de rotina. Normalmente as investigações realizadas para o espalhamento simples por partículas esféricas são estendidas para fornecer uma visão qualitativa do processo de espalhamento múltiplo (19).

Como exemplo de um estudo realizado em sistemas concentrados pode-se citar o trabalho de Blevin e Brown (20). Os autores concluíram que o espalhamento máximo ocorre com partículas de diâmetro aproximadamente igual ao comprimento de onda da luz, isto é, $2R \approx \lambda/n_1$, com:

R: raio da partícula.

O espalhamento múltiplo ocorre na atmosfera e no espaço, assim como em sistemas tais como objetos recobertos por várias camadas de tinta, plásticos pigmentados, etc.

Neste texto serão apresentados casos de espalhamento de luz por esferas isoladas, de vários tamanhos relativos R/λ (R = raio da partícula; não confundir com a abreviação R = reflectância utilizada nas demais seções). O tratamento apresentado é para partículas esféricas homogêneas, entretanto, os prin-

cípios podem ser generalizados para tratar outros tipos de partículas tais como elipsóides, bastões, esferas de composição variável (21). Essas investigações foram realizadas em sistemas coloidais suficientemente diluídos para garantir espalhamento simples.

Para os casos aqui apresentados, assume-se que o vetor campo elétrico da luz incidente seja polarizado perpendicularmente ao plano espalhador, e a radiação espalhada é observada com essa mesma polarização em um detector fixo no ângulo de espalhamento θ , a uma distância r da amostra.

Dependendo, portanto, do tamanho de partícula, o espalhamento pode ser:

a) Espalhamento Rayleigh, $R/\lambda \ll 1$.

A intensidade I_R da luz espalhada por uma partícula isolada de tamanho muito menor que λ é:

$$I_R = 16 \pi^4 R^6 / r^2 \cdot \lambda^{-4} [n_1^2 - n_2^2 / n_1^2 + 2n_2^2]^2 \quad (1.1)$$

onde todas as quantidades já foram definidas, e o subscrito R indica um ponto espalhador (Rayleigh). Note-se:

- (1) I_R é independente do ângulo de espalhamento.
- (2) I_R depende da diferença dos índices de refração $n_1 - n_2$, tornando-se zero quando $n_1 = n_2$;
- (3) I_R é proporcional a R^6 , uma vez que a amplitude do campo espalhado $(I_R)^{1/2}$ é proporcional à polarizabilidade (ou volume) da esfera;
- (4) I_R assume uma dependência de λ^{-4} , fato conhecido como sendo característico de espalhamento Rayleigh.

b) Espalhamento Rayleigh-Gass-Debye (RGD), $(n_1 - n_2)R/\lambda \ll 1$

O campo elétrico da radiação espalhada (a $\theta = 0$) em diferentes partes de uma partícula cujo tamanho é comparável a λ , tem fase diferente à da radiação incidente, ocorrendo interferência, que resulta em diminuição da intensidade de espalhamento, em relação àquela prevista para partículas Rayleigh. No limite Rayleigh-Gass-Debye,

$$(n_1 - n_2) R/\lambda \ll 1, \quad (1.2)$$

a onda de luz incidente não é distorcida significativamente na passagem através da partícula e,

$$I_{RGD} = I_R \times P(\theta), \quad (1.3)$$

onde $P(\theta)$ é o fator forma sendo $P(\theta) < 1$ para $\theta > 0$. Para esferas homogêneas, $P(\theta)$ toma a forma:

$$P(\theta) = [3(\sin QR - QR \cos QR) / (QR)^3]^2 \quad (1.4)$$

onde o "vetor espalhamento" Q é dado por:

$$Q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2) \quad (1.5)$$

c) Espalhamento Mie, $(n_1 - n_2)R/\lambda \gg 1$.

Quando as partículas são grandes, de modo que o critério RGD (equação 1.2) não é satisfeito, a onda de luz incidente pode ser muito distorcida ao passar pela partícula e a situação teórica é complicada. Para partículas muito grandes, $R/\lambda \gg 1$, ocorre uma dependência angular complexa da intensidade da luz espalhada, que pode ser melhor descrita em termos de raios refletidos e refratados pela partícula. A dependência ângulo-intensidade é então uma medida sensível ao tamanho de partícula e estrutura.

1.3.2 Espectroscopia de Reflectância Difusa

Reflexão é a devolução da radiação eletromagnética por uma superfície, sem a modificação da frequência dos componentes monocromáticos dos quais a radiação é composta.

Existem dois tipos de reflexão, a regular ou especular e a difusa.

A reflexão regular ou especular ocorre a partir de superfícies polidas, cujas irregularidades são pequenas comparadas ao comprimento de onda da luz refletida (22). Neste tipo de reflexão, o ângulo entre o raio refletido e a perpendicular à superfície é igual ao ângulo entre o raio incidente e a perpendicular, como representado na figura 1.2.

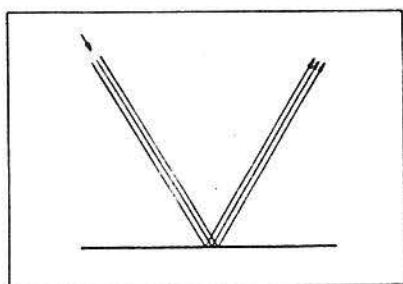


Figura 1.2 Reflexão regular

Este tipo de superfície é utilizada, como por exemplo, na engenharia de iluminação para os espelhos de certos tipos de lâmpadas. Entre os materiais utilizados para esse fim, estão: alumínio anodizado, chapa cromada, ouro, prata e vidro prateado e plástico (23).

Por sua vez, a reflexão difusa ocorre em superfícies

opacas ou rugosas, cujas irregularidades são grandes comparadas ao comprimento de onda da luz incidente (22), ou em sistemas contendo pequenas partículas refletoras, onde cada partícula poderá agir como um refletor regular em separado, porém, como a superfície das partículas está em diferentes planos, estas refletem a luz sob diversos ângulos, sendo este um fenômeno de espalhamento múltiplo.

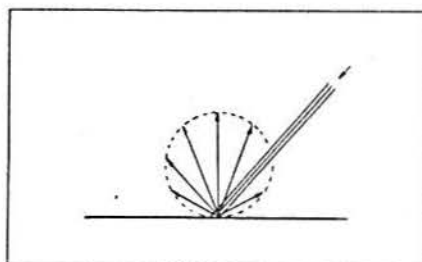


Figura 1.3 Reflexão difusa

Como exemplo pode-se citar papel fosco, branco ou neve (23). Existem inúmeros outros sistemas que refletem difusamente, porém a maioria deles reflete tanto difusa quanto regularmente, em maior ou menor intensidade.

A medida da radiação refletida de uma superfície fosca constitui, portanto, a área da espectroscopia conhecida como espectroscopia de reflectância difusa (ERD).

A radiação refletida pode estar na região ultravioleta, visível ou na região de infra-vermelho do espectro.

1.3.2.1 Reflexão regular.

A reflexão regular é governada pela equação de Fresnel, a qual no caso simples de incidência perpendicular, torna-se:

$$R = I/I_0 = (n-1)^2 + n^2 k^2 / (n+1)^2 + n^2 k^2 \quad (1.6)$$

onde:

n : índice de refração,

k : índice de absorção, definido pela lei de Lambert,

$$I = I_0 \exp. [-4 \pi n k d / \lambda_0] \quad (1.7)$$

onde:

λ_0 : comprimento de onda da radiação no vácuo

d : espessura da camada

1.3.2.2 Reflexão Difusa.

A reflexão difusa ocorre a partir da penetração de uma porção da radiação incidente dentro do interior da amostra, seguindo-se absorção parcial e espalhamento múltiplo nas vizinhanças das partículas individuais das quais a amostra é formada.

A porção da radiação que retorna à superfície por espalhamento múltiplo, emerge como reflexão difusa. A natureza dessa radiação depende da natureza do feixe incidente tanto quanto das propriedades ópticas das partículas do meio e do meio em consideração (17).

Durante a penetração da radiação na camada da amostra, alguma parte dessa radiação penetra dentro das partículas. Materiais que absorvem seletivamente energia radiante causam alteração na distribuição da intensidade espectral que afeta as duas partes da radiação refletida, difusa e regular.

A alteração da parte difusa da reflexão pela absorção, dentro do meio, é dada pela lei de Bouguer-Lambert.

$$I = I_0 \exp. [-\epsilon' \bar{d}] \quad (1.8)$$

onde:

ϵ' : coeficiente de extinção molar e

$\bar{d}$: espessura de penetração média na camada.

A maneira pela qual a magnitude da absorção afeta a reflectância foi investigada por Kortum e Schottler (24). Na investigação, foi determinada a reflectância relativa a um padrão branco (BaSO_4) de amostras de KMnO_4 puro e de cristais misturados de $\text{K}(\text{Mn}, \text{Cl})\text{O}_4$ contendo 0,17% em mol de KMnO_4 , como uma função do tamanho das partículas da amostra. Os resultados são apresentados na figura 1.4 na qual as ordenadas são:

$$\log [R \text{ padrão}/R \text{ amostra}]$$

sendo R a reflectância.

Da observação dessa figura, nota-se que:

- a. o efeito do tamanho de partícula é mais pronunciado no caso da mistura de cristais.
- b. a reflectância da amostra para KMnO_4 aumenta com o aumento do tamanho das partículas; para $\text{K}(\text{Mn}, \text{Cl})\text{O}_4$, a reflectância diminui com o aumento do tamanho das partículas.
- c. $\log R \text{ padrão}/R \text{ amostra}$ é cerca de 1 unidade maior em KMnO_4 que em $\text{K}(\text{Mn}, \text{Cl})\text{O}_4$.

Essas observações podem ser entendidas com base na profundidade de penetração da radiação dentro da amostra absorvente.

A profundidade média de penetração da radiação é consideravelmente maior no caso da mistura de cristais do que para a amostra pura, como será visto adiante.

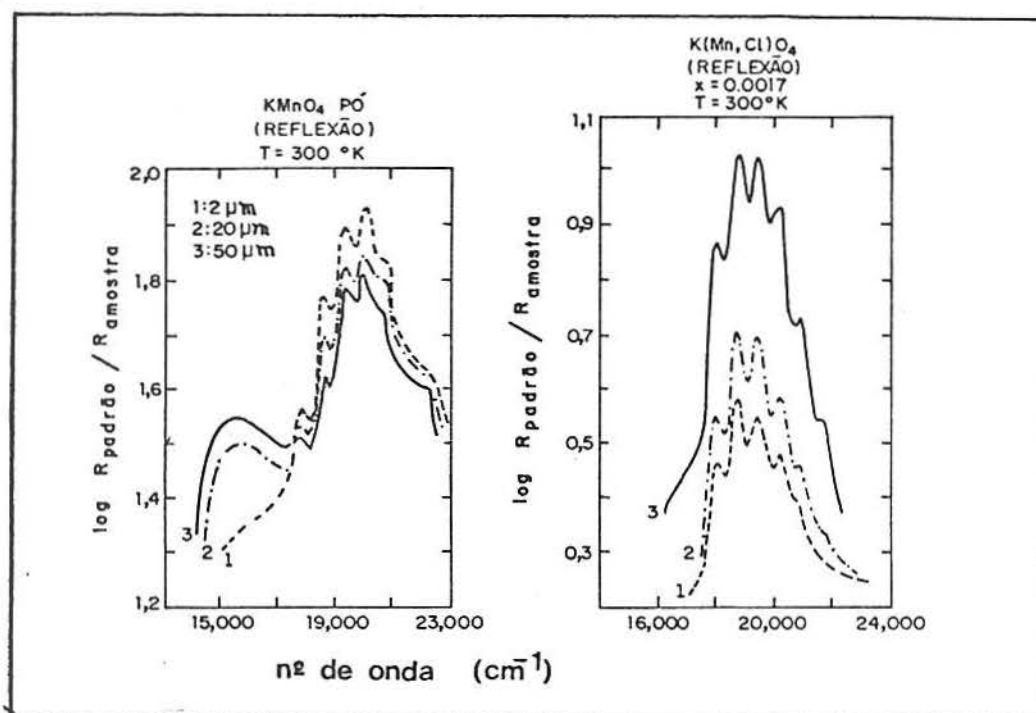


Figura 1.4 Curvas de reflectância para (a) KMnO_4 puro; (b) cristais misturados de $\text{K}(\text{Mn},\text{Cl})\text{O}_4$, como função do tamanho de partícula. As curvas 1, 2 e 3 correspondem a tamanhos de partículas médios de 2, 20 e 50 μm , respectivamente. (Ref. 24).

O aumento da reflectância com a diminuição do tamanho das partículas na amostra contendo a mistura de cristais, está de acordo com o que é observado em geral, que materiais fracamente absorvedores parecem ser mais luminosos quando estão finamente divididos (um fenômeno muito conhecido é aquele que ocorre com o $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). A consequência é que com pequenas partículas, a radiação penetra menos profundamente no material, de modo que, a profundidade média de penetração na camada, $\bar{d}$, e portanto, a absorção decrescem; a reflexão regular neste caso é muito pequena. Por outro lado, substâncias fortemente absorvedoras apresentam frequentemente aumento na absorção com o decréscimo do tamanho das partículas, como observado para KMnO_4 , ocorrendo diminuição da componente regular da reflexão para compensar o aumento da profundidade de penetração.

Uma tentativa de colocar esses conceitos em bases mais quantitativas foi feita por Kortum e Vogel (25).

Se a profundidade de penetração média da luz dentro da camada é definida como a distância requerida para a intensidade decrescer por um fator e , então a profundidade média é relacionada com o coeficiente de absorção por:

$$\bar{d} = 1/K \quad (1.9)$$

como pode-se observar pela lei de Beer - Lambert,

$$I = I_0 \exp. [-Kd] \quad (1.10)$$

De acordo, define-se um absorvedor forte como uma amostra para a qual:

$$\bar{d} = (1/K) \ll \lambda, \quad (1.11)$$

e similarmente, para um absorvedor fraco:

$$\bar{d} = (1/K) \gg \lambda \quad (1.12)$$

Para absorvedores fracos, $\bar{d}$ é grande e a luz penetra profundamente na amostra; a despeito de K ser muito pequeno, a radiação pode ser extensivamente absorvida.

Em comparação, para absorvedores fortes, $\bar{d}$ é pequeno, e grande parte da radiação incidente é refletida regularmente na superfície.

Portanto, a profundidade de penetração na camada, explica o resultado paradoxal de que materiais fortemente absorvedores podem absorver muito pouco, enquanto materiais fracamente absorvedores, comparativamente, podem absorver uma porção considerável da radiação incidente.

Para $KMnO_4$, $\bar{d}$ é de aproximadamente $0,1 \mu m$ no máximo da banda principal, e para a mistura de cristais é de várias vezes essa ordem de magnitude. Portanto, para a amostra com mistura de cristais fracamente absorvedora, a profundidade média de penetração é grande e o espalhamento difuso aumenta marcadamente com o

decréscimo do tamanho das partículas. Sendo assim, quanto menores as partículas, mais a radiação incidente é espalhada sendo a absorção mais fraca. Isso explica as mudanças notáveis da refletância com o tamanho das partículas para a mistura de cristais. Já, no KMnO_4 , a profundidade de penetração é tão pequena que parece ser independente do tamanho de partículas. Porções do espectro onde a absorção não é forte são em geral, dependentes do tamanho de partículas como no caso de absorvedores fracos. Esse comportamento é verificado na região de número de onda baixo no espectro de KMnO_4 (figura 1.4).

1.4 Teoria Kubelka-Munk.

A teoria Kubelka-Munk (K-M) é uma dentre várias teorias (26) formuladas para interpretar analiticamente os fenômenos acima citados. É utilizada para descrever o comportamento da luz em meios difusores (em especial, sólidos) como papéis, têxteis, filmes de tinta, plásticos opacos pigmentados (27), ou seja, para descrever a diminuição da intensidade da luz dentro da amostra devido ao espalhamento e absorção. É uma das teorias mais utilizadas na atualidade, no estudo de sistemas desse tipo, tanto para fins científicos como para propósitos industriais.

Em sistemas contendo inúmeras partículas espalhadoras de radiação, ocorrem espalhamento múltiplo. Como já foi dito, em tais situações, a relação entre as propriedades de espalhamento de partículas individuais e o desempenho óptico da coleção de partículas é diferente. Entretanto, costuma-se estender a informação obtida de partículas individuais para estimar as propriedades ópticas de uma coleção de partículas.

As teorias existentes possuem dois conceitos básicos em comum:

- (1) a luz incidente sobre as partículas deve ser absorvida e/ou espalhada.
- (2) o comportamento óptico depende do tipo de luz incidente sob as partículas.

Neste trabalho far-se-á apenas uma apresentação resumida da teoria K-M. Podem ser encontradas maiores informações na referência 26.

De acordo com a teoria K-M, a componente da reflexão difusa para uma camada de espessura entre 1-3 mm de uma amostra sólida ou sólido pulverizado (um aumento na espessura além desse ponto não afeta a reflectância) a um dado comprimento de onda, é igual a:

$$R_{\infty} = I/I_0 = 1 - [K/(K+2S)]^{1/2} / 1 + [K/(K+2S)]^{1/2} \quad (1.13)$$

onde,

I : radiação refletida

I_0 : radiação incidente

K : coeficiente de absorção

S : coeficiente de espalhamento

O coeficiente de absorção é o mesmo que aquele dado pela lei de Beer-Lambert, (eq. 1.10). Entretanto, o coeficiente de espalhamento não é identificado tão facilmente.

Com alguma manipulação algébrica a equação 1.13 pode ser reescrita na forma mais familiar,

$$K/S = (1 - R_{\infty})^2 / 2 R_{\infty} \quad (1.14)$$

O lado direito da equação é chamado função Remissão ou função Kubelka-Munk. É frequentemente representada por $f(R_{\infty})$.

Na prática, raramente mede-se a potência refletora absoluta de uma amostra, mas sim a potência refletora relativa da amostra comparada a um padrão branco adequado, por exemplo BaSO₄. Para o padrão, $K = 0$ e $R = 1$. Sob essas condições determina-se a razão:

$$R_{\infty}(\text{amostra})/R_{\infty}(\text{padrão}) = R \quad (1.15)$$

a partir da qual pode-se determinar K/S da função remissão,

$$f(R) = (1-R)^2/2R = K/S \quad (1.16)$$

a um determinado λ .

R_{∞} na equação 1.14, corresponde à reflectância de uma camada suficientemente espessa, de modo que, um aumento posterior na espessura não causa alteração na reflectância (28).

O coeficiente de espalhamento, S , pode ser determinado por várias técnicas, omitidas neste texto, mas que poderão ser encontradas na referência 29.

Os coeficientes de absorção e espalhamento produzidos por uma mistura de partículas são a soma simples dos coeficientes dos constituintes, a cada λ ,

$$K/S = C_i K_i / C_i S_i \quad (1.17)$$

onde C é a concentração e o subscrito identifica cada componente da mistura. É importante citar que, tomando-se o logaritmo da função remissão, tem-se:

$$\log f(R) = \log K - \log S \quad (1.18)$$

Se $\log f(R)$ é plotado contra o comprimento de onda, a curva poderia corresponder ao espectro de absorção real do composto (como determinado pelas medidas de transmissão) exceto pelo deslocamento por $-\log S$ na direção da ordenada (30).

As curvas obtidas pelas medidas de reflectância são geralmente chamadas de curvas características de cor ou curvas típicas de cor. Os espectrofotômetros utilizados para a leitura de

reflectância registram automaticamente reflectância difusa contra o comprimento de onda.

A teoria K-M é muito utilizada por sua simplicidade, entretanto, alguns cuidados devem ser observados ao trabalhar-se com materiais fortemente absorvedores. Com estes materiais, ocorre um aumento da proporção da reflexão regular, sendo que este fato implica em um desvio do comportamento ideal esperado pela teoria.

Após esta explanação sucinta sobre a teoria K-M, deve-se mencionar que para os fins deste trabalho, em particular, apenas a relação apresentada pela equação 1.16 é suficiente, ou seja, a reflectância de um sistema sólido ou sólido pulverizado, contendo partículas que espalham e absorvem radiação varia inversamente com a relação K/S .

1.5 Aplicação da técnica de espectroscopia de reflectância em química.

1.5.1 Aplicações gerais.

Espectroscopia de Refletância (ER), ao contrário de outras técnicas, como por exemplo, espectroscopia de transmitância, é normalmente subutilizada pelos químicos que, em geral, desconhecem a técnica e suas possibilidades de aplicação.

O uso de Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD) tem se limitado, na maioria dos casos, ao estudo de tintas, cerâmicas, papel, materiais têxteis e alimentos. É utilizada rotineiramente nessas áreas como controle de qualidade para elucidar propriedades tais como: cor, brilho, brancura e experimentos para obtenção de uma nova cor através de mistura de corantes.

Na indústria de cerâmica é usada para determinação de cor, brilho e outras propriedades ópticas (31).

Na indústria de tintas (32,33) normalmente é utilizada para determinar diferenças de cor entre amostras, as quais podem ser notadas diretamente da observação dos espectros. Pode também ser utilizada no estudo de reações fotoquímicas, reversíveis e irreversíveis em tintas. As amostras podem ser preparadas no escuro e sua reflectância medida após vários períodos de tempo de exposição a luz (34).

No campo dos produtos alimentícios, é utilizada para controle de qualidade dos produtos. Pode-se verificar, por exemplo, a alteração de cor dos alimentos durante a estocagem (35), o que revela alterações químicas.

Em têxteis, o uso de ER está relacionado com o estudo de cor de materiais tingidos, técnicas de tingimento, lustro e outras propriedades de fibras (36).

1.5.2 Aplicação de ERD a problemas químicos mais específicos.

Alguns exemplos da aplicação da ERD a problemas químicos mais específicos podem ser encontrados. Um deles é a aplicação de ER ao estudo de compostos termocrômicos (37). Termocromismo é definido como a mudança de cor reversível de um composto quando ele é aquecido ou resfriado. Essa mudança de cor é observada claramente e ocorre em um intervalo de temperatura bem definido. Para compostos inorgânicos, a transição termocrômica deve-se à mudanças na fase cristalina, mudança em solvatação ou geometria de ligação. No caso dos complexos de $Mn[HgI_4]$, uma mudança ordem-desordem no retículo cristalino é utilizado para explicar esse comportamento. Pode ser obtida uma série de espectros de

reflectância a várias temperaturas, e observar a temperatura de transição de fase.

Um exemplo da aplicação da técnica ao estudo de reações entre substâncias em pó pode ser encontrado no trabalho de Bais-trocchi (38). Este autor realizou um estudo cinético isotérmico da reação de $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$, substâncias em pó, para a formação de CaFe_2O_4 . A reação foi estudada a intervalos de 100°C entre 500 e 900°C , usando-se medidas de reflectância para determinar a extensão da interação, entretanto, nenhum parâmetro cinético foi calculado.

Como aplicação ao estudo das características de pigmentos, dentre vários trabalhos, pode ser citado o de Kulkarni e Garni (39) que utilizaram ERD no estudo do efeito da temperatura de calcinação nas propriedades de pigmentos de sulfosselenetos de cádmio. Os ERD foram utilizados para a caracterização quanto à cor, poder de cobertura, nas diversas etapas de aquecimento. Essas propriedades alteram-se com a composição dos constituintes do pigmento.

1.5.3 Espectroscopia de Reflectância a Altas Temperaturas (HTRS) e Espectroscopia de Reflectância Dinâmica (DRS).

Em determinados processos, podem ser obtidas informações de interesse a partir das medidas de reflectância, alterando-se a temperatura durante o curso da investigação.

Dois modos de investigação são usados em estudos de reflectância a altas temperaturas (40). O primeiro é a medida do ER da amostra a várias temperaturas fixas. Esse método é chamado Espectroscopia de Reflectância de Alta Temperatura ou método estático. É particularmente útil quando o sistema sob estudo possui

um composto simples que ao aquecimento, dissocia-se para formar um novo composto tendo um ER diferente. Por medida do espectro da amostra a pequenos incrementos de temperatura, a temperatura mínima na qual a amostra começa a sofrer a transição térmica pode ser determinada.

O segundo é a medida da mudança de reflectância da amostra como uma função do aumento de temperatura a um dado comprimento de onda. Este método é chamado Espectroscopia de Reflectância Dinâmica; indica as temperaturas nas quais as transições iniciam e finalizam (40).

A estabilidade térmica de certos tipos de compostos tanto quanto a elucidação de mudanças estruturais, podem ser determinadas por DRS. Embora outras técnicas térmicas possam fornecer a mesma informação, DRS é uma técnica complementar útil.

1.5.4 Reflectância Total Atenuada.

Atualmente, a técnica mais aplicada em química que utiliza o fenômeno de reflexão é a chamada Reflexão Total Atenuada (ATR), ou Reflexão Interna Total, em condições especiais de incidência da radiação. Seu surgimento deve-se às dificuldades práticas em obter-se espectros de transmissão no infravermelho, de camadas finas de amostras líquidas ou amostras sólidas.

Pela sua aplicação pode-se obter o espectro de absorção de amostras opacas tais como, sólidos, líquidos ou suspensões, desde que somente as camadas superficiais são penetradas pelo feixe de luz.

O espectro de pequenas quantidades de amostra, espalhadas na superfície de uma placa refletora, pode ser registrado. Materiais estudados por essa técnica incluem veículos de tinta,

adesivos, borracha, soluções aquosas, fibras e têxteis, amostras geológicas, papel, traços de impureza e resíduos em solvente, polímeros e vários outros.

1.6 Teoria da Cor

Como já se comentou, a maior aplicação da ERD é na caracterização de cor de sistemas pigmentados. Sendo assim, uma descrição mais detalhada da aplicação da técnica com esse propósito será apresentada neste texto.

De acordo com a definição oferecida pelo Committee on Colorimetry of the Optical Society of America (41,42), "Color consists of the characteristics of light other than spatial and temporal inhomogeneities; light being that aspect of radiant energy of which a human observer is aware through the visual sensations which arise from the stimulation of the retina of the eye".

A atribuição da cor manifesta-se através da reflexão da luz da superfície de um objeto. A determinação da cor, então, está associada de perto com a espectroscopia de reflectância, como será visto adiante.

A definição de cor aqui apresentada é qualitativa. Entretanto, além do fato de que conceitos científicos são em geral melhor entendidos em termos de dados numéricos, há razões práticas para empregar um método sistemático e bem definido de especificação de cor. Isso é importante, em especial, em indústrias cujas manufaturas devem manter determinadas características de cor em um produto para reter a aceitação costumeira. Com uma descrição numérica precisa, tolerâncias de cor podem rapidamente ser definidas sem ser necessário usar amostras do produto. Assim, fo-

ram desenvolvidos métodos de medida de cor que serão descritos a seguir.

1.6.1 Fundamentos da Medida das Cores.

A percepção óptica de cor que surge na observação de um objeto é fruto da ação conjunta de fatores que provocam esta impressão aos órgãos da visão (43). São eles:

1. Características espectrais da luz iluminante.
2. Características espectrais do objeto.
3. Características espectrais do olho humano.

Alternando-se qualquer um desses três fatores, a impressão "cor" também sofre uma alteração.

A percepção humana para a cor é subjetiva. É meta da medida de cor quantificar esta sensação com o auxílio de medidas objetivas. Uma cor fica caracterizada por três atributos psicológicos (44):

Tom: atributo de uma sensação visual através do qual um observador percebe diferenças no comprimento de onda, distinguindo vermelho do azul, verde, etc.

Saturação: atributo de uma sensação visual o qual permite que um julgamento seja feito da proporção da cor cromática pura na sensação.

Brilho ou

Luminosidade: atributo de uma sensação visual de acordo com o qual um corpo parece refletir difusamente ou transmitir uma maior ou menor fração da luz incidente. Luminosidade pode ir do negro ao branco para corpos difusores de luz, e do negro ao incolor para cor-

pos regularmente transmissores.

Há três características físicas de cor que estão em paralelo com os atributos psicológicos. São elas: comprimento de onda dominante (λ_d), luminância e pureza (P_e), correspondendo de uma maneira geral à tom, luminosidade e saturação, respectivamente(43)

λ_d é o comprimento de onda que é mais intenso na distribuição espectral.

"Luminância", em um dado ponto da superfície e em uma dada direção é o quociente da intensidade luminosa em uma dada direção de um elemento infinitesimal da superfície contendo o ponto sob consideração, pela área projetada ortogonalmente do elemento da superfície em um dado plano perpendicular à direção dada.

Pureza é a extensão com a qual o λ_d predomina.

As características espectrais do iluminante e do olho humano foram padronizadas pela CIE (Comission International de L'Eclairage - 1931).

1.6.1.1 Propriedades espectrais do iluminante.

Do campo das radiações eletromagnéticas, somente uma região pode ser detectada pelos órgãos humanos da visão: são as radiações de comprimento de onda de 400 a 700 nm.

A decomposição das ondas eletromagnéticas de 400 a 700 nm pela passagem destas através de componentes ópticos, possibilita a obtenção das cores espectrais. Podemos, desta forma, afirmar que cada comprimento de onda é visualizado pelo olho humano como uma cor.

A luz visível de qualquer fonte pode ser descrita como energia relativa emitida a cada comprimento de onda. Traçando-se um gráfico dessa energia contra o comprimento de onda, obter-se-á uma curva de distribuição da energia espectral. Como exemplo da distribuição de energia espectral, ver a figura 1.5.

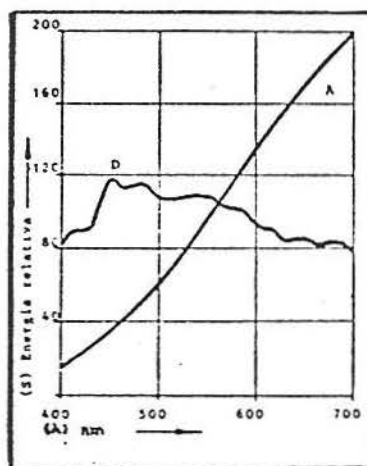


Figura 1.5 Distribuição de energia espectral para os iluminantes: D (luz do dia) e A (luz incandescente). (Ref. 45).

A CIE aceita o uso de algumas fontes iluminantes considerando-as padrão (46).

CIE D₆₅ (lâmpada de xenônio) : corresponde à irradiação solar, ou seja, à luz média do dia, porém com maior quantidade de radiação ultra-violeta.

CIE A (lâmpada incandescente) : corresponde à irradiação da lâmpada incandescente. Praticamente não possui radiações ultra-violeta.

CIE B (luz solar) : representa diretamente a luz do sol.

CIE C : representa a luz média do dia.

1.6.1.2 Propriedades Espectrais dos objetos.

Um corpo não possuidor de luz própria e não translúcido, poderá ser definido como possuidor de cor se exposto à radiação de uma fonte de luz. As radiações desta fonte incidirão sobre o objeto, que absorverá parte das radiações, refletindo e transmitindo outras partes, como comentado nas seções 1.3.2.2 e 1.4.

1.6.1.3 Propriedades Espectrais do olho humano.

Há muitas teorias tentando explicar os fenômenos da visão da cor. Nenhuma delas foi suficientemente desenvolvida para ser completamente satisfatória, pois falham em considerar precisamente todos os aspectos psicofísicos, psicológicos e fisiológicos da visão da cor (47).

Os olhos humanos são possuidores de duas classes de receptores (células) na retina:

- bastonetes: responsáveis pela percepção da luminosidade.
- cones: responsáveis pela percepção das cores.

Generalizando-se, pode-se dizer que no olho humano a energia de luz refletida pelo objeto iluminado é convertida por centros sensíveis à luz, na retina, em sinais nervosos, os quais provocam no cérebro a impressão da cor. Através de experiências, principalmente com mistura de luzes coloridas, foi constatado que

a percepção da cor pelo olho humano pode ser interpretada corretamente quando se imagina que existem apenas três centros nervais sobre a retina, com propriedades espectrais distintas. Em outras palavras, a impressão de cor pode ser conduzida ao cérebro, através de apenas três estímulos, de magnitude diferente para cada cor.

A distribuição de sensibilidade dos três centros nervais do modelo do olho anteriormente descrito, foi determinada experimentalmente e transformada em norma internacional em 1931, pela CIE. Estas distribuições estão associadas às curvas de valor espectral $\bar{x}$, $\bar{y}$ e $\bar{z}$, do olho humano normal, através de padronização. A curva $\bar{x}$ corresponde à cor vermelha; a curva $\bar{y}$, à verde; $\bar{z}$, à azul.

A área sob cada curva, na figura 1.6, representa a intensidade total do estímulo:

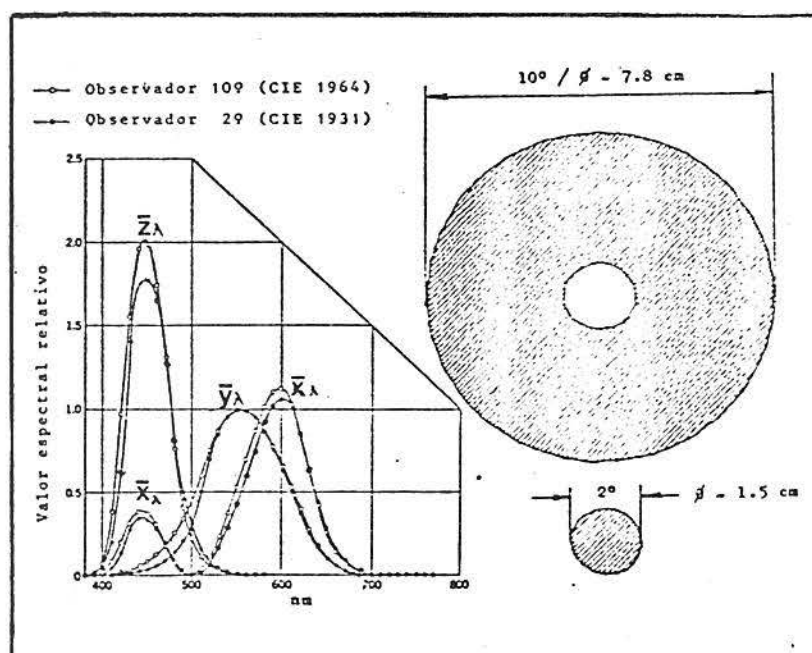


Figura 1.6 Funções color-matching - CIE
observador 10° (1964)
observador 2° (1931)
(ref. 45).

As funções $\bar{x}$, $\bar{y}$ e $\bar{z}$ são chamadas funções "color matching". As funções color matching do observador padrão CIE - 1931 são baseadas nos trabalhos de Guild (1931) e Wright (1928-1929).

O modelo de três estímulos é baseado na aditividade das cores e na relativa homogeneidade de respostas dos olhos de diferentes pessoas a estes estímulos específicos. Os princípios envolvidos são descritos a seguir:

Faça-se a fonte incidir em um anteparo branco, como representado na figura 1.7.

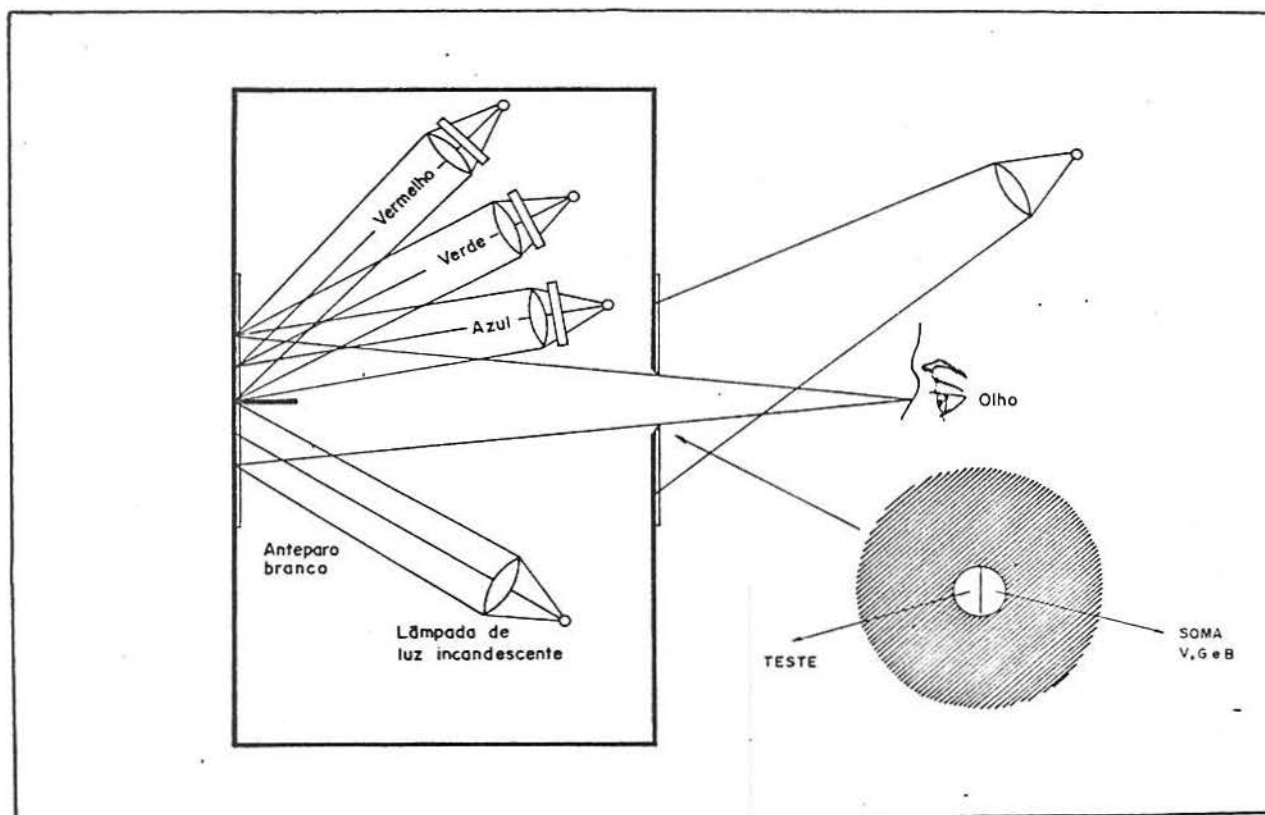


Figura 1.7 Diagrama de um arranjo de luzes para demonstrar mistura de cores aditivas. Este arranjo simples ilustra o princípio da colorimetria tristímulo. Ao lado ilustra-se o campo visual como visto pelo observador. (ref. 48)

Faça-se uma região vizinha no anteparo ser iluminada simultaneamente por três luzes de cores diferentes: vermelho (V), verde (G), azul (B). As partículas de pigmento branco difundem a energia radiante de cada uma das três lâmpadas imparcialmente. Observa-se que o estímulo de cor provocado nos olhos do observador é a soma dos estímulos individuais provocados por cada lâmpada, e que a distribuição espectral da combinação pode ser encontrada da distribuição espectral do fluxo radiante de cada estímulo, por simples adição. Por exemplo: uma cor amarela no iluminante do estímulo de teste pode ser reproduzida por uma mistura das luzes vermelha, verde e azul; com preponderância do vermelho, quantidade menor de verde e ainda menos de azul. Assim, variando-se as intensidades dessas três luzes de maneira adequada, pode-se, a princípio, reproduzir quase todas as cores do espectro, isto é, qualquer cor do iluminante teste.

Pode-se utilizar no lugar de lâmpadas, quatro monocromadores. O estímulo teste será produzido, então, por um dos monocromadores, no comprimento de onda λ , ou mais exatamente numa faixa estreita de $\Delta\lambda=5$ nm com comprimento de onda central λ .

Os outros três monocromadores são fixados a $\lambda_v = 700,0$ nm para o vermelho (V), a $\lambda_g = 546,1$ nm para o verde (G) e a $\lambda_b = 435,8$ nm para o azul (B), chamadas primárias.

Para obter-se as funções $\bar{x}$, $\bar{y}$ e $\bar{z}$, uma série de estímulos teste de comprimento de onda entre 380 e 770 nm a intervalos de $\Delta\lambda = 5$ nm deverão ser observados e analisados.

Normalizando-se a radiância no experimento de "color matching" realizado, as quantidades $V(\lambda)$, $G(\lambda)$, $B(\lambda)$ determinadas, para cada estímulo teste, fornecem a série de novos valores $\bar{v}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$, $\bar{b}(\lambda)$, isto é, as funções color-matching. Note-se que o observador vê um campo visual subentendido de 2°.

Um registro resumido de um experimento de "color match" realizado sob as condições acima descritas é dado na tabela 1.2.

TABELA 1.2: Funções "color matching" $\bar{v}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$, $\bar{b}(\lambda)$ de observadores com visão de cor normal a um campo visual de 2 graus. (Ref.49).

Estímulos teste com radiância constante a comprimento de onda λ (nm) de:	Valores tristímulos das fun- ções color matching.		
	$\bar{v}(\lambda)$	$\bar{g}(\lambda)$	$\bar{b}(\lambda)$
380	0,00003	-0,00001	0,00117
400	0,00030	-0,00014	0,01214
420	0,00211	-0,00110	0,11541
440	-0,00261	0,00149	0,31228
460	-0,02608	0,01485	0,29821
480	-0,04939	0,03914	0,14494
500	-0,07173	0,08536	0,04776
520	-0,09264	0,17468	0,01221
540	-0,03152	0,21466	0,00146
560	0,09060	0,19702	-0,00130
580	0,24526	0,13610	-0,00108
600	0,34429	0,06246	-0,06049
620	0,29708	0,01828	-0,00015
640	0,15968	0,00334	-0,00003
560	0,05932	0,00037	0,00000
680	0,01687	0,00003	0,00000
700	0,00410	0,00000	0,00000
720	0,00105	0,00000	0,00000

Cada linha dá o comprimento de onda do estímulo teste e os valores $\bar{v}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$ e $\bar{b}(\lambda)$ associados. Note-se, que em alguns casos, um dos valores é negativo, resultado de uma situação em que o "color match" foi obtido pelo uso de apenas duas ou uma das primárias.

A figura 1.8 apresenta as funções color-matching extraídas dos dados da tabela 1.2.

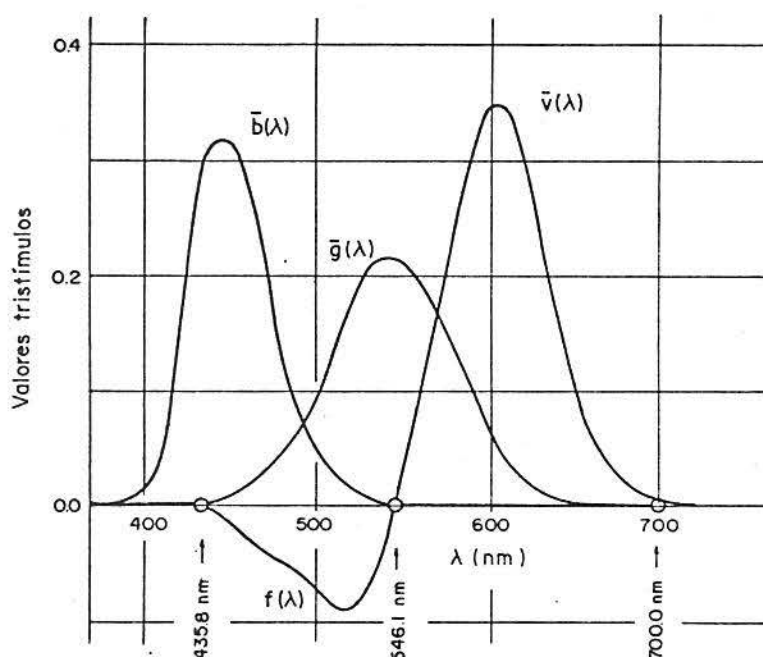


Figura 1.8 Funções color matching $\bar{v}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$ e $\bar{b}(\lambda)$ de estímulos espectrais de diferentes λ e radiância constante, medidas por um observador com visão de cor normal, utilizando os estímulos espectrais V, G e B. (ref. 49)

Os λ do estímulo teste e os λ das cores primárias são dadas na abscissa, e os valores tristímulos do estímulo de teste para radiância normalizada, na ordenada.

Os dados da tabela 1.2 e figura 1.8 incorporam os resultados dos experimentos de Guild e Wright, obtidos com 7 e 36 observadores, respectivamente. Ambos realizaram os experimentos

utilizando um ângulo de observação de 2° , o qual corresponde a um campo de visão de 1,5 cm de diâmetro.

Entretanto, note-se da fig. 1.8 e tabela 1.2, que $\bar{v}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$, $\bar{b}(\lambda)$ têm tanto valores positivos quanto negativos os quais são considerados incômodos em manipulações numéricas. Assim, transformações lineares de $\bar{v}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$, $\bar{b}(\lambda)$ foram utilizadas para definir os valores tristímulos X, Y e Z e as funções color-matching $\bar{x}$, $\bar{y}$ e $\bar{z}$, de modo que estas novas funções são positivas em todo o espectro (50). Também, diante de evidências experimentais, concluiu-se que o observador padrão 2° não representava o observador padrão médio, sobretudo na região espectral de 380 a 460 nm. Em 1964, portanto, a CIE adotou as funções color matching para o observador padrão 10° . Com efeito, na figura 1.6, a área do círculo maior representa o campo de visão para o observador 10° . Com esse campo de visão a luz refletida alcança não só a fóvea na retina, onde há concentração grande de bastonetes, mas uma região que contém uma concentração grande de cones, sendo portanto, mais representativa da resposta visual humana.

1.6.1.4 Valores tristímulos: X, Y, Z

Os valores tristímulos X, Y, Z, são definidos como a quantidade dos três estímulos requeridos para formar uma cor, em um dado sistema tricromático. Possuindo-se as funções color matching, a curva espectral do iluminante utilizado e a do objeto analisado ($\%R \times \lambda$), pode-se calcular:

$$X = k \int R(\lambda) E(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (1.19)$$

$$Y = k \int R(\lambda) E(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (1.20)$$

$$Z = k \int R(\lambda) E(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (1.21)$$

onde:

$d\lambda$: intervalo de comprimento de onda.

$R(\lambda)$: distribuição da reflectância do material analisado.

$E(\lambda)$: distribuição de potência iluminante.

k : fator normalizante, o qual para um estímulo objeto-cor é convenientemente escolhido como:

$$K = 100 / \int_{\lambda} E(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (1.22)$$

Com a introdução do fator normalizante, expressa-se o valor tristímulo de um estímulo objeto-cor em uma escala tendo o valor tristímulo $Y = 100$ (ou $Y_{10} = 100$) quando o objeto é um difusor perfeito, com $R(\lambda) = 1$ ($R = R_{am}/R_{padrão}$).

Na prática, no lugar das integrais são utilizadas somatórias (51):

$$X = k \sum E(\lambda) R(\lambda) \bar{x}(\lambda) \Delta\lambda \quad (1.23)$$

$$Y = k \sum E(\lambda) R(\lambda) \bar{y}(\lambda) \Delta\lambda \quad (1.24)$$

$$Z = k \sum E(\lambda) R(\lambda) \bar{z}(\lambda) \Delta\lambda \quad (1.25)$$

com:

$$K = 100 / \sum_1 E(\lambda) \bar{y}(\lambda) \Delta\lambda \quad (1.26)$$

Esse método de cálculo dos valores tristímulos é denominado "weighted-ordinate method".

Vê-se que os valores tristímulos são determinados pelo tipo de iluminação, pela natureza do objeto e pelo observador. Enquanto a curva $R(\lambda)$ representa uma grandeza física, os valores tristímulos representam uma medida da impressão de cor transmitida ao cérebro através do olho. (ver figura 1.9)

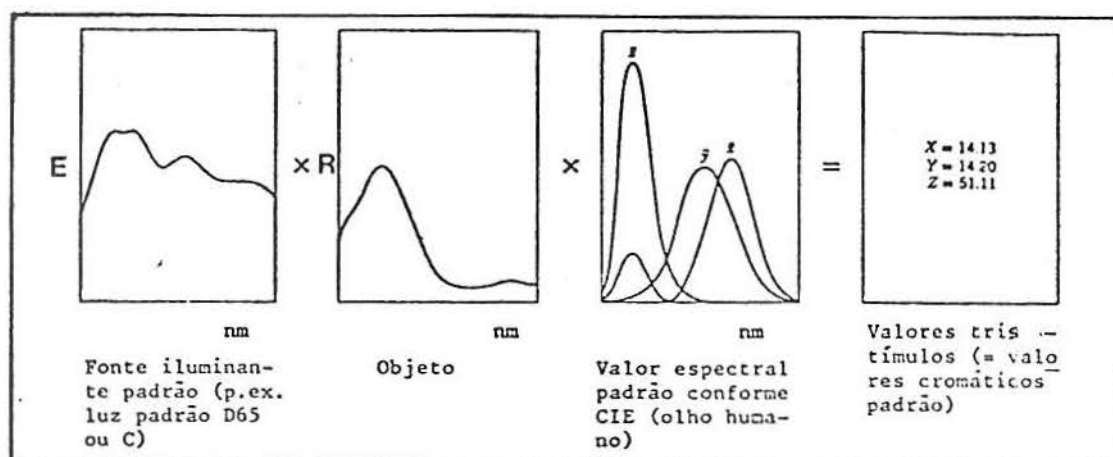


Figura 1.9 Valores Tristímulo: representação da medida para a impressão de cor transmitida para o cérebro através do olho. (ref. 45).

1.6.1.5 Diagrama de cromaticidade CIE e coordenadas de cromaticidade.

Os valores tristímulo de um estímulo de cor, permitem obter as coordenadas de cromaticidade.

$$x = X/X+Y+Z \quad (1.27)$$

$$y = Y/X+Y+Z \quad (1.28)$$

$$z = 1-x-y \quad (1.29)$$

Estas coordenadas são usadas na representação gráfica das cores, no sistema CIE (45). As coordenadas de cromaticidade x e y definem um plano, e, como terceira coordenada, é usado o valor tristímulo Y . O diagrama, em três dimensões, pode ser visto

na figura 1.10.

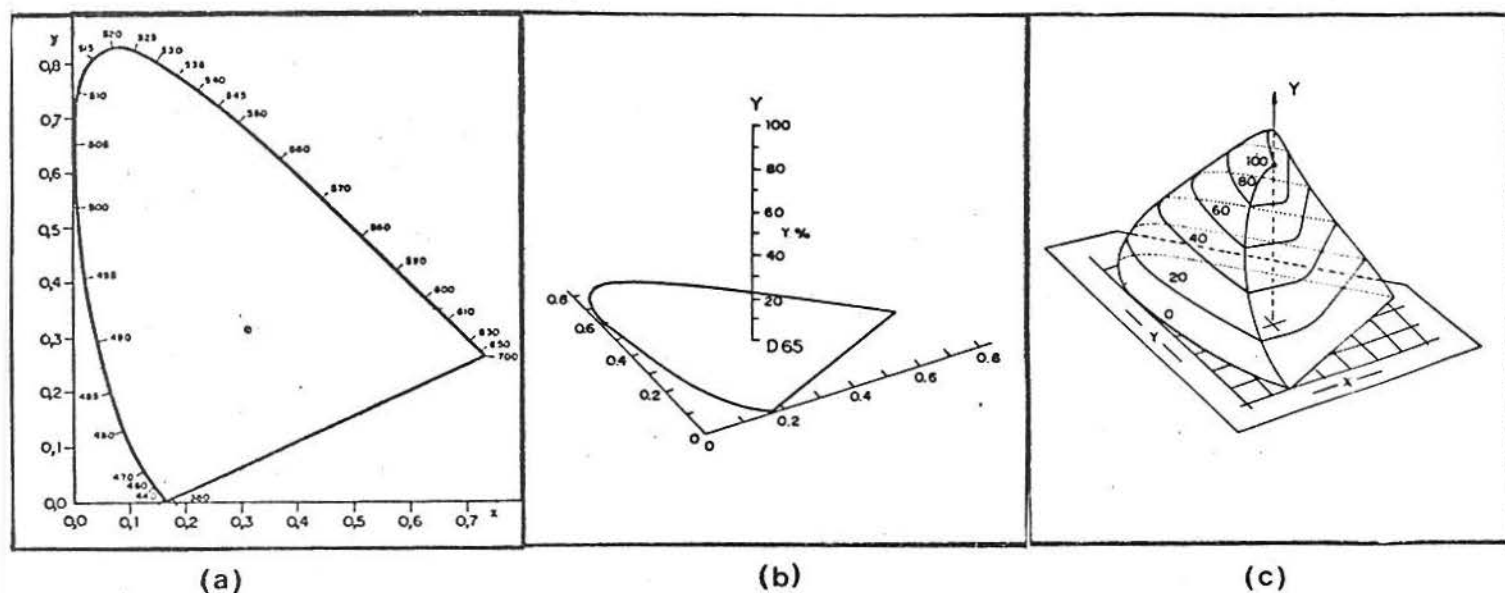


Figura 1.10 Diagrama de cromaticidade CIE para observador padrão 10° e iluminante D-65, (a) vista do plano (x, y); (b) representando a terceira dimensão Y; (c) representação do corpo de cores segundo Roesch. (ref. 45)

O corpo parecido com uma montanha, da figura 1.10-(c), tem como base o diagrama espectral CIE. Sua altura é de 100 unidades. Cada ponto dentro desse corpo caracteriza uma determinada cor.

O ponto do qual parte o eixo vertical, Y, é chamado ponto acromático, e suas coordenadas no plano são $x = y = 0,33$. O eixo vertical é o eixo preto-branco e sua posição é dependente da fonte luminosa (45).

Segue-se uma foto colorida do diagrama de cromaticidade CIE, tridimensional, focalizado por cima.

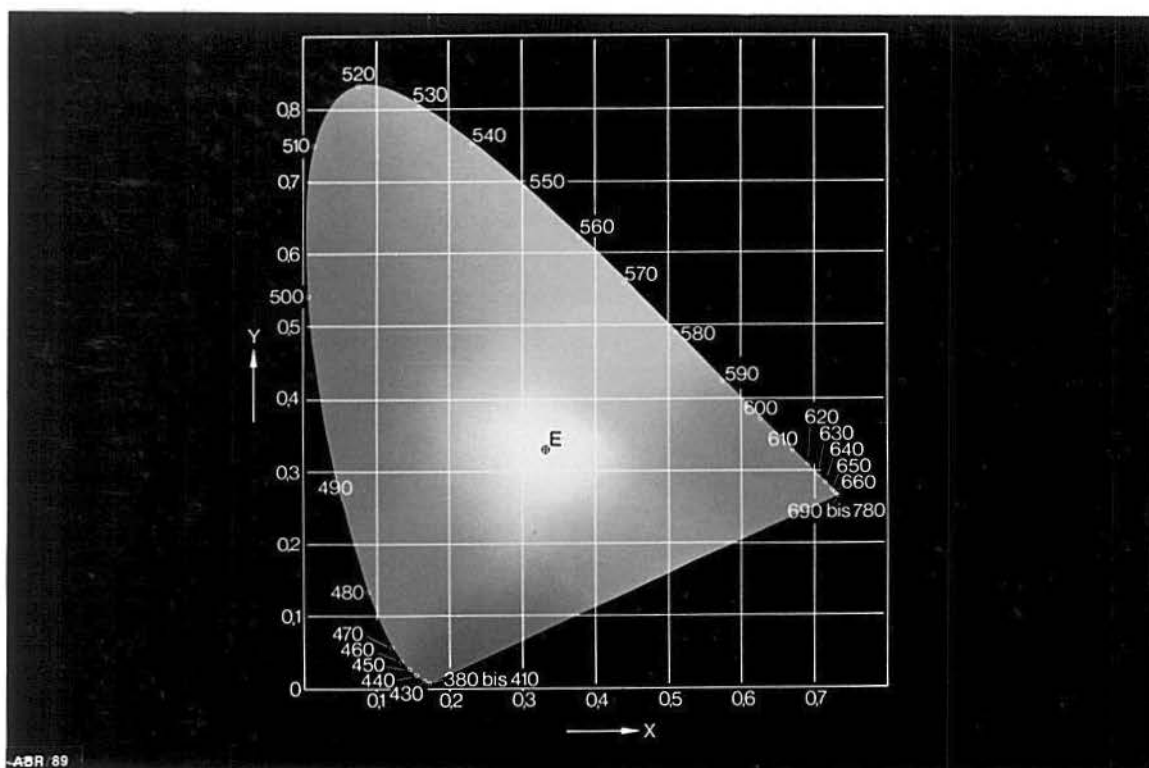


Diagrama de cromaticidade CIE - catálogo do Reflectômetro Elrepho Mat - Zeiss.

1.6.1.6 Comprimento de onda dominante e pureza.

O comprimento de onda dominante (λ_d) de uma cor é o comprimento de onda do espectro de cor cuja cromaticidade está na mesma linha reta que o ponto da amostra e o ponto do iluminante, como pode ser observado na figura 1.11. É determinado através do diagrama de cromaticidade. O λ_d de um estímulo de cor, indica qual parte do espectro tem de ser combinada com algum padrão acromático (ou neutro) para color-match o dado estímulo. O padrão

acromático é normalmente dado por um iluminante padrão, tal como D_{65} que deve ser considerado um estímulo acromático (estímulo do qual não se percebe tom) (52).

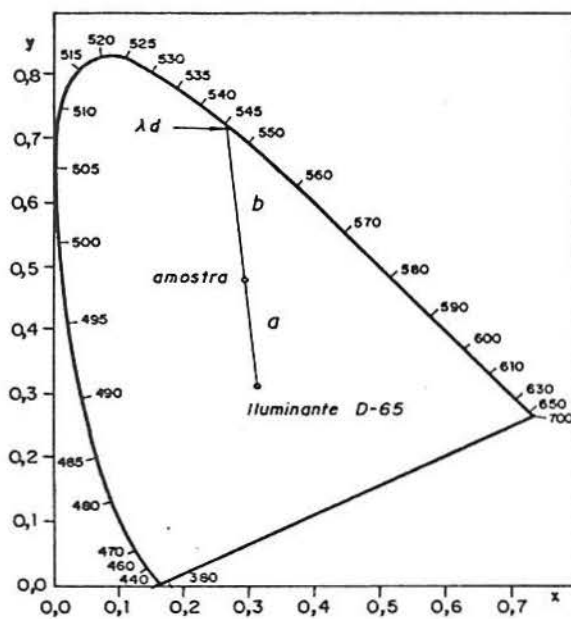


Figura 1.11 Representação de comprimento de onda dominante (λ_d) e pureza ($p_e = a/a+b$): (ref. 53).

A pureza da cor de um dado estímulo indica o grau de aproximação de sua cor da cor daquela parte do espectro designada pelo λ_d do dado estímulo. Ou seja, a pureza é a distância do iluminante para a amostra dividida pela distância do iluminante para o locus-espectral (interceptação da reta com o triângulo).

1.7 Aparelhagem para medida de reflectância e cálculos para obtenção de Diferença de Cor Total (DE), utilizados neste trabalho, segundo AN-40.

1.7.1 Colorímetro RFC-3 - Zeiss.

Para a realização das medidas de reflectância neste trabalho utilizou-se o colorímetro automático RFC 3 - Zeiss.

Esse colorímetro possui 16 filtros de interferência no intervalo espectral de 20 nm, para uma faixa de medida de 400 a 700 nm.

O iluminante utilizado é o D-65 (lâmpada de xenônio).

É utilizada uma esfera integradora (recoberta internamente com uma camada de BaSO₄) e a geometria de medida é a dif/8° (difusa a 8°).

O sistema é acoplado ao computador de controle colorimétrico HP-2100 A, que transfere e processa dados espectrais, computa valores tristímulos e dá diferenças de cor.

O esquema simplificado do colorímetro é apresentado na figura 1.12.

A partir da lâmpada de xenônio é produzida luz policromática difusa dentro da esfera como pode ser observado na figura.

A iluminação direta da amostra e padrão é evitada. Ambas amostras e padrão são difusamente iluminadas e observadas a 8° da normal. Se desejada, a supressão da reflexão regular é introduzido um dispositivo chamado armadilha de brilho.

A reflectância, relativa ao padrão BaSO₄, é fornecida da seguinte maneira (54) :

$$R = (A - P_N/P_B - P_N) \times 100\% \quad (1.30)$$

onde,

A : reflectância da amostra

PN: reflectância para o padrão negro

PB: reflectância para o padrão branco.

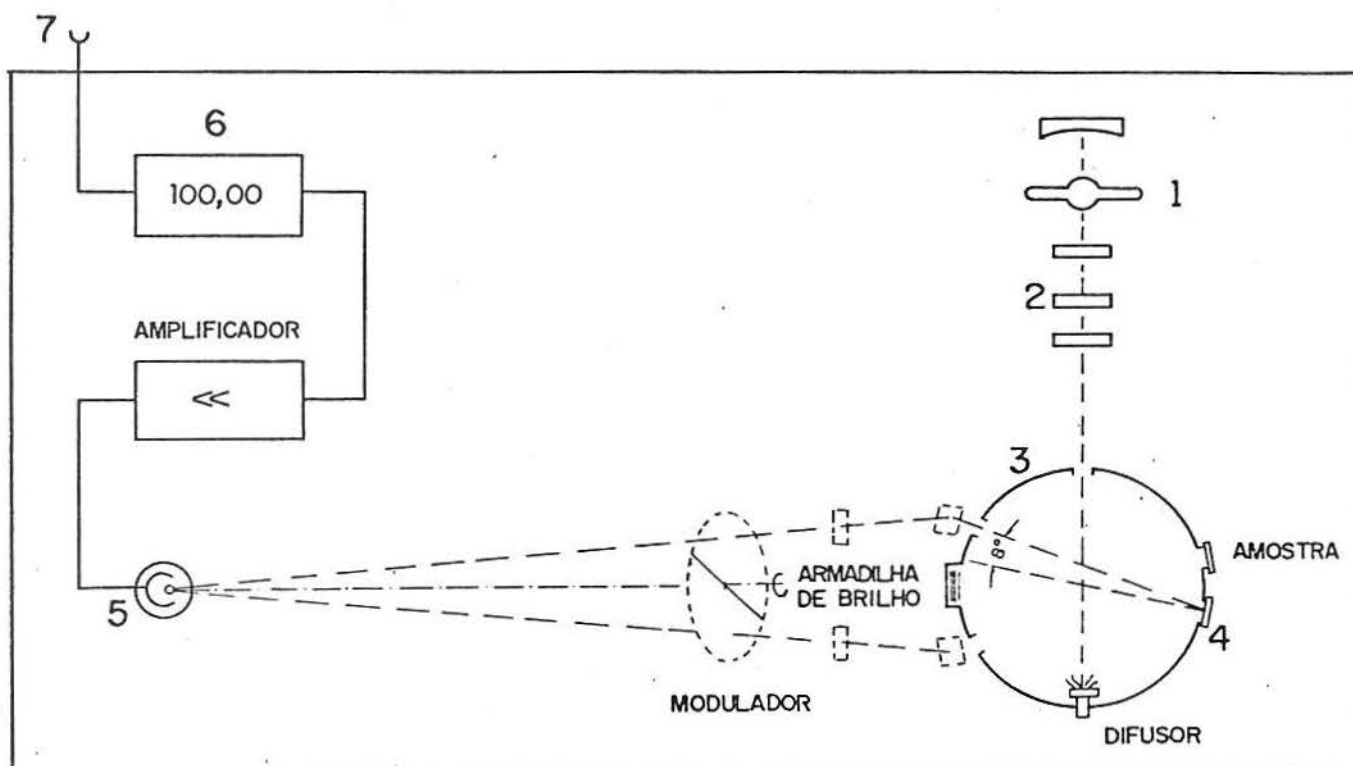


Figura 1.12 Esquema do colorímetro RFC-3
 (1) lâmpada de xenônio; (2) sistema de filtros; (3) esfera (recobera de BaSO_4); (4) padrão branco (BaSO_4); (5) detector; (6) display digital; (7) registrador. (ref. 54).

1.7.2 Determinação de diferença de cor total (DE).

Existem várias maneiras de determinar a diferença de cor entre 2 objetos (55). Neste trabalho foi usado apenas o método conhecido por AN-40 ou ANS (Adams-Nicherson-Stultz), de acordo com a norma DIN 6174 (56), que permite determinar quantitativamente pequenas diferenças de cor, como por exemplo as causadas por modificações químicas e físicas nos materiais coloidais.

Os cálculos envolvidos são realizados diretamente pelo computador HP 2100 A, a partir de programa já fornecido pela Zeiss.

O ponto de partida para estes cálculos é a obtenção dos valores X, Y, Z da maneira apresentada na seção 1.6.1.4.

A sequência de cálculo para a obtenção de DE é a seguinte:

(1) X_L , Y_L , Z_L a partir de X, Y e Z.

$$X_L = 100 \cdot X/X_{w,L} \quad Y_L = 100 \cdot Y/Y_{w,L} \quad Z_L = 100 \cdot Z/Z_{w,L}$$

$X_{w,L}$, $Y_{w,L}$, $Z_{w,L}$ são fatores que dependem das condições experimentais, tais como o ângulo e o iluminante padrão usado. Esses valores constam da tabela 1.3:

TABELA 1.3 Fatores padrão $100/X_{w,L}$, $100/Y_{w,L}$ e $100/Z_{w,L}$ como função do observador padrão e iluminante.

observador padrão 2º				observador padrão 10º			
	C	D65	A		C	D65	A
100/X _{w,L}	1.0197	1.0521	0,9103		1.0279	1.0547	0.8997
100/Y _{w,L}	1.0000	1.0000	1.0000		1.0000	1.0000	1.0000
100/Z _{w,L}	0.8458	0.9183	2.8104		0.8610	0.9317	2.8409

(2) V_x , V_y , V_z de X_L , Y_L , Z_L

V_x , V_y e V_z são definidos indiretamente pela equação

1.31:

$$Y_L = 1,1913V_y - 0,22533V_y^2 + 0,23352V_y^3 - 0,020184V_y^4 + 0,0008194 V_y^5 \quad (1.31)$$

V_x e V_y resultam quando, nessa equação, Y_L é substituído por X_L e Z_L , respectivamente. Esses valores são calculados iterativamente.

(3) A_1 , A_2 , A_L de V_x , V_y e V_z

$$A_1 = 40 (V_x - V_y) \quad (1.32)$$

$$A_2 = 16 (V_y - V_z) \quad (1.33)$$

$$A_L = 9,2 V_y \quad (1.34)$$

(4) DL: diferença em luminosidade

$$DL = A_{L,A} - A_{L,P} \quad (1.35)$$

com,

A : amostra

P : padrão

(5) DC: diferença em cromaticidade

$$DC = [(A_{1,A} - A_{1,P})^2 + (A_{2,A} - A_{2,P})^2]^{1/2} \quad (1.36)$$

(6) DS: diferença em saturação

$$DS = (A_{1,A}^2 + A_{2,P}^2)^{1/2} - (A_{1,A}^2 + A_{2,P}^2)^{1/2} \quad (1.37)$$

(7) DT: diferença em tom

$$DT = (DC^2 - DS^2)^{1/2} \quad (1.38)$$

(8) DE: diferença em cor total

$$DE = [(DC^2 + DL^2)]^{1/2} \quad (1.39)$$

1.8 Cor de partículas coloidais.

Como comentado previamente, a reflectância difusa ocorre a partir da penetração de uma porção do fluxo de radiação incidente no interior de um corpo, seguindo-se absorção e espalhamento múltiplo nas vizinhanças das partículas individuais; a porção da radiação que retorna à superfície no espalhamento múltiplo, emerge como reflexão difusa. Estando na faixa de comprimento

de onda do espectro visível, essa radiação refletida estabelece a cor visualizada pelo ser humano.

A reflectância e, portanto, a cor das partículas coloidais e outras, dependem (a) do índice de refração, (b) do tamanho e (c) da forma das partículas.

(a) índice de refração

Considere-se um feixe de luz monocromática propagando-se no vácuo e fazendo um ângulo de incidência θ_v com a normal à superfície de uma substância a, e seja θ_a o ângulo de refração da substância. O índice de refração da substância a, designado por n_a é:

$$n_a = \sin \theta_v / \sin \theta_a \quad (1.40)$$

O índice de refração depende da substância e do comprimento de onda da luz. (57)

Mesmo mantendo-se a mesma fórmula química, o índice de refração de uma partícula a um dado comprimento de onda, λ , pode ser modificado alterando-se a forma do cristal. Um dos exemplos mais conhecidos é o do TiO_2 , cujas formas Anatase e Rutilo têm n_p (índice de refração da partícula) de 2,56 e 2,74 ($\lambda = 560$ nm) respectivamente, fornecendo diferente opacidade. A alteração da opacidade decorre da alteração de S e K (coeficientes Kubelka-Munk). Desde que n_p varia com λ , a opacidade varia de maneira relacionada.

Um gráfico experimental representando a variação em K, S e R contra o comprimento de onda para um pigmento de TiO_2 em uma tinta branca é representada na figura 1.13.

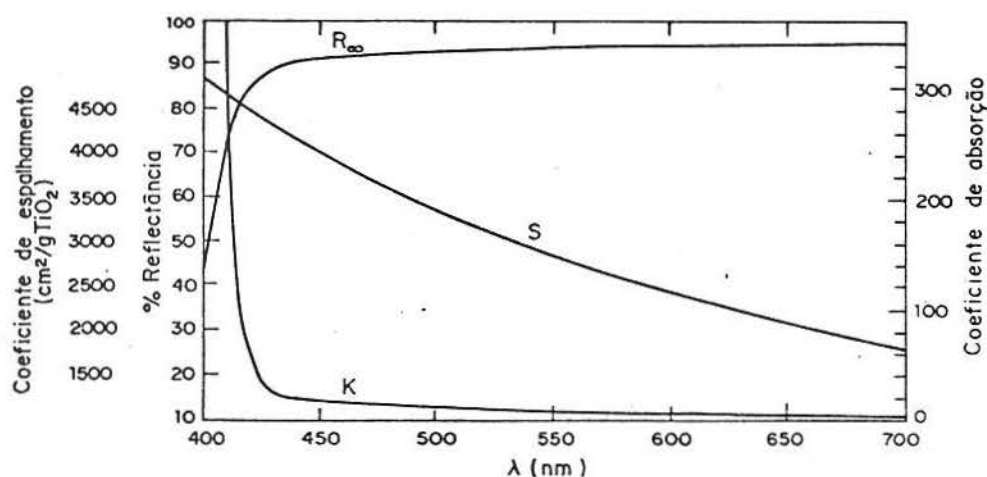


Figura 1.13 Gráfico experimental mostrando a variação em K, S e R contra o comprimento de onda para um pigmento de dióxido de titânio em uma tinta branca. (ref. 58)

Há um aumento paralelo de S com n_p . Note-se da figura 1.14 que a absorção aumenta abaixo de 440 nm, entretanto, a variação no restante do espectro visível é muito pequena; R cresce à medida que os valores de K e S decrescem.

(b) Tamanho de partícula

A intensidade de cor de uma partícula colorida é determinada pela absorção de luz a um comprimento de onda específico, maior a absorção mais forte é a cor. A opacidade é determinada pelo espalhamento de luz; menor o espalhamento, mais transparente é a partícula.

A influência do tamanho de partícula na absorção e no espalhamento de luz e, portanto, na cor, está representada na figura 1.14.

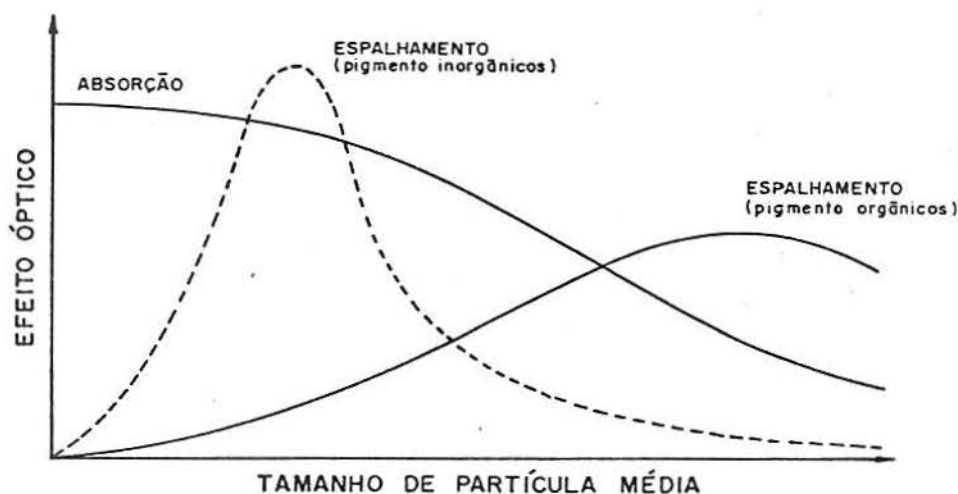


Figura 1.14 Variação do espalhamento e absorção com o aumento de tamanho de partícula. (ref. 59)

Como o espalhamento é muito influenciado pelo índice de refração do pigmento, foram desenhadas duas curvas, uma de espalhamento para partículas orgânicas e outra para inorgânicas (dióxido de titânio).

Da observação dessa figura nota-se que a absorção decresce com o aumento do tamanho da partícula. O espalhamento difuso aumenta inicialmente com o tamanho da partícula, alcança um máximo definido e então decresce no caso de partículas grandes.

Um exemplo específico do efeito da variação do tamanho de partícula nas características de cor é dado para o molibdato de cromo vermelho, na figura 1.15.

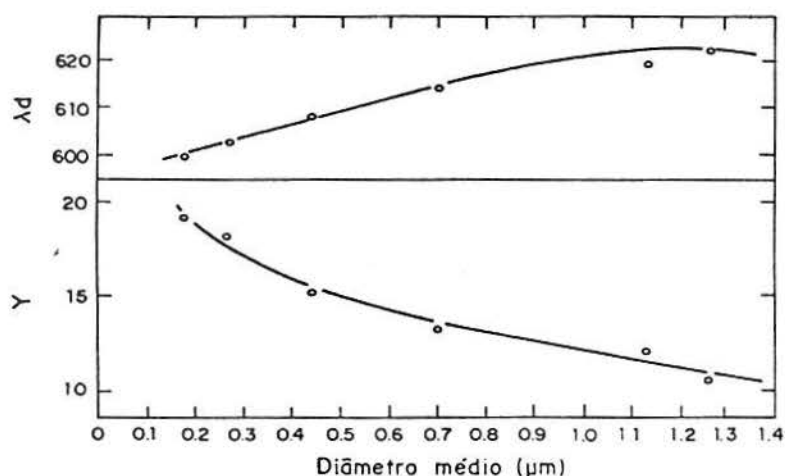


Figura 1.15 Curvas experimentais das características de cor, comprimento de onda dominante, λ_D , e luminosidade, Y, para um pigmento de molibdato de cromo vermelho, contra o diâmetro médio de partícula (ref. 60).

De sua observação, vê-se que o valor de Y aumenta com a diminuição do tamanho de partícula, enquanto λ_D torna-se mais vermelho à medida que o tamanho da partícula aumenta.

(c) Forma das partículas

A maior parte dos trabalhos teóricos tem considerado somente partículas esféricas. Poucos experimentos têm elucidado algo a respeito da influência da forma das partículas na absorção e espalhamento de radiação eletromagnética e, portanto, na cor. Por exemplo, Skillman e Berry (61) estudando o efeito da forma da partícula na absorção espectral de prata coloidal em gelatina, constataram que pequenos desvios da forma esférica afetavam mais a absorção de prata coloidal que mudanças de tamanho e índice de

refração.

Outro exemplo experimental é mostrado na figura 1.16.

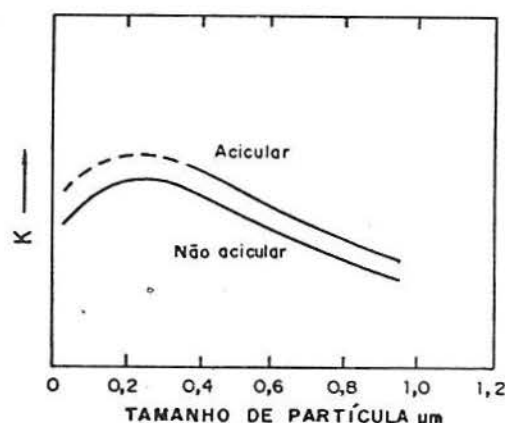


Figura 1.16 Efeito da forma da partícula na absorção como função do tamanho de partículas de ZnO. (ref. 60)

Partículas aciculares de ZnO possuem um coeficiente de absorção maior (maior força de cor) que partículas esféricas de tamanho aproximado; para ZnS os resultados são similares, exceto pelos valores de K que são maiores (60).

Dados a respeito de alguns pigmentos orgânicos, revelam que a razão do diâmetro maior para o diâmetro menor, em cristais com forma de bastão, é proporcional à sua intensidade de cor (60).

1.8.1 Cor de partículas de óxido e hidróxido de ferro.

Os óxidos de ferro têm sido utilizados como pigmentos desde tempos remotos por suas características de cor.

Naturais ou sintéticos, esses pigmentos formam um grupo que incluem óxidos de ferro tri e divalente, estrutura spinélio contendo ferro tri e divalente e hidróxidos de ferro trivalentes.

Apresentam estrutura cristalina e cores diferentes, como pode ser verificado na tabela 1.4.

TABELA 1.4 Cor e sistema cristalino de alguns óxidos e hidróxidos de ferro.

Nome do Mineral	Fórmula	Sistema Cristalino (62)	Cor (63)
hematita	$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$	Romboédricos	castanho avermelhado
maghemita	$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$	Cúbico, espinélio inverso com deficiência de íons Fe(II)	castanho
magnetita	$\delta - \text{Fe}_3\text{O}_4$	Cúbico, espinélio inverso	preto
goethita	$\alpha - \text{FeOOH}$	ortorrômbico	marrom

O índice de refração para óxidos de ferro sintéticos com a mesma composição básica, Fe_2O_3 , mas obtidos por processos diferentes varia na faixa de 2,94 a 3,22 (64).

Um estudo a respeito da influência do tamanho das partículas de óxido de ferro no seu comportamento óptico, foi realizado por Buttignol (65). O autor verificou que os valores de K e S a qualquer λ particular, variavam de maneira regular com o tamanho das partículas; partículas de tamanho menor possuíam menores valores de K e S . À medida que tamanho de partículas progressivamente menores eram considerados, S mudava mais rapidamen-

te que K.

Outro trabalho relacionando tamanho de partícula e cor para sistema de óxido de ferro é o de Kerker et alii (66). Foram realizados estudos para a obtenção do índice de absorção (não confundir com coeficiente de absorção K-M) para partículas coloidais utilizando um método de espalhamento de luz. O método utiliza apenas medidas de transmissão e espalhamento, não requer informação do tamanho das partículas. Foi aplicado a partículas de hematita (α -Fe₂O₃) na faixa do visível.

Com o índice de absorção obtido foi feito o cálculo de cor (baseado na teoria de cor tristímulo) para sóis de ferro diluídos e concentrados. Esses cálculos foram concordantes com as observações visuais (67). Para um sol diluído, a cor alterava-se à medida que aumentava o tamanho das partículas. Para partículas de 20 nm de diâmetro a cor era azul; a aproximadamente 150 nm observou-se uma acromaticidade, passando após do amarelo puro ao vermelho de 200 a 1000 nm de diâmetro. A tamanho maiores foi observada novamente uma acromaticidade seguida de uma coloração violeta.

Quanto à influência da forma das partículas na cor de óxido de ferro, podem ser citadas observações feitas por Matijević e Scheiner (68). Os autores prepararam vários sóis de partículas de hidróxido de ferro, de forma uniforme e uma faixa estreita de tamanho de partículas. Obtiveram partículas de α -Fe₂O₃ ou γ -FeOOH controlando as condições de preparação, a quantidade e o tipo de íons presentes, assim como a temperatura e tempo de envelhecimento das mesmas. Variando essas condições a forma das partículas foi alterada. Foram observadas formas esféricas, cúbicas, elipsoidal, piramidal, acicular, de modo que as dispersões que continham partículas de formas diferentes, apre-

sentavam cor diferente. Em especial, todas as dispersões contendo partículas aciculares eram amarelas com graduação de cor variando com a acicularidade das partículas. As partículas cúbicas e grandes correspondiam a sóis muito escuros (quase negros), enquanto sóis contendo partículas pequenas eram purpúreos. Os outros sistemas resultaram em sóis vermelhos de tons variados.

Em geral, tem-se verificado que hidróxidos de ferro diferentes exibem cores na faixa do amarelo ao vermelho e do marrom ao negro.

1.9 Características do hidroxoacetato de ferro(III) - Dispersão em etanol.

O hidroxoacetato de ferro(III) utilizado neste trabalho foi preparado pela oxidação de soluções etanólicas de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ com H_2O_2 (69). Os sóis preparados dessa forma apresentam características peculiares tais como:

- isodispersidade.
- as partículas dispersas são constituídas por material amorfo.
- o material amorfo é estável durante longos períodos de tempo.
- a composição do material concorda com a fórmula empírica, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Análise apurada do material revela que a fase sólida constitui-se de hidroxoacetato de ferro(III) (70).

- o diâmetro das partículas varia de 20 a 200nm dependendo das condições de preparo.
- o material é polimérico.

Quando estes sóis são dializados contra água ocorrem modificações estruturais drásticas. O material que constitui as esferas cristaliza para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na forma de agulhas, também iso-

dispersas. O processo de cristalização é relativamente lento, completando-se a temperatura ambiente, em tempos maiores que um mês (69).

Com a evaporação do etanol, obtem-se sóis mais concentrados que podem ser diluídos sem coagulação. Uma secagem completa do pó impede sua redispersão.

Aquecendo-se o pó a diversas temperaturas, observa-se por difratogramas de raios-x (70) que abaixo de 250°C, nenhuma linha de difração é observada, sendo o conteúdo de Fe, próximo ao esperado para $\text{Fe}(\text{OH})_3$; entre 250 e 300°C ocorre aumento do conteúdo de ferro (51,3 a 61,6%); a 700°C o conteúdo de ferro (65,9%) alcança um valor intermediário entre aquele esperado para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e FeOOH .

O resultado da análise feita por espectroscopia no IV das mesmas amostras (70) encontra-se resumida nas tabelas 1.5 e 1.6.

TABELA 1.5 Frequências de vibração no IV para as amostras de óxido de ferro tratadas a temperaturas menores que 250°C. (ref. 70).

cm ⁻¹	Atribuição (71)
3.400(l)	estiramento OH
1.420(l)	carboxilato contaminante
1.550(l)	carboxilato contaminante
1.625(f)	deformação angular H-O-H (parcialmente encoberta pela banda a 1550)
300-600 (l)	deformação axial Fe-O
l = larga	f = fraca

TABELA 1.6 Frequências de vibração no IV para amostras tratadas a temperaturas maiores que 250°C. (Ref. 70).

cm ⁻¹	Atribuição (72)
500(F,l)	vibração de rede
460(m)	vibração de rede
335(m)	vibração de rede
F= forte	m= médio
	l= larga

Portanto, o espectro no IV das amostras aquecidas a temperaturas menores que 250°C corresponde ao do Fe(OH)₃ (amorfo, natural) (71) porém com a presença de carboxilato; o espectro do pó aquecido a 300°C corresponde ao da hematita (72).

O material foi caracterizado também por microscopia eletrônica de varredura (73).

Uma amostra seca a temperatura ambiente e pressão reduzida revelou ser formada de clusters largos de partículas finas com diâmetro de cerca de 0,1 µm; uma amostra aquecida a 40°C por 4 h mostrou alguma perda da independência morfológica das partículas; ao aquecimento a 100°C o contorno das partículas individuais é pouco distinto; a 190°C são encontradas partículas esféricas grandes cujos diâmetros variam de 1 a 2 µm, formadas pela coalescência das pequenas partículas originais, podendo-se perce-

ber a formação do pescoço entre as novas partículas formadas. Com o aquecimento a 250°C, há total perda da independência morfológica das partículas, com formação de agregados grandes.

Essa coalescência e crescimento de partículas a temperaturas de 100 - 250°C foi atribuída (73) a um processo semelhante ao da sinterização, entretanto, ocorrendo a baixas temperaturas.

Portanto, a fase sólida resultante da evaporação do etanol é identificada como sendo hidroxoacetato de ferro(III), amorfo, que é transformado em α -Fe₂O₃ quando aquecido a temperaturas de 250°C e maiores.

Neste trabalho em especial, refere-se ao pó resultante da evaporação do etanol, como [Fe(OH)₃]_n.

1.10 Objetivos deste trabalho.

Como já comentado, as transformações sólido-sólido em sistemas coloidais podem ocorrer com alteração de tamanho, forma e estrutura cristalinadas partículas, sendo alteradas simultaneamente as características ópticas do sistema.

A reflectância difusa é uma propriedade óptica que depende dessas características estruturais das partículas, sendo potencialmente apropriada para seu estudo.

O objetivo deste trabalho é aplicar a técnica de Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD) no monitoramento das alterações estruturais ocorridas durante a cristalização do hidroxoacetato de ferro(III) amorfo, isodisperso. Este sistema coloidal é bem conhecido e de interesse.

Utilizando-se as leituras de ERD, pretende-se obter os valores tristímulos, coordenadas de cromaticidade CIE-1964, em

cada etapa da cristalização, caracterizando-se os sólidos quanto à cor. Obter também as diferenças em cor total entre as etapas de cristalização.

Pretende-se minimizar os efeitos do aumento de tamanho das partículas do hidróxido durante o aquecimento, dispersando-se em meio a matrizes sólidas, para efetuar a verificação da influência do aumento do tamanho de partícula na cor do material cristalizado.

Juntamente com as leituras de ERD, serão obtidos espectros vibracionais no IV, de modo a estabelecer-se uma comparação entre as duas técnicas.

CAPÍTULO 2
EXPERIMENTAL

2. Experimental

2.1 Materiais

2.1.1 Materiais utilizados na preparação da dispersão etanólica do hidroxoacetato de ferro(III).

O pentacarbonil ferro (0) foi destilado em atmosfera de N_2 e guardado sob N_2 no escuro.

O solvente orgânico utilizado como meio de dispersão do organossol foi o Etanol (Merck p.a.) o qual foi redestilado, tendo-se usado apenas a fração do meio.

O material de vidro foi limpo com detergente comercial, enxaguado, lavado com ácido clorídrico concentrado p.a. e enxaguado com água destilada.

2.1.2 Materiais utilizados como meio de dispersão para o hidroxoacetato de ferro(III).

- Policloreto de Vinila (PVC) - Eletrocloro 264 A.G.
- Polietileno de baixa densidade (PEBD) - Plastitécnica.
Filme de 0,3mm de espessura.
- Parafilm M Laboratory Film - Primerica
- Polibutadieno - amostra cedida pelo laboratório da Receita Federal de Santos.
- Poliestireno (PS) - Dow Química do Brasil - cristal 685 L.
- Nylon-6 - Nitrocarbono.
- KBr para grau espectroscópico - Harshaw Chemical Company.

- KBr para grau espectroscópico - Merck.
- óxido de Magnésio - Carlo Erba.
- Sulfato de Bário - Padrão Branco para DIN 5033 - Merck.

2.1.3 Solventes

- Tetrahidrofurano - Merck p.a.
- Tolueno - Merck p.a.
- Diclorometano - Merck p.a.
- Ácido Fórmico
- Benzeno - Merck p.a.

2.1.4 Surfactantes

- Dodecilsulfato de sódio - Aldrich
- Triton X-100 - Riedel - De Haem AG.
- Hexaoleato de Sorbitol 40 - amostra cedida pelo laboratório de Santos da Receita Federal.
- Pluracol W.S. 100 - amostra cedida pelo laboratório de Santos da Receita Federal.
- Pluronic F. 68 - amostra cedida pelo laboratório de Santos da Receita Federal.
- Leomin PN - amostra cedida pelo laboratório de Santos da Receita Federal.
- CTAB - amostra cedida pelo laboratório de Santos da Receita Federal

2.2 Equipamentos.

- Espectrofotômetro IV - Perkin Elmer 1430.
- Colorímetro automático - RFC 3 - Zeiss, em interação com o Computador HP - 2100 A ligado à Teleprinter (console operacional).
- Balança Analítica - Mettler H-54 AR
- Microbalança - Mettler ME-22

2.3 Métodos

2.3.1 Preparação da dispersão etanólica.

Em um balão volumétrico de 1 l, preparou-se uma solução de pentacarbonil ferro (O) em etanol. Utilizou-se uma quantidade de pentacarbonil ferro (O) em proporção adequada para obtenção de uma concentração final de $1,86 \times 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$. Acrescentou-se a essa solução, uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio $1,38 \text{ mol.dm}^{-3}$, completando-se após a reação, o volume com etanol.

A solução reagente foi agitada a intervalos regulares de 2 a 3 minutos nos primeiros 20 minutos e a cada meia hora, durante as 5 horas seguintes.

O organossol foi estocado no próprio balão de reação.

2.3.2 Obtenção do hidroxacetato de ferro(III) em pó.

Quando necessário, evaporou-se o etanol da dispersão em dessecador sob pressão reduzida de 5mm de Hg até que fosse observado peso constante.

2.3.3 Preparação de BaSO_4 para verificação da reprodutibilidade de leitura do espectrofotômetro.

O BaSO_4 em pó foi prensado pelo processo usual de preparação do padrão branco para calibração do aparelho, de acordo com a norma DIN 5033. A peça para prensagem é a catalogada pela Zeiss como "Powder Press-40".

Desta amostra foram obtidos 27 ERD em dias diferentes, sempre focalizando a mesma região e utilizando-se a abertura do espectrofotômetro de 5 mm.

2.3.4 Preparação das pastilhas de KBr.

Foram preparadas pastilhas contendo hidroxacetato de ferro(III) disperso em KBr em diferentes proporções. O KBr foi peneirado em peneira Tyler 200 mesh e seco em estufa a 150°C por 24 horas. Misturou-se KBr e hidróxido (previamente seco), nas proporções desejadas, pesando-se em balança analítica; a mistura foi homogeneizada por trituração exaustiva em almofariz de ágata.

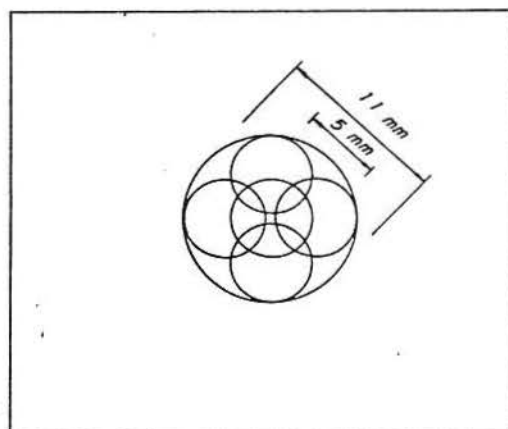
A pastilha foi prensada durante 30 segundos a uma pressão de 5 toneladas, mantendo o pastilhador em uma determinada posição e depois mais 30 segundos, nas mesmas condições, girando o pastilhador num ângulo de 180° para minimizar efeitos de desnivelamento da prensa, que poderiam provocar uma não homogeneidade na cor.

2.3.4.1 Obtenção da curva de saturação.

Para obter-se a curva de saturação em cor (DE versus concentração de hidroxacetato de ferro(III)), foram utilizadas

pastilhas com diversas concentrações de hidróxido sem aquecimento prévio. A preparação seguiu o procedimento já citado. Desta vez foram obtidos dez ERD por pastilha, cinco de cada lado, todas focalizando regiões diferentes.

Para as medidas de ERD, as pastilhas foram colocadas diretamente sobre o padrão negro do aparelho (peça de metal recoberta com veludo negro que absorve aproximadamente 99% da radiação sobre ele incidente). Utilizou-se a abertura de 5 mm do espectrofotômetro. Como as pastilhas preparadas em pastilhador usual (para espectro de IV) têm 11 mm de diâmetro, focalizou-se a região central e depois as regiões da borda como representado no esquema abaixo.



2.3.4.2 Preparação das pastilhas de KBr contendo hidroxacetato de ferro(III) em pó, tratado termicamente.

Para esse experimento, aqueceu-se o hidróxido em estufa por 90 minutos nas temperaturas de 40, 100, 150 e 190°C e em mufla nas temperaturas de 250, 340 e 780°C. Após o resfriamento, procedeu-se à preparação das pastilhas na proporção de hidróxido / KBr de 0,00050/0,10000, do modo descrito na seção 2.3.4. Dessas pastilhas foram obtidos espectros no IV na faixa de 4.000 a 200 cm^{-1} e ERD na faixa de 400 a 700nm, assim como diferenças

de cor entre cada pastilha em relação àquela contendo o hidróxido sem aquecimento. Para as leituras de reflectância, as pastilhas foram colocadas diretamente sobre o padrão negro.

Obtiveram-se seis leituras de cada pastilha. Primeiramente focalizou-se a região central e depois as regiões da borda.

2.3.4.3 Cristalização do hidroxacetato de ferro(III) disperso em KBr, por aquecimento a 150°C.

Três pastilhas do hidróxido disperso em KBr nas proporções 0,00050/0,10000 (A e C) e 0,00100/0,10000 (B), foram caracterizadas por espectroscopia no IV e ERD. Em seguida foram colocados em "placas de toque" (placa de porcelana com concavidades muito utilizada para análises biológicas), cobertas com lâminas de vidro pyrex e levadas a estufa a $(150 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ por quinze dias juntamente com um controle (pastilha de KBr sem óxido).

O monitoramento da cristalização do hidróxido foi feito por ERD (seis espectros para cada pastilha) e espectroscopia no IV. A abertura de 5 mm do espectrofotômetro foi utilizada e seis leituras foram feitas, uma no centro e as restantes na borda das pastilhas.

2.3.4.4 Verificação da origem do escurecimento das pastilhas de KBr como consequência do aquecimento.

O KBr em pó e as pastilhas de KBr utilizadas nestes testes foram levados à mufla em cadinhos de porcelana cobertos com placas de vidro pyrex. O aquecimento foi a 400°C por 2 horas, para:

- a - Dois pares de pastilhas de KBr, cada um constando de uma pastilha de KBr-Merck e uma de KBr-Harshaw Chemical Company. Os dois pares foram levados a muflas diferentes.
- b - Uma pastilha de KBr preparada de maneira usual, KBr em pó triturado em almofariz de ágata e KBr diretamente do frasco, sem qualquer alteração.
- c - Uma pastilha de KBr que permaneceu sob vácuo durante a prensagem e uma que não recebeu tratamento com vácuo durante a prensagem.
- d - Uma pastilha de KBr, prensada sem tratamento com vácuo, no pastilhador (1) utilizado nos experimentos dos itens 2.3.4.1 a 2.3.4.3, e uma prensada sem tratamento com vácuo em um pastilhador (2) mais novo e menos utilizado que o pastilhador (1)

2.3.4.5 Cristalização do hidroxacetato de ferro(III) disperso em KBr, por aquecimento a 400°C.

Utilizando-se o pastilhador (2) do item 2.3.4.4., foram preparadas uma pastilha de $1,0 \times 10^{-1}$ g de KBr e $5,0 \times 10^{-4}$ g de hidróxido e uma pastilha de KBr, como controle. Ambas foram levadas à mufla em placa de toque coberta com lâminas de vidro pyrex e aquecidas a 400°C por 90 minutos.

2.3.5 Preparação de filmes poliméricos com hidroxacetato de ferro(III) incorporado.

2.3.5.1 Preparação de filme de PEBD com hidroxoacetato de ferro(III) incorporado.

Utilizou-se como material de partida PEBD em filme de 0,3 mm. Este foi lavado com solução diluída água/detergente comercial e enxaguado com água destilada em abundância e em seguida, um pouco de etanol; sendo seco em estufa por trinta minutos a 60°C. Cortou-se 0,4g de PEBD e levou-se a um balão de fundo redondo. A este acrescentou-se 13,5 ml de tolueno. O balão foi levado a aquecimento de 92 a 110°C com agitação em montagem para refluxo, por um período de uma hora. Em seguida, acrescentou-se uma ponta de espátula de dodecilsulfato de sódio e 1,5 ml de dispersão etanólica de hidróxido de ferro, respectivamente. Depois disto, rapidamente, com pipeta de 5 ml "encamisada" (contendo água fervente) pipetaram-se quatro porções de 3,5 ml dessa solução, depositando-as sobre placas de teflon de (5 x 5) cm² e 1 mm de espessura, previamente colocadas sobre placa de petri em dessecador. Fez-se vácuo com trompa de vácuo de torneira até a evaporação do solvente. Depois de evaporado o solvente delicadamente e com o auxílio de uma espátula ou gilete para levantar as bordas, retirou-se os filmes do suporte de teflon.

Esses filmes foram dobrados em 3 espessuras, presos em suportes de vidro de 15 mm de diâmetro e colocados em placa de petri coberta. Uma partida de filmes foi levada à estufa para aquecimento a 50°C e outra a 90°C, juntamente com um controle (filme de PEBD sem $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n$ preparado pelo mesmo método). Foram obtidos ERD antes, durante e após o aquecimento.

Como os suportes de vidro que prendiam os filmes tinham aproximadamente 10 mm de altura, as amostras não puderam ser colocadas diretamente no colorímetro e nem mesmo envolvidos pela

peça adequada do aparelho. Cortou-se na altura dos suportes, um pedaço de embalagem para filmes Kodak (negro). Os suportes com os filmes foram colocados sobre a peça com o padrão negro como fundo e ao seu redor foi colocada a proteção de plástico negro. Utilizou-se a abertura do espectrofotômetro de 15 mm, o que permitiu que toda a superfície do filme exposta fosse medida, entretanto, mudou-se a posição do filme em relação à abertura de medida três vezes no aquecimento a 90°C e cinco vezes no de 50°C para detectar, caso houvesse, alteração no ERD por mudança de posição da amostra.

2.3.5.2 Preparação de filmes de Policloreto de Vinila (PVC) com hidroxoacetato de ferro(III) incorporado

Pesou-se 0,3 g de PVC em um erlenmeyer de 50 ml e acrescentou-se 10 ml de tetrahidrofurano. Cobriu-se o erlenmeyer com papel alumínio e deixou-se sob agitação a frio por 3 horas. Em seguida, acrescentou-se sob agitação, uma ponta de espátula de dodecilsulfato de sódio e 1,5 ml de dispersão etanólica, respectivamente. Pipetou-se em seguida, 3,5 ml da solução depositando-se sobre placas de teflon que repousavam em placas de petri dentro do dessecador. Fez-se vácuo no dessecador por 15 minutos e depois de fechar a tampa do mesmo, deixou-se o sistema em repouso por 24 horas.

Após esse tempo os filmes foram retirados dos suportes de teflon com o auxílio de uma gilete ou espátula, dobrados em 3 espessuras e presos nos suportes de vidro. Em seguida, foram colocados em placa de petri coberta e levados ao aquecimento a 64°C em estufa.

Para obter-se os ERD, utilizou-se procedimento análogo ao seguido para a obtenção dos ERD dos filmes de PEBD.

2.3.5.3 Preparação de filmes de Parafilm M com hidroxoacetato de ferro(III) incorporado.

Pesou-se 0,4 g de Parafilm e colocou-se em balão de fundo redondo. Adicionou-se 13,5 ml de tolueno e levou-se ao aquecimento de 90 a 110°C sob agitação em montagem para refluxo por uma hora.

Acrescentou-se então, uma ponta de espátula de dodecil-sulfato de sódio e 1,5 ml de dispersão etanólica respectivamente. Procedeu-se, em seguida, de maneira análoga à descrita para os filmes de PEBD

2.3.5.4 Preparação de filmes de Polibutadieno com hidroxoacetato de ferro(III) incorporado.

O procedimento seguido foi análogo ao dos filmes de PVC. Utilizou-se como solvente o benzeno e como surfatante, o dodecil-sulfato de sódio. A solução foi colocada em placas de vidro apoiadas previamente em placas de petri em dessecador. Depois de evaporado o solvente por um período de tempo de vinte e quatro a quarenta e oito horas, os filmes são retirados facilmente dos suportes com o auxílio de uma espátula.

2.3.5.5 Preparação de filmes de Poliestireno (PS) com hidroxoacetato de ferro(III).

Pesou-se 0,3 g de PS em um erlenmeyer de 50 ml e acrescentou-se 13,5 ml de Diclorometano. Cobriu-se o erlenmeyer com papel alumínio e deixou-se sob agitação por 3 horas. Em seguida, acrescentou-se à soluções distintas, ainda sob agitação, os seguintes surfactantes:

SURFACTANTES

Palmitato de Polioxietileno sorbitan	não iônico
Hexaoleato de Sorbitol 40	não iônico
Pluracol W.S. 100	não iônico
Pluronic F-68	não iônico
Triton X-100	não iônico
CTAB (solução aquosa)	catiônico
Dodecilsulfato de sódio	aniônico
Leonin P.N.	aniônico

Após o acréscimo de 1,5 ml de hidróxido, pipetaram-se alíquotas de 4 ml da solução que foram depositadas sobre pequenas placas de petri, uma vez que a solução era muito pouco viscosa. Após vinte e quatro horas, os filmes eram retirados das placas com auxílio de uma espátula.

2.3.5.6 Preparação de filmes de Nylon-6 com hidroxacetato de ferro(III) incorporado.

Utilizando-se Nylon-6 e como solvente ácido fórmico, procedeu-se de maneira análoga àquela para obtenção dos filmes de PS. Os surfactantes utilizados foram os mesmos.

CAPÍTULO 3
RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3. Resultados Experimentais

Este capítulo apresenta resultados de avaliação das características do método de espectroscopia de reflectância difusa, ERD, (seções 3.1, 3.2 e 3.3) e de ensaios de aplicação do método ao estudo de cristalização de hidroxacetato de ferro(III) (de mais seções).

3.1 Reprodutibilidade do método.

A figura 3.1 apresenta o espectro de reflectância difusa (ERD) para uma amostra de BaSO_4 . Este espectro contém 16 pontos de leitura a intervalos de comprimento de onda, $\Delta\lambda$, de 20 nm, abrangendo a faixa de 400 a 700 nm do espectro eletromagnético. Cada ponto do ERD apresentado é média de 27 leituras realizadas em dias diferentes. As barras de erro correspondem ao desvio padrão dessa média.

Da leitura dos 27 ERD, verificou-se que a porcentagem de reflectância (%R) lida a cada λ , diferiu, na maioria das leituras, em menos de 0,05% da %R das outras 26 leituras.

Entretanto, antes que da semelhança dos ERD, diferenças em cor, DE, são as mais relacionadas com o resultado final das medidas espectrofotométricas. Sendo assim, o desempenho de um espectrofotômetro é melhor indicado por sua habilidade de medir precisa e reprodutivelmente uma dada amostra com um mínimo de diferença de cor entre repetidas medidas. O critério de diferença de cor pode ser usado para indicar o grau de precisão e reprodutibilidade de um instrumento, assim como a concordância entre instrumentos distintos (74,75). Desse modo, o desvio padrão pode

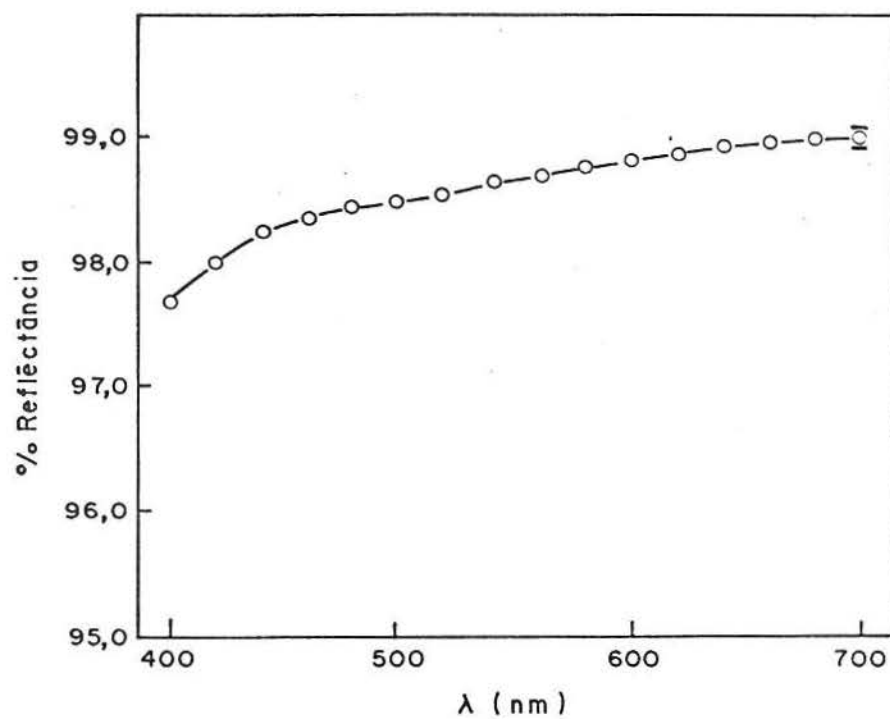


Figura 3.1

Espectros de reflectância do BaSO₄. Cada ponto é média de 27 leituras. As barras de erro correspondentes ao desvio padrão dessa média são menores que as dimensões de cada ponto, exceto para $\lambda = 700$ nm.

fornecer uma medida da variação de DE. As fórmulas empregadas para fornecer DE e s, são (76):

$$\overline{DE} = \sum DE/n \quad e \quad s = [\sum (DE_i - \overline{DE})^2]/(n-1)$$

Um valor de $\overline{DE}$ de $2,3 \times 10^{-1}$ (unidade AN-40) com um desvio padrão de $8,0 \times 10^{-4}$ é obtido a partir de 27 ERD de BaSO₄, tomando-se como valor de referência para os cálculos de DE os valores médios X, Y e Z obtidos das 27 leituras. O valor de DE pode ser tomado como erro do espectrofotômetro.

3.2 Reprodutibilidade das leituras de reflectância difusa em pastilhas de KBr contendo hidroxacetato de ferro(III).

Os ERD de duas pastilhas, M e N, de KBr contendo aproximadamente $7,7 \times 10^{-4}$ g de hidróxido de ferro e $1,5 \times 10^{-1}$ g de KBr, estão representados na figura 3.2 sobrepostos e, na figura 3.3, não sobrepostos.

Cada ponto é média de dez valores correspondentes a dez leituras realizadas em cada pastilha. Tomou-se como barra de erro (vide figura 3.3) o desvio padrão da média dessas leituras para cada ponto do espectro.

Estes espectros são muito semelhantes até 540 nm, sendo que em comprimentos de onda maiores, apresentaram diferenças entre si que chegam a ser de 1,61 em %R a 700 nm. Entretanto, apesar dos espectros se afastarem acima de 520 nm, as barras de erro aumentaram, sendo que se interpenetraram em todos os pontos acima de 540 nm.

A diferença em cor total, DE, calculada para a duplicata, é de 2,4 unidades de DE, com desvio padrão (s) de 1,3 unidades.

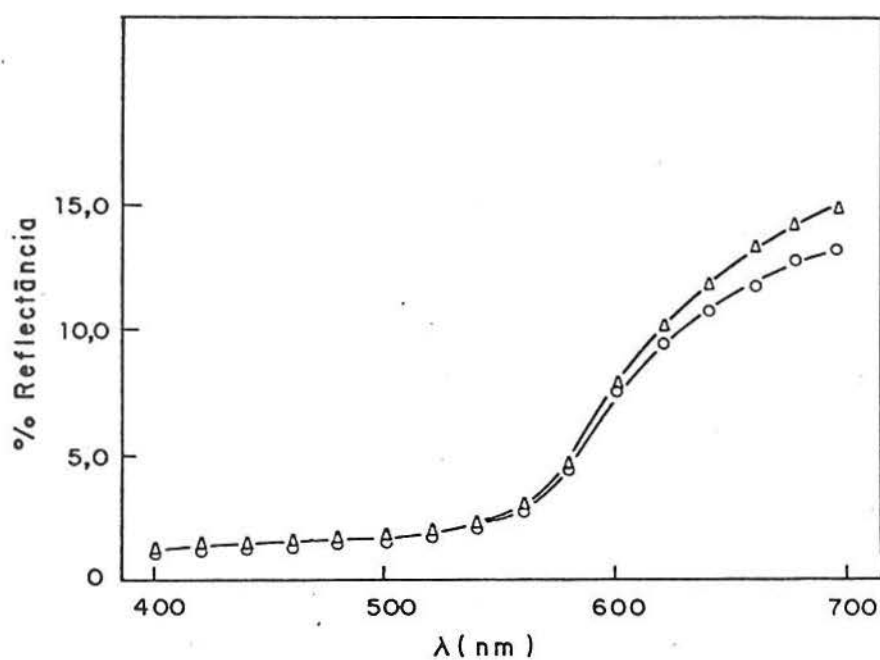


Figura 3.2 Espectros de reflectância para as amostras M (Δ) e N ($\circ$), do hidroxoacetato de ferro (III) em meio a KBr 0,7:100. Cada ponto é média de dez leituras.

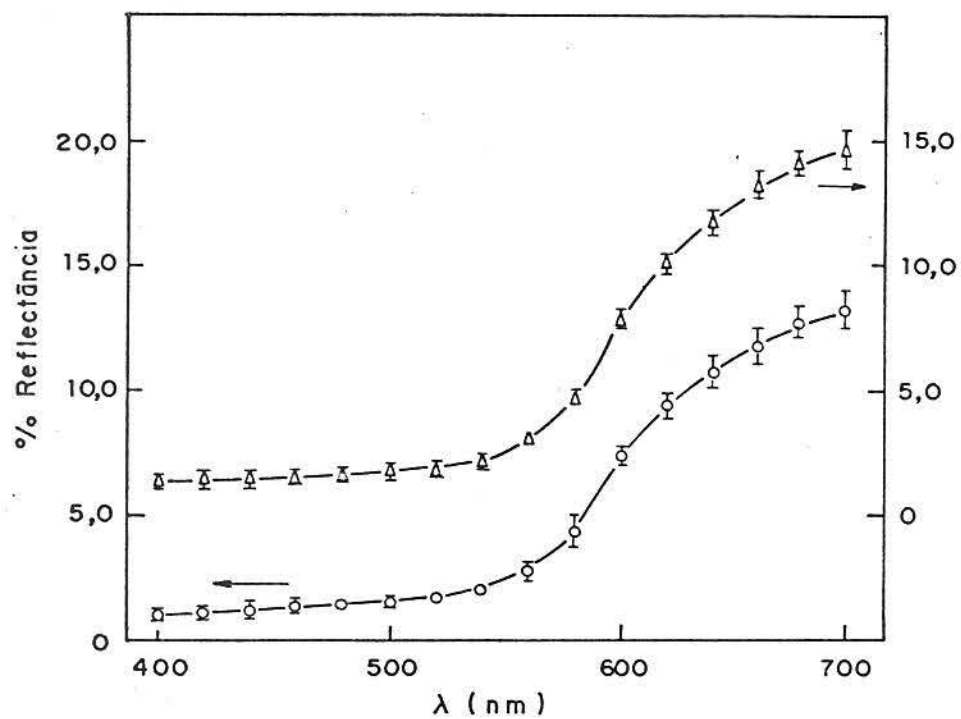


Figura 3.3 Espectros de reflectância para as amostras M(Δ) e N($\circ$) em diferentes escalas com as barras de erro correspondentes a cada ponto.

Na figura 3.4, as duas amostras são representadas no diagrama de cromaticidade e segundo pode-se constatar, ambas ocupam locais muito próximos, apresentando, como esperado, tom, saturação e luminosidade semelhantes. O valor de luminosidade Y, está representado ao lado do ponto na figura.

Pode-se atribuir a dispersão dos valores de reflectância observados em cada pastilha, à homogeneização imperfeita entre KBr e hidroxacetato de ferro(III) causando a presença de agrupamentos locais diferentes de partículas do hidróxido.

A diferença entre os espectros das amostras M e N, pode ser atribuída a esse mesmo fator, embora tenha se procurado agir com o maior critério por ocasião da homogeneização. Entretanto, pode haver também um efeito de "superfície" das partículas, causado pela prensagem.

Desta forma, podemos tomar DE ± 2 como o erro máximo de reprodutibilidade para pastilhas de KBr contendo hidroxacetato de ferro(III).

3.3 Saturação em cor

Realizou-se este experimento a fim de estudar-se o efeito do aumento da concentração de hidróxido de ferro nos espectros de reflectância e na grandeza de DE, em relação à pastilha de $1,0 \times 10^{-1}$ g de KBr e $5,8 \times 10^{-4}$ g de hidróxido, tomada como padrão de referência.

A figura 3.5 apresenta os ERD de pastilhas de KBr contendo hidroxacetato de ferro(III) em concentrações diferentes, na faixa de 400 a 700 nm.

Em cada pastilha foram feitas dez leituras, como indicado na seção 2.3.4.1. Assim, as barras de erro correspondem ao

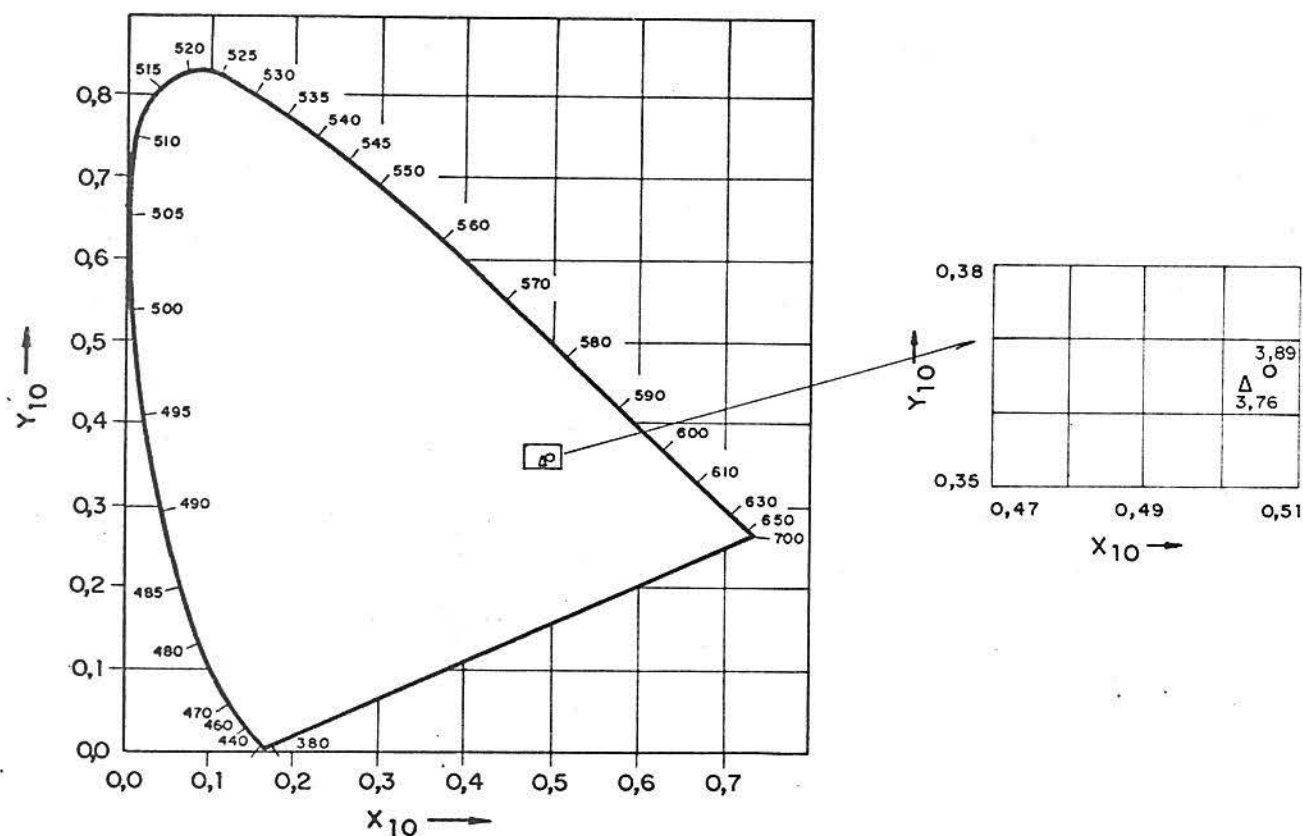


Diagrama de cromaticidade CIE - 1964 *

- observador padrão - 10°
- iluminante D-65

Figura 3.4 Coordenadas de cromaticidade para as amostras M (Δ) e N (O). Cada ponto é média de dez valores. Os números ao lado dos pontos na ampliação correspondem à coordenada Y (luminosidade).

* Estes dados serão omitidos nas próximas figuras.

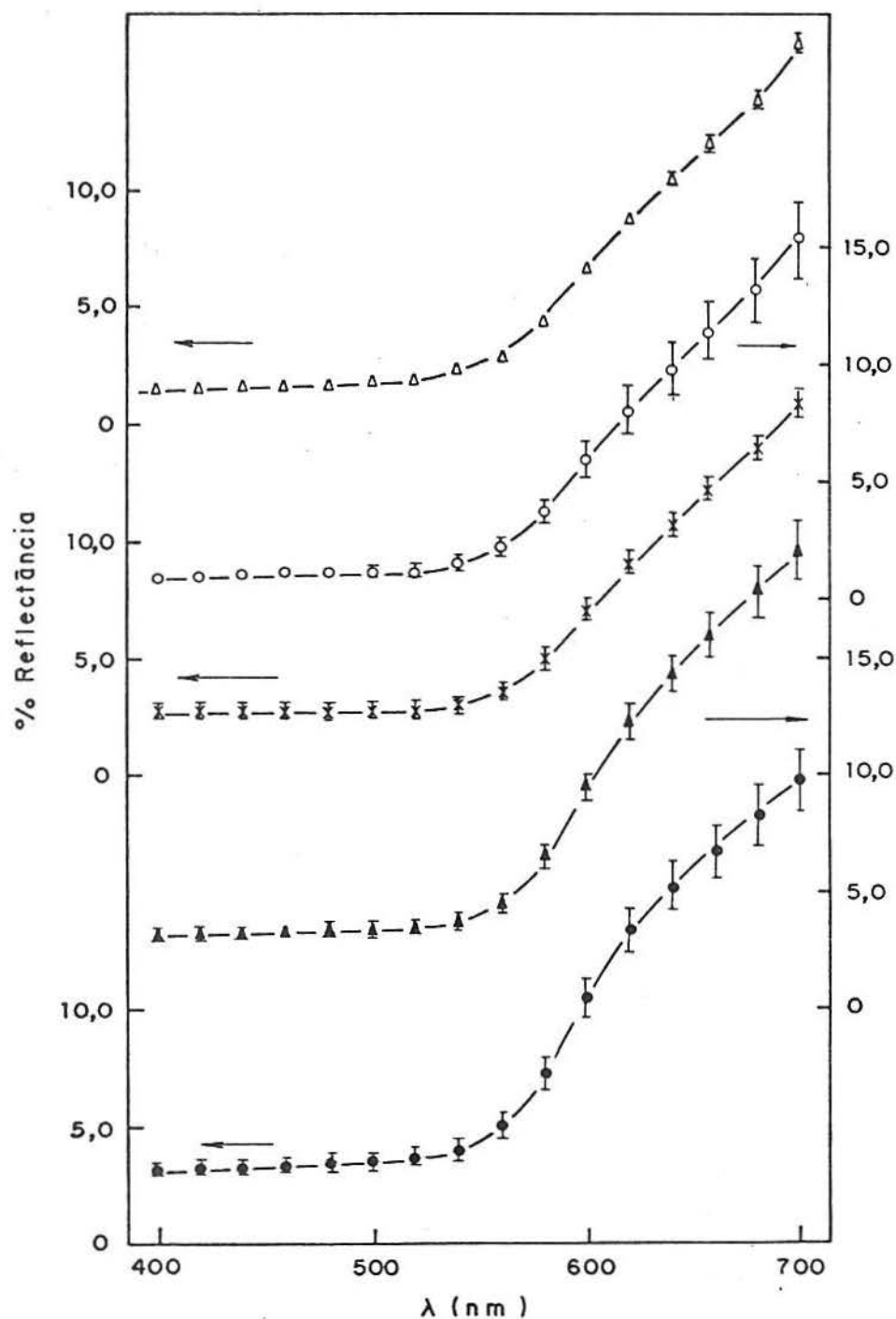


Figura 3.5

Espectros de reflectância para amostras de hidróxido de ferro(III) em KBr, nas seguintes proporções: $5,8 \times 10^{-4}$ (●), $1,19 \times 10^{-3}$ (▲), $2,68 \times 10^{-3}$ (×), $3,02 \times 10^{-3}$ (○) e $4,61 \times 10^{-3}$ g (Δ) de hidróxido para 0,1 g de KBr. As barras de erro representam o desvio padrão da média para as dez leituras realizadas em cada pastilha.

espalhamento dos dados observados nessas leituras.

Todos os espectros apresentam a mesma forma, como esperado. Entretanto, há diferença significativa na intensidade de reflectância dos espectros correspondentes às pastilhas contendo massa de hidróxido de $5,8 \times 10^{-4}$, $1,19 \times 10^{-3}$ g e as demais, sobretudo na região do vermelho.

Por outro lado, os espectros das amostras com massa de hidróxido de ferro de $2,68 \times 10^{-3}$, $3,02 \times 10^{-3}$ e $4,61 \times 10^{-3}$ g aproximam-se muito, principalmente na região do vermelho. Isto indica uma tendência à saturação em cor.

À medida que aumenta a concentração de hidróxido na pastilha, observa-se um decréscimo nas %R até a amostra com massa de $2,68 \times 10^{-3}$ g, aumentando levemente para a amostra de massa $3,02 \times 10^{-3}$ g e depois voltando a decrescer para a de $4,61 \times 10^{-3}$ g.

Como citado na seção 1.4, a reflectância está diretamente ligada ao coeficiente de espalhamento S e ao coeficiente de absorção K, pela relação:

$$K/S = (1-R)^2/2R \quad (1.16)$$

(onde R é a reflectância do corpo opaco perfeito). Assim, o decréscimo de intensidade no ERD com o aumento da concentração corresponde a um aumento da razão K/S.

Com o aumento da concentração de hidróxido de ferro, mantendo-se a concentração de KBr constante, pode ocorrer:

(a) maior espalhamento por aumento do número de partículas e em consequência do número de interfaces hidróxido - veículo, nas quais o espalhamento toma lugar.

(b) aumento de K uma vez que passa a existir um número maior de centros de absorção fortes.

Como a razão K/S sofre um aumento de acordo com o observado experimentalmente, pensa-se que o efeito do aumento do número de centros de absorção, resultando em um coeficiente de absorção total maior, sobreposição ao efeito paralelo do crescimento do espalhamento, pelo maior número de centros espalhadores. Como os óxidos e hidróxidos de ferro em geral são considerados absorvedores fortes, essa proposta parece ser a mais provável.

Poderia ser argumentado que, aumentando-se o número de centros espalhadores de radiação, um S total menor seria obtido a partir de determinada concentração, devido ao efeito de interferência destrutiva sobre a radiação espalhada entre partículas vizinhas, causado pela diminuição do espaço entre os mesmos. Entretanto, esses efeitos começam a ocorrer em geral, quando a distância de separação entre as partículas é da ordem de três diâmetros (77), o que provavelmente não ocorreu neste sistema. Para conclusões mais objetivas seriam necessários estudos individuais da variação de K e S com a concentração de hidróxido, que não foram feitos.

A variação de DE com a concentração de hidróxido de ferro disperso em KBr está representada na figura 3.6.

Observa-se um valor de $DE = 2,4$ entre as duas amostras contendo as concentrações mais baixas de hidróxido. Este valor é considerado pequeno no meio de dispersão utilizado, uma vez que é praticamente igual ao DE de reprodutibilidade de duas amostras de concentrações iguais. Assim, trabalhando-se com amostras contendo $5,0 \times 10^{-4}$ g de hidróxido e $1,0 \times 10^{-3}$ g de KBr , pequenos erros na pesagem da massa do hidróxido induzem diferenças de cor menores que o DE de reprodutibilidade.

Para as concentrações maiores encontram-se valores de DE aproximadamente iguais, o que demonstra uma tendência à satu-

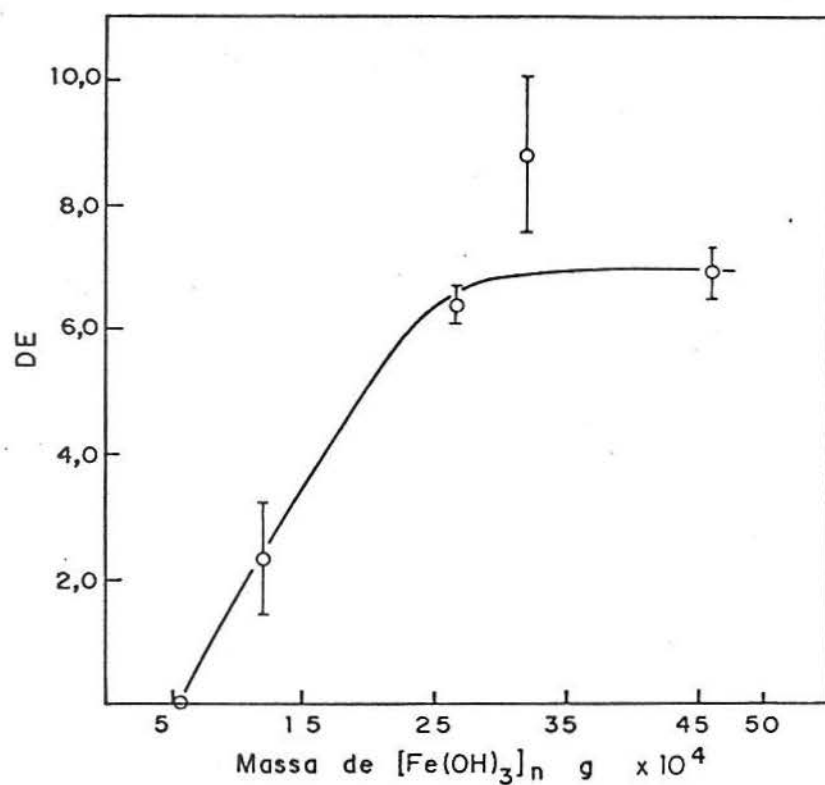


Figura 3.6 Curva de DE como função da concentração de hidroxacetato de ferro(III) para pastilhas do hidróxido disperso em KBr. As barras de erro correspondem ao desvio padrão da média dos seis valores de DE calculados para cada amostra.

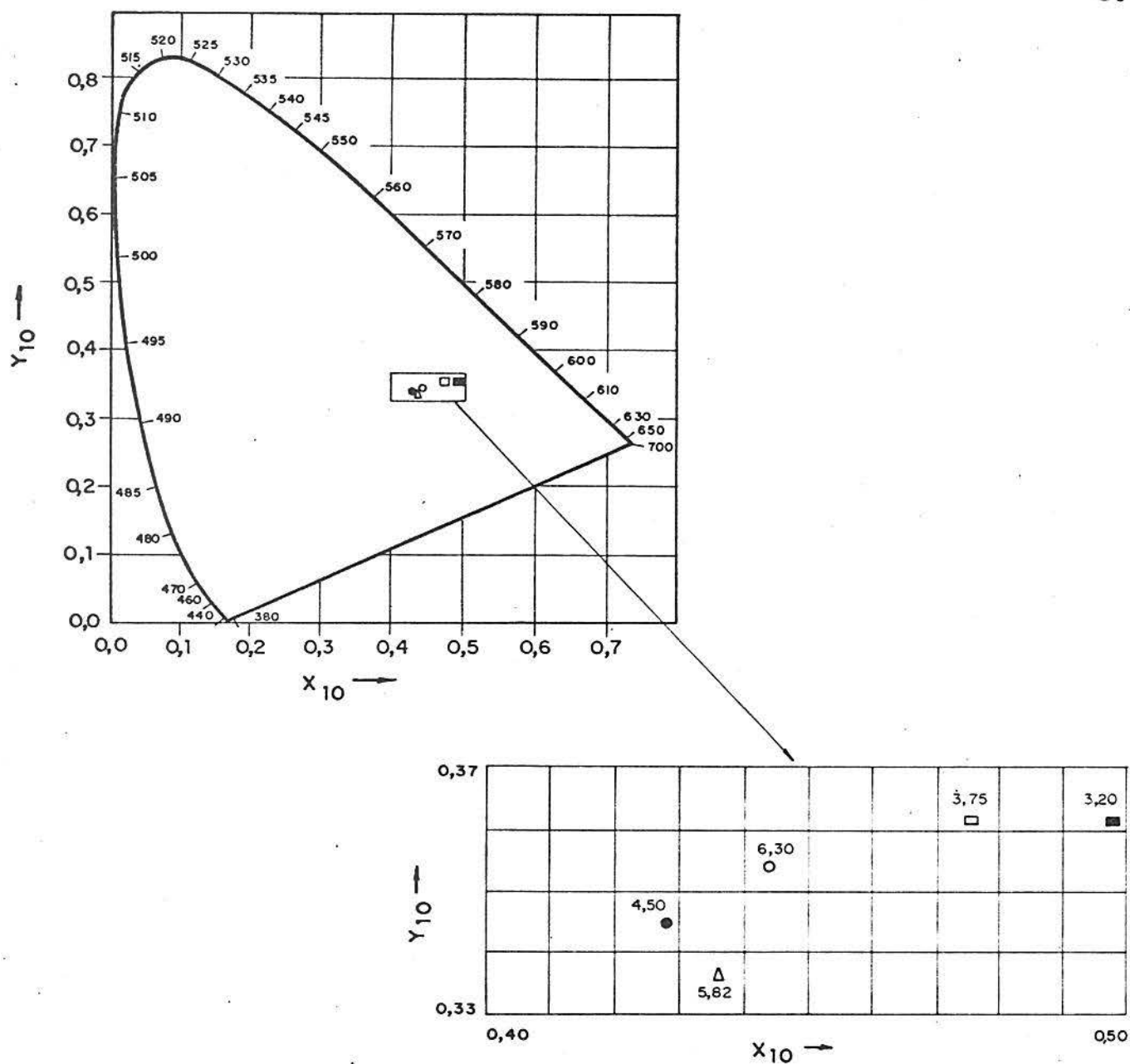


Figura 3.7: Coordenadas de cromaticidade para as amostras contendo $5,8 \times 10^{-4}$ (○), $1,19 \times 10^{-3}$ (Δ), $2,68 \times 10^{-3}$ (●), $3,02 \times 10^{-3}$ (■) e $4,61 \times 10^{-3}$ (□) g de hidroxoacetato de ferro (III). Ao lado de cada ponto, encontram-se os valores de Y , correspondentes.

ração em cor.

Na figura 3.7 estão representadas as coordenadas de cromaticidade correspondentes as cinco pastilhas. As coordenadas das três amostras menos concentradas são muito próximas entre si, assim como as coordenadas das duas amostras mais concentradas, que diferem muito pouco em saturação (Y_0) entre si.

3.4 Cristalização do hidroxoacetato de ferro(III) fora da matriz de KBr.

Este experimento foi realizado com o intuito de acompanhar a cristalização de hidróxido de ferro com espectros de reflectância difusa e medidas de diferença de cor total entre os diversos pós após sucessivas etapas de aquecimento e o pó inicialmente amorfo. Acompanhou-se com espectros vibracionais no infravermelho, para encontrar correlações e estabelecer comparações quanto à eficiência dos métodos.

Os ERD do hidróxido original e dos seus produtos de aquecimento a várias temperaturas (seção 2.3.4.2), e posteriormente dispersos em KBr, encontram-se representados nas figuras de 3.8 a 3.15. Nessas figuras, cada ponto é média de 6 leituras e as barras de erro correspondem ao desvio padrão dessa média.

Os DE entre a amostra contendo hidróxido original e aquelas contendo seus produtos de aquecimento encontram-se na figura 3.16.

Os espectros vibracionais no infravermelho encontram-se reunidos na figura 3.17.

Pelos espectros no IV, o hidróxido de ferro transforma-se segundo $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ quando aquecido a temperaturas maiores e iguais a 250°C . Entretanto, nenhuma mudança significa-

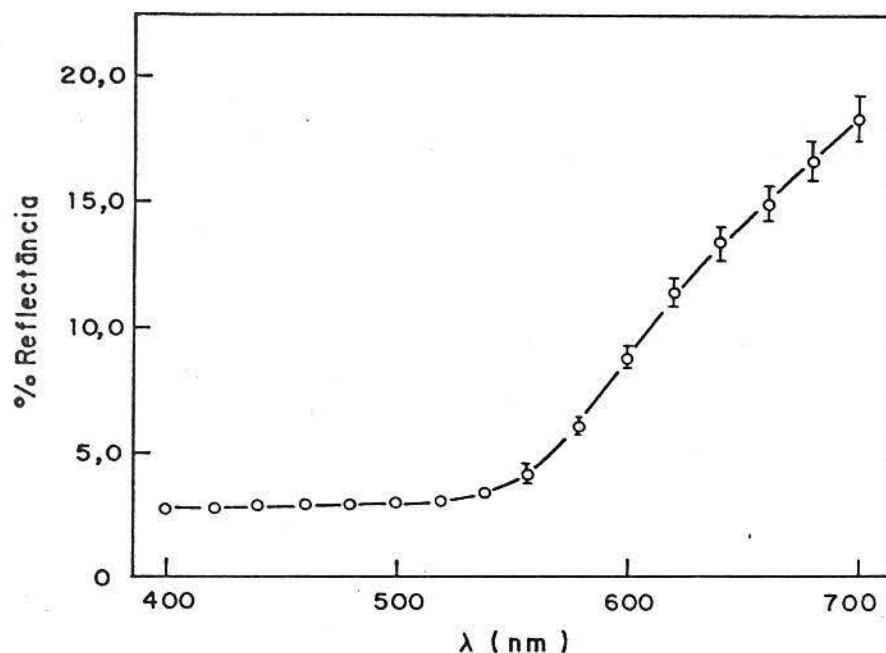


Figura 3.8

Espectro de reflectância para amostra do hidroxacetato de ferro(III) original, disperso em KBr, 0:5:100. Cada ponto é média de seis leituras, e vem acompanhado de barra de erro correspondente ao desvio padrão dessa média.

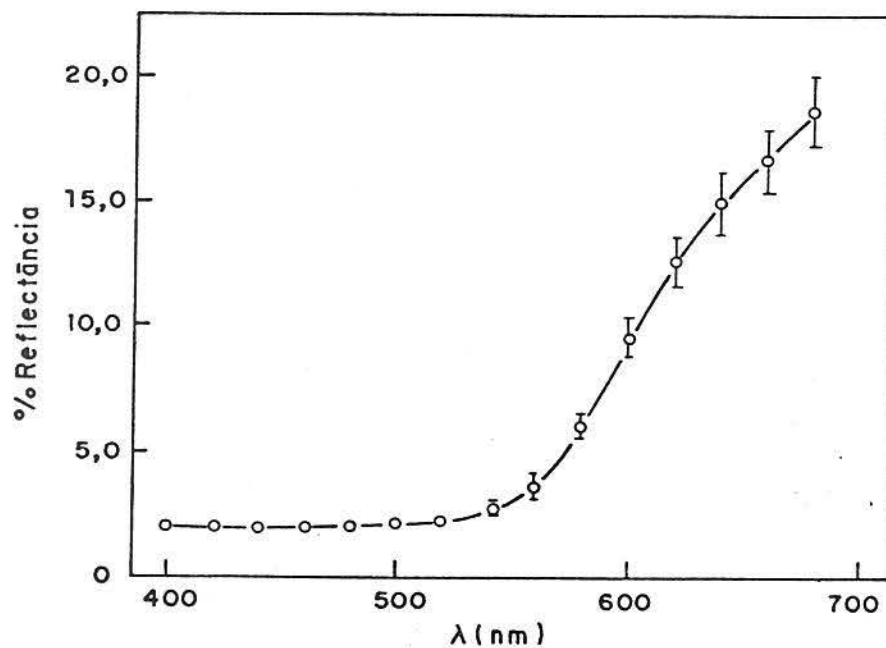


Figura 3.9

Espectro de reflectância para o produto do aquecimento do hidroxacetato de ferro(III) original a 40°C por 90 minutos.

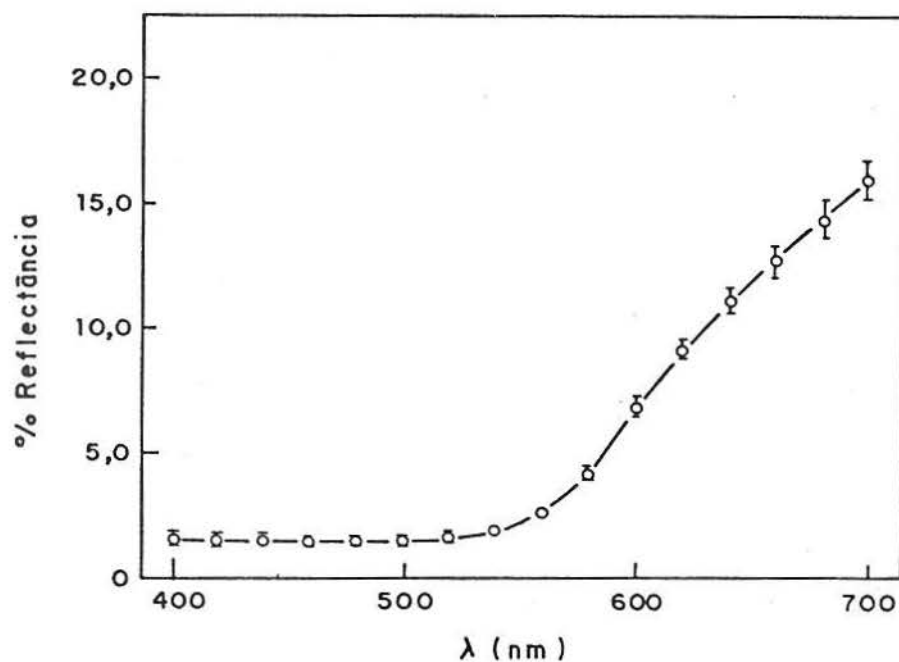


Figura 3.10 Espectro de reflectância para o produto do hidroxacetato de ferro(III) original, aquecido a 100°C por 90 minutos.

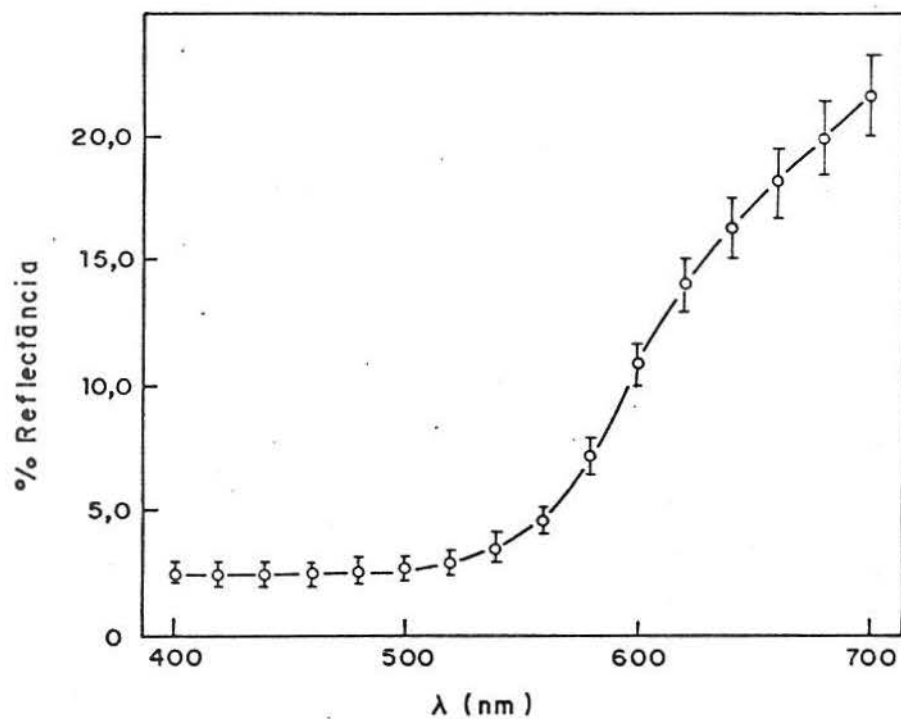


Figura 3.11 Espectro de reflectância para o produto do hidroxacetato de ferro(III) original, aquecido a 150°C por 90 minutos.

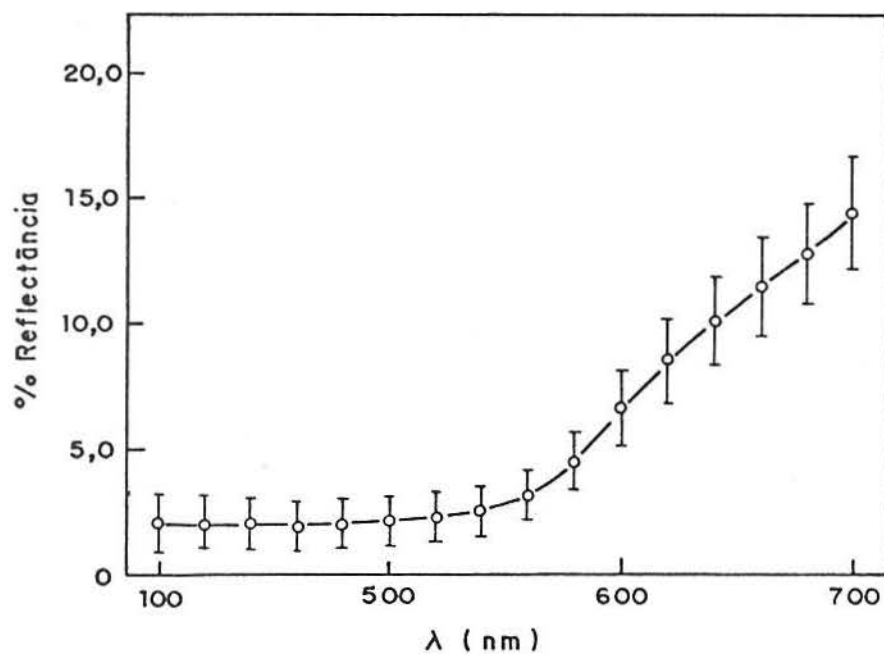


Figura 3.12 Espectro de reflectância para o produto do hidroxacetato de ferro(III) original, aquecido a 190°C por 90 minutos.

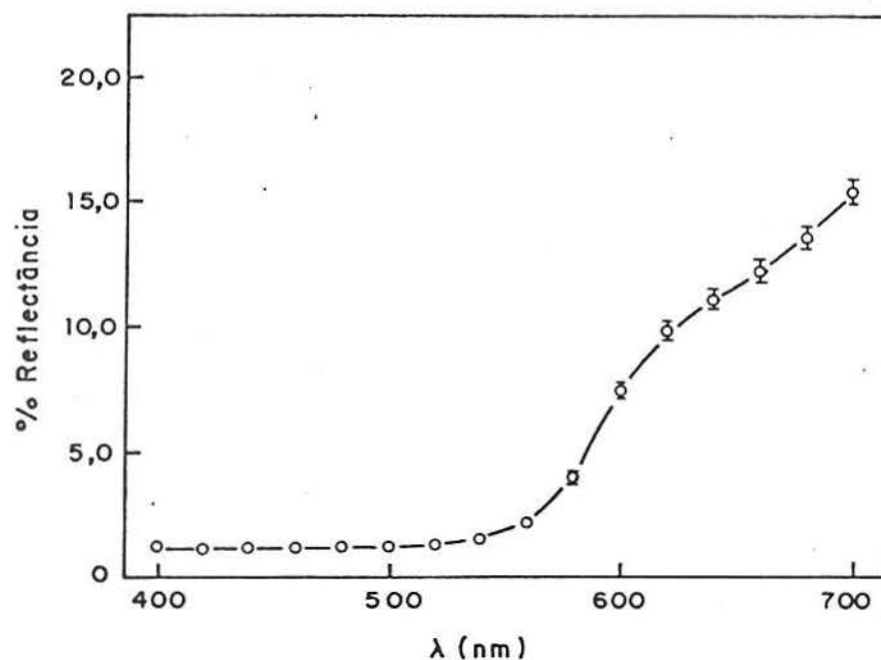


Figura 3.13 Espectro de reflectância para o produto do hidroxacetato de ferro(III) original aquecido a 250°C por 90 minutos.

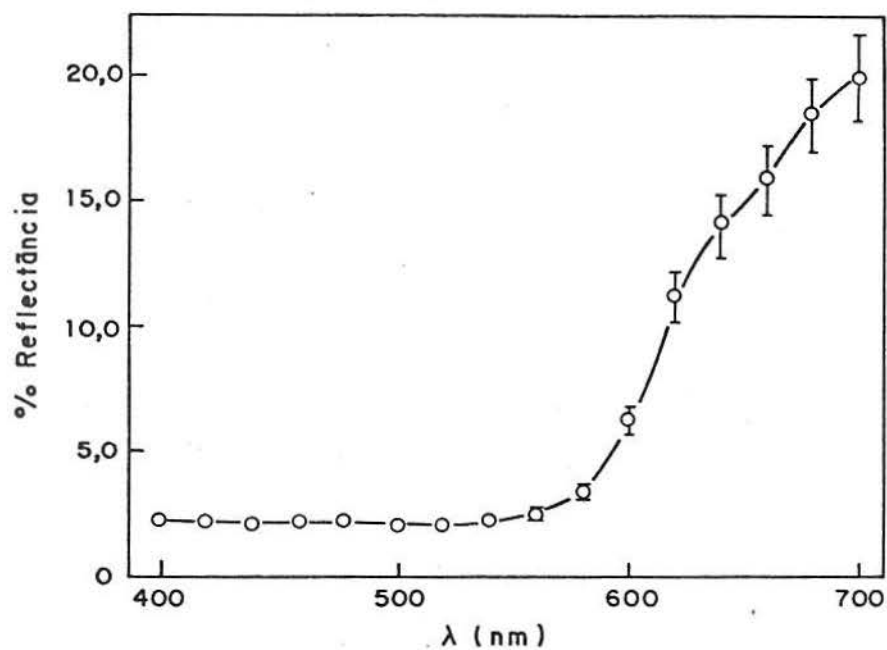


Figura 3.14 Espectro de reflectância para o produto do hidroxacetato de ferro(III) original, aquecido a 340°C por 90 minutos.

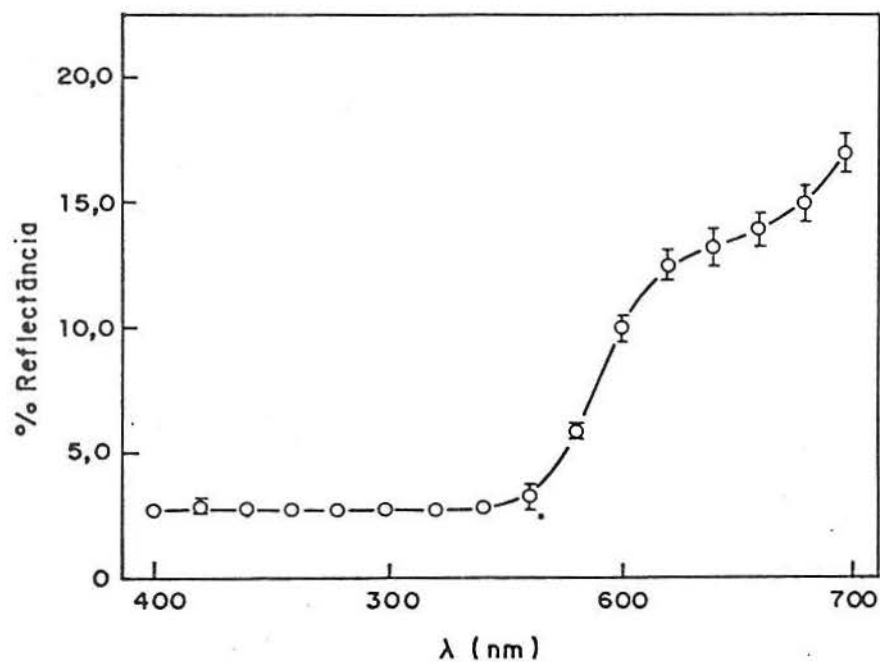


Figura 3.15 Espectro de reflectância para o produto do hidroxacetato de ferro(III) original, aquecido a 780°C por 90 minutos.

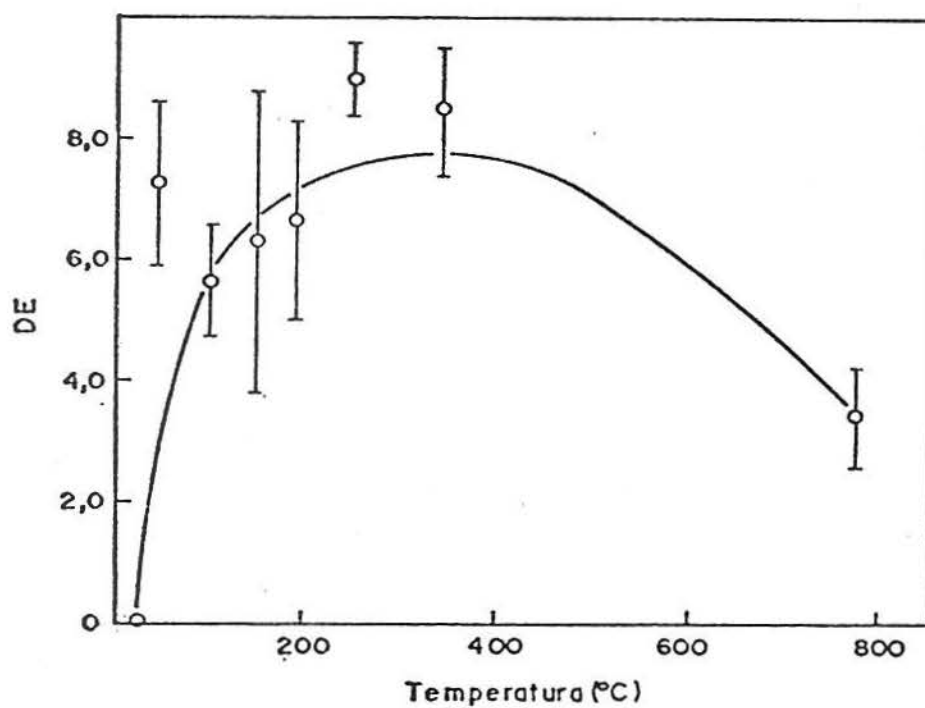


Figura 3.16

Curva de DE como função da temperatura de aquecimento do hidróxido de ferro(III). O hidróxido encontra-se disperso em KBr 0,5:100. As barras de erro correspondem ao desvio padrão da média de 6 DE calculados para cada amostra.

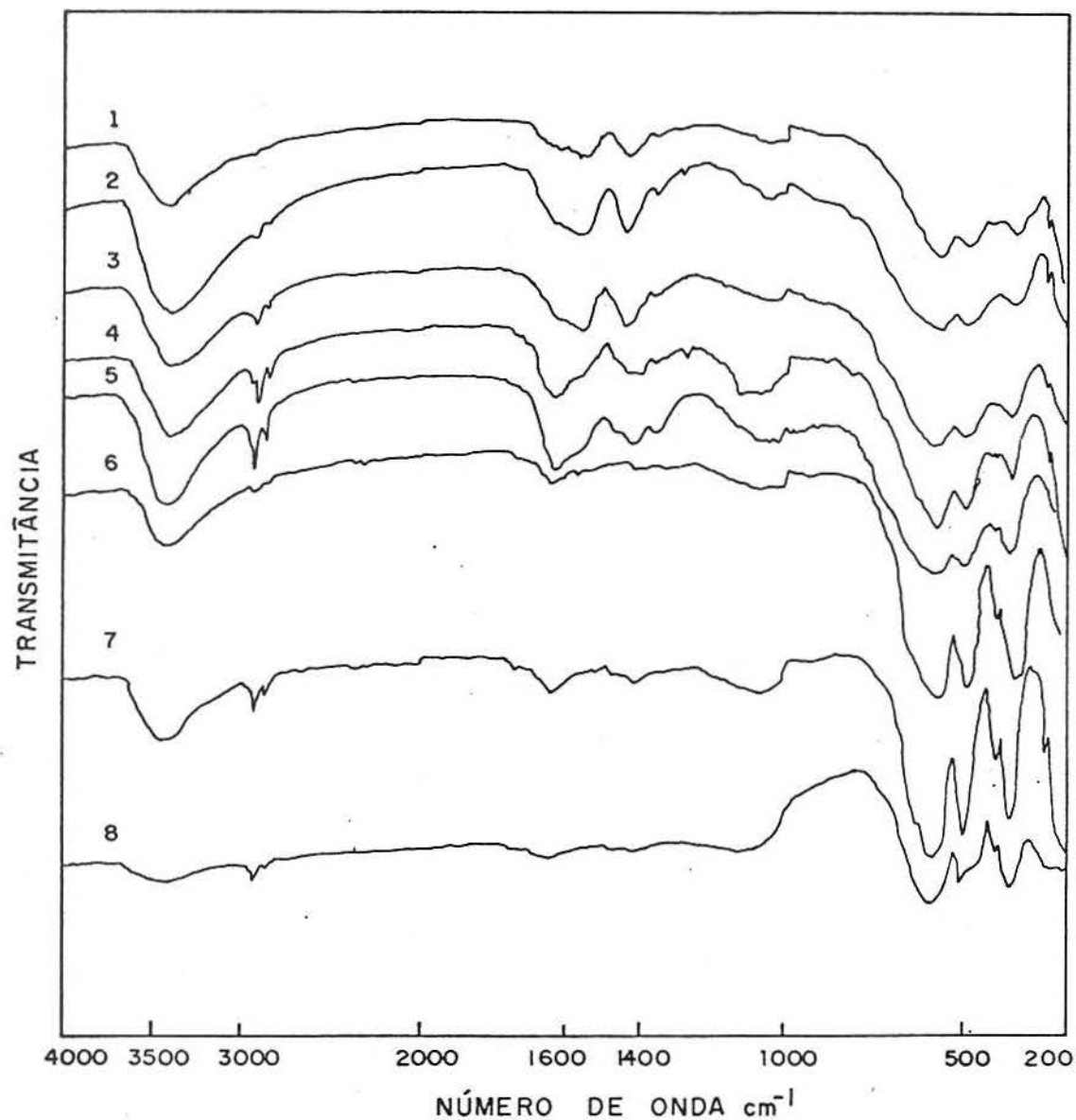


Figura 3.17 Espectros vibracionais no infravermelho, do hidroxacetato de ferro(III) original (1) e dos seus produtos de aquecimento a: 40°C (2), 100°C (3), 150°C (4), 190°C (5), 250°C (6), 340°C (7), 780°C (8), Espectros de pastilhas de KBr 0,5:100.

tiva é constatada nos espectros IV de pós tratados a $T < 250^{\circ}\text{C}$.

Após aquecimento a 250°C e T maiores, observa-se o desaparecimento das bandas a 1550 , 1420 e 1360 cm^{-1} , características do material utilizado neste trabalho, sendo que as duas primeiras podem ser atribuídas à presença de acetato no hidróxido de ferro polimérico (71).

Ainda após aquecimento a 250°C , observa-se a definição de três bandas a 540 , 460 e 335 cm^{-1} que podem ser atribuídas à vibração de rede (72). Essas bandas encontram-se presentes em espectros no IV de hematita comercial (Quimis), aquecida a 800°C (70). A 340°C , observa-se uma maior definição dessas três bandas.

Todos os ERD apresentam diferenças entre si, seja de intensidade, seja no próprio formato da curva.

Entre os espectros do hidróxido original e do seu produto de aquecimento a 40°C , nota-se uma diferença pequena na %R, medida a cada comprimento de onda. Essa diferença aumenta no espectro do pó aquecido a 100 , 150°C e torna-se mais acentuada a 190°C . A 250°C a %R em 700 nm , mantém-se próxima daquela observada para o pó aquecido a 190°C , entretanto, nota-se que neste caso o espectro muda de formato acima de 580 nm , tendendo a formar um patamar antes de alcançar 700 nm , fato não verificado nos espectros de hidróxido aquecido a temperaturas menores, que apresentaram-se mais lineares de 560 a 700 nm . Essa mudança é coerente com o fato que a 250°C , observa-se a transição de fase $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ segundo o constatado pelo espectro no IV. Tanto a 340 quanto a 780°C observa-se uma mudança na intensidade de refletância, entretanto, o formato do espectro mantém-se semelhante ao do pó aquecido a 250° .

Na figura 3.16 observa-se um DE diferente a cada etapa, o que indica que estão ocorrendo alterações, sejam de tamanho, forma ou estrutura cristalina das partículas. Essas alterações são detectadas pela espectrofotometria de reflectância e seus efeitos são percebidos na cor, uma vez que o tom, saturação e/ou luminosidade das partículas são afetadas (17). Portanto, a variação de DE fornece uma indicação das alterações na estrutura das partículas nas diversas etapas da mudança de fase.

Tendo sido realizadas seis medidas em cada amostra, apresentamos o valor médio de DE entre a amostra tomada como padrão e as demais. As barras de erro, representam o desvio padrão da média dos seis cálculos de DE para cada amostra.

Verifica-se que as barras de erro também variam em cada etapa. Isso pode ser atribuído a:

- (a) Coexistência numa mesma amostra de partículas de tamanho, forma e estrutura cristalina diferentes.
- (b) Gradientes de massa nas pastilhas devido à homogeneização deficiente do KBr e hidróxido.

Na figura 3.18 estão representadas as coordenadas de cromaticidade médias para o hidróxido em cada etapa. Nota-se que a variação no tom das amostras é maior que a variação na saturação. Visualmente, a cor varia de marron para tonalidades mais avermelhadas, fato verificado por ocasião da trituração em almofariz de ágata, do pó aquecido. Em termos mais objetivos, o comprimento de onda dominante (λ_D) desloca-se para comprimentos de onda maiores (mais vermelhos), em especial para as amostras contendo óxido de ferro aquecido a 250, 340 e 780°C.

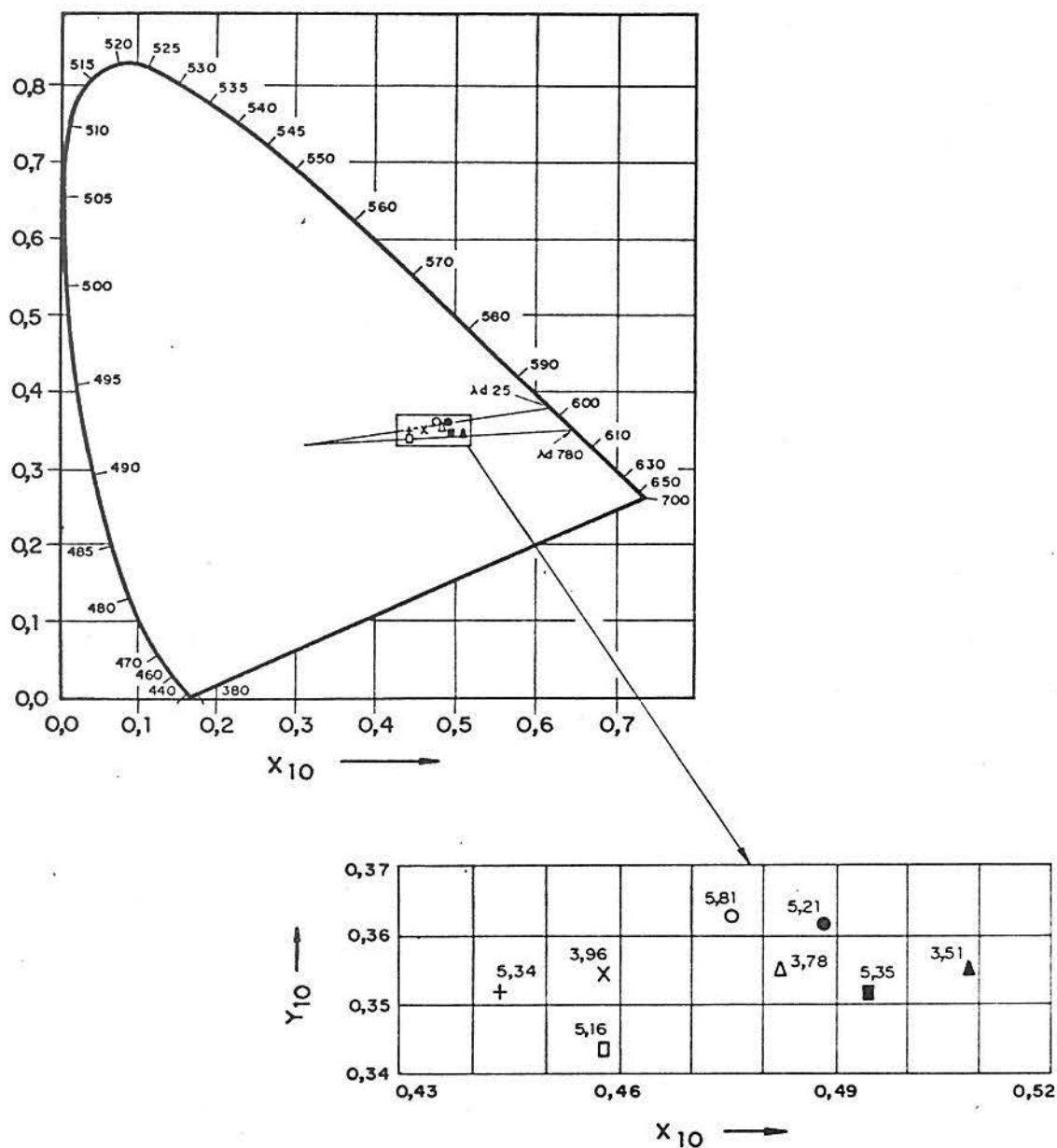


Figura 3.18

Coordenadas de cromaticidade, do hidroxioacetato de ferro(III) original (+), e dos seus produtos de aquecimento a: 40 (•), 100 (Δ), 150 (o), 190 (x), 250 (▲), 340 (■), 780°C (□), em pastilha de KBr 0,5:100. O valor Y é representado numericamente ao lado do ponto correspondente.

3.5 Cristalização do hidroxacetato de ferro(III) disperso em matriz de KBr sob forma de pastilha, em duas concentrações diferentes a 150°C.

Neste experimento, foram utilizadas as pastilhas de KBr contendo hidróxido na proporção 0,00050 g/0,10000 g (A) e 0,00100/0,10000 (B). As pastilhas foram aquecidas para cristalizar o hidróxido nelas contido. Assim, pretendeu-se minimizar a agregação e/ou sinterização das partículas durante a cristalização, para poder interpretar melhor os resultados obtidos na seção 3.4.

Na figura 3.19 encontram-se sobrepostos os ERD para a amostra A, sem aquecimento e aquecida por 144 e 360 horas. Na figura 3.20 são encontrados esses mesmos espectros, não sobrepostos, e assinalando em cada ponto as barras de erro correspondentes ao desvio padrão da média das seis leituras feitas em cada etapa.

Os ERD da amostra B encontram-se nas figuras 3.21 e 3.22 e os do controle (pastilha de KBr) na figura 3.23.

Os espectros no IV de uma amostra C contendo 0,5% em hidróxido, a qual foi submetida ao mesmo tratamento térmico que as demais, encontram-se agrupados na figura 3.24.

As coordenadas de cromaticidade para o controle e amostras A e B, encontram-se na figura 3.25.

Na figura 3.26 encontram-se os gráficos de:

- (a) DE versus tempo de aquecimento e
- (b) DC versus tempo de aquecimento para o controle.

Na figura 3.27 encontram-se os gráficos de:

- (a) DE versus tempo de aquecimento e
- (b) DC versus tempo de aquecimento, para as amostras A e B.

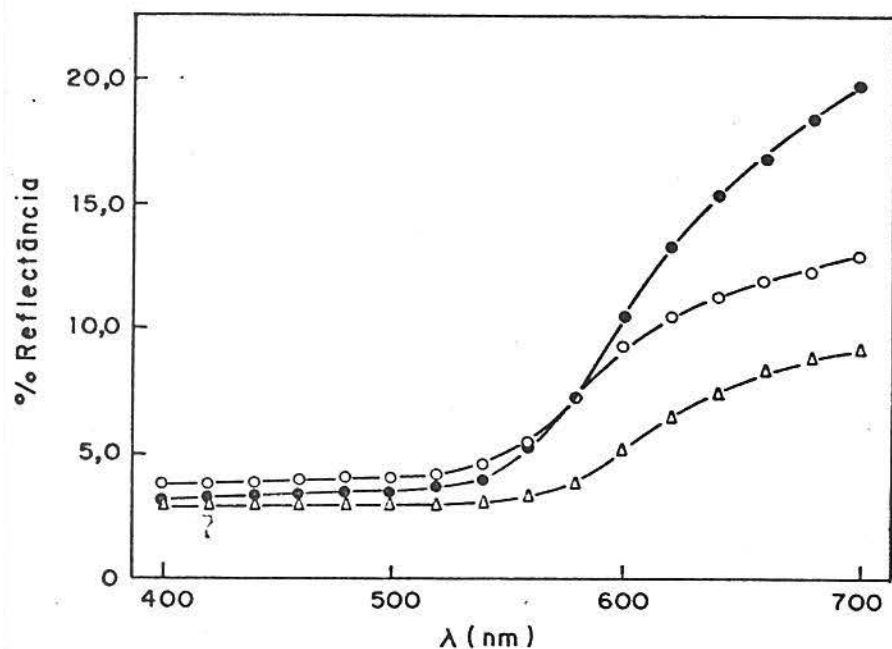


Figura 3.19

Espectro de reflectância da amostra, A, hidroxacetato de ferro(III) original (●), e dos seus produtos de aquecimento em pastilha de KBr, a 150°C por 144 (Δ) e 360 horas (○). Cada ponto é média de seis leituras.

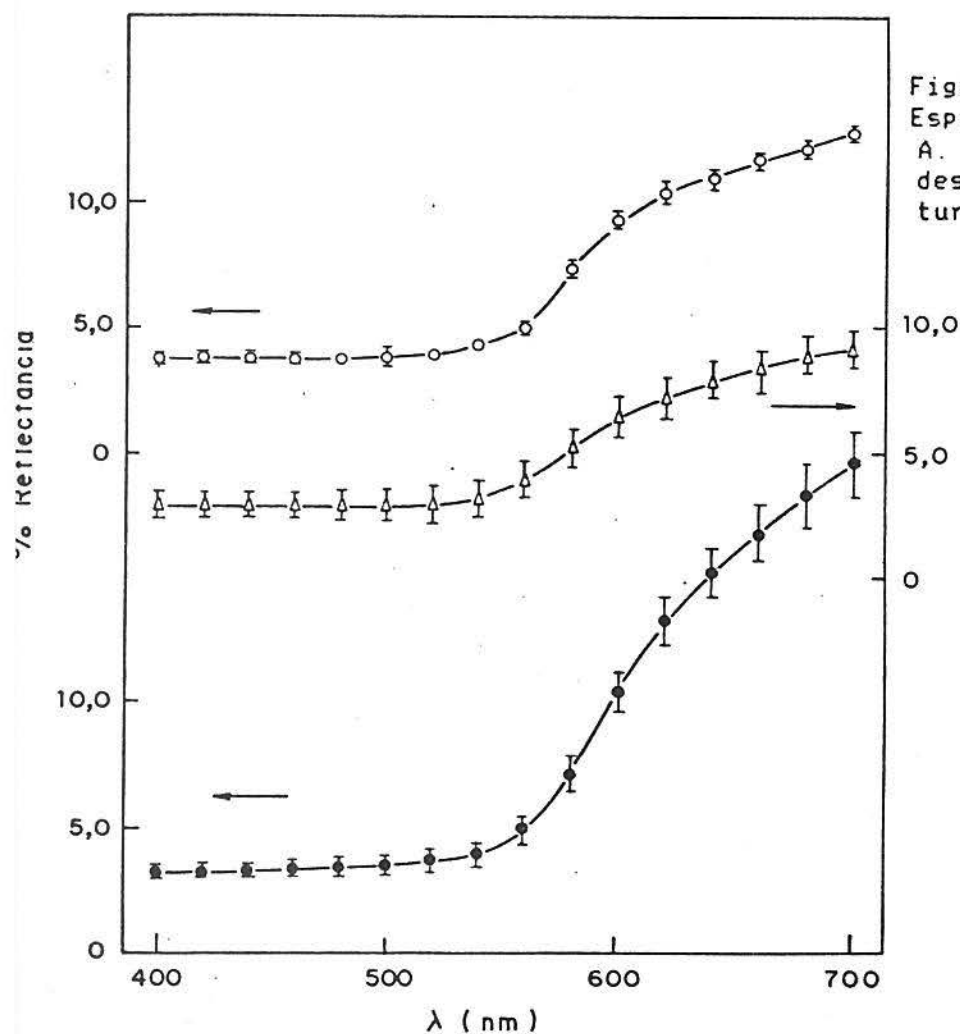


Figura 3.20

Espectros de reflectância da amostra A. As barras de erro representam o desvio padrão da média das seis leituras

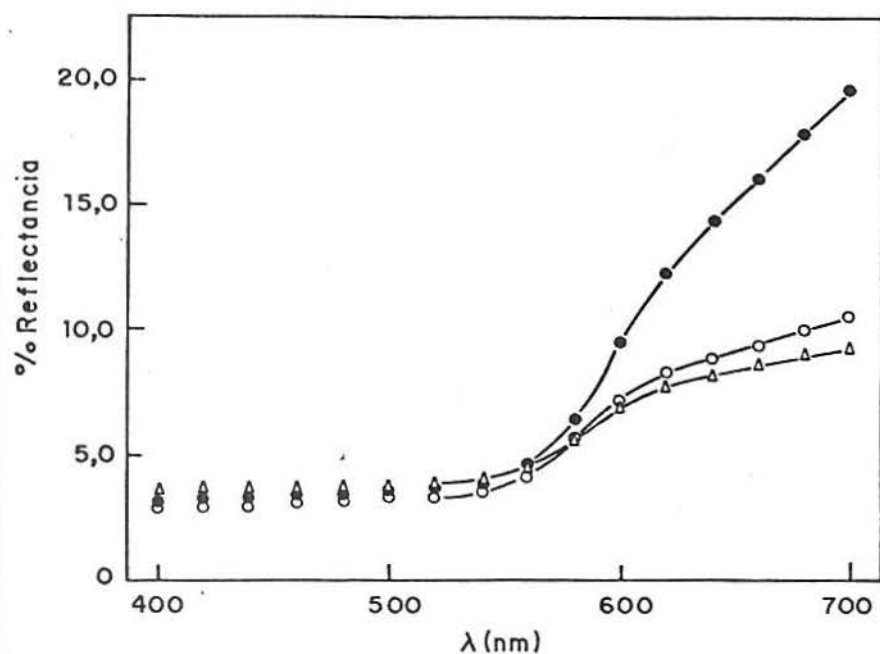


Figura 3.21

Espectros de reflectância da amostra B, hidroxacetato de ferro(III)(●) e dos seus produtos de aquecimento em pastilha de KBr, a 150°C por 144 (○) e 360 horas (Δ). Cada ponto é média de seis leituras.

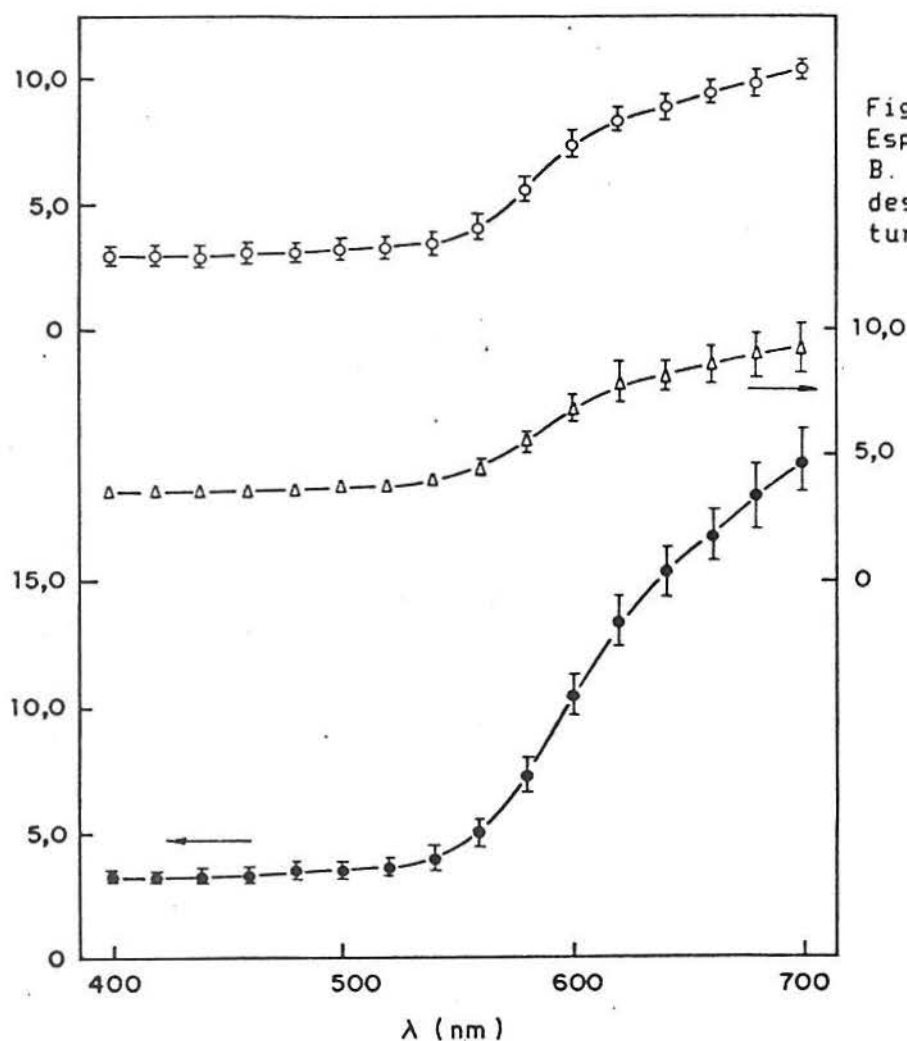


Figura 3.22

Espectro de reflectância da amostra B. As barras de erro representam o desvio padrão da média das seis leituras.

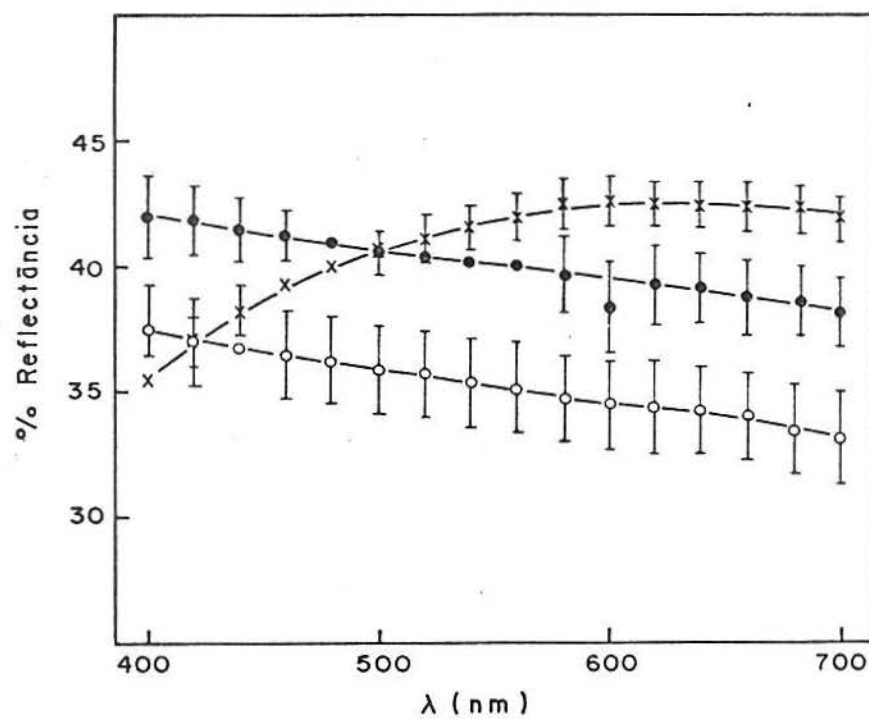


Figura 3.23 Espectros de reflectância para uma pastilha de KBr (controle), sem aquecimento (o) e tratada a 150°C por 144 (●) e 360 horas (x).

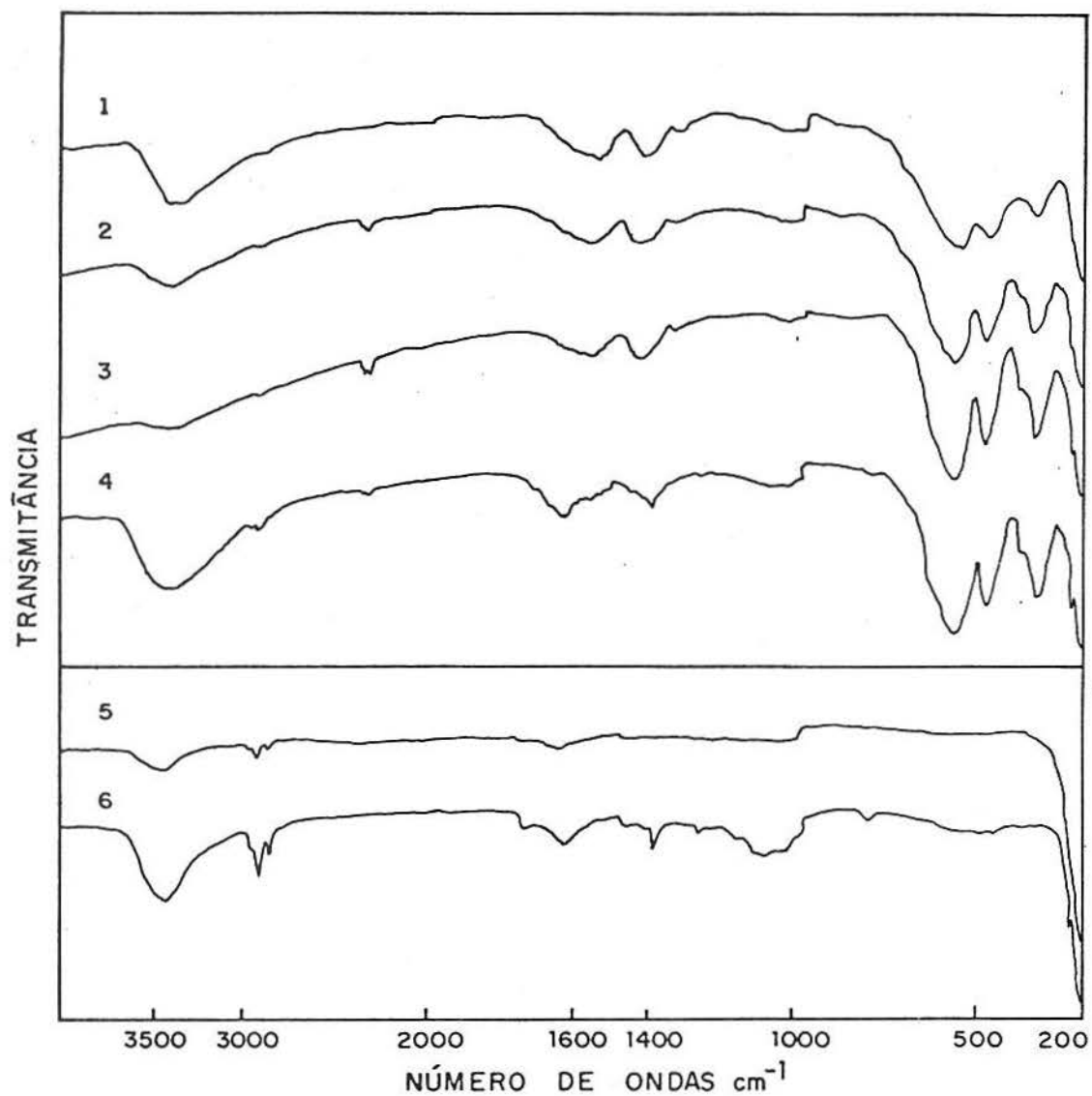


Figura 3.24 Espectros vibracionais no infravermelho para uma amostra, C, do hidroxoacetato de ferro(III) original (1), e dos seus produtos de aquecimento em pastilha de KBr a 150°C por 48 (2), 144 (3) e 360 horas (4). Encontram-se representados também, os espectros do controle (KBr), original (5) e aquecido (6) por 360 horas.

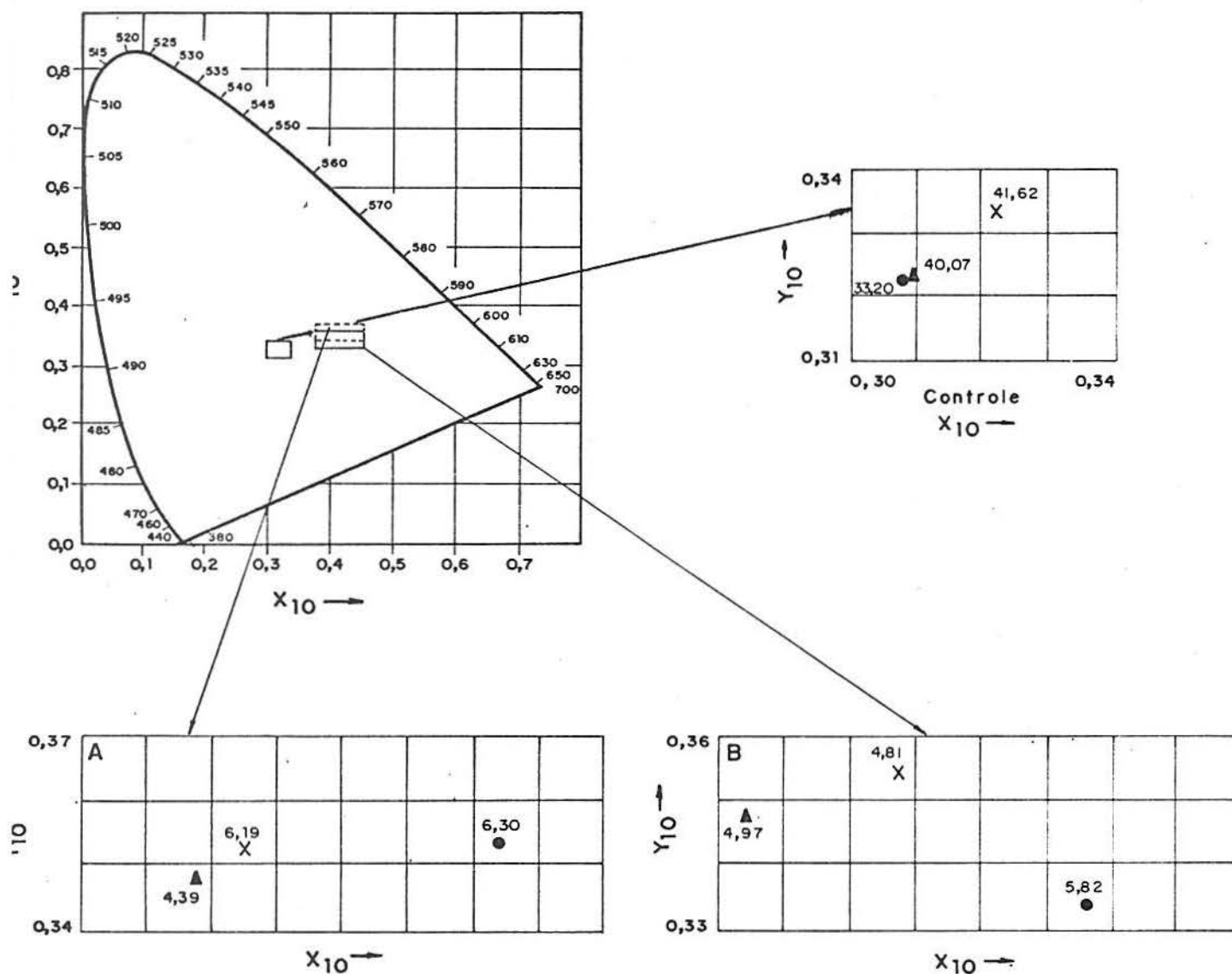


Figura 3.25 Coordenadas de cromaticidade para as amostras A, B, do hidroxacetato de ferro(III) original (●), e dos seus produtos de aquecimento em pastilhas de KBr (0,5:100 e 1:100, respectivamente) a 150°C por 144 (▲) e 360 (x) horas. São apresentadas também, as coordenadas de cromaticidade para o controle, respeitando a mesma simbologia.

Da observação da figura 3.19, vê-se que abaixo de 520 nm, os três espectros são semelhantes; acima, se diferenciam. Aquecida por 144 horas, a amostra tem sua porcentagem de reflectância reduzida à metade a 700 nm, e depois de 360 horas, a %R sofre um ligeiro aumento.

A amostra B apresenta uma variação semelhante entre a etapa sem aquecimento e com aquecimento por 144 horas, entretanto, o ERD da amostra aquecida por 360 horas chega a sobrepor-se ao anterior, considerando-se as barras de erro.

O controle tem o ERD alterado somente em intensidade de 0 a 144 horas. Um $DE = 4,0$ (figura 3.26-a) é observado nessa etapa e pode ser considerado pequeno. Da figura 3.26-b, vê-se que o valor de DC correspondente é de aproximadamente 2,1. Como $DE = [DL^2 + DC^2]^{1/2}$, a contribuição maior para a obtenção da grandeza de DE é de $DL = 3,3$. Portanto, o KBr sofre alteração de cor total (DE) e de cromaticidade (DC) muito pequenas em comparação as amostras com hidróxido, nessa etapa. Na figura 3.25, pode-se observar que as coordenadas de cromaticidade para o controle, nessa etapa, são muito próximas.

Com o aquecimento por 360 horas, o ERD é alterado quanto à forma, mas permanece na mesma faixa de reflectância da etapa anterior.

Da observação da figura 3.27-a, conclui-se:

(a) As amostras A e B apresentam DE muito semelhantes quando aquecidas por 144 horas. Portanto, as alterações estruturais ocorridas parecem apresentar um comportamento reprodutível em meio ao KBr, em termos de cor.

(b) O DE para as amostras A e B após 144 horas de aquecimento, indica que estão sendo presenciadas alterações, ocorridas com o hidróxido de ferro, uma vez que o controle apresenta DE aproxima-

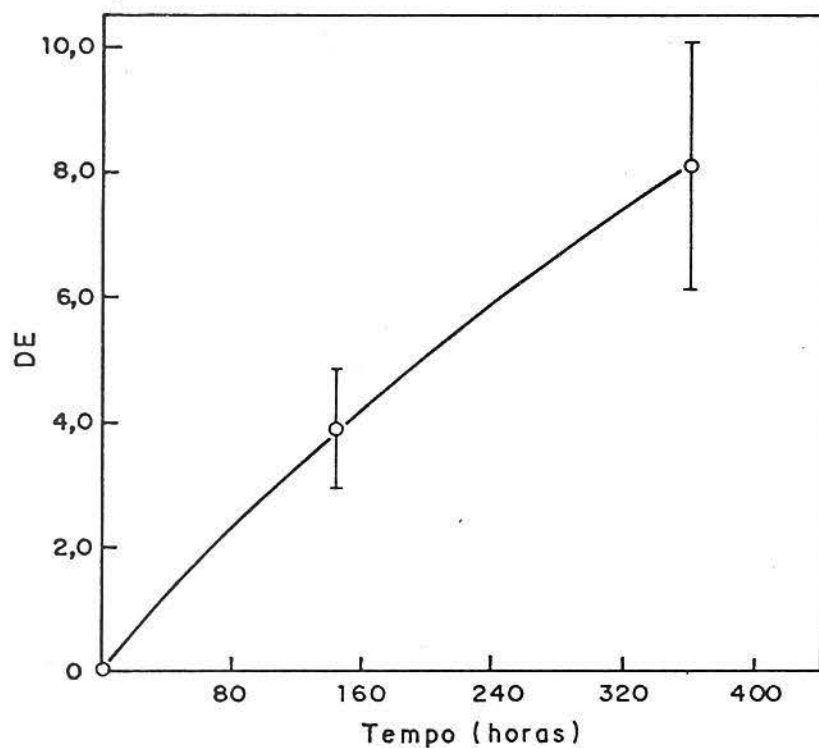


Figura 3.26-a

Curva de DE como função do tempo de aquecimento para a pastilha de KBr. Cada ponto é média de seis cálculos de DE. As barras de erro representam o desvio padrão dessa média.

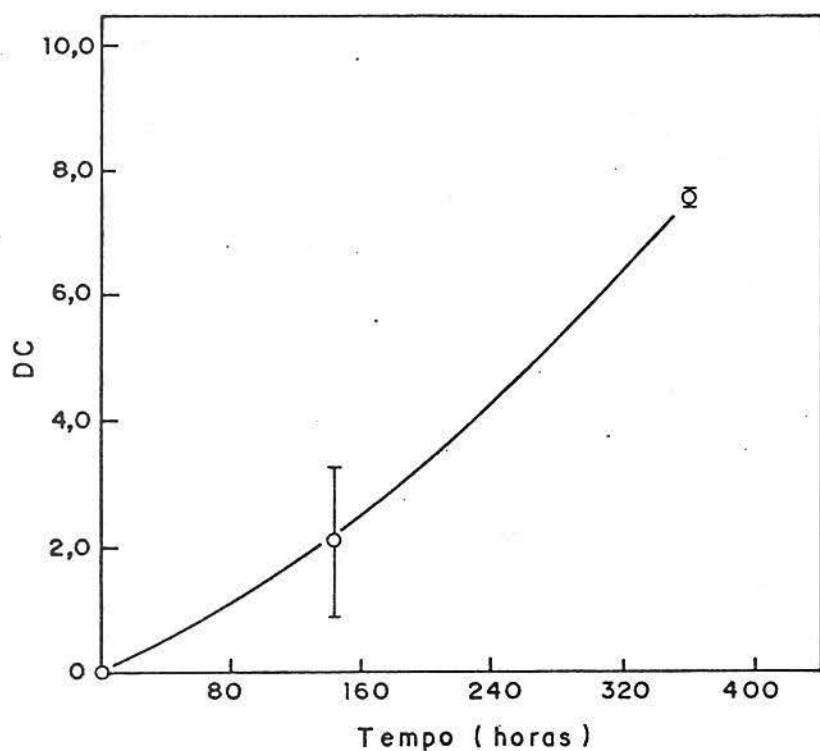


Figura 3.26-b

Curva de DC como função do tempo de aquecimento para a pastilha de KBr. Cada ponto é média de seis cálculos de DC. As barras de erro representam o desvio padrão dessa média.

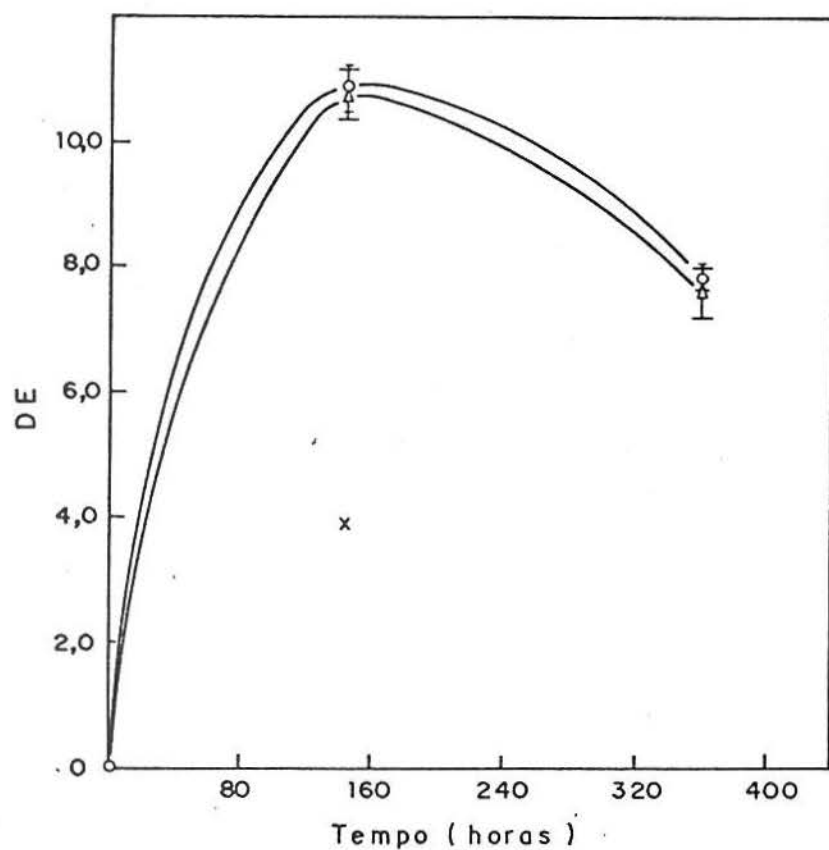


Figura 3.27-a:
Curvas de DE como função do tempo de aquecimento das amostras A (o) e B (Δ). O controle (x) é representado a 144 horas de aquecimento.

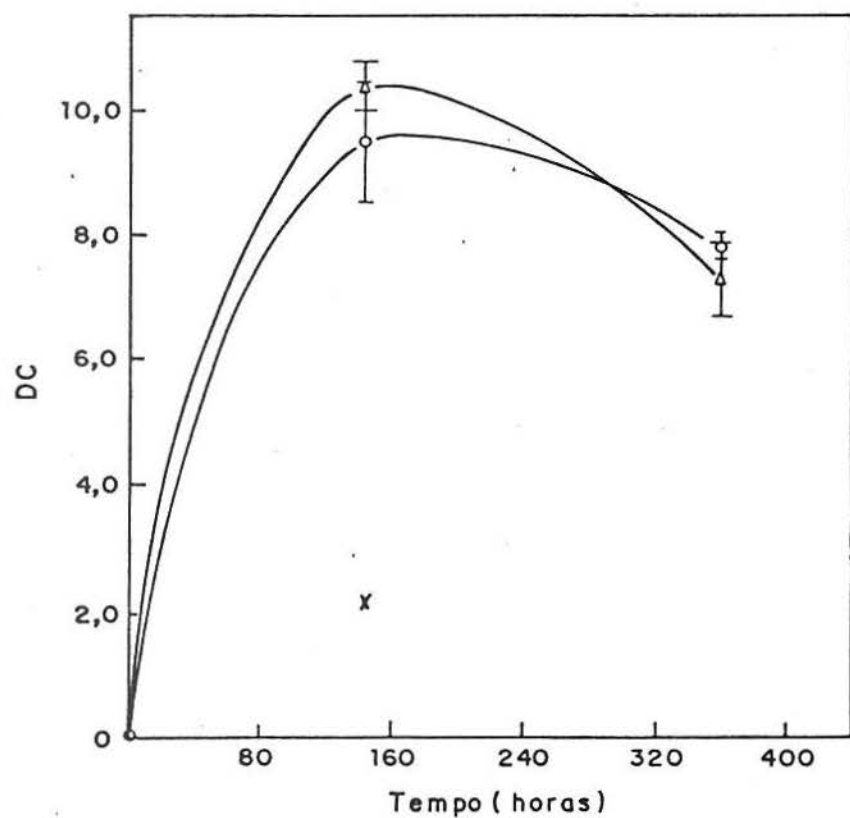


Figura 3.27-b:
Curvas de DC como função do tempo de aquecimento das amostras A (o) e B (Δ). O controle (x) é representado a 144 horas de aquecimento.

damente 60% menor. Comparando-se as coordenadas de cromaticidade para A, B e o controle, da figura 3.25, nota-se que o último não sofreu alterações de tom e saturação comparáveis com A e B, que continham originalmente o hidróxido de ferro.

(c) Embora a 360 horas de aquecimento, as duas amostras apresentem DE e coordenadas de cromaticidade similares, não se pode atribuir essas diferenças às alterações ocorridas no hidróxido original, uma vez que o controle apresenta DE e DC alterados significativamente, como pode ser observado pela figura 3.26-(a) e (b).

Pensou-se ser relevante a comparação entre o valor de DE a 144 horas de aquecimento e o respectivo espectro no IV das amostras A e B, e o valor de DE e espectro no IV para a amostra (D), contendo hidróxido de ferro aquecido fora da matriz de KBr a 250°C. Essa amostra D é a mesma da seção 3.4.

Esses dados apresentam-se resumidos na tabela 3.1

TABELA 3.1 Valores de DE e desvio padrão (s) para as amostras A, B e D e frequências de vibração no infravermelho presentes nos espectros das três amostras.

amostra	temperatura (°C)/tempo de aquecimento (horas)	DE(unida- des AN-40)	s	frequências de vibração dominantes no infraver- melho (cm^{-1})
A(d)	150/144	10,7	0,53	3400, 1550, 1420, 1360, 540, 460, 335
B(d)	150/144	10,0	1,18	3400, 1550 1420, 1360 540, 460, 335
D(f)	250/1 1/2	9,0	0,60	3400, 540, 460, 335

(d) significa: hidróxido de ferro aquecido dentro da matriz de KBr.

(f) significa: hidróxido de ferro aquecido fora da matriz de KBr.

Da observação da tabela 3.1, verifica-se que as grandezas de DE para as amostras A, B e D, são muito próximas e os espectros no IV diferem apenas quanto à inexistência das bandas a 1550, 1420 e 1360 cm^{-1} no espectro da amostra D.

Note-se que as bandas a 540, 460 e 335 cm^{-1} estão presentes nas três amostras que apresentam magnitude de DE próximas, ou seja, sofreram alteração de cor semelhante (em relação ao hidróxido original amorfo).

3.6 Experimento de cristalização do hidroxoacetato de ferro(III) em matriz de KBr por aquecimento em mufla a 400°C.

Este experimento foi realizado com o objetivo de verificar-se o comportamento do ERD e o valor de DE do óxido de ferro disperso em matriz de KBr, com o desaparecimento das bandas relacionadas com a presença de acetato no hidróxido de ferro polimérico.

Uma pastilha de KBr com 0,5% de hidróxido, amostra L, e um controle de KBr, foram aquecidos em mufla a 400°C por 90 minutos.

Os ERD para a amostra contendo óxido de ferro e para o controle, antes e depois do aquecimento, encontram-se agrupados nas figuras 3.28 e 3.29 respectivamente.

O espectro no IV da amostra L encontra-se na figura 3.30.

Da figura 3.29, verifica-se que o controle de KBr teve a porcentagem de reflectância reduzida a aproximadamente 50% do valor inicial a 700 nm. O formato do ERD foi essencialmente o mesmo.

Visualmente, o controle passa de uma cor branca pouco luminosa para um branco perolado, algo acinzentado.

Da observação das coordenadas de cromaticidade, figura 3.31, nota-se que o tom e a saturação do controle sofrem uma modificação muito pequena. As duas medidas diferem no fator luminosidade, representado pelo valor tristímulo Y.

A amostra não aquecida possui $Y = 74,0$ e quando calcinada $Y = 33,1$. Portanto, nas duas etapas, encontrou-se que o controle foi alterado muito pouco em cromaticidade e o DE recebeu uma contribuição grande do fator luminosidade, ou seja, da gran-

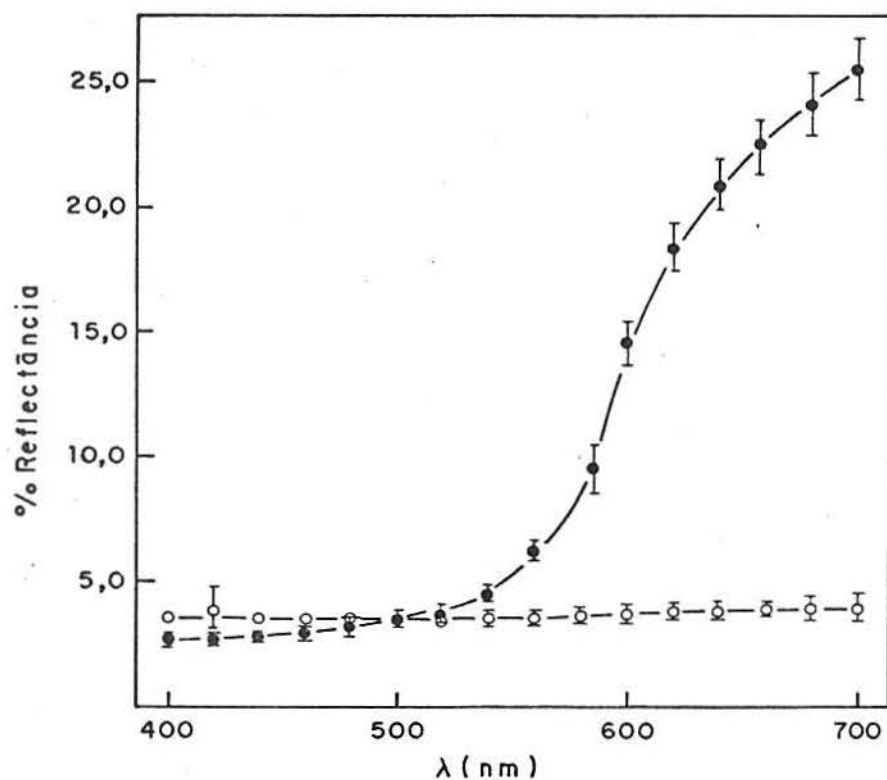


Figura 3.28 Espectros de reflectância para a amostra L, do hidroxoacetato de ferro(III) original (●), e do seu produto de aquecimento a 400°C (○). Cada ponto é média de dez leituras. As barras de erro correspondem ao desvio padrão dessa média

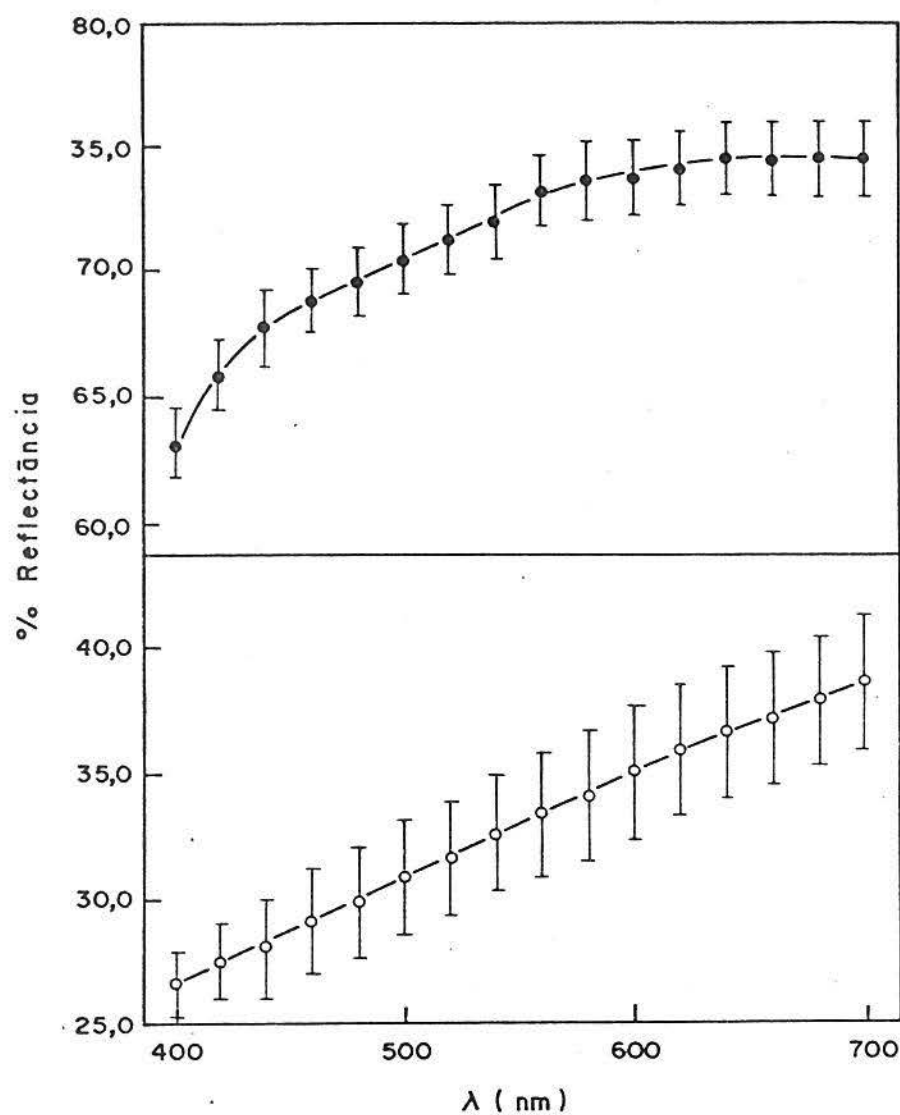


Figura 3.29 Espectros de reflectância para o controle (KBr), sem aquecimento (●) e aquecido a 400°C (○) por 90 minutos. Cada ponto é média de dez leituras. As barras de erro correspondem ao desvio padrão dessa média.

deza DL.

Da figura 3.28, observa-se que a amostra contendo hidróxido de ferro depois de aquecida a 400°C , tem seu ERD alterado, estando o mesmo descaracterizado, apresentando-se quase como uma linha reta com $\%R$ muito baixa.

Visualmente, a coloração é de um marron muito escuro, com algo de negro.

Observando-se a figura 3.31, verifica-se que tanto o tom quanto a saturação foram muito alterados aproximando-se das coordenadas x , y da matriz, entretanto, com luminosidade extremamente diferente, representada por $Y = 3,67$, portanto, quase no plano do diagrama de cromaticidade tridimensional, com λ_d aproximando-se da linha púrpura do diagrama de cromaticidade (linha de fechamento entre 380 e 700 nm).

Em consequência, o DE sofreu uma contribuição muito grande de DC, como pode ser verificada da Tabela 3.2

TABELA 3.2 Valores de DE, DC, DL e respectivo desvio padrão (s), para a amostra de KBr + hidroxacetato de ferro(III), e para o controle de KBr, aquecidos a 400°C por 90 minutos.

	DE	s	DC	s	DL	s
KBr+ hidroxacetato de ferro(III)	32,8	0,55	31,2	0,56	-10,0	0,93
KBr	23,3	1,84	4,7	2,56	-22,7	1,91

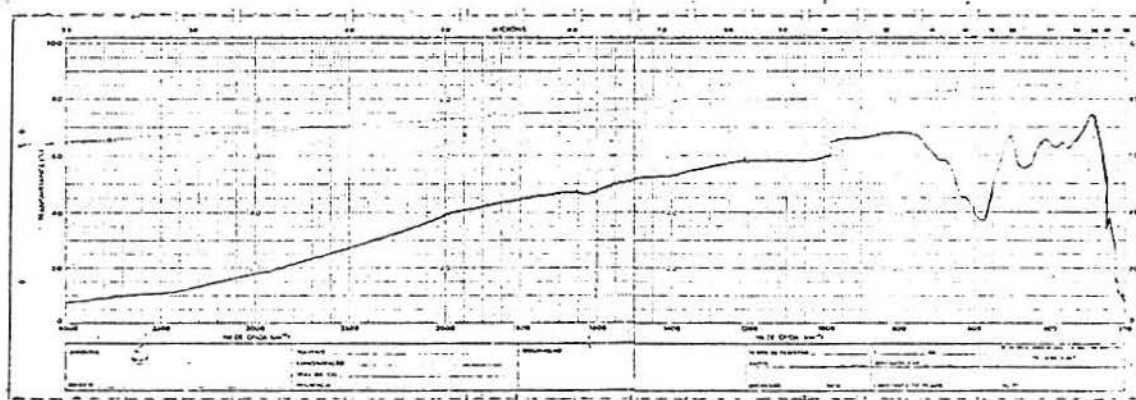


Figura 3.30 Espectro vibracional no infravermelho do produto de aquecimento a 400°C por 90 minutos, do hidroxacetato de ferro(III) original, em matriz de KBr.

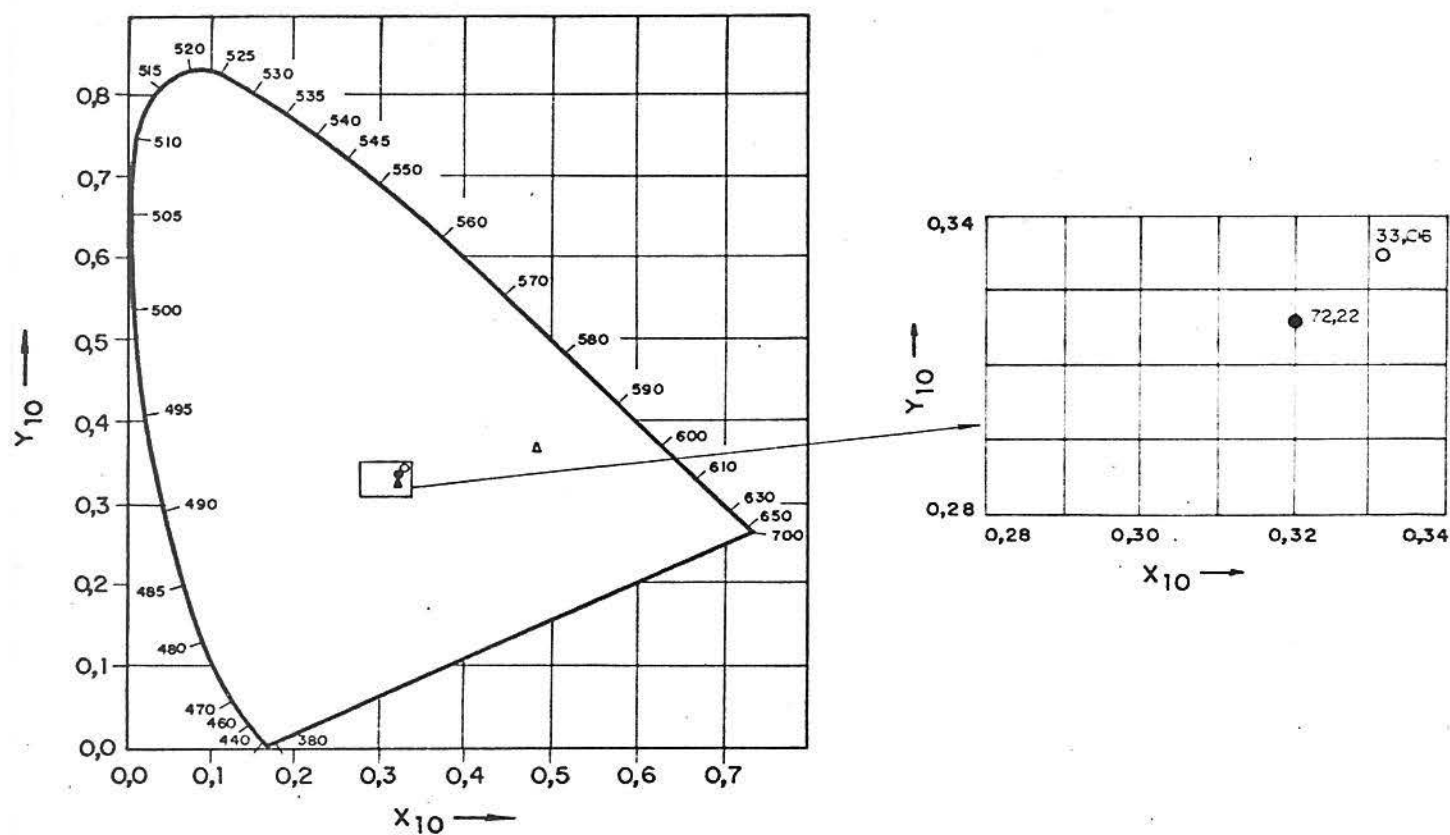


Figura 3.31 Coordenadas de cromaticidade para a amostra do hidroxacetato de ferro(III) original (Δ), do seu produto de aquecimento a 400°C ($\bullet$) e do controle (KBr) original ($\bullet$) e tratado a mesma temperatura ($\circ$).

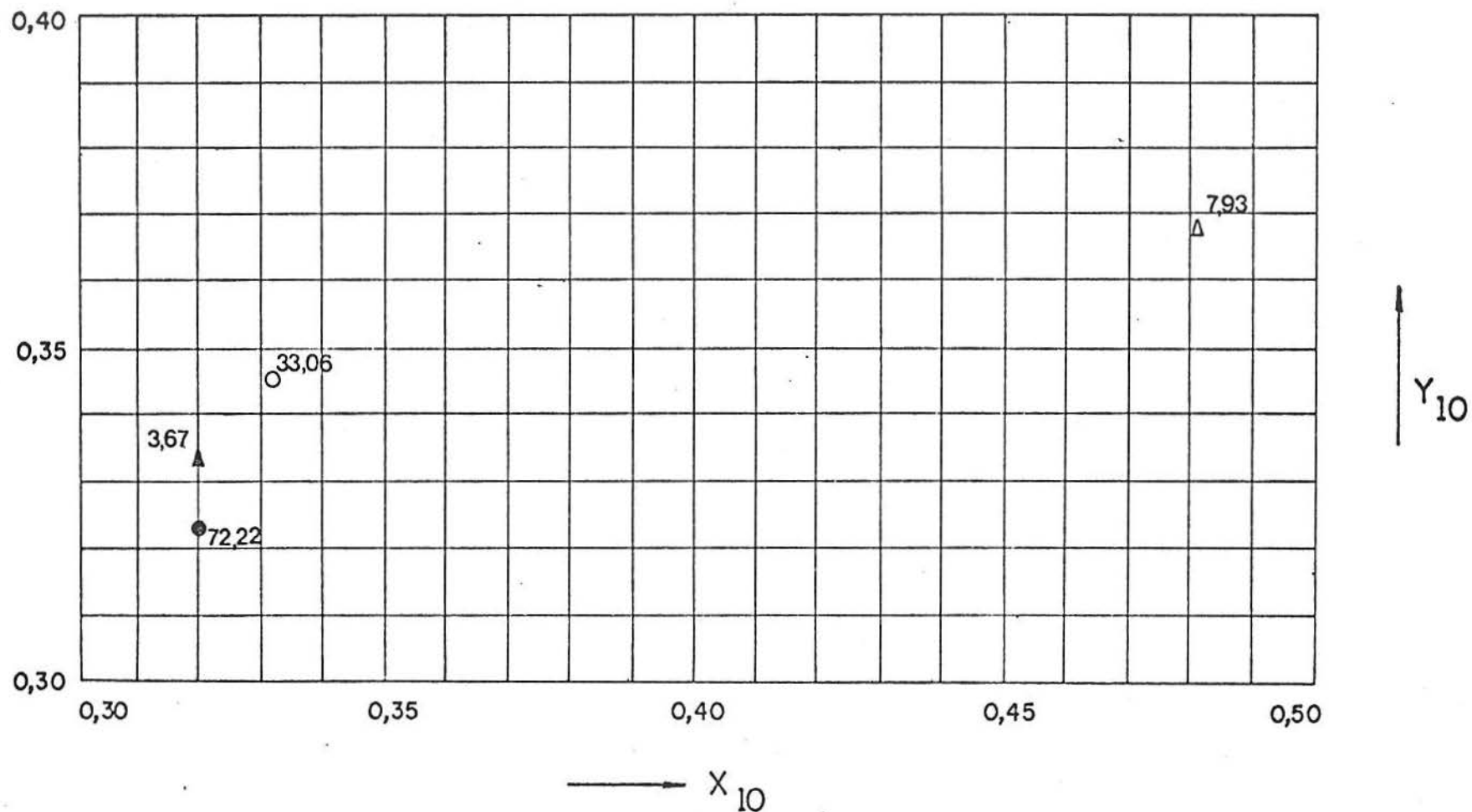


Figura 3.32

Ampliação da região do diagrama de cromaticidade contendo as coordenadas da amostra de hidroxacetato de ferro(III) original (Δ) e aquecido em meio a KBr (Δ) a 400°C. O valor numérico ao lado dos pontos corresponde ao Y . Também estão representados os pontos do controle de KBr original ($\blacksquare$) e aquecido ($\circ$).

De acordo com o sistema AN-40(56), DE é:

$$DE = [(DC^2 + DL^2)]^{1/2}$$

Como o controle praticamente não foi alterado em croma em comparação à variação de DC da amostra contendo o hidróxido, pensou-se poder atribuir a variação de DC desta última à transformação de fase ocorrida com o hidróxido de ferro, depois do aquecimento a 400°C. A variação das coordenadas de cromaticidade para a amostra e padrão pode ser observada na figura 3.32 na mesma escala de ampliação apresentada anteriormente.

Apesar de notar-se pelo ERD e coordenadas de cromaticidade que houve mudança de fase no hidróxido de ferro, o espectro no IV não elucida a respeito da estrutura cristalina final. Apenas podemos verificar da figura 3.30 que não existem mais as bandas a 1440, 1550 cm⁻¹, relacionadas com a presença do acetato no hidróxido.

Notamos com relação à matriz de KBr que para os controles utilizados neste experimento e no aquecimento a 150°C, as coordenadas de cromaticidade mudam no máximo de 0,03 unidades tanto em x quanto em y, sendo o fator luminosidade o que apresenta uma maior variação. Sendo assim, é o DL que contribui, mais significativamente, para o DE obtido para o controle.

Já nas amostras contendo o hidróxido de ferro original, ou seu produto de aquecimento, as diferenças na cor recebem contribuição significativa dos três fatores: tom, saturação e luminosidade, sendo entretanto, DC o maior responsável pela obtenção da grandeza de DE.

3.6.1 Verificação da origem do escurecimento do KBr.

Dois pares de pastilhas de KBr, sendo cada par formado por pastilhas de KBr de fabricações distintas, foram levados cada um a uma mufla diferente e então, aquecidos a 400°C por aproximadamente 90 minutos. Visualmente, a cor foi de um branco perolado a uma coloração levemente acinzentada. Sendo assim, o escurecimento não se devia à contaminação na mufla ou ao KBr-Merck utilizado nos experimentos.

Levou-se à mufla a 400°C por noventa minutos, uma pastilha de KBr-Merck preparada da maneira usual, KBr em pó triturado em almofariz de ágata e KBr diretamente do frasco. Verificou-se o mesmo escurecimento nas pastilhas, entretanto, as amostras de KBr em pó mantiveram-se sem alteração de cor.

Duas pastilhas, uma tendo sido submetida a vácuo durante a prensagem e outra não, foram aquecidas a essa mesma temperatura e tempo. Ambas apresentaram-se escurecidas, portanto, o escurecimento não é causado por alguma contaminação no tratamento a vácuo.

Duas pastilhas prensadas em pastilhadores diferentes, sem vácuo, diferiram quanto ao escurecimento. A pastilha prensada no pastilhador utilizado nestes experimentos teve a alteração de cor verificada anteriormente. A pastilha referente ao segundo pastilhador, com pouco uso, até então, sofreu uma mudança muito suave, tornando-se mais perolada.

Concluiu-se que a mudança de cor sofrida pela pastilha tem como causa alguma contaminação ocorrida ao contato com o pastilhador, embora tenha-se procedido com rigor na limpeza do mesmo.

3.7 Pastilha de BaSO_4 e MgO .

Tanto BaSO_4 quanto MgO , mantiveram-se inalterados quanto a cor, quando submetidos a aquecimento em mufla a 400°C por aproximadamente 90 minutos.

Procedeu-se à preparação de pastilha contendo óxido de ferro disperso em BaSO_4 ; entretanto esta revelou-se muito frágil, impossibilitando o uso para espectroscopia de reflectância difusa, uma vez que para várias leituras deveria haver manipulação da pastilha para mudança de posição.

O MgO não sinterizou na pressão utilizada para a prensagem. A pressão não foi aumentada, pois poderia ser introduzida alguma modificação superficial que viria a influenciar nas medidas de reflectância.

Descartou-se assim, a utilização desses compostos como meio de dispersão para o hidróxido de ferro.

3.8 Filmes poliméricos com hidroxacetato de ferro(III) incorporado.

Tendo-se realizado experimentos de cristalização do hidróxido em matriz de KBr e verificado as modificações ocorridas na estrutura cristalina do mesmo, resolveu-se utilizar meios de dispersão poliméricos com a mesma finalidade, entretanto, melhorando-se a dispersão do óxido pela matriz e alterando-se a geometria de interação partícula - meio de dispersão diminuindo-se o número de interfaces ar - partículas de hidróxido de ferro. Pretendeu-se obter resultados relativos à etapa inicial de cristalização, uma vez que aquecimento a temperaturas necessárias para eliminar o acetato do hidróxido de ferro polimérico, não poderiam

ser utilizadas.

3.8.1 Filmes de Poliestireno (PS) com hidroxacetato de ferro(III) incorporado.

Os filmes de PS com hidróxido disperso apresentaram má dispersão deste último, que formou grandes aglomerados locais visíveis a olho nu. Ocorreram também vários pontos de ruptura que, apesar das tentativas de evaporação mais lenta do solvente, não foram eliminados.

Apesar do polímero em decorrência do seu ponto de fusão ser uma boa matriz para os objetivos desses experimentos, as falhas na manufatura dos filmes impossibilitaram sua utilização.

3.8.2 Filmes de Nylon-6 com hidroxacetato de ferro(III) incorporado.

Os filmes de nylon-6 não apresentaram pontos de ruptura visíveis, porém a dispersão do hidróxido foi muito ruim, com formação de aglomerados locais, que mesmo tendo-se utilizado vários surfactantes, não foi possível eliminar.

Sendo assim, a sua utilização ficou inviabilizada.

3.8.3 Filmes de Parafilme M e Polibutadieno.

Utilizando-se dodecilsulfato de sódio como surfactante, foram obtidos filmes com boa dispersão do hidróxido de ferro e contínuos, sem pontos de ruptura visíveis a olho nu. Entretanto, a dispersão foi inferior àquela observada para filmes de PEBD, como será visto adiante.

Não foram realizados experimentos com esses filmes, uma vez que a cristalização do óxido revelou-se lenta a baixas temperaturas. Sendo estes polímeros menos resistentes que o PEBD, apresentam alterações nas superfícies quando aquecidos a temperaturas baixas, mesmo a curto prazo, por exemplo, de 24 horas, o que provoca alterações na Reflectância.

3.8.4 Filmes de Policloreto de vinila (PVC).

Usando-se dodecilsulfato de sódio como surfactante, obtiveram-se filmes de PVC com hidróxido de ferro incorporado. A dispersão do hidróxido foi boa e o filme não apresentou descontinuidades aparentes. De cor marron e translúcido, pode ser observado na fotografia apresentada a seguir:

3.8.4.1 Aquecimento a 60°C dos filmes de PVC com hidroxoacetato de ferro(III).

Um filme de PVC + hidroxoacetato de ferro(III) e um controle, filme de PVC, foram levados a estufa a 60°C por 2 dias.

Os ERD para o filme colorido e o controle encontram-se na figura 3.33.

Nóta-se que ambos, amostra e controle têm seus ERD alterados, e portanto a cor. A temperatura utilizada é muito baixa, entretanto, ambos, controle e amostra, apresentaram ondulação na superfície após o aquecimento.

A observação de que as propriedades de reflectância da matriz não são estáveis quando é submetida a aquecimento, mesmo que a baixas temperaturas, inviabilizaram seu uso para os objetivos deste trabalho.

3.8.5 Filmes de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)

Foram obtidos filmes de PEBD com hidróxido de ferro incorporado utilizando-se dodecilsulfato de sódio como surfactante. Os filmes apresentaram uma ótima dispersão do hidróxido, sendo de cor marron e translúcidos.

3.8.5.1 Aquecimento dos filmes de PEBD com hidroxoacetato de ferro(III) incorporado, a 50°C.

As figuras 3.34, 3.35 e 3.36 apresentam os ERD dos três filmes de PEBD + hidróxido (E, F e G) em diversas etapas do aquecimento de trinta dias a 50°C. A reprodutibilidade das leituras dos ERD em regiões diferentes de um mesmo filme é consideravel-

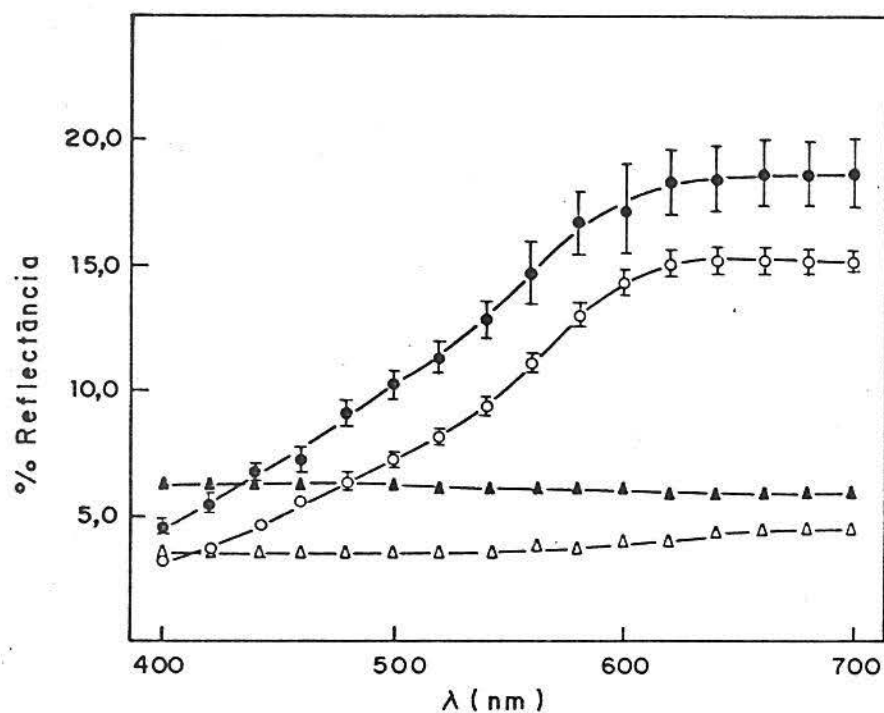


Figura 3.33 Espectros de reflectância para o filme de PVC + hidroxacetato de ferro(III) original (●), aquecido a 60°C por 2 dias (○) e do filme de PVC (controle) original (▲) e aquecido a 60°C por 2 dias (Δ). Cada ponto é média de três leituras. As barras de erro representam o desvio padrão dessa média.

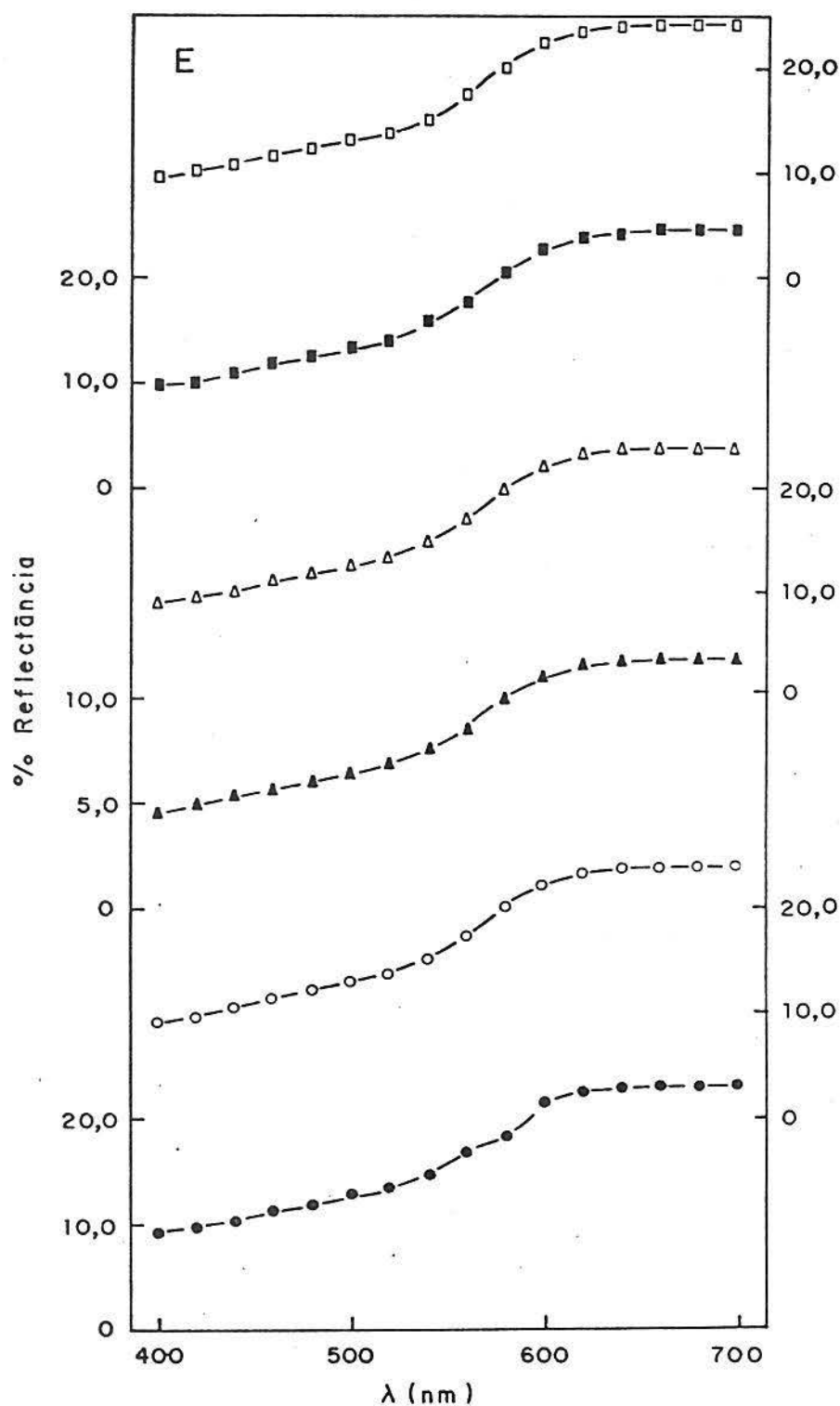


Figura 3.34 Espectros de reflectância para o filme, E, de PEBD + hidroxiacetato de ferro(III) original (●) e aquecido a 50°C por : 5 (○), 10 (△), 15 (▲), 21 (■) e 30 dias (□). Cada ponto é média de 5 leituras. As barras de erro correspondentes ao desvio padrão dessa média, são menores que as dimensões de cada ponto.

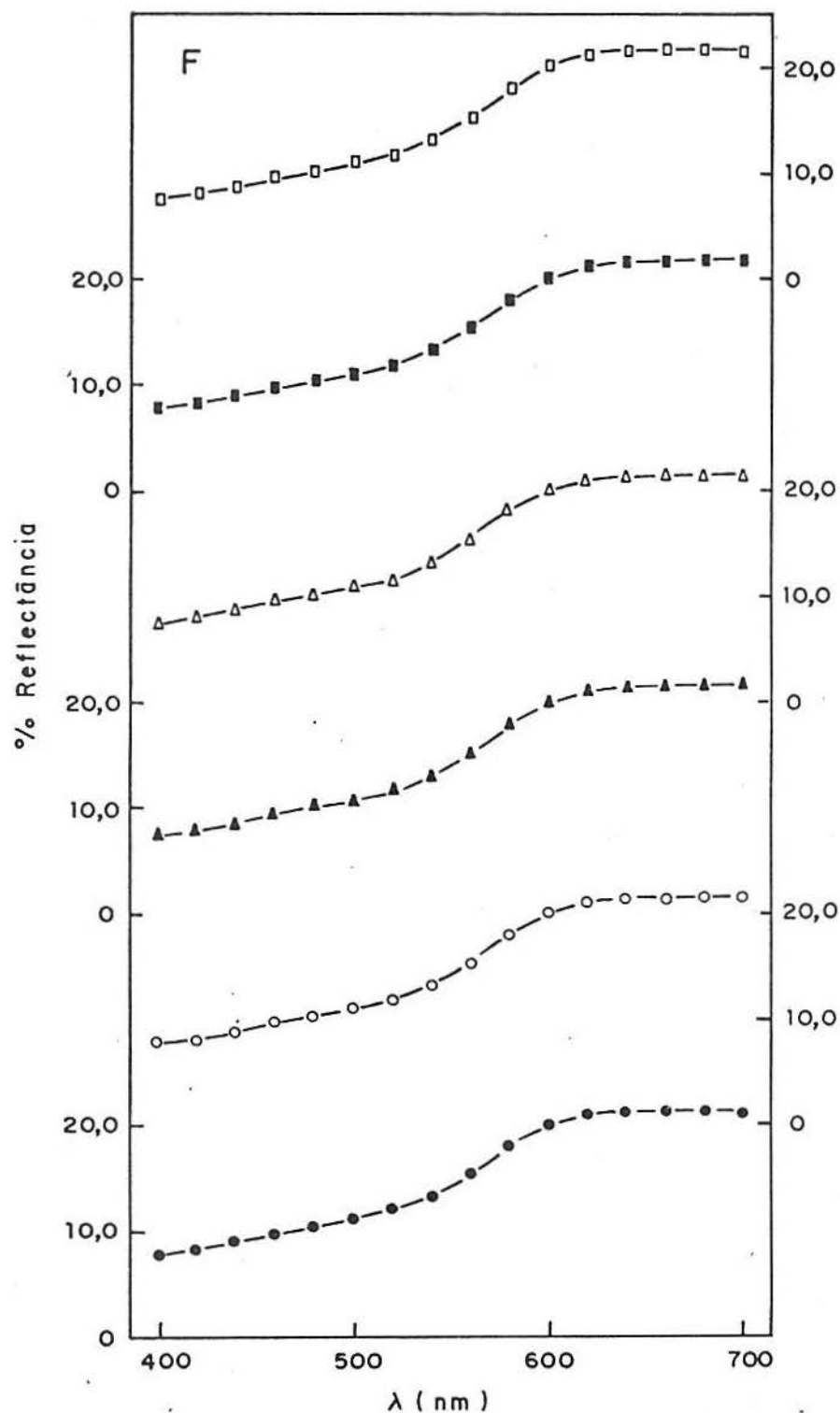


Figura 3.35 Espectros de reflectância para o filme (F) de PEBD + hidroxoacetato de ferro(III) original (●) e aquecido a 50°C por: 5 (○), 10 (▲), 15 (▼), 21 (■) e 30 dias (□). Cada ponto é média de 5 leituras. As barras de erro correspondentes ao desvio padrão dessa média são menores que as dimensões de cada ponto.

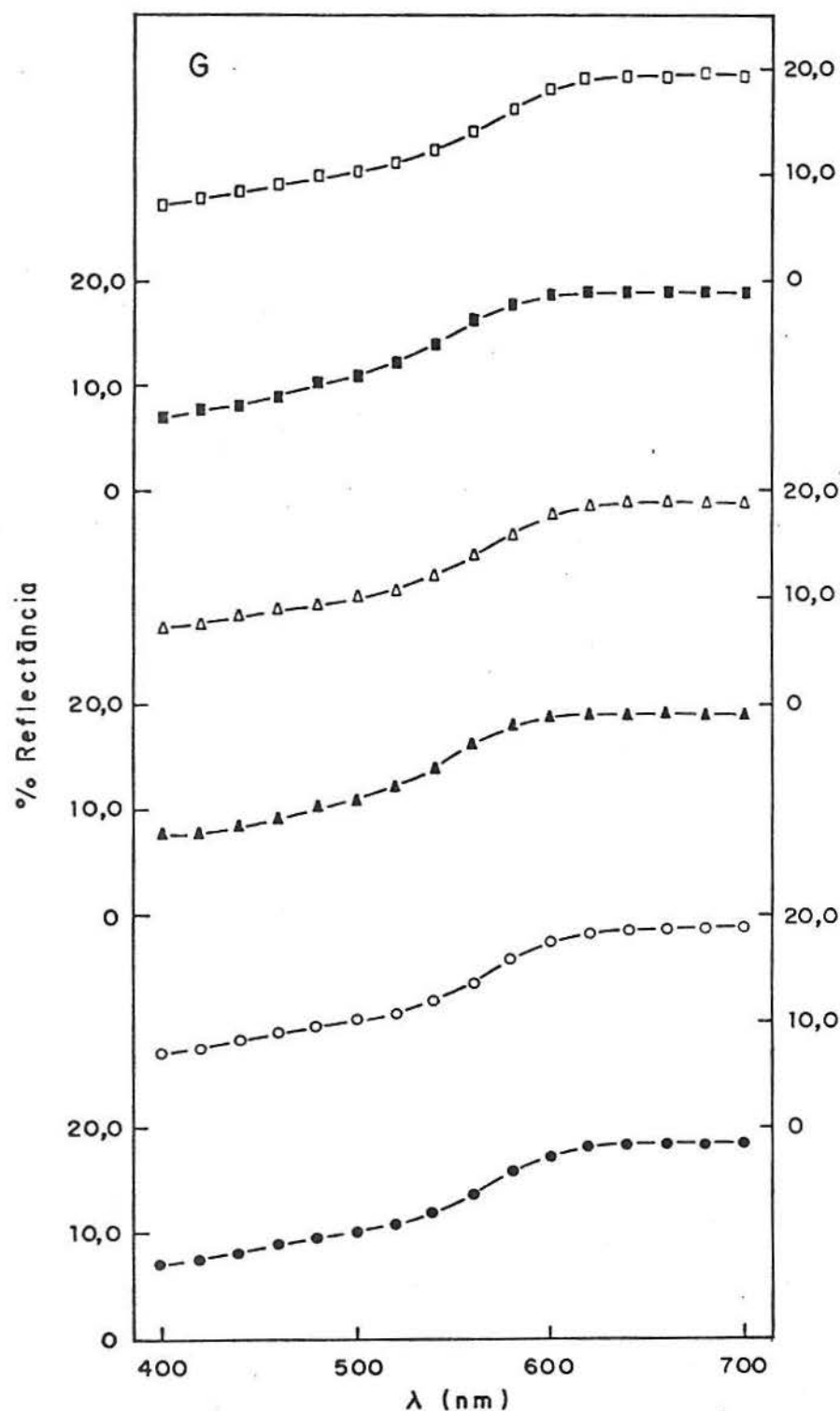


Figura 3.36 Espectros de refletância para o filme (G) de PEBD + hidroxacetato de ferro(III) original (●) e aquecido a 50°C por 5 (○), 10 (▲), 15 (△), 21 (■) e 30 dias (□). Cada ponto é média de 5 leituras. As barras de erro correspondentes ao desvio padrão dessa média são menores que as dimensões de cada ponto.

mente melhor que a reprodutibilidade das leituras realizadas em diversos pontos de uma pastilha de KBr, revelando a dispersão mais eficiente do hidróxido na matriz polimérica.

Os gráficos de DE pelo tempo de aquecimento encontram-se na figura 3.37 (a), (b) e (c).

Observa-se na figura 3.37 que ocorreram diferenças em cor muito pequenas, sendo que após 30 dias de aquecimento, DE é de aproximadamente 1,0 nas três amostras, que, entretanto, apresentaram comportamento similar e possuem boa reprodutibilidade quanto às alterações ocorridas.

Os espectros no IV do hidróxido, sob forma de pó, o qual foi submetido às mesmas condições de aquecimento, permaneceram inalterados, não encontrando-se representados neste trabalho.

O controle de PEBD permanece praticamente inalterado do primeiro ao trigésimo dia de aquecimento, apresentando um DE máximo de 0,4 no final do experimento, não encontrando-se representados.

3.8.5.2 Aquecimento a 90°C dos filmes de PEBD com hidroxoacetato de ferro(III) incorporado.

Três filmes de PEBD + hidróxido H, I e J, e um controle (K) foram aquecidos a $(90 \pm 2)^\circ\text{C}$ em estufa por 9 dias.

Os ERD para cada etapa de aquecimento constam das figuras 3.38 a 3.41. As coordenadas de cromaticidade para as amostras e o controle são representados na figura 3.42. As curvas de DE versus tempo de aquecimento encontram-se na figura 3.43. Os espectros no IV encontram-se na figura 3.44.

Das figuras 3.38 a 3.41 pode-se observar que em cada etapa de aquecimento, os ERD dos filmes H, I e J são alterados em intensidade. Até 6 dias de aquecimento, aparecem alterações apenas acima de 500 nm, já após aquecimento por 9 dias, todo o espectro é alterado em intensidade.

O controle, K, não apresentou mudança significativa até o nono dia de aquecimento, mostrando apenas um pequeno decréscimo na %R de 400 a 540 nm.

Observando-se a figura 3.42, nota-se que os filmes H, I e J apresentam comportamento similar. As quatro etapas são representadas por pontos distintos no diagrama de cromaticidade, apresentando tom, saturação e luminosidade também distintos. Entretanto as diferenças são pequenas, resultando em DE também pequeno, como pode-se observar na figura 3.43. Na figura 3.44, encontram-se as curvas de DE acompanhadas das barras de erro, quando existentes. O valor máximo de DE atingido é de aproximadamente 4,0 nas três amostras. Nas amostras H e I, houve aumento em DE em todas as etapas.

Dos espectros no IV, figura 3.45, nenhuma mudança é perceptível no tempo de aquecimento de 0 a 9 dias. Os valores de DE observados concordam com os resultados obtidos nos experimentos anteriores realizados em matriz de KBr.

Para um melhor entendimento, apresenta-se um resumo dos dados obtidos neste e nos demais experimentos na tabela 3.3

TABELA 3.3 Valores de DE, DC e frequências de vibração no infravermelho de diversas amostras.

Amostra	temperatura (°C)/ tempo de aquecimento (horas)	DE	DC	frequência de vibração no espectro de infravermelho (cm ⁻¹)
H	90/216	4,5		3400, 1550, 1420, 1360, 300 a 600 (banda larga)
I	90/216	3,5		3400, 1550, 1420, 1360, 300 a 600 (banda larga)
J	90/96	4,4		3400, 1550, 1420, 1360, 300 a 600 (banda larga)
A	150/144	10,7		3400, 1550, 1420, 1360, 540, 460, 335
B	150/144	10,0		3400, 1550, 1420, 1360, 540, 460, 335
D hidroxoacetato de ferro(III) aquecido fora do KBr	250/1,5	9,0		3400, 540, 460, 335
L	400/1,5	32,8	31,2	

Da tabela 3.3, vê-se que um DE 4 é obtido para as amostras H, I, J e o espectro no IV corresponde ao do hidróxido original, portanto, DE não é decorrente da cristalização completa a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

As amostras A e B apresentaram DE 10,0 e bandas fortes no espectro no IV a 540, 460 e 335 cm⁻¹, que indicaram uma maior cristalinidade do óxido de ferro.

A amostra D contendo o produto de aquecimento do hidróxido original cristalizado fora da matriz de KBr, apresentou DE 9 e bandas nas frequências de 3.400, 540, 460 e 335 cm⁻¹.

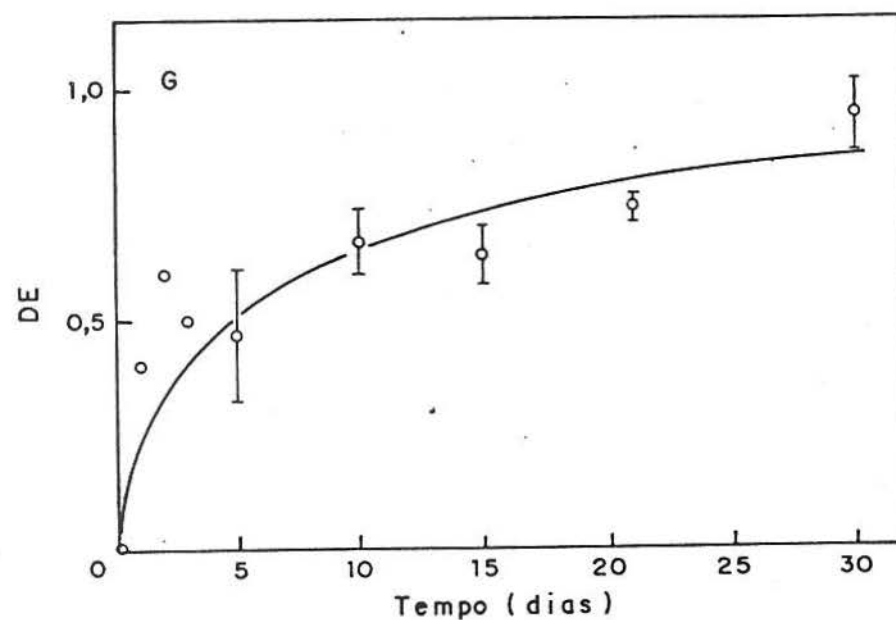
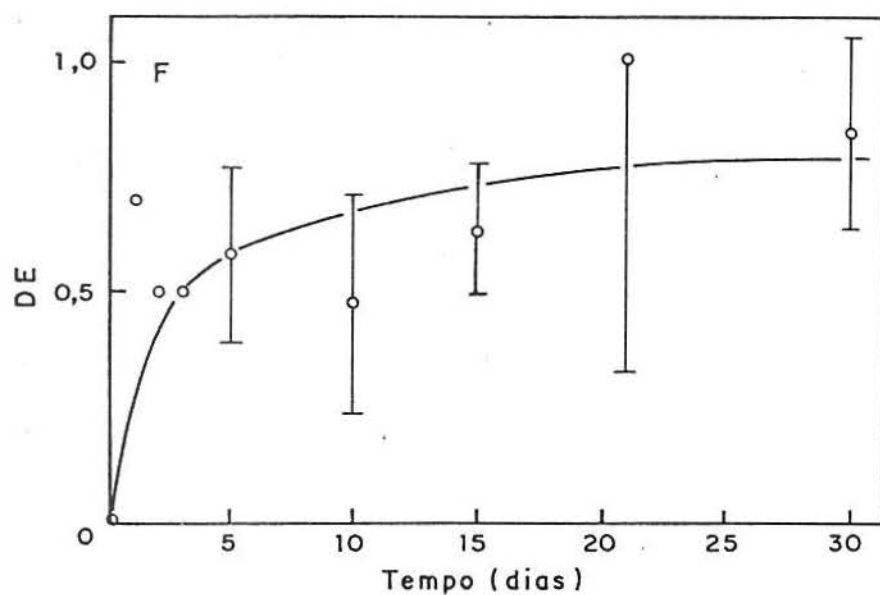
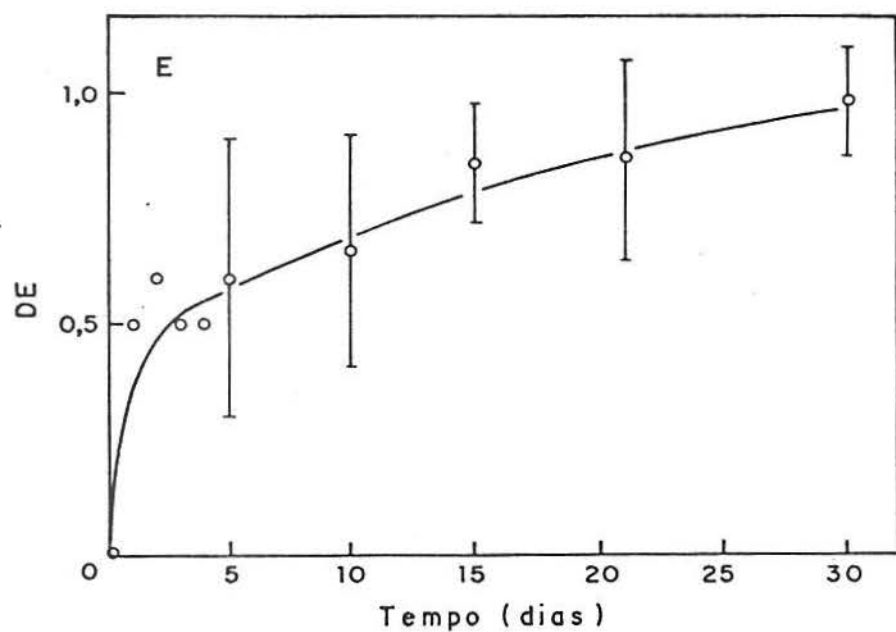


Figura 3.37

Curvas de DE contra o tempo de aquecimento para três filmes de PEBD + hidroxiacetato de ferro(III), E, F e G. Cada ponto é média de cinco cálculos de DE. As barras de erro correspondem ao desvio padrão dessa média.

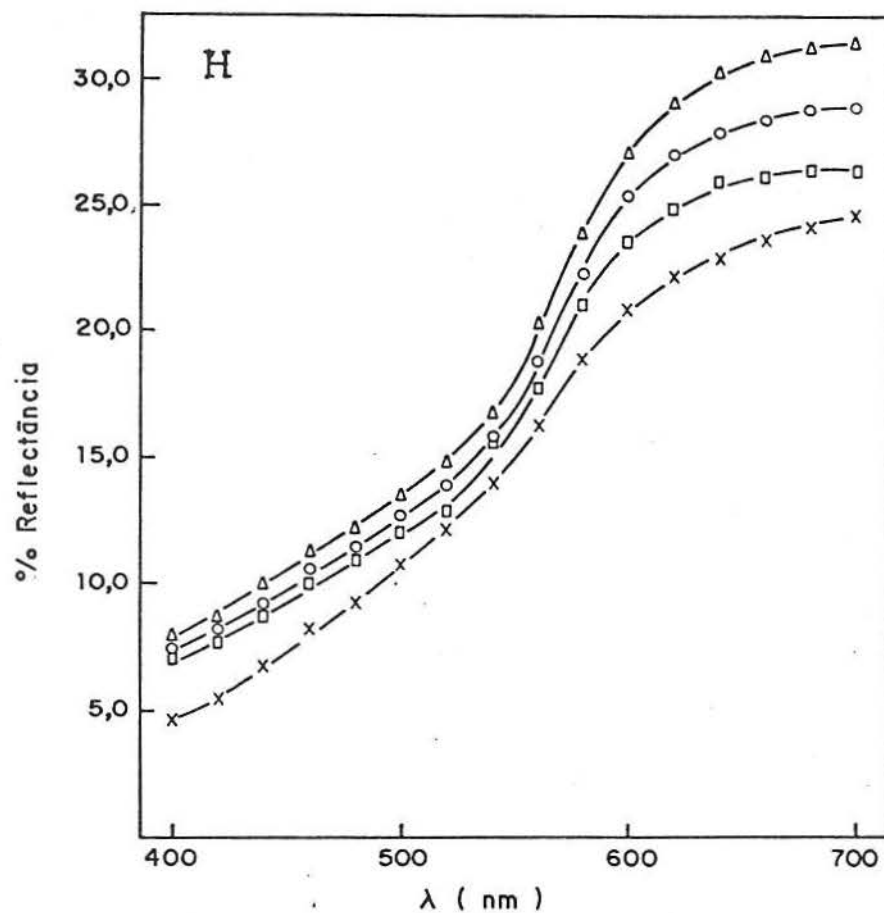


Figura 3.38 Espectros de reflectância para o filme (H) de PEBD + hidroxiacetato de ferro(III) original (□), e com 4 (○), 6 (Δ) e 9 (x) dias de aquecimento a 90°C. Cada ponto é média de três leituras.

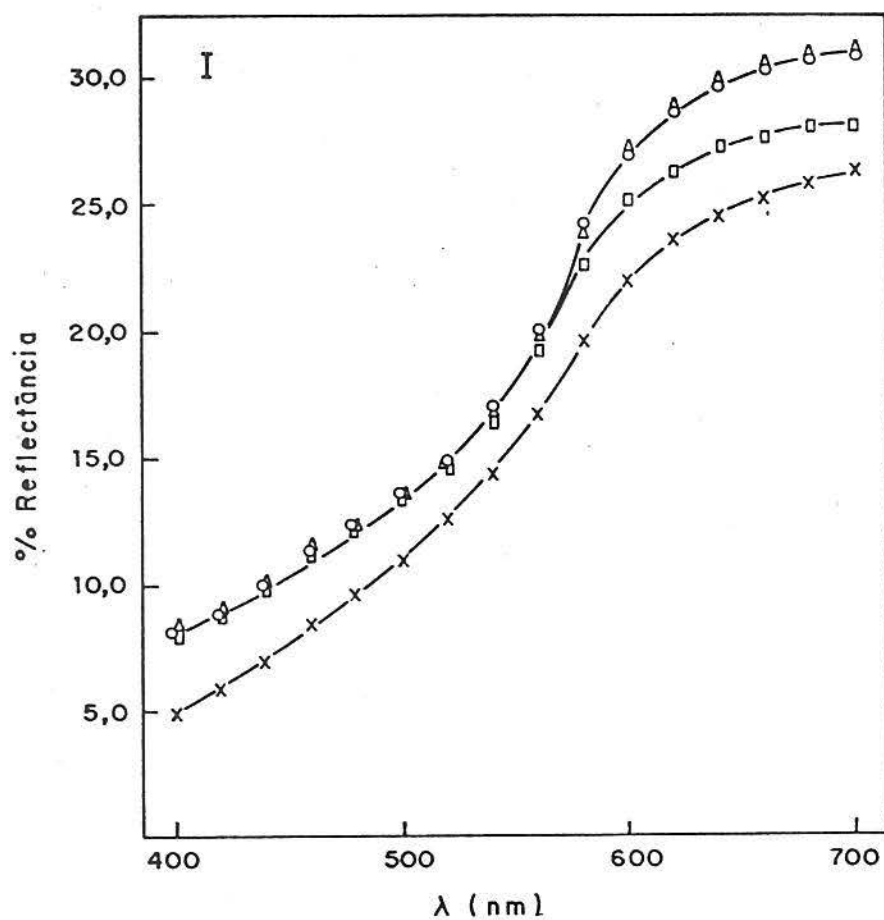


Figura 3.39 Espectros de reflectância para o filme (I) de PEBD + hidroxiacetato de ferro(III) original (□) e com 4 (o), 6 (Δ) e 9 (x) dias de aquecimento a 90°C. Cada ponto é média de três leituras.

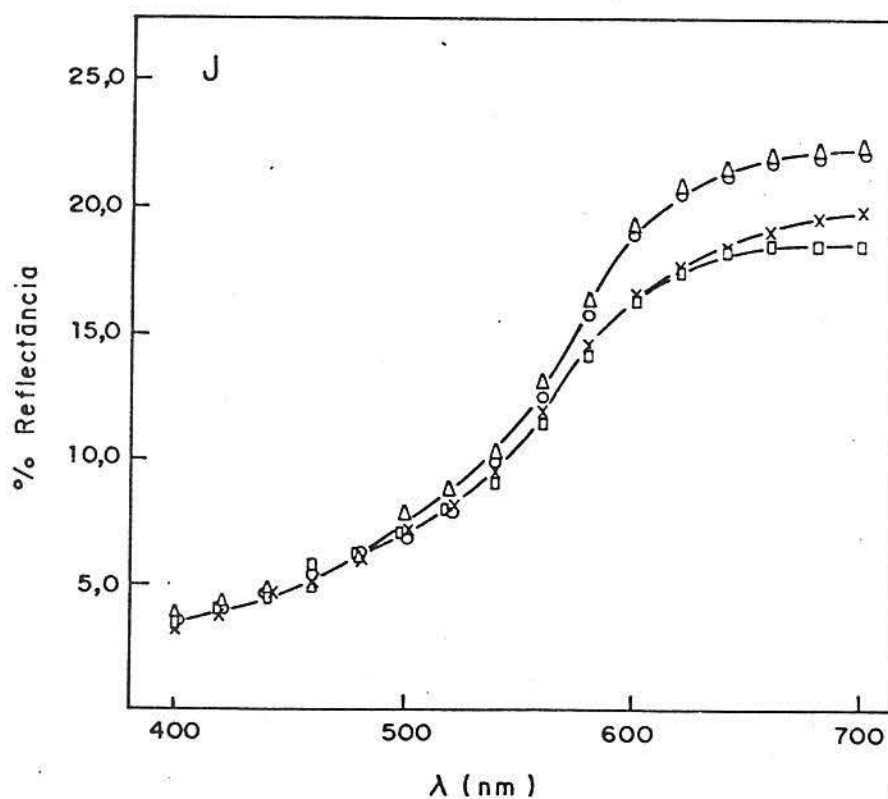


Figura 3.40 Espectros de reflectância para o filme (J) de PEBD + hidroxoacetato de ferro(III) original (□) e com 4 (○), 6 (Δ) e 9 (x) dias de aquecimento a 90°C. Cada ponto é média de três leituras.

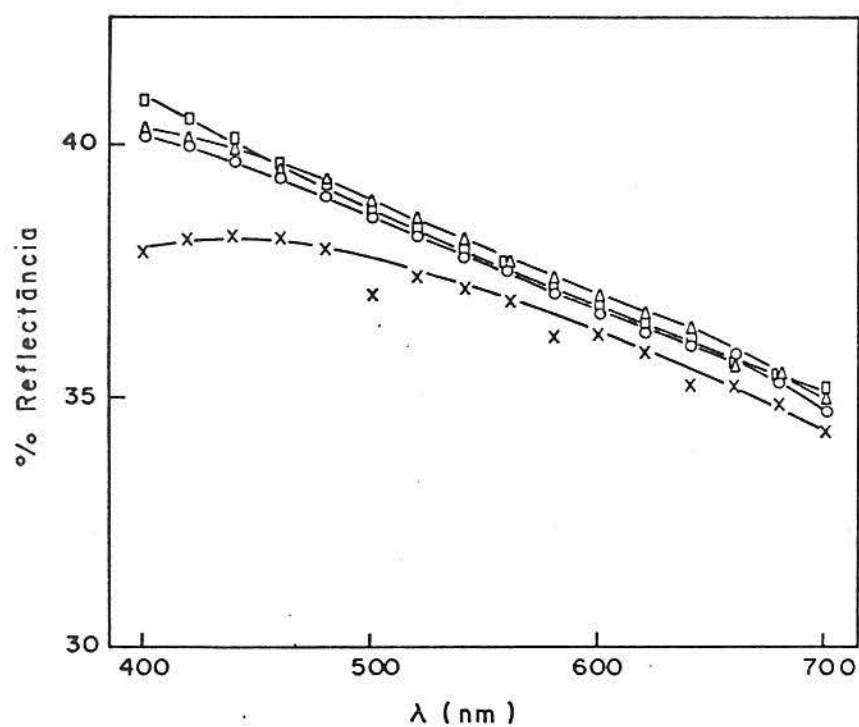


Figura 3.41 Espectros de reflectância para o filme de PEBD (controle), original (□) e com 4 (○), 6 (Δ) e 9 (x) dias de aquecimento a 90°C. Cada ponto é média de três leituras.

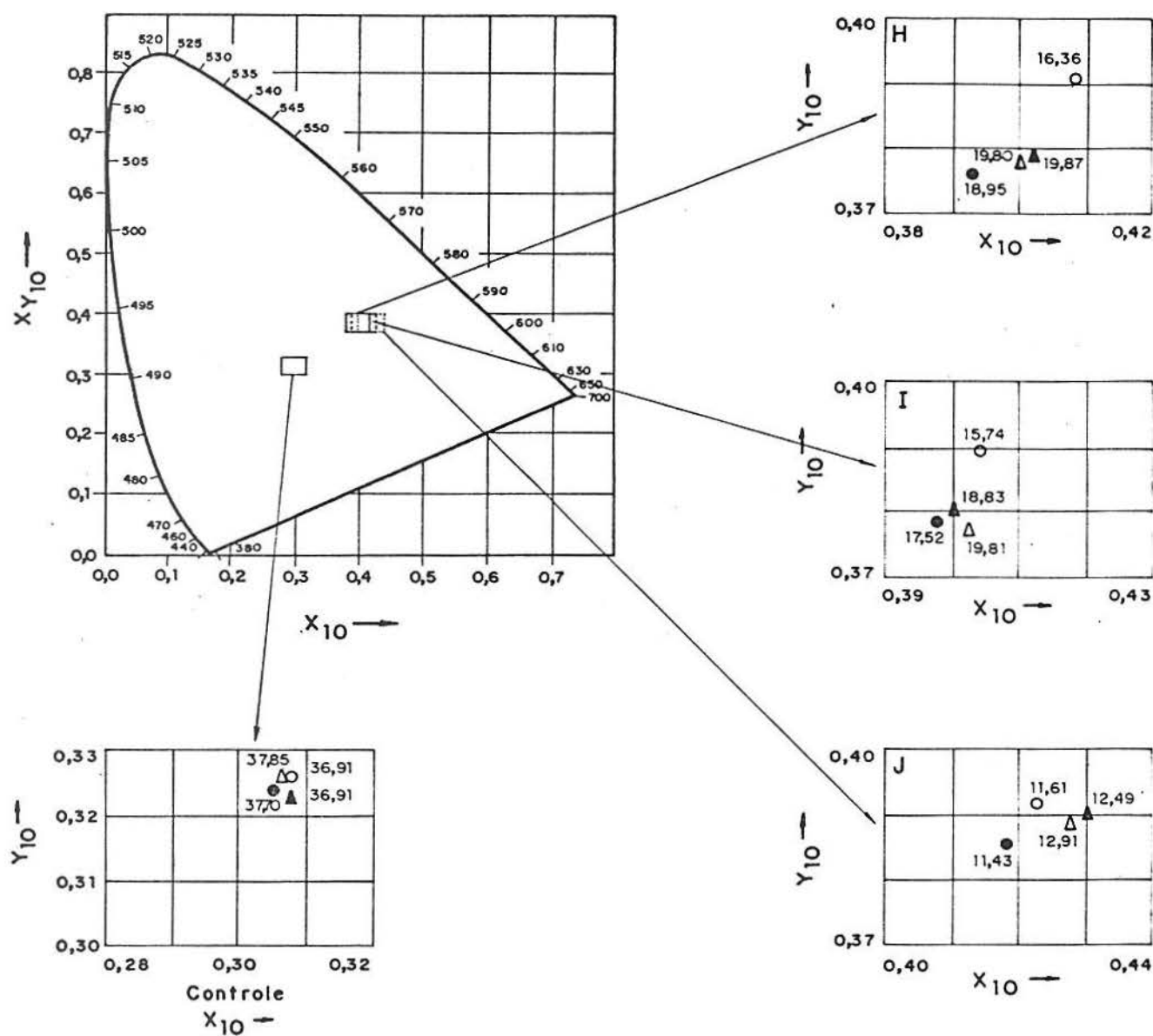


Figura 3.42 Coordenadas de cromaticidade para os filmes de PEBD + hidroxacetato de ferro(III), H, I, J e o controle (filme de PEBD), originais (●) e aquecidos a 90°C por 4 (▲), 6 (Δ) e 9 (O) dias. Os números ao lado dos pontos nas ampliações correspondem ao valor Y.

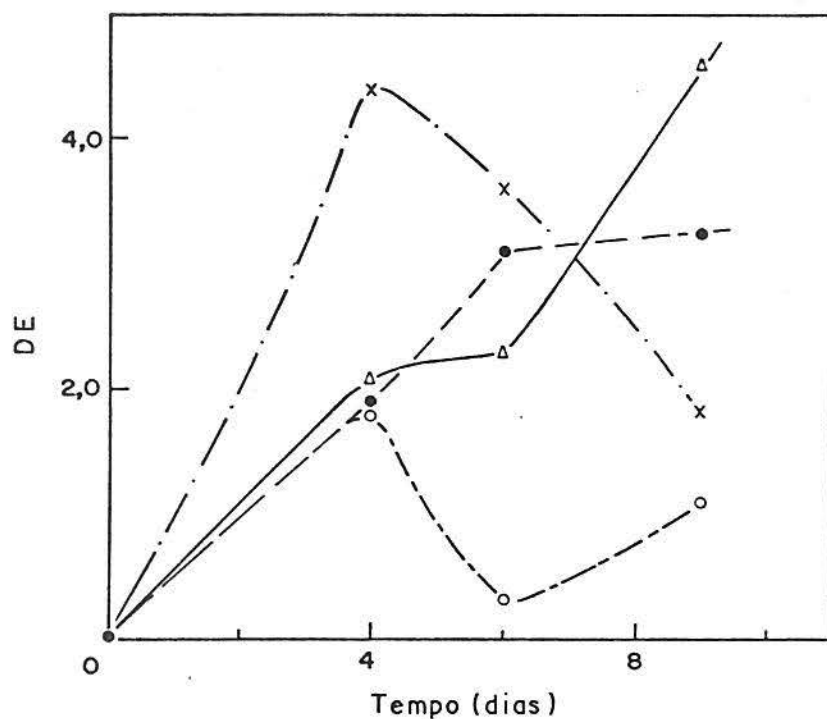


Figura 3.43 Curvas de DE como função do tempo de aquecimento para os filmes de PEBD + hidroxoacetato de ferro(III) H (Δ), I (●), J (x) e para o controle K (○) (filme de PEBD). Cada ponto é média de três valores de DE obtidos a partir de três leituras de ERD.

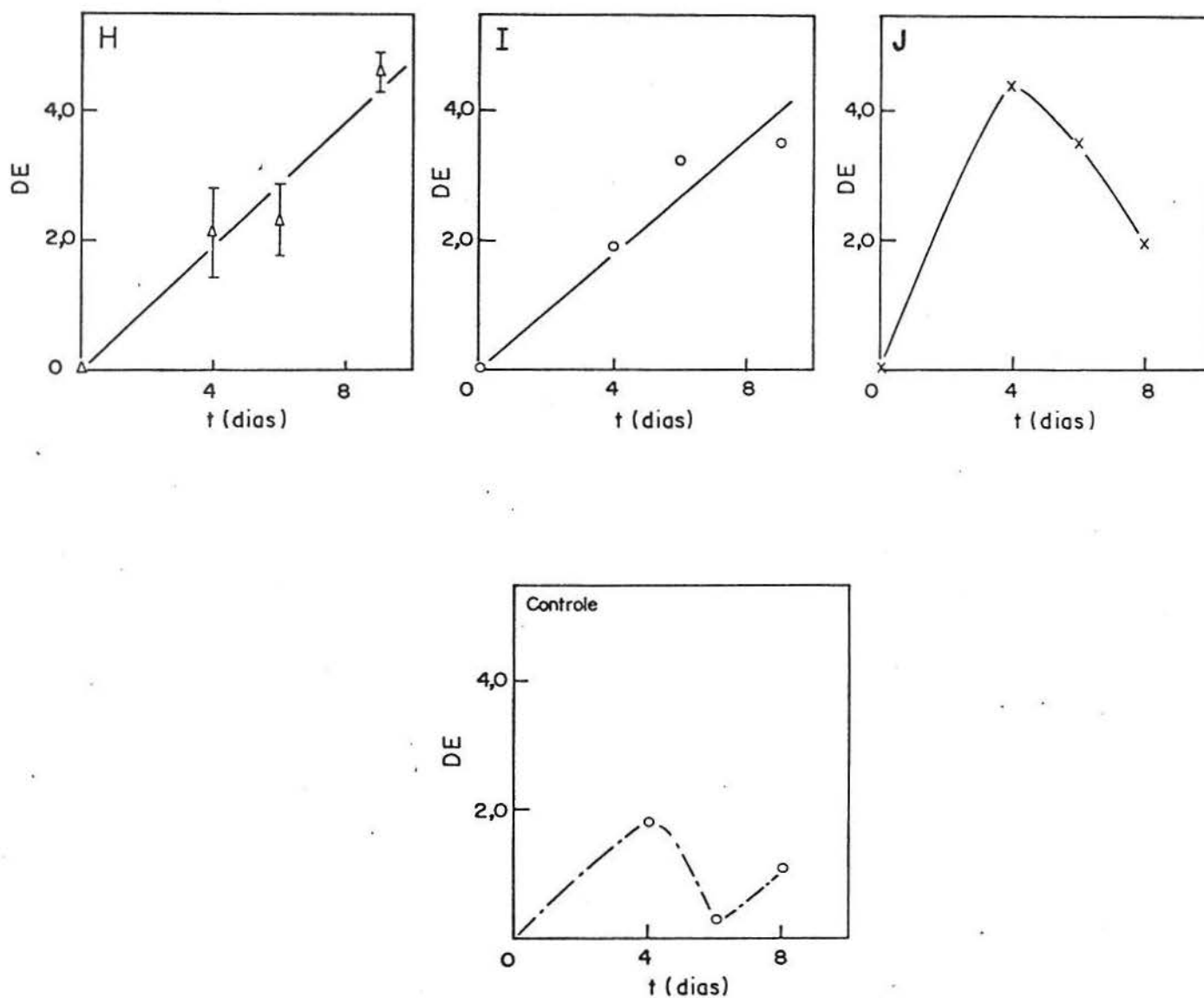


Figura 3.44 Curva de DE contra tempo de aquecimento para as amostras H, I, J e K (controle). Cada ponto é média de três leituras. As barras de erro, quando existentes, correspondem ao desvio padrão dessa média.

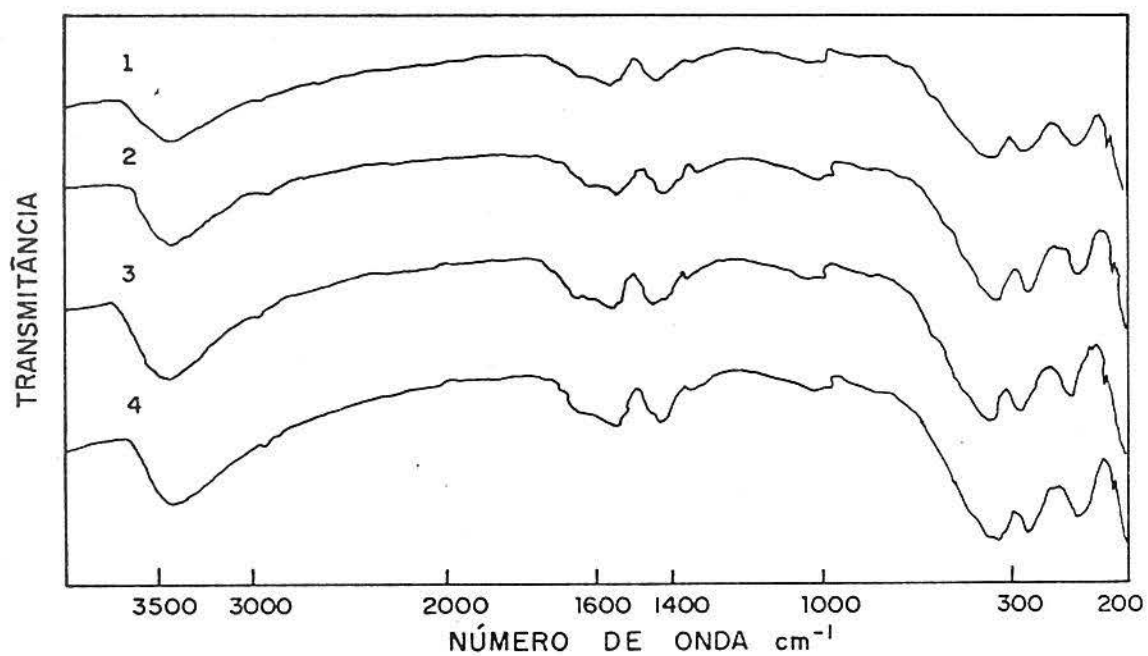


Figura 3.45 Espectros vibracionais no infravermelho para o pó do hidroxioacetato de ferro(III) original e dos seus produtos de aquecimento a 90°C :

- (1) hidroxioacetato de ferro(III) original
- (2) aquecimento por 4 dias
- (3) aquecimento por 6 dias
- (4) aquecimento por 9 dias

Por último, a amostra L, contendo óxido de ferro cristalizado dentro do KBr, por aquecimento a 400°C durante 90 minutos, apresentou um DE 31 e bandas no espectro no IV na região de 700 a 200 cm^{-1} , não atribuídas.

As amostras H, I e J, aquecidas por 9 dias a 90°C , não sofreram alteração perceptível ao espectro no IV. Entretanto, o ERD e as curvas de DE com DE máximo de aproximadamente 4, sofreram alterações. O controle de PEBD (filme sem hidróxido) manteve-se praticamente inalterado.

A tempos maiores de 12 dias, o controle sofreu alteração grande em DE, o que levou a interromper-se o experimento.

CAPÍTULO 4
DISCUSSÃO

DISCUSSÃO

4.1 Hidroxoacetato de ferro(III) aquecido fora da matriz de KBr.

Quando o hidróxido é aquecido acima de 250°C, cristaliza a hematita (70); durante a cristalização ocorre crescimento das partículas por coalescência e sinterização. Estes dois últimos processos podem ocorrer a temperaturas menores (73). Partículas que em dispersão etanólica apresentam dimensões de 20 a 200 nm, ao serem secas e aquecidas a 40°C por 4 horas, perdem sua individualidade; a 100°C, observa-se coalescência, a 190°C estão presentes partículas esféricas de 1 a 2 µm, com formação de pescoço entre elas; e a 250°C há destruição completa da morfologia inicial. (73)

Os ERD de pastilhas de KBr contendo o hidróxido de ferro original tratado termicamente fora da matriz apresentaram diferenças significativas em todas as temperaturas de tratamento. Variaram em intensidade após o aquecimento entre 40 e 190°C, no formato da curva a 250°C e novamente apenas em intensidade nas temperaturas de 340 e 780°C, mantendo-se o formato da curva obtida a 250°C.

A variação na intensidade da curva nas temperaturas abaixo de 250°C, assim como acima, pode ser atribuída, provavelmente, a alteração no tamanho e forma das partículas devido a sinterização incipiente e/ou perda da água de hidratação do hidróxido de ferro.

A 250°C, espera-se que ocorra a transformação



o que é constatado pelos espectros no IV e difratogramas de raios-x (70). A essa temperatura ocorre modificação no formato

do ERD. A curva que a temperaturas menores apresentava-se linearmente crescente, acima de 540 nm passa a apresentar um patamar antes do valor máximo.

Os ERD das amostras tratadas a temperaturas acima de 250°C mantêm o formato da curva a essa temperatura, sendo alterados apenas em intensidade. Devem ocorrer alterações de tamanho e forma das partículas.

Em termos de diferença de cor, um DE máximo de 9,0 unidades, o qual pode ser observado na fig. 3.16, ocorre justamente na etapa de aquecimento a 250°C, quando é constatada a mudança de fase com a perda do grupo acetato do hidróxido de ferro polimérico.

Ao analisarmos as barras de erro desse mesmo gráfico, verifica-se que estas variam em todas as etapas. Essa variação foi previamente atribuída na seção 3.4, a.

- (a) coexistência numa mesma amostra de partículas de tamanho, forma e estrutura cristalina diferentes.
- (b) gradientes de massa dentro das pastilhas, devido à homogeneização deficiente de KBr e hidróxido de ferro.

O item (a) parece ser o mais provável, uma vez que as maiores barras de erro podem ser observadas nas amostras que sofreram tratamento térmico a 150 e 190°C, etapas de aquecimento que precedem a cristalização do hidróxido, segundo o detectado pelo espectro vibracional no IV e onde há alterações significativas no tamanho das partículas e forma dos agregados. Experimentos de TGA registraram perda gradual de massa até aproximadamente 280°C, atribuída à perda de acetato e do solvente. A perda de massa observada a 280°C foi atribuída à dessolvatação completa a α -Fe₂O₃ (70).

Do diagrama de cromaticidade apresentado na figura 3.18, verifica-se que as amostras aquecidas a 250, 340 e 780°C, possuem λ_d mais vermelho que nas demais etapas, o que deve-se provavelmente às mudanças de fase, embora possa ter como causa também, o tamanho de partícula maior, uma vez que na literatura consta que pigmentos de óxido de ferro vermelho, em geral Fe_2O_3 , possuem comprimento de onda dominante mais vermelho à medida que aumenta o tamanho das partículas (60).

Constatou-se alteração na luminosidade da amostra, que decresceu de aproximadamente 30% ao aquecimento até 250°C, provavelmente devido ao aumento do tamanho das partículas, o que é concordante com a generalização feita por Godlov, a partir da observação experimental de vários sistemas diferentes e avaliação de dados encontrados na literatura (78). Segundo o autor, a luminosidade se apresentaria decrescente com partículas de tamanho crescente. Acima de 250°C, entretanto, as amostras apresentaram um aumento de luminosidade. Como nessa faixa de temperatura já ocorreu mudança de fase do hidróxido com alterações também no formato e tamanho das partículas, torna-se difícil atribuir esse efeito a algum desses fatores em especial.

Neste experimento em particular, tornou-se difícil separar efeitos de mudança de cor devido às alterações de tamanho e forma das partículas dos efeitos causados pela cristalização do hidróxido, uma vez que estas ocorrem simultaneamente.

4.2 Hidroxoacetato de ferro(III) aquecido dentro da matriz de KBr.

Os ERD das amostras de hidróxido de ferro original, tratadas a 150°C, apresentaram alterações após o aquecimento por

144 horas em relação ao espectro característico do hidróxido original, e são apresentados nas figuras de 3.19 a 3.22. A reflectância diminuiu de 20 para 9% com o aquecimento, a inclinação da curva acima de 540 nm é muito diferente, entretanto, não foi observado o patamar existente nos ERD do óxido de ferro cristalizado fora da matriz de KBr. As bandas abaixo de 700 nm no espectro vibracional no IV, que ocorrem no espectro de α -Fe₂O₃ (70), aparecem bem definidas, indicando que o hidróxido sofreu mudança de fase neste meio, entretanto, as bandas a 1550 e 1420 nm não desapareceram, logo, os grupos acetato, que decompõem entre 155 e 242°C continuam presentes.

Algumas dúvidas aparecem quanto a esta última informação ao observar o espectro no IV do KBr aquecido a 150°C por 15 dias (fig. 3.24), que apresenta bandas largas também nesta região, entretanto, outros autores não observaram o desaparecimento destas bandas a temperaturas inferiores a 240°C para o hidróxido em questão (70,79).

As mudanças observadas nos ERD podem ser atribuídas à cristalização e, talvez, à mudança de forma das partículas individuais. Mudanças drásticas de tamanho devem estar impedidas nestes experimentos. Assim, podemos associar, em princípio, a ocorrência do patamar anteriormente citado à sinterização ocorrida pelo aquecimento fora da matriz.

Já foi observado que as partículas esféricas do sol etanólico, cristalizam com formação de agulhas. Embora deformações e distorções causadas no crescimento de partículas em meio rígido sejam conhecidas (80), as partículas de KBr contidas nas pastilhas são muito maiores que as do hidróxido, devendo o seu empacotamento ser irregular.

Os valores de DE de aproximadamente 10 unidades observados para as amostras A e B após aquecimento por 144 horas a 150°C, podem ser atribuídas à alteração do croma do material, especialmente no tom (veja-se seção 3.5). Esta alteração provocada pela cristalização e mudança de forma das partículas "in situ" é conhecida na indústria de tingimento de fibras celulósicas com corantes à Tina, onde a tonalidade final é alcançada apenas após o processo de ensaboamento. Os corantes à Tina são insolúveis em água, passando à forma solúvel (Leuco derivados) mediante redução em meio alcalino. Tingem a celulose na forma solúvel. Em seguida são oxidados dentro da fibra retornando à forma original, insolúvel. É realizado em seguida, o ensaboamento, depois do qual alcança-se a tonalidade definitiva. Com esse processo, o corante cristaliza dentro da fibra em forma de agulhas mudando, portanto, de forma e estrutura cristalina (81).

Assumindo que nesta matriz ocorre cristalização com provável alteração no formato das partículas, e sendo então esses dois parâmetros responsáveis pela cor dos materiais, a análise dos resultados obtidos com a pastilha aquecida a 400°C é consistente.

Após aquecimento a 400°C da amostra L, o ERD sofreu alteração drástica, como observado na fig. 3.28. O formato da curva característico dos óxidos de ferro de marron a marron avermelhado foi modificado para uma linha praticamente reta e com baixíssimos valores de reflectância, característica de cor muito escura. A essa temperatura de tratamento corresponde um espectro no IV sem a presença das bandas relacionadas com o acetato, como o esperado; entretanto, a forma cristalina obtida não é esclarecida pelo espectro no IV. Novamente pode-se relacionar as modificações ocorridas no ERD com as alterações na estrutura cristalina do

óxido.

Sustentando esta proposta estão os valores de DE encontrados, como pode-se ver resumidamente pela tabela 3.8 da seção 3.8.5.2.9 Um DE de 10 unidades está relacionado com as amostras A e B que contêm acetato e as bandas pertencentes ao espectro no IV de $\mathcal{L}\text{-Fe}_2\text{O}_3$; à amostra L, sem a presença de acetato, está relacionado um DE = 32,8.

Por último, a comparação dos valores de DE entre as amostras A, B e D, mostra que esses são muito próximos, embora tendo-se cristalizado o hidróxido em meios diferentes. Entretanto, os ERD foram bastantes diferentes, assim como aquele da amostra L. Segue-se que os espectros fornecem informações mais claras sobre o processo do que os valores de DE.

4.3 Filmes Poliméricos com hidroxacetato de ferro(III) incorporado.

A estrutura química simples do polietileno, assim como a do polibutadieno e PVC, e a ausência de grupos funcionais que poderiam vir a interagir com o hidróxido de ferro, provavelmente facilitaram a dispersão do mesmo apesar de se fazer necessária a utilização de um surfatante. Já, o mesmo não ocorreu com o Poliestireno e Nylon 6.

Espectros de reflectância difusa obtidos de um mesmo filme (Polietileno com hidróxido de ferro disperso) em diversas posições em relação à abertura de medida do espectrofotômetro, diferem entre si por DE entre 0,2 e 0,6 unidades, em raras ocasiões sendo maior que 1,0, fato que evidencia a excelente dispersão do hidróxido pela matriz polimérica, consideravelmente melhor que a dispersão em matriz de KBr onde gradientes de massa resul-

taram em DE de 2,0 unidades, e, em casos isolados, algumas vezes maior. Esse fato deve-se provavelmente ao método de preparação das amostras poliméricas, onde o hidróxido de ferro em dispersão etanólica foi adicionado à solução do polímero, e não adicionado sob forma de pó, seco, onde se espera a ocorrência de agregados.

O ERD para o filme de PEBD + hidróxido apresentou o mesmo formato geral que em matriz de KBr, com leves diferenças. Normalmente, materiais coloridos inorgânicos apresentam a mesma forma básica de curva de reflectância difusa em meios diferentes (82).

Ao submeter os filmes de polietileno + hidróxido a aquecimento a 50°C por 30 dias, o ERD praticamente não sofreu alteração e o DE no final desse tempo foi de aproximadamente 1,0 unidade AN-40, o que leva a crer que nenhuma mudança significativa tenha ocorrido com o sistema, talvez apenas uma mudança de posição das partículas no meio devido ao recozimento do filme por tempo prolongado, causando alguma mobilidade nas cadeias do polímero e acomodação das partículas de hidróxido. Entretanto, é importante salientar que os ERD e mesmo DE são sensíveis o suficiente como para detectar essas alterações.

No aquecimento dos filmes a 90°C, notou-se um DE de até 4,0 unidades que, como verificado pelo espectro no IV, não pode ser atribuído à cristalização total do material. Entretanto, considerando que valores de DE de 0,7 são perceptíveis pelo ser humano (83,84), as diferenças em cor observadas são significativas, embora menores do que aquelas observadas para o material em matriz de KBr.

A alteração na cor total pode ser atribuída a:

- (a) Mudança na forma das partículas devido à perda de água de hidratação pelo aquecimento prolongado a 90°C.

A perda da água de hidratação a temperatura baixa, mas por tempo prolongado, pode alterar significativamente as características da superfície das partículas, e até a forma das mesmas, provocando algum desvio da forma esférica inicial. É sabido que pequenos desvios da forma esférica afetam a absorção espectral de partículas coloidais de prata em gel, mais do que o tamanho e o índice de refração (61). Sendo a radiação refletida resultante do balanço entre a absorvida e a espalhada, haveria conseqüentemente uma diferença na % Reflectância difusa e conseqüentemente, diferença em cor.

- (b) aumento do tamanho das partículas.

O aumento do tamanho das partículas pode ocorrer a partir do processo semelhante à sinterização em decorrência da existência de possíveis aglomerados formados durante a dispersão do hidróxido na matriz. Embora possuindo boa dispersão do material, quando o filme de PEBD é observado ao microscópio óptico, podem ser notados alguns aglomerados, fato esperado devido à conhecida dificuldade de dispersão de pigmentos inorgânicos em plásticos (85). O aumento no tamanho das partículas provocaria uma alteração na % de radiação refletida difusamente e portanto, uma mudança de cor total.

(c) Aumento da fração cristalina da superfície de polietileno.

Superfícies de alta energia superficial podem agir no sentido de aumentar o grau de cristalinidade dos polímeros. Um dos métodos de modificação de superfícies de polietileno consiste na fusão do polímero sobre metais (ouro, por exemplo). O metal atua fornecendo núcleos de cristalização a superfície do polímero (86). Sendo o hidróxido um sólido de alta energia superficial, poderia estar atuando como nucleador de cristalização para o polietileno no recozimento do sistema (PEBD + hidróxido) a 90°C.

A alteração da morfologia superficial no PEBD poderia provocar uma alteração da % Reflectância difusa e provocar a diferença de cor observada. O controle de polietileno, não possuindo hidróxido, não apresentaria tal cristalização.

(d) Alteração do tamanho de partículas causado por difusão das partículas de hidroxoacetato de ferro(III) de pequenas dimensões.

O polietileno é um polímero de estrutura química simples e estrutura física bem conhecida, e partículas de hidróxido de dimensões variando de 20 a 110 nm são grandes para difusão. Entretanto, pode ocorrer a existência de partículas menores, de 40 - 80 Å (69), cuja difusão pela matriz polimérica quando esta é aquecida, é mais razoável.

No tingimento de fibras têxteis, a difusão do corante pela fibra é de maior importância.

Na temperatura de transição vítrea de uma fibra, ou acima, à medida que a temperatura aumenta, ocorre um aumento do

movimento dos segmentos até que os espaços produzidos são iguais em tamanho ao segmento de cadeia, aumentando assim o volume livre, acessível para difusão do corante (87).

Em plásticos, o coeficiente de difusão decresce com o aumento do tamanho das partículas de diferentes moléculas, como o ocorrido para o caso de carboxilatos de cobre e hidroxibensofenona em polietileno (88).

Numa mesma família química de esteres metílicos, o coeficiente de difusão diminui à medida que aumenta o comprimento molecular de 20 a 40 Å e à medida que aumenta a temperatura de fusão da molécula, o coeficiente aumenta (89).

O aumento do tamanho das partículas causado por esta difusão também poderia causar uma diferença na cor total. Entretanto, devido ao tamanho médio das partículas no sistema em estudo, este é o efeito de menor probabilidade de ocorrência.

4.4 Aplicação da técnica de espectroscopia de reflectância ao estudo de transformação sólido-sólido em sistemas coloidais

A reprodutibilidade das leituras de ERD apresentadas na seção 3.1 e representada pelos valores de DE e s entre 27 leituras da amostra de BaSO₄, revelou-se boa, sendo $DE = 2,3 \times 10^{-1}$ e $s = 8,0 \times 10^{-4}$ unidade AN-40. A reprodutibilidade menor obtida nas diversas leituras em cada amostra utilizada nos experimentos realizados, deveu-se a deficiências na dispersão do hidróxido de ferro em meio às matrizes utilizadas, e não à reprodutibilidade de medida do aparelho. Esse fato é bem exemplificado ao comparar-se às barras de erro, em cada ponto, dos ERD dos filmes de PEBD+hidróxido (onde, de tão pequenas, não puderam ser representadas) e as barras de erro dos ERD das pasti-

lhas de KBr+hidróxido, significativamente maiores.

A aplicação da técnica em caráter complementar a outras, demonstrou ser viável nos sistemas utilizados, de acordo com os resultados experimentais apresentados. ERD foi suficientemente sensível para acompanhar alterações estruturais em partículas coloidais, sejam de tamanho, forma ou estrutura cristalina, observou-se que o ERD é alterado em intensidade e formato tanto nos casos de mudança de tamanho de partícula quanto de estrutura cristalina; pode sofrer alteração de intensidade, mesmo que pequenas, quando as modificações ocorridas nas amostras não podem ser detectadas, por exemplo, por espectroscopia vibracional no IV, como nos casos dos filmes de PEBD+hidróxido aquecidos a 90°C e as amostras de hidroxacetato de ferro(III) tratadas a temperaturas entre 25 e 190°C e depois dispersas em KBr.

Portanto, a aplicação da técnica é viável, mas condicionada à preparação da amostra que deverá ser suficientemente homogênea, de modo que a magnitude da reflectância originada por alterações estruturais seja confiavelmente maior do que aquela originada da não homogeneidade da amostra.

4.5 Perspectivas

Ao longo deste trabalho, muitas questões sobre a técnica e seu escopo foram esclarecidas.

Entretanto, permanece em aberto uma questão fundamental, que se refere à aplicabilidade da técnica, de forma geral, ao estudo cinético da transformação $[Fe(OH)_3]_n \rightarrow \text{Fe}_2O_3$. Os resultados apresentados nesta tese permitem antever o potencial da técnica, mas não são totalmente conclusivos quanto a separação

de efeitos de alterações estruturais.

Um estudo posterior baseado em ensaios clássicos de cinética química poderia ser feito. Neste estudo, ao menos dois resultados deveriam ser obtidos: a equação cinética ou lei da velocidade, partindo da relação Kubelka-Munk (na forma logarítmica (eq. 1.17)) e a separação dos efeitos devido às alterações morfológicas, daqueles devido às alterações cristalográficas.

Para este último estudo, poderia-se partir de diversas dispersões etanólicas do hidroxacetato de ferro(III) de tamanhos de partículas iniciais diferentes, e observar as alterações ocorridas com essas partículas ao cristalizá-las dentro e fora de uma matriz mais adequada do que as utilizadas neste trabalho.

Com o mesmo intuito, pode-se tentar obter filmes poliméricos com $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n$ incorporado, porém mais resistentes às condições experimentais a serem utilizadas.

CAPÍTULO 5
CONCLUSÕES

CONCLUSÕES

No decorrer deste trabalho provou-se ser possível obter filmes poliméricos (PEBD, PVC, Polibutadieno, Parafilm-M) com $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n$ incorporado, de forma homogênea. Para tanto, partiu-se de uma solução do polímero com adição de um surfactante adequado, seguido da adição de quantidade determinada de dispersão etanólica de hidroxacetato de ferro(III).

Foi adaptado um método para a leitura, reprodutível, da reflectância desses filmes. Estes foram dobrados em 3 espessuras e presos em suporte de vidro, a fim de serem levados ao aparelho para leitura.

A dispersão do hidroxacetato de ferro(III), em meio a KBr, possibilita leituras de reflectância reprodutíveis.

O hidroxacetato de ferro(III) cristaliza em meio a KBr.

A Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD) revelou-se adequada ao monitoramento da cristalização do material em estudo; o ERD do material amorfo apresentou-se substancialmente diferente do ERD do material cristalizado pelo aquecimento a 400°C , em meio a KBr.

ERD é sensível a alterações no tamanho de partícula, como constatado pela alteração do formato do espectro, com a formação de um patamar, no aquecimento do material em estudo, a 250°C .

ERD é sensível o suficiente para detectar alterações no formato das partículas, de acordo com o observado nos experimentos de aquecimento dos filmes de PEBD + $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n$ a 90°C .

A técnica de ERD, comparada com a espectroscopia vibracional no IV, demonstrou ser mais sensível no monitoramento de alterações estruturais ocorridas com o hidroxacetato de fer-

ro(III). Na seção 3.4, foi observado que os ERD do material em estudo, apresentaram-se alterados em todas as etapas de aquecimento, enquanto os espectros no IV sofreram alteração significativa, apenas no aquecimento do pó a 250°C e temperaturas maiores.

O λ_d do pó (aquecido fora da matriz de KBr) desloca-se em direção a comprimentos de onda maiores, mais vermelhos, à medida que o pó é aquecido, em especial, a temperatura entre 190 e 780°C.

O material cristalizado, em situ, onde efeitos de alteração de cor por aumento de tamanho de partículas são minimizados, possui cor efetivamente diferente daquele do material cristalizado em forma de pó, onde efeitos de alteração de cor, por aumento de tamanho de partículas, estão presentes e são fortes.

A cor do material semi-cristalizado é significativamente diferente daquela do material cristalizado (ambos em meio a KBr), o que enfatiza a potencialidade da técnica no monitoramento da cristalização.

O ERD fornece informações mais claras a respeito da cristalização do hidroxacetato de ferro(III), em comparação aos valores de DE, como concluído na seção 4.2.

Os valores de DE, DC e DL fornecem informações úteis e complementares ao estudo dos ERD, como observado por ocasião da cristalização do $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n$ disperso em KBr e aquecido a 400°C.

Utilizando-se o sistema AN-40, foi possível discriminar a participação de cada alteração estrutural nas alterações do croma e luminosidade das partículas do sistema em estudo.

Com base nos resultados experimentais apresentados, a Espectroscopia de Reflectância Difusa, provou ser uma técnica apta, a fim de monitorar alterações estruturais ocorridas com o hidroxacetato de ferro(III).

CAPÍTULO 6
REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

1. Czanderna, A.W; Rao,, C.N.R.; Honig, J.M. *Trans. Faraday Soc.* 1958, 54, 1069.
2. Cromer, D.T.; Herrington, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 4708.
3. Rankin, J.K. *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 1973, 56, 112.
4. Sugimoto, T; Matijevic, E. *J. Colloid Interface Sci.* 1980, 74, 227.
5. Saraswat, I.P.; Vaypei, A.C.; Garg, V.K; Sharma, V.K., Prakash, N. *J. Colloid Interface Sci.* 1980, 73, 373.
6. Abreu Filho P.P., Pinheiro, E. A. and Galembeck, F. *Reactivity of Solids* 1987, 3, 241.
7. Jimenez-Mateos, J.M.; Morales, J.; Triado, J.L. *J. Colloid Interface Sci.* 1988, 122,1507.
8. Rao, CNR.; Rao, K.J. "Phase Transitions in Solids" Mc Graw-Hill: New York, 1978, 225-227
9. Robinson, J.W. "Undergraduate Instrumental Analysis" Marcel Dekker, INC: New York, 1978, 492-500.
10. Mc Crone, W.C. "Pigment Handbook" Vol.3 John Wiley & Sons: New York, 1973, 71

11. Gallangler, P.K. "Applications of Mossbauer Spectroscopy" Vol.1 Academic Press: New York, 1976, 211.
12. Richards, L.W. "Pigment Handbook" Vol. 3 John Wiley & Sons. New York, 1973, 89.
13. Hardy, A.C. *J. Opt. Soc. Am.* 1938, 24, 360.
14. Benford, F. *J. Opt. Soc. Am.* 1934, 24, 165.
15. Taylor, A.H. *Sci. Papers Bur. Std.* 1920, 16, 421, apud Wendlandt, W.W.; Hecht, H.G. "Reflectance Spectroscopy" Interscience Publishers: New York, 1966.
16. Shaw, D.J. "Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies" Edgard Blucher: São Paulo, 1975, 2.
17. Orchard, S.E. *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 1968, 51, 44.
18. Kerker, M. "The Scattering of Light and Other Eletromagnetic Radiation" Academic Press: New York, 1969, 312.
19. Wendlandt, W.W. "Modern Aspects of Reflectance Spectroscopy" Plenum Press: New York, 1968, 14.
20. Blevin, W.R.; Brown, W.J. *J. Opt. Soc. Am.* 1961, 51, 975.
21. Pusey, P.N. "Colloidal Dispersions" Royal Society of Chemistry: London, 1982, 129.

22. Sears, F.W.; Zemansky, M.W. "Física" Vol. 2 Ao Livro Técnico; Editora Universidade de Brasília: Rio de Janeiro, 1973, 326.
23. -- "Manual de Iluminação" Centro de Projetos e Engenharia de Iluminação da N.V. Philips Gloeilampenfabrieken. Eindhoven, 1976, 22-1.
24. Kortum, G.; Schottler, H. *Z. Elektrochem.* 1953, 57, 353, apud ref. 26.
25. Kortum, G.; Vogel J. *Z. Physik. Chem.* 1953, 57, 353, apud ref. 26.
26. Wendlandt, W.W.; Hecht, H.G. "Reflectance Spectroscopy" Interscience Publishers: New York, 1966, 56.
27. Allen, E. "Industrial Color Technology" American Chemical Society: Washington, 1972, 90.
28. Judd, D.B.; Wyszecki, G. "Color in Business Science and Industry" John Wiley & Sons: New York, 1975, 427.
29. Ref. 28, p. 444.
30. Ref. 26, p. 64.
31. Moon, P. *J. Opt. Soc. Am.* 1941, 31, 482.

32. Stutz, G.F.A. *J. Opt. Soc. Am.* 1931, 21, 323.
33. Taylor, A.H. *J. Opt. Soc. Am.* 1934, 24, 192.
34. Ref. 26, p. 143.
35. Guerrant, N.B. *J. Agr. Food Chem.* 1957, 5, 207.
36. Nutting, D.R. *J. Opt. Soc. Am.* 1934, 24, 135.
37. Wendlandt, W.W.; Bradley, W.S. *Thermochimica Acta* 1970, 1, 529.
38. Baistrocchi, R. *Annali di Chimica* 1959, 49, 1824.
39. Kulkarni, V.G.; Garn, P.D. *J. Oil Colour Chem. Assoc.* 1986, 185.
40. Ref.26, p. 192.
41. Johnston, R.M. "Pigment Handbook" Vol. 3 John Wiley & Sons: New York, 1973, 229.
42. ASTM, E 308-66 "Spectrophotometry and Description of Color in CIE 1931, System".
43. Ref. 18, p.402.
44. Ref. 28, p.376.

45. Zollinger, H.R. *Química Têxtil* 1985, 11,7.
46. Ref. 28, p.106.
47. Ref. 28, p.81.
48. Ref. 28, p.42.
49. Ref. 28, p.61.
50. Wyszecski, G.; Stiles, W.S. "Color Science" John Wiley & Sons: New York, 1967, 263.
51. Ref. 28, p.144.
52. Ref. 28, p.377.
53. Billmeyer, Sr., F.W.; Saltzman, M. "Principles of Color Technology" John Wiley & Sons: New York, 1966, 41.
54. Catálogo do Colorímetro RFC 3 - Zeiss.
55. Ref. 28, p. 319.
56. DIN-6174 "Farbmetrische Bestimmung von Farbabstanden".
57. Ref. 22, p. 327.
58. Mitton, P.B. "Pigment Handbook" Vol.3 John Wiley & Sons: New York, 1973, 308.

59. Gerstner, W. *J. Dil Col. Chem. Assoc.* 1966, 49, 954.
60. Ref. 58, p.312
61. Skillman, D.C.; Berry, C.R. *J. Chem. Phys.* 1968, 48, 3297.
62. Bate, G. "Ferromagnetic Materials" Vol. 2: Amsterdam, 1980., Cap. 7.
63. Herman, E. "Characterization of Powder Surfaces" Academic Press: New York, 1976, 209.
64. Love, C.H. "Pigment Handbook" Vol. 1 John Wiley & Sons: New York, 1973, 334.
65. Buttignol, V. *J. Paint Technol.* 1968, 40, 480.
66. Kerker, M.; Scheiner, P.; Cooke, D.D.; *J. Colloid Interface Sci.* 1979, 71,176.
67. Scheiner, P. "Preparation and Optical Properties of Colloidal Ferric Hydrous Oxides" Ph.D. Thesis, Clarckson College of Tecnology, Potsdam, New York (1979). apud ref. 66
68. Matijevic, E.; Scheiner, P. *J. Colloid Interface Sci.* 1979, 63, 509.
69. Joekes, I. "Óxidos de Ferro (III) - Dispersão em Etanol" Tese de Mestrado, Instituto de Química, USP, 1980.

70. Jafelicci, Jr., M. "Hidróxidos de Ferro(III): Preparação em meio não aquoso e Caracterização" Tese de Doutorado, Instituto de Química, USP, 1984.
71. Schwertman, U.; Fisher, W.R. *Geoderma* 1973, 10, 237.
72. Hauffman, K.; Hazel, F. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1975, 37, 1139.
73. Jafelicci Jr., M.; Conforto, E.; Galembeck, F. *Colloids and Surfaces* 1987, 23, 69.
74. Lozano, R.D. "El Color y su Medición" Editorial America Le. Buenos Aires, 1978, 311.
75. Kishner, S.J. *J. Opt. Soc. Am.* 1977, 67, 772.
76. Billmeyer, Jr., F. W.; Campbell, E.D.; Marcus, R.T. *Applied Optics* 1974, 13, 1510.
77. Trinks, W. *Ann. d Physik* 1935, 22, 561, apud ref. 17.
78. Godlov, H. *J. Opt. Soc. Am.* 1945, 30, 658.
79. Abreu Filho, P.P. "Termólise de Hidrossais de Ferro III" Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, 1987.
80. Doremus, R.H. *J. Chem. Phys.* 1965, 42, 414.

81. Bittencourt, E. "Química dos Corantes" Vol.2 Programa de Difusão de Tecnologia, Centro de Tecnologia - UNICAMP, Campinas, 1987, 25.
82. Ref. 41, p.255.
83. Morgan, J. *J. Oil Col. Chem. Ass.* 1987, 70, 34.
84. Lewandowska, C.E.A. *J. Oil Col. Chem. Ass.* 1987, 70, 70.
85. Devaleria, R.E. "Fourth International Conference on Polypropylene Fibres and Textiles" East Midlands Conference - Centre University of Nottingham 23-25 september, 1987, 28/1.
86. Schonhorn, H.S. "Adhesion and Bonding" Wiley-Interscience: New York, 1971. apud Baumhardt, R.N. "Modificação Superficial de Polímeros", Tese de Mestrado, Instituto de Química, USP, 1980.
87. Ref. 81, Vol.3, p.7.
88. Allara, D.L.; White, C.W. "Stabilization and Degradation of Polymers" eds. D.L. Allara and W.L. Hawkins, ACS No.169. Washington D.C., 1978, 273, apud Comvn, J. "Polymer Permeability" Elsevier Applied Science Publishers Ltd. Essex, 1985.

89. Moisan, J.V. *Europ. Polym. J.* 1981, 17, 857, apud Comvn, J. "Polymer Permeability" Elsevier Applied Science Publishers Ltd.: Essex, 1985.