

GELIFICAÇÃO TERMORREVERSÍVEL EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE POLIFOSFATO DE ALUMÍNIO

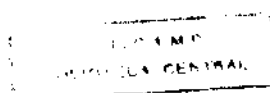
Tese de Doutorado

Emília Celma de Oliveira Lima

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck



Janeiro de 1995



Ann. 00069759-1

UNIDADE IQ
N.º CHEQUE 4
V. 24702
R. 433/95
R. 23/05/95

Banca Examinadora

Prof. Dr. Fernando Galembeck (orientador)

Prof. Dr. Michel André Aegerter

Prof. Dr. Celso Valentim Santilli

Prof. Dra. Maria Isabel Felisberti

Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas

Este exemplar corresponde à redação final da tese de doutorado, defendida por *Emília Celma de Oliveira Lima* e aprovada pela comissão julgadora em 12 de janeiro de 1995.

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Fernando Galembeck', is written over a horizontal line.

Prof. Dr. Fernando Galembeck

(Presidente da banca)

À memória dos meus pais

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Ao Prof. Dr. Fernando Galembeck por todos os seus ensinamentos, pela orientação, interesse pelo trabalho, oportunidades oferecidas e incentivo;

A todos os meus professores e especialmente ao Prof. Miguel Cunha Filho por todos os seus ensinamentos, pelo seu otimismo e dedicação aos jovens estudantes de química, e pelo ser humano impar que é;

Ao José Machado Moita Neto pelo auxílio na interpretação dos espectros RMN e por todas as discussões e ao Prof. Fred Yukio Fujiwara pelas críticas e sugestões;

Ao Massami e à Marisa, pelas discussões, cooperação, auxílio nos desenhos e amizade;

À Maria do Carmo por todo o auxílio no laboratório e amizade ao longo desses anos e a todos os funcionários do Instituto de Química da UNICAMP;

A todos os amigos de laboratório pela convivência e colaboração;

A todos os meus amigos, especialmente a Ivete e Silvia Helena pelo imenso apoio.

Ao Departamento de Química Geral e Inorgânica da Universidade Federal de Goiás pelo apoio;

À FAPESP pela bolsa concedida;

À todos que contribuíram para a realização desse trabalho.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	iii
I. INTRODUÇÃO	1
I.1 Géis	1
I.1.1. Géis termorreversíveis.....	5
I.1.2. Aplicações de géis.....	8
I.2. O processo sol-gel; vidros obtidos de géis.....	8
I.2.1. Envelhecimento de géis.....	11
I.2.2. Secagem de géis	13
I.3. Polieletrólitos	16
I.3.1. Fosfatos condensados como polieletrólitos.....	17
I.4. Interações de polifosfatos com íons metálicos	20
I.5. Vidros e géis de fosfatos	21
I.6. Antecedentes	22
I.7. Objetivos	23
II. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
II.1. Materiais	24
II.2. Metodologia	25
II.2.1. Diagrama de formação de géis.....	25
II.2.2. Fracionamento do polifosfato de sódio.....	27
II.2.3. Síntese de polifosfato de sódio.....	28
II.2.4. Obtenção de espectros RMN de ^{31}P de polifosfato de sódio	28
II.2.5. Experimentos de espalhamento de luz durante a gelificação de soluções de polifosfato de alumínio.....	28
II.2.6. Obtenção de espectros RMN de ^{31}P e ^{27}Al de soluções e géis de polifosfato de alumínio	29
II.2.7. Medidas de condutividade	30
II.2.8. Envelhecimento de gel e formação de vidro.....	31
II.2.8.1. Obtenção do xerogel e do vidro.....	31
II.2.8.2. Estudo da sinérese	31
II.2.8.3. Análise química do xerogel e do vidro	32
II.2.8.4. Análise instrumental do xerogel e do vidro.....	33

III. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	34
III.1. Diagrama de formação de géis de polifosfato de alumínio.....	34
III.2. Fracionamento do polifosfato de sódio.....	38
III.3. Determinação do tamanho médio de cadeia de polifosfato de sódio por RMN de ^{31}P	38
III.4. Influência do tamanho médio da cadeia de polifosfato de sódio na formação de géis de polifosfato de alumínio.....	43
III.4.1. Diagrama de formação de géis usando frações com diferentes tamanhos médios de cadeias.....	44
III.4.2. Síntese e caracterização de polifosfato de sódio de cadeia longa	44
III.4.3. Efeito do tamanho médio de cadeia de polifosfato de sódio sobre a temperatura de gelificação de soluções de polifosfato de alumínio	47
III.5. Acompanhamento do processo de gelificação por espalhamento de luz	49
III.6. Estabilidade das soluções formadoras de géis termorreversíveis	50
III.7. Medidas de condutividade	54
III.8. Estudo das soluções e géis de polifosfato de alumínio por RMN de ^{31}P e ^{27}Al	55
III.8.1. Espectros RMN de ^{31}P	55
III.8.2. Espectros RMN de ^{27}Al	61
III.9. Envelhecimento de géis de polifosfato de alumínio e formação de vidros	66
III.9.1. Caracterização estrutural do xerogel e do vidro de polifosfato de alumínio.....	74
III.10. Verificação da extensão da formação de géis a outros sistemas polifosfato-metal trivalente.....	81
IV. DISCUSSÃO	81
V. CONCLUSÃO	91
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92

RESUMO

A mistura de soluções aquosas de polifosfato de sódio e de um sal de alumínio (nitrato, cloreto ou sulfato), leva à formação de géis termorreversíveis. Soluções que gelificam acima da temperatura ambiente tornam-se novamente líquidas, ao serem resfriadas. Em algumas composições, os géis se formam à temperatura ambiente. Este tipo de comportamento é conhecido em sistemas poliméricos mas não foi anteriormente observado em sistemas puramente inorgânicos.

A formação de gel foi observada usando tanto polifosfato polidisperso como frações de polifosfato de sódio obtidas por precipitação fracionada e caracterizadas por RMN ^{31}P . O grau médio de polimerização destas frações varia de 5,9 a 19,8. Os resultados experimentais mostram que a temperatura de gelificação é diretamente dependente da relação molar P/Al utilizada, do tamanho da cadeia de polifosfato e da presença de outros ânions na solução.

As interações entre alumínio e polifosfato foram estudadas por espectroscopia RMN de ^{31}P e ^{27}Al . Foram obtidos espectros de soluções formadoras de géis em várias relações P/Al e temperaturas. A comparação entre os espectros das soluções obtidos em várias temperaturas mostra somente pequenas alterações associadas à formação do gel, o que sugere que a fração de grupos alumínio e fosfatos envolvidos na transformação solução-gel é pequena. Isso foi confirmado através de medidas de condutividade durante a gelificação. Os grupos químicos responsáveis pela formação da rede são principalmente $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PO}_3)_2$, com a participação de grupos terminais da cadeia de polifosfato. Os espectros RMN de ^{27}Al mostram que existe sempre uma grande quantidade grupos $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ no gel; por outro lado, os espectros RMN de ^{31}P mostram que a maioria dos íons fosfatos estão associados.

O tempo necessário para a liquefação do gel após o resfriamento aumenta com a temperatura de formação do gel e com o tempo de aquecimento durante a formação do mesmo.

Os géis formados à temperatura ambiente sofrem sinérese, que resulta na formação de fluidos viscosos e facilmente moldáveis, os quais enrijecem por secagem ao ar, tornando-se vítreos. Os géis secos e os vidros foram caracterizados por análise química, espectrofotometria no infravermelho e Raman. Imagens espectroscópicas de perda de energia (ELSI) de fragmentos

do vidro mostram a existência de domínios ricos em alumínio, dispersos em uma matriz de fosfato.

A formação de géis termorreversíveis no sistema polifosfato-alumínio pode ser interpretada considerando a termodinâmica de hidratação dos íons e a grande conectividade, tanto do cátion como do ânion. É proposto um modelo para a formação dos géis termorreversíveis de polifosfato de alumínio, que é consistente com todas as informações obtidas experimentalmente.

ABSTRACT

Admixture of aqueous sodium polyphosphate solutions and aluminum salts (nitrate, sulfate and chloride) lead to the formation of thermoreversible gels. Gels formed above room temperature change back to clear solutions, upon cooling. For some compositions, gel formation happens at room temperature. This behavior was observed in polymeric systems, but it has not been previously described for a purely inorganic system.

Gel formation was observed using polydisperse sodium polyphosphate as well as various polyphosphate fractions obtained by fractional precipitation and characterized by ^{31}P -NMR spectra. The average degree of polymerization of the fractions ranged from 5.9 to 19.8. The temperature of gel formation depends on the actual P/Al ratio, on polyphosphate chain size and on the other anions within the solution.

The aluminum-polyphosphate interactions were examined by ^{31}P -NMR and ^{27}Al -NMR spectroscopy of aluminum polyphosphate gel-forming solutions, at various P/Al ratios and temperatures. The fraction of aluminum and phosphate groups actually involved in the sol-gel transformation is small, as evidenced by the comparison of spectra of solutions of various P/Al ratios and temperatures, which shows that only minor spectral changes are associated with gel formation. This is confirmed by conductivity measurements. Chemical complexes responsible for network formation are mainly $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PO}_3)_2$ groups, in which the phosphate ligands are chain terminals. Within the gels, there is always a large fraction of $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ groups, as evidenced by ^{27}Al -NMR spectra; on the other hand, ^{31}P -NMR spectra show that most phosphate ions are bound.

Times required for gel liquefaction, which is obtained by cooling, increase as the gel formation temperature and the time during which the gel was kept at higher temperatures increases.

Gels formed at room temperature undergo syneresis, yielding viscous fluids that can be molded and become glassy by drying at room temperature. Dried gels and glasses were examined by chemical analysis, infrared and Raman spectroscopy. Energy-loss spectroscopic imaging of glass fragments revealed the existence of aluminum-rich domains, disperse in a phosphate-rich matrix.

A model is proposed for gel formation, which main features are: i) gelation is due to the formation of a supramolecular ionic network, by association of the high-connectivity aluminum and polyphosphate ions; ii) temperature-dependent gelation is related to the large heats of hydration of both anions and cations, with cause a sharp dependence of the extent of ion association with the temperature.

I. INTRODUÇÃO

I.1.1. Géis

O termo gel tem sido usado ao longo dos anos para classificar um grande número de substâncias com as mais variadas composições e estruturas.

Dentre os sistemas assim denominados, alguns exemplos típicos são: os géis formados por resfriamento de soluções aquosas de polímeros biológicos, como a gelatina, pectina e agarose, bem como soluções diluídas de cloreto de polivinila em di (2-etilhexil) ftalato; macromoléculas intumescidas com solventes como o copolímero estireno-divenilbenzeno; sílica gel, quando intumescida; géis de pentóxido de vanádio e outros óxidos de metais; mesofases de sabões e fosfolipídios. Todos esses géis são materiais moles e semelhantes a sólidos, que contêm uma quantidade considerável de líquidos. O termo gel é empregado também para designar sistemas secos, ou seja sistemas que não contêm solventes de baixa massa molar, como por exemplo a sílica gel seca e as borrachas reticuladas. [1-3]

A palavra gel foi introduzida no século passado por Thomas Graham, em uma época em que a constituição química das substâncias, mesmo das mais simples, não podia ser conhecida como é hoje. Muitos dos princípios físico-químicos aplicáveis à matéria condensada ainda não haviam sido formulados. Naquela época era natural a classificação das substâncias em termos de características fenomenológicas manifestadas pelas propriedades e comportamentos macroscópicos.

O fato do termo gel ser aplicado a uma variedade tão grande de substâncias, que interessam a cientistas de diferentes áreas, como químicos, físicos, engenheiros químicos, biólogos, médicos, etc., conduziu à impossibilidade se chegar a um consenso sobre a definição de um gel. Através de uma rápida consulta à literatura é possível encontrarmos várias definições para o termo.

O livro texto de físico-química P.W. Atkins traz a seguinte definição [4]: "Um gel é uma massa semi-rígida de um sol liofóbico, no qual o meio de dispersão foi absorvido pelas partículas do sol".

A Encyclopedia of Polymer Science and Engineering traz essa definição [5]: "Um gel é uma rede polimérica reticulada intumescida em um meio líquido. Suas propriedades dependem fortemente da interação entre esses dois componentes".

O dicionário Webster's traz as seguintes definições para os termos gel e geléia [6]: "Gel é uma substância semelhante à geléia, formada por uma solução coloidal em sua fase sólida. O oposto de gel é o sol"; "Geléia é um alimento semisólido, mole, parcialmente transparente, resultante do resfriamento de sucos de frutas fervidos com açúcar".

A dificuldade em se definir um gel foi reconhecida há mais de meio século, quando D. Jordan Lloyd fez as seguintes considerações em seu trabalho, "The problem of gel structure" [7]:

"Gel é a condição coloidal que é mais fácil de reconhecer do que definir; além disso, o próprio reconhecimento pode ser confuso pelo fato de que os limites entre o sol e o gel não são nítidos e consistem de uma mudança gradual. Por essa razão alguns pesquisadores classificam como géis sistemas que outros excluem. Somente uma regra parece ser aceita para todos os géis, é que eles são constituídos por dois componentes. Um é um líquido e o outro, que é a substância responsável pela gelificação, é um sólido. O gel tem as propriedades mecânicas de um sólido, isto é ele pode se auto sustentar e manter a sua forma sob esforço mecânico e apresenta o fenômeno de contração. Não há necessidade de se admitir que todos os géis possuem a mesma arquitetura molecular, porém não existe dúvida de que todos eles possuem uma fase sólida."

Os trabalhos de Flory e Stockmayer sobre teoria de gelificação em polimerizações não-lineares e reticulação de cadeias poliméricas lineares tiveram uma grande importância no estudo dos géis [8-10]. Desde então a maioria dos esforços no estudo de géis foram direcionados no sentido de incluir características estruturais nas definições, como: a formação de rede, a estrutura tridimensional, e a conectividade.

Com base nesse critério, P. H. Hermans atribui o termo gel aos sistemas que possuem as seguintes características [1]:

- a) são dispersões coloidais de pelo menos dois componentes;
- b) exibem propriedades mecânicas características do estado sólido;

c) tanto o componente disperso como o meio dispersante se estendem de forma contínua por todo o sistema.

Essa definição exclui sistemas de um componente, como por exemplo um polímero linear completamente reticulado, o que é conflitante com a teoria da gelificação de Flory -Stockmayer. Porém no decorrer de seu tratado sobre géis, Hermans inclui na família dos géis, as substâncias que são capazes de intumescerem na presença de um segundo componente.

Em 1974, Flory propôs a classificação dos géis baseado no critério estrutural e os subdividiu em quatro tipos [11]:

- (1) Estruturas lamelares bem ordenadas, incluindo mesofases.
- (2) Redes poliméricas covalentes, completamente desordenadas.
- (3) Redes poliméricas formadas por agregação física; predominantemente desordenadas, mas com regiões de ordem local.
- (4) Estruturas particuladas, desordenadas.

Géis de sabões e fosfolipídios são exemplos típicos do primeiro tipo. Lamelas bem definidas assumem um arranjo paralelo originando um certo ordenamento a curta distância. Géis com essas estruturas são formados por perfluorocarboxilatos em meio aquoso e por montmorillonita. As forças entre as lamelas podem ser eletrostáticas e de longo alcance. Nos fosfolipídios, as forças dominantes são as interações dipolares e as forças de van der Waals.

Os géis do segundo tipo são completamente desordenados. A continuidade da estrutura é promovida por uma rede tridimensional ramificada, compreendendo unidades estruturais ligadas covalentemente umas às outras. Pelo menos algumas dessas unidades devem ser polifuncionais; isto é, elas devem ser ligadas a mais que duas outras unidades. A rede é considerada como sendo constituída de um único componente (do ponto de vista macroscópico) e o seu peso molecular pode ser considerado infinito. Exemplos de géis do tipo 2 são: borrachas vulcanizadas, a proteína elastina, polímeros formados por condensação de reagentes polifuncionais, copolímeros vinil-divinil, resinas alquídicas e fenólicas, filmes de tintas e ácidos polisilícicos.

Os géis dessa classe geralmente podem ser intumescidos por solventes adequados, tendo um grande aumento em seu volume. Eles são insolúveis em solventes que não atacam sua estrutura química covalente. O módulo de elasticidade desses géis depende da densidade de pontos de reticulação na rede, e é baixo nas redes exemplificadas por borrachas vulcanizadas.

Os géis do tipo 3 são constituídos de moléculas, de estruturas usualmente lineares, mas de tamanho finito. As moléculas são ligadas através da formação de cristalitos envolvendo pacotes de cadeias, ou por hélices duplas ou triplas formadas por sequências de segmentos de cadeias diferentes que tornam-se unidas por outras hélices. No caso da gelatina são formadas triplas hélices iguais àquelas do colágeno nativo, que em altas concentrações são agregadas para formar pequenos domínios cristalinos. Em baixas concentrações, as triplas hélices são dispersas individualmente sem apresentarem agregação na forma de cristalitos. Somente uma pequena fração da gelatina pode ser envolvida na formação dos domínios cristalinos. Esses domínios ordenados desempenham o papel das ramificações polifuncionais ou dos pontos de reticulação no gel do tipo 2. Isto é, eles promovem a formação de uma rede infinita que se estende continuamente através do sistema. Em altas concentrações de gelatina, a funcionalidade dessas conexões inter-cadeia pode ser bastante grande, dependendo da dimensão da seção transversal do pacote de cristalitos.

A quarta categoria de géis inclui precipitados floculentos, que consistem usualmente de partículas com grande anisotropia geométrica. Exemplos dessas estruturas são agulhas ou fibrilas que formam redes reticulares de fibras, como as observadas em géis de pentóxido de vanádio. Podemos ainda incluir nessa categoria os géis formados pela agregação de proteínas. A gelificação de proteínas ocorre geralmente em condições que promovem a sua desnaturação parcial. A proteína pode ser fibrilar (protofibrilas de colágeno dispersas) ou globular (soro albumina). As interações responsáveis pela agregação estrutural das partículas de proteínas na forma de gel nesses exemplos podem não ser específicas. Porém interações específicas são responsáveis pela gelificação em estágios iniciais da coagulação de fibrina e em interações antígeno-anticorpo.

Em seu artigo, Flory deixa claro que uma característica essencial de um gel é o seu comportamento semelhante ao de um sólido. Quando deformados, os géis devem responder como corpos elásticos, contudo devem possuir baixo módulo de elasticidade.

Mais recentemente, em 1993, K. Almdal e colaboradores propuseram a seguinte definição baseada na descrição reológica das características fenomenológicas dos géis [12]:

a) Um gel é um sólido mole ou um material semelhante a um sólido formado por dois ou mais componentes, sendo um deles um líquido, presente em grande quantidade.

b) Os géis são caracterizados pela ausência de um módulo elástico de equilíbrio (no sentido termodinâmico), e por um módulo de armazenamento ($G'(\omega)$), que exibe um patamar pronunciado que se estende por tempos da ordem de segundos, bem como um módulo de perda ou dissipação ($G''(\omega)$), que é consideravelmente menor que o módulo de armazenamento na região do patamar.

1.1.1.1. Géis termorreversíveis

Os primeiros relatos de gelificação termorreversível datam de quase um século e se referem à gelificação termorreversível em soluções de gelatina. Soluções aquosas dessa substância, cuja viscosidade pouco difere da viscosidade da água pura, quando resfriadas são transformadas em um gel, que se liquefaz ao ser novamente aquecido à temperatura inicial. A rápida reversibilidade dessa transformação sugere que nesse processo não estão envolvidas a formação ou quebra de ligações covalentes, e que a formação do gel deve ser atribuída a interações de outra natureza.

A interpretação detalhada desse fenômeno só foi possível após diversas décadas de estudo. As investigações mostraram que soluções de gelatina sofriam um considerável aumento em sua atividade ótica na faixa de temperatura em que ocorre a formação ou a liquefação do gel. Essa mudança na atividade ótica também foi observada em soluções muito diluídas, nas quais não se verificava a formação de géis. Essa observação juntamente com outros estudos levaram à conclusão de que haveria uma mudança nas propriedades da proteína e que esta era independente do processo de gelificação. Posteriormente foi constatado que os géis de gelatina obtidos de soluções mais concentradas, apresentavam padrões claros de difração de raios X, que foram atribuídos a domínios com ordenamentos cristalinos dentro do gel [13].

A dependência da temperatura de fusão do gel, T_m , com a massa molecular, M e com a concentração, c , da solução de gelatina foi estudada por Eldridge e Ferry [14]. Considerando que a formação de um ponto de contato a partir da interação entre duas regiões da cadeia de polímero pode ser

representada como um equilíbrio de associação do tipo $2A \leftrightarrow A_2$, e que T_m corresponde a uma temperatura na qual um número suficiente de contatos podem ser formados para originar uma rede tridimensional, que se estende por todo o volume do sistema, eles obtiveram a relação

$$-\left(\frac{d \ln c}{dT_m}\right)_M = \frac{\Delta H}{RT_m^2 M}$$

onde ΔH é a entalpia média que caracteriza a formação de contatos. Os valores obtidos para ΔH foram extremamente altos, indicando que a formação de cada ponto de reticulação pode envolver um número considerável de resíduos de aminoácidos da cadeia proteica. Também foi constatado que os valores de T_m e de ΔH dependem da temperatura atingida pelo gel. Nesse caso, desgelificação (ou fusão do gel) não é uma transição de fase.

Depois da elucidação de estrutura do colágeno, proteína da qual a gelatina é derivada, chegou-se a um completo entendimento da transformação solução-gel-solução.

As partículas de colágeno são formadas por cadeias polipeptídicas entrelaçadas na forma de um bastão. Em soluções, acima de T_m , esta estrutura se desintegra, formando cadeias polipeptídicas isoladas, enroladas aleatoriamente (solução de gelatina). Em concentrações adequadas, quando a temperatura da solução é reduzida abaixo de T_m , a reconstituição da estrutura do colágeno se torna muito improvável, uma vez que diferentes partes de diferentes cadeias podem se associar, formando uma estrutura tridimensional contínua, tornando impossível a reconstituição dos bastões. A Figura 1 apresenta uma representação esquemática dessas transformações. A estrutura tridimensional é o gel, que torna a se liquefazer acima da temperatura de fusão, T_m .

Outros polissacarídeos como a agarose, o ágar, a carragenana, e o ácido hialurônico também apresentam essa transformação solução-gel-solução, sob diversas condições. Investigações em fibras obtidas da carragenana mostraram que o mecanismo de formação do gel é semelhante ao observado nas soluções de gelatina [15].

Gelificação termorreversível também ocorre em um grande número de polímeros sintéticos. Exemplos desses polímeros são: poli(cloreto de vinila)

(PVC) [16], poli (*n*-butil metacrilato) (PBMA) [17] e o copolímero poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno) [16]. Nesses sistemas, o fenômeno ocorre usualmente em concentrações maiores do que aquelas empregadas em soluções de gelatina e a temperatura de fusão se estende sobre uma faixa

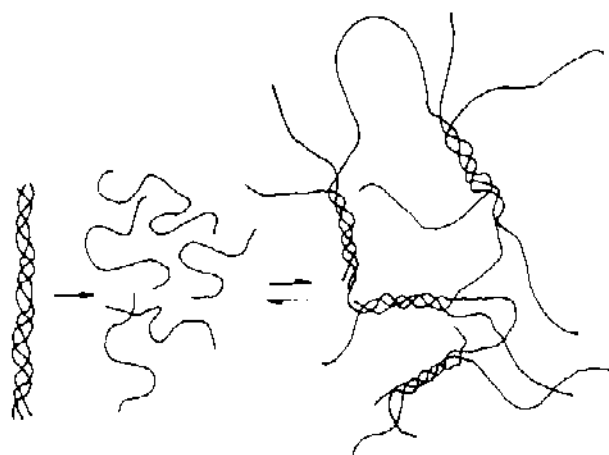


Figura 1. Representação esquemática da transformação colágeno- solução de gelatina-gel de gelatina [13].

muito maior de temperaturas. Nesses polímeros, o mecanismo de gelificação é atribuído à cristalização ou separação de fases [17].

No caso de polímeros que não cristalizam na forma sólida, a gelificação é atribuída à "natureza copolimérica" das moléculas do polímero. O polímero pode conter algumas sequências de segmentos cristalizáveis, que cristalizam formando uma rede, na qual as junções são os domínios cristalinos. As partes não cristalizáveis das cadeias não fazem parte desse ordenamento; elas permanecem em solução, o que evita que o polímero separe fases devido à cristalização de alguns segmentos.

Outros pontos que tem sido discutidos a respeito da gelificação via cristalização é a influência da taticidade [18] e em alguns casos argumenta-se que a cristalização por si só não é responsável pela gelificação. Ela contribui somente para a estabilidade do gel devido à formação dos pontos de junção microcristalinos.

A explicação para a gelificação via separação de fases é baseada em diversas observações experimentais que permitiram a construção do seguinte

modelo [19-20]: na ausência de interações polímero/polímero especificamente favoráveis na solução macromolecular, os contatos entre segmentos de diferentes cadeias poliméricas podem conduzir a uma rede estatisticamente flutuante, devido à formação de junções com tempos de vida muito curtos. Quando existem interações suficientemente favoráveis, forma-se uma rede com junções mais estáveis que possibilitam a formação do gel macroscópico. Se ocorre a separação de fase na solução do polímero antes da gelificação, observa-se a formação de agregados compactos. A gelificação não é governada somente pelas características do polímero, e sim pelas características do sistema como um todo, onde as interações específicas solvente/polímero e polímero/polímero desempenham papéis importantes.

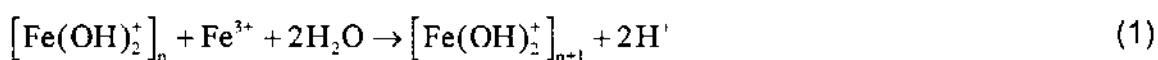
1.1.1.2. Aplicações de géis [21]

Exemplos de aplicações de géis são: na indústria de alimentos como alimentos propriamente ditos ou como agentes espessantes; na indústria farmacêutica como matriz para algumas enzimas, cuja atividade pode ser controlada pelo estado do gel ou como veículos para medicamentos; como membranas e peneiras moleculares em eletroforese e cromatografia; técnicas usadas na indústria de petróleo e gás natural empregam géis para fraturar rochas e solos; géis à base de óleos são usados para recobrir componentes eletrônicos e protegê-los contra umidade; géis são usados como lentes de contato graças à sua permeabilidade ao oxigênio e à água, que permitem o uso da lente por maior período; são usados como absorventes em geral e na purificação de solventes. Nos últimos quarenta anos, géis têm sido empregados como precursores de vidros e cerâmicas estruturais, através do processo sol-gel, que será tratado no tópico a seguir.

1.2. O processo sol-gel: vidros e cerâmicas obtidos de géis

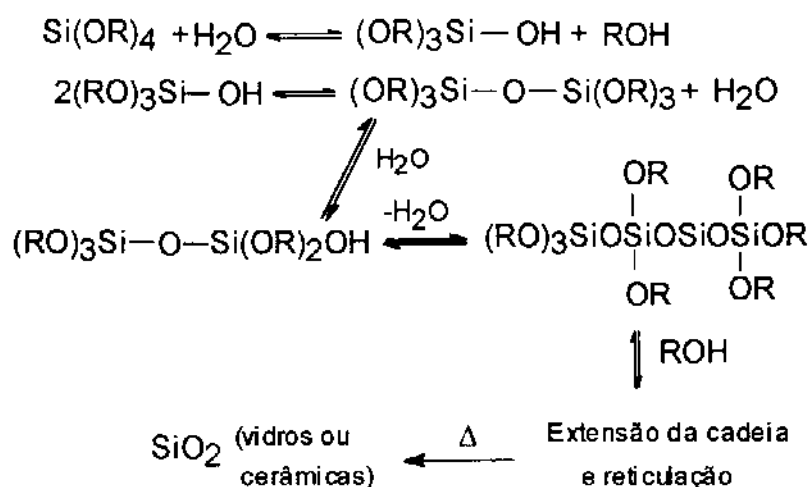
O termo "processo sol-gel" é usado para descrever a síntese de óxidos, vidros e cerâmicas inorgânicos a partir de soluções [22-26]. A literatura descreve duas rotas para o processo sol-gel, que dependem dos precursores utilizados. A via inorgânica que utiliza uma solução aquosa de um sal

inorgânico e a via orgânica, que utiliza como precursor um composto organometálico [25]. Na via inorgânica o gel é obtido pela hidrólise e polimerização em solução aquosa de um sal inorgânico através da variação do pH. O mecanismo sugerido para a formação e envelhecimento do gel de hidróxido de ferro (III) envolve a condensação de espécies monoméricas $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{OH})_n]^{(3-n)+}$ para formar polímeros nos quais os íons Fe^{3+} estão ligados por grupos OH^- (reação de olação, equação 1) ou íons O^- (reação de oxolação, equação 2).



A polimerização por olação é um processo reversível que predomina nos primeiros estágios da polimerização e envolve o equilíbrio de várias espécies. A oxolação é uma reação muito mais lenta que a olação e é irreversível, ou seja, a adição de ácido à solução onde complexos $[\text{FeO}(\text{OH})]_n$ estão presentes, não reestabelece as condições iniciais.

A via orgânica envolve a hidrólise e condensação de alcóxidos; os processos mais comuns empregam alcóxidos de elementos como silício, boro, titânio e alumínio. Em meio aquoso, os grupos alcóxidos são hidrolisados e substituídos por grupos hidroxilas. A velocidade de hidrólise é lenta e pode ser catalisada por ácidos ou bases. A sequência de reações de um alcóxido de silício é:



A gelificação ocorre com o crescimento das cadeias poliméricas e formação de pontos de reticulação, resultando na formação de uma rede tridimensional, que ocupa todo o volume do sistema. Nesse estágio (ponto de gel) a viscosidade e a elasticidade aumentam rapidamente. O gel recém formado é um material viscoelástico composto de duas fases interpenetrantes: a fase líquida e a fase sólida.

Uma grande vantagem do processo sol-gel, é que a gelificação pode ser feita em moldes, obtendo-se a forma desejada do objeto logo na etapa de gelificação. Alguns géis podem ser orientados por extrusão ou cisalhamento. Além disso, o processo permite a obtenção de fibras e filmes finos. O processo de secagem do gel pode ser feito por evaporação, cujo produto de secagem é denominado xerogel, ou por extração super crítica, cujo produto de secagem é um aerogel. A consolidação do gel para a obtenção de vidros e cerâmicas densos é feita por tratamento térmico e sinterização. A Figura 2 apresenta um resumo geral do processo sol-gel na obtenção de vidros e cerâmicas.

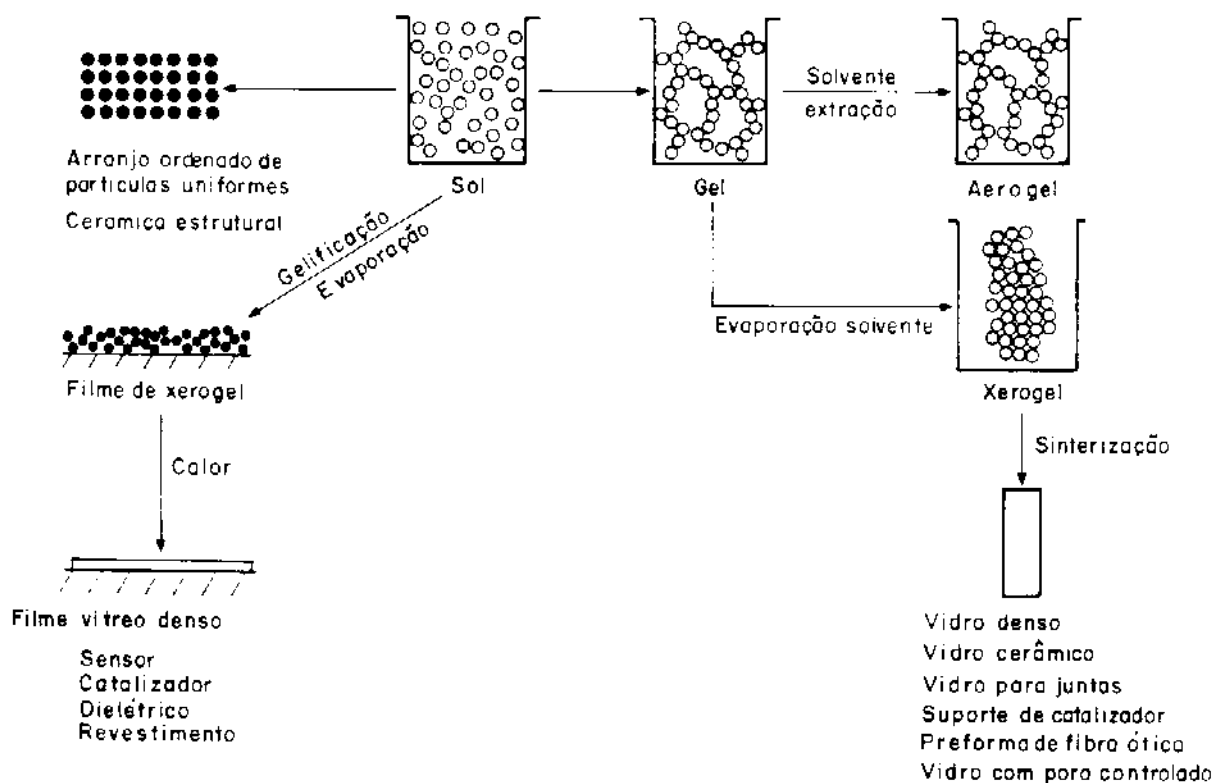
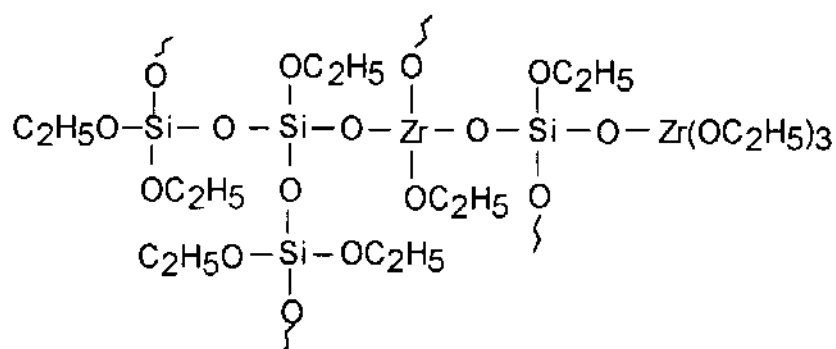


Figura 2. Representação esquemática do processo sol-gel. [27].

A química do processo sol-gel pode ser feita sob medida; é possível projetar-se novos vidros ou cerâmicas com propriedades específicas. Por exemplo, alcóxidos de dois ou mais metais podem ser misturados em diversas proporções para formar vidros ou cerâmicas multicomponentes com homogeneidade a nível molecular. Isso é possível, porque a mistura é feita em meio líquido, o que permite uma completa distribuição dos componentes. O esquema abaixo apresenta a estrutura de um gel formado pela hidrólise de uma mistura de $\text{Zr}(\text{OEt})_4$ e $\text{Si}(\text{OEt})_4$.



O desenvolvimento de silicatos organicamente modificados, *cerâmeros*, tem resultado na obtenção de vários novos materiais. Filmes transparentes e flexíveis de poliimida têm sido sintetizados contendo dispersões homogêneas de agregados nanométricos de SiO_2 e TiO_2 [28]. Materiais híbridos também têm sido preparados incorporando blocos de poli(óxido de tetrametileno) terminados em hidroxilas (PTMO) de massa molecular entre 650 e 2000 em vidros de tetraetoxisilano [27].

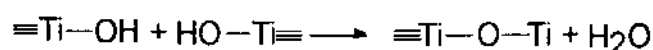
Esses materiais contêm regiões de polímeros orgânicos interpenetradas por polímeros inorgânicos. Embora o polímero orgânico seja bem disperso, tem sido observado um certo grau de separação de fases [29]. As aplicações de *cerâmeros* incluem adesivos para superfícies vítreas [30], membranas [31] e revestimentos.

1.2.1. Envelhecimento de géis

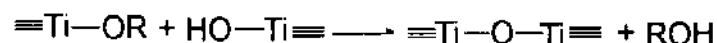
Quando o gel é mantido em contato com o meio líquido em que foi formado, uma série de transformações continua ocorrendo no sistema ao longo

do tempo, em um processo denominado envelhecimento. As transformações que ocorrem durante o envelhecimento do gel são: polimerização ou policondensação (aumento da conectividade de elementos da rede do gel); sinérese (contração espontânea do gel com expulsão do solvente); espessamento (aumento no tamanho dos poros e redução na área superficial através de dissolução e reprecipitação) e segregação (separação de fase ou cristalização) [32].

Em géis de sílica obtidos a partir de alcóxidos, a policondensação é uma consequência das reações de condensação que continuam ocorrendo devido à alta concentração dos reagentes. A continuação das reações de condensação causa um aumento na formação de ligações, que resulta na sinérese do gel. Em géis de titânia feitos de alcóxidos [33], a contração do gel é produzida pelas reações:



e



Em géis de sílica, a velocidade de contração durante a sinérese tem um mínimo no ponto isoelétrico, que ocorre no pH (≈ 2) em que as espécies formadas por silicatos são eletricamente neutras. Uma vez que a condensação também é mais lenta nesse ponto, foi sugerido que a contração do gel é promovida pelas reações de condensação. Também foi relatado que a velocidade de sinérese aumenta com a concentração de sílica no sol e com a temperatura [32]. Os fatores que intensificam a sinérese também são responsáveis pela redução do tempo de gelificação, pois a sinérese e a gelificação são produzidas pelas mesmas reações.

O espessamento é uma consequência do aumento do tamanho de partículas, ou "amadurecimento" de Ostwald e foi discutido detalhadamente por Iler em seu livro "The Chemistry of Silica" [34]. Uma vez que superfícies convexas são mais solúveis que superfícies côncavas, se um gel está imerso em um líquido no qual ele é solúvel, o material dissolvido tende a precipitar nas regiões de curvatura negativa. Isso significa que podem crescer pescoços entre as partículas e que os poros pequenos podem ser preenchidos e desaparecer.

Isso resulta num aumento do tamanho médio dos poros no gel e na redução da área superficial.

Em alguns casos, o envelhecimento do gel pode resultar na formação de domínios com diferentes composições, diminuindo a homogeneidade do gel. Por exemplo, géis contendo íons sódio podem reagir com o CO_2 do ar produzindo cristais de carbonato de sódio [35] e cristais de zircônia precipitam em géis de silicato-fosfato de sódio e zircônio [36].

1.2.2. Secagem de géis

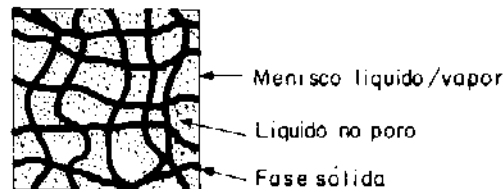
Os estudos relativos a secagem de géis se baseiam nos conceitos clássicos de secagem de sólidos porosos introduzidos por Sherwood em 1929 [37-39]. Segundo esse autor, o processo de secagem de um sólido se dá em três estágios: i) período da velocidade constante; ii) primeiro período de velocidade decrescente; iii) segundo período de velocidade decrescente. No caso de secagem de géis, as características de cada um desses estágios foram descritas recentemente por Scherer [32] e Hench & West [23].

A representação esquemática dos estágios da secagem de um gel, segundo Scherer está apresentada na Figura 3.

No estágio inicial, o gel consiste de uma rede sólida contínua que incorpora uma fase líquida também contínua. Quando a evaporação da fase líquida começa a permitir a exposição da fase sólida, o líquido tende a se espalhar sobre ela, porque a interface sólido/vapor tem maior energia superficial (γ_{SV}) que a interface sólido/líquido (γ_{SL}). Quando o líquido se espalha cobrindo o sólido ele impõe uma força compressiva sobre a rede sólida, que é decorrente da tensão superficial do líquido. A rede sólida não tem resistência suficiente para suportar esse esforço e recua para dentro da fase líquida. O encolhimento do sólido é tão rápido quanto a evaporação do líquido e um menisco líquido/vapor se forma na superfície exterior do gel (Figura 3b). Durante esse estágio, a curvatura da interface é relativamente pequena e a evaporação ocorre como se fosse de uma superfície líquida livre. Esse é o estágio I, denominado período da velocidade constante, porque a velocidade de evaporação por unidade de área da superfície em processo de secagem é independente do tempo.

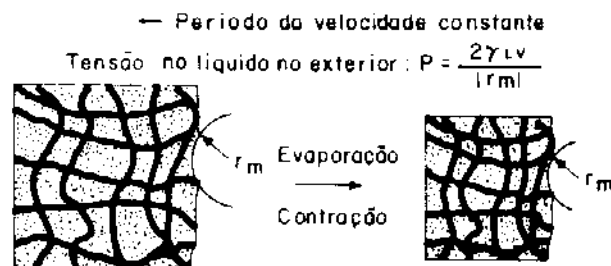
As maiores mudanças no volume, peso, densidade e estrutura dos géis durante a secagem ocorrem nesse estágio, e esse comportamento foi observado tanto em géis de poros grandes como em géis de poros pequenos.

a) Condição inicial



b) Evaporação da superfície

Evaporação cria menisco com raio r_m .



c) Formação da região seca

— Período da velocidade decrescente

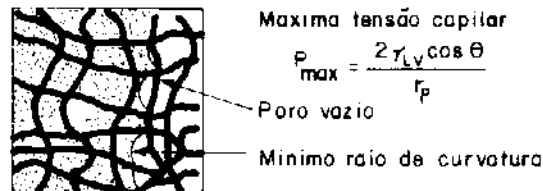


Figura 3. Ilustração esquemática da secagem de um gel: As linhas pretas representam a fase sólida e as áreas hachuradas a fase líquida. O raio de curvatura do menisco, r_m é negativo e o líquido está submetido a uma tensão ($P > 0$). Durante o período de velocidade constante, $|r_m|$ é maior que o raio do poro, r_p , mas decresce progressivamente com o encolhimento e endurecimento do gel. Quando o r_m se torna igual a $r_p/\cos\theta$ (onde θ é o ângulo de contato entre o líquido e o sólido), o líquido recua para dentro do gel; esse estágio é chamado período de queda de velocidade.

O estágio I termina quando atinge o ponto crítico denominado ponto de dureza do couro (*leatherhard point*). Esse ponto é atingido quando a resistência da rede aumentou devido à maior densidade de empacotamento da fase sólida, que é suficiente para permitir que a rede resista ao encolhimento. Quando a resistência da rede aumenta, o raio do menisco é reduzido. No ponto crítico, o

ângulo de contato aproxima-se de zero e o raio do menisco iguala-se ao raio do poro. Essa condição cria uma maior pressão capilar que impossibilita a compressão posterior do gel; os poros começam a se esvaziarem e inicia-se o estágio II.

No estágio II ocorre transporte de líquido, que flui de filmes superficiais que cobrem os poros vazios. O líquido flui para a superfície onde ocorre a evaporação, e o fluxo é promovido pelo gradiente de tensão capilar. Esse estágio é classicamente denominado de primeiro período de velocidade decrescente, porque a velocidade de evaporação decresce nesse estágio.

O estágio III é atingido quando ocorre um considerável esvaziamento dos poros e não existe mais filme de líquido recobrimo-os. O líquido remanescente é eliminado por evaporação de dentro dos poros ou por difusão de vapor da superfície. Durante esse estágio, denominado segundo período de velocidade decrescente, não se observa mudanças nas dimensões do gel, somente uma lenta perda de massa até atingir o estado de equilíbrio, que é determinado pela temperatura ambiente e pressão parcial de água (ou solvente).

No estágio I de secagem de géis não é comum o aparecimento de rachaduras e trincas, mas elas podem ocorrer se o gel não tiver sido envelhecido o suficiente e não possuir resistência suficiente para suportar a força compressiva. Se a velocidade de evaporação for aumentada (diminuindo-se a pressão de vapor da atmosfera ambiente) ocorrerá um momento em que a velocidade de secagem excederá a velocidade máxima de encolhimento. Nesse caso o esvaziamento localizado de alguns poros provocará o desenvolvimento de rachaduras na superfície.

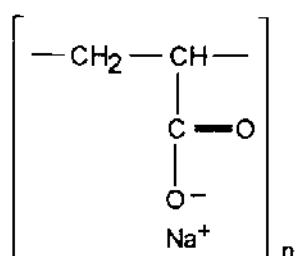
O surgimento de trincas e rachaduras ocorre principalmente no início do estágio II ou seja, quando o gel para de encolher e o menisco recua para baixo da superfície. Como existe uma distribuição de tamanhos de poros no gel, é possível que alguns poros se esvaziem antes dos outros. Os poros que se esvaziam primeiro param de encolher logo que são esvaziados, e só podem encolher posteriormente devido à influência dos poros vizinhos que não se esvaziaram, não encolheram ou estão encolhendo mais lentamente. Esses acontecimentos provocam o surgimento de tensões dentro do gel, que são responsáveis pela maior incidência de rachaduras nesse estágio.

É muito raro a ocorrência de rachaduras no estágio III. Nesse estágio, o nível de umidade é bastante reduzido e com isso as tensões diminuem consideravelmente.

Para uma secagem bem sucedida de monolitos grandes é necessário um rigoroso controle da velocidade de secagem no estágio I e no início do estágio II e a eliminação da formação de defeitos ou desuniformidades durante a mistura e gelificação.

1.3. Polieletrólitos [40]

Polieletrólitos são substâncias macromoleculares contendo um grande número de cargas iônicas. A macromolécula é denominada poli-íon e os contra-íons são íons isolados, responsáveis pela eletroneutralidade do sistema. A grande maioria dos polieletrólitos são substâncias orgânicas, dentre as quais exemplos típicos são os derivados do ácido poliacrílico:



Os polieletrólitos são comumente estudados em soluções aquosas. As propriedades de suas soluções são fortemente afetadas pela adição de sais simples como NaCl, que aumenta a concentração de contra-íons e introduz co-íons (íons pequenos com cargas de mesmo sinal da carga do poli-íon) no sistema.

O estudo de polieletrólitos pode ser considerado uma extensão do estudo de eletrólitos simples. Se o poli-íon tem uma forma bem definida, a principal distinção é devida à alta carga do poli-íon e aos altos valores que podem ser alcançados pelo potencial eletrostático nas vizinhanças de poli-íons. Quando a cadeia do poli-íon é flexível, as cargas fixas podem ser separadas umas das outras com a mesma extensão com que a cadeia expande, quando o sistema é diluído. Porém essa separação é limitada pela fixação das cargas no

esqueleto da cadeia e pela elasticidade das cadeias. Em função disso, o efeito produzido pela interação entre as cargas iônicas não será nulo em diluições infinitas, como no caso de soluções de eletrólitos simples. Soluções altamente diluídas de polieletrólitos de cadeias flexíveis podem ser vistas como consistindo de pequenas regiões nas quais poli-íons com alta densidade de carga criam altos potenciais eletrostáticos locais, nos quais os contra-íons são fortemente atraídos. Enquanto isso, nas regiões que separam os poli-íons observa-se uma concentração de cargas muito baixa. Uma ilustração desse comportamento pode ser observada na Figura 4.

O comportamento eletroquímico de soluções de polieletrólitos também reflete a grande diferença entre as carga dos poli-íons (íons grandes) e as cargas dos contra-íons (íons pequenos). Como um resultado dessa assimetria, o conceito de força iônica, que é usado na caracterização das interações eletrostáticas de soluções salinas simples, deve ser revisto quando aplicado a sistemas contendo polieletrólitos. As propriedades de tais sistemas são geralmente muito mais sensíveis às cargas dos contra-íons do que às cargas dos co-íons.

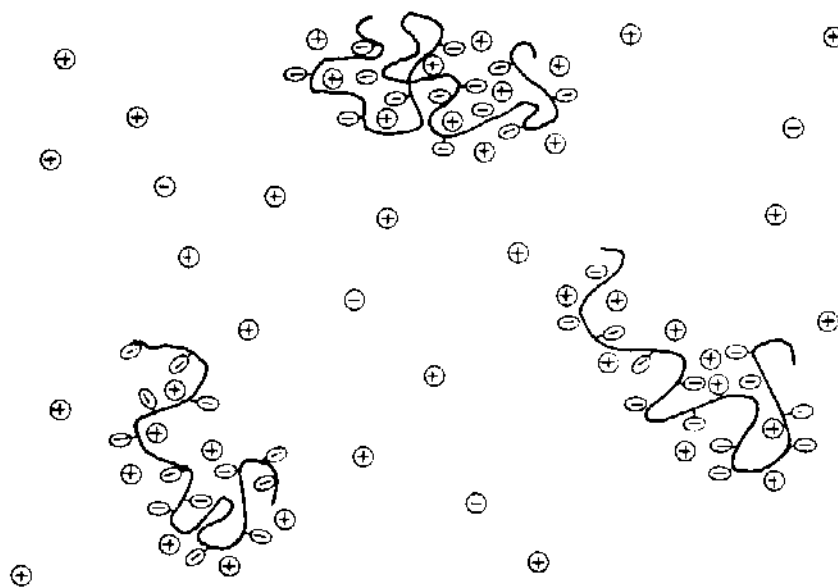


Figura 4. Representação esquemática da distribuição de íons em uma solução diluída de um polieletrólito na presença de uma pequena concentração de eletrólito monovalente.

1.3.1. Fosfatos condensados como polieletrólitos

A maioria dos polímeros inorgânicos é insolúvel e por outro lado, muitos dos polímeros inorgânicos que podem ser dissolvidos pertencem à classe dos chamados agregados poliméricos, que são substâncias cujo grau de polimerização pode aumentar ou diminuir devido a mudanças no pH, concentração ou temperatura. Os silicatos de sódio solúveis são exemplos típicos de agregados poliméricos. Sabe-se que essas substâncias polimerizam formando sílica hidratada (polímero tridimensional de elevado peso molecular) mediante a adição de ácido e despolimerizam formando ortosilicato (o ânion monomérico SiO_4^{4-}) após a adição de base. Alguns outros polímeros inorgânicos despolimerizam completamente quando são dissolvidos por exemplo, os poliboratos de sódio.

Os fosfatos condensados constituem uma classe de polímeros inorgânicos cujo comportamento em solução difere completamente dos exemplos descritos acima. Essas substâncias produzem poli-ions que são estáveis em soluções aquosas. Soluções diluídas desses sais nunca polimerizam, e a velocidade de hidrólise dos polímeros é comparável à degradação solvolítica de muitos polímeros orgânicos. É conhecido que polifosfatos são as únicas substâncias que apresentam esse comportamento entre os polímeros puramente inorgânicos [41].

Os fosfatos condensados são constituídos de unidades tetraédricas que agrupam quatro oxigênios em torno de um átomo central de fósforo e podem ser classificados em três grupos: cadeias lineares, anéis e cadeias ramificadas. As cadeias lineares são conhecidas como polifosfatos e consistem de cadeias formadas pela ligação de átomos de oxigênio entre átomos de fósforo vizinhos. Os anéis de fosfato são classificados como metafosfatos e consistem de anéis simples interligando átomos de fósforo e de oxigênio. As cadeias de fosfato ramificadas ou ultrafosfatos incluem as estruturas nas quais um ou mais grupos PO_4 ligam átomos de oxigênio com três grupos vizinhos. Foi constatado que imediatamente após a dissolução, os fosfatos ramificados são hidrolisados formando cadeias lineares, anéis simples ou ortofosfato, contudo alguns trabalhos indicam que esses fosfatos podem existir por pouco tempo em solução [42].

Um grande número de técnicas empregadas no estudo de polímeros orgânicos de alto peso molecular têm sido ao longo dos anos empregadas na caracterização e determinação de peso molecular de polifosfatos. Dentre as mais comuns podemos citar: titulação de grupos terminais [43], espalhamento de luz [44], diálise [45], ultracentrifugação [46], birrefringência de fluxo [47], viscosimetria [48,49] e fracionamento por solubilidade [50]. Embora a maioria dessas técnicas tenham sido desenvolvidas para trabalhar com substâncias não ionizadas elas têm sido empregadas com resultados satisfatórios em polieletrólitos, incluindo os polifosfatos.

O polifosfato de sódio vítreo, uma mistura de cadeias lineares de diferentes tamanhos, é conhecido como sal de Graham, em homenagem a Thomas Graham que o sintetizou pela primeira vez em 1833. Essa substância é obtida pelo resfriamento rápido de NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 ou uma mistura dos dois, fundidos entre 600 e 800 °C, e possui a fórmula geral $\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$. O grau de polimerização n (número médio de átomos de fósforo por cadeia) é usado na caracterização do vidro. O grau de polimerização do polifosfato de sódio depende das condições de sua obtenção: tempo e temperatura de aquecimento, e pressão de vapor de água durante a fusão. Produtos comerciais apresentam comumente grau de polimerização entre 5 e 25, porém pode-se obter sais em laboratório com até 300 átomos de fósforo por cadeia. O produto comercial é vendido como hexametáfosfato de sódio vítreo, porém esse termo é empregado incorretamente. O hexametáfosfato de sódio é uma cadeia cíclica com seis átomos de fósforo, e o produto comercial consiste essencialmente de cadeias lineares com apenas 3% de fosfatos cíclicos.

A maioria dos trabalhos publicados a respeito de fosfatos poliméricos emprega o sal de Graham ou o sal de Kurrol ou Madrell, que é um fosfato de sódio ou potássio cristalino e fibroso, que pode ser obtido a partir do recozimento do sal de Graham.

Polifosfatos de sódio de diferentes graus de polimerização são higroscópicos e solúveis em água. O pH das soluções depende do grau de polimerização. Em soluções aquosas a 1% o pH varia de 8,4 em tetrafosfato para 6,0 no sal de Graham. Strauss e colaboradores [48] reportaram que o pH das soluções do sal de Graham decresce nas primeiras 12 horas após a preparação. Após esse período, a viscosidade das soluções atinge um valor estacionário. Esse decréscimo na viscosidade foi interpretado como um

indicativo da presença de pequenas quantidades de ramificações instáveis nas cadeias do polifosfato. Porém medidas de distância média quadrática de ponta a ponta, viscosimétricas nas soluções estáveis mostraram que essas soluções são constituídas somente de cadeias lineares. Estudos posteriores em soluções aquosas do sal de Graham, após 12 horas de dissolução, mostraram que a viscosidade intrínseca da solução era proporcional à potência 1,87 do peso molecular, indicando uma estrutura em bastão, do poli-íon, em diluição infinita. O estudo comparativo dessas soluções por medidas de viscosidade intrínseca, espalhamento de luz e ultracentrifugação [41] realizados no início da década de 50, permitiu concluir que soluções aquosas do sal de Graham são constituídas de poliânions lineares semelhantes ao apresentado na Figura 5. Trabalhos posteriores de 1972-1976 [51, 52] sugeriram que as cadeias de polifosfatos de alto peso molecular em soluções diluídas, existem na forma de hélices análogas às existentes no estado cristalino [53]. Foi ainda sugerido que a natureza da hélice dependeria do tipo de contraíon, da força iônica do meio e da polaridade do solvente [51].

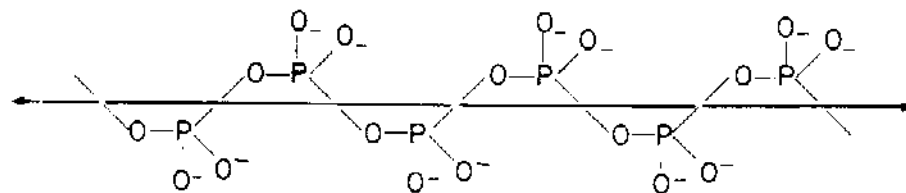


Figura 5. Representação de uma sequência da cadeia de polifosfato segundo o modelo de bastões.

1.4. Interação de polifosfatos com íons metálicos [54]

A capacidade de cadeias de polifosfato de impedir a precipitação ou de redissolver precipitados de metais alcalinos terrosos é conhecida há mais de um século. No final do século passado essa propriedade foi atribuída à formação de

complexos solúveis relativamente estáveis entre o metal e o polifosfato, seja por forte associação iônica ou por formação de ligações covalentes. Esse conceito tem sido refinado e usado desde então para explicar vários comportamentos incomuns encontrados nas soluções de polifosfatos.

A maioria dos trabalhos relativos à complexação de íons metálicos por cadeias de polifosfato se refere aos íons cálcio e magnésio. Geralmente, as cadeias de polifosfatos são mais eficientes para sequestrar íons magnésio que íons cálcio. É conhecido que pirofosfato é mais eficiente para sequestrar íons magnésio que tripolifosfato, que por sua vez é mais eficiente que os polifosfatos de cadeias mais longas. Essa ordem de eficiência em sequestrar íons é inversa no caso de íons cálcio. No caso específico do tripolifosfato, largamente usado no abrandamento de águas, foi constatado que as constantes de formação de complexos com íons cálcio e magnésio são seis ordens de grandeza maiores que aquela para o íon sódio: ($\text{NaP}_3\text{O}_{10}^{4-}$ pK ~2,8; $\text{CaP}_3\text{O}_{10}^{3-}$ pK ~ 8,1; $\text{MgP}_3\text{O}_{10}^{3-}$ pK ~ 8,6) [55].

Mehrotra e colaboradores [56] estudaram a natureza dos complexos formados pelo sal de Graham com íons cálcio, estrôncio, bário, zinco, magnésio e chumbo. Seus dados podem ser interpretados como indicando a forte possibilidade da existência de complexos com a fórmula $[\text{Na}_3\{\text{NaM}(\text{PO}_3)_6\}]_n$ onde M é Ca, Sr, Ba, Mg, Zn ou Pb e também $[\text{Na}_2\{\text{M}_2(\text{PO}_3)_6\}]_n$, somente no caso do chumbo.

Em estudos posteriores esses autores descrevem que o tratamento da solução aquosa de cloreto de ferro III com solução aquosa do sal de Graham produz um precipitado branco quando são adicionados 1,5 moles de polifosfato por mol de ferro. A posterior adição de polifosfato causa a dissolução do precipitado obtendo-se uma solução límpida após a adição de 4,5 moles de polifosfato por mol de ferro [57].

1.5. Vidros e géis de fosfato

Fosfatos e silicatos apresentam estruturas cristalinas semelhantes. As unidades tetraédricas $[\text{PO}_4]^{3-}$ e $[\text{SiO}_4]^{4-}$ podem se ligar através dos vértices, formando os conhecidos silicatos e fosfatos condensados.

Vidros de fosfatos são conhecidos, tendo uma baixa temperatura de transição vítrea, um coeficiente de dilatação elevado [58], podem ser

anisotrópicos e suas propriedades físicas podem mudar de maneira muito acentuada, com a substituição de cátions [61]. Têm sido usados como fibras óticas na região do UV [60], em implantes de ossos e dentes [61], no encapsulamento de material radioativo [62] e em juntas com Al e outros metais de alto coeficiente de expansão térmica [63]. Sua obtenção é feita por reação no estado fundido.

Apesar da semelhança entre fosfato e silicato, P(V) e Si(IV) mostram comportamentos químicos diferentes, em solução. Enquanto que alcóxidos de silício são os precursores mais versáteis para a síntese de óxidos pelo processo sol-gel, alcóxidos de fosfato não se prestam a esse fim. Livage e colaboradores [64] descreveram que não é possível sintetizar polifosfatos a partir de PO(OR)_3 . Esses autores sugerem que precursores mais convenientes são $\text{PO(OH)}_{3-x}(\text{OR})_x$ obtidos através da dissolução de P_2O_5 em álcoois.

Palavit e colaboradores [65,66] descrevem a obtenção de géis de fosfatos, que utiliza a reação entre fosfatos condensados e íons alumínio, no lugar de reações de alcóxidos. Esses autores prepararam géis de polifosfato de sódio e alumínio usando soluções aquosas de nitrato de alumínio e polifosfato de sódio, com cadeia de polifosfato de grau de polimerização igual a 15. A formação de gel foi observada somente quando a relação molar P/Al empregada foi superior a 2,8. A dissolução do gel inicia-se imediatamente após a sua formação. O processo se completa em 12 horas nos géis com $\text{P/Al} = 3$ e em 24 horas quando $\text{P/Al} = 6$. O estudo dos géis e soluções de polifosfato de alumínio por espectroscopia RMN de ^{31}P e ^{27}Al mostrou que ocorre a formação de complexos octaédricos de alumínio em solução. Os autores concluíram que os complexos com dois ligantes metafosfatos $\text{Al(H}_2\text{O)}_4(\text{PO}_3^-)_2$ são dominantes no gel e que a gelificação das soluções é condicionada à formação de uma rede de complexos de Al^{3+} com polifosfato.

1.6. Antecedentes

O tema da minha tese de mestrado foi a obtenção e caracterização de fosfatos de alumínio, como primeiro passo para o desenvolvimento de um novo pigmento branco. Esse trabalho constituiu-se basicamente de: i) síntese de fosfatos de alumínio não cristalinos com oito diferentes relações molares Al:P:Na. Os sólidos foram obtidos por precipitação misturando-se

simultaneamente soluções aquosas de nitrato de alumínio, polifosfato de sódio e hidróxido de amônio: ii) caracterização estrutural e morfológica dos precipitados e dos produtos de aquecimento.

Foi verificado que as propriedades dos sólidos obtidos estão intimamente relacionadas com as suas composições. Os sólidos que apresentam alto teor de fosfato amolecem em temperaturas mais baixas (500-700 °C) e expandem sob aquecimento permitindo a obtenção de sólidos monolíticos e pós com poros fechados. Já os sólidos ricos em alumínio sinterizam em temperaturas mais elevadas (800-1000 °C) e densificam sob aquecimento.

As partículas com poros fechados possuem elevado poder de espalhamento de luz e podem ser usadas como sucedâneos de dióxido de titânio em filmes de PVA, substituindo em pelo menos 60 % o volume de dióxido de titânio mas conservando a opacidade dos filmes.

Durante esse trabalho foram feitas algumas observações interessantes que fugiam, que fugiam do objetivo principal da tese de mestrado. Foi observado que: i) a mistura de soluções aquosas de nitrato de alumínio e polifosfato de sódio formam sóis que progressivamente perdem a fluidez transformando-se em géis rígidos, monolíticos; ii) os pós secos de fosfato de alumínio podem ser reidratados. Nestas condições, as partículas coalescem formando filmes: trata-se portanto de um sistema cuja plasticização é reversível, o que é incomum em sistemas inorgânicos.

1.7. Objetivo

Determinação das condições, fatores e mecanismos de formação de géis termorreversíveis de polifosfato de alumínio.

II. MATERIAIS E MÉTODOS

II. 1. MATERIAIS

Nitrato de Alumínio nanohidratado p.a. - RIEDEL; VETEC; ALDRICH
Sulfato de alumínio nanohidratado p.a. - MERCK
Cloreto de alumínio nanohidratado p. a. - MERCK
Polifosfato de sódio vítreo (hexametáfosfato de sódio) p.a. - NUCLEAR
Nitrato de Ferro (III) hidratado p.a. - ECIBRA
Nitrato de cromo (III) hidratado p.a. - MERCK
Sulfato de cromo hidratado p. a. - MERCK
Cloreto de cromo p. a. - MERCK
Hidróxido de amônio p. a. - VETEC
Acetona p.a. - MERCK
Dihidrogenofosfato de sódio p.a. - MERCK
Ácido nítrico grau cromatográfico - BACKER ANALYZED
Ácido ortofosfórico 85 % p.a. - MERCK
Água deuterada - MERCK
Solução padrão de alumínio - Titrisol - MERCK
Óxido de lantânio p.a. - MERCK
Hidrogenofosfato de sódio p.a. - QUÍMICA MODERNA
Molibdato de amônio p.a. - MERCK
Ácido perclórico 70 % p. a. - QUÍMICA MODERNA
Ácido clorídrico p.a. - MERCK
Ácido sulfúrico p.a. - MERCK
Sulfito de sódio p. a. - MERCK
EDTA p.a. - MERCK
Sulfato de hidrazínio p.a. - MERCK
Brometo de potássio p.a. - MERCK
Nitrato de celulose (paralódio) - ALDRICH

II. 2. METODOLOGIA.

II.2.1. Diagramas de formação de géis

II.2.1.1. Sistema polifosfato de sódio-sal de alumínio

Os diagramas de formação de géis foram obtidos a partir da observação visual das soluções resultantes da mistura de soluções aquosas de nitrato, cloreto e sulfato de alumínio e polifosfato de sódio. As soluções foram misturadas sob agitação em um tubo de ensaio, à temperatura ambiente. As soluções resultantes da mistura, em repouso, foram observadas por alguns minutos. Em alguns casos as soluções transparentes tornaram-se turvas seguidas de gelificação imediata, e em outros casos as soluções permaneceram límpidas, mesmo após alguns dias. Nos casos em que não houve gelificação à temperatura ambiente, as soluções foram aquecidas até 95 °C, em um banho com temperatura controlada, a uma velocidade de 3,5°C/min. Foi usado o arranjo experimental apresentado na figura 6. As temperaturas de gelificação foram identificadas como aquelas nas quais as soluções tornaram-se turvas originando em seguida géis coesos, o suficiente para permanecerem no fundo do tubo, mesmo quando esse era invertido. A termorreversibilidade da gelificação também foi detectada visualmente observando-se os géis se liquefazem dentro dos tubos, ao retornarem à temperatura ambiente.

Foram obtidos ainda diagramas de formação de géis empregando frações de polifosfato de sódio obtidas a partir do fracionamento do sal comercial.

II.2.1.2. Sistema polifosfato de sódio-nitrato de ferro

O diagrama de formação de gel para esse sistema foi obtido de maneira semelhante aos obtidos para os sais alumínio. Porém as soluções aquosas de polifosfato de sódio e nitrato de ferro foram termostatizadas à temperatura de 0 a 2 °C e misturadas sob essas condições. A redução da temperatura foi necessária porque à temperatura ambiente a reação entre os íons ferro III e polifosfato é muito rápida, impedindo a homogeneização do sistema antes da reação. As soluções foram misturadas à temperatura baixa e depois aquecidas até a temperatura ambiente, fazendo-se as observações visuais das

características das mesmas após atingirem essa temperatura. As soluções que não gelificaram ao atingir a temperatura ambiente foram aquecidas até 95 °C, para se verificar a formação de gel por aquecimento.

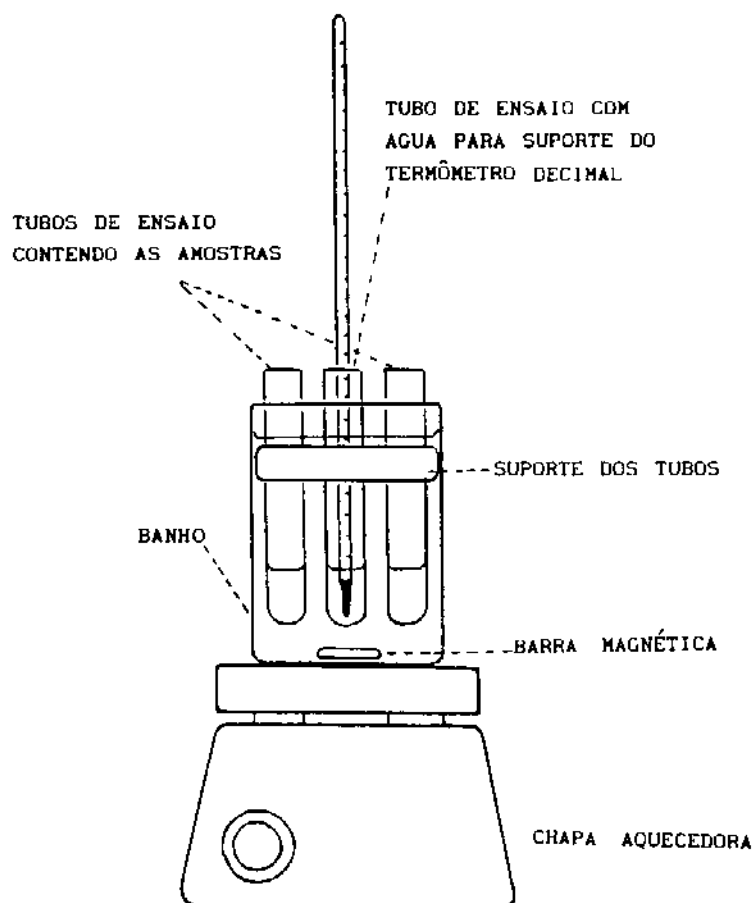


Figura 6. Arranjo experimental usado na verificação de formação de gel por aquecimento e na determinações da temperatura de gelificação dos géis termorreversíveis.

II.2.1.3. Sistema polifosfato de sódio-nitrato de cromo

O diagrama desse sistema foi obtido a partir da observação visual das soluções resultantes da mistura de soluções aquosas de nitrato de cromo e polifosfato de sódio. Nesse caso não se observa a formação de gel; o que ocorre

é uma separação de fase líquido-líquido em algumas relações molares P/Cr, ou a simples mistura das soluções em outras relações de concentração. O diagrama nesse caso apresenta as concentrações de fósforo e cromo em que ocorre separação de fases, ou não. Foram obtidos diagramas à temperatura ambiente e à partir de soluções termostatizadas entre 0 e 2 °C.

II.2.2. Fracionamento do polifosfato de sódio

O fracionamento do polifosfato de sódio foi realizado seguindo o procedimento descrito por Van Wazer [50]. Preparou-se uma solução formada de 200 g de polifosfato de sódio em 2000 ml de água destilada e 200 ml de acetona; a essa solução adicionou-se, sob agitação, quantidades de acetona suficientes para provocar a turvação da mesma. A dispersão turva foi mantida sob agitação por 10 min para que se aproximasse ao equilíbrio entre as fases. A suspensão foi então centrifugada em um campo centrífugo relativo a 1000xg por 5 minutos, tornando-se novamente límpida, e um líquido viscoso acumulou-se no fundo do recipiente. O líquido viscoso foi separado do sobrenadante através de um funil de separação.

A solução sobrenadante foi tratada novamente e o processo foi repetido. Foram obtidas 8 frações aumentando-se gradualmente o volume de acetona adicionado nas sucessivas etapas. A solução residual foi evaporada à pressão reduzida à temperatura de 40 °C, em um evaporador rotativo, para a remoção da acetona e concentração da fração residual. Todas as frações foram postas em dessecadores sob pressão reduzida por 15 minutos, para completar a evaporação de resíduos de acetona. As frações foram estocadas em frascos de vidro e mantidas a - 8 °C, em um congelador.

As determinações de fósforo nas frações foram feitas por fluorescência de raios-X, usando o espectrômetro Tracor 500/Spectrace. Para efetuar as determinações, 2 ml de cada fração foram diluídos a 100 ml. As intensidades de emissão de raios-X foram convertidas em gramas de fósforo utilizando uma curva padrão. A curva padrão foi obtida usando soluções padrão de Na_2HPO_4 anidro (previamente seco a 110 °C, até peso constante) com concentrações de fósforo entre 0,2 e 2 % (m/v).

II.2.3. Síntese do polifosfato de sódio de cadeia longa

Polifosfato de sódio vítreo foi obtido por fusão de dihidrogenofosfato de sódio em um forno aquecido a 800 ± 5 °C, por uma hora. Utilizou-se cadinho de alumina e a massa fundida foi resfriada entre chapas de aço inóx [67]. Ao final desse processo foram obtidas chapas de vidro que foram trituradas e estocadas em dessecadores, usando P_2O_5 como secante.

II.2.4. Obtenção de espectros RMN de ^{31}P polifosfato de sódio

Os espectros RMN de ^{31}P de cada uma das frações foram obtidos usando um espectômetro de RMN com transformada de Fourier Bruker 300 MHz, operando na frequência de fósforo de 121.42 MHz. Amostras de 1 ml de cada fração, nas mesmas concentrações em que foram obtidas (portanto soluções aquosas) foram empregadas na obtenção dos espectros. Os espectros dos sais (polifosfato de sódio comercial e sintetizado no laboratório) foram obtidos de soluções aquosas 1% (m/v). Os deslocamentos químicos são expressos em ppm relativos a solução de H_3PO_4 85% e foi usado D_2O como lock.

II.2.5. Experimentos de espalhamento de luz durante a gelificação de soluções de polifosfato de alumínio

As medidas de luz espalhada foram obtidas utilizando dois arranjos experimentais. No primeiro, as amostras (em tubos de ensaio presos em um suporte metálico) são irradiadas por um feixe de luz proveniente de um laser He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm, marca Opto). A luz espalhada é detectada por um fotodiodo (BPW21 da RS Componentes Ltda.) fixado a um ângulo de 35 graus em relação ao porta amostra. O sinal do fotodiodo é recebido por uma interface analógico-digital instalada em um microcomputador PC XT marca Dicom.

Soluções de polifosfato de sódio e nitrato de alumínio nas concentrações desejadas são pipetadas nos tubos de ensaio, sob agitação, que são em seguida levados ao porta amostras, iniciando-se imediatamente a aquisição de dados.

No segundo experimento as amostras em placas de Petri são suportadas em um anteparo, sob o qual está fixado o laser na posição vertical. A luz

transmitida através da amostra é detectada pelo fotodiodo acoplado a um goniômetro (motor Bosch DPH, 12 V), que permite que a posição angular do fotodiodo em relação ao eixo laser-amostra possa ser variada com velocidade constante [30].

As misturas das soluções de polifosfato de sódio e nitrato de alumínio são colocadas no porta amostras imediatamente após a mistura. Aguarda-se 20 s. iniciando-se a aquisição de dados por mais 20 s.

II.2.6. Obtenção de espectros RMN de ^{31}P e ^{27}Al das soluções e géis de polifosfato de alumínio

II.2.6.1. Espectros RMN de ^{31}P

Os espectros de RMN de ^{31}P foram obtidos em um espectômetro de RMN com transformada de Fourier Bruker 300 MHz, operando na frequência de fósforo de 121.42 MHz. Os deslocamentos químicos são expressos em PPM relativos a solução de H_3PO_4 85%. O lock de frequência foi obtido empregando um capilar contendo D_2O e as amostras foram colocadas em tubos de 5 mm de diâmetro.

Nesse experimento foram realizadas adições sucessivas de uma solução de nitrato de alumínio às soluções de polifosfato de sódio (fração 8, $n=7,5$).

Inicialmente obteve-se o espectro de uma solução 0,5 M em P de polifosfato de sódio, contendo ácido nítrico, necessário para baixar o pH da solução de 6,5 para 0,5, o que provocou hidrólise do polifosfato e resultou em um tamanho de cadeia igual a 6,0. A seguir obteve-se os espectros de soluções contendo a mesma concentração final de fósforo, na presença de alumínio nas concentrações finais de 0,033, 0,066, 0,1333 e 0,5 M. O pH de todas as soluções foi ajustado para 0,5 com a adição de ácido nítrico. As soluções finais continham, portanto as relações molares P/Al iguais a 15; 7,5; 3,5 e 1, respectivamente. Os espectros foram obtidos empregando um tempo total de aquisição e atraso que variou de 8,34 a 21,05 segundos, dependendo do tempo de relaxação (T_1) dos diferentes grupos fosfatos, previamente determinados. O tempo total de acumulação variou entre 0,20 e 3,26 horas.

Foram obtidos espectros da solução formadora de gel termorreversível, preparada com concentrações finais de fósforo e alumínio, iguais a 0,90 e 0,54

respectivamente, ou seja com $P/Al = 1,6$. Essa solução foi preparada sem a adição de ácido nítrico. Foram obtidos espectros da solução límpida a 25 °C, e de gel a 55 e 65 °C, fazendo-se o aquecimento da amostra *in situ*. Foram obtidos ainda espectros da mesma solução a 25°C , imediatamente e 24 horas após o resfriamento. Foi obtido ainda o espectro do gel formado a temperatura ambiente empregando $[P] = 1,11$ e $P/Al = 2,5$, a 25 °C. Os espectros foram obtidos empregado um tempo total de aquisição e atraso de 5,54 segundos. O tempo total de acumulações variou de 0,13 a 0,39 horas.

II.2.6.2. Espectro RMN de ^{27}Al

Os espectros RMN de ^{27}Al foram obtidos no mesmo espectômetro, operando a uma frequência de 78,23 MHz. Os deslocamentos químicos são em referência ao sinal de $Al(H_2O)_6^{3+}$, obtido de uma solução de nitrato de alumínio 2 M. O lock de frequência foi obtido empregando um capilar contendo D_2O e as amostras foram colocadas em tubos de 10 mm de diâmetro.

A concentração de fósforo nas soluções foi mantida constante a 0,5 M e as relações molares P/Al empregadas foram 7,5;3,7;1,5 e 1,0. Usou-se o tempo de aquisição de 0,05 segundos para as soluções com $P/Al = 7,5$; 5,6 e 3,7 e 0,5 segundos para as soluções cm $P/Al = 1,5$ e 1,0. O tempo total de acumulação variou de 0,27 a 1,18 horas.

Os espectros RMN de ^{27}Al das soluções com $P/Al = 7,5$; 5,6 e 3,7 foram digitalizados e deconvoluídos em funções Gaussianas empregando o procedimento dos mínimos quadrados de Marquardt-Levenberg.

Foram obtidos espectros da solução com $P/Al = 1,5$ aquecendo a amostra *in situ* a 25 e 55 °C. O espectro dessa solução foi também obtido a 25 °C, 24 horas após o resfriamento e consequente liquefação do gel formado a 55°C.

II.2.7. Medidas de condutividade

As medidas de condutividade foram feitas em um condutivímetro Radelkis com uma cela de condutividade Ingold 918-K2. A cela foi imersa em um tubo de ensaio contendo a solução, o qual foi imerso em um banho com temperatura controlada. As amostras foram aquecidas de 24 a 85 °C, a uma velocidade de

aquecimento de 3,6 °C/min. As medidas foram feitas em 20 ml de solução aquosa 0,54 M de nitrato de alumínio, em 20 ml de solução 0,90 M em P de polifosfato de sódio ($n= 10,3$) e em 20 ml de uma solução contendo ambos os sais nas mesmas concentrações.

II.2.8. Envelhecimento do gel e formação de vidro

II.2.8.1. Obtenção de xerogel e vidro

As amostras dos géis foram preparadas pela mistura de 30 ml de solução 1M de nitrato de alumínio e 40 ml de solução do polifosfato de sódio polidisperso. O envelhecimento do gel obtido dessa solução pode originar xerogel ou vidro, dependendo das condições de envelhecimento.

As amostras de xerogel foram obtidas de géis com 12 horas de formados dialisados por imersão em 200 ml de solução água-álcool renovada de uma em uma hora nas cinco primeiras horas e depois em maior intervalo de tempo. Com 24-30 horas de formados os sólidos são retirados da solução alcoólica e guardados em dessecador contendo pentóxido de fósforo como secante.

Os vidros foram preparados de amostras dos géis, que 30 minutos. após formados, foram centrifugados e lavados com 50 ml de água, por 5 vezes. Durante o processo de centrifugação o gel tornou-se transparente e ao final deste foi espalhado (com um bastão de vidro) sobre um filme plástico e seco ao ar, transformando-se em um filme vítreo (rígido). Esses procedimentos permitiram a obtenção de xerogel e vidros isentos de nitrato, verificado pela ausência da absorção a 1380 cm^{-1} nos espectros infravermelho.

Fibras vítreas foram obtidas extrudando-se o gel transparente (obtido por centrifugação) antes de enrijecer, em uma seringa ou simplesmente puxando uma porção do gel.

II.2.8.2. Estudo da sinérese

Alíquotas de 10 ml da solução formadora de gel (medidos antes da gelificação) foram tomados para o acompanhamento da sinérese. A sinérese foi seguida medindo-se o volume do líquido expelido pelo gel em função do tempo de envelhecimento ou centrifugação. A experiência em campo inercial foi feita

em uma centrífuga refrigerada Sorvall usando um campo centrífugo relativo a 1000xg.

II.2.8.3. Análise química do xerogel e do vidro

Determinação de alumínio

A determinação de alumínio foi feita por complexometria com EDTA, em uma titulação de retorno [68]. 0,2 da amostra (pesada até 0,01 mg) foi dissolvida em 30 ml HCl 1:2 a quente, completando-se o volume para 100 ml. Uma alíquota de 25 ml dessa solução foi transferida para um erlenmeyer ao qual adicionou-se 50 ml de uma solução 0,01 M de EDTA, e ajustou-se o pH entre 7,0 e 8,0 com uma solução de NH_4OH 1:10. A solução foi fervida por alguns minutos para assegurar a completa complexação do alumínio e o excesso de EDTA foi titulado com uma solução padrão de sulfato de zinco 0.01M, usando negro de eriocromo T como indicador.

Determinação de fósforo

As determinações de fósforo foram feitas espectrofotometricamente empregando o método do azul de molibdênio [69]. Este método baseia-se na medida da absorbância a 825 nm do complexo de coloração azul, formado pela reação entre fosfato e molibdato, na presença de um agente redutor (sulfato de hidrazínio). A dissolução das amostras foi feita transferindo-se para um erlenmeyer 0,1 g do sólido (pesado até 0,01 mg) e 15 ml de uma solução 3:1 de ácidos clorídrico e nítrico concentrados. Aqueceu-se a mistura até a dissolução e, após esfriar adicionou-se 10 ml de ácido perclórico 20 % (m/v). Aqueceu-se novamente até a liberação de vapores brancos e manteve-se o aquecimento nesse ponto por 1 min. Deixou-se a solução esfriar até a temperatura ambiente e adicionou-se 60 ml de ácido perclórico 1:5. Transferiu-se a solução para um balão de 100 ml e completou-se o volume com água.

As determinações de fósforo foram feitas a partir de uma alíquota da solução obtida na dissolução da amostra fazendo-se o desenvolvimento da cor conforme está descrito na referência [69]. As leituras de absorbância foram feitas em um fotômetro UV-Visível Micronal modelo B382, e foram convertidas

em mg de fósforo usando uma curva padrão feita a partir de soluções padrões de Na_2HPO_4 com concentrações de fósforo entre 0,05 e 0,25 ppm.

Determinação de sódio

As determinações de sódio foram feitas por fotometria de chama usando-se o fotômetro de chama Micronal modelo B262.

Para efetuar as determinações fez-se a dissolução de 0,1 g (pesadas até 0,01 mg) da amostra em 20 ml de HCl 1:1 a quente, transferindo-se a solução resultante para um balão de 200 ml. O valor da intensidade da radiação emitida pela chama quando a amostra foi aspirada, foi convertido em mg de sódio usando-se uma curva padrão de NaCl com concentrações de sódio entre 2 e 10 ppm.

II.2.8.4. Caracterização estrutural do xerogel e do vidro

Espectros no infravermelho do gel e do vidro foram obtidos em um espectrofotômetro (FTIR) Perkin-Elmer 1600. Empregou-se pastilhas de KBr na concentração de 1%.

Espectros Raman foram obtidos em um espectrofotômetro Jobin Ivon U-1000 (com a colaboração do Prof. Yoshio Kawano do Instituto de Química da USP). Os espectros foram obtidos usando uma fonte laser com potência de 250 mW com comprimento de onda de excitação de 514,5 nm e fenda espectral de 5 cm^{-1} . As amostras de polifosfato de sódio foram usadas na forma de pó levemente compactado em um suporte metálico e expostas diretamente ao feixe laser. As amostras dos géis foram usadas em blocos, colocadas em um tubo de ensaio.

Microscopia eletrônica de transmissão de fragmentos do vidro e a obtenção de imagem espectroscópica de perda de energia (ELSI) foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão Zeiss CEM 902. Fragmentos do vidro (≈ 5 mg) foram triturados em um almofariz de ágata, dispersos em 3 ml de propanol e sonicados por 5 minutos. Gotículas da dispersão foram gotejadas sobre uma tela de cobre coberta com filmes de parlódio (nitrato de celulose) e carbono, seguido de secagem ao ar.

Microscopia eletrônica de varredura foram obtida em um microscópio eletrônico de varredura Jeol T-300. As amostras, seções de fratura dos sólidos

(bloco de xerogel e vidro), foram fixadas em um suporte (cilindro de grafite) com cola condutora e em seguida cobertas com camadas de carbono por evaporação.

III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

III.1. Diagramas de formação de géis de polifosfato de alumínio

A mistura de soluções aquosas de nitrato de alumínio e polifosfato de sódio sob agitação, produz quatro tipos de resultados que dependem da relação entre as concentrações utilizadas. Os resultados são dos seguintes tipos: i) a mistura é uma solução límpida, que se torna opaca e transforma-se em um gel em poucos minutos, ii); a mistura permanece transparente à temperatura ambiente, e permanece como um líquido durante alguns dias, porém se torna opaca por aquecimento transformando-se em um gel. Quando retorna à temperatura ambiente, o gel liquefaz-se espontaneamente; iii) a mistura gelifica por aquecimento mas ao retornar à temperatura ambiente uma pequena quantidade de material particulado permanece em suspensão; iv) a mistura permanece límpida e não gelifica por aquecimento, até 100 °C.

O pH das soluções formadoras de gel (resultante da mistura das soluções de nitrato de alumínio e polifosfato de sódio) é da ordem de 0,5. Um diagrama que mostra as concentrações de íons polifosfato e alumínio nas quais cada um dos casos descritos acima podem ser observados está apresentado na Figura 7.

O diagrama foi obtido por observação visual do comportamento das soluções resultantes da mistura das soluções dos dois sais. A Figura 8A mostra a transição líquido-sol-gel observada quando se emprega a relação molar $P/Al = 2,5$, que origina gel a temperatura ambiente. O gel formado a temperatura ambiente sofre sinérese.. Após três horas de sinérese pode-se obter um bloco monolítico de gel, como pode ser observado no último quadro da Figura 8A. A Figura 8B mostra o comportamento das soluções que formam géis completamente termorreversíveis (caso ii).

A gelificação à temperatura ambiente ocorre quando empregamos a relação molar $2 \leq P/Al \leq 3$; em relações P/Al imediatamente maiores e menores que essas, a formação de gel só é observada por aquecimento. Não se observa gelificação quando se emprega relação $P/Al < 1,3$. Isso mostra que só ocorre gelificação à temperatura ambiente quando se trabalha próximo da região de neutralidade total de cargas dos íons Al^{3+} e PO_3^- , que seria $P/Al = 3$ para

cadeias infinitas de polifosfato e $P/Al = 2,5$ para cadeias da ordem de 10 átomos de fósforo. Muito longe dessa região não se observa a formação de gel, e em regiões intermediárias só se verifica a formação de gel, por aquecimento.

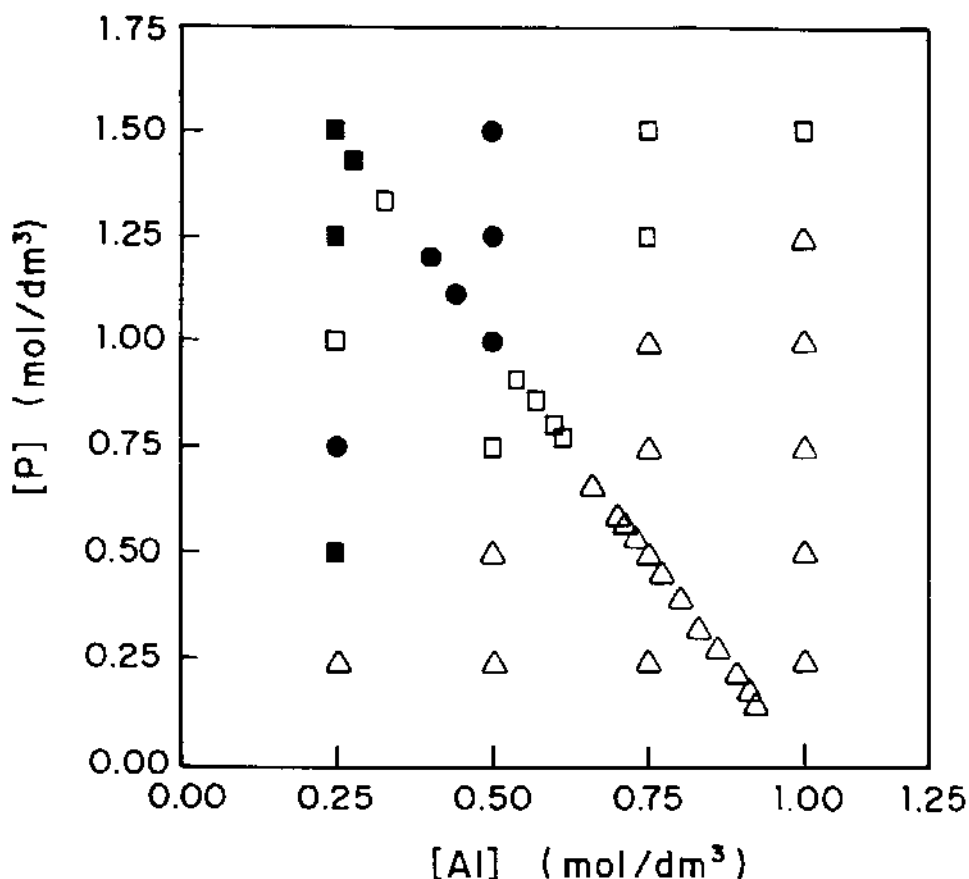


Figura 7. Diagrama de formação de géis de polifosfato de alumínio a partir de nitrato de alumínio. (●) $2 \leq P/Al \leq 3$, gelifica à temperatura ambiente; (■) $P/Al = 2$, $P/Al \geq 5$, gelifica acima da temperatura ambiente, mas apresenta resíduos particulados ao voltar à temperatura ambiente; (□) $1,3 \leq P/Al < 2$, $3 < P/Al \leq 4,3$, gelifica acima da temperatura ambiente e é completamente termoreversível; (Δ) $P/Al < 1,3$, não gelifica.

O diagrama de formação de gel empregando cloreto de alumínio é semelhante ao obtido empregando nitrato de alumínio, observando-se apenas pequenas variações nas temperaturas de gelificação. Esse resultado sugere que a participação de ânions de carga unitária na formação do gel é pequena.

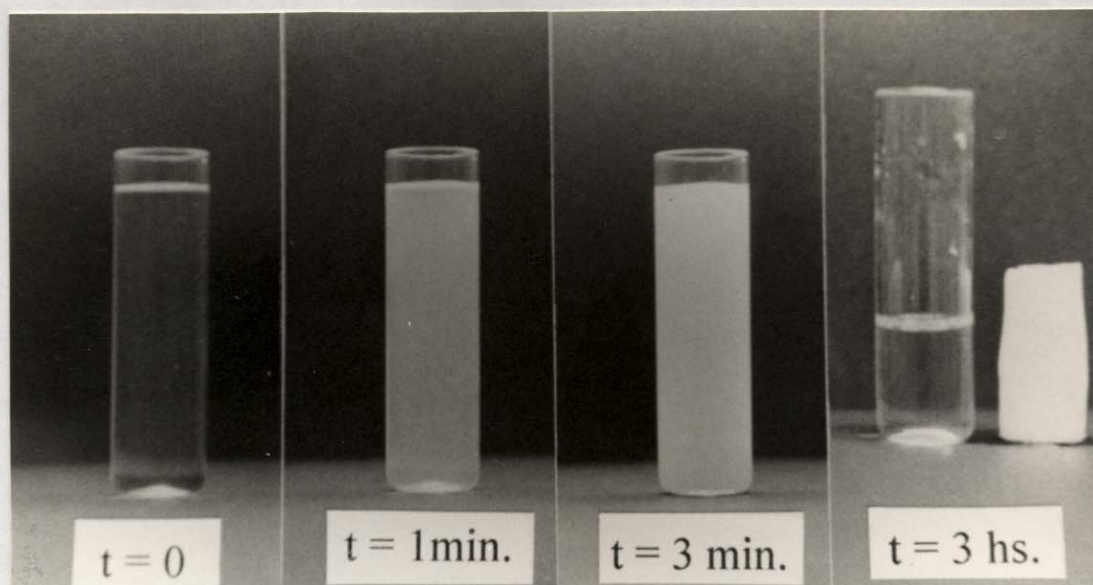


Figura 8A. Fotografias da solução formadora de gel de polifosfato de alumínio e do gel, imediatamente após sua formação e após sofrer sinérese. A relação molar P/Al usada foi 2,5, sob temperatura ambiente.

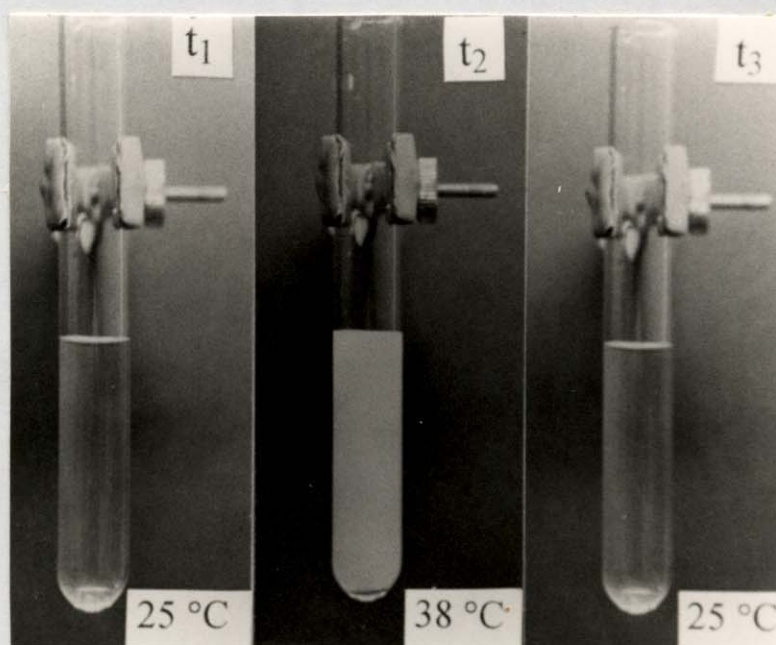


Figura 8B. Fotografias da solução e do gel termorreversível de polifosfato de alumínio, em diferentes temperaturas. P/Al = 1,6.

O diagrama obtido empregando sulfato de alumínio está apresentado na Figura 9. Neste caso não se observa a formação de gel à temperatura ambiente, ao invés disso observa-se a formação de géis completamente termorreversíveis em uma faixa ampla de composição, que se estende de $0,7 \leq P/Al \leq 4$. A formação de géis termorreversíveis quando se emprega sulfato de alumínio é explicada em função da carga (-2) do íon SO_4^{2-} , que forma par iônico mais estável com o íon alumínio do que os íons nitrato e cloreto [70,71], e portanto podem competir mais eficientemente com os íons polifosfatos.

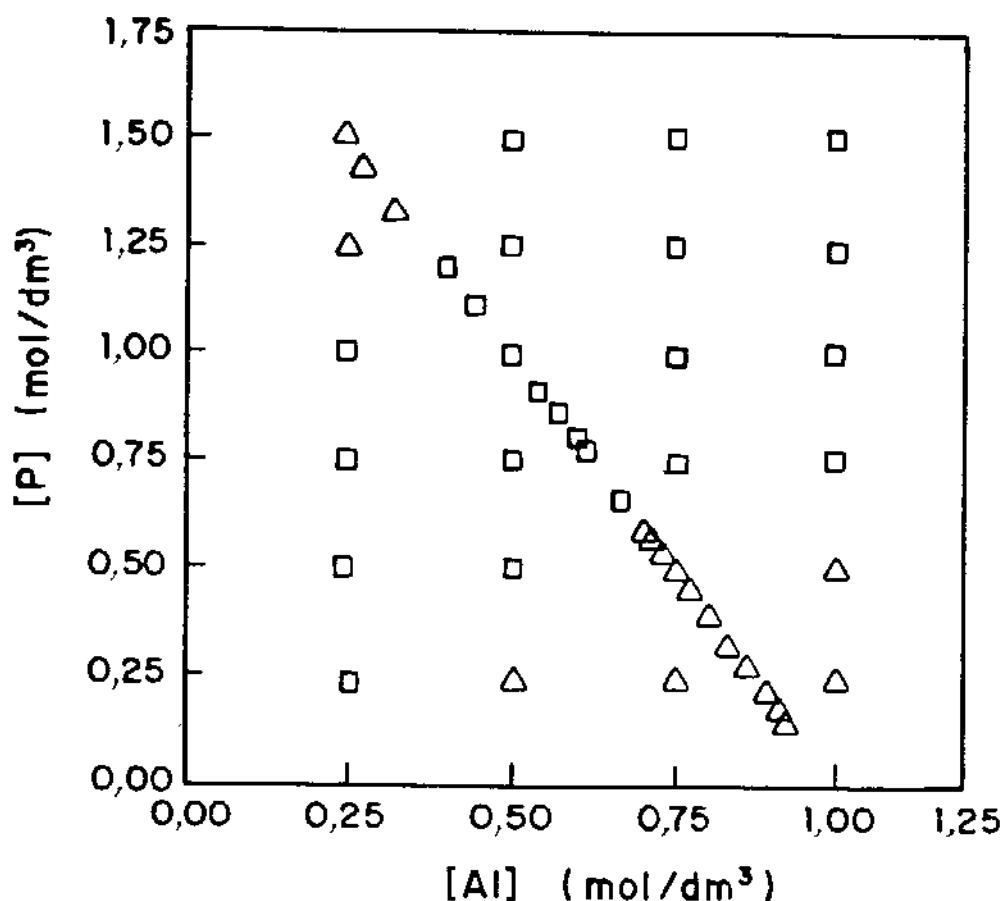


Figura 9. Diagrama de formação de géis a partir de polifosfato de alumínio. (□) $0,7 \leq P/Al \leq 4$, gelifica acima da temperatura ambiente e é completamente termorreversível; (Δ) $P/Al < 0,7$, não gelifica.

III.2. Fracionamento do polifosfato de sódio

Para investigarmos a influência do grau de polimerização do polifosfato de sódio na formação de géis de polifosfato de alumínio optou-se por fazer o fracionamento do sal e trabalhar com as frações de diferentes massas molares.

Polifosfatos de sódio são constituídos por uma mistura de fosfatos condensados que contêm cadeias cíclicas e lineares, com vários graus de polimerização [72,73]. Assim como os polímeros orgânicos, os polifosfatos podem ser fracionados e classificados segundo suas solubilidades, por meio de precipitação fracionada, que é um processo bastante utilizado em química de polímeros, para separar cadeias de diferentes tamanhos [74].

Este fracionamento de um polímero consiste na adição de sucessivas alíquotas de um mau solvente a uma solução do polímero, em quantidades suficientes para que cada uma cause a precipitação de uma pequena fração da mistura. As frações separadas não contem necessariamente uma única espécie molecular, mas sim uma mistura de espécies, porém menos complexa que a mistura original. A fase precipitada pode ser um gel intumescido ou um líquido viscoso, ricos em polímero. O material de maior massa molar tende a se concentrar no precipitado e o de menor massa molar no líquido sobrenadante. Portanto, precipitações sucessivas permitem a obtenção de materiais com distribuição de massas molares cada vez mais estreitas. O fracionamento do polifosfato de sódio foi realizado seguindo o procedimento descrito por van Wazer [50], que está detalhado no capítulo anterior. A Tabela 1 apresenta um conjunto de dados relativos ao fracionamento do polifosfato de sódio.

III.3. Determinação do tamanho médio da cadeia do polifosfato de sódio, no sal polidisperso e nas frações, por espectroscopia RMN de ^{31}P

A utilização de RMN de ^{31}P na análise de fosfatos data de mais de 30 anos. Estudos de fosfatos condensados realizados em 1955 mostravam a obtenção de espectros com deslocamentos químicos resolvidos para diferentes grupos de fosfatos: isolados, do interior de cadeias e terminais [75,76]. Porém a determinação quantitativa dessas espécies era ainda limitada pela baixa resolução dos equipamentos disponíveis naquela época. Nos últimos anos,

com o desenvolvimento de equipamentos de alta resolução, o emprego de RMN de ^{31}P na análise quantitativa de fosfatos foi viabilizado [77 -80].

Tabela I. Fracionamento do polifosfato de sódio^a. Características das frações.

Número da fração	Volume de acetona (ml)	volume recolhido (ml)	massa de P na fração (g)
1	135	7	$1,58 \pm 0,05$
2	25	22	$4,59 \pm 0,20$
3	35	25	$5,49 \pm 0,25$
4	50	34	$7,55 \pm 0,03$
5	70	34	$7,49 \pm 0,03$
6	100	31	$7,45 \pm 0,03$
7	200	26	$6,42 \pm 0,25$
8	800	30	$7,85 \pm 0,03$
residual	-	3000 ^b	$8,40 \pm 0,01$

a) o teor de fósforo no sal determinado pelo método do azul de molibdênio é $27 \pm 0,5\%$.

b) o resíduo foi concentrado para um volume final de 120 ml, antes da determinação por fluorescência de raios X.

A vantagem do uso de RMN de ^{31}P na análise quantitativa de fosfato comparada com cromatografia de troca iônica (que ainda é o método mais usual [81,82]) é que os espectros RMN permitem a observação simultânea de todos os tipos de fosfato presentes na amostra. Além disso, RMN dispensa o uso de padrões de massa molar conhecida, uma vez que as concentrações podem ser obtidas diretamente da integração dos picos, tornando-se desnecessário o uso de amostras puras de cada fração do material de interesse.

No caso específico da análise de polifosfatos lineares os espectros RMN ^{31}P apresentam duas regiões distintas de deslocamento químico, que são atribuídas a grupos terminais e a grupos do interior de cadeias lineares. Nos polifosfatos de cadeias longas, a análise não é feita exclusivamente observando-se o deslocamento químico, uma vez que este independe do tamanho das cadeias quando o grau de polimerização excede a 5. Neste caso,

usa-se a relação entre as áreas dos picos dos espectros de RMN de ^{31}P , tomando-se picos relativos a P no meio de cadeias e picos relativos a P nos grupos terminais. Esta relação guarda uma proporção linear com o tamanho médio da cadeia [79].

O espectro RMN de ^{31}P da solução aquosa 1% (m/v) do polifosfato de sódio (pH=6,0) está apresentado na Figura 10.

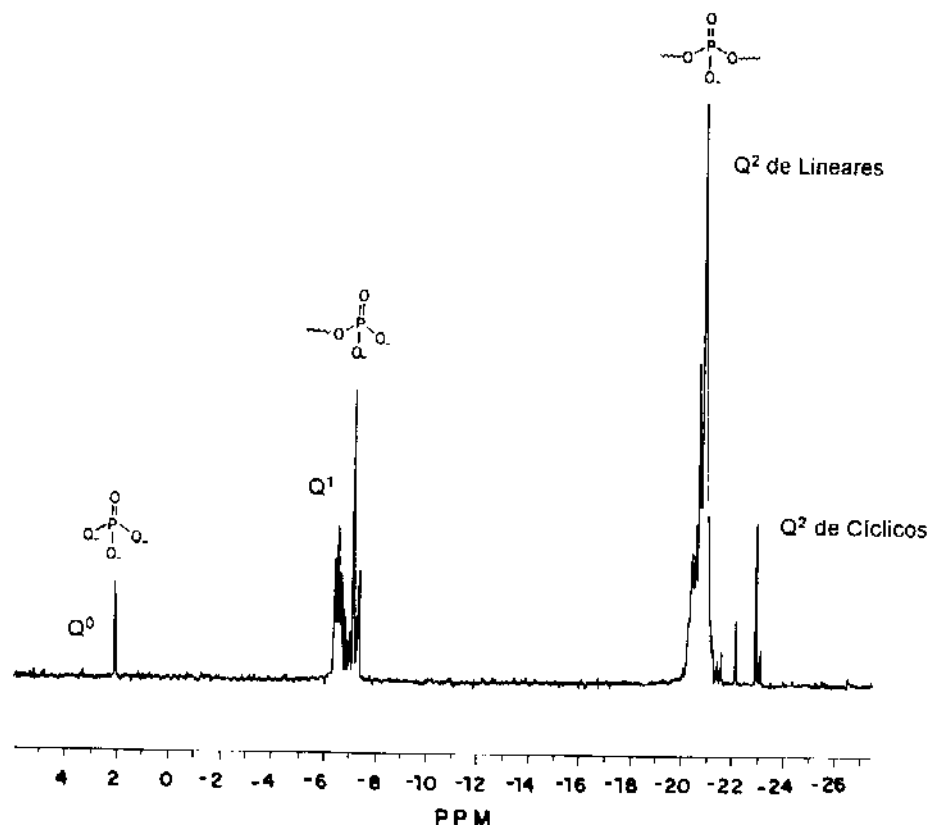


Figura 10. Espectro RMN de ^{31}P da solução aquosa de polifosfato de sódio, pH=6,0.

Os deslocamentos químicos de fósforo são indicados pela notação Q^n [80]. n identifica o número de átomos de oxigênio formando pontes por grupo PO_4 tetraédrico. O espectro do polifosfato de sódio apresenta picos relativos a quatro grupos distintos de fosfatos, que são: i) Q^0 , atribuído a ortofosfato ou fosfato monomérico (PO_4^{3-}), que é um singlete situado em 2 ppm [77]; ii) Q^1 , atribuído aos grupos terminais de cadeias longas e curtas (PO_3^{2-}), que se apresenta como um multipletto entre -6 e -8 ppm [78]; (iii) Q^2 , grupos do interior de cadeias lineares (PO_3^-), que se apresenta como um pico intenso entre -20 e

-21,2 ppm [79]. A estruturação desse pico é devido a superposição do deslocamento químico desses grupos com os devidos a Q^2 dos primeiros e segundos grupos (PO_3^-) imediatamente ligados aos grupos terminais [83]; iv) os singletos entre -21,2 e -23,2 ppm são atribuídos a Q^2 do interior de cadeias cíclicas (metafosfatos) [84], que estão presentes em pequenas quantidades, no sal. Os espectros das diversas frações obtidas no fracionamento do polifosfato de sódio são apresentados na Figura 11.

As frações de número 1 a 6 apresentam espectros bastante semelhantes. Eles exibem um dubleto em - 5,5 ppm, atribuído aos grupos (PO_3^{2-}) de pontas de cadeias (grupos terminais de cadeias longas) [78]. Os dois tripletos em -19,5 e -21,5 ppm são atribuídos respectivamente aos primeiros e segundos grupos (PO_3^-), ligados aos grupos terminais [83]. O intenso pico em 20,9 ppm é atribuído aos grupos (PO_3^-) mais distantes dos grupos terminais (interior de cadeias lineares) [79]. Apresentam ainda outros picos de baixíssimas intensidades que são: os picos na região entre -6 e -8 ppm atribuídos aos grupos terminais de cadeias lineares menores como penta, tetra e trifosfatos [77,78]; o pequeno singleto entre 1 e 2 ppm atribuído a (PO_4^3-) [77], e os singleto entre -21 e -23 ppm, atribuídos aos metafosfatos [84].

O espectro da fração 7 é semelhante aos espectros das frações 1 e 6, porém, os picos que nessas apresentavam intensidades muito baixas apresentam na fração 7, intensidades um pouco maiores. O espectro da fração 8 apresenta além dos picos atribuídos a grupos do meio de cadeia e grupos terminais, um singleto a -7,3 ppm atribuído a pirofosfato [78], juntamente com os singletos atribuídos aos metafosfatos cíclicos, com intensidade bastante considerável. O espectro da fração residual apresenta os singletos atribuídos a Q^1 e a Q^2 de fosfatos cíclicos com intensidades superiores ao das frações anteriores. Na região dos grupos terminais há o dubleto atribuído a Q^1 de cadeia longa, um sexteto atribuído a Q^1 de tetrafosfato e um singleto atribuído a Q^1 de pirofosfato. A posição desses picos, deslocados para a direita (em relação aos picos atribuídos a Q^1 nos espectros das outras frações) e a estrutura dos picos da região dos grupos do interior de cadeia, dependem do pH em que os espectros são obtidos. Os espectros das frações de 1 a 8 foram obtidos em pH=6,5 e o espectro da fração residual em pH=5,5. Um estudo detalhado de MacDonald e Mazurek [83] mostrou que o pH das soluções de polifosfato de sódio tem um grande efeito tanto sobre o deslocamento químico

dos átomos de fósforo dos grupos terminais de polifosfato de sódio, como dos grupos vizinhos aos grupos terminais. Esse efeito desaparece à medida que os grupos fosfatos se distanciam dos grupos terminais. Os fosfatos cíclicos são pouco sensíveis ao efeito do pH.

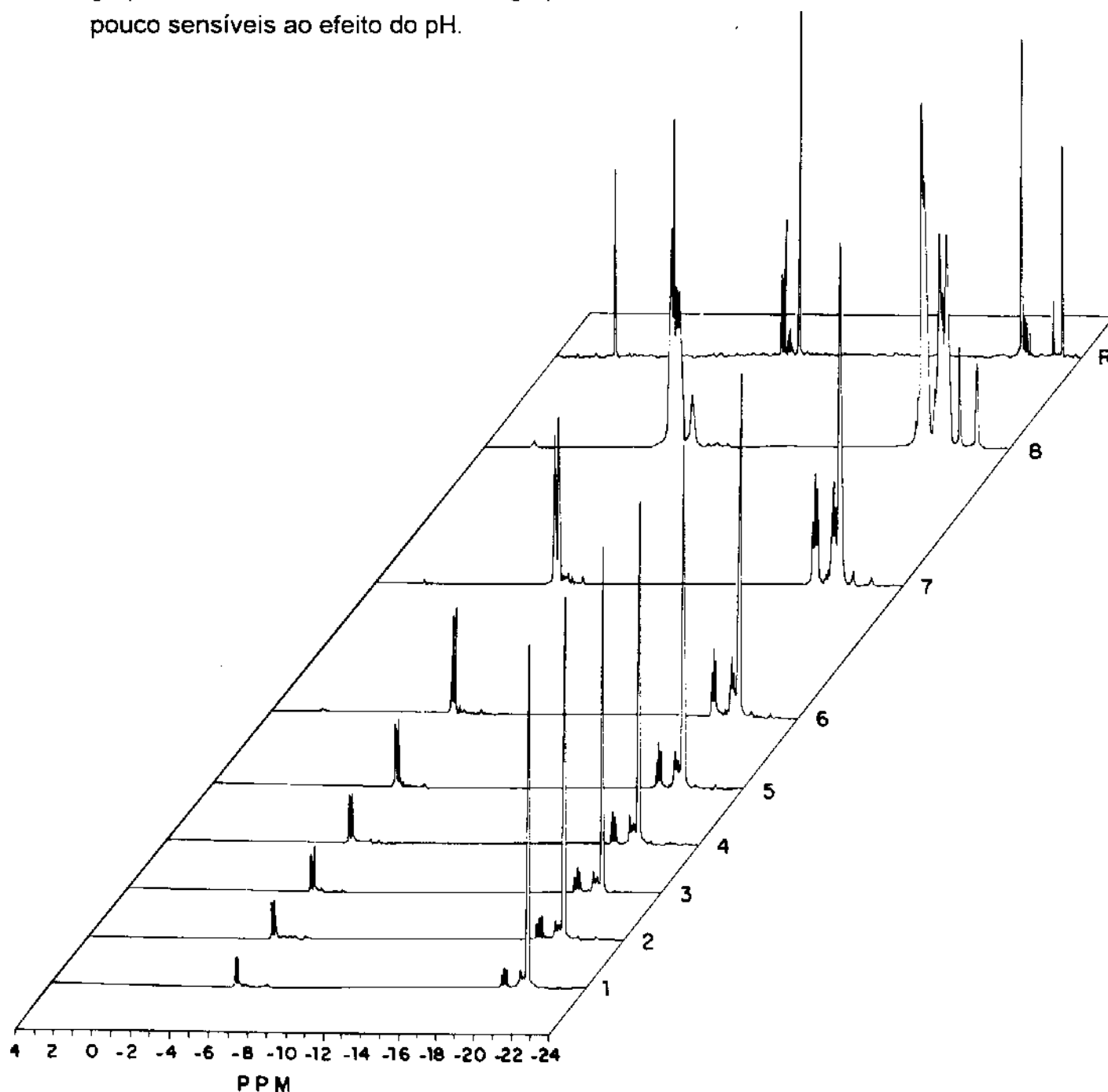


Figura 11. Espectros RMN de P de soluções aquosas das frações de polifosfato de sódio. Os espectros estão deslocados horizontalmente e verticalmente, para facilitar a comparação. As frações são indicadas pelos seus respectivos números, e R se refere à fração residual.

O grau de polimerização das frações do polifosfato foram calculados das relações entre as integrais dos picos atribuídos a P no interior de cadeias lineares e componentes dos espectros RMN de ^{31}P . A Tabela 2 apresenta a distribuição de tamanho de cadeia do polifosfato de sódio. O tamanho médio de cadeia no sal polidisperso calculado diretamente do espectro desse (Figura 10), é 10,3 e o tamanho médio calculado a partir da média ponderada dos tamanhos médios das frações é 10,6. Isso mostra que os dados obtidos com o fracionamento refletem bem a distribuição de tamanho de cadeias presentes no sal.

Tabela II. Distribuição de fósforo entre as frações e respectivos graus de polimerização.

Porcentagem de fósforo total	Grau médio de polimerização (n)
2,7	19,8
7,9	18,1
7,8	16,4
13,0	14,7
13,7	12,9
12,8	11,1
10,8	9,2
16,8	7,5
12,6	5,9
1,0	4,0 (tetrafosfato)
1,5	3,0 (trifosfatos)
3,2	2,0 (pirofosfato)
1,6	1,0 (ortofosfato)
2,7	fosfatos cíclicos

Esses resultados estão de acordo com os obtidos por van Wazer e Holst [43] isto é, o sal de Graham ou polifosfato de sódio vítreo consiste de uma mistura de fosfatos predominantemente lineares, contendo uma pequena fração de fosfatos cíclicos.

III.4. Influência do tamanho médio da cadeia de polifosfato de sódio na formação de géis de polifosfato de alumínio

III.4.1. Diagrama de formação de géis usando as frações com diferentes tamanhos médios de cadeias

Foram obtidos diagramas de formação de géis usando as frações 2 ($n = 18,1$) e 8 ($n = 7,5$) (Figura 12). O diagrama obtido empregando a fração 8 (topo) é semelhante ao obtido com o sal polidisperso. Por outro lado, o diagrama obtido com a fração 2 (fundo) mostra que com essa fração só se formam géis à temperatura ambiente quando se trabalha com relação $P/Al = 3$ e 4. Esses resultados sugerem que os polifosfatos de cadeias menores gelificam mais facilmente que os de cadeias maiores, uma vez que com esses obtém-se gel à temperatura ambiente em uma faixa maior de composição. Portanto a formação de gel tem uma maior dependência da estequiometria quando se emprega frações de maior massa molar.

III.4.2. Síntese e caracterização de polifosfato de sódio de cadeia longa

Com a finalidade de ter um polifosfato de sódio com tamanho médio de cadeia maior do que o da maior fração obtida a partir do fracionamento do polifosfato comercial, foi preparado no laboratório polifosfato de sódio vítreo a partir da fusão de NaH_2PO_4 [57,67]. O espectro RMN de ^{31}P desse sal está apresentado na Figura 13. O espectro é mais simples que o espectro do sal comercial, mostrando que o sal sintetizado possui uma distribuição de massa molar mais estreita. 93,3% da área dos picos constituintes do espectro são atribuídos a Q^2 do interior de cadeias lineares, 3,3% a Q^1 e 3,4 a Q^2 de fosfatos cíclicos. O tamanho médio de cadeia calculado a partir da relação entre as integrais do picos relativos a P no interior de cadeias e P em pontas de cadeias, é $n = 58,2$.

Foram realizados experimentos para verificar a formação de gel a partir de soluções desse sal. Foram misturadas soluções nas mesmas relações de concentração utilizadas com o reagente comercial. Ao contrário do que ocorre com o reagente comercial não se observa a formação de gel monolítico, o que ocorre é a precipitação imediata de uma pequena quantidade de precipitado

gelatinoso com coloração mista entre transparente e branco, que se dissolve em aproximadamente 5 horas após a sua formação.

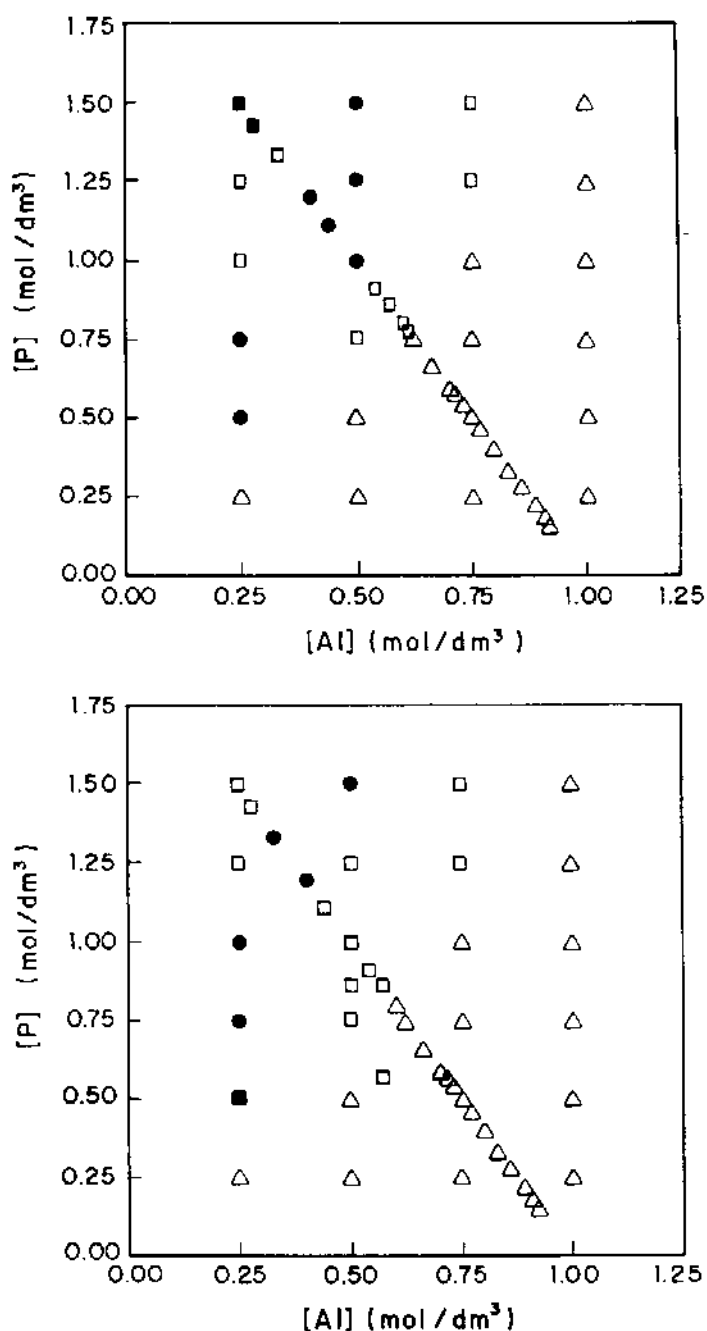


Figura 12. Diagrama de formação de géis obtidos a partir de polifosfato de sódio fracionado. Acima: fração 8, grau de polimerização = 7,5. Abaixo, fração 2, grau de polimerização = 18,1. (●) $2 \leq P/Al \leq 3$, gelifica à temperatura ambiente; (■) $P/Al = 2$, $P/Al \geq 5$, gelifica acima da temperatura ambiente, mas apresenta resíduos particulados ao voltar à temperatura ambiente; (□) $1,3 \leq P/Al < 2$, $3 < P/Al \leq 4,3$, gelifica acima da temperatura ambiente e é completamente termoreversível; (Δ) $P/Al < 1,3$, não gelifica.

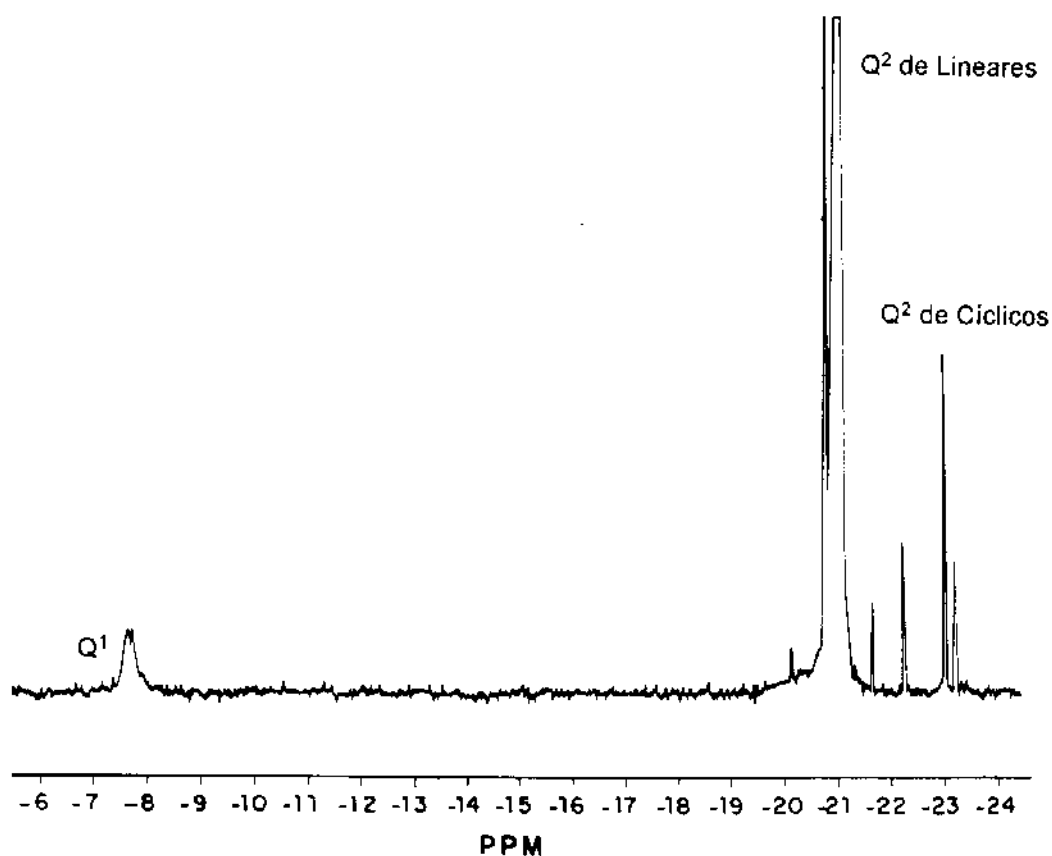


Figura 13. Espectro RMN de ^{31}P de solução aquosa do polifosfato do sódio sintetizado no laboratório, $\text{pH} \approx 6$.

Foram realizadas experiências empregando relações de concentrações acima e abaixo da empregada com o sal comercial. Em nenhum caso observou-se a formação de gel monolítico, obtendo-se somente precipitação rápida. O mesmo resultado foi obtido em experimentos realizados a diferentes pHs. Esses resultados confirmaram as dificuldades observadas no experimento anterior, quanto a atuação dos polifosfatos de cadeias maiores na formação de gel. Esses resultados contrariam uma expectativa intuitiva, segundo a qual cadeias mais longas deveriam gelificar mais facilmente que cadeias menores. Contudo, pode -se pensar em uma hipótese razoável para explicar esse comportamento, que seria uma diminuição no grau de associação P-Al, resultante de maior repulsão eletrostática entre as cadeias do polifosfato, em função da elevada carga negativa das cadeias maiores. Além disso, cadeias com alta densidade de carga devem ser mais rígidas, o que também dificultaria a formação de uma rede.

III.4.3. Efeito do tamanho da cadeia de polifosfato de sódio sobre a temperatura de gelificação de soluções de polifosfato de alumínio

As temperaturas de gelificação foram determinadas em função do tamanho médio da cadeia de polifosfato, empregando nitrato, cloreto e sulfato de alumínio (Figura 14). O efeito do tamanho da cadeia na temperatura de gelificação é mais acentuado quando se emprega sulfato de alumínio na relação molar $P/Al = 2,5$, e também é mais simples nesse caso. Existe um aumento na temperatura de gelificação com o aumento no tamanho médio da cadeia de polifosfato. As curvas obtidas para nitrato e cloreto são mais complexas; apresentam máximos e mínimos que possuem um certo grau de concordância. Essa concordância mostra que os ânions cloreto e nitrato têm pouca influência na formação dos géis, o que não se verifica com o íon sulfato. As curvas obtidas com sulfato mostram também que a dependência da temperatura de gelificação com o tamanho da cadeia também é dependente

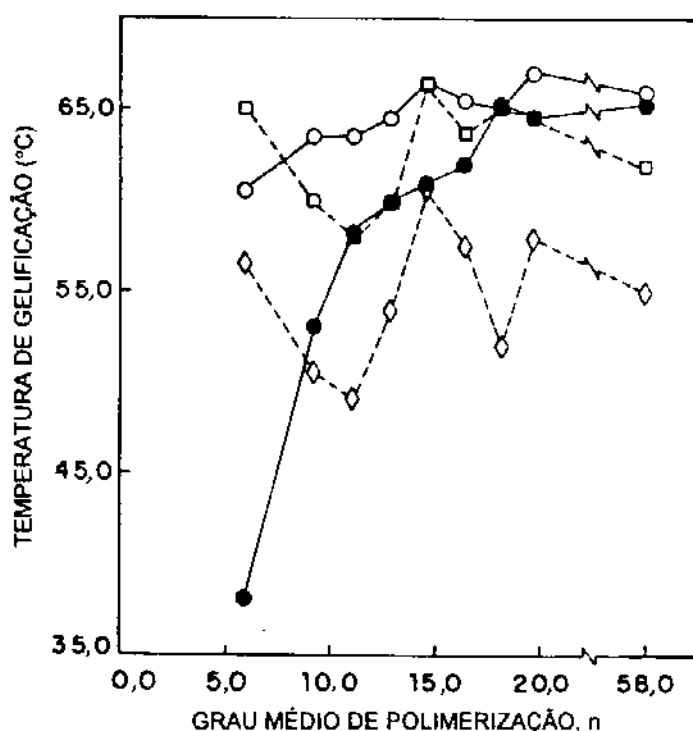


Figura 14. Efeito do tamanho da cadeia do polifosfato na temperatura de gelificação, usando diferentes sais de alumínio. (◇) nitrato de alumínio; (□) cloreto de alumínio; (○, ●) sulfato de alumínio. Símbolos abertos: $P/Al = 1,6$; fechados: $P/Al = 2,5$.

da relação P/Al empregada. Empregando a relação P/Al = 2,50, a dependência da temperatura de gelificação com o tamanho da cadeia é muito maior que com P/Al = 1,66.

A temperatura de gelificação tem um mínimo a P/Al = 2,5 para o sistema sulfato-polifosfato de sódio (sal polidisperso, $n = 10,3$) (Figura 15), que é a região de eletroneutralidade de carga total dos íons Al^{3+} e PO_3^- (considerando cadeias da ordem de 10 átomos de fósforo), obtendo-se portanto nessas condições, uma rede eletroneutra.

A alternância nas temperaturas de formação de gel com o tamanho médio da cadeia é uma propriedade inesperada nos géis. Por outro lado, há um antecedente de alternância de propriedades de polifosfatos: Glonek [86] mostrou que os deslocamentos químicos dos grupos fosfatos de meio de cadeias, em complexos polifosfato- Mg^{2+} , seguem padrões diferentes em tri/penta/hepta polifosfatos e em tetra/hexa polifosfatos. Alternância de temperaturas de transição é bem conhecido em outros sistemas, por exemplo, em pontos de fusão de hidrocarbonetos [87].

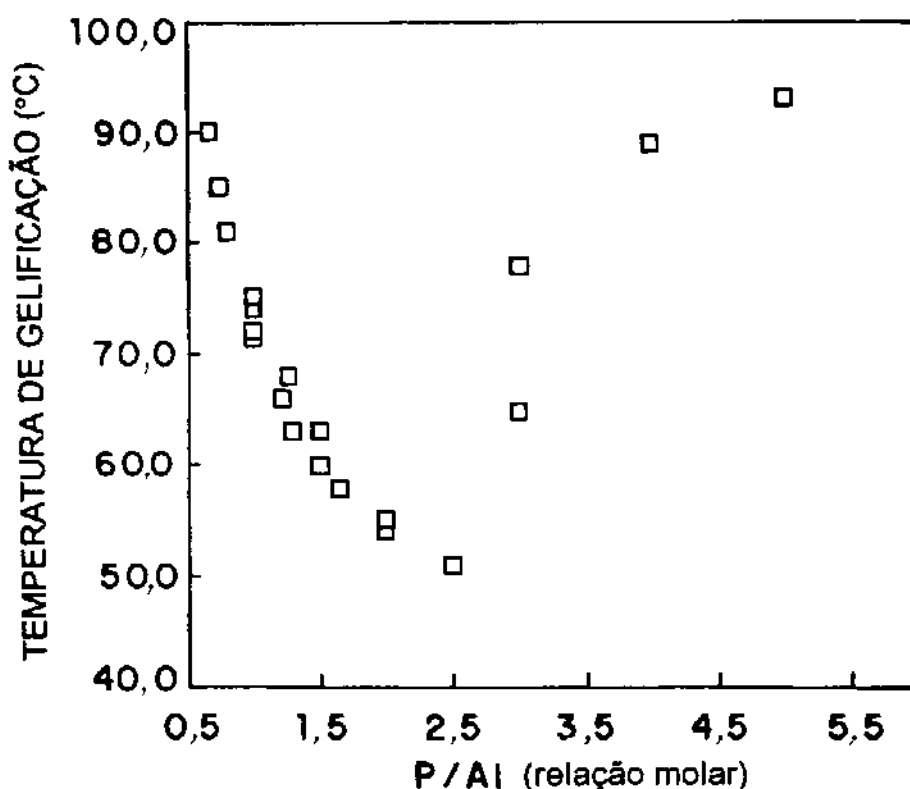


Figura 15. Efeito da relação P/Al na temperatura de gelificação no sistema sulfato de alumínio-polifosfato de sódio ($n = 10,3$)

III.5. Acompanhamento do processo de gelificação por espalhamento de luz

A técnica de espalhamento de luz é bastante difundida no estudo de mecanismos de separação de fases e na determinação das dimensões dos domínios dessas fases. Essa técnica é ainda utilizada para seguir a cinética desses processos e a cinética de formação de agregados, em geral. No caso de espalhamento dinâmico pode se obter ainda a dimensão fractal dos agregados [88-90].

A formação do gel de polifosfato de alumínio envolve um processo de separação de fase, que é a formação de duas fases interpenetradas. Com o objetivo de verificar a existência de mecanismos predominantes de separação de fase na formação do gel, foram realizados experimentos de espalhamento de luz estático, em função do tempo de gelificação a um ângulo fixo, e de espalhamento de luz em função do ângulo de detecção. Foram examinadas soluções formadoras de géis com diferentes relações molares P/Al , à temperatura de 24 °C.

No primeiro experimento tubos de ensaio contendo essas soluções são irradiados por um feixe de laser He-Ne, e à medida que se inicia a gelificação a luz espalhada é detectada por um fotodiodo a um ângulo fixo. O gráfico de $\ln(I/I_{t=0})$ em função do tempo de gelificação (Figura 16), das soluções cuja relação P/Al varia de 1,6 a 3,0 mostra que empregando a relação $P/Al = 1,6$, não se observa espalhamento de luz. Para as soluções com P/Al entre 2,0 e 3,0 ocorre a turvação do sistema resultante da formação da fase gel. O gráfico mostra que a velocidade de gelificação depende da relação P/Al e é máxima em $P/Al = 2,5$, que é a relação estequiométrica para formação do gel.

No segundo experimento, a luz atravessa a amostra e é detectada por um detector acoplado a um goniômetro em função do ângulo de espalhamento (Figura 17). Esse tipo de experimento é usado comumente para verificar a existência de difração de luz durante os processos de separação de fases [30,89]. A presença de difração de luz durante o processo evidencia a formação de estruturas com distâncias interdomínios periódicas, que caracterizam o mecanismo de separação de fase por decomposição spinodal. Curvas semelhantes às apresentadas na Figura 17 foram obtidas repetidas vezes, acompanhando todo o tempo de gelificação. 20 segundos após a mistura das soluções de polifosfato de sódio e nitrato de alumínio iniciou-se a aquisição

dos dados. Foram obtidos 21 registros durante os 20 segundos de gelificação. Em todas as curvas a intensidade de luz espalhada diminui

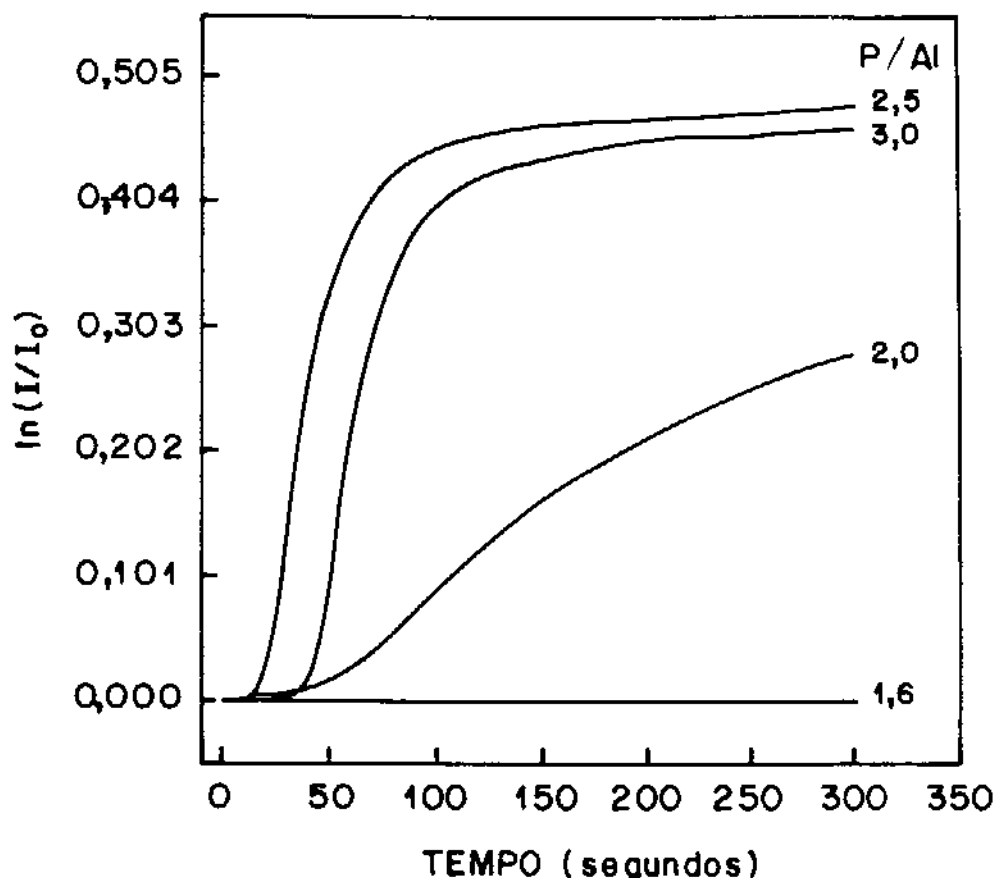


Figura 16. Intensidade relativa de luz espalhada ($I/I_{t=0}$) em função do tempo, na gelificação de soluções de polifosfato de alumínio. 24 °C; ângulo de medida = 35°.

monotonicamente com o ângulo de espalhamento. Esse comportamento mostra a inexistência de máximos de espalhamento em ângulo preferencial. O que ocorre é apenas o aumento da intensidade de luz espalhada ao longo do tempo de gelificação.

Os resultados obtidos mostram que não existe evidências de que o processo de gelificação das soluções de polifosfato de alumínio seja governado pelo mecanismo de separação de fase por decomposição spinodal. Isso sugere que nos géis de polifosfato de alumínio, as distâncias entre os domínios na formação da rede são completamente aleatórias.

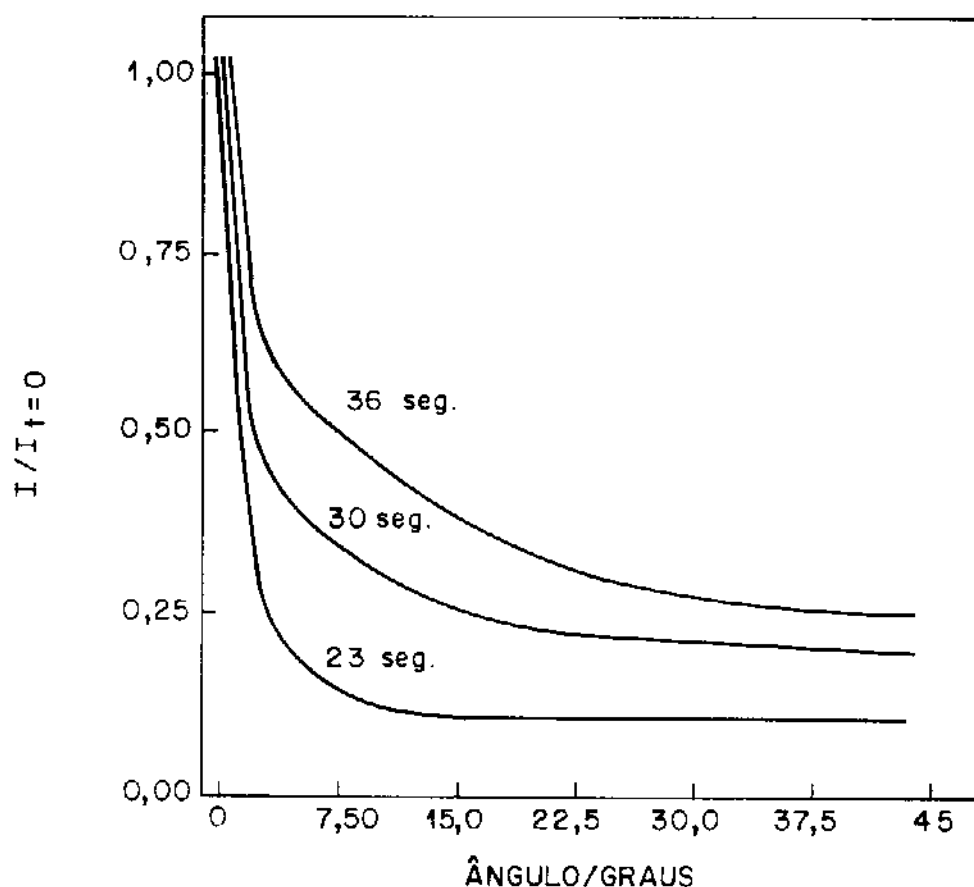


Figura 17. Intensidade de luz transmitida através de uma solução de polifosfato de alumínio em processo de gelificação. Os tempos após a mistura das soluções de polifosfato de sódio e nitrato de alumínio, nos quais as curvas foram obtidas, estão indicados na figura. $P/Al = 2,5$.

III.6. Estabilidade das soluções formadoras de géis termorreversíveis

Para verificar a estabilidade das soluções formadoras de géis termorreversíveis foram realizadas determinações da temperatura de gelificação das soluções em função do tempo de vida das mesmas. A primeira experiência consistiu na determinação da temperatura de gelificação da solução usando-se sempre a mesma alíquota para cada medida (Figura 18). As concentrações finais de fósforo e alumínio na solução foram respectivamente 0,90 e 0,54 M.

A segunda experiência consistiu na preparação de um volume maior de solução e as determinações da temperatura de gelificação foram feitas usando sempre uma nova alíquota dessa solução (Figura 19).

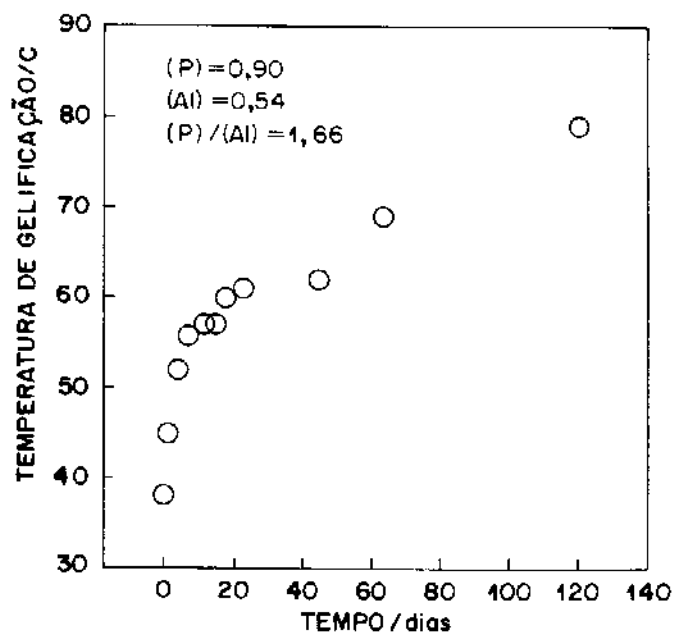


Figura 18. Temperatura de gelificação de uma solução de polifosfato de alumínio em função do tempo de vida da solução.

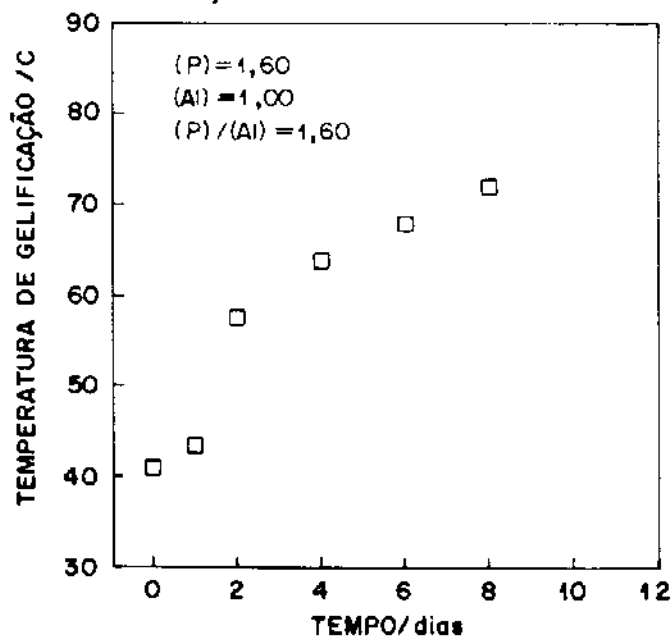


Figura 19. Temperatura de gelificação de uma solução de polifosfato de alumínio. Foi usado sempre uma nova alíquota de cada solução em cada determinação.

Os resultados dessas experiências mostram que ocorre um aumento da temperatura de gelificação das soluções de polifosfato de alumínio em função de seus tempos de vida.

As experiências foram realizadas mudando-se simultaneamente duas variáveis no sistema, que foram a concentração da solução e a utilização de uma nova alíquota a cada determinação. Apesar disso é possível avaliar qual das variáveis teve maior influência sobre o sistema. As temperaturas de gelificação da solução cujas determinações foram feitas sempre em uma nova alíquota aumentam mais rapidamente do que as da solução que foi reutilizada. Isso sugere que o efeito do aquecimento prévio é menos influente do que o efeito do aumento da concentração da solução.

A causa da instabilidade dessas soluções deve estar associada à instabilidade do polifosfato. É conhecido que polifosfatos de metais alcalinos sofrem hidrólise em soluções aquosas e que a acidez e o aumento da temperatura aceleram a hidrólise. [91].

III.6.1. Verificação da reversibilidade macroscópica dos géis

Os tempos necessários para que os géis termorreversíveis se liquefaçam dependem da temperatura e do tempo de aquecimento. A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos empregando uma solução com $P/Al=1,6$, que gelifica a 40 °C.

Tabela III. Tempos necessários para a liquefação dos géis após um ciclo de aquecimento e resfriamento.

Temperatura de aquecimento/°C	Tempo de aquecimento ^a /min.	Tempo para liquefação ^b /min.
49	2	10
49	10	21
60	2	27
60	10	68
90	2	104
90	10	169

a) Tempo em que o sistema foi mantido na temperatura indicada.

b) Tempo necessário para que o gel mantido à temperatura ambiente, se liquefaça novamente.

III.7. Medidas de condutividade durante a formação de gel por aquecimento

Foram realizadas medidas de condutividade elétrica em função da temperatura nas soluções de nitrato de alumínio, polifosfato de sódio e na solução de polifosfato de alumínio, que gelifica por aquecimento (Figura 20).

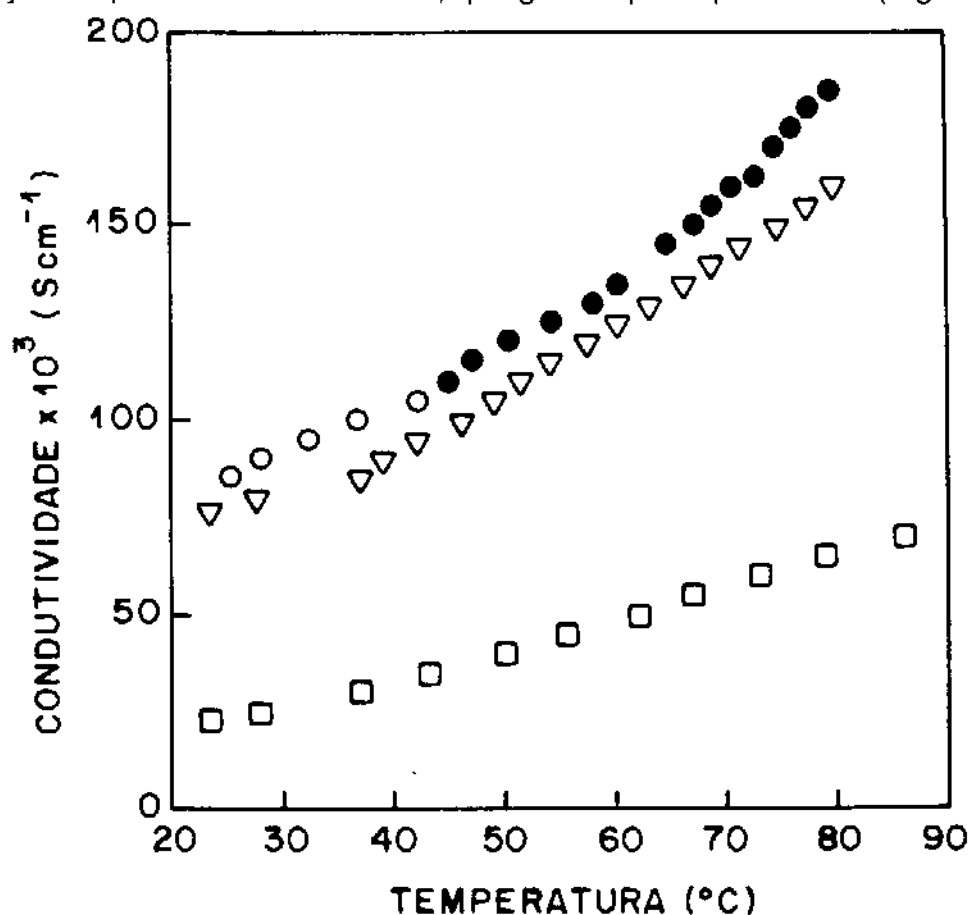


Figura 20. Condutividade versus temperatura. $\square$) solução de polifosfato de sódio 0,9 M; Δ) solução de nitrato de alumínio 0,54 M; $\circ$) solução de polifosfato de alumínio. Símbolos abertos, solução; fechados, gel.

O gráfico mostra que os comportamentos das três soluções são semelhantes, ou seja a condutividade das soluções aumenta continuamente com o aumento da temperatura, mesmo na solução de polifosfato de alumínio em que há uma mudança de fase (formação de um gel) na faixa de temperatura examinada. Esse resultado mostra que a formação do gel ocorre sem que haja uma grande imobilização dos íons durante e após a transição solução-gel.

III.8. Estudo das soluções e géis de polifosfato de alumínio por espectroscopia de RMN ^{31}P e de RMN ^{27}Al

III.8.1. Espectros RMN de ^{31}P

Para estudar a interação entre íons polifosfato de alumínio em solução e identificar as espécies responsáveis pela formação de géis foram obtidos espectros RMN de ^{31}P de soluções com diversas relações molares P/Al.

A Figura 21 apresenta o espectro da solução do polifosfato puro (fração 8, $n=7,5$) 0,5 M e das soluções formadas a partir da mistura dessa solução com nitrato de alumínio nas relações molares P/Al = 15; 7,5; 3,75; e 0,25.

A concentração final de fósforo em todas as soluções é 0,5 M. As relações P/Al foram escolhidas em função do tamanho médio da cadeia do polifosfato. Por exemplo, as duas primeiras são soluções com quantidades molares de alumínio necessárias para reagir com metade dos grupos terminais, P/Al = 15, e com todos os grupos terminais P/Al = 7,5. As demais relações de concentração são para estudar o sistema em presença de maiores quantidades de alumínio.

Quando se mistura uma solução de polifosfato de sódio (pH=6,5) com nitrato de alumínio (pH = 1,5) o pH da solução resultante é aproximadamente 0,5. Como os deslocamentos químicos do fósforo nos polifosfatos são muito influenciados pelo pH [92], optou-se por reduzir o pH de todas as soluções usadas nesse experimento; todos os espectros da Figura 21 foram obtidos em $\text{pH} \cong 0,5$. As atribuições dos picos e das bandas no espectro estão apresentadas na Tabela 4. A análise dos espectros permite as seguintes observações:

i) O espectro do polifosfato puro (fração 8) é bem resolvido, e apresenta deslocamentos químicos facilmente distinguíveis, característicos de fósforo nos seguintes grupos: Q^0 (orto), Q^1 (grupos terminais de cadeias) Q^2 (grupos de meio de cadeias lineares) [77,79-81] e Q^2 (grupos do interior de cadeias cíclicas) [84]. Esse espectro apresenta algumas características que diferem das do espectro dessa mesma fração apresentado na Figura 11. Tanto os deslocamentos devidos a Q^1 como os devidos a Q^2 de cadeias lineares, se deslocaram para campos mais altos. Além disso, houve uma perda da resolução dos picos atribuídos a Q^2 de cadeias lineares.

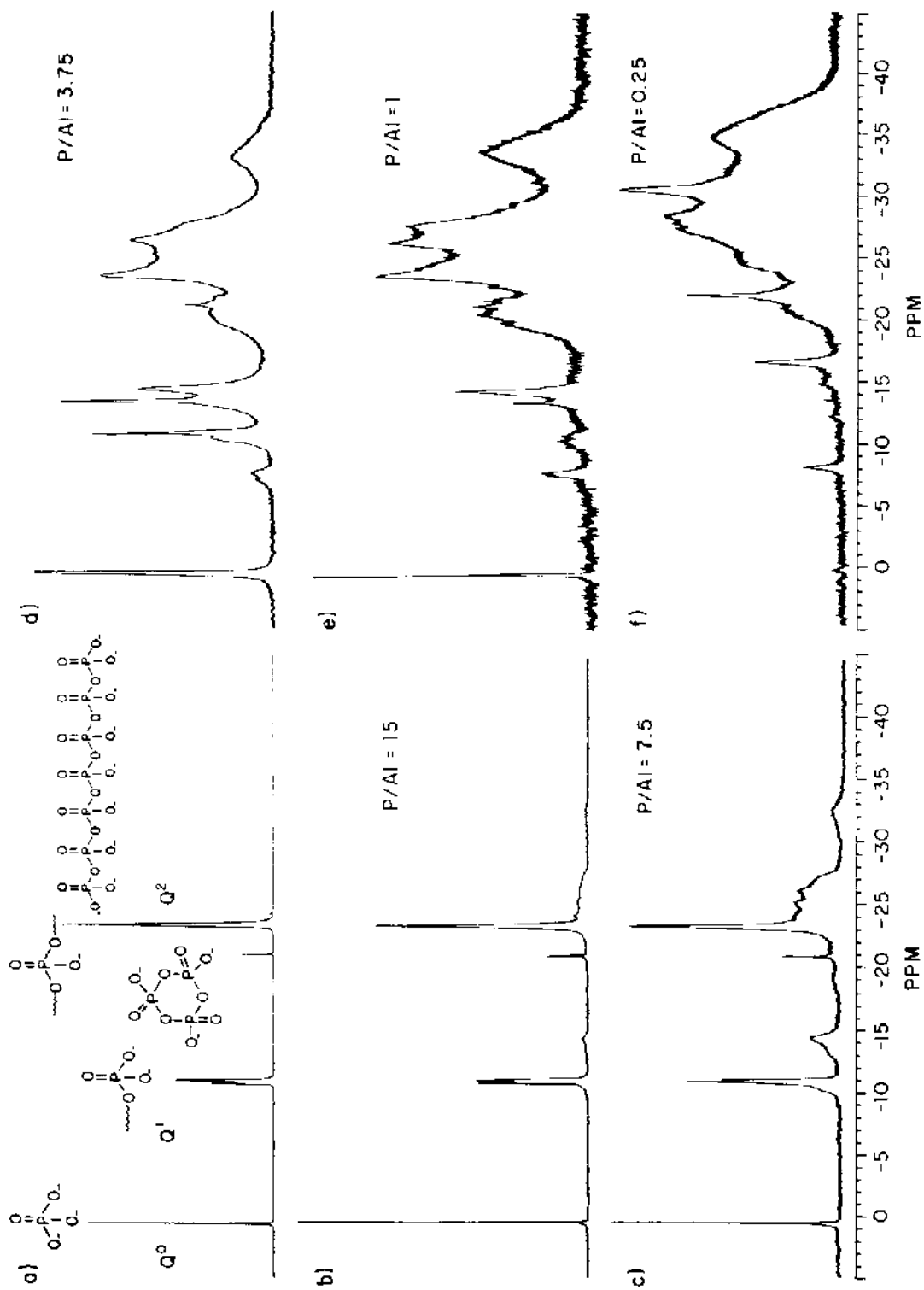


Figura 21. Espectros RMN de ^{31}P de soluções aquosas: a) polifosfato de sódio; b-f) polifosfato de sódio + nitrato de alumínio. As relações molares P/Al estão indicadas na Figura. pH = 0,5.

Table IV. Atribuições dos picos nos espectros de ^{31}P RMN de soluções de polifosfato de alumínio.

Deslocamento Químico (ppm)	Atribuições
0,63 a 0,66	ortofosfato livre
-6,0 a -8,0	ortofosfato ligado
-10,0 a -11,5	grupos terminais livres, incluindo pirofosfato
-13,0 a -15,0	grupos terminais bidentados
-16,0 a -17,0	ponte (pirofosfato ligando dois íons Al)
-18,0 a -22,0	grupos terminais monodentados
-21,0 a -22,0	fosfatos cíclicos livres
-23,0 a -24,0	grupos de meio de cadeias livres
-24,0 a -28,0	a) grupos de meio de cadeias livres vizinhos a grupos ligados a alumínio. b) grupos de meio de cadeias bidentados
-30,0 a -36,0	grupos de meio de cadeias ligados(monodentados)

Essas alterações são devidas à mudança no pH da solução, que variou de 6,5 (Figura 11) para 0,5 (Figura 21). A variação no pH provocou ainda uma certa hidrólise no polifosfato, que é claramente evidenciada pelo aumento da intensidade do pico Q^0 , que representa 8% do fósforo presente. O grau de polimerização do polifosfato foi calculado após a redução do pH, encontrando-se o valor 6,0 e não 7,5, como o calculado a partir do espectro obtido no pH 6,5.

Os sinais devidos aos núcleos de fósforo complexados com Al^{3+} são deslocados para campos altos quando comparados com os sinais devidos a grupos fosfatos livres, que é atribuído a um forte efeito de blindagem do alumínio sobre os núcleos de ^{31}P [93,94]. Quanto maior a quantidade de ligantes (PO_3^-) coordenados a Al^{3+} , menor o efeito de blindagem sobre os núcleos do fósforo. Os átomos de fósforo

envolvidos em complexos com um ligante $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{PO}_3^-)$ sofrem maior efeito de blindagem, e por isso aparecem em campos mais altos.

ii) A adição de pequenas quantidades de íons alumínio ($\text{P}/\text{Al}=15$) causa um pequeno decréscimo nas intensidades dos picos atribuídos a fósforo nos grupos do interior de cadeias lineares e nos terminais. Ocorre um pequeno aumento da intensidade do pico atribuído a ortofosfato e o aparecimento de bandas largas a -14,5 e -32,0, que são atribuídas a grupos fosfatos ligados a íons alumínio. A banda que aparece a direita do pico atribuído a grupos terminais é atribuída a grupos terminais ligados ao íon alumínio como ligantes bidentados, e a banda que aparece a direita do pico atribuído a fósforo no interior de cadeias lineares é devida a contribuições superpostas de fósforo presente em três grupos: i) grupos vizinhos aos grupos terminais não ligados; ii) grupos de meio de cadeias ligados ao alumínio em um ponto da cadeia (ligante monodentado); iii) grupos de meio de cadeias ligados ao alumínio em dois pontos da cadeia (ligante bidentado). Esses resultados mostram que mesmo em concentrações baixas o alumínio interage tanto com os grupos terminais do polifosfato como com os grupos do interior das cadeias.

iii) A adição de uma maior quantidade de alumínio ($\text{P}/\text{Al}=7,5$) provoca uma intensificação das modificações observadas em ii), não sendo observada nenhuma outra modificação.

iv) no espectro da solução com $\text{P}/\text{Al}= 3,75$ os sinais atribuídos a grupos fosfatos associados ao íon alumínio são dominantes. Podem ser identificados dois tipos de espécies: $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PO}_3^-)_2$ e $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{PO}_3^-)$ [66]. As bandas atribuídas a esses dois tipos de complexos são largas, o que pode ser entendido considerando que existe um grande número de combinações que podem gerar cada uma dessas espécies. Por exemplo, no caso de dois grupos fosfatos ligados a um único íon alumínio, esses dois grupos podem pertencer às seguintes categorias: i) um par de grupos do meio de cadeias; ii) um par de grupos vizinhos aos grupos terminais; iii) dois grupos de duas diferentes cadeias. A última categoria pode ainda ser dividida de acordo com o tamanho da cadeia.

v) quando a relação molar P/Al é igual a 1, as características do espectro relativas aos grupos fosfatos associados são intensificadas. Observa-se que as espécies

$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PO}_3^-)_2$ e $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{PO}_3^-)$ são ambas dominantes. Ainda é possível identificar a presença de grupos de meio de cadeia e ortofosfato livres, mas há uma drástica redução na quantidade de grupos terminais livres.

vi) na solução contendo relação molar $\text{P/Al} = 0,25$ não se observa mais a presença de grupos ortofosfato livres; nesse caso todo o fosfato encontra-se ligado a íons alumínio.

As soluções obtidas com $3 < \text{P/Al} < 4$ e $1,3 < \text{P/Al} < 2$, sem a adição de ácido, formam géis por aquecimento, que são completamente termorreversíveis. Foram obtidos os espectros de uma solução com $\text{P/Al} = 1,6$, que gelifica em temperaturas superiores a 40°C . Os espectros foram obtidos nas temperaturas de 25 , 55 e 65°C , fazendo-se o aquecimento da solução *in situ* e o espectro do gel formado a temperatura ambiente ($\text{P/Al}=2,5$). O gel obtido por aquecimento bem como o gel recém formado a 25°C são pouco rígidos, por isso, mesmo empregando a técnica de RMN para líquidos, espera-se que o espectro obtido seja representativo dos núcleos presentes na fase sólida. O espectro da solução formadora de gel termorreversível e do géis formados pelo aquecimento da mesma a 55 e 65°C , bem como os espectros da solução obtida após a liquefação do gel, e do gel formado à temperatura ambiente estão na Figura 22.

A maioria das características dos espectros são semelhantes nos géis e nas soluções, porém existem algumas diferenças importantes; deve-se salientar contudo, que o géis podem conter um volume significativo de domínios líquidos, nos quais as espécies existentes estão no mesmo ambiente que estão nas soluções. As principais características dos espectros são as seguintes:

i) alguns picos que aparecem claramente no espectro da solução (Figura 22) não são observados no espectro do gel formado por aquecimento (Figuras 22b e 22c) sugerindo que as espécies relacionadas a esses picos (grupos fosfatos de meio de cadeias) ligam-se ao alumínio durante a formação do gel.

ii) a intensidade da pico largo a -20 ppm é maior no gel. Esse pico pode ser atribuído a espécies $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{PO}_3^-)$ com ligante bidentado formados por grupos fosfatos de pontas de cadeias.

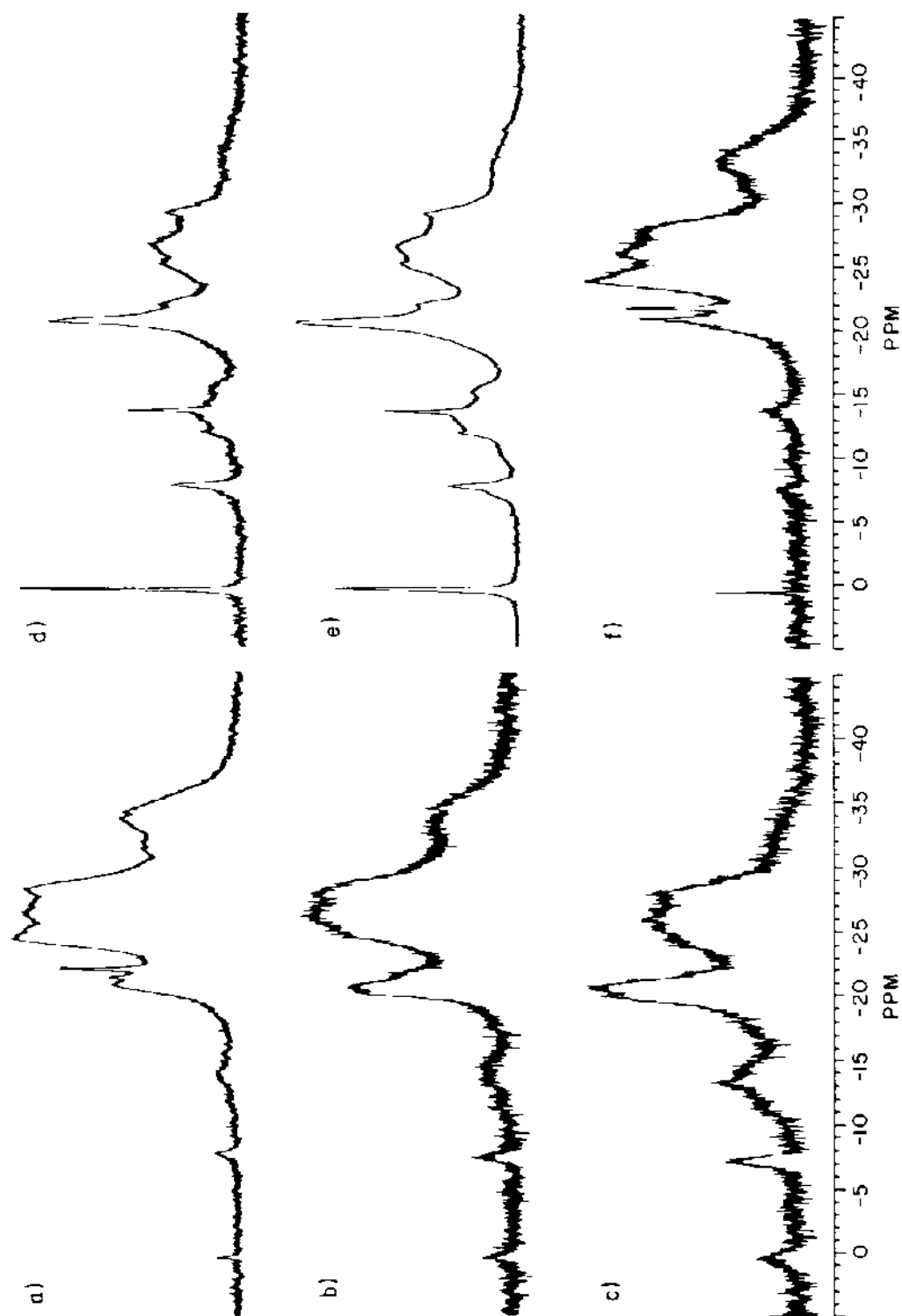


Figura 22. Espectros RMN de ^{31}P de misturas de soluções de polifosfato de sódio e nitrato de alumínio, $\text{P}/\text{Al}=1,6$. a) solução (25°C); b) gel (45°C); c) gel (55°C); d) gel parcialmente liquefeito após resfriamento (25°C); e) solução com 24 horas após o resfriamento (25°C); f) gel formado à temperatura ambiente, $\text{P}/\text{Al}=2,5$.

iii) os espectros da solução obtida por rasfriamento do gel (Figuras 22d e 22e) são diferentes do espectro da solução antes da formação do gel. A mudança mais importante é um aumento de 12 vezes na quantidade de grupos ortofosfato, juntamente com um aumento de 6 vezes na quantidade de complexos bidentados formados por grupos terminais. Isso é devido a hidrólise das cadeias de polifosfatos em meio ácido que é intensificada com o aumento da temperatura.

III.8. 2. Espectros RMN de ^{27}Al

Foram obtidos também espectros RMN ^{27}Al de uma série de soluções em diversas relações molares P/Al (Figura 23). O espectro das soluções com P/Al=7,5, 5,6 e 3,7 foram deconvoluídos em Gaussianas, como exemplificado na Figura 24, para o espectro da solução com P/Al=5,6. As atribuições dos picos e das bandas dos espectros estão apresentados na Tabela 5 e os dados para as componentes da deconvolução estão na Tabela 6. A análise desses dados permitem as seguintes observações:

i) os espectros das soluções com altas relações P/Al são predominantemente constituídos de picos largos atribuídos às espécies $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PO}_3^-)_2$ e $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{PO}_3^-)$. Observa-se apenas um pequeno sinal do pico atribuído a íons $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

ii) não existe evidências da presença de espécies $\text{Al}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_3^-)_3$ que deveriam aparecer como um pico a -10 ppm [95].

iii) nos espectros das soluções com baixas relações molares P/Al ocorre um considerável aumento da intensidade do pico atribuído aos íons $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, que chega a representar 50% da área total do espectro.

iv) a deconvolução espectral mostra que existe duas bandas que podem ser atribuídas a espécie $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PO}_3^-)_2$: uma é relativamente clara, mas a outra é muito larga e só pode ser distinguida após a deconvolução do espectro. A intensidade relativa da banda mais larga decresce com a diminuição da relação P/Al, mas a intensidade da banda mais estreita aumenta. A presença dessas duas

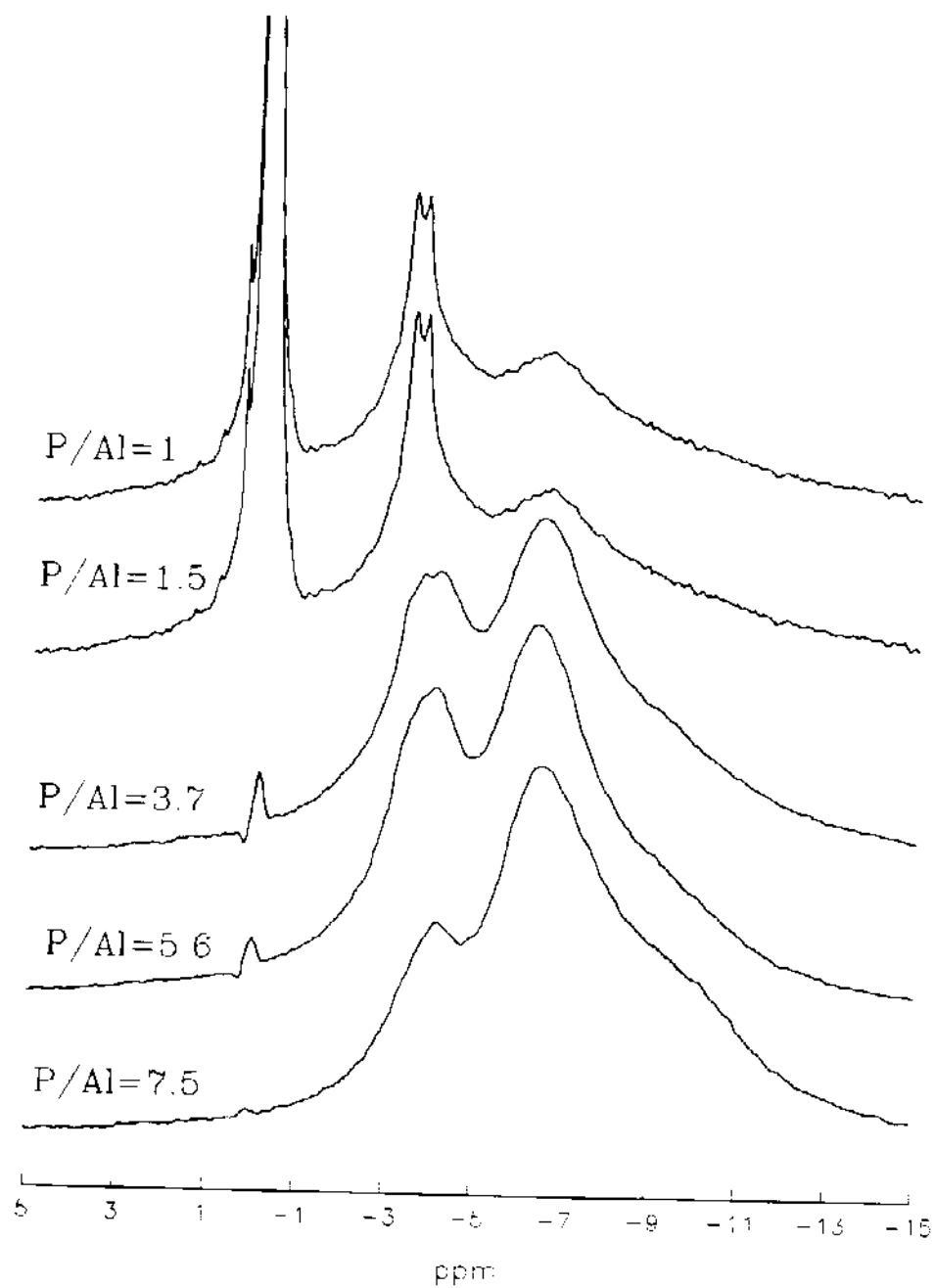


Figura 23. Espectros RMN de ^{27}Al de misturas de soluções de polifosfato de sódio e nitrato de alumínio. As relações molares P/Al estão indicadas na figura.

bandas pode ser entendida considerando que existe pelo menos dois tipos principais de espécies tendo essa estequiometria: uma, cujos íons alumínio são ligados por dois grupos fosfatos adjacentes da mesma cadeia (responsável pela banda mais larga), e outra na qual os dois grupos fosfatos são de cadeias separadas (responsáveis pela banda mais estreita). A banda mais estreita ainda

Tabela V. Atribuições dos picos nos espectros de ^{27}Al RMN de soluções de polifosfato de alumínio.

Deslocamento químico (ppm)	atribuições
0	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
-2 a -4	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{PO}_3^-)^{2+}$
-5 a -7	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PO}_3^-)_2^{1+}$

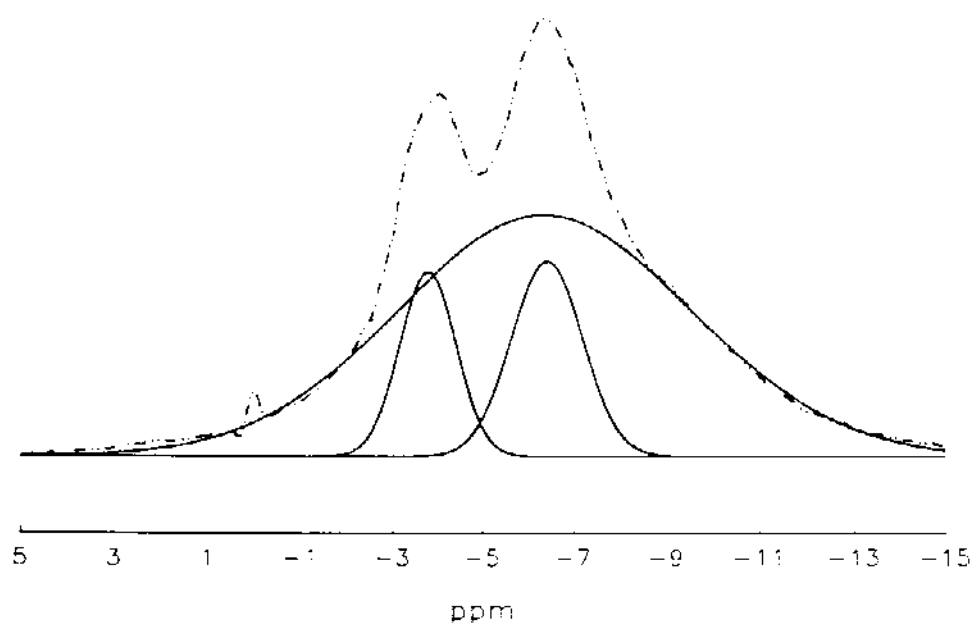


Figura 24. Espectros RMN de ^{27}Al da solução com relação $\text{P}/\text{Al} = 5,6$, deconvoluido em três Gaussianas.

está presente nos espectros das soluções com baixa relação P/Al, que são as composições que formam géis por aquecimento, nas quais já existe uma considerável quantidade de íons alumínio livres. Essa observação é muito importante para o entendimento da formação do gel: a coordenação simultânea de 7 íons alumínio por dois grupos fosfatos de cadeias diferentes persiste mesmo na presença de um grande excesso de alumínio, onde se esperaria que prevalecesse a formação de complexos 1:1 ou a formação de espécies polinucleares.

Table VI. Posição, largura a meia altura e a área relativa das Gaussianas obtidas pela deconvolução do espectro de ^{27}Al RMN.

P/Al		$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PO}_3^-)_2$ a	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PO}_3)_2$ b	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{PO}_3^-)$	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
7,5	posição	-7,29 ppm	-6,52 ppm	-3,90 ppm	—
	largura	4,36 ppm	1,08 ppm	0,79 ppm	
	área	82,6%	13,0%	4,4%	
5,6	posição	-6,33 ppm	-6,40 ppm	-3,79 ppm	—
	largura	4,52 ppm	1,10 ppm	0,88 ppm	
	área	74,3%	14,6%	11,1%	
3,7	posição	-6,75 ppm	-6,47 ppm	-3,83 ppm	-0,10 ppm
	largura	4,72 ppm	1,13 ppm	0,94 ppm	
	área	73,1%	14,7%	11,8%	0,5%

a) dois grupos fosfatos da mesma cadeia

b) dois grupos fosfatos de cadeias diferentes

A Figura 25 apresenta os espectros RMN de ^{27}Al da solução com P/Al = 1,5, do gel obtido pelo aquecimento da solução a 55 °C e da solução obtida após a liquefação do gel. Os espectros das soluções e do gel são bastante parecidos e apresentam basicamente duas principais diferenças:

i) ocorre uma mudança no perfil do pico centrado a cerca de -6 ppm atribuído à espécie $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PO}_3^-)_2$ ao passar do espectro da solução para o espectro do gel.

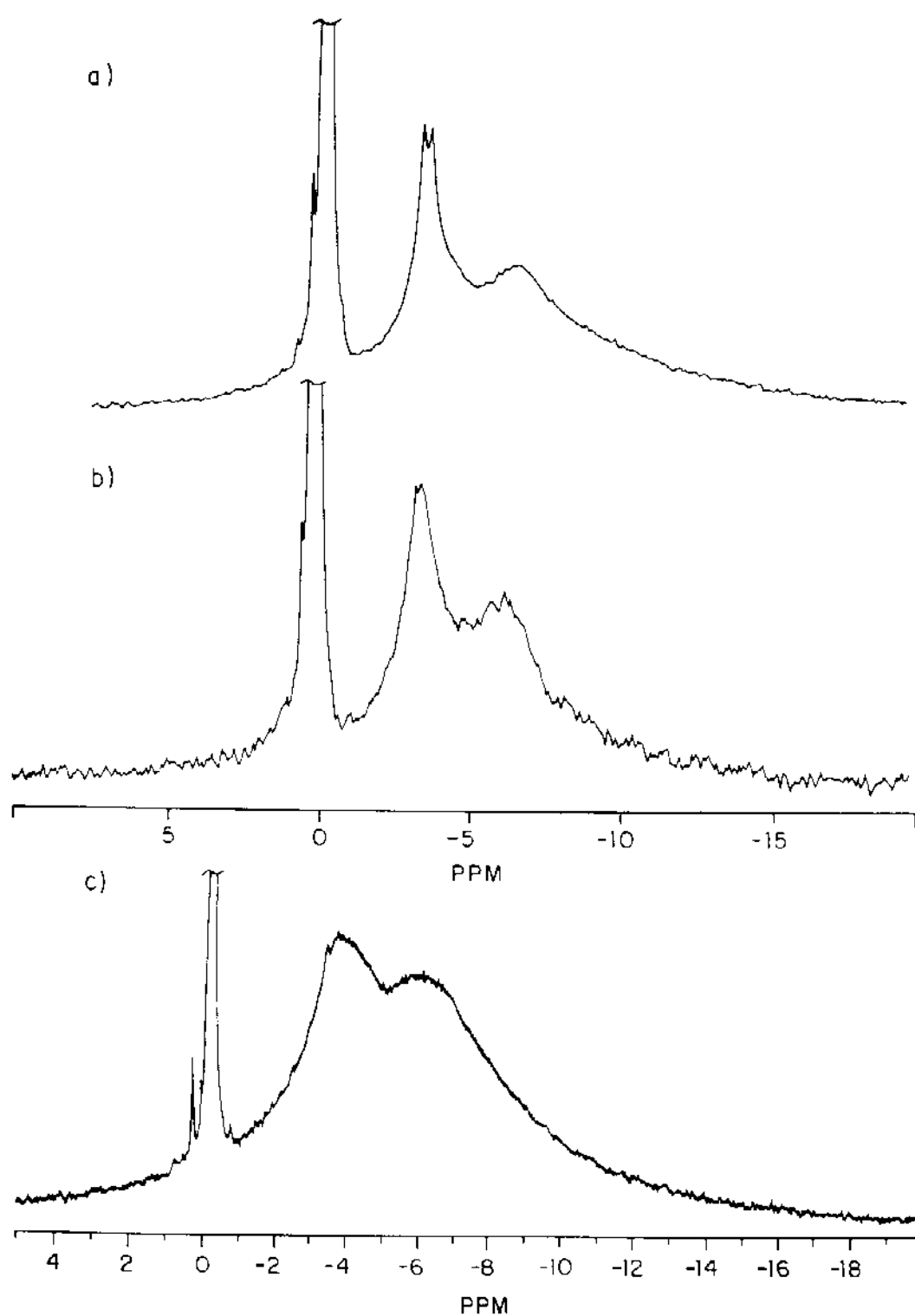


Figura 25. Espectro RMN de ^{27}Al de soluções de polifosfato de alumínio ($\text{P}/\text{Al}=5$). a) solução, (25 °C); b) gel, (55 °C); c) solução obtida após a liquefação do gel (25 °C).

Essa observação sugere que o principal fator que acompanha a formação do gel é uma variação no padrão de distribuição dessas espécies.

ii) o espectro da solução obtido após o resfriamento é diferente do espectro da solução inicial. Ele mostra que existe uma maior quantidade de íons alumínio ligados, embora o gel tenha se liquefeito completamente após o resfriamento. Um comportamento análogo foi observado nos espectros de ^{13}P obtidos em condições semelhantes. Com base nesses resultados nós podemos dizer que a formação de gel ocorre simultaneamente com a hidrólise do polifosfato e a complexação desse com íons alumínio. Porém, não existe uma relação direta entre a quantidade de íons alumínio ligados e a formação do gel.

III. 9. Envelhecimento de géis de polifosfato de alumínio e formação de vidro

A primeira experiência feita para estudar o envelhecimento dos géis consistiu na observação visual das características macroscópica dos géis, que foram deixados secar ao ar. Para isso foram preparadas três amostras de géis obtidos à temperatura ambiente, a partir da mistura de soluções de nitrato de alumínio e polifosfato de sódio (polidisperso, $n = 10,3$), com relações molar $\text{P/Al} = 2, 2,5$ e 3 . Após a formação, os três géis entram em processo de sinérese.

Após 24 horas em contato com o líquido de sinérese, o gel preparado com $\text{P/Al} = 2$ (gel 1) é frágil e não resiste ao manuseio. O gel obtido com $\text{P/Al} = 2,5$ (gel 2) é mais consistente e resiste bem ao manuseio. Já o gel obtido com $\text{P/Al} = 3$ (gel 3) é o mais duro e o que possui menor volume (o que sofreu maior sinérese). Observa-se claramente que quanto maior a concentração de fosfato na solução de partida, maior a velocidade de sinérese do gel. Os géis 2 e 3 expostos ao ambiente, em cubas plásticas cobertas com filme de PVC, tornam-se vítreos após aproximadamente 20 dias. À medida que vitrificam, os géis tornam-se quebradiços e fraturam espontaneamente, sendo o gel 2 o que se conserva inteiro por maior intervalo de tempo.

Trincas e rachaduras durante o envelhecimento e vitrificação de géis são problemas antigos, extensivamente estudados, principalmente em géis de silicatos obtidos por hidrólise de alcóxidos, como já foi relatado na introdução dessa tese.

Com a finalidade de preservar as propriedades plásticas dos géis e evitar a quebra com a secagem, optou-se por trocar parte da água das soluções por substâncias plastificantes como por exemplo polietilenoglicol 200 (PEG) e glicerina.

Escolheu-se a relação molar $P/Al = 2,5$ para a preparação dos géis. Os géis foram obtidos a partir das soluções dos reagentes nas concentrações desejadas, preparadas em soluções aquosas contendo 10 % (em volume) de glicerina, PEG ou somente em soluções aquosas, em duplicatas. Os géis foram deixados em repouso por 24 horas, no bequer em que foi feito a precipitação, para a evolução da sinérese. Após esse tempo foram separados do líquido de sinérese (Figura 26A) e um bloco de cada um dos géis foram postas em dessecadores: um contendo um bequer com secante (P_2O_5) e outro um bequer com água. Após 24 horas na atmosfera seca, o gel preparado com água tornou-se transparente (Figura 26B) e os géis obtidos na presença de PEG e glicerina apenas sofreram contração. Na atmosfera úmida, os géis sofreram transformações semelhantes às da atmosfera seca, porém o gel preparado somente com solução aquosa não ficou totalmente transparente após 24 horas. Após 48 horas os géis com água e glicerina, nas duas atmosferas, estavam transparentes. Os géis com PEG não perderam a opacidade em ambas as atmosferas. Em períodos mais longos de secagem, os géis obtidos com PEG tornam-se muito quebradiços e vitrificam de maneira irregular. Já os géis obtidos com soluções aquosas ou glicerina se comportam de maneira completamente diferente. Esses géis quando submetidos a secagem prolongada, tornam-se rígidos na superfície e desenvolvem bolhas no seu interior. Uma fotografia ilustrando esse fenômeno está apresentada na Figura 27.

O processo de formação de bolhas no interior do gel é atribuído à continuação de reações de condensação e desidratação no interior do gel (as mesmas que dão origem à sinérese) enquanto a superfície do mesmo torna-se rígida, antes que se complete a condensação no seu interior. A massa do interior contraindo dentro de um volume fixo (determinado pela casca superficial, que é rígida e portanto impedida de se contrair), dá origem à formação de bolhas.

Essa observação foi muito importante porque ajudou na compreensão do processo de formação de bolhas em partículas de polifosfato de alumínio submetidas a aquecimento, assunto de minha tese de mestrado [96]. Os resultados experimentais obtidos durante o mestrado levaram à construção de um modelo para explicar a formação de bolhas em polifosfato de alumínio.

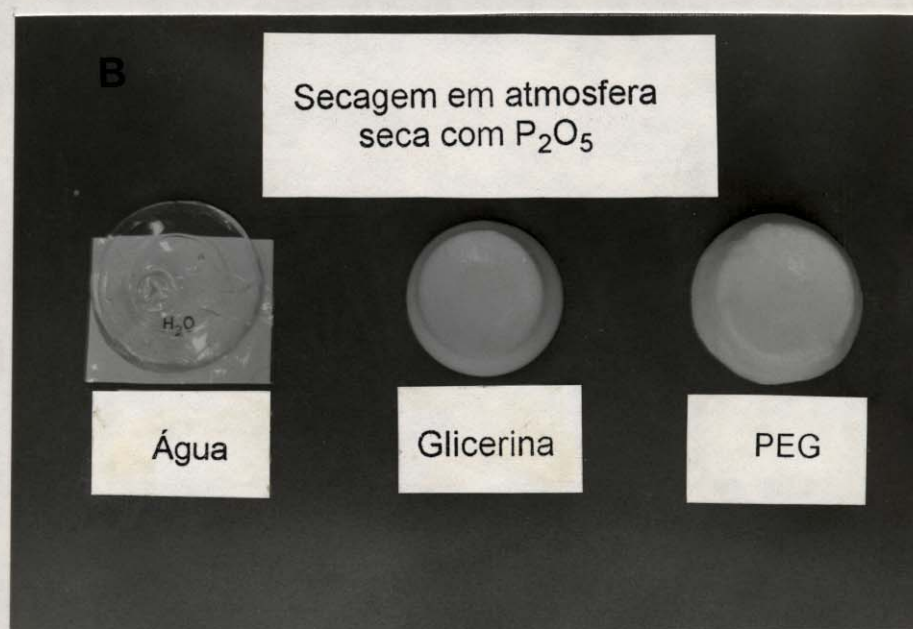


Figura 26. Géis de polifosfato de alumínio. a) após 24 horas de imersão no líquido de obtenção, b) após 24 horas em atmosfera seca.



Figura 27. Gel de polifosfato de alumínio obtido usando somente soluções aquosas, após 12 horas de envelhecimento no líquido de sinérese, seguido de secagem em atmosfera seca com pentóxido de fósforo, por 10 dias.

A formação de poros no interior das partículas de polifosfato de alumínio foi anteriormente entendida [96] considerando a coexistência de algumas propriedades particulares desse sólido: i) a liberação de gases do interior das partículas, por efeito de aquecimento; ii) fluidez do interior (*bulk*) do sólido na mesma temperatura em que ocorre a perda de gás (porém a fluidez não deve ser suficiente para permitir o colapso das bolhas durante a expansão); iii) baixa fluidez na superfície para impedir coalescência entre as partículas.

Após a observação da formação de bolhas no interior de blocos do gel, foi possível a construção de um modelo alternativo considerando os seguintes pontos: i) as superfícies das partículas secam mais rápido que o interior e por isso tornam-se mais rígidas; ii) reações de condensação (induzidas pelo aumento da temperatura) ocorrem dentro da partícula causando perda de água e contração do seu volume. iii) a contração do volume da fase condensada dentro de uma superfície rígida, origina a formação de bolhas [97].

A sinérese do gel de polifosfato de alumínio foi acompanhada de duas maneiras: sob gravidade e em campo inercial. Um gráfico que representa as medidas efetuadas está apresentado na Figura 28.

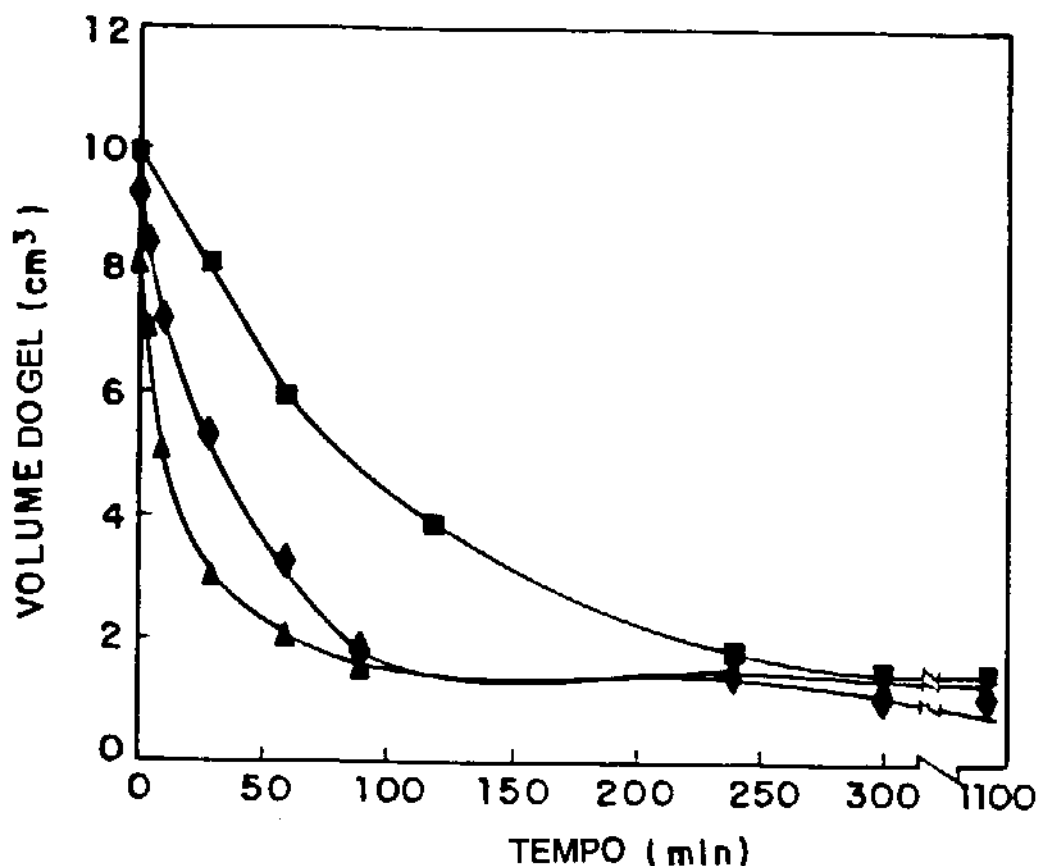


Figura 28. Contração do volume do gel durante a sinérese. (■) sob gravidade, 25°C; (◆) sob centrifugação, 1000 x g, 25°C; (Δ) sob centrifugação, 0°C.

Sob gravidade a 25°C, o gel de polifosfato de alumínio entra em processo de sinérese obtendo-se, após 18 horas, um bloco de gel transparente com volume correspondente a aproximadamente 10 % do volume inicial. O campo inercial acelera o escoamento de água e portanto a sinérese do gel com relação à sinérese sob gravidade. À temperatura de 0°C a sinérese é mais rápida e o gel atinge um volume limite de contração após 90 min. de centrifugação. A 25 °C o efeito da centrifugação se prolonga por maior intervalo de tempo. No envelhecimento dos géis a 25 °C, tanto sob gravidade como sob campo inercial, os géis tornaram-se transparentes ao se aproximarem do volume mínimo. A 0°C, os géis permanecem opacos mesmo após mais 5 horas de centrifugação.

A densificação do gel por centrifugação se mostrou um método bastante eficiente para a obtenção de géis transparentes em menor intervalo de tempo. Além disso, também permite a obtenção de géis transparentes isentos de nitrato (contra-

ion oriundo do sal de alumínio usado). Isso é possível porque os fragmentos de gel obtidos após sucessivas lavagens seguidas de centrifugação, coalescem formando monolitos, após 12 horas de centrifugação a 1000 x g.

Os géis transparentes podem ser estendidos sobre superfícies planas originando filmes com espessuras de até 3 mm, que enrijecem tornando-se vítreos sem que haja a formação de bolhas em seu interior. Os filmes, enquanto úmidos, possuem propriedades viscoelástica; pode-se observar a cura de defeitos ou cortes feitos nos filmes, em poucas horas. A Figura 29 apresenta uma sequência de micrografias óticas, obtidas em diferentes tempos, de um corte feito em um filme transparente (ainda úmido) exposto à atmosfera ambiente.

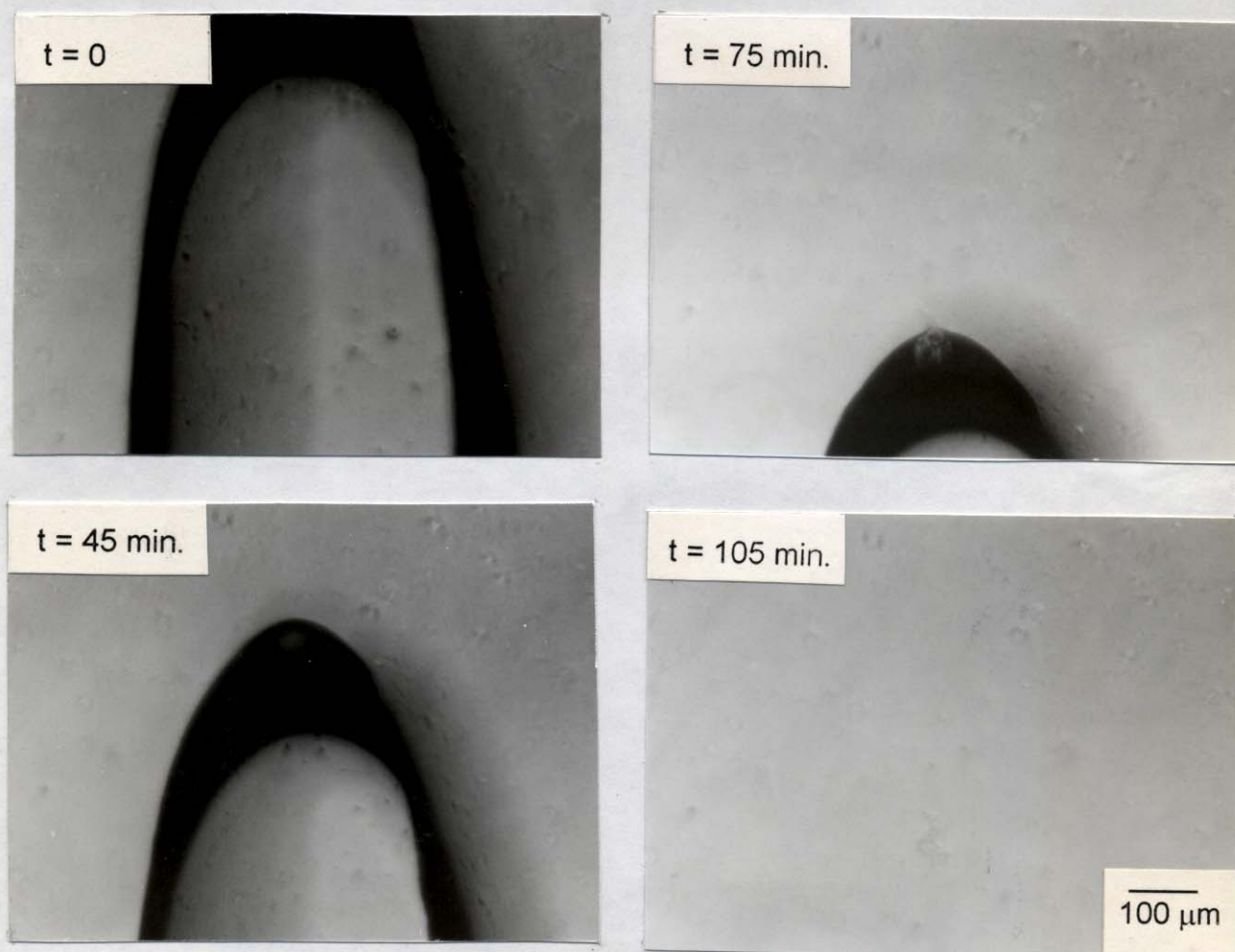


Figura 29. Micrografias óticas obtidas em diferentes tempos de observação de um corte feito em um filme de gel transparente de polifosfato de alumínio. O campo observado é o mesmo em todos os tempos.

Uma evidência da plasticidade do gel úmido é o fato dele poder ser extrudado ou simplesmente puxado originando fibras, que se tornam vítreas por secagem à atmosfera ambiente. Uma micrografia ótica dessas fibras está apresentada na Figura 30. O enrejecimento dos filmes finos e de fibras sem a formação de bolhas pode ser entendido considerando que, em peças de pequena espessura, a secagem do interior e da superfície é praticamente simultânea.

Um outro comportamento interessante observado nos géis de polifosfato de alumínio é que, dependendo do processo de envelhecimento, é possível a obtenção de dois produtos; vidro ou xerogel. O vidro é o produto da secagem do gel transparente, obtido ao final da sinérese. O xerogel é o produto da secagem do gel opaco, obtido a partir da diálise do gel durante o processo de sinérese. Isso é feito tomando-se o gel com cinco a seis horas de formado e imergindo-o em solução água álcool 1:1 v/v, renovada de uma em uma horas (durante as primeiras 5 horas) e depois em maior intervalo de tempo, até não se observar mais a contração do gel, o que ocorre entre 24 e 30 horas.

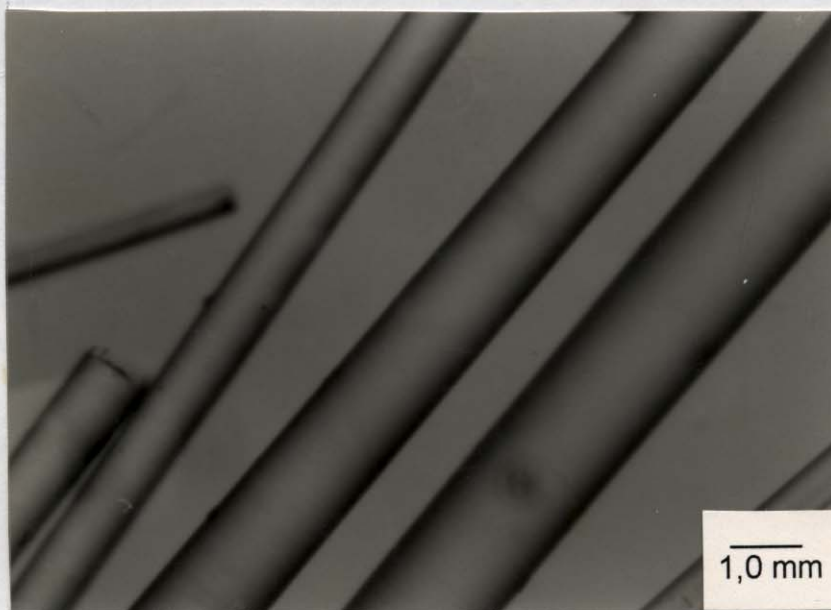


Figura 30. Micrografia ótica de fibras vítreas de polifosfato de alumínio.

Existe uma diferença fundamental entre o xerogel e o vidro: o vidro é muito mais higroscópico que o xerogel. Pós obtidos a partir do xerogel e do vidro (triturando-se os mesmos em almofariz de ágata), expostos a uma atmosfera

saturada com vapor de água por 17 horas, tiveram suas massas aumentadas de 21,5 e 27,3 % respectivamente. Porém as características das duas amostras após a exposição são completamente diferentes. As partículas do xerogel continuam com aspecto de pó, não sofrendo coalescência. Já as partículas do vidro coalescem completamente, retornando à forma de gel transparente.

Observou-se ainda que as partículas de vidro guardadas em frascos de polietileno fechados por dois meses, também coalescem voltando a formar um corpo monolítico porém, de aparência vítrea.

Os resultados descritos até aqui mostram que o gel transparente possui propriedades muito desejáveis, enquanto gel. A cicatrização de defeitos, curas de trincas e rachaduras não é uma ocorrência trivial e é muito desejável nos processos de densificação de géis e cerâmicas [34,98,99].

A Figura 31 apresenta uma micrografia eletrônica de varredura da seção de fratura de um bloco do xerogel. A micrografia mostra uma estrutura porosa com poros interconectados. Essa microestrutura pode ser entendida considerando que, no processo de envelhecimento do gel (que dá origem ao xerogel) ocorre eliminação da fase líquida sem que haja coalescência completa entre as partículas.

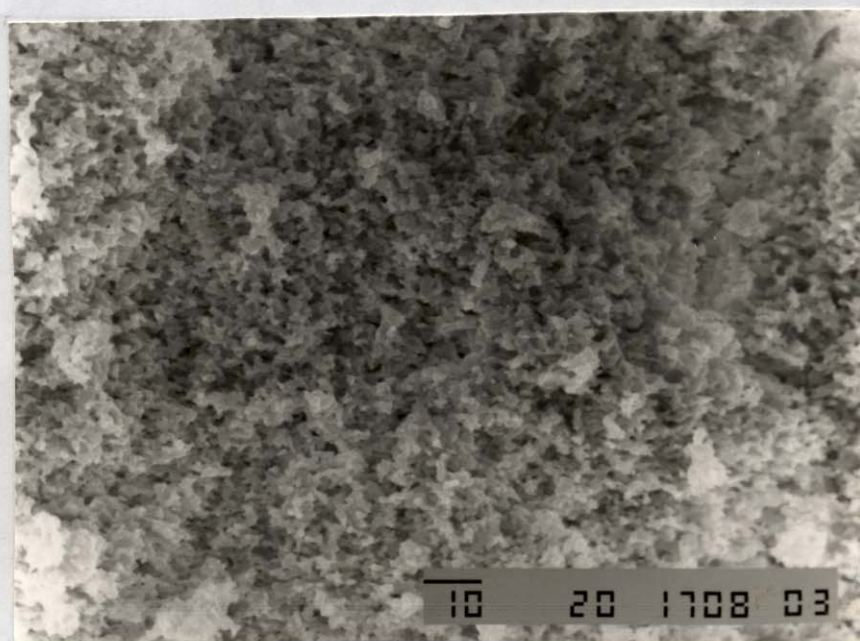


Figura 31. Micrografia eletrônica de varredura da seção de fratura de um bloco de xerogel de polifosfato de alumínio.

No caso do vidro (Figura 32) a análise microscópica mostra características de uma superfície (de fratura) de um sólido denso, o que evidencia a coalescência

entre as partículas durante a formação do vidro. Pode-se ainda concluir pela micrografia do vidro, que o mesmo é rígido, pois observa-se rachaduras que mostram a ocorrência de fratura frágil sem qualquer evidência de deformação plástica.

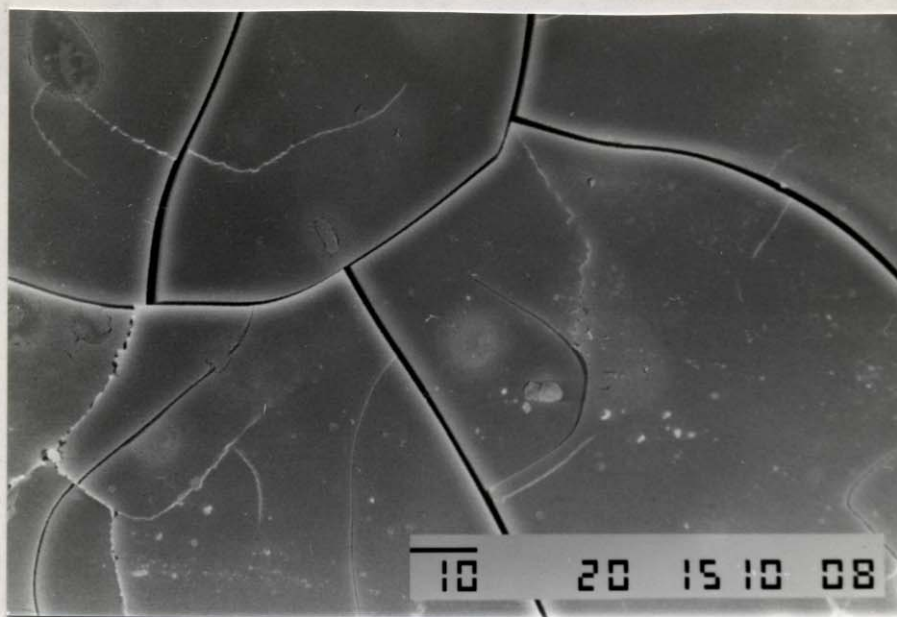


Figura 32. Micrografia eletrônica de varredura da seção de fratura de um bloco vítreo de polifosfato de alumínio.

Fragmentos do vidro foram examinados por imagem espectroscópica de perda de energia (ELSI) e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 33. As imagens da distribuição elementar dos elementos P e Na são bem superponíveis, mas a imagem da distribuição elementar do alumínio se distingue das demais e apresenta pontos claros isolados. Isso mostra que embora o vidro seja bastante transparente possui domínios que são mais ricos em alumínio que nos outros componentes. A transparência está associada às pequenas dimensões desses domínios.

III 9.1. Caracterização estrutural do xerogel e do vidro de polifosfato de alumínio

A composição química de alíquotas do xerogel e do vidro secos em atmosfera seca com P_2O_5 está apresentada na tabela 7.

Os dados mostram que as composições químicas dos sólidos possuem algumas diferenças. A relação molar P/Al é 3,4 no xerogel e 4,3 no vidro. Em ambos

os casos o valor da relação molar P/Al encontrado é maior do que o da mistura reagente, que é 2,5. Observa-se também, que a quantidade molar de sódio, que

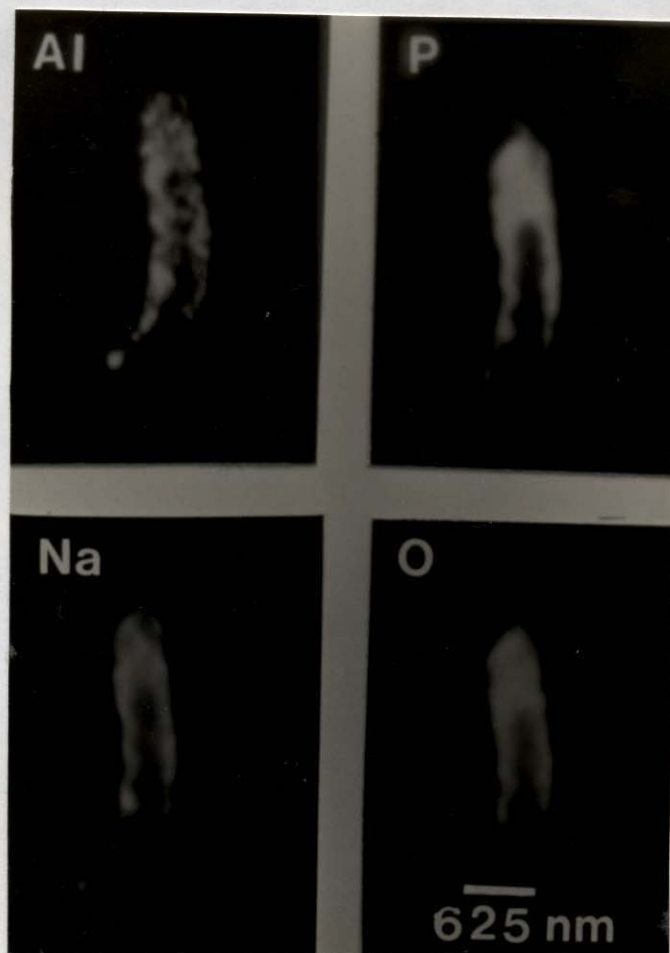


Figura 33. Micrografias de imagem espectroscópica de perda de energia de fragmentos do vidro de polifosfato de alumínio.

Tabela VII. Composição química do xerogel e do vidro de polifosfato de alumínio.

amostra	Al %	P%	Na %	Na : Al : P
xerogel	$8,67 \pm 0,15$	$34,20 \pm 0,5$	$0,45 \pm 0,01$	0,06 : 1 : 3,4
vidro	$6,22 \pm 0,15$	$30,33 \pm 0,5$	$0,05 \pm 0,01$	0,009 : 1 : 4,3

embora seja baixa nos dois sólidos, é muito mais baixa no vidro. Isso sugere que o processo de formação do gel transparente, que dá origem ao vidro, ocorre com a eliminação de íons alumínio e sódio. Portanto, uma parte considerável do íon poliosfato deve estar protonada, no vidro.

A Figura 34 apresenta as curvas da análise termogravimétrica do vidro e do xerogel de polifosfato de alumínio.

Na curva obtida para o xerogel, observamos uma acentuada perda de massa (9,6 %) até a temperatura de 140 °C, seguida de uma perda mais gradual (13,2 %) entre 140 e 600 °C, que são atribuídas a perda de água. A retenção de água em temperaturas altas é comum nesse tipo de material [98,100]. A partir de 600 °C não se observa mais variação de massa na amostra. O perfil da curva do vidro é bastante diferente do perfil da curva obtida para o xerogel. No vidro, a maior perda de massa se dá até a temperatura de 200 °C, porém existe uma perda acentuada até 140 °C (11,6 %), seguida de uma outra queda acentuada entre 140 e 200 °C (8,4%). Esse comportamento evidencia a presença de duas etapas de saída de água, nesse sólido, ao contrário do que ocorre no xerogel, onde se observa apenas uma etapa de saída de água nessa região de temperatura. Além disso observa-se uma perda de massa gradual e contínua até $T > 900^\circ\text{C}$, que soma 9,6%.

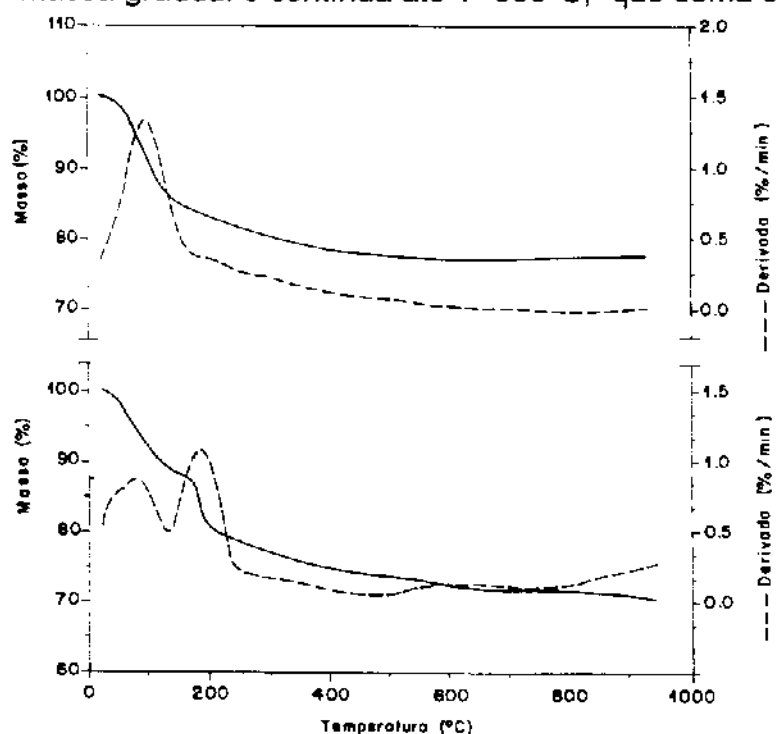


Figura 34. Curvas termogravimétricas. a) xerogel, b) vidro. Velocidade de aquecimento de 10 °C/ min., sob N₂.

Espectros no infravermelho do xerogel e do vidro são apresentados na Figura 35. Os espectros do gel e do vidro apresentam absorções nas mesmas regiões, mas com características que sugerem algumas diferenças nas suas estruturas.

Nos espectros de ambos os sólidos a banda de absorção na região de 3600 -3000 cm^{-1} , características de estiramento da ligação O-H de grupos OH ou moléculas de água, apresenta-se larga e intensa. A banda centrada a 3388 cm^{-1} com um ombro a 3150 cm^{-1} sugere que pode haver água e /ou grupos OH associados de diferentes maneiras aos sólidos, o que também foi indicado na análise termogravimétrica.

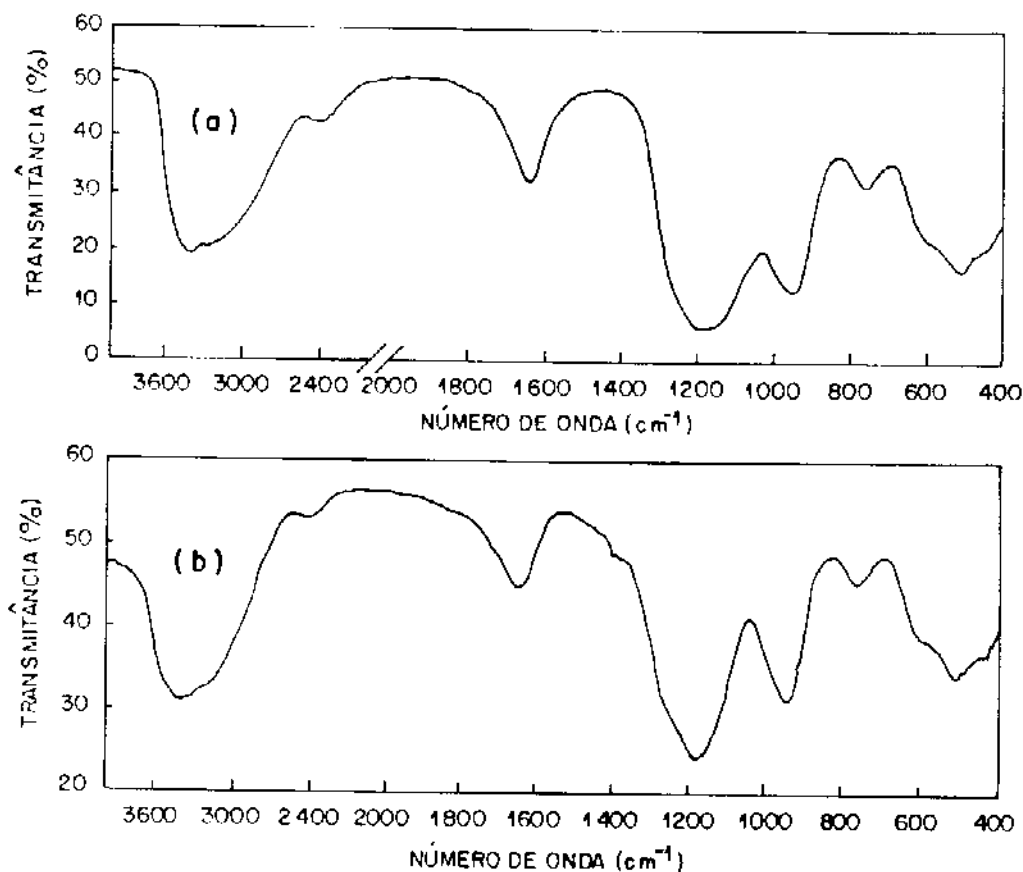


Figura 35. Espectros no infravermelho de: a) xerogel , b) vidro de polifosfato de alumínio.

Observa-se nos espectros dos sólidos, uma absorção na região de 2400 - 2500 cm^{-1} , atribuída à ligação P-OH [65]. Abaixo de 1300 cm^{-1} os espectros apresentam três absorções características de grupos fosfatos. A primeira a 1100-1300 cm^{-1} devida ao estiramento de grupos P-O⁻, a segunda a 900-1000 cm^{-1} é

devida ao estiramento assimétrico de grupo P-O de grupos terminais e a terceira, a cerca de 750 cm^{-1} é atribuída ao estiramento P-O-P [101,102].

No espectro do xerogel as absorções a $1100\text{ -}1300\text{ cm}^{-1}$ e $900\text{ -}1000\text{ cm}^{-1}$ são mais largas que no espectro do vidro. Comparando os espectros do xerogel e do vidro com o espectro do polifosfato de sódio (Figura 36), observamos uma perda de resolução na região de frequência inferior a 1300 cm^{-1} quando passamos do espectro do sal para os espectros do xerogel e do vidro. Há aumento da intensidade relativa de alguns componentes e diminuição da intensidade de outros, evidenciando a mudança de distribuição do fósforo entre os seus ambientes químicos.

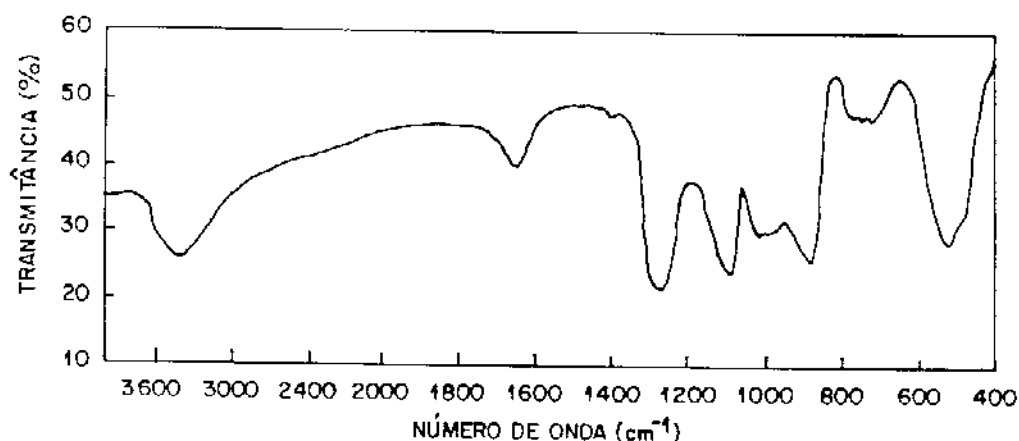


Figura 36. Espectro no infravermelho de polifosfato de sódio ($n=10,3$).

Almeida e Mackenzie [103] estudaram as alterações que ocorrem nos espectros de NaPO_3 após a adição crescente de ZnCl_2 . Esses autores constataram que a adição de ZnCl_2 a NaPO_3 provoca o deslocamento da banda a 1275 para 1250 cm^{-1} (absorção atribuída ao estiramento P=O , que no espectro do polifosfato de sódio situa-se a 1274 cm^{-1}). Eles atribuem o fato a um decréscimo da força da ligação P=O , como uma consequência da diminuição do caráter de dupla ligação devido à interação do oxigênio com o cátion polivalente. Por outro lado esses autores observaram um aumento da frequência da absorção devido a P-O^- de 1100 para 1130 cm^{-1} que seria decorrente do aumento da força dessa ligação como consequência do surgimento do caráter de dupla ligação, também devido a interação com o cátion metálico. Finalmente os autores constataam um aumento

contínuo da frequência de absorção atribuída a ligação P-O-P com o aumento da quantidade de ZnCl_2 . Esse fato foi interpretado como uma consequência da despolimerização da cadeia de polifosfato pelo ZnCl_2 .

As diferenças encontradas observando os espectros do polifosfato de sódio e os do xerogel e vidro são análogas às aquelas observadas no sistema $\text{NaPO}_3\text{-ZnCl}_2$. Isso sugere que as transformações sofridas pelo polifosfato de sódio na formação e envelhecimento dos géis são análogas às sofridas pelo NaPO_3 na presença de ZnCl_2 .

Para verificar se ocorre diminuição da cadeia de polifosfato na formação e envelhecimento do gel de polifosfato de alumínio foram obtidos espectros Raman do polifosfato de sódio bem como do xerogel e do vidro na região de 200 - 1600 cm^{-1} (Figura 37).

Os espectros dos polifosfatos de sódio apresentam: i) uma absorção de baixa intensidade na região de 220-410 cm^{-1} atribuída à deformação de ligações P-O-P de cadeias de polifosfato; ii) uma absorção fraca a cerca de 510 cm^{-1} atribuída à deformação P-O-P, que é comumente encontrada em espectros de pirofosfato; iii) uma absorção de intensidade média centrada a 685 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico da ligação P-O-P de polifosfatos; iv) uma pequena absorção na região de 820 - 1040 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento simétrico de grupos terminais de cadeias de polifosfato ($-\text{PO}_3^{2-}$), uma forte absorção a 1163 cm^{-1} atribuída a estiramento -P-O do grupo $\text{O}^--\text{P}=\text{O}$ de cadeias de fosfatos e uma pequena absorção a 1260 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico de vibrações de grupos $\text{O}^--\text{P}=\text{O}$ [104-, 105].

Comparando os espectros do xerogel e do vidro com o espectro do polifosfato de sódio, constatamos o desaparecimento da absorção a cerca de 1260 cm^{-1} nos espectros do xerogel e do vidro e uma diminuição da absorção a cerca de 1130-1180 cm^{-1} ao passar dos espectros do sal para os espectros do xerogel e do vidro. A diminuição ou desaparecimento dessas absorções em espectros de vidros de fosfatos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, são atribuídas a um considerável decréscimo no tamanho na cadeias de fosfato [104, 105]].

A absorção a cerca de 900-930 cm^{-1} , nos espectros dos polifosfatos de alumínio, que é mais intensa no espectro do vidro, não aparece no espectro do polifosfato de sódio. Essa absorção deve ser resultante de vibrações de ligações

Al – O – P, pois não foram encontradas absorções nessa região nos espectros de vidros de fosfatos de metais alcalinos nem alcalinos terrosos [102,104,105].

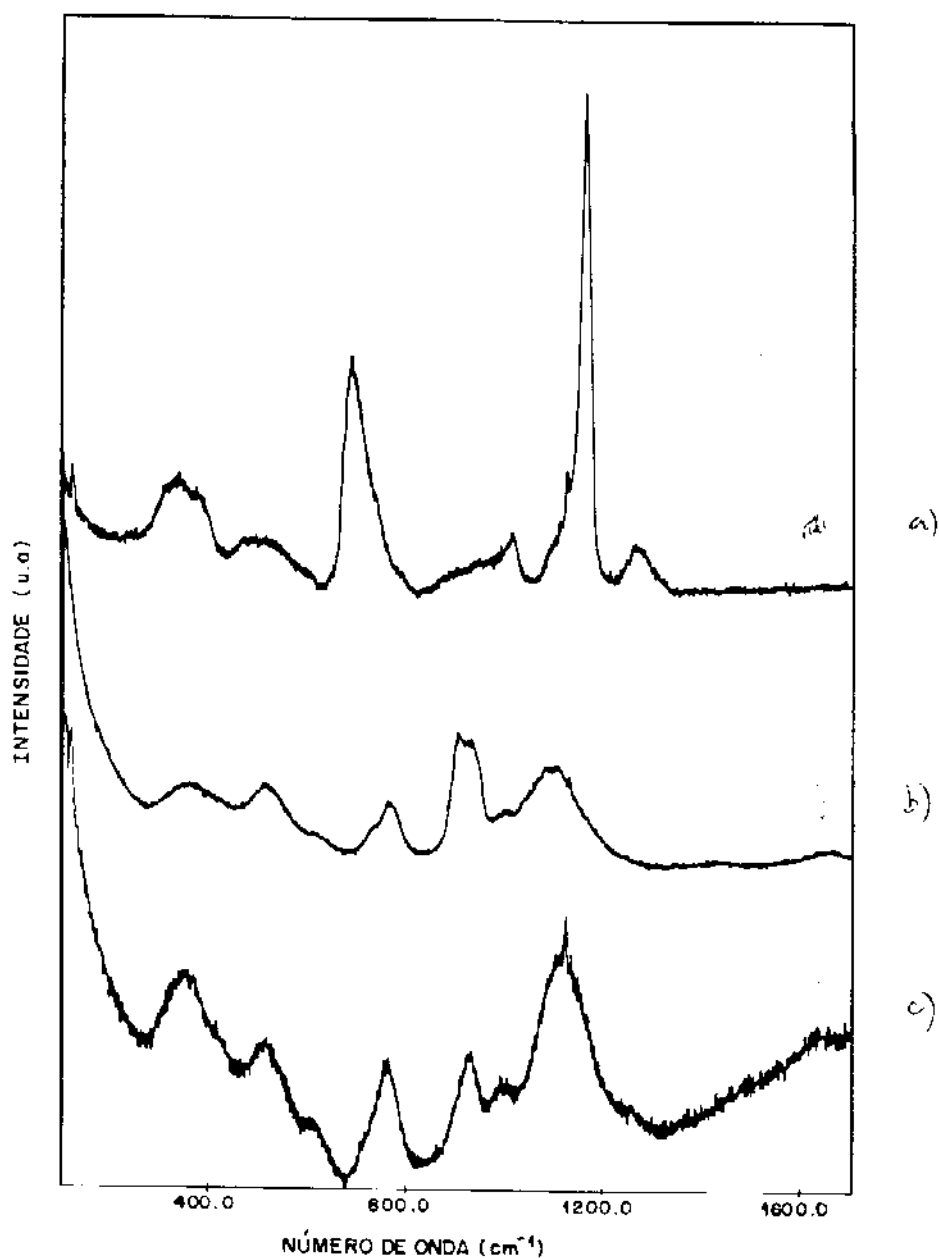


Figura 37. Espectros Raman de: a) polifosfato de sódio , b) xerogel e c) vidro de polifosfato de alumínio.

III.10. Verificação da extensão da formação de géis a outros sistemas polifosfato - metal trivalente

III.10.1. Sistema polifosfato de sódio - nitrato de ferro

O diagrama obtido para esse sistema está apresentado na Figura 38. O diagrama foi obtido misturando-se, sob agitação, as soluções aquosas de nitrato de ferro e polifosfato de sódio, termostatizadas à temperatura de 0-2 °C. A redução da temperatura foi necessária, porque à temperatura ambiente a reação entre os íons ferro e polifosfato é muito rápida e impede a homogeneização do sistema, nessa temperatura. As soluções foram misturadas à temperatura baixa e depois foram aquecidas até a temperatura ambiente, fazendo-se as observações visuais das características das mesmas após atingirem essa temperatura. As soluções que não gelificaram à temperatura ambiente foram aquecidas até 95 °C, para verificar a formação de gel por aquecimento.

Ocorre formação de gel quando o sistema atinge a temperatura ambiente em uma faixa ampla de composições das soluções: $1,5 < P/Fe < 5$. As soluções que foram aquecidas não formaram géis termorreversíveis como se verificou no sistema de polifosfato de alumínio. Esse sistema apresenta uma outra diferença com relação ao de alumínio, que é um grau de sinérese muito inferior. Os géis mantidos à temperatura ambiente ou a 0°C não sofrem sinérese e desagregam, transformando-se em uma suspensão de partículas, ao envelhecerem.

III.10.2. Sistema polifosfato de sódio- nitrato de cromo (III)

A adição de soluções aquosas de polifosfato de sódio à soluções aquosas de nitrato de cromo (III) não origina géis. O diagrama de fase obtido para esse sistema está apresentado na Figura 39. Em $P/Cr > 3$ ocorre a formação de uma única fase, ou seja, as soluções simplesmente se misturam. Em relações molares $3 > P/Cr > 0,25$ ocorre a formação de duas fases líquidas de viscosidades (verificadas visualmente) bem diferentes. Percebe-se facilmente que a fase mais viscosa é rica em cromo, pois a mesma é sempre de uma coloração azul intensa. A fase menos viscosa é mais ou menos rica em cromo dependendo da região de composição do diagrama em que foi obtida. Nas composições obtidas em maiores concentrações de fósforo a concentração de cromo na fase menos viscosa é muito inferior à da

fase viscosa (verificação visual pela comparação das cores das duas fases), porém existe uma relação P/Cr a partir da qual não ocorre mais separação de fase.

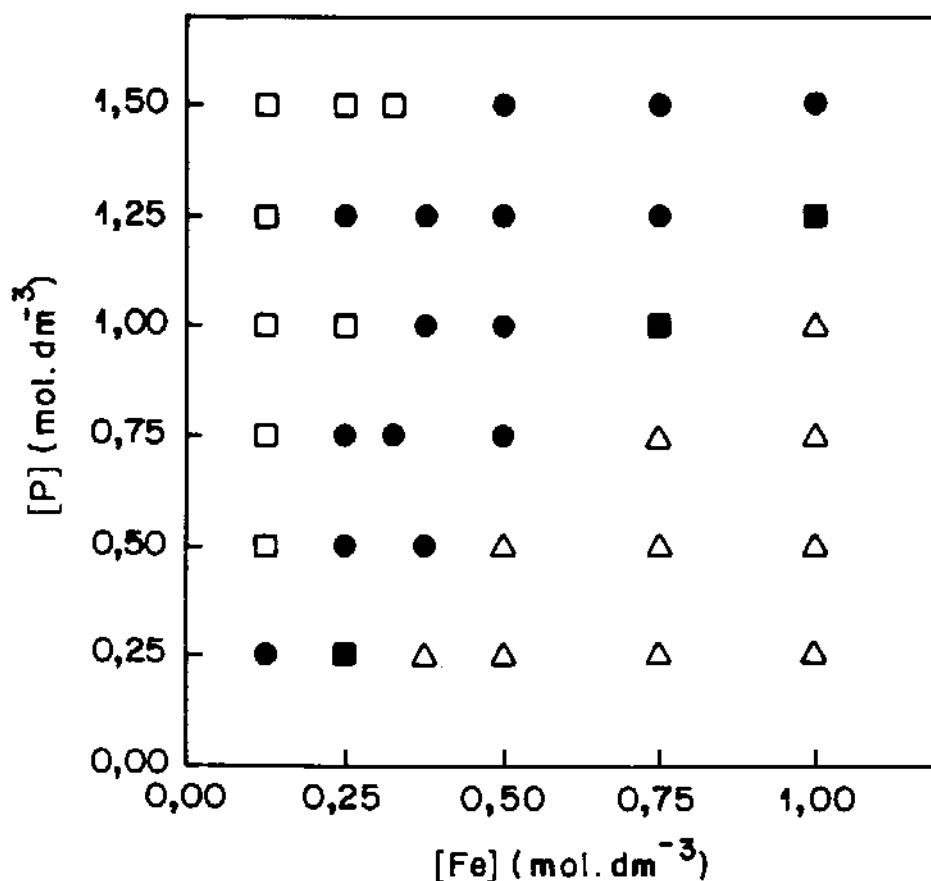


Figura 38. Diagrama de formação de géis de polifosfato de ferro (III). (●) formação de gel ao atingir a temperatura ambiente; (□) solução turva sob aquecimento, mas torna-se límpida ao voltar à temperatura ambiente. A turvação só ocorre no primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento; (■) formação irreversível de precipitado por aquecimento; (Δ) as soluções permanecem límpidas em toda faixa de temperatura.

Diagramas obtidos a partir de soluções termostatizadas a zero grau e obtidos à temperatura ambiente são semelhantes. O aquecimento das misturas contendo as duas fases a 50 °C por 1 hora provoca a miscibilidade das fases.

A fase viscosa é imiscível com alguns solventes orgânicos (p.ex. THF, acetona, etanol e dimetil acetamida) e é pouco solúvel em água à temperatura ambiente. Soluções aquosas de outros sais de cromo (como o cloreto e o sulfato)

não separam fase ao serem adicionadas à solução de polifosfato de sódio, nas relações de concentrações experimentadas, que foram as mesmas empregadas com o nitrato.

A fase viscosa enrijece por secagem ao ar originando sólidos monolíticos, os quais são solúveis em água. Porém, filmes finos obtidos por secagem do material (espalhadas sobre lâmina de microscópio) a 100 °C por 1hr. permanecem insolúveis em água por mais de 20 dias. A lavagem da massa para retirar contraíons, como o nitrato, é essencial para a obtenção de sólidos insolúveis.

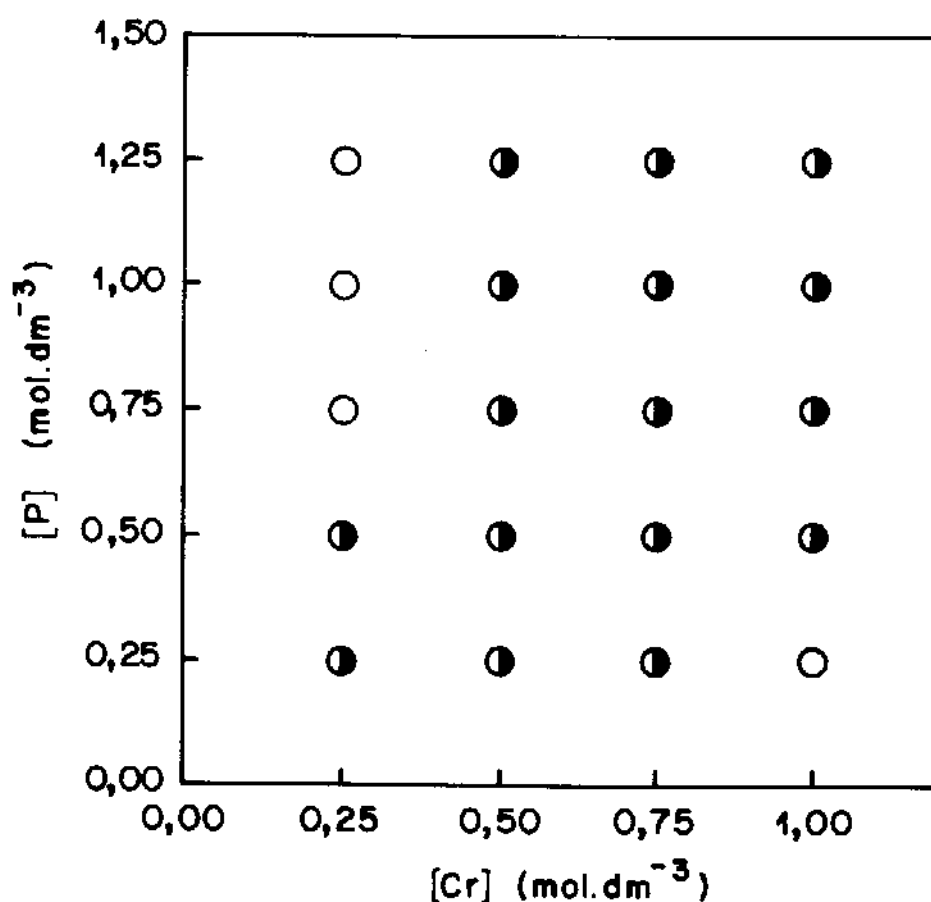


Figura 39. Diagrama de formação de polifosfato de cromo. O - uma única fase; ● - duas fases líquidas.

IV. DISCUSSÃO

IV.1. Formação de géis

Soluções aquosas de polifosfato de sódio contêm poliânions formados por cadeias lineares, de conformação helicoidal (portanto rígidas), cuja carga negativa é tanto maior quanto maior o tamanho da cadeia. A interação de íons polifosfato com íons alumínio em solução pode ser vista como uma interação predominantemente iônica entre um poliânion e um cátion metálico. Em alguns aspectos, essa interação é semelhante à que ocorre entre íons metálicos e ligantes de baixo peso molecular, e pode se manifestar de duas maneiras: a formação de pares iônicos entre os íons hidratados (complexo de esfera externa) ou a formação de complexo envolvendo o deslocamento da camada de hidratação do alumínio pelos grupos iônicos (complexo de esfera interna). Tratando-se de interação de polieletrólito, há uma característica que diferencia das interações de íons de pequena massa molar, que é a existência de um elevado potencial elétrico, nas vizinhanças do poliânion.

A formação de géis é consequência da existência desses complexos, em que um íon alumínio pode se ligar simultaneamente a fosfatos de cadeias diferentes, e há vários íons alumínio ligados a cada cadeia de polifosfato. As cadeias de polifosfato sendo pequenas e rígidas não devem entrelaçar-se. Por essa razão, a formação de géis de polifosfato de alumínio deve ser devida à formação de uma rede supramolecular, na qual as cadeias de polifosfato são interligadas pelos íons alumínio. Um fator que favorece a formação da rede é a conectividade (ou funcionalidade) máxima dos íons (3 para o alumínio, em um sistema eletroneutro, e 12 para uma cadeia de polifosfato com grau de polimerização = 10), que é grande. A possibilidade de hidrólise do alumínio não pode ser desprezada; nesse caso podem se formar hidroxocátions com conectividade ainda maior que Al^{3+} . A formação do gel ocorre em $\text{pH}=0,5$. Nesse pH predominam as espécies como: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ [106].

Os argumentos acima explicam a formação da rede na interação de polifosfato com íons Al (III), mas não explicam a não-formação de gel com Fe (III) e Cr (III). Isto pode ser entendido usando um argumento cinético, que é a diferença de velocidades de troca de ligantes desses cátions. A Tabela VIII apresenta os tempos de residência (τ_R) de moléculas de água na esfera de hidratação, nesses íons.

No caso do Fe (III) o polifosfato pode ocupar posição vacante pela saída de água da esfera de coordenação do cátion, muito rapidamente. Devido à rapidez da reação não é possível a formação de uma solução homogênea antes da gelificação, gerando assim um sistema com distribuição de concentração não-uniforme, que resulta na precipitação de partículas gelatinosas. A heterogeneidade dessas partículas impede a formação de contatos entre as mesmas e consequentemente

Tabela VIII. Alguns parâmetros cinéticos e termodinâmicos para a hidratação dos íons Al^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} [107, 108].

	Al^{3+}	Fe^{3+}	Cr^{3+}
τ_R 25 °C (seg)	6,0	5×10^{-5}	2×10^5
ΔH (kJ/mol)	-5994	-5744,2	-5839,6
ΔS (kJ/mol)	-624,3	-428,6	-

a formação de uma rede. No caso do Cr^{3+} em que a velocidade de troca de ligante é lenta, os reagentes podem ser perfeitamente bem misturados mas não se formam contatos polifosfato-cátion de esfera interna, e portanto não se forma a rede. Ao invés disso, uma interação eletrostática muito forte conduz à formação de duas fases líquidas em equilíbrio. A formação de duas fases líquidas em sistemas com alta concentração de cargas é conhecida por exemplo em misturas de surfactantes aniônicos e catiônicos [109]. O caso do alumínio é muito especial: a reação de troca é rápida, mas tem uma meia-vida da ordem de segundos. Portanto, é possível misturar os reagentes muito bem, obter uma solução de concentração uniforme e, depois, verificar a formação dos complexos (Al-polifosfato), através da formação do gel.

IV. 2. Gelificação termorreversível

A termodinâmica de gelificação reversível com o aumento da temperatura é semelhante à de sistemas LCST (*lower critical solution temperature*)[110]. Na gelificação termorreversível de soluções de polifosfato de alumínio, existe uma fase única até uma dada temperatura, a partir da qual o aumento da temperatura provoca uma separação de fases. No caso de polímero, a ocorrência de separação de fases é atribuída a uma diminuição na capacidade de solvatação do solvente com o

aumento da temperatura. Um comportamento análogo pode ser admitido na formação de géis de polifosfato de alumínio: os íons alumínio e polifosfato são hidratados e a entalpia de hidratação dos íons alumínio é muito grande (Tabela VIII). Não foram encontrados dados para a entalpia de hidratação de polifosfatos, mas o íon ortofosfato possui entropia de hidratação muito negativa, o que significa que a sua entalpia de hidratação também deve ser muito negativa. Sob aquecimento, o grau de hidratação de ambos os íons (alumínio e polifosfato) deve decrescer, devido à hidratação ser muito exotérmica.

A termorreversibilidade da formação do gel significa que os contatos para a formação da rede se formam com a elevação da temperatura e se dissociam quando esta retorna à temperatura ambiente. Isto pode ser entendido considerando os seguintes aspectos: i) os complexos formados, em um dado grau de solvatação, se dissociam quando a temperatura aumenta; ii) há uma grande dependência da hidratação dos íons com a temperatura. A associação dos íons alumínio e polifosfato hidratados em um dado complexo é então mais intensa à temperatura elevada que à temperatura ambiente, porque o aquecimento provoca um decréscimo na extensão da solvatação e um aumento do potencial eletrostático (relação carga/raio) ao redor dos íons. Por outro lado, o aumento da temperatura contribui para a dissociação de qualquer complexo, na ausência de mudanças no grau de hidratação.

No caso dos resultados obtidos com o íon sulfato a explicação é a seguinte: os pares iônicos formados entre os íons alumínio e sulfato são mais estáveis que aqueles formados com cloreto e nitrato. Por esta razão os íons sulfato competem com os íons polifosfato e na sua presença a formação da rede só é observada acima da temperatura ambiente, quando os íons polifosfato podem assar a competir mais efetivamente com os íons sulfato.

Palavit e colaboradores [65,66] descrevem a obtenção de géis de polifosfato de alumínio, mas a formação de géis termorreversíveis não foi mencionada por esses autores. Não foram encontrados relatos na literatura sobre gelificação termorreversível, que não fossem relacionados a polímeros orgânicos, sintéticos ou naturais. Portanto, os resultados descritos nessa tese são o primeiro relato de gelificação termorreversível em um sistema puramente inorgânico [111].

IV. 3. Espécies responsáveis pela formação dos géis

Os géis de polifosfato de alumínio são constituídos por uma rede formada por cadeias de polifosfatos, de diferentes tamanhos, interligadas através do alumínio.

Os espectros RMN de ^{27}Al e ^{31}P mostram que as espécies formadas a partir da interação entre íons polifosfatos e alumínio são predominantemente $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{PO}_3$ e $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PO}_3)_2$, porém essas espécies só dão origem a géis na presença de uma grande quantidade de $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. A deconvolução dos espectros RMN de ^{27}Al mostra que existe duas bandas centradas a - 6,47 ppm, com larguras diferentes, que podem ser atribuídas a espécies $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PO}_3)_2$ formadas por grupos fosfatos, sejam de uma mesma cadeia ou sejam de cadeias diferentes. Essas espécies nas quais o alumínio tem conectividade 2 devem ter papel fundamental na formação da rede, principalmente quando estão envolvidos grupos fosfato de ponta de cadeias. Não foram encontradas evidências da formação de complexos $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_3)_3$, nos quais o alumínio tem conectividade 3, o que muito poderia contribuir para a formação de rede. A figura 40 apresenta a representação esquemática das possíveis espécies presentes nesse sistema.

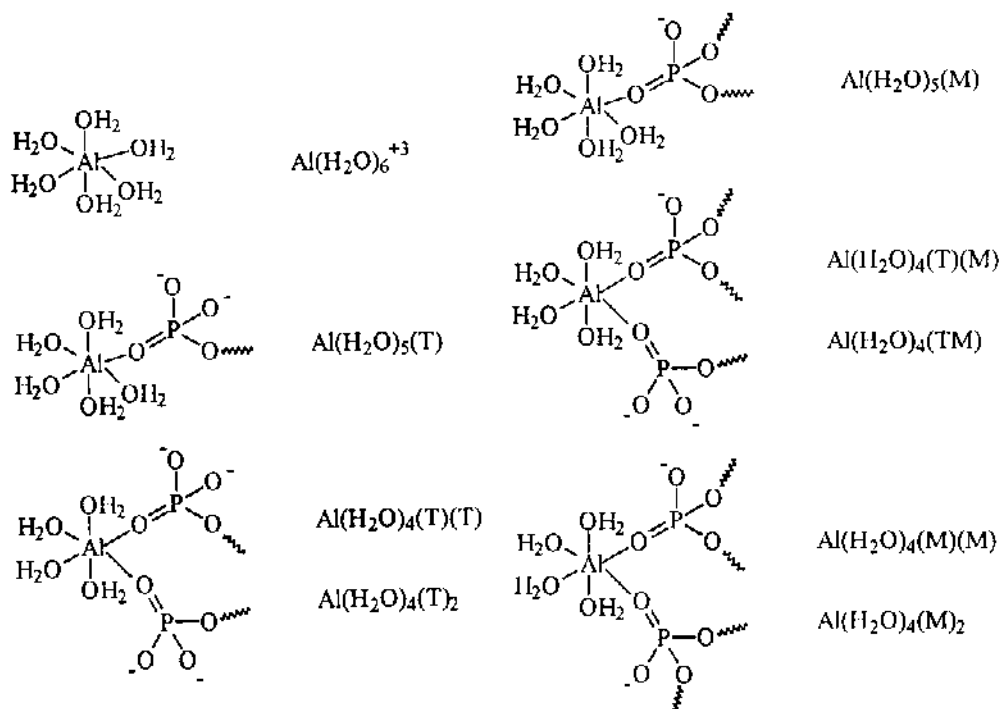


Figura 40. Representação esquemática das espécies presentes nas soluções e géis de polifosfato de alumínio.

IV. 4. Vitrificação dos géis

O processo de gelificação das soluções de polifosfato de alumínio e da transformação desses em vidros pode ser entendido segundo o esquema da figura 41.

Obtém-se inicialmente uma solução homogênea e em poucos segundos observa-se a formação de um sol resultante da reação entre os íons polifosfato e alumínio. A fase sol é transitória, ocorrem reações de condensação entre os grupos superficiais das partículas, que permitem a formação de contatos entre as mesmas originando um retículo tridimensional, que forma um gel intumescido pela fase líquida. A extração da fase líquida por diálise em meio alcoólico, seguida de

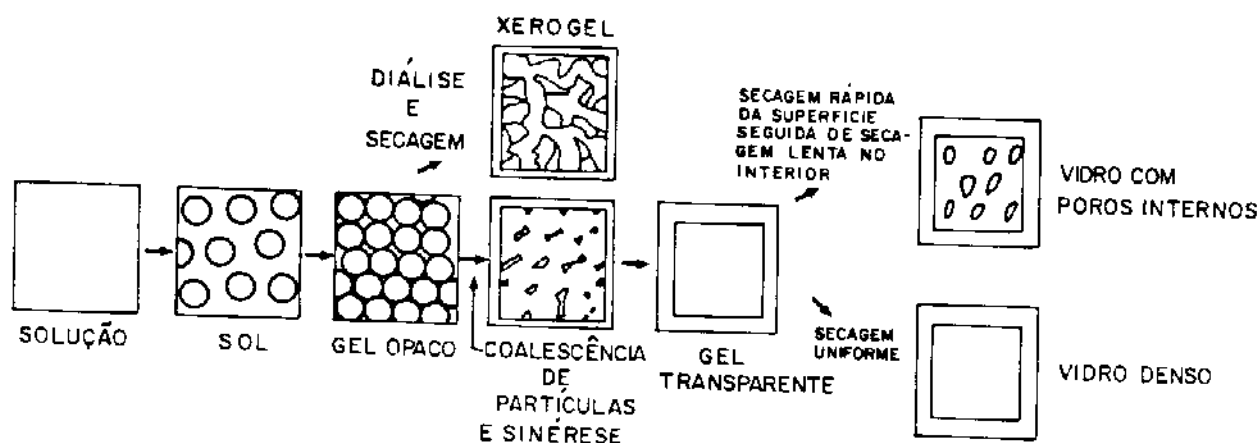


Figura 41. Representação bidimensional das transformações solução-sol-gel em polifosfato de alumínio.

secagem por evaporação origina um xerogel. A secagem do gel não dializado provoca coalescência completa entre as partículas, resultando em um gel transparente ainda úmido. A secagem do gel transparente pode dar origem a um vidro denso ou um vidro com bolhas em seu interior, dependendo do procedimento de secagem empregado. O processo de formação de bolhas no interior do gel é atribuído à continuação de reações de condensação no gel, quando a superfície do mesmo torna-se rígida, antes que se complete a condensação no seu interior. Isso

acontece quando a velocidade de secagem é maior na superfície que no interior do gel. Quando as velocidades de secagem no interior do gel e na superfície são iguais, ocorre uma variação uniforme em todo o volume do gel, que por sua vez enrijece uniformemente originando um vidro denso. Isso acontece mais facilmente em filmes ou fibras finos, nos quais a secagem uniforme é mais eficiente [32].

IV.5. Proposição de um modelo

Com base nos resultados experimentais expostos nessa tese, um modelo para a formação de géis termorreversíveis de polifosfato de alumínio pode ser resumido nas quatro proposições abaixo:

- i) Quando se emprega a relação molar $3 \geq P/Al \geq 2$, a soma das cargas dos íons alumínio e polifosfato sendo próxima de zero, permite a formação de espécies próximas da eletroneutralidade ou eletroneutras, cuja energia de repulsão é baixa. A elevada conectividade dessas espécies permite a associação das mesmas e a formação de uma rede. O retículo tridimensional é formado em consequência da taxa de troca de ligantes na esfera de coordenação do Al^{3+} (que é da ordem de segundos) e da dificuldade de cristalização que é esperada nesse sistema, considerando-se as dimensões e heterogeneidades das cadeias de polifosfato. Nesse caso ocorre formação de géis à temperatura ambiente.
- ii) Quando se emprega relações molares $4,3 \geq P/Al > 3$ ou $2 > P/Al \geq 1,3$, que originam géis que são totalmente termorreversíveis, predominam as espécies policationicas (pouco excesso de alumínio) e polianiónicas (pouco excesso de fosfato), entre as quais há repulsão, que dificulta a gelificação. Entretanto, um aumento na temperatura provoca a desidratação dos íons alumínio (III) e polifosfato, o que pode favorecer as interações fosfato-Al, a ponto destas superarem a repulsão eletrostática e estabilizarem uma rede, mesmo que esta não seja perfeitamente eletroneutra. Por outro lado, o abaixamento da temperatura provoca a reidratação dos íons, enfraquecendo a rede e provocando a liquefação do gel.
- iii) Quanto à formação de géis que se liquefazem ao retornar à temperatura ambiente mas deixando uma pequena quantidade de material particulado que permanece em suspensão (partículas de géis obtidos por aquecimento em temperaturas mais altas) a sua formação pode ser entendida admitindo-se a desidratação mais extensiva dos íons seguida da formação mais extensa de complexos de esfera interna e mesmo de algum material cristalizado.

iv) Quando se emprega um grande excesso de alumínio, os cátions associam-se ao fosfato formando policátions de carga elevada, que se repelem em quaisquer temperaturas, permanecendo em solução.

A Figura 42 apresenta um diagrama esquemático do modelo proposto acima.

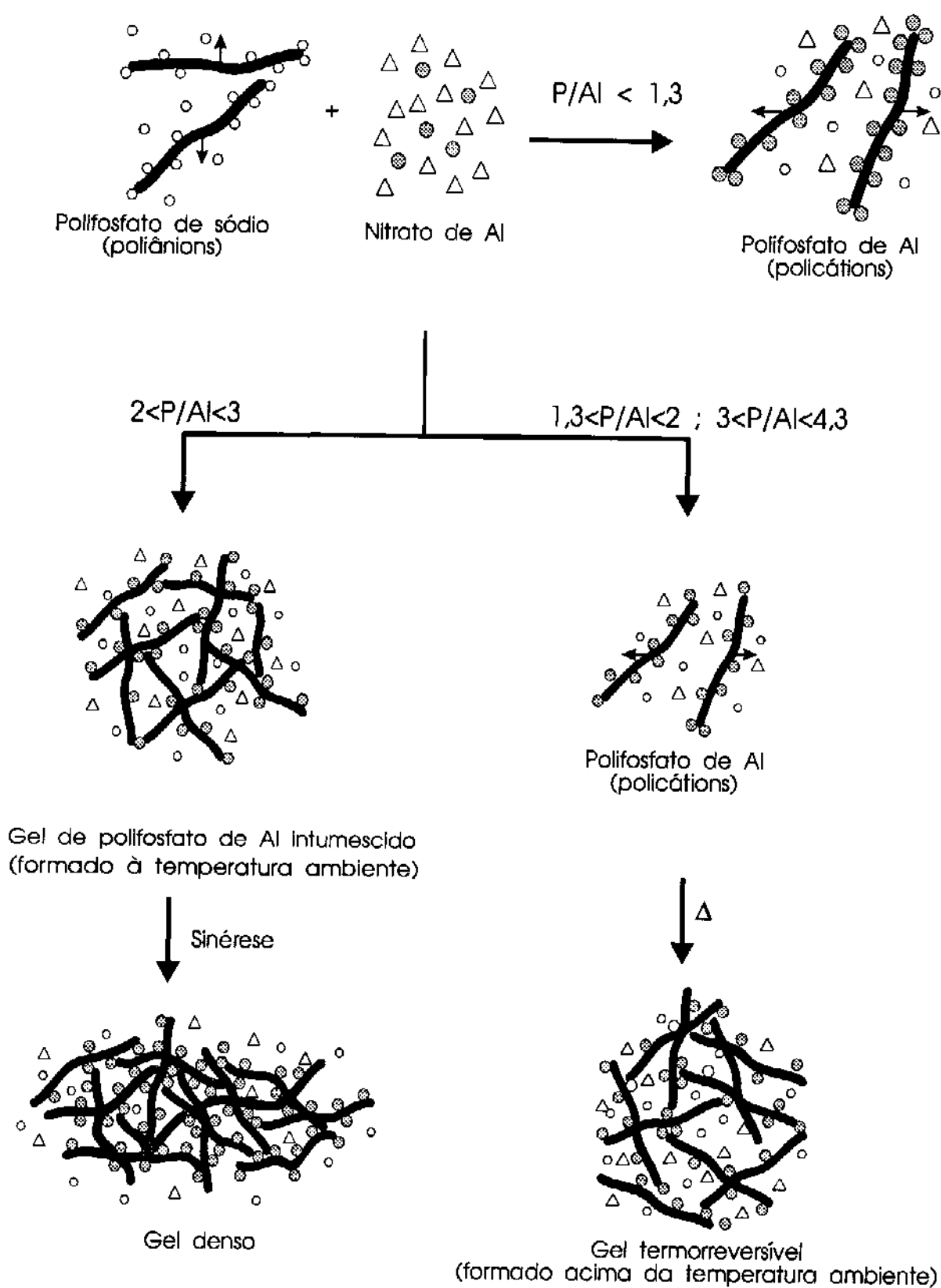


Figura 41. Representação esquemática das interações iônicas Al-polifosfato

V. CONCLUSÃO

Polifosfato de alumínio em meio aquoso podem ser obtido como géis termorreversíveis, mostrando um comportamento inédito entre os sistemas inorgânicos.

A gelificação é atribuída à formação de uma rede supramolecular de íons cujas espécies predominantes são $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PO}_3)_2^{1+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{PO}_3)_1^{2+}$ e $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, livres ou formando pares iônicos com grupos fosfatos.

O efeito da temperatura sobre o grau de hidratação dos íons alumínio e polifosfato é o fator determinante da gelificação termorreversível.

Os géis formados à temperatura ambiente sofrem sinérese, e podem originar xerogéis ou vidros, dependendo das condições de envelhecimento e secagem.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HERMANS, P. H. . Gels. *in* H. R. Kruyt, editor. Colloid Science, Vol II. Amsterdam. Elsevier Publishing Company, Inc., p. 483-651, 1949.
2. JIRGERSONS, B. & STRAUMANIS, M. E.. A Short Textbook of Colloid Chemistry 2nd. edition. New York. The Macmillan Company, cap. 15, 1962.
3. LIPATOV, Y.S.. A. D. JENKINS, editor. Colloid Chemistry of Polymers. Oxford, Elsevier, cap. 12, 1988.
4. ATKINS, P. W.. Physical Chemistry, 4th edition. Oxford. Oxford University Press, p. 706, 1990.
5. TANAKA, T.. Gels. *in* A. Klingsberg & R. Piccininni, editores. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol VII. New York. John Wiley & Sons, p. 514, 1987.
6. MCKECHNIE, J. L., editor. Webster's New Twentieth Century Dictionary, 2nd edition. New York. The Publishers Guild, Inc, 1966.
7. LLOYD, D. J. . The problem of the gel sructure. *in* J. Alexander, editor. Colloid Chemistry Vol I. New York. Chemical Catalogue Company, p. 767-782, 1926. APUD: HERMANS, P. H. . Gels. *in* H. R. Kruyt, editor. Colloid Science, Vol II. Amsterdam. Elsevier Publishing Company, Inc., p. 483-651, 1949.
8. FLORY, P. J.. Molecular size distribution in three dimensional polymers. I. Gelation; II. Trifunctional branching units; III. Tetrafunctional branching units. Journal of the American Chemical Society. **63**, p. 3083-3100, 1941.
9. FLORY, P. J.. Constitution of three-dimensional polymers and theory of gelation. Journal of Physical Chemistry . **46**, p.132-140, 1942.

10. STOCKMAYER, W. H.. Theory of molecular size distribution and gel formation in branched polymers II. General cross linking. Journal of Chemical Physics **12**, p. 125-31, 1944.
11. FLORY, P. J.. Introductory lecture. Faraday Discussions of the Chemical Society. **57**, p. 7-18, 1974.
12. ALMDAL, K., DYRE, J., HVIDTY, S. & KRAMER, O.. Towards a phenomenological definition of the term 'gel'. Polymers Gels and Networks. **1**, p. 5-17, 1993.
13. MORAWETZ H.. Macromolecules in solution, 2nd edition. New York, John Wiley & Sons, Inc. p. 79, 1975.
14. ELDRIDGE, J. E. & FERRY, J. D.. Studies of the cross-linking process in gelatin gels. III. Dependence of melting point on concentration and molecular weight. Journal of Physical Chemistry. **58**, p. 992-995, 1954.
15. ANDERSON, N. S., CAMPBELL, J. W., HARDING, M. M., REES, D. A. & SAMUEL, J. W. B.. X-ray diffraction studies of polysaccharid sulphates: Double helix model for k- and i-carragenans. Journal of Molecular Biology. **45**, p.85-, 1969.
16. MORAWETZ H.. Macromolecules in solution, 2nd edition. New York, John Wiley & Sons, Inc. p. 80, 1975.
17. NUNES, S. P. & WOLF, B. A.. On the cooccurrence of demixing and thermoreversible gelation of polymers solutions. 3. Overall view. Macromolecules. **20**, p. 1952-1957, 1987.
18. HARRISON, M. A., MORGAN, P. H. & PARK, G. S.. Thermoreversible gelation in polymers systems. Faraday Discussions of the Chemical Society. **57**, p.38-46, 1974.

19. WELLINGHOFF, S., SHAW, J. & BAER, E.. Polymeric materials from the gel state. The development of fringed structure in a glass. Macromolecules. **12**, p. 932, 1979.
20. NEWMAN, S., KRIGBAUM, W. R. & CARPENTER, D. K..Reversible association of cellulose nitrate in ethanol. Journal of Physical Chemistry. **60**, p.648, 1956.
21. TANAKA, T. & YONG, L.. Phase transition of gels. Annual Review of Materials Science. **22**, p. 243-277, 1992.
22. BRINKER, J. P., CLARK, D. E. & ULRICH, D. R.. editores. Better Ceramics through Chemistry. Materials Research Symposia Proceedings Vol 32. New York, Elsevier, 1984.
23. HENCH, L. L. & WEST, J. K.. The sol-gel process. Chemical Review. **90**, p. 33-72, 1990.
24. ULRICH, D. R.. Prospects of sol-gel processs. Journal of Non-Crystalline Solids. **100**, p. 174-193, 1988.
25. LIVAGE, J., HENRY, M. & SANCHES, C.. Sol-gel chemistry of transitions metal oxides. Progress in Solid State Chemistry. **18**, p. 259-341, 1988.
26. MEHROTRA, R. C.. Present status and future potentials of the sol-gel process. in: R. Reisfeld & C. K. Jorgensen, editores. Structure and Bonding 77. p. 1-36. 1993.
27. CARRAHER, C. & PITTMAN, Jr, C. V.. Inorganic polymer in: B. Elvers, S. Hawkins, M. Ravenscroft & G. Schulz, editores. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. New York, VHC Publishers, Vol. A14, p. 241-262, 1987.
28. NANDI, M., CONKLIN, J. A., SALVATI, Jr, L. & SEN, A.. Molecular level ceramic/polymer composites.2. Synthesis of polymer-trapped silica and titania nanoclusters. Chemistry of Materials. **3**, p. 201-206, 1991.

29. SILVEIRA, K. F., YOSHIDA, I. V. P. & NUNES, S. P.. Phase separation in PMMA/silica sol-gel systems. Polymer, *in press*.
30. SCHIMIDT, H., SCHOLZE, H. & TUNKER, G.. Hot melt adhesives for glass containers by sol-gel process. Journal of Non-Crystalline Solids. **80**, p. 557-563, 1986.
31. ELLSWORTH, M. W. & NOVAK, B. M.. Mutually interpenetrating inorganic - organic networks. New routes into nonshrinking sol-gel composite materials. Journal of American Chemical Society. **113**, p. 2756-2757, 1991.
32. SCHERER, G. W.. Aging and drying of gels. Journal of Non-Crystalline Solids. **100**, p. 77-92, 1988.
33. YOLDAS, B. E.. Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters. Journal of Materials Science. **21**, p. 1087-1092, 1986.
34. ILER, R. K.. The Chemistry of Silica. New York. Wiley & Sons, 1979. APUD: SCHERER, G. W.. Aging and drying of gels. Journal of Non-Crystalline Solids. **100**, p. 77-92, 1988.
35. PRASSAS, M., PHALIPPOU, J., HENCH, L. L. & ZARZYCKI, J.. Preparation of $x \text{ Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ gels for the gel-glass process.I. A atmospheric effect on the structural evolution of the gel. Journal of Non-Crystalline Solids. **48**, p. 79- , 1982.
36. DAUGER, A., CHAPUT, F., POUXVIEL, J. C. & BOILOT, J.. S.A.X.S. Study of nasigel and nasiglas (Sodium super ionic gels and glasses) Journal de Physique. **C8** (1985) 455-459.
37. SHERWOOD, T. K.. The drying of solids-I. Industrial and Engineering Chemistry. **21**, p. 12-16, 1929.
38. SHERWOOD, T. K.. The drying of solids-II. Industrial and Engineering Chemistry. **21**, p. 976-980, 1929.

39. SHERWOOD, T. K.. The drying of solids-III. Industrial and Engineering Chemistry. **22**, p. 132-136, 1929.
40. MORAWETZ H.. Macromolecules in Solution, 2nd edition. New York, John Wiley & Sons, Inc. cap. 7, 1975.
41. CALLIS, C. F., VAN WAZER, J. R. & ARVAN, P. G.. The inorganic phosphate as polyelectrolytes. Chemical Review. **54**, p. 777-798, 1954.
42. PFANSTIEL, R. & ILER, R. K.. Potassium metaphosphate: Molecular weight, viscosity behavior and rate of hydrolysis of non-cross-linked polymer. Journal of the American Chemical Society. **74**, p. 6059-6054, 1952.
43. VAN WAZER, J. R. & HOLST, K. A.. Structure and properties of the condensed phosphate. I. Some general considerations about phosphoric acids. Journal of the American Chemical Society. **72** (2), p. 639-644, 1950.
44. STRAUSS, U. P., SMITH, E. H. & WINEMAN, P. L.. Polyphosphate as polyelectrolytes I. Light scattering and viscosity of sodium polyphosphate in electrolyte solutions. Journal of the American Chemical Society. **75**, 3935-3940, 1953.
45. MALMGREN, H.. A contribution of the physical chemistry of colloidal metaphosphates. Acta Chemical Scandinava. **2**, p. 147-165, 1948.
46. MALGREN, H.. A contribution of the physical chemistry of colloidal metaphosphates. Acta Chemica Scandinava. **6**, p. 1-15, 1952.
47. VAN WAZER, J. R., GOLDSTEIN, M. & FARBER, E..Structure and properties of the condensed phosphates. VI. Flow birrefringence. Journal of the American Chemical Society. **75**, p. 1563-1567, 1953.
48. STRAUSS, U. P. & SMITH, E. H.. Polyphosphate as polyelectrolytes.II. Viscosity of aqueous solutions of Grahan's salts. Journal of the American Chemical Society. **75**, p. 6186-6690, 1953.

49. VAN WAZER, J. R.. Structure and properties of the condensed phosphates. V. Molecular weights of polyphosphate from viscosity data. Journal of the American Chemical Society. **72**, p. 906-908, 1950.
50. VAN WAZER, J. R.. Structure and properties of condensed phosphate. III. Solubility fractionation and others solubility studies. Journal of the American Chemical Society. **72**, p.647-651, 1950.
51. GLONECK, T., VAN WAZER, J. R., MUDGETT, M. & MYERS, T. C.. Cyclic metaphosphates from hydrolysis of the products from phosphoric acid condensation with carbodiimides. Inorganic Chemistry. **11** (3), p. 567-570, 1972.
52. LABOTKA, R. J., GLONECK, T. & MYERS, T. C.. Phosphorus-31 nuclear magnetic resonance studies on nucleoside phosphates in nonaqueous media. Journal of the American Chemical Society. **98**, p. 3699-3704, 1976.
53. THILO , E.. Zur chemie und konstitution der kondensierten phosphate. Bulletin Sos. Chem. France. 1725-1731, 1968.
54. VAN WAZER, J. R. & CALLIS, C. F.. Metal complexing by phosphates. Chemical Review. p. 1011-1046, 1959.
55. GREENWOOD, N. & EARNSHOW, A.. Chemistry of Elements. Oxford, Pergamon Press, p. 609, 1984.
56. MEHROTRA R. C. & GUPTA, V. S.. Studies of condensed phosphates. Part I. Sodium metaphosphate and their derivatives with calcium, barium and zinc salts. Journal of Polymer Science. **54**, p. 613-620, 1961.
57. MEHROTRA, R. C & GUPTA, V. S.. Studies of condensed phosphates, Part V. Reaction of sodium metaphosphate with ferric salt in solution. Journal of the Indian Chemical Society. **39** (2), p. 97-102, 1962.

58. BROW, R. K., KIRKPATRICK, R. K. & TURNER, G. L.. The short range structure of sodium phosphate glasses I. MAS NMR studies. Journal of Non-Crystalline Solids. **116**, p. 39-45, 1990.
59. ROUSE, Jr., G. B., MILLER, P. J. & RISEN, Jr., W. M.. Mixed alkali glass spectra and structure. Journal of Non-Crystalline Solids. **28**, p. 193-207, 1978.
60. WASYLAK, J., CZERWOSZ, E.. Phosphate-halide glasses, structure and properties. Journal of Non-Crystalline Solids. **56**, p. 117-121, 1983.
61. ABE, Y., TAKAI, Y. & HOSANO, H.. Preparation of high-strength calcium phosphate glasses by unidirectional crystallization. Journal of American Ceramic Society. **67**, p. 142-144, 1984.
62. SALES, B. B. & BOATNER, L. A.. Lead-iron phosphate glass: A stable storage medium for high level nuclear waste. Science. **226**, p. 45-48, 1984.
63. WILDER, J. A.. Glasses and glasses ceramics for sealing to aluminum alloys. Journal of Non-Crystalline Solids. **38 & 39**, p. 879-884, 1980.
64. LIVAGE, J., BARBOUX, P., VANDENBORRE, M. T. SCHMUTZ, C. & TAULELLE, F.. Sol-gel synthesis of phosphates. Journal of Non-Crystalline Solids, **147 & 148**, p. 18-23, 1992.
65. DRAOUI, M. VAST, P. & PALAVIT, G.. Préparation de gels de polyanions phosphoriques à partir de métaphosphates. Revue de Chimie Minérale. **22**, p. 256-267, 1985.
66. MONTAGNE, L. & PALAVIT, G.. Mechanism of polyphosphate gel formation in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ system. Journal of Non-Crystalline Solids. **155**, p. 115-121, 1993.
67. TOY, D. F.. Phosphorus Compounds in Everyday Living. Washington, American Chemical Society. cap. 11, 1976.

68. VOGEL, A. I.. A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis 3th edition. Longman, London, p. 436, 1961
69. DEE, F. S. & ETTRE, L. S.. Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis. Vol 17. New York, Interscience Publisher. p.82-84, 1973.
70. AKITT, J. W., GREENWOOD, N. N. & LESTER, G. D.. Aluminum -27 nuclear magnetic resonance studies of acidic solutions of aluminum salts. Journal Chemical Society A. p. 803-807, 1969.
71. NISHIDE, T. & TSUCHIYA, R.. The formation of $Al-SO_4^{2-}$ ion-par in an aqueous solution of potassio aluminum alum. Bulletin of the Chemical Society of Japan. **38**, p. 1398-1400, 1964.
72. QUINBY, O. T.. The chemistry of sodium phosphate. Chemical Reviews. **40**, p. 141-179, 1947.
73. VAN WAZER, J. JR. & HOLST, K. A.. Structure and properties of the condensed phosphate. II. A theory of the molecular structure of sodium phosphate glasses. Journal of the American Chemical Society. **72** (2), p. 644-647, 1950.
74. RODRIGUEZ, F.. Principles of Polymer Systems 2nd edition. New York. Mecgraw-Hill, p. 136-138, 1982.
75. VAN WAZER, J. R. , CALLIS, C. F. & SHOOLERY, J. N.. Nuclear magnetic resonance spectra of condensed phosphate. Journal of the American Chemical Society. **77**, p. 4945-4955, 1955.
76. CHUTCHFIELD, M. M., CALLIS, C. F., IRANI, R. R. & ROTH, G. C. Phosphorus nuclear magnetic resonance studies of ortho and condensed phosphates. Inorganic Chemistry. **1** (4), p. 813-817, 1962.

77. GARD, D. R., BURGUIN, J. C. & GARD, J. K.. Quantitative Analysis of short-chain phosphate by phosphorus ^{31}P NMR magnetic resonance and interlaboratory comparison with infrared and chromatographic methods. Analytical Chemistry. **64**, p. 557 - 561, 1992.
78. GARD, J. K., GARD, D. R. & CALLIS, C. F.. Quantitative analysis of inorganic phosphates using ^{31}P NMR spectroscopy. *in*: E. N. Walsh, E. J. Griffith, L. D. Quin & R. W. Parry. editores. Phosphorus Chemistry: Developments in American Science. New York. American Chemical Society, cap. 3, 1992.
79. WAKI, H. & HATANO, M.. The protonation constants and ^{31}P RMN of tetra-, penta- hexa- and heptapolyphosphates. Polyhedron. **1**, p. 69-75, 1982.
80. MARTIN, S. W.. Review of the strutures of phosphate glasses. Europeu Journal of Solid State Inorganic Chemistry. **28**, p. 163-205, 1991.
81. SALES, B. C., RAMSEY, R. S., BATES, J.B. & BOATNER, L. A.. Investigation of the structural properties of lead-iron phosphate glasses using liquid cromatography and Raman scattering spectroscopy. Journal of Non-Crystalline Solids. **87**, p. 137-158, 1986.
82. MEHROTRA R. C., VYAS, P. C. & OZA, C. K.. Thermogravimetric-differential thermal analysis and paper chromatographic studies of complex alkali-polyphosphates. Thermochimica Acta. **19**, p. 93-99, 1977.
83. MACDONALD, J. C. & MAZUREK, M.. Phosphorus magnetic resonance spectra of open-chain linear polyphosphates. Journal of Magnetic Resonance. **72**, p. 61-74, 1987.
84. GLONECK, T., VAN WAZER, J. R., MUDGETT, M. & MYERS, T. C.. Cyclic metaphosphates from hydrolysis of the products from phosphoric acid condensation with carbodiimides. Inorganic Chemistry. **11** (3), p. 567-570, 1972.

85. GRIFFITH, E. J.. The chemical and physical properties of condensed phosphates. Pure and Applied Chemistry. **44**, p. 173-200, 1975.
86. GLONECK, T.. Effect of magnesium complexation on the P Middle-group chemical shifts of chain and ring phosphates. Phosphorus and Sulfur. **4**, p. 235-238, 1978.
87. MORRISON, R. T. & BOYD, R. N.. Química Orgânica. Fundo Educativo Americano, S. A. , New York. p. 89, 1973.
88. HASHIMOTO, T. Structure formation in polymer mixtures by spinodal decomposition. *in*: Currents Topics in Polymer Science. New York. Macmillan Publishing Company, Inc., 1987.
89. AMAL, R.; RAPER, J. A. & WAITE, T. D.. Fractal structure of hematite aggregates. Journal of Colloid and Interface Science, **140**, p. 158-168, 1990.
90. ZIEMATH, E. C.; PRETTI, W. L. & AEGERTER, M. A.. Light scattering dynamics study of gelation process. Journal of Non-Crystalline Solids, **100**, p. 211-214, 1988.
91. GREENFIELD, S. & CLIFT, M.. Analytical Chemistry of the Condensed Phosphates. Pergamon Press, Oxford, 1975.
92. RUBIN, I. B.. Determination of optimum pH para a analysis of inorganic phosphates mixtures by ^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopy by a simplex procedure. Analytical Letters. **17** (A11), p.1259-1267, 1984.
93. BROW, R. K. , KIRKPATRICK R. J. & TURNER, G. L. Local structure of $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{NaPO}_3$ glasses: An NMR and XPS study. Journal of the American Chemical Society. **73** (8), p. 2293-2300, 1990.
94. SZU, S. P., KLEIN, L. C. & GREENBLATT, M.. Effect of precursors on the structure of phosphosilicate gels: ^{31}Si and ^{31}P MAS-NMR study. Journal of Non-Crystalline Solids. **143**, p. 21-30, 1992.

95. DELPUECH, J. J., KHADDAR, M. R., PEGUY, A. A. & RUBINI, P. R.. Octahedral and tetrahedral solvates of the aluminum cation. A study of the exchange of free and bonded organophosphorus ligands by nuclear magnetic resonance spectroscopy. Journal of the American Chemical Society. **97** (12), p. 3373-3397, 1975.
96. LIMA, E. C. O.. Obtenção e caracterização de metafosfatos de alumínio: Um novo pigmento branco. Tese de mestrado. Instituto de Química-UNICAMP, Campinas, 1991.
97. LIMA, E. C. O. & GALEMBECK, F.. Particle of aluminum metaphosphate containing closed pores. Preparation, characterization and optical properties. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. **75**, p. 65-74, 1993.
98. SIMPKINS, P. G., JOHNSON, JR, D. W. & FLEMING, D. A.. Drying behavior of colloidal silica gels. Journal of the American Ceramic Society. **72** (10), p. 1816-1821, 1989.
99. SCHERER, G. W.. Crack-tip stress in gels. Journal of Non-Crystalline Solids. **144**, p. 210-216, 1992.
100. ABREU FILHO, P. P., GALEMBECK, F., GANDRA, F. C. G., BAESSO, M. L., SILVA, E. C. & VARGAS, H.. Genesis of a solid foam: Iron (III) metaphosphate transformation in a sol-gel crystallisation process. Langmuir, **6**, p. 1013-1016, 1990.
101. CORBRIDGE, D. E. C. & LOWE, E. J.. Quantitative infrared analysis of condensed phosphates. Analytical Chemistry. **27**, p. 1383- 1385, 1955.
102. CORNILSEN, B. C. & CONDRADE Sr, R.. A. The vibrational spectra of α -alkaline earth pyrophosphates. Journal of Solid State Chemistry **23**, p. 375-382, 1990.

103. ALMEIDA, R. A. & MACKENZIE, J. D.. Infrared absorption and structure of chlorophosphate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids. **40**, p. 535-548, 1980.
104. PEMBERTON, J. E., LATFIZADEH, L. FLETCHER, J. P. & RISBUD, S. H.. Raman spectroscopy of calcium phosphate glasses with varying CaO modifier concentrations. Chemistry of Materials. **3**, p. 195-200, 1991.
105. BERTOLUZZA, A., FAGNANO, C., FAWCETT, V., LONG, D. A. & TAYLOR, L. H.. Vibrational spectroscopic studies of a new class of oligophosphate glasses of biological interest. Journal of Raman Spectroscopy. **11**, p. 10-13, 1981.
106. GREENWOOD, N. N., AKITT, J. W. & LESTER, G. D.. Hydrolysis and dimerization of aqueous aluminum salt solutions. Chemical Communications, p. 988-989, 1969.
107. FIAT, D. & CONNICK, R. E.. Oxygen-17 magnetic resonance studies of ion solvation. The hydration of aluminum(III) and gallium (III) ions. Journal of the American Chemical Society, **90**, p. 608-615, 1968.
108. KRESTOV, G. A.. Thermodynamics of Solvation: Solutions and Desolutions, Ions and Solvents Structure and Energetics. Chichester. Ellis Horwood, 1991.
109. HALL, D. G. & TIDY, G. J. T.. Surfactant solutions: diluted and concentrated. *in*: E. H. Lucassen-Reynders, editor. Anionic Surfactants, Surfactant Science Series Vol 11. New York, Marcel Dekker, Inc. cap. 12, p. 100, 1997.
110. OLABISI, O., ROBESON, L. M. & SHAW, M. T. Polymer-Polymer Miscibility. New York, Academic Press, 1979.
111. LIMA, E. C. O. & GALEMBECK, F.. Thermoreversible gel formation from aqueous aluminum polyphosphate solutions. Journal of Colloid and Interface Science. **166**, p. 309-315, 1994.