

Géis, vidros e compósitos de polifosfato de cálcio,  
de ferro (III) e mistos.

*Nancy Cristina Masson*

**Orientador:** Fernando Galembeck  
**Co-Orientadora:** Elizabeth Fátima de Souza

Dissertação de Mestrado  
Campinas, agosto de 1996.



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP

Masson, Nancy Cristina  
M388g Géis, vidros e compostos de polifosfato de cálcio, ferro  
(III) e mistos. / Nancy Cristina Masson. -- Campinas. [SP :  
s.n.], 1996.

Orientador: Fernando Galembeck.  
Co-orientadora: Elizabeth Fátima de Souza.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Cam-  
pinas. Instituto de Química.

I. Géis. 2. Polifosfatos. 3. Sinérese 4. Separação de  
fases. I. Galembeck, Fernando. II. Souza, Elizabeth Fátima  
de. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Qui-  
mica. IV. Título.

UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA:	
V	Ex
100	28960
P.C.	603176
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
P.º 00	39 11 00
CAPA	30/10/96
N.º CPU	



CM-00094783-9

Masson, Nancy Cristina

Géis, vidros e compostos de p  
olifosfato de cálcio, de ferro  
(III) e mistos  
T/UNICAMP/M388g  
DEVOLVER NOME LEIT. (28960/96)

## ***Dedicatória***

Alexandre Augusto de Azevedo Sampaio  
*(in memoriam)*

" (...) - Mesmo que o fósforo não faça combustão no oxigênio à temperatura ordinária, é suscetível de arder com grande rapidez a uma temperatura elevada, olhe...

O doutor introduziu um pedaço de fósforo debaixo de um tubo fechado por uma das extremidades e cheio de mercúrio. Acendeu o fósforo aproximando o tubo da chama de uma vela. Depois, por meio de uma pequena campânula de ensaio cheia de gás oxigênio fez passar o gás para a campânula pouco a pouco. Quando o gás chegou à parte superior da campânula, onde se encontrava o fósforo aceso, produziu-se uma combustão viva e instantânea, que os deslumbrou como se fosse um relâmpago.

- Como vê, todos nós temos em nosso interior os elementos necessários para produzir fósforo. E além disso, deixe-me dizer algo que nunca confiei a ninguém. Minha avó tinha uma teoria muito interessante: dizia que ainda que nasçamos com uma caixa de fósforo em nosso interior, não podemos acendê-los sozinhos porque necessitamos como no experimento, de oxigênio e da ajuda de uma vela. Só que neste caso o oxigênio tem que provir, por exemplo, do alento da pessoa amada. A vela pode ser qualquer tipo de alimento: música, carícia, palavra ou som que faça disparar o detonador e assim acender um dos fósforos. Por um momento nos sentimos deslumbrados por uma intensa emoção. Se produzirá em nosso interior um agradável calor que irá desaparecendo pouco a pouco conforme passe o tempo, até que venha uma nova explosão a reavivá-lo. Cada pessoa tem de descobrir quais são os seus detonadores para poder viver, pois a combustão que se produz ao acender-se um deles é o que nutre a energia da alma. Em outras palavras, esta combustão é seu alimento. Se uma pessoa não descobre a tempo quais são os seus próprios detonadores, a caixa de fósforos se umedece e já não podemos acender um só fósforo. Se isso chegar a acontecer, a alma foge do nosso corpo, caminha errante pelas trevas mais profundas tentando em vão encontrar alimento por si mesma, ignorando que só o corpo que deixou inerte, cheio de frio, é o único que podia lhe dar isso (...)" .

Como eram certas estas palavras! Se alguém sabia disso era ela.

- Por isso é preciso permanecer distante de pessoas que tenham um hálito gelado. Sua presença em si poderia apagar o fogo mais intenso, com os resultados que já conhecemos. Quanto mais distância tomemos destas pessoas, mais fácil será proteger-nos de seu sopro. - Tomando as mãos de Tita entre as suas, acrescentou compreensivo: - Há muitas maneiras de pôr a secar uma caixa de fósforos úmida, mas pode estar certa de que tem remédio (...).

- Claro que também deve tomar muito cuidado em ir ascendendo os fósforos um por um. Porque, se por uma emoção muito forte, chegarem a se acender todos de uma só vez produzem um resplendor tão forte, que ilumina mais além do que podemos ver normalmente, e então diante de nossos olhos aparece um túnel esplendoroso que nos mostra o caminho que esquecemos no momento de nascer e que nos chama a reencontrar nossa perdida origem divina. A alma deseja reintegrar-se ao lugar de onde provém, deixando o corpo inerte. Desde que minha vó morreu tentei demonstrar cientificamente esta teoria. Talvez algum dia consiga (...)" .

## ***Agradecimentos***

➡ ao Prof. Dr. Fernando Galembeck pela proposição do tema e orientação;

➡ à Dra. Elizabeth Fátima de Souza pelas discussões, amizade e presença constante;

➡ à Maria do Carmo pela amizade e auxílio no laboratório indispensáveis para a realização deste trabalho;

➡ aos meus três mosqueteiros: Perinha (Lucas), Ricardo Pedro e Função (Marcos Fernando) por tudo sempre;

➡ ao pessoal da Moradia Estudantil da Unicamp, principalmente os moradores das casas A4a, A8, A8a e A10 pela acolhida;

➡ a todos os meus amigos, em especial: Betinha, Claudinha, Lucília, Drica, Bete-mãe, Julinho, Paulinho, Cristiano, Pe. Gildásio, Alexandrinho, Paulo Rogério, pelo apoio incontestável;

➡ a Zoéga e Eder pelo carinho;

➡ a turma do laboratório, e

➡ à minha família por todo apoio.

# ***Curriculum Vitae***

## **1. DADOS PESSOAIS.**

**Nome:** Nancy Cristina Masson

**Filiação:** Euclides Masson

Gilda Montagnoli Masson

**Data e local de nascimento:** 06/09/1971, São Paulo, SP.

**Registro Geral:** 17.731.519-2 - SSP/SP.

**Residência:** Rua Xambicá, nº 112, Parque da Lapa,  
CEP 05301-070 - São Paulo, Capital.  
Telefone: (011) 832-6103.

**Endereço Eletrônico:** nancy@iqm.unicamp.br

## **2. FORMAÇÃO ACADÊMICA.**

### **Pós-Graduação.**

Mestrado na área de Físico-Química/Química de Materiais, na Universidade Estadual de Campinas, sob a orientação do Prof. Dr. Fernando Galembeck, iniciado em agosto de 1993.

### **Curso Superior.**

Bacharel em Química, pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo, cursado de março de 1989 a dezembro de 1992.

## **3. ESTÁGIOS REALIZADOS.**

(1) Laboratório de Eletroquímica II, da Universidade de São Paulo (USP), de dezembro de 1990 a dezembro de 1992, onde realizei trabalho com orto-fenantrolina e benzotriazol como inibidores de corrosão para o cobre em meios ácidos, sob a orientação da Profa. Silvia Maria Leite Agostinho.

## **4. TRABALHOS SUBMETIDOS E PUBLICADOS.**

MASSON, N.C.; SOUZA, E.F.; GALEMBECK, F. - Calcium and iron (III) polyphosphate gel formation and aging. 1996. Submetido.

GALEMBECK, F.; LIMA E. C. de O.; BEPPU, M. M.; SASSAKI, R. M.; MASSON, N. C.; MONTEIRO, V. A. R.; SOUZA, E. F. - Polyphosphate nanoparticles and gels. In: E. Pelizzetti (ed.) - Fine particles science and technology, from micro to nanoparticles. Dordrecht, Kluwer. 1996, 267-279.

## **5. COMUNICAÇÕES EM CONGRESSOS INTERNACIONAIS.**

GALEMBECK, F.; LIMA, E.C.O.; MASSON, N.C.; SOUZA, E.F. - Cation effect on polyphosphate gel formation, contraction and swelling. 70° Colloid & Surface Science Symposium. Postdam, New York, Junho/1996, 337.

## **6. COMUNICAÇÕES EM CONGRESSOS NACIONAIS.**

MASSON, N.C.; SOUZA, E.F.; GALEMBECK, F. "Formação e envelhecimento de géis de polifosfato de cálcio e ferro (III)". 19° Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, Minas Gerais, Maio/1996, FQ-088.

SILVA, M.C.V.M.; MASSON, N.C.; BEPPU, M.M.; MONTEIRO, V.A.R.; SOUZA, E. F.; GALEMBECK, F. "Redes bicontínuas de polifosfatos de alumínio e polímeros termoplásticos". 19° Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, Minas Gerais, Maio/1996.

MASSON, N.C.; GALEMBECK, F.; "Géis de Polifosfato de Cálcio e Ferro: Obtenção e Preparação de um Compósito com Papel". 18° Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, Minas Gerais, Junho/1995, QM-056.

GALEMBECK, F.; SOUZA, E.F. BEPPU, M.M.; LIMA, E.C.O.; MASSON, N.C.; "Construindo Novos Materiais: As Leis da Forma e da Tectônica Molecular". 18° Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, Minas Gerais, Junho/1995.

MASSON, N.C.; GALEMBECK, F.; "Vitrificação de um Gel de Polifosfato de Cálcio. Efeito de Polímeros Hidrossolúveis". 1° Simpósio de Vidros, Águas de Lindóia, São Paulo, Março/1995.

MASSON, N.C.; SANTOS, J. dos; ESPELETA, A. F.; BRUNS, R.E.; "Investigação Fatorial da Reação de Corrosão do Cobre". 17° Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, Minas Gerais, Maio/1994, EQ-033.

MASSON, N.C.; SILVA, J.A.F.; AGOSTINHO, S.M.L.; "Comportamento Eletroquímico do Cobre em Meio de Ácido Sulfúrico Contendo Íons Dicromato na Ausência e Presença da Orto-Fenantrolina". 15° Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, Minas Gerais, Maio/1992, IC-095.

MASSON, N.C.; PESSOA, M.M.A.; AGOSTINHO, S.M.L.; "Efeito da Natureza do Oxidante e da Natureza do Eletrólito Suporte na Ação de um Inibidor de Corrosão: Um Experimento para Laboratório de Terceiro Grau". 1° Encontro Norte-Nordeste de Educação Química - ENNEQ - UFRPE, Fortaleza, Pernambuco, Novembro/1991.

MASSON, N.C.; PESSOA, M.M.A.; AGOSTINHO, S.M.L.; "Ação Inibidora da Orto-Fenantrolina na Corrosão do Cobre em Diferentes Meios Oxidantes". VIII Semana da Química. Universidade de São Paulo. São Paulo Setembro/1991

**Índice.....i**

**Resumo.....iv**

**Abstract.....v**

**Introdução.....1**

1. Polieletrólitos.....	1
2. Fosfatos e polifosfatos.....	2
3. Soluções e separação de fases.....	5
4. Precipitação.....	8
5. Gelificação.....	9
6. Géis.....	11
7. Sinérese e sorção.....	13
8. Secagem.....	14
9. Processo sol-gel.....	16
10. Vidros.....	18
11. Compósitos.....	19
12. Fosfatos como precursores de novos materiais.....	20

## **Parte Experimental**

1. Reagentes.....	22
2. Metodologia	
2.1 Condições de formação de géis.....	23
2.2. Preparação dos géis	
2.2.1 Procedimento.....	23
2.2.2 Géis de polifosfato de cálcio ou de polifosfato de ferro (III).....	25
2.2.3 Géis de polifosfato de cálcio ou de polifosfato de ferro (III) em diferentes concentrações.....	25
2.2.4 Géis de polifosfato de cálcio e ferro (III).....	25

2.2.5 Géis de polifosfato de cálcio em diferentes pHs.....	26
2.3 Sinérese e envelhecimento dos géis.....	26
2.4 Secagens dos géis.....	27
2.5 Vitrificação dos géis.....	28
2.6. Obtenção de compósitos de polifosfato de cálcio	
2.6.1 Com celulose.....	29
2.6.2 Com polímeros hidrossolúveis.....	29
2.7. Análises	
2.7.1 Análise elementar.....	30
2.7.2 Análise termogravimétrica (ATG).....	31
2.7.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	32
2.7.4 Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS).....	32
2.7.5 Espectroscopia de infravermelho (IV).....	34
2.7.6 Difractometria de raios-X.....	34

## **Resultados**

### **1. Formação de géis**

1.1 Efeito da concentração dos íons. Diagramas de formação de géis.....	35
1.2 Géis preparados com diferentes relações $[PO_3^-]/[cátions]$ .....	37
1.3 Géis preparados com relação $[PO_3^-]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=1$ .....	42
1.4 Géis preparados com relação $[PO_3^-]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=2$ .....	44
1.5 Géis preparados com diferentes concentrações totais iniciais de reagentes.....	46
1.6 Géis preparados com soluções de nitrato de cálcio com diferentes pHs, na relação $[PO_3^-]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=2$ .....	50

### **2. Sinérese e envelhecimento dos géis.....**

2.1 Géis preparados com relação $[PO_3^-]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=1$ .....	52
2.2 Géis preparados com relação $[PO_3^-]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=2$ .....	58

### **3. Secagens.....**

62

3.1 Géis preparados com diferentes relações $[PO_3^-]/[Ca^{2+}]$ e $[PO_3^-]/[Fe^{2+}]$ .....	64
3.2 Géis preparados com relação $[PO_3^-]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=1$ e relação $[PO_3^-]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=2$ .....	68
3.3 Géis preparados com diferentes concentrações totais iniciais de reagentes.....	72
3.4 Géis preparados com soluções de nitrato de cálcio com diferentes pHs, na relação $[PO_3^-]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=2$ .....	76
 4. Distribuição dos íons e uniformidade de composição microscópica das amostras de géis	
4.1 Géis preparados com relação $[PO_3^-]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=1$ e com relação $[PO_3^-]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=2$ .....	78
4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	83
4.3 Difractometria de raios-X.....	85
4.4 Espectroscopia de infravermelho (IV).....	87
 5. Balanço de cargas.....	89
 6. Obtenção de compósitos com polifosfato de cálcio	
6.1 Com celulose.....	91
6.2 Com polímeros hidrossolúveis.....	93
 <b>Discussão</b>	
1. Formação de géis e sinérese.....	99
2. Proposição de um modelo.....	102
3. Compósitos.....	103
 <b>Conclusões</b> .....	<b>105</b>
 <b>Referências bibliográficas</b> .....	<b>106</b>

## RESUMO

A mistura de soluções aquosas de polifosfato de sódio e de um sal de cálcio (nitrato ou cloreto) e/ou de nitrato de ferro (III), dependendo da relação  $[\text{PO}_3^-]/[\text{metais}]$ , leva à formação de géis. Em algumas composições observa-se a separação de líquido sobrenadante e líquido de sinérese.

Os géis obtidos e os líquidos sobrenadantes, quando existentes, foram separados e pesados. A extensão e a taxa de sinérese foram determinadas por pesagem do líquido expulso pelo gel em função do tempo. As frações resultantes de cada preparação (líquido sobrenadante, líquido de sinérese e gel) foram secas a 120 °C. Os sólidos obtidos por secagem de cada fração foram examinados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e analisados por espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), difração de raios-X e espectroscopia de infravermelho (IV).

Quando ocorre, a formação de gel de polifosfato de cálcio é imediata e a de géis mistos (de cálcio e ferro) ou de ferro é mais lenta nos sistemas mais ricos em ferro. A cinética de contração é dependente das concentrações relativas de polifosfato, cálcio e ferro. Os géis mistos obtidos a partir de misturas com  $[\text{PO}_3^-]/[\text{cátions}]=1$  apresentam um máximo de sinérese em sistemas com a fração molar em ferro nos cátions ( $X_{\text{Fe}}$ ) entre 0,10 e 0,15. Nos géis preparados com  $[\text{PO}_3^-]/[\text{cátions}]=2$ , o máximo de sinérese ocorre no sistema com  $X_{\text{Fe}}=0,30$ . Os géis contêm a maior parte dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $(\text{PO}_3^-)$  a dicionados e quantidades inesperadamente altas de  $\text{Na}^+$  e  $(\text{NO}_3^-)$ .

É proposto um modelo que representa estes géis como sistemas bifásicos líquido-líquido, em que as fases concentrada (gel) e diluída (líquido expulso) estão interconectadas, em equilíbrio ou próximo dele e a sua taxa de separação decorre diretamente da tensão interfacial entre elas. A tensão interfacial é mais baixa nos sistemas com alta concentração de ferro, cuja fase condensada é mais hidratada, aumentando à medida que este é substituído por cálcio. Estes resultados são uma indicação de que a formação de precipitados iônicos pode seguir, em alguns casos, um mecanismo diferente daquele que tem sido usualmente considerado.

Foi testada, ainda, a aplicação do gel de polifosfato de cálcio na obtenção de compósitos.

**ABSTRACT**

Gels are formed when an aqueous solution of sodium polyphosphate is mixed with a calcium salt (nitrate or chloride), and/or iron (III) nitrate, depending on the  $[\text{PO}_3^-]/[\text{metal}]$  ratio. In some compositions, separation of supernatant liquid and syneresis liquid (from the gel) is observed.

The obtained gels and the supernatant liquids (when present), were isolated and weighed. The extension and rate of syneresis were determined by weighing the liquid expelled by the gel as a function of time. The resulting fractions from each preparation (supernatant liquid, syneresis liquid and gel) were dried at 120 °C. The solids obtained from the drying of each fraction were examined by scanning electron microscopy (SEM) and analyzed by X-ray energy dispersion spectrometry (EDS), X-ray diffraction and infrared spectroscopy (FTIR).

When it occurs, the calcium polyphosphate gel formation is instantaneous, whereas the formation of mixed (iron or calcium), or iron polyphosphate gels is slower in the iron-richer systems. The contraction kinetics depends on the relative concentrations of polyphosphate, iron and calcium. The mixed gels obtained from the  $[\text{PO}_3^-]/[\text{cations}]=1$  condition present a syneresis maximum when the molar fraction of iron ( $X_{\text{Fe}}$ ) in the cations remains between 0.10 and 0.15. For the gels prepared using the  $[\text{PO}_3^-]/[\text{cations}]=2$  condition, the syneresis maximum occurs when  $X_{\text{Fe}}=0,30$ . The gels contain most of the added  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $(\text{PO}_3^-)$  ions, and unexpectedly high amounts of  $\text{Na}^+$  and  $(\text{NO}_3^-)$  ions.

A model is proposed, in which the gels are represented as biphasic liquid-liquid systems, where the concentrated (gel) and diluted (expelled liquid) phases are interconnected, in equilibrium or next to it, and their separation rate is a direct consequence of the interfacial tension between them. The interfacial tension is lower in the systems with high iron concentration, where the condensed phase is more hydrated. The interfacial tension increases with increasing substitution by calcium. These results indicate that the formation of ionic precipitates may follow, in some cases, a mechanism which is different from the usually accepted.

The use of calcium polyphosphate gel in the obtention of composites was also tested.

## INTRODUÇÃO

### 1. Polieletrólitos

Polieletrólitos são compostos macromoleculares que possuem muitos grupos ionizáveis ligados à cadeia polimérica. Em solução, a ionização desses grupos origina um macro-íon que contém várias cargas fixas e um número correspondente de pequenos contra-íons. A combinação de massas molares grandes com densidades de carga elevadas fornece a esses compostos propriedades físico-químicas únicas. A peculiaridade de suas propriedades possibilita discutir polieletrólitos como um grupo especial de substâncias macromoleculares, apesar da grande diversidade de suas estruturas químicas [1]. Assim, são classificados como polieletrólitos importantes substâncias biológicas (proteínas, ácidos nucleicos, pectinas, polissacarídeos), compostos inorgânicos (polifosfatos, silicatos) e muitos polímeros sintéticos (ácido poliacrílico, poli(vinilpirrolidona)).

Como os sais simples, polieletrólitos são solúveis em solventes polares, especialmente em água. A solubilidade de um polieletrólito depende do balanço entre a quantidade de grupos hidrofóbicos e hidrofílicos que constituem a macromolécula, mas também de fatores como a conformação da molécula, a massa molar e a distribuição de cargas na cadeia.

Soluções contendo macromoléculas carregadas apresentam grandes desvios de idealidade termodinâmica. Mesmo em soluções diluídas de polieletrólitos análogos a eletrólitos fortes, o coeficiente de atividade dos contra-íons é muito baixo. Da mesma forma, as pressões osmóticas de soluções de polieletrólitos são muito mais baixas do que seria previsto com base na concentração estequiométrica de contra-íons. Esta não-idealidade é consequência dos potenciais eletrostáticos elevados existentes na vizinhança de macromoléculas com cargas múltiplas, que restringem a mobilidade dos contra-íons.

A primeira evidência desta imobilização de contra-íons foi observada por Wall, durante a determinação de número de transporte [2]. Os resultados obtidos por este autor mostraram que cerca de 60% dos íons sódio de uma solução de

poliacrilato de sódio se deslocam em direção ao ânodo, em oposição ao campo elétrico. Esta fração de íons sódio desloca-se como parte integrante do macro-íon durante a sua migração.

## 2. Fosfatos e polifosfatos [3, 4]

Fosfatos podem ser definidos como compostos que contém ligações P-O. Nos fosfatos normais estão presentes apenas ligações deste tipo. Nos fosfatos substituídos alguns oxigênios são substituídos por outros átomos ou grupos. Compostos contendo íons ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) são conhecidos como ortofosfatos.

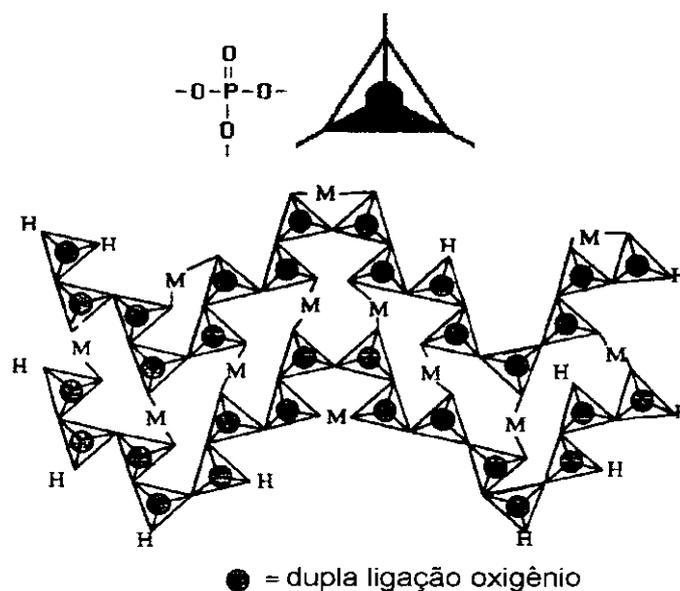
Entre os compostos inorgânicos comuns e de fácil obtenção, as propriedades dos fosfatos são únicas. São encontrados em grande quantidade na natureza, tanto na forma de minerais como na de biomateriais. Fosfatos são excelentes fontes de materiais inorgânicos em função de algumas características pouco comuns como, por exemplo:

- (i) existem na forma de monômeros, oligômeros e polímeros de cadeias abertas ou fechadas;
- (ii) formam uma variedade de sólidos cristalinos, de sólidos vítreos resistentes à cristalização e de géis;
- (iii) são constituintes de organismos vivos, sendo desprovidos de toxicidade intrínseca;
- (iv) seu descarte pode ser feito com pequenas restrições no próprio solo, exceto no caso de fosfatos de metais pesados, e
- (v) são de fácil reciclagem devido à sua utilidade como fertilizantes [5].

Os fosfatos são utilizados comumente em tratamento de água, em detergentes, nas indústrias alimentícias e de esmaltes, na produção de vidros resistentes ao calor e de vidros óticos, como agentes dispersantes e estabilizantes em suspensões de pigmentos e como agentes anti-chama em tintas e vernizes [6].

Em um grupo fosfato, o átomo de fósforo liga-se a quatro átomos de oxigênio formando um tetraedro. O átomo de fósforo ocupa a posição central no interior do tetraedro e cada vértice corresponde a posição de um átomo de oxigênio, um deles

com dupla ligação com o átomo de fósforo (que possui valência 5+). Por isso somente os outros três átomos de oxigênio estão disponíveis para formar as ligações entre os demais tetraedros, formando principalmente estruturas planares. Estas estruturas podem ser imaginadas como fitas interconectadas por cátions. Porém, o diagrama mostrado na Figura 1 é uma representação mais provável dos tetraedros de fosfatos interconectados por cátions divalentes [7].



**Figura 1.** Arranjo planar de cadeias de polifosfato interligadas por cátions divalentes [7].

Observa-se que existem dois tipos de sítios nas estruturas de polifosfato: os não formadores de pontes ("non-bridging") e os formadores de ponte ("bridging"). Um sítio formador de ponte permite a ligação entre dois tetraedros de fosfato. Um sítio não formador de ponte é ocupado por um cátion monovalente presente. Porém, se um cátion divalente ou trivalente estiver presente, ocupará um sítio formador de ponte. Convém salientar que, os oxigênios protonados (grupos hidroxila), não formadores de pontes, são muito comuns em fosfatos.

Os compostos com estruturas poliméricas constituídas de unidades tetraédricas de fosfato, ligadas entre si através dos átomos de oxigênio são chamados de fosfatos condensados.

Os fosfatos condensados são uma classe de polímeros inorgânicos que em solução conservam suas propriedades poliméricas. Estas substâncias produzem

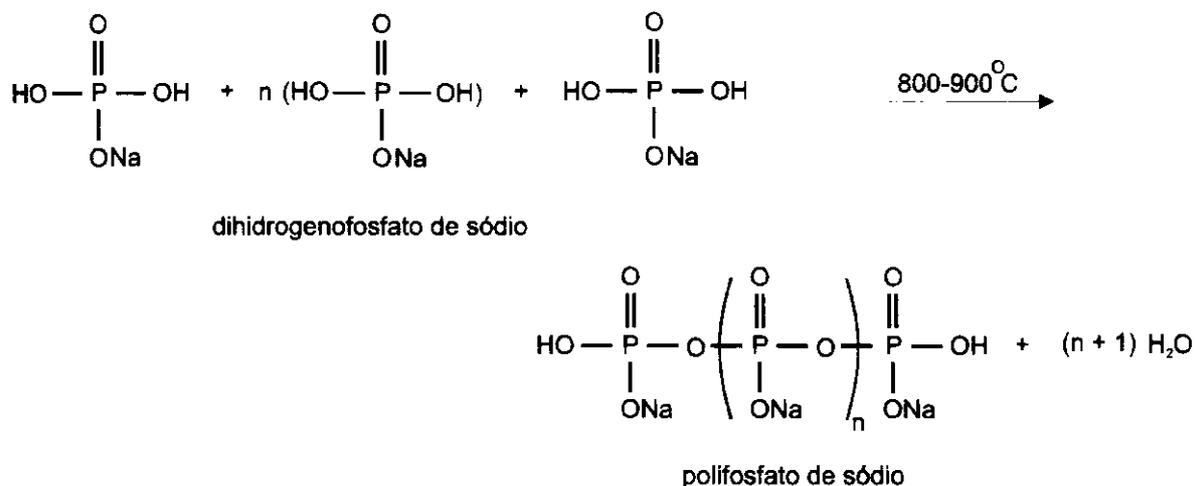
poli-ions que são estáveis em solução e sofrem pouca degradação por hidrólise [8, 9]. Podem ser classificados em três grupos:

(1º) os polifosfatos, correspondentes a ligação linear progressiva de tetraedros de fosfato por compartilhamento de um ou dois de seus átomos de oxigênio. A fórmula geral deste tipo de ânion é  $(P_nO_{3n+1})^{(n+2)-}$ ;

(2º) os metafosfatos, quando a condensação leva a formação de anéis, com fórmula geral igual a  $P_nO_{3n}^{n-}$ , e

(3º) os ultrafosfatos, quando um ou mais tetraedros de fosfato compartilham três de seus átomos de oxigênio com grupos fosfatos vizinhos, que consistem de cadeias ramificadas, cuja fórmula geral é  $P_nO_{3n+m}^{(n+2m)-}$  com  $1 \leq m \leq n/2$  [6, 10].

Compostos com ligações P-O-P, em que a unidade monomérica corresponde a um grupo  $(PO_3^-)$ , podem ser obtidos por vários processos como, por exemplo, pela polimerização por condensação de dihidrogenofosfato de sódio:



Há uma transição contínua nas propriedades físicas de soluções de polifosfatos na passagem de espécies de baixos para altos pesos moleculares. A partir de polifosfatos com 6 ou mais átomos de fósforo na cadeia, todos exibem típicas propriedades de polieletrólitos.

A existência de cadeias poliméricas em sistemas com polidispersão de ânions, como no caso dos polifosfatos, pode justificar a formação de vidros e géis. A formação de cristais ocorre quando há predominância de uma ou poucas espécies

aniônicas e as condições da solução (solvente, temperatura) permitem a mobilidade dos íons até os núcleos de crescimento.

### 3. Soluções e separação de fases [11-13]

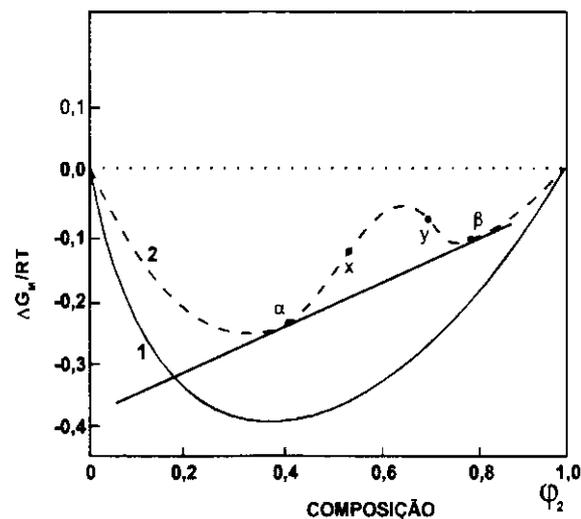
A miscibilidade de uma mistura qualquer é determinada pela variação de energia livre de Gibbs da mistura ( $\Delta G_m$ ), que é relacionada com a variação de entalpia de mistura ( $\Delta H_m$ ) e com a variação de entropia de mistura ( $\Delta S_m$ ) através da equação

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Eq. (01)}$$

onde T é a temperatura absoluta.

Quando se juntam  $X_1$  moles do componente um e  $X_2$  moles do componente dois, em uma certa pressão e em uma certa temperatura T, e há formação espontânea de solução, a variação de energia livre do processo de dissolução é uma grandeza negativa.

Na Figura 2 é apresentada a variação de  $\Delta G_m/RT$  com a composição para duas condições diferentes de miscibilidade.



**Figura 2.** Curvas de variação de energia livre de Gibbs de mistura em função da composição para uma temperatura em duas diferentes condições de miscibilidade: (1) completamente miscível, e (2) parcialmente miscível.

Para que um sistema seja miscível,  $\Delta G_m$  deve ser negativa e ainda satisfazer um requisito adicional:

$$(\partial^2 \Delta G_m / \partial \varphi_2^2) > 0 \quad \text{Eq. (02)}$$

onde  $\varphi_2$  é a composição (aqui, em fração volumétrica) do componente 2, isto é, o sistema deve se encontrar na região estável.

Na curva (1) da Figura 2,  $\Delta G_m$  é sempre negativa e  $\partial^2 \Delta G_m / \partial \varphi_2^2 > 0$ . Isto é, o sistema é miscível (homogêneo) em todo o intervalo de composição. Ao escolhermos uma determinada composição do sistema, matematicamente a primeira derivada da curva de  $\Delta G_m$  ( $\partial \Delta G_m / \partial \varphi_2$ ), neste ponto fornece o valor do potencial químico do sistema.

Para que duas fases  $\alpha$  e  $\beta$  coexistam em equilíbrio, é necessário que o potencial químico de cada componente  $i$  seja igual nas duas fases, ou seja

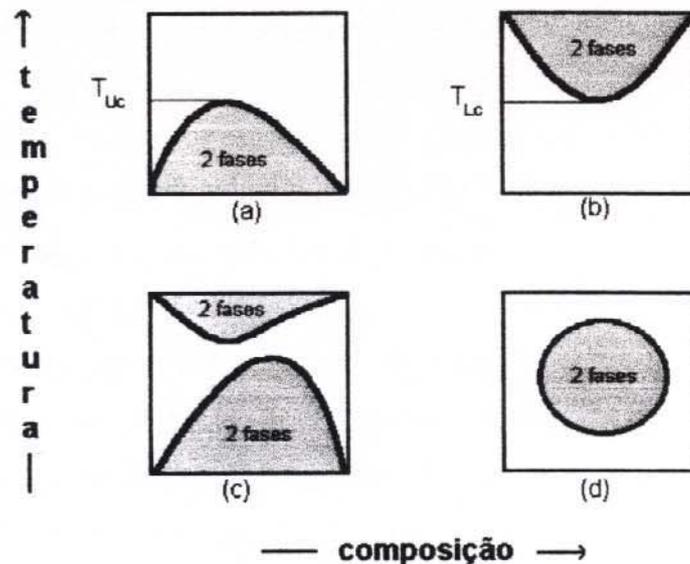
$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta} \quad \text{Eq. (03)}$$

Portanto, para que ocorra uma separação de fases no sistema, a curva  $\Delta G_m/RT$  em função de  $\varphi_2$  deve ter dois pontos com a mesma tangente.

Na curva (2) da Figura 2, é apresentada a dependência da variação da energia livre com a composição para uma situação de miscibilidade parcial. Nos intervalos  $0 < \varphi_2 < \alpha$  e  $\beta < \varphi_2 < 1$  o sistema é completamente miscível. Entre os pontos de inflexão  $x$  e  $y$  o sistema possui um  $\Delta G_m$  mais elevado que um sistema contendo duas fases em equilíbrio e é termodinamicamente instável. A solução inicialmente homogênea tende, portanto, a se separar em duas fases para que o sistema passe ao estado mais estável, de menor energia. Após a separação, as fases terão, no equilíbrio, composição  $\alpha$  e  $\beta$  respectivamente, que são os pontos de tangente comum daquela curva, isto é, de mesmo valor de potencial químico. Portanto, na curva (2) as fases  $\alpha$  e  $\beta$  estão em equilíbrio termodinâmico.

Para misturas com composições nos intervalos  $\alpha < \varphi_2 < x$  e  $y < \varphi_2 < \beta$  há uma barreira de energia livre para que se inicie a separação de fases. A separação de fases se inicia somente se ocorrerem grandes flutuações de concentração [14]. Assim os intervalos de composição entre  $\alpha$  e  $x$  e entre  $y$  e  $\beta$  são considerados regiões de metaestabilidade. Nos pontos de inflexão  $x$  e  $y$  têm-se  $\partial^2 \Delta G_m / \partial \varphi_2^2 = 0$ .

Na Figura 3 estão mostrados os tipos de diagramas de fases (temperatura x composição) de sistemas binários em que existem uma única fase, ou em que coexistem duas fases.



**Figura 3.** Diferentes tipos de diagrama de fase para sistemas que separam fase com: (a) abaixamento de temperatura; (b) com aumento de temperatura; (c) e (d) em sistemas com os dois tipos de comportamento.

Diagramas de fases de sistemas em que ocorre a separação de fases com abaixamento da temperatura são conhecidos por UCST (Upper Critical Solution Temperature), estão esquematizados na Figura 3a. Este tipo de sistema apresenta uma temperatura crítica máxima ( $T_{Uc}$ ), abaixo da qual coexistem duas fases de composição distinta. Misturas como poliestireno/transdecalina, água/isobutanol, hexano/nitrobenzeno, etc, apresentam este tipo de comportamento. Estes sistemas são caracterizados por possuírem entalpia de mistura positiva, isto é, são endotérmicos [15]. O aumento da temperatura do sistema tende a aumentar a solubilidade mútua dos componentes.

Quando o sistema separa fases por aumento de temperatura, seu diagrama de fases é do tipo LCST (Lower Critical Solution Temperature), esquematizado na Figura 3b. Este tipo de sistema apresenta uma temperatura crítica mínima ( $T_{Lc}$ ), acima da qual coexistem duas fases de composições distintas. Misturas como

água/trietilamina, poliestireno/ciclohexano, e quase a totalidade de blendas de homopolímeros (quando miscíveis), apresentam este tipo de comportamento.

Misturas que possuem um comportamento LCST geralmente são polares, e freqüentemente interagem através da formação de pontes de hidrogênio e outras interações eletrostáticas (dipolo-dipolo, íon-dipolo, etc). Nestes sistemas, foi reconhecido que a separação de fases está relacionada com mudanças de entropia que são resultantes das associações [16]. Quando a temperatura aumenta, as interações são destruídas por agitação térmica das moléculas provocando a separação de fases. Isto é freqüentemente verificado em sistemas polímero-polímero de alta massa molar [17].

Há sistemas que apresentam simultaneamente os dois tipos de comportamento, esquematizados nas Figuras 3c e 3d. São mais comuns sob pressões elevadas, e podemos esperar que todos os sistemas que apresentam uma temperatura crítica inferior de solubilidade exibam também uma temperatura crítica superior a pressões suficientemente elevadas. Exemplos deste tipo de sistema são etileno glicol/água [18], poli(metacrilato de metila)/poli(fluoreto de vinilideno) [19] e nicotina/água.

Separação líquido-líquido não é comum em sistemas inorgânicos, porém foi observado que a mistura de nitrato de crômio (III) e polifosfato de sódio não forma gel ou precipitado, apenas separam duas fases nitidamente líquidas, uma mais viscosa de coloração mais intensa, e outra menos viscosa e mais clara [5].

#### **4. Precipitação**

A formação de um precipitado se dá a partir de uma solução supersaturada da substância. A supersaturação é um estado instável que se transforma em um estado de saturação através da precipitação de excesso de soluto, ou seja através da separação de uma fase sólida ou gelatinosa.

Na formação de um precipitado podemos ter dois processos distintos ocorrendo simultaneamente: a formação de núcleos ou nucleação, e o crescimento das partículas ou agregados. Inicialmente, quando uma quantidade suficiente de

soluta for adicionada ou formada, produzem-se núcleos para que o crescimento da fase sólida possa ocorrer. Com a adição de mais reagente, a precipitação pode seguir dois caminhos: a formação de novos núcleos ou o crescimento das partículas já formadas. Quando o reagente adicional gera uma supersaturação alta, a velocidade de formação de novos núcleos excede a velocidade de crescimento das partículas; formando-se um precipitado finamente dividido ou coloidal. Se, entretanto, a supersaturação não for muito elevada, a velocidade de crescimento sobre as partículas existentes poderá prevalecer sobre a velocidade de nucleação; neste caso, gerando um precipitado de dimensões maiores.

As características de um precipitado são parcialmente determinadas pelas condições que prevalecem no momento de sua formação, como a temperatura, a concentração dos reagentes, a velocidade de adição destes, a solubilidade do precipitado no meio, etc.

Por exemplo, Mc Elroy [20] estudou a influência da concentração dos reagentes durante a adição de uma solução de polifosfato de sódio a uma solução de um sal de ferro (III). No início da adição da solução de polifosfato, começa a se formar um sólido floculento, amarelo, sugerindo a precipitação do íon básico  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ . Isto continua até que aproximadamente 1,5 moles de grupos fosfato por mol de ferro (III) sejam adicionados. A adição de 1,5 a 3,0 moles de grupos fosfato por mol de ferro (III), altera o precipitado de floculento amarelo para um sólido fino branco. Acima de três moles de grupos fosfato por mol de ferro (III) o precipitado começa a se dissolver até que com 6,0 moles de grupos fosfato por mol de ferro (III), o precipitado é dissolvido completamente.

## 5. Gelificação

A gelificação, é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou uma solução transforma-se em gel, pelo estabelecimento de ligações entre partículas ou entre espécies moleculares ou iônicas com a formação da rede tridimensional, sem que ocorra um aumento localizado de concentração. Como consequência, o sistema inicialmente viscoso adquire caráter viscoelástico. Após esta transição, a estrutura

sólida elástica e não fluida, permanece extremamente aberta e impregnada pela fase líquida [21-23].

A principal causa de gelificação em soluções macromoleculares é o aumento das interações associativas entre segmentos das cadeias. A gelificação pode ser causada pela introdução de aditivos, que funcionam como agentes reticulantes, formando ligações com determinados grupos de diferentes moléculas. Pode ocorrer também por um decréscimo na solubilidade da macromolécula, que pode ser causado pela continuação das reações de condensação, por variação na temperatura ou por mudança na composição do solvente [24, 25].

O passo inicial para a formação da fase gel é a agregação de algumas moléculas para formar cadeias curtas. Com o aumento do comprimento da cadeia, pela conexão lateral de partículas, há a formação de cadeias ramificadas. Partículas dispersas livres agregam-se rapidamente a estas estruturas, originando a fase gel. O tamanho dessas regiões aumenta continuamente pela incorporação de partículas do sol que circundam essa fase. Esse processo prossegue até que a fase gel ocupe todo o volume do sistema.

A diferença entre a formação do gel e a formação de um precipitado é que na região da fase gel a concentração nas partículas estruturadas em redes tridimensionais é muito próxima daquela da suspensão que a circunda. Já a concentração nas partículas, mesmo em agregados ou flocos, é maior do que a do líquido vizinho.

A teoria de Flory [26] permite descrever a transição sol-gel como um fenômeno que ocorre em condições críticas, ou seja, que pode ser tratado como uma transição de fase.

Esta teoria assume que a gelificação ocorre por um processo de agregação. A agregação de moléculas de funcionalidade  $f$  (número de possíveis ligações que uma molécula pode realizar), consiste em estabelecer para cada uma delas de 1 a  $f$  ligações com outras moléculas, que conduzem a uma progressiva formação de redes.

## 6. Géis

Géis são sistemas mais fáceis de reconhecer do que de definir. Na literatura, encontram-se as mais variadas definições para géis, por exemplo:

- (1) gel é um sistema coloidal de características sólidas no qual a substância dispersa forma uma rede contínua, ramificada que é interpenetrada por um sistema líquido constituído de unidades cinéticas menores que entidades coloidais. Frequentemente contém apenas uma pequena quantidade de fase dispersa (1-3%) e apresentam alguma medida de rigidez e elasticidade [27];
- (2) Atkins [28] define gel como uma massa semi-rígida de um sol liofóbico, no qual o meio de dispersão é absorvido pelas partículas do gel;
- (3) gel é uma rede polimérica reticulada intumescida em um meio líquido. Suas propriedades dependem fortemente da interação entre esses dois componentes [29];
- (4) Almdal et all [30] propuseram que o termo gel seja limitado a sistemas que satisfaçam as seguintes características fenomenológicas: (a) que sejam eles constituídos de dois ou mais componentes, um dos quais líquido, presente em quantidade substancial e (b) sejam macios, sólidos ou similares a sólidos.

Os géis são sistemas coloidais ou macromoleculares com estruturas tridimensionais (redes) altamente intumescidas. São formados pelo menos por dois componentes: um responsável pela formação das malhas da rede e outro pelo seu intumescimento. Géis são mecanicamente auto-sustentados, elásticos e se contraem por perda do agente de intumescimento.

As propriedades dos géis são resultantes das interações que podem ocorrer entre estes dois componentes, como por exemplo, ligações covalentes, pontes de hidrogênio, interações de dipolos, forças de van der Waals [27].

A físico-química dos géis tem sido estudada intensivamente principalmente após Flory [26] ter proposto uma classificação para os géis com base em critérios estruturais. Até então, os princípios físico-químicos aplicados a géis não estavam bem estabelecidos e os conceitos relativos à natureza estrutural eram qualitativos. Ele subdividiu os tipos de géis em quatro classes principais:

- (1) estruturas lamelares bem ordenadas, incluindo mesofases;

- (2) redes poliméricas covalentes, completamente desordenadas;
- (3) redes poliméricas formadas por agregação física e entrelaçamento, predominantemente desordenadas, mas com alguma ordem local, e
- (4) estruturas desordenadas formadas por partículas.

Ácidos graxos, fosfolipídios e algumas argilas são exemplos típicos de materiais que formam géis da primeira classe. Neste caso, a estrutura lamelar paralela das camadas favorece a ordem a longa distância. As forças entre as lamelas podem ser de natureza eletrostática ou, como no caso dos fosfolipídeos, pode ocorrer um predomínio das forças de van der Waals.

Géis da segunda classe possuem uma rede tridimensional formada por unidades interconectadas por ligações covalentes. Esta rede estende-se por todo o sistema, sendo geralmente isenta de regiões ordenadas, micelas ou agregados estruturados. Alguns exemplos são a elastina e os poliacetatos de vinila.

O terceiro grupo de géis compreende aqueles cujas unidades primárias são polímeros, que se interligam através de pequenas regiões cristalinas, ou a partir de estruturas helicoidais. Em alguns casos são formados por arranjos do tipo tripla hélice, como no colágeno, que com novas agregações formam pequenos domínios cristalinos. Esse tipo de associação entre os polímeros tem a mesma função das ramificações polifuncionais ou das ligações cruzadas encontradas nos géis da classe dois.

A quarta categoria de géis inclui sistemas floculados, normalmente constituídos de partículas de geometria anisotrópica. Nesta categoria também são incluídos os géis cujas redes são reticulados de fibras, como os de  $V_2O_5$ . Em geral, as forças que regem a agregação das partículas nesses sistemas são de curto alcance do tipo van der Waals e/ou dipolo-dipolo. O grau de reticulação desses géis depende do balanceamento das interações repulsivas e atrativas entre as partículas ou agregados.

Há um grande número de géis sintéticos e naturais. Talvez o mais conhecido seja a gelatina, cuja rede é constituída de cadeias de colágeno desnaturado. Os constituintes da rede da gelatina são apenas 3% do seu volume, o resto é água colorida, aromatizada e adoçada [31].

Os géis apresentam diversas propriedades que permitem sua utilização em diferentes áreas tecnológicas. São importantes intermediários na manufatura de polímeros como a borracha, plásticos, colas e membranas. Em laboratório os géis são empregados em métodos analíticos de cromatografia, eletroforese, na fabricação de peneiras moleculares e na purificação de solventes. Podem ainda ser utilizados como agentes espessantes em indústrias alimentícias e farmacêutica, etc [32].

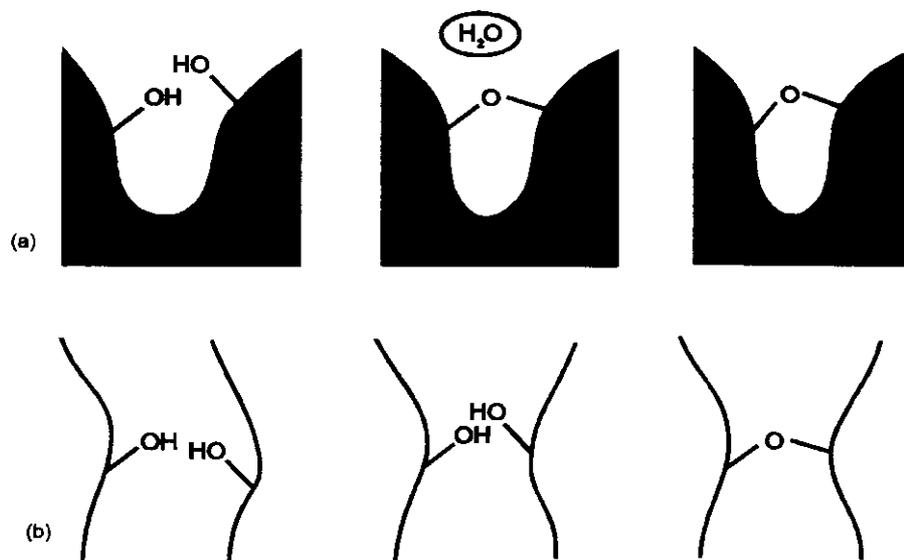
## 7. Sinérese e sorção

Durante o período de envelhecimento dos géis, ocorre um conjunto de mudanças físicas e químicas em sua rede. Um fenômeno que pode ocorrer é a sinérese [33].

Na sinérese, a rede do gel contrai e expelle líquido dos poros. A sinérese é atribuída à formação de novas ligações através de reações de condensação ou por formação de pontes de hidrogênio. Na maior parte dos géis inorgânicos, a sinérese é irreversível.

Em géis particulados, a estrutura tridimensional da fase condensada é controlada pelo balanço entre repulsão eletrostática e forças atrativas de van der Waals. Neste caso, pode-se imaginar a sinérese como o resultado da condensação entre grupos vizinhos na superfície de partículas, levando à formação de ligações metal-oxigênio-metal (M-O-M) (Figura 4a). O espaço existente entre duas superfícies ligadas por uma ponte M-O-M é menor do que aquele que existia entre estas superfícies com os grupos M-OH (metal-hidroxila) a partir dos quais a ponte foi formada, levando a expulsão do líquido do seu interior.

Um encolhimento ainda maior pode ser resultado de difusão ou dobramento de cadeias da fase condensada, no caso de géis formados por redes poliméricas (Figura 4b): se o movimento local de uma cadeia levar as superfícies a se aproximarem o suficiente para formar uma ligação, a deformação será irreversível; este processo continuará a causar a contração da rede enquanto esta se mantiver flexível.



**Figura 4.** (a) Encolhimento de rede de um gel resultante da condensação entre grupos vizinhos de superfície, e (b) movimentação de cadeias flexíveis permitindo a formação de novas ligações [34].

Os sólidos amorfos e géis podem também sorver gases, vapores ou líquidos formando uma ou mais fases [34].

O mecanismo de sorção de substâncias de baixo peso molecular em cadeias poliméricas e nos géis não é simples. Entre outros fatores, depende do estado físico e de agregação da fase condensada (se esta apresenta ou não estrutura microporosa), da composição química, da flexibilidade e da coesão das cadeias e das propriedades termodinâmicas do sorvente e do sorvato. Em casos onde há forte interação entre a fase condensada e o sorvato podem ser verificadas perturbações como, por exemplo, o intumescimento da fase condensada [35, 36].

## 8. Secagem

Materiais amorfos ou gelatinosos retêm a umidade como parte integral da estrutura ou, então, no interior de fibras ou de poros delgados internos. Neste tipo de substância, o movimento da umidade é lento, ocorrendo pela difusão do líquido através do sólido, e os sólidos são afetados pela remoção da umidade. As camadas

superficiais tendem a secar mais rapidamente do que o interior. Quando a taxa de secagem é muito elevada, podem ocorrer gradientes de umidade tão grandes no interior da amostra que ela racha ou empena. Em outros casos, é possível que se forme um revestimento pouco permeável no material parcialmente seco, que inibe o prosseguimento da secagem no seu interior, acentuando as desigualdades de teores de umidade na amostra e criando tensões mecânicas que causam a deterioração do sólido [37].

Quando o líquido do interior dos poros do gel é removido por evaporação, a formação de uma interface líquido-vapor dentro do gel cria um menisco côncavo no interior destes poros. Com o prosseguimento da evaporação, o menisco retrocede nos poros em direção ao interior do gel e as forças que atuam sobre as paredes dos poros provocam contração considerável, resultando no colapso parcial da estrutura do gel, com a formação de trincas. A contração cessa quando a estrutura do gel é suficientemente rígida para resistir às tensões geradas em seu interior [27].

Os fatores que afetam a velocidade de evaporação são:

- (i) temperatura, pois quanto mais alta, maior a quantidade de moléculas que terão energia cinética suficiente para evaporar;
- (ii) área superficial, pois com o aumento da área superficial cresce o número de moléculas próximas da superfície aptas a passar para a fase gasosa, e
- (iii) a intensidade das atrações intermoleculares do líquido com as paredes dos poros.

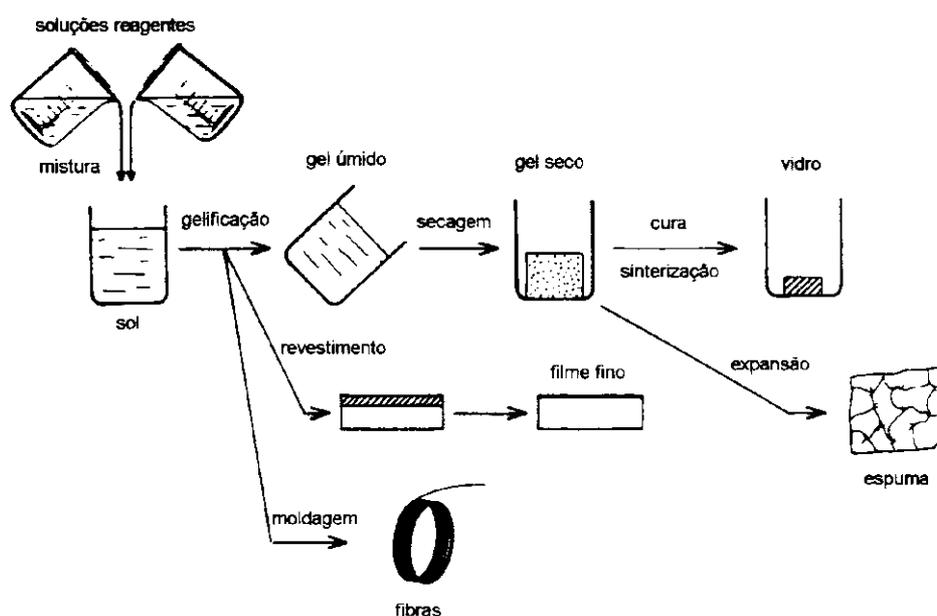
Uma vez que as interações químicas ou físicas dos líquidos com as paredes dos poros são umas das principais causas das forças de capilaridade e de formação de tensões, procura-se reduzi-las por vários meios. Um exemplo é o uso de agentes químicos para o controle de secagem (DCCAs - Drying Control Chemical Agents), como por exemplo formamida, glicerol e ácido oxálico, entre outros. Estes aditivos atuam como surfactantes entre a parede do poro e o líquido. Reduzem o diferencial de pressão no interior do gel levando a uma distribuição de tensões mais uniforme, minimizando também, as diferenças nas velocidades de evaporação dos voláteis, assegurando uma espessura mais uniforme do sólido e uma maior resistência à secagem [38-40].

No caso dos monolitos obtidos, por exemplo, a partir de alcóxidos de silício, outra possibilidade para evitar a formação de trincas é a incorporação de grupos hidrofóbicos orgânicos na rede de sílica, diretamente ligados ao átomo de silício. Desta maneira a adsorção de água nos poros pode ser reduzida facilitando a formação do monolito [40].

Outra possibilidade ainda é o uso da secagem hipercrítica, que substitui o solvente dos poros por um fluido em estado supercrítico, eliminando a interface líquido/vapor, não havendo portanto, tensões causadas por capilaridade [27,39].

## 9. Processo sol-gel

O processo sol-gel baseia-se na síntese de redes inorgânicas por reação química em solução, à baixa temperatura ( $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), formando um produto amorfo que será posteriormente processado. É usado para a síntese de vidros, cerâmicas e compósitos inorgânicos a partir de soluções [40-45]. Possui destaque atualmente por viabilizar a obtenção de materiais amorfos que não eram possíveis de serem obtidos, até então, por técnicas tradicionais [46]. Um esquema geral do processo sol-gel está apresentado na Figura 5.



**Figura 5.** Esquema do processamento sol-gel [46].

Existem três caminhos para obtenção de materiais por este processo:

- (i) hidrólise e policondensação de compostos organometálicos (alcóxidos) dissolvidos em solventes orgânicos com uma quantidade mínima de água;
- (ii) desestabilização de um sol, e
- (iii) redispersão de finas partículas num meio líquido adequado, formando o sol e o gel [46].

O processo sol-gel é um método alternativo com muitas vantagens sobre os processos convencionais, pois possibilita:

- (i) a preparação de fibras óticas com formas pré-determinadas, com baixos níveis de contaminantes, na ordem de ppb;
- (ii) a obtenção de vidros nas mais variadas composições, inclusive com cátions em estados de oxidação não usuais;
- (iii) o controle da microestrutura dos géis, podendo assim serem preparados sólidos num grande intervalo de densidades, de áreas superficiais e de tamanhos de poros, e
- (iv) a formação de fibras, de filmes e de compósitos, com base nas propriedades reológicas dos sóis, usando algumas técnicas como: fiação, banho de cobertura por imersão, impregnação ou simplesmente a mistura e moldagem [47, 48].

Na produção de vidros e materiais cerâmicos pelo processo sol-gel são geralmente utilizados precursores alcóxidos, que são hidrolizados e condensados em solução para formar espécies poliméricas compostas de ligações metal-oxigênio-metal M-O-M (M = Si, Ti, Zr). O material mais investigado é a sílica (SiO<sub>2</sub>) e os precursores mais utilizados são o tetraetoxissilano (TEOS) e o tetrametoxissilano (TMOS) [49]. Temperatura, pH do meio e tipo de alcóxido utilizado são variáveis importantes neste processo. Vidros com alta pureza e homogeneidade são preparados a baixas temperaturas permitindo, inclusive, a incorporação de metais ou polímeros orgânicos [50-52].

Apesar da semelhança entre íons ortosilicato e íons ortofosfato, eles exibem muitas diferenças no comportamento químico em solução. Enquanto os alcóxidos de silício são os precursores mais versáteis para a síntese de materiais via processo sol-gel, os alcóxidos de fosfato (PO(OR)<sub>3</sub>) não se prestam para esse fim, porque só são hidrolizáveis sob condições muito especiais. Neste caso pode-se usar como

precursores reagentes do tipo  $PO(OH)_{3-x}(OR)_x$ , obtidos através da dissolução de  $P_2O_5$  em álcoois [53], ou polifosfatos [54].

## 10. Vidros

Uma grande porcentagem da crosta terrestre é constituída por minerais do tipo dos silicatos ou argilas do grupo dos aluminossilicatos [55]. É nas propriedades químicas dos silicatos que se baseiam as indústrias do vidro, do cimento e das cerâmicas.

Os vidros podem ser obtidos através do resfriamento rápido do líquido resultante da fusão de uma mistura de óxidos. De uma forma bem geral, podemos dizer que o processo tradicional de síntese de vidros divide-se em três etapas: fusão, refino e repouso.

Na fusão propriamente dita, as matérias primas, previamente selecionadas e misturadas, são submetidas a temperaturas elevadas tornando esta mistura praticamente líquida. A temperatura de fusão varia conforme o tipo de composição sendo geralmente em torno de  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  no caso de vidros comerciais (por exemplo, de garrafas). Durante esta etapa, o fundido passa por um processo de refino, onde são eliminadas as bolhas de gás (geralmente  $CO$  e  $CO_2$ ) da massa fundida. Em seguida, no estágio de repouso, o vidro é homogeneizado. A obtenção de vidros de boa qualidade óptica requer várias horas de fusão. Os vidros comerciais, por exemplo, são fundidos em períodos de pelo menos 12 horas.

Silicatos e fosfatos apresentam estruturas semelhantes baseadas em unidades tetraédricas  $[SiO_4]^{4-}$  e  $[PO_4]^{3-}$  que podem se ligar a outras iguais através dos vértices, formando os silicatos e fosfatos condensados.

A obtenção de vidros de fosfatos ou metafosfatos e óxidos metálicos é feita por reação no estado sólido, a temperaturas superiores a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  [56, 57]. Quando comparados aos vidros à base de silicatos, os de fosfato possuem temperaturas mais baixas de fusão, de transição vítrea ( $T_g$ ) e um coeficiente de dilatação elevado [58-60]. Podem ser anisotrópicos e suas propriedades físicas mudam de maneira muito acentuada, com a substituição de cátions [61].

Na literatura, são encontrados muitos estudos sobre estruturas de vidros de fosfatos [62].

Kumar e Chen [63] estudaram a formação, cristalização e propriedades magnéticas de vidros obtidos por fusão com composições variadas, no sistema  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Algumas das composições estudadas cristalizam espontaneamente durante o resfriamento. A adição de ferro (III) ao sistema de polifosfato de cálcio induz um comportamento paramagnético cujo grau é diretamente relacionado à concentração de óxido de ferro no vidro.

Vidros de fosfato de chumbo possuem aplicação comercial limitada devido a sua baixa durabilidade química, quando expostos a meios aquosos. A adição de ferro ao sistema, melhorou consideravelmente sua resistência à corrosão, viabilizando assim sua utilização na armazenagem de rejeitos nucleares [64, 65].

Os vidros de fosfato mostram uma alta transparência no UV, desde que impurezas de metais de transição estejam em baixas concentrações [66-68].

Na área biológica, vidros de fosfato de cálcio também encontram grande aplicação na fabricação de materiais para implantes ósseos e dentais [69, 70].

Assim, tendo em vista a grande potencialidade do uso de vidros de polifosfato é importante viabilizar a obtenção dos mesmos utilizando técnicas mais atrativas economicamente, como o processo sol-gel, em lugar das técnicas tradicionais.

## 11. Compósitos

Os compósitos representam um caso de importância particular dentro do grupo das misturas imiscíveis. De uma forma bastante abrangente, pode-se dizer que os compósitos constituem uma classe de materiais heterogêneos, multifásicos, poliméricos ou não, que não se dissolvem ou se descaracterizam completamente, e apesar disso, atuam de maneira que as propriedades específicas do conjunto são superiores às de cada componente individual [71].

O controle da produção, estrutura e composição dos materiais torna-se extremamente importante para o *design* de novos materiais, visando aplicações

especiais. Por isso, tornou-se muito comum modificar as características de um determinado material, polimérico ou não, pela formação de compósitos ou pelo uso de aditivos. E os polifosfatos devido as suas propriedades diversificadas podem ser utilizados na obtenção de vários tipos de compósitos.

## 12. Fosfatos como precursores de novos materiais

Materiais inorgânicos são diversificados e possuem importantes e numerosas aplicações na tecnologia moderna, de acordo com a sua estrutura, composição e propriedades.

No campo dos novos materiais, o grande interesse em se utilizar os fosfatos advém da grande versatilidade química e morfológica desses compostos, que pode ser exemplificada pela hidroxiapatita, que é encontrada na natureza em ossos, dentes, conchas e recifes de corais [72-74].

Este grupo de pesquisa já obteve vários polifosfatos metálicos com ampla faixa de composições químicas e com morfologias interessantes, tais como:

- (i) polifosfatos de ferro (III) que formam espumas rígidas e um vidro de baixa viscosidade [75];
- (ii) nanopartículas de polifosfato de alumínio [76], e
- (iii) polifosfatos de alumínio hidratados e amorfos, a partir dos quais é possível obter partículas ocas [77].

Ainda, no sistema polifosfato de alumínio [78], foi observado que ao variar a relação  $[\text{PO}_3]/[\text{Al}]$  na mistura das soluções, em algumas relações ocorre a formação de géis termorreversíveis - soluções que gelificam acima da temperatura ambiente e tornam-se novamente líquidas ao serem resfriadas. Esse é o primeiro sistema puramente inorgânico que apresenta gelificação termorreversível do qual se tem conhecimento. Do ponto de vista termodinâmico, pode-se considerar que tal sistema apresenta uma temperatura crítica mínima ( $T_{Lc}$ ), abaixo da qual existe somente uma fase. Os valores das entalpias de hidratação de íons alumínio e fosfato são elevados e negativos. Devido a isso, sob aquecimento, o grau de hidratação desses íons diminui abruptamente aumentando as interações eletrostáticas entre os íons,

favorecendo uma maior aproximação entre eles, resultando em uma separação de fases.

Portanto, os fosfatos e polifosfatos não cristalinos podem se apresentar como géis monolíticos, como precipitados gelatinosos e como nanopartículas, dependendo da composição da mistura, seja quanto à relação molar entre fosfato e os cátions, seja quanto à concentração dos contra e co-íons presentes no meio [5]. E podem ser utilizados como intermediários na preparação de vários tipos de materiais.

O tema desta dissertação insere-se nas atividades deste grupo de pesquisa e corresponde ao estudo de sistemas polifosfato-metal em que são formados géis, de modo a obter dados que permitam uma melhor compreensão dos fatores responsáveis pelo comportamento deste sistema (a formação de gel) e das características do próprio gel formado.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- (i) obtenção de diagramas de formação de géis de polifosfato de cálcio e polifosfato de ferro (III);
- (ii) preparação de géis de polifosfato de cálcio, de ferro (III) e mistos;
- (iii) estudo do envelhecimento dos géis formados, e
- (iv) caracterização dos géis e líquidos expulsos.

Ainda, foi investigada a possibilidade de aplicação do gel de polifosfato de cálcio na obtenção de um compósito com celulose.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 1. Reagentes

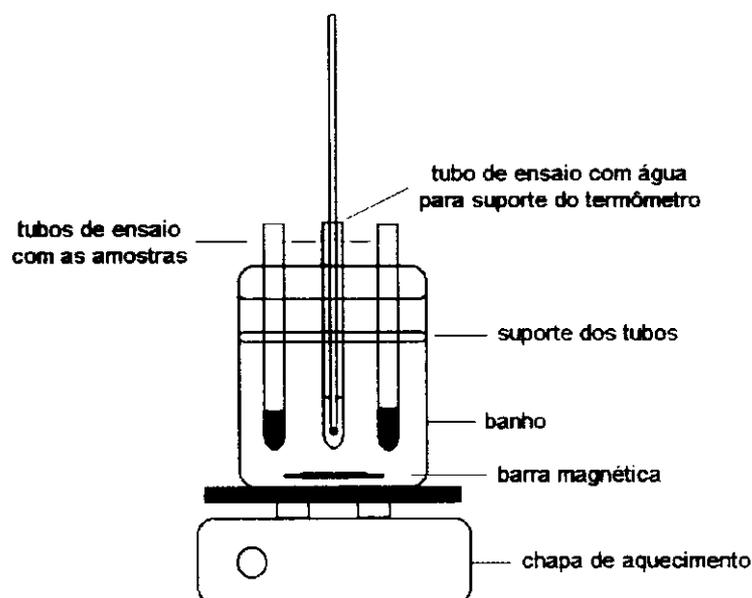
Os reagentes usados nesta tese foram os seguintes:

- Nitrato de cálcio p.a. ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  - Ecibra)
- Cloreto de cálcio p.a. ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - Merck)
- Nitrato de ferro (III) p.a. ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  - Vetec)
- Polifosfato de sódio p.a. ( $(\text{NaPO}_3)_n$  - Nuclear)
- Ácido nítrico p.a. ( $\text{HNO}_3$  - Synth)
- Ácido clorídrico p.a. ( $\text{HCl}$  - Nuclear)
- Ácido perclórico 70% p.a. ( $\text{HClO}_4$  - Química Moderna)
- Óxido de lantânio p.a. ( $\text{La}_2\text{O}_3$  - Aldrich)
- Cloreto de sódio p.a. ( $\text{NaCl}$  - Cinética Química)
- Carbonato de cálcio p.a. ( $\text{CaCO}_3$  - Cinética Química)
- Sulfito de sódio p.a. ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$  - Merck)
- Molibdato de amônio p.a. ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  - Merck)
- Sulfato de hidrazínio p.a. ( $(\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$  - Quimis)
- Dihidrogenofosfato de sódio p.a. ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  - Reagen)
- Cloreto de estanho p.a. ( $\text{SnCl}_2$  - Ecibra)
- Cloreto de mercúrio (II) p.a. ( $\text{HgCl}_2$  - Merck)
- Ácido sulfúrico p.a. ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  - Merck)
- Ácido ortofosfórico 85% p.a. ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  - Merck)
- Dicromato de potássio p.a. ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  - Ecibra)
- Difenilaminosulfonato de sódio p.a. ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$  - Aldrich)
- Papel de lentes - folhas 4 x 6" (cat. nº 6292 - F10 - Thomas)
- Poli(vinil pirrolidona) (PVP - Sardi) p.a. - com massa molar média igual a 10000
- Poli(etileno glicol) (PEG - Grupo Ultra) p.a. - com massa molar média igual a 10000
- Poli(ácido acrílico) (PAA - Aldrich) p.a. - com massa molar média igual a 10000
- Carboximetilcelulose sódica p.a. (CMC - Sigma)
- Brometo de potássio p.a. ( $\text{KBr}$  - Merck)

## 2. Metodologia

### 2.1. Condições de formação de géis

Os diagramas de formação de géis foram obtidos observando-se visualmente as misturas formadas a partir de solução estoque de nitrato ou cloreto de cálcio (2 M em  $\text{Ca}^{2+}$ ), ou nitrato de ferro (III) (2 M em  $\text{Fe}^{3+}$ ), diluídas em água para ajuste da concentração, e adicionando-se solução de polifosfato de sódio (2 M em  $(\text{PO}_3^-)$ ), a  $2 \pm 1$  °C. As soluções foram misturadas sob agitação magnética (agitador Fisatom, modelo 753A) em tubo de ensaio, verificando-se presença de turvação seguida de gelificação, ou existência de soluções límpidas, ou de precipitados. Todas as amostras foram deixadas sobre bancada até atingirem a temperatura ambiente, o que levou de 10 a 15 min. Nos casos em que não houve gelificação imediata ou gelificação ao ser atingida a temperatura ambiente, as soluções foram imersas em banho de água e aquecidas até 95 °C, de acordo com o arranjo experimental apresentado na Figura 6, permanecendo a 95 °C por 1 h.

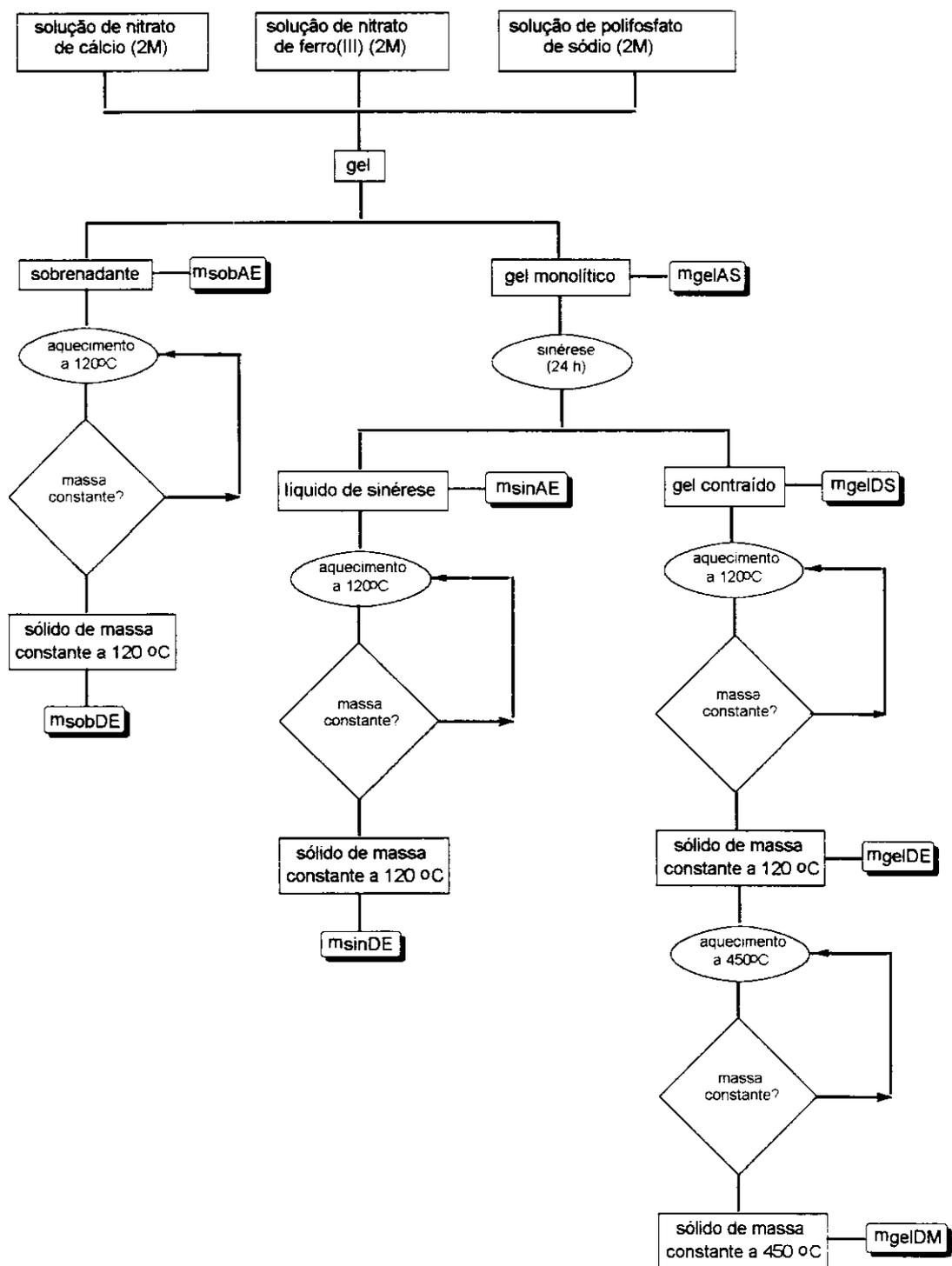


**Figura 6.** Arranjo experimental usado na verificação de formação de gel por aquecimento.

### 2.2. Preparação dos géis

#### 2.2.1 Procedimento

O conjunto de operações realizadas durante o processo de obtenção dos géis, o envelhecimento sob gravidade e as etapas de secagem a 120 °C e 450 °C do polifosfato de cálcio ou ferro (III) e polifosfato de cálcio e ferro (III) estão descritos no fluxograma apresentado na Figura 7.



**Figura 7.** Fluxograma do conjunto de operações realizadas durante a mistura dos reagentes, envelhecimento sob gravidade e secagem dos géis de polifosfato de cálcio ou ferro (III) e de cálcio e ferro (III)

### 2.2.2 Géis de polifosfato de cálcio ou de polifosfato de ferro (III)

Um volume de 30 mL de solução estoque de nitrato de cálcio (2 M em  $\text{Ca}^{2+}$ ) ou solução estoque de nitrato de ferro (III) (2 M em  $\text{Fe}^{3+}$ ), termostaticado em  $2 \pm 1$  °C, é colocado em um recipiente com capacidade de 250 mL (Nalgene). Adiciona-se sob agitação mecânica, 30 mL de solução de polifosfato de sódio (2 M em  $(\text{PO}_3^-)$ ). Mantém-se o sistema sob agitação por mais 1 min. O fim do período de agitação é definido como o tempo final da mistura, e o tempo zero na cinética de sinérese.

### 2.2.3 Géis de polifosfato de cálcio ou de polifosfato de ferro (III) com diferentes concentrações

Um volume de 30 mL da solução estoque de nitrato de cálcio ou de nitrato de ferro (III) (1 M em  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ), termostaticado em  $2 \pm 1$  °C, é colocado em recipiente com capacidade de 250 mL. Adiciona-se, sob agitação mecânica, 30 mL de uma solução de polifosfato de sódio (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 ou 5,0 M em  $(\text{PO}_3^-)$ ). Mantém-se o sistema sob agitação por mais 1 min. O fim do período de agitação é definido como o tempo final da mistura dos reagentes, e o tempo zero na cinética de sinérese.

### 2.2.4 Géis de polifosfato de cálcio e ferro (III)

Um volume de 30 mL de solução estoque de nitrato de cálcio e/ou nitrato de ferro (III) com concentração total de 2 M (em cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) para a relação molar  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=1$ , e de 1 M (em cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) para a relação molar  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=2$  (em proporção correspondente às quantidades de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  desejadas), termostaticado em  $2 \pm 1$  °C, é colocado em um recipiente com capacidade de 250 mL. Adiciona-se, sob agitação, 30 mL de solução estoque de polifosfato de sódio (2 M em  $(\text{PO}_3^-)$ ). A agitação é mantida por mais 1 min após o término da adição da solução estoque de polifosfato de sódio. O fim do período de agitação é definido como o tempo final da mistura de reagentes, e o tempo zero na cinética de sinérese.

A proporção das quantidades de cátions Ca e Fe (III) desejadas nas amostras está representada pela relação molar entre os cátions Fe (III) e a quantidade total de cátions Ca e Fe (III), é dada por

$$X_{Fe} = [Fe^{3+}] / ([Ca^{2+}] + [Fe^{3+}]) \quad \text{Eq. (04).}$$

### 2.2.5 Géis de polifosfato de cálcio com diferentes pHs

Os géis de polifosfato de cálcio preparados a partir de soluções de nitrato de cálcio com diferentes pHs foram obtidos utilizando o mesmo procedimento descrito no preparo do gel de polifosfato de cálcio. O ajuste do pH das soluções estoque de nitrato de cálcio (1 M em  $Ca^{2+}$ ) para 0 e 2 foi feito por adição de solução 10% (m/m) em  $HNO_3$ .

As medidas de pH das soluções antes da mistura dos reagentes, dos sobrenadantes e dos líquidos de sinérese são feitas com um pH-metro B274 Micronal com eletrodo de vidro comercial (dupla junção).

### 2.3 Sinérese e envelhecimento dos géis

Na relação de concentração  $[PO_3^-] / ([Ca^{2+}] + [Fe^{3+}]) = 1$ , o processo de sinérese foi acompanhado nas temperaturas de 5, 25 e 40 °C, sob gravidade e sob campo inercial de 223 x g. Na relação de concentração  $[PO_3^-] / ([Ca^{2+}] + [Fe^{3+}]) = 2$ , o processo de sinérese foi acompanhado na temperatura de 25 °C, sob gravidade. Os ensaios sob gravidade são feitos utilizando-se um banho termostaticado Ética 521-2, e os ensaios sob campo inercial, em centrífuga refrigerada Sorvall RC-3B, utilizando rotor modelo H-6000A (cat. nº 11250), girando a 3000 rpm.

Após a mistura dos reagentes, observa-se visualmente a formação de gel e a existência ou não de líquido sobrenadante. Nos casos em que há líquido sobrenadante, este é retirado, colocado em outro recipiente previamente tarado e pesado em uma balança semi-analítica modelo AM5500 Automarte, determinando-se  $m_{sobAE}$  (massa de sobrenadante logo após a mistura).

A amostra de gel é pesada em uma balança semi-analítica determinando-se  $m_{gelAS}$  (massa de gel logo após a mistura, antes de sofrer sinérese). O recipiente com gel é então colocado no banho termostatizado ou na centrífuga, na temperatura desejada (5, 25 ou 40 °C).

Após 30 min do final da agitação, e a cada 30 min durante as primeiras 6 h após a mistura dos reagentes, a amostra é retirada do banho ou da centrífuga. Nos casos em que existe líquido de sinérese, este é retirado com auxílio de uma seringa e recolhido em outro frasco previamente tarado. O gel é então novamente pesado e recolocado no banho, determinando-se  $m_{gel}(t)$  (massa de gel após o tempo  $t$  de sinérese).

Este mesmo procedimento é utilizado para a pesagem das amostras de géis após 24 h da mistura dos reagentes, determinando-se  $m_{gelDS}$  (massa de gel após 24 h de sinérese). O frasco com líquido de sinérese também é pesado determinando-se  $m_{sinAE}$  (massa de líquido de sinérese após 24 h de sinérese).

A massa de gel normalizada ( $m_{gelnorm}(t)$ ) é definida pela equação (05):

$$m_{gelnorm}(t) = m_{gel}(t)/m_{gelAS} \quad \text{Eq. (05),}$$

A taxa média de sinérese nos 30 min iniciais (Taxa) foi calculada a partir da massa de líquido de sinérese excluído neste intervalo de tempo, de acordo com a equação:

$$\text{Taxa} = 1 - m_{gelnorm}(t=30) / 30 \quad \text{Eq. (06),}$$

O cálculo do teor de sólidos úmidos restante nas amostras de gel após a sinérese (Teor S) foi calculado de acordo com a equação (07):

$$\text{Teor S (\%m)} = (m_{gelDS}/m_{gelAS}) \times 100 \quad \text{Eq. (07).}$$

## 2.4 Secagens dos géis

As amostras de líquidos sobrenadantes, líquidos de sinérese e géis são colocadas em estufa (Fanem 315SE) a 120 °C para secagem até peso constante. O critério de peso constante é uma variação de massa da amostra inferior a 0,1%, entre duas pesagens consecutivas. Determinou-se então  $m_{sobDE}$  (massa de sólidos

secos a 120 °C do sobrenadante),  $m_{\text{sinDE}}$  (massa de sólidos secos a 120 °C no líquido de sinérese) e  $m_{\text{gelDE}}$  (massa de sólidos secos a 120 °C no gel).

Alíquotas dos sólidos secos dos géis com massa constante a 120 °C, colocadas em cadinhos de porcelana previamente tarados, são submetidas a aquecimento a 450 °C em mufla (Quimis), com um controlador Micronal B345 acoplado, até peso constante. Adotou-se o mesmo critério de peso constante utilizado na primeira fase de secagem. As pesagens são feitas em balança analítica H54AR Mettler. Ao final do aquecimento a 450 °C, obtém-se a massa final de sólidos secos ( $m_{\text{gelDM}}$ ) de cada amostra de gel.

Em cada etapa de secagem, foi feito o cálculo do teor de sólidos secos restantes nas amostras de gel a 120 °C (Teor E) e a 450 °C (Teor M), de acordo com as seguintes equações:

$$\text{Teor E (\%m)} = (m_{\text{gelDE}}/m_{\text{gelDS}}) \times 100 \quad \text{Eq. (08),}$$

$$\text{Teor M (\%m)} = (m_{\text{gelDM}}/m_{\text{gelDE}}) \times 100 \quad \text{Eq. (09).}$$

Também foi determinado o teor total de sólidos secos das amostras de gel, depois de todas as etapas (sinérese, secagem a 120 °C e a 450 °C) (Teor T) com a seguinte equação:

$$\text{Teor T (\%m)} = (m_{\text{gelDM}}/m_{\text{gelAS}}) \times 100 \quad \text{Eq. (10).}$$

## 2.5 Vitrificação dos géis

Géis de polifosfato de cálcio são preparados conforme a descrição do subitem 2.2.2. Em seguida, a amostra obtida é centrifugada por 15 min a 3000 rpm (223 x g) e lavada. Na lavagem dos géis, retira-se o sobrenadante e adiciona-se 50 mL de água destilada. Agita-se com bastão de vidro, e novamente centrifuga-se por 5 min a 3000 rpm (223 x g). Tal procedimento é repetido por quatro vezes.

Após a lavagem, uma massa de gel ( $m_i$ ) é colocada em molde retangular de vidro que, por sua vez, foi colocado no interior de um dessecador com sílica-gel mantido a  $18 \pm 1^\circ\text{C}$ .

O acompanhamento deste processo de secagem, isto é, da transformação gel-vidro, foi feito registrando-se as massas de cada amostra em intervalos

determinados de tempo até que a variação de massa detectada entre duas pesagens consecutivas fosse inferior a 0,1%. Neste ponto, foi determinado  $m_f$  (massa de gel seco nas condições de ensaio).

O cálculo da massa de água evaporada ( $H_2O_{evap}$ ) por unidade de massa inicial do gel úmido foi realizado de acordo com a equação (11):

$$H_2O_{evap} = (m_i - m_f)/m_i \quad \text{Eq. (11).}$$

## **2.6. Obtenção de compósitos de polifosfato de cálcio**

### **2.6.1 Com celulose**

Após a obtenção e lavagem do gel de polifosfato de cálcio, como descrito no item 2.5, preparou-se o compósito do gel de polifosfato de cálcio e celulose utilizando-se amostras de papel de lente Thomas previamente umedecidas em água destilada. Cada folha de papel úmido foi colocada sobre uma superfície inclinada de vidro, revestida com polipropileno. Retirou-se o excesso de água. O papel úmido foi então transferido para uma placa de petri que continha uma camada de gel. Uma nova camada de gel foi colocada sobre o papel. A placa de petri com o papel entre duas camadas de gel foi transferida para um dessecador. A remoção das bolhas de ar foi feita aplicando-se vácuo ao sistema por 2 min. A seguir, o papel impregnado com excesso de gel foi novamente transferido para a superfície de vidro, revestida com polipropileno, e o excesso de gel superficial foi retirado com o auxílio de uma bagueta de vidro. A secagem do compósito obtido foi realizada ao ar.

### **2.6.2 Com polímeros hidrossolúveis**

Após a obtenção e lavagem do gel de polifosfato de cálcio como descrito no item 2.5, uma amostra do gel preparado foi dividida em cinco alíquotas. A quatro destas alíquotas de gel adicionou-se um polímero sólido (PVP, PEG, PAA ou CMC) (5% em peso do gel úmido), fazendo-se a homogeneização em almofariz de ágata. Uma massa de cada amostra ( $m_i$ ) foi colocada em molde retangular de vidro, que

por sua vez foi colocado no interior de um dessecador com sílica-gel mantido a  $18 \pm 1$  °C. A sílica-gel foi substituída por sílica-gel seca a cada 48 h.

O acompanhamento deste processo de secagem, isto é, da transformação gel-compósito, foi feito registrando-se a variação da massa das amostras em intervalos determinados de tempo, durante um período de 2 semanas. Ao final deste período determinou-se a massa final ( $m_f$ ) de compósito seco nas condições de ensaio.

O cálculo da massa de água evaporada ( $H_2O_{\text{evap}}$ ) por unidade de massa inicial ( $m_i$ ) do compósito úmido, nas várias amostras, é realizado de acordo com a equação (11):

$$H_2O_{\text{evap}} = (m_i - m_f)/m_i \quad \text{Eq. (11).}$$

## 2.7. Análises

### 2.7.1 Análise elementar

Para determinar os teores de sódio, cálcio e fósforo do polifosfato de cálcio, polifosfato de ferro (III) e do polifosfato de cálcio e ferro (III), aproximadamente 0,2 g de cada amostra (pesados até 0,01 mg) são transferidos para um erlenmeyer. Adiciona-se 50 mL de água destilada, 10 mL de HCl e 5 mL de  $HNO_3$  concentrados. Aquece-se a amostra até a dissolução e adiciona-se 10 mL de  $HClO_4$  concentrado. O aquecimento é mantido por mais 1 min após o aparecimento de vapores brancos no interior do erlenmeyer.

Após o resfriamento da solução até temperatura ambiente, adiciona-se mais 10 mL de  $HClO_4$  concentrado e 60 mL de  $H_2O$  destilada. A solução é transferida para um balão de 200 mL e o volume é completado. As soluções estoque de cada amostra, são guardadas em frascos de polipropileno.

Transferiu-se alíquotas de 5 mL para balões de 100 mL, adicionou-se a cada alíquota 10 mL de solução de óxido de lantânio 10000 ppm (para eliminar possíveis interferências) e completou-se o volume com água bidestilada. A partir destas soluções, foi determinado o teor de sódio e de cálcio por fotometria de chama [79] utilizando-se fotômetro Micronal B262. A curva padrão de sódio é preparada a partir

de soluções de NaCl e água bidestilada, na faixa de concentrações de 1 a 10 ppm. A curva padrão de cálcio é preparada a partir de soluções de CaCO<sub>3</sub> e água bidestilada, na faixa de concentrações de 1 a 7,5 ppm.

O fósforo é determinado pelo método do azul de molibdênio [80], em que se mede a absorvância a 825 nm do complexo de coloração azul, formado por fósforo e molibdato em presença de um agente redutor (sulfato de hidrazínio), utilizando-se espectrofotômetro UV/Visível Micronal B382. A curva padrão é preparada a partir de soluções de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, na faixa de concentrações entre 0,05 e 0,5 ppm.

Para determinar o teor de ferro [81] do polifosfato de ferro (III) e do polifosfato de cálcio e ferro (III), aproximadamente 0,2 g de cada amostra (pesadas até 0,01mg), são transferidos para um erlenmeyer. Adiciona-se 5 mL de HCl concentrado. Aquece-se a solução até a dissolução completa. Adiciona-se gota-a-gota, sob agitação, solução aquosa de SnCl<sub>2</sub> 15% (m/m) até a solução ficar incolor. Resfria-se a solução sob agitação constante e adiciona-se rapidamente 5 mL de solução aquosa de HgCl<sub>2</sub> (5%) (m/m). Deixa-se a solução repousar por 2 min.

Adiciona-se 50 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,5% (v/v), 5 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentrado, 20 mL de água e 8 gotas de uma solução aquosa 2% (m/m) do indicador difenilaminosulfonato de sódio. Em seguida, faz-se a titulação com solução padrão de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0,01 N). O ponto final é indicado pelo primeiro aparecimento de uma cor púrpura na solução cinza-esverdeada original.

### 2.7.2 Análise termogravimétrica (ATG)

Os termogramas são obtidos em balança termogravimétrica DuPont 9900. Os registros são feitos da temperatura ambiente até 1000 °C, com velocidade de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob fluxo de argônio. Os termogramas são obtidos com sólidos resultantes da secagem do gel a 120 °C moídos (<200 mesh). A massa das amostras variou entre 16,3760 mg e 23,6890 mg.

### 2.7.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As observações e análises são realizadas no microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM-T300, utilizando-se tensões de aceleração de 20 e 25kV, e detectores de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados.

Os sólidos obtidos das amostras dos sobrenadantes, líquidos de sinérese e géis de polifosfato de cálcio, ferro (III) e cálcio e ferro (III), após secagem a 120 °C, são triturados. Prepara-se pastilhas destes pós em prensa hidráulica. Uma fração da pastilha é fixada em porta-amostras de carbono com cola de carbono e, a seguir, as amostras são recobertas com uma fina camada de carbono por evaporação a vácuo, utilizando-se o metalizador BAL-TEC (MED020 Coating System).

Nas amostras de compósitos também foi feita a observação das superfícies de fraturas das mesmas, obtidas sob resfriamento em nitrogênio líquido. As amostras assim conseguidas foram fixadas em porta-amostras de latão com cola de prata e recobertas com fina camada de ouro por *sputtering*, utilizando-se o mesmo metalizador BAL-TEC.

### 2.7.4 Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS)

[82]

As mesmas amostras de sólidos obtidos por secagem a 120 °C de sobrenadantes, líquidos de sinérese e de géis, observadas no microscópio de varredura também tiveram suas composições determinadas por EDS.

As análises são executadas com Microsonda de Raios-X e Processador de Dados (modelo 550 2N) (Noran Instruments) acoplados ao microscópio Jeol JSM T300. Utiliza-se o programa SQ (*Standardless Quantitative Analysis Program* - análise quantitativa sem padrão) para determinação da composição.

A microanálise de raios-X faz uso do fato de que átomos, na interação com um feixe de elétrons provenientes de uma fonte externa, originam raios-X de energia característica dos elementos contidos na região da amostra em que o feixe incidiu, neste caso, analisados por suas energias (análise por energia dispersiva). Estes valores de energia ( $N_i$ ) são obtidos em um intervalo fixo de tempo e são comparados com uma biblioteca de padrões na qual estão identificados as energias dos raios-X característicos dos elementos puros.

Os elétrons ao atingirem a superfície de uma amostra podem nela penetrar ou serem retroespalhados; os raios-X emitidos pelos átomos da amostra podem ser parcialmente absorvidos antes de abandonarem sua superfície e serem coletados, e a existência de fluorescência, que pode ser produzida por radiação característica do elemento, causam erros nas determinações quantitativas. Para eliminar a influência destes três fatores torna-se necessário fazer correções na determinação quantitativa dos elementos de interesse. Utiliza-se, então, o subprograma ZAF para efetuar estas correções, e o sinal ( $S_{i,l}$ ) corrigido do elemento em cada fração (líquido sobrenadante, líquido de sinérese e gel) é dado por:

$$S_{i,l} = N_i \cdot ZAF \quad \text{Eq. (12),}$$

onde: Z = correção devido ao número atômico (efeitos de penetração ou retroespalhamento de elétrons); A = correção devido a absorção dos raios-X, e F = correção devido ao efeito de fluorescência.

A avaliação da distribuição de cada elemento nas frações obtidas (líquido sobrenadante, líquido de sinérese e gel) em cada preparação de gel, foi efetuada considerando-se unicamente que a intensidade do sinal corrigido do elemento ( $S_i$ ) na fração era proporcional a quantidade do elemento na fração.

O cálculo da distribuição de cada elemento ( $D_{i,l}$ ) nas frações obtidas em cada preparação do gel, foi efetuado com a equação

$$D_{i,l} = S_{i,l} / \sum S_i \quad \text{Eq. (13),}$$

onde:  $S_{i,l}$  é o sinal corrigido do elemento i na fração l, e  $\sum S_{i,l}$  é o somatório dos sinais do elemento nas frações obtidas na preparação do gel.

Sabendo-se o valor da massa de cada elemento i inicialmente carregado na preparação ( $m_i$ ), calculou-se a distribuição em massa dos elementos constituintes ( $M_{i,l}$ ) e o número de mols ( $n_{i,l}$ ) em cada fração, com as seguintes equações:

$$M_{i,l} = D_{i,l} \times m_i \quad \text{Eq. (14)}$$

$$n_{i,l} = m_i / MM \quad \text{Eq. (15),}$$

onde MM é a massa molar do elemento em questão.

### 2.7.5 Espectroscopia de infravermelho (IV)

Os espectros no infra-vermelho são registrados em espectrofotômetro (FTIR) Perkin Elmer 1600, na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Para obtenção dos espectros, pastilhas de KBr na concentração de 1% de amostra dos sólidos dos géis, obtidos após secagem a 120 °C e moagem (<200 mesh) foram preparadas em prensa hidráulica sob vácuo.

### 2.7.6 Difratometria de raios-X

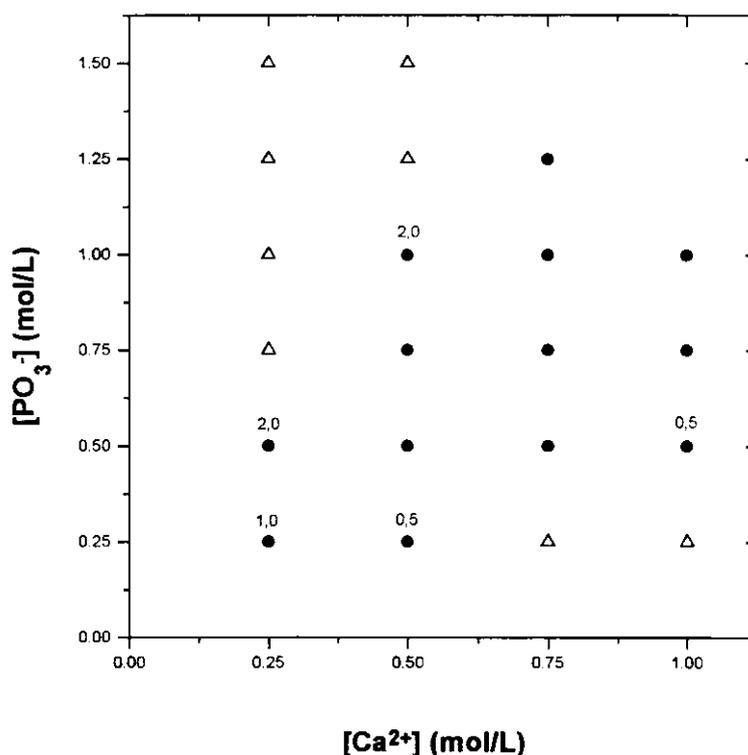
Os difratogramas são obtidos com difratômetro de raios-X Shimadzu XD-3A, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , gerada a 30 kV e 20 mA, a temperatura ambiente, com filtro de níquel. Os difratogramas são obtidos com sólidos resultantes da secagem do gel a 25 °C (em dessecador com sílica gel) e a 120 °C (em estufa) triturados. Separa-se a fração de granulometria inferior a 91  $\mu\text{m}$  (<200 mesh) por peneiramento. O pó resultante é colocado sobre uma lâmina de vidro escavada, e, em seguida, é exposto a radiação sobre o goniômetro, que é movimentado à velocidade de 2 °  $\text{min}^{-1}$ .

## RESULTADOS

### 1. Formação de géis

#### 1.1 Efeito da concentração dos íons. Diagramas de formação de géis

O diagrama apresentado na Figura 8 mostra como se comportam misturas preparadas em diferentes relações de fosfato e cálcio.



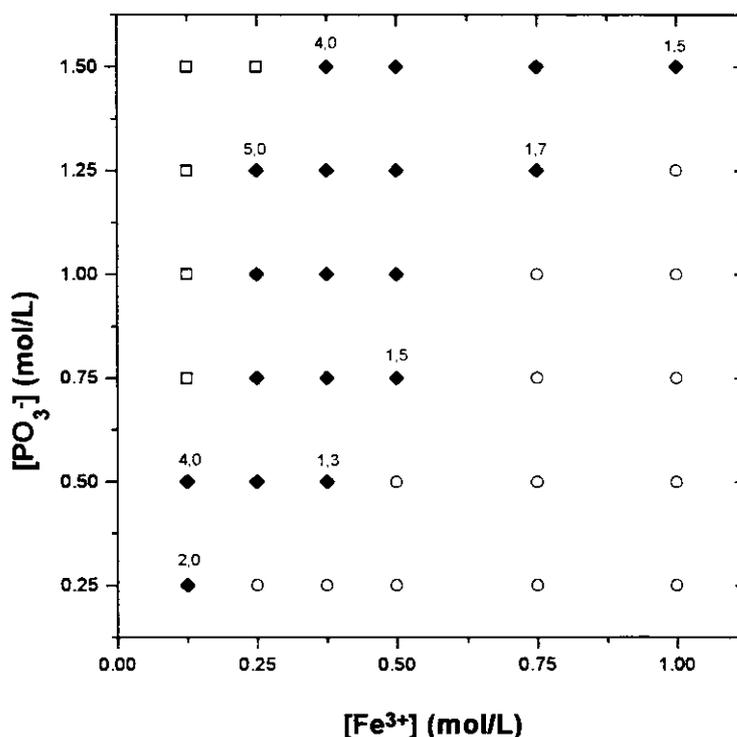
**Figura 8.** Diagrama de formação de gel de polifosfato de cálcio: (●) gelificação a 2 °C; e (Δ) precipitação a 2 °C. Sob aquecimento, aumenta a quantidade de precipitado.

No sistema nitrato de cálcio-polifosfato de sódio foram feitas as seguintes observações:

- (i) nas relações  $0,5 \leq [\text{PO}_3^-]/[\text{Ca}^{2+}] \leq 2,0$  ocorre a formação de géis;
- (ii) há separação de líquido sobrenadante nas relações em que ocorre formação de gel e a massa de líquido sobrenadante é bem maior que a massa de gel formada;
- (iii) nas relações de concentração  $[\text{PO}_3^-]/[\text{Ca}^{2+}] < 0,5$  e  $2,5 \leq [\text{PO}_3^-]/[\text{Ca}^{2+}] \leq 6,0$  ocorre a formação de precipitados, e o aquecimento destas amostras provoca aumento na massa de precipitado formada, e

(iv) o sistema não apresenta gelificação termorreversível, semelhante à que foi observada no sistema polifosfato de sódio-nitrato de alumínio [54].

O diagrama apresentado na Figura 9 mostra como se comportam misturas preparadas em diferentes relações de fosfato e ferro (III).



**Figura 9.** Diagrama de formação de gel de polifosfato de ferro (III): (◆) a 2 °C, forma-se solução que gelifica ao atingir a temperatura ambiente; (○) forma-se solução em toda faixa de temperaturas, e (□) a 2 °C, forma-se solução que, com aquecimento, forma um precipitado particulado.

No sistema nitrato de ferro (III)-polifosfato de sódio foram feitas as seguintes observações:

- (i) nas relações  $1,3 \leq [\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}] \leq 5,0$  ocorre a formação de géis;
- (ii) os géis mantidos a  $2 \pm 1$  °C ou à temperatura ambiente praticamente não sofrem sinérese;
- (iii) nas relações em que há a formação de gel, não ocorre a separação de líquido sobrenadante;
- (iv) nas relações  $6,0 \leq [\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}] \leq 12,0$  a  $2 \pm 1$  °C formam-se soluções que, com aquecimento, formam um precipitado particulado em pequena quantidade;

(v) nas relações  $0,25 \leq [\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}] \leq 1,25$  formam-se soluções em toda a faixa de temperaturas estudada, e

(vi) o sistema não apresenta gelificação termorreversível, semelhante à que foi observada no sistema polifosfato de sódio-nitrato de alumínio [54].

Comparado ao sistema nitrato de cálcio-polifosfato de sódio, o sistema nitrato de ferro (III)-polifosfato de sódio apresenta formação de gel em uma faixa mais ampla de relações de concentração  $[\text{PO}_3^-]/[\text{cátions}]$ . Além disso, os géis formados com ferro (III) expulsam menor quantidade total de líquido (líquido sobrenadante e líquido de sinérese) do que a expulsa pelos géis obtidos com cálcio.

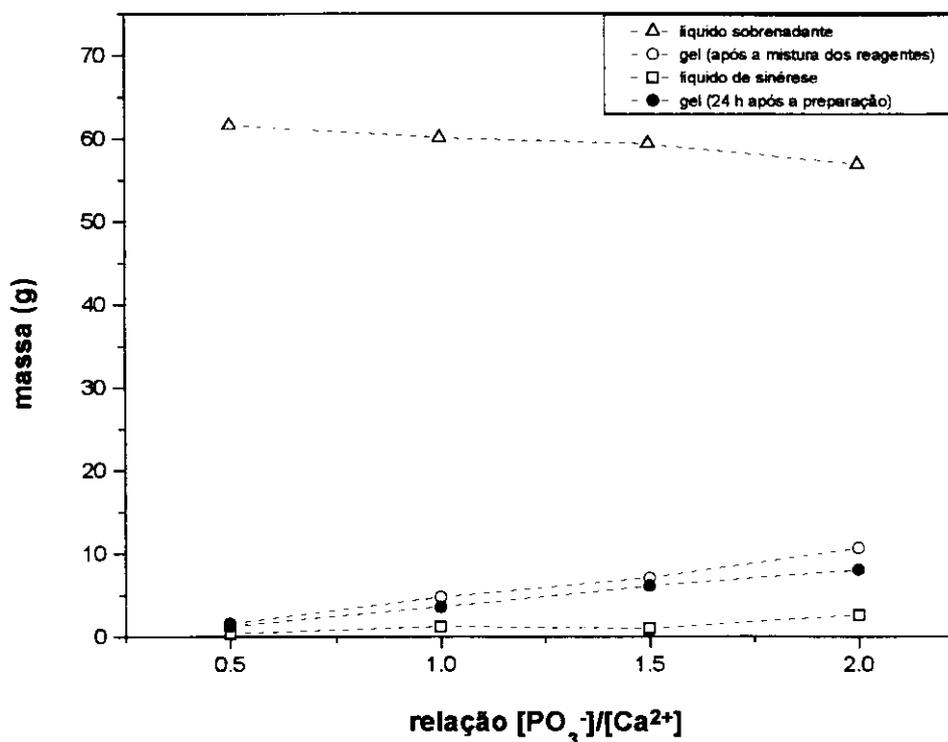
As redes formadas por cálcio e polifosfato, com cadeias de em média 10 átomos de fósforo, são eletroneutras na relação  $[\text{PO}_3^-]/[\text{Ca}^{2+}]=1,7$ . Já as redes formadas por ferro (III) e polifosfato [54] são eletricamente neutras na relação  $[\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}]=2,5$ .

De acordo com os diagramas de formação de géis, os géis de polifosfato de cálcio são formados em uma região de relação  $[\text{PO}_3^-]/[\text{Ca}^{2+}]$  entre 0,5 e 1,7, que corresponde, em sua maior parte, a redes com excesso de cargas positivas. Por outro lado, as relações  $[\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  nas misturas em que ocorre a formação do gel de polifosfato de ferro (III), encontram-se entre 1,5 a 5, parte das quais corresponde a redes com excesso de cargas positivas. No entanto, há também uma faixa (2,5 a 5,0) em que a soma das cargas de ferro e fosfato é negativa. Isto indica que fatores como a presença de contra-íons e co-íons ( $\text{Na}^+$ ,  $(\text{NO}_3^-)$ ), a hidrólise dos cátions e a própria protonação de parte dos grupos fosfato presentes devem ser importantes para a obtenção de redes eletricamente neutras.

## 1.2 Géis preparados com diferentes relações $[\text{PO}_3^-]/[\text{cátions}]$

Foram preparados géis de polifosfato de cálcio e de polifosfato de ferro (III) com relações  $[\text{PO}_3^-]/[\text{cátions}]$  variando de 0,5 a 5,0, a partir de volume total inicial de reagentes de 60 mL.

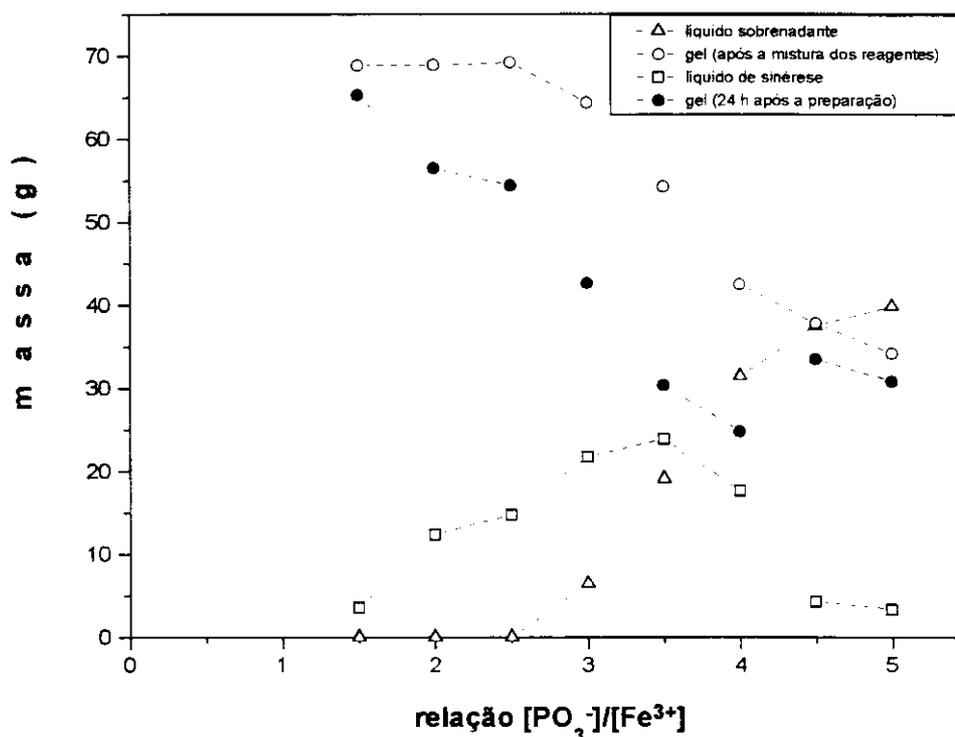
Na Figura 10 encontram-se as massas de líquido sobrenadante, de gel (logo após a mistura dos reagentes), de líquido de sinérese, e de gel (24 h após a preparação), obtidas no sistema nitrato de cálcio-polifosfato de sódio.



**Figura 10.** Massas de líquido sobrenadante, de gel (logo após a mistura dos reagentes), de líquido de sinérese, e de gel (24 h após a preparação) nas diferentes relações  $[PO_3^-]/[Ca^{2+}]$ .

No sistema nitrato de cálcio-polifosfato de sódio são obtidos géis na faixa de relações  $0,5 \leq [PO_3^-]/[Ca^{2+}] \leq 2,0$ . As massas de géis de polifosfato de cálcio, logo após a mistura dos reagentes, aumentam desde 1,59 g ( $[PO_3^-]/[Ca^{2+}]=0,5$ ) até 10,61 g ( $[PO_3^-]/[Ca^{2+}]=2,0$ ), com uma variação crescente e monótona com o aumento da relação  $[PO_3^-]/[Ca^{2+}]$ . Em todos os casos ocorre a separação de líquido sobrenadante após a mistura. A quantidade de líquido sobrenadante diminui de 61,61 g ( $[PO_3^-]/[Ca^{2+}]=0,5$ ) até 56,88 g ( $[PO_3^-]/[Ca^{2+}]=2,0$ ) conforme aumenta a proporção de fosfato no sistema. Em toda a faixa de relações estudada, a massa de líquido expelido na sinérese é muito inferior à massa de líquido expelido inicialmente (sobrenadante). Ainda assim, a massa de líquido expelida pelos géis durante as 24 h de envelhecimento cresce com o aumento da relação  $[PO_3^-]/[Ca^{2+}]$ , variando de 0,33 g ( $[PO_3^-]/[Ca^{2+}]=0,5$ ) a 2,60 g ( $[PO_3^-]/[Ca^{2+}]=2,0$ ).

Na Figura 11 encontram-se as massas de líquido sobrenadante, de gel (logo após a mistura dos reagentes), de líquido de sinérese, e de gel (24 h após a preparação), obtidas nos ensaios realizados com diferentes relações  $[\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}]$ .



**Figura 11.** Massas de líquido sobrenadante, de gel (logo após a mistura dos reagentes), de líquido de sinérese, e de gel (24 h após a preparação) em diferentes relações  $[\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}]$ .

Neste sistema com diferentes relações  $[\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}]$ , a faixa em que se obtém géis é  $1,5 \leq [\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}] \leq 5,0$ . Nas relações  $1,5 \leq [\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}] \leq 2,5$ , as massas de géis de polifosfato de ferro (III), logo após a mistura dos reagentes, apresentam pequena variação (68,86 a 69,19 g). A partir da relação  $[\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}]=3,0$ , e com o aumento da proporção de fosfato no sistema, a massa de gel obtida ao final da mistura diminui de 64,37 g a 34,22 g ( $[\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}]=5,0$ ). Os géis obtidos nas relações  $1,5 \leq [\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}] \leq 2,5$  não apresentam separação de líquido sobrenadante após a mistura. A partir da relação  $[\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}]=3,0$ , e até a relação 5,0, a massa de sobrenadante cresce com o aumento da proporção de fosfato no sistema, variando entre 6,42 g e 39,84 g. Em toda a faixa de concentrações estudada, os géis de polifosfato de ferro (III) apresentam sinérese. A massa de líquido expulsa durante a sinérese é maior no intervalo de  $2,0 \leq [\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}] \leq 4,0$

(15 a 23 g). A menor massa de gel de polifosfato de ferro (III) após 24 h de envelhecimento (24,83 g) é obtida na relação  $[\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}] = 4,0$ .

Comparando o sistema polifosfato de cálcio com o sistema polifosfato de ferro (III), podem ser feitas as seguintes observações:

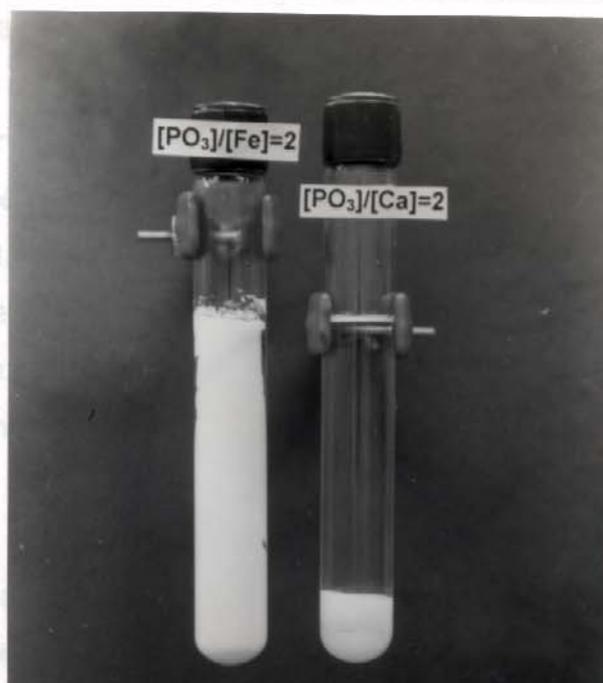
- (i) partindo-se de um volume idêntico de reagentes, as massas de géis de polifosfato de cálcio obtidas em todos os casos são nitidamente inferiores às massas de géis de polifosfato de ferro (III);
- (ii) independente do fato do gel de polifosfato de cálcio ser formado na região correspondente a redes fosfato-cálcio com excesso de cargas positivas ou negativas, a maior parte do líquido expulso por tais géis é separada imediatamente após a mistura dos reagentes, como sobrenadante;
- (iii) nos géis de polifosfato de ferro (III) formados em relações  $[\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}] \leq 2,5$  que correspondem a redes com excesso de cargas positivas (considerando-se fosfato e ferro), não há separação de líquido sobrenadante, sendo expulsa uma pequena quantidade de líquido durante o envelhecimento;
- (iv) os géis de polifosfato de ferro (III) obtidos nas relações  $[\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}] \geq 2,5$  que correspondem a um excesso de cargas negativas na rede, formam-se em presença de sobrenadante. A separação de sobrenadante cresce com o aumento do excesso de cargas negativas, e
- (v) independente da região do diagrama em que o gel de polifosfato de ferro (III) é formado (região com excesso de cargas positivas ou com excesso de cargas negativas), os géis obtidos com relações  $2,0 \leq [\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}] \leq 4,0$  apresentam significativa exclusão de líquido durante o envelhecimento.

A separação de fases que ocorre durante a formação do gel de polifosfato de cálcio é rápida, tanto nos casos de redes com relação  $[\text{PO}_3^-]/[\text{Ca}^{2+}]$  inferior à correspondente à eletroneutralidade, como nos casos de redes com relação superior à eletroneutralidade. Além disso, a quantidade de líquido separado dos géis de polifosfato de cálcio indica que os mesmos devem conter pouca água em sua estrutura.

Os géis de polifosfato de ferro (III) apresentam exclusão de líquido menor e mais lenta, principalmente na região de  $[\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}] < 2,5$  que corresponde às redes

redes com excesso de cargas positivas. Na região de relações  $[\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}] > 2,5$  que corresponde às redes com excesso de cargas negativas, há um aumento tanto da velocidade de exclusão quanto da quantidade de líquido excluído, com conseqüente redução na massa de gel formada. Ainda assim, os géis de polifosfato de ferro (III) contêm mais água do que os géis de polifosfato de cálcio.

Na Figura 12 são apresentados géis de polifosfato de ferro (III) e polifosfato de cálcio preparados com volumes totais idênticos de reagentes (30 mL) na relação  $[\text{PO}_3^-]/[\text{cátions}] = 2$ .



**Figura 12:** Géis de polifosfato de ferro (III) e polifosfato de cálcio preparados com relação  $[\text{PO}_3^-]/[\text{cátions}]=2$ .

Observa-se que a quantidade de gel de polifosfato de cálcio formada é nitidamente inferior à quantidade de gel de polifosfato de ferro (III) obtida a partir de volumes idênticos de reagentes. E que, o gel de polifosfato de cálcio expele grande quantidade de líquido sobrenadante.

### 1.3 Géis preparados com relação $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=1$

A proporção entre as quantidades de cátions Ca e Fe (III) nas amostras descritas nas próximas seções está representada pela relação molar entre os cátions Fe (III) e a quantidade total de cátions Ca e Fe (III)

$$X_{\text{Fe}}=[\text{Fe}^{3+}]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}]) \quad \text{Eq. (04).}$$

O gel de polifosfato de cálcio ( $X_{\text{Fe}}=0$ ) é formado durante a adição dos reagentes. Assim obtido, é branco perolado e escoo com certa facilidade. O líquido de sinérese expelido é incolor. Ao término das 24 h de envelhecimento, o gel é transparente e ainda escoo com facilidade.

Já a solução com  $X_{\text{Fe}}=0,15$  gelifica assim que cessa a agitação, formando um monolito esbranquiçado. Imediatamente após a formação do monolito, este começa a sofrer sinérese. O líquido expelido é turvo. Após 1 h, o volume do gel já está reduzido à metade, e após 3 h, são perceptíveis pontos róseos no interior da massa esbranquiçada. Após 24 h de envelhecimento, o gel é um monolito transparente rosado, que não escoo.

Os géis com  $X_{\text{Fe}}=0,30$  e  $X_{\text{Fe}}=0,50$  gelificam imediatamente; ao cessar a agitação. Os géis recém-preparados apresentam o aspecto de um agregado esbranquiçado que não escoo e expelle líquido de sinérese turvo. Após 24 h de envelhecimento, tais géis estão rosados, com aspecto de blocos uniformes, mas nenhum dos dois chega a ficar transparente. O gel com  $X_{\text{Fe}}=0,30$  apresenta seu volume reduzido.

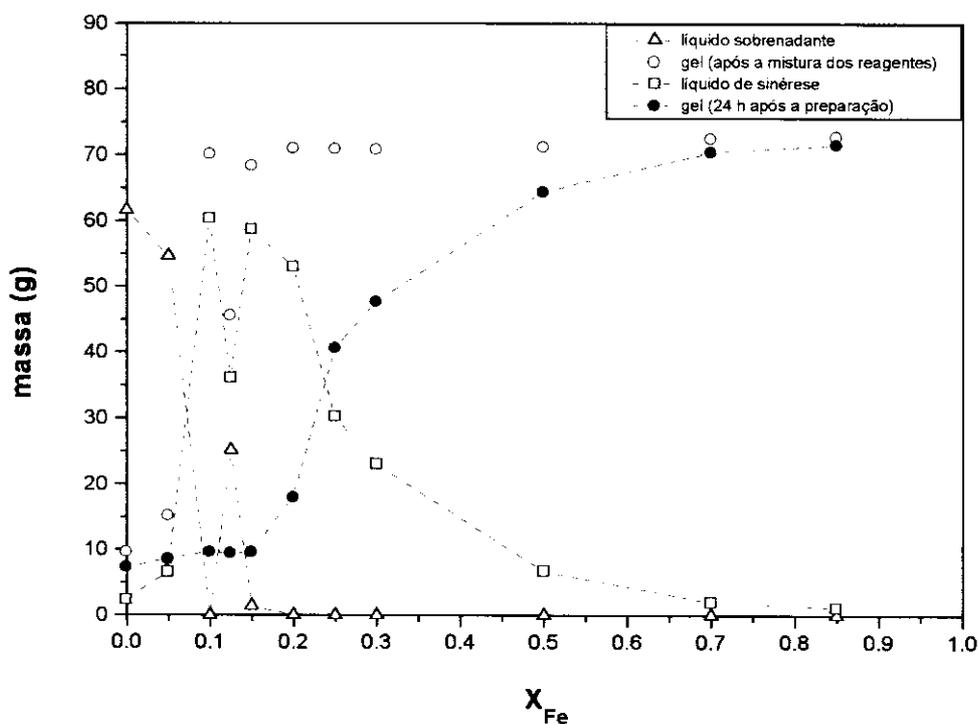
Os géis com  $X_{\text{Fe}}=0,70$  e  $X_{\text{Fe}}=0,85$  formam um precipitado flocculento durante a adição dos reagentes, em meio a uma solução de tonalidade marrom. Ao cessar a agitação, a solução vai ficando esbranquiçada por igual, enquanto o precipitado se deposita. No caso do gel com  $X_{\text{Fe}}=0,85$ , a formação do monolito é um pouco mais demorada. Após alguns minutos na temperatura de 25 °C, temos um monolito uniforme que não escoo, e lentamente começa a sofrer sinérese, sem redução do seu volume após 24 h de envelhecimento.

Observa-se influência da temperatura na velocidade de gelificação. Por exemplo, a solução obtida com  $X_{\text{Fe}}=0,85$ , mantida a 5 °C, apresenta-se como

solução nas primeiras 6 h após a mistura dos reagentes, ocorrendo formação do gel após este período.

Porém, em outros experimentos, verificou-se que a solução obtida com  $X_{Fe}=0,85$  forma gel durante o intervalo de tempo necessário para o aquecimento do sistema da temperatura de 2 até 40 °C, da ordem de alguns minutos.

Na Figura 13 são apresentadas as massas de líquido sobrenadante, de gel (logo após a mistura dos reagentes), de líquido de sinérese, e de gel (24 h após a preparação), obtidas nas preparações realizadas com diferentes  $X_{Fe}$  (relação  $[PO_3]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=1$ ).



**Figura 13.** Massas de líquido sobrenadante, de gel (logo após a mistura dos reagentes), de líquido de sinérese, e de gel (24 h após a preparação). Relação  $[PO_3]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=1$ .

As massas de géis de polifosfato de cálcio e ferro (III), logo após a mistura dos reagentes, aumentam com a introdução de cátions ferro (III) no sistema. Géis com  $X_{Fe} \leq 0,05$  têm massas entre 15,20 e 9,72 g; no caso de  $X_{Fe} \geq 0,10$ , as massas são da ordem de 68,37 a 72,72 g. É interessante notar que a presença de íons cálcio permite a formação de géis de polifosfato de cálcio e ferro (III) até  $X_{Fe}=0,85$

na relação  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=1$ . Nota-se que nesta relação não há formação do gel de polifosfato de ferro (III) ( $X_{\text{Fe}}=1$ ).

Apenas os géis obtidos com  $X_{\text{Fe}}$  entre 0 e 0,15 apresentam separação de líquido sobrenadante, com massas variando de 61,58 g ( $X_{\text{Fe}}=0$ ) a 1,40 g ( $X_{\text{Fe}}=0,15$ ). Os demais géis não apresentam tal separação.

Em toda a faixa de relações  $X_{\text{Fe}}$  estudada, os géis de polifosfato de cálcio e ferro (III) apresentam sinérese. A massa de líquido de sinérese expulsa pelo gel cresce com o aumento de  $X_{\text{Fe}}$  no sistema, até  $X_{\text{Fe}}=0,10$ . A partir de  $X_{\text{Fe}}=0,15$ , os géis expulsam menos líquido de sinérese à medida que aumenta  $X_{\text{Fe}}$ . As massas dos géis de polifosfato de cálcio e ferro (III), após 24 h de envelhecimento, pouco variam nas relações  $X_{\text{Fe}}=0$  a  $X_{\text{Fe}}=0,15$  (7,34 a 9,75 g). Nas demais relações, a massa de gel ao final das 24 h de envelhecimento cresce com o aumento do teor de ferro (III) no sistema, variando de 18,01 g ( $X_{\text{Fe}}=0,20$ ) a 71,49 g ( $X_{\text{Fe}}=0,85$ ).

O gel com  $X_{\text{Fe}}=0,125$  apresenta comportamento peculiar. Embora os valores das massas de gel após a mistura dos reagentes, de líquido sobrenadante e de líquido de sinérese sejam discordantes das tendências observadas acima, a massa final de gel resultante segue o padrão apresentado no caso dos géis com  $0 \leq X_{\text{Fe}} \leq 0,15$ .

#### 1.4 Géis preparados com relação $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=2$

Nesta relação, o gel obtido com nitrato de cálcio e polifosfato de sódio ( $X_{\text{Fe}}=0$ ) forma-se durante a adição dos reagentes, em presença de uma quantidade significativa de líquido sobrenadante turvo. Possui coloração branca perolada e escoar com facilidade. Após 24 h de envelhecimento, é transparente e ainda apresenta facilidade em escoamento.

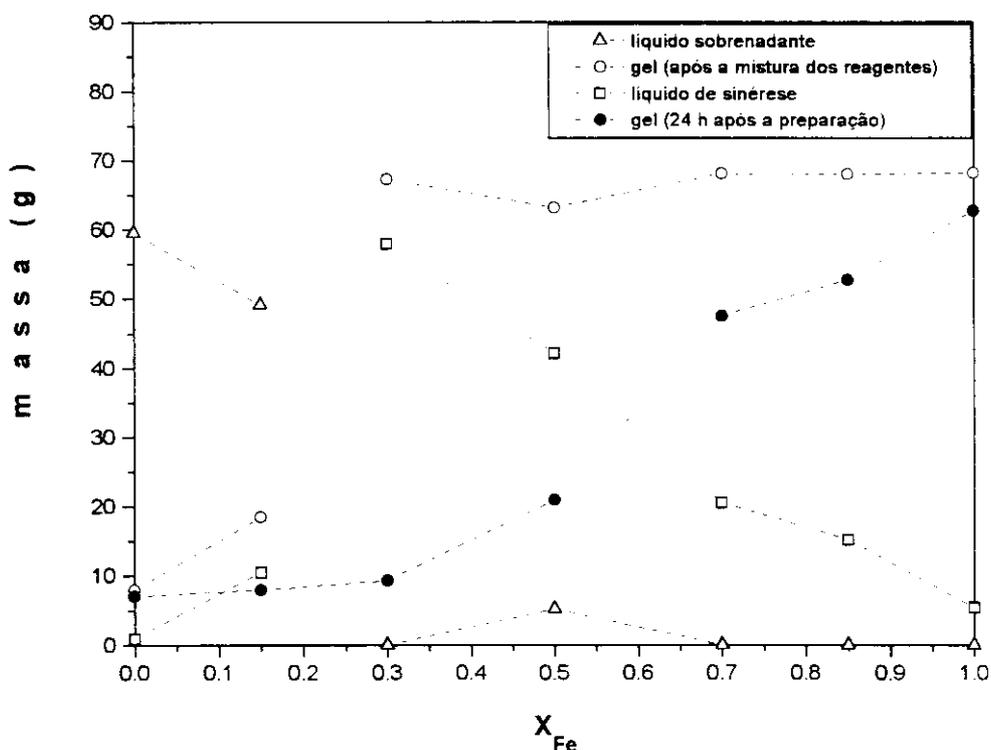
Nas misturas que contêm cátions ferro (III) com  $X_{\text{Fe}} \leq 0,50$ , a gelificação ocorre ao cessar a agitação.

O gel com  $X_{\text{Fe}}=0,15$  se forma na presença de grande quantidade de líquido sobrenadante (52,04 g), e apresenta rápida contração. Após as 24 h de envelhecimento, é um monolito róseo transparente.

O gel com  $X_{Fe}=0,30$  apresenta grande contração de volume. Inicialmente é branco, mas após 24 h de envelhecimento se encontra praticamente todo róseo e escoá.

Os géis com  $X_{Fe} \geq 0,70$  formam monolitos alguns minutos após o término da agitação. São brancos, e após 24 h de envelhecimento, se apresentam levemente rosados, e com redução de volume inferior a 10%.

Na Figura 14 são apresentadas as massas de líquido sobrenadante, de gel (logo após a mistura dos reagentes), de líquido de sinérese, e de gel (24 h após a preparação), obtidas nos ensaios realizados com diferentes  $X_{Fe}$  (relação  $[PO_3]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=2$ ).



**Figura 14.** Massas de líquido sobrenadante, de gel (logo após a mistura dos reagentes), de líquido de sinérese, e de gel (24 h após a preparação). Relação  $[PO_3]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=2$ .

Os géis de polifosfato de cálcio e ferro (III) com relação  $[PO_3]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=2$  e  $X_{Fe} \geq 0,15$  apresentam massa de 59,58 a 68,15 g após a mistura dos reagentes. Porém, a massa do gel de polifosfato de cálcio ( $X_{Fe}=0$ ) é de apenas 7,96 g. Apenas os géis com  $X_{Fe}=0,15$  e  $X_{Fe}=0,50$  apresentam separação de líquido sobrenadante.

Em todas as relações estudadas, os géis apresentam sinérese.

O gel com  $X_{Fe}=0,30$  expulsa a maior quantidade de líquido de sinérese (57,98 g).

As massas dos géis de polifosfato de cálcio e ferro (III) com  $X_{Fe} > 0,30$ , após 24 h de envelhecimento, variam de 20,96 a 62,74 g.

Comparando-se os sistemas obtidos com diferentes relações  $[PO_3^-]/[cátions]$  (Figuras 13 e 14), observa-se que os géis de polifosfato de cálcio e ferro (III) preparados com relação  $[PO_3^-]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=1$  apresentam máximo de sinérese (maior massa de líquido expulsa durante o envelhecimento do gel) na região  $0,10 \leq X_{Fe} \leq 0,15$ . Aumentando a relação  $[PO_3^-]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])$  para 2, ocorre deslocamento no máximo de sinérese para  $X_{Fe}=0,30$ .

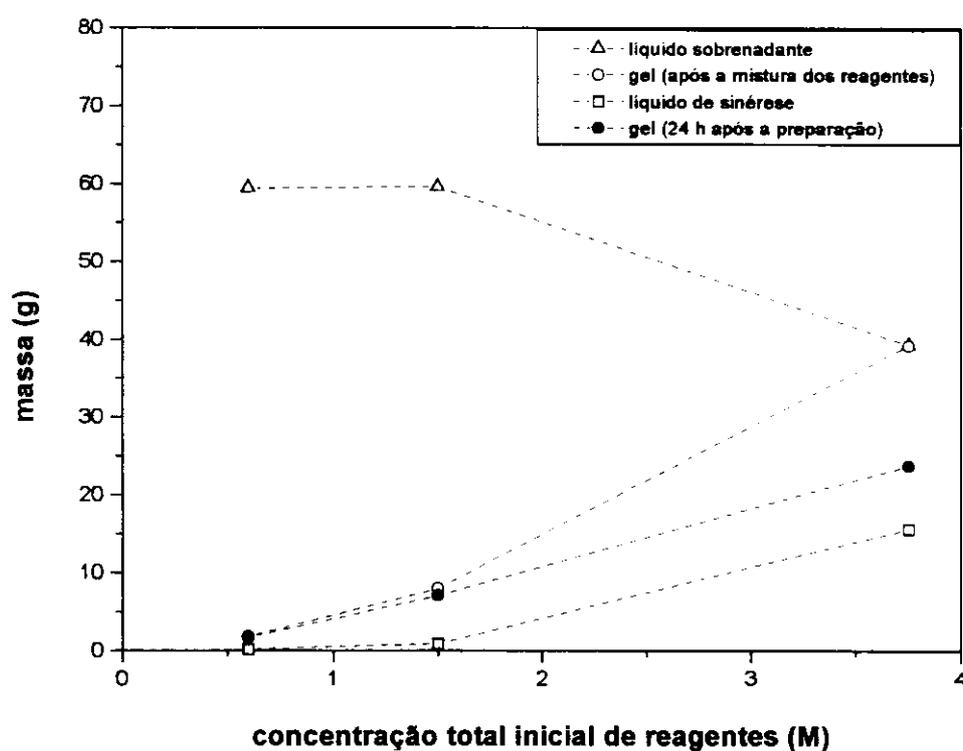
Também observa-se, nas duas relações  $[PO_3^-]/[cátions]$  estudadas, dois tipos básicos de comportamento: no primeiro caso, nas amostras com  $X_{Fe}$  menores do que o do máximo de sinérese, os géis de polifosfato de cálcio e ferro (III) têm um comportamento semelhante ao do gel de polifosfato de cálcio quanto à massa de gel formada, à quantidade de líquido expulso e à velocidade de separação das fases. No segundo caso, nas amostras com  $X_{Fe}$  maiores do que o máximo de sinérese, os géis de polifosfato de cálcio e ferro (III) comportam-se aproximadamente como os géis de polifosfato de ferro (III).

### **1.5 Géis preparados com diferentes concentrações totais iniciais de reagentes**

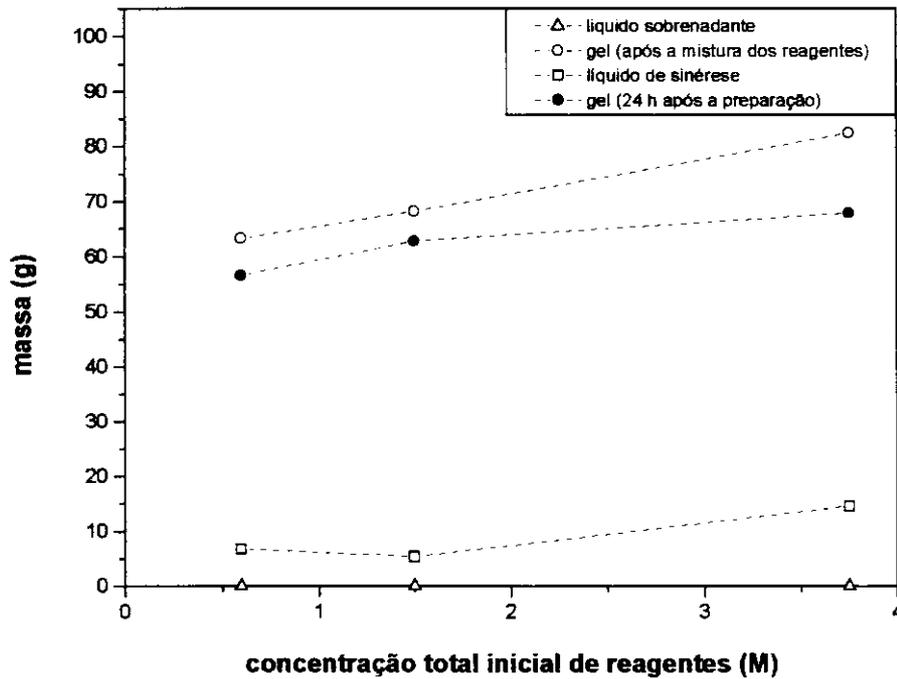
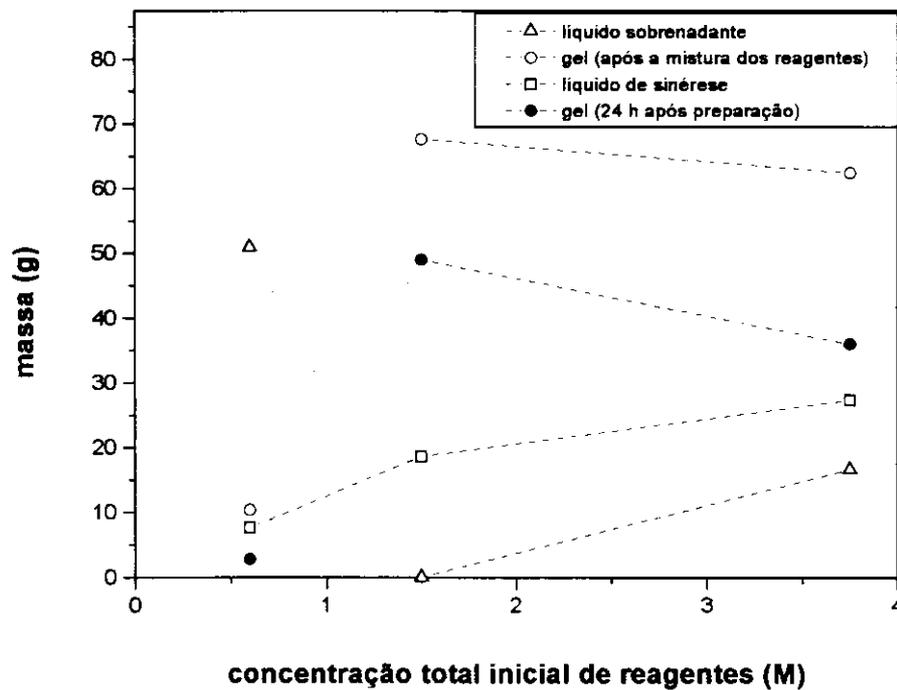
Estudamos a influência da concentração total das soluções no preparo dos géis em sistemas com concentração total de reagentes elevada (2,5 vezes maior que a usual,  $([PO_3^-]+[cátions])=3,75$  M), e concentração total reduzida (2,5 vezes menor que a usual,  $([PO_3^-]+[cátions])=0,6$  M), em comparação à concentração  $([PO_3^-]+[cátions])=1,5$  M utilizada nas misturas anteriores na preparação dos géis com relação  $[PO_3^-]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=2$ .

Na Figura 15 são apresentadas as massas de líquido sobrenadante, de gel (logo após a mistura dos reagentes), de líquido de sinérese, e de gel (24 h após a preparação), obtidas na preparação de géis de: (a) polifosfato de cálcio ( $X_{Fe}=0$ ); (b) polifosfato de ferro (III) ( $X_{Fe}=1$ ), e polifosfato de cálcio e ferro (III) ( $X_{Fe}=0,30$ ) com diferentes concentrações totais iniciais das soluções reagentes (nitrato de cálcio e/ou nitrato de ferro (III) e polifosfato de sódio), com relação  $[PO_3]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=2$ .

(a) polifosfato de cálcio ( $X_{Fe}=0$ )



**Figura 15 (a).** Massas de líquido sobrenadante, de gel (logo após a mistura dos reagentes), de líquido de sinérese, e de gel (24 h após a preparação), nas diferentes concentrações totais iniciais de reagentes utilizadas no preparo dos géis de (a) polifosfato de cálcio ( $X_{Fe}=0$ ).

(b) polifosfato de ferro (III) ( $X_{Fe}=1$ )(c) polifosfato de cálcio e ferro (III) ( $X_{Fe}=0,30$ )

**Figura 15 (b) e (c).** Massas de líquido sobrenadante, de gel (logo após a mistura dos reagentes), de líquido de sinérese, e de gel (24 h após a preparação), nas diferentes concentrações totais iniciais de reagentes utilizadas no preparo de géis de: (b) polifosfato de ferro (III) ( $X_{Fe}=1$ ), e (c) polifosfato de cálcio e ferro (III) ( $X_{Fe}=0,30$ ).

Os géis de polifosfato de cálcio obtidos com diferentes concentrações totais iniciais dos reagentes ( $[\text{PO}_3^-] + [\text{Ca}^{2+}]$ ) apresentam menor quantidade de líquido sobrenadante no sistema mais concentrado. Nesta condição, grande parte do líquido expulso pela rede o é durante o envelhecimento (15,54 g). A quantidade total de líquido expulso, do sistema menos concentrado é 62 g, enquanto o sistema mais concentrado perde 54,8 g. As massas de géis obtidas, logo após a mistura dos reagentes, aumentam com a concentração do meio variando de 1,32 g a 39,19 g.

Os géis de polifosfato de ferro (III) obtidos com diferentes concentrações iniciais dos reagentes ( $[\text{PO}_3^-] + [\text{Fe}^{3+}]$ ) não apresentam separação de líquido sobrenadante. A massa de gel obtida após a mistura dos reagentes varia de 63,27 g a 82,36 g, aumentando com a concentração das soluções. A menor massa de líquido de sinérese expulsa pelo gel, é observada na concentração total inicial de reagentes igual a 1,5 M e a maior na concentração total inicial de 3,75 M.

O gel de polifosfato de cálcio e ferro (III) se forma em presença de grande quantidade de líquido sobrenadante (50,93 g), no ensaio com menor concentração total inicial de reagentes ( $[\text{PO}_3^-] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}]$ ). No ensaio com concentração elevada, 16,66 g de líquido sobrenadante foram recolhidos, enquanto na concentração intermediária, não há separação de líquido sobrenadante.

As massas de géis obtidas logo após a mistura dos reagentes estão entre 10,44 g (concentração 0,6 M) e 67,59 g (concentração 1,5 M). A quantidade total de líquido expulso é de 58,60 g (0,6 M), 17 g (1,5 M) e 43,97 g (3,75 M).

Comparando-se a influência da concentração das soluções dos íons reagentes na mistura para obter os géis de polifosfato de cálcio ( $X_{\text{Fe}}=0$ ), polifosfato de ferro (III) ( $X_{\text{Fe}}=1$ ) e polifosfato de cálcio e ferro (III) ( $X_{\text{Fe}}=0,30$ ), temos que:

- (a) o gel de polifosfato de cálcio obtido na maior concentração inicial total de reagentes apresenta uma menor quantidade de líquido expulso pois além da formação de uma massa de gel maior, a separação de líquido é dificultada pela elevada concentração da solução;
- (b) nos géis de polifosfato de ferro (III) o efeito da concentração inicial total de reagentes é menos notável. Em nenhuma amostra ocorre separação de líquido

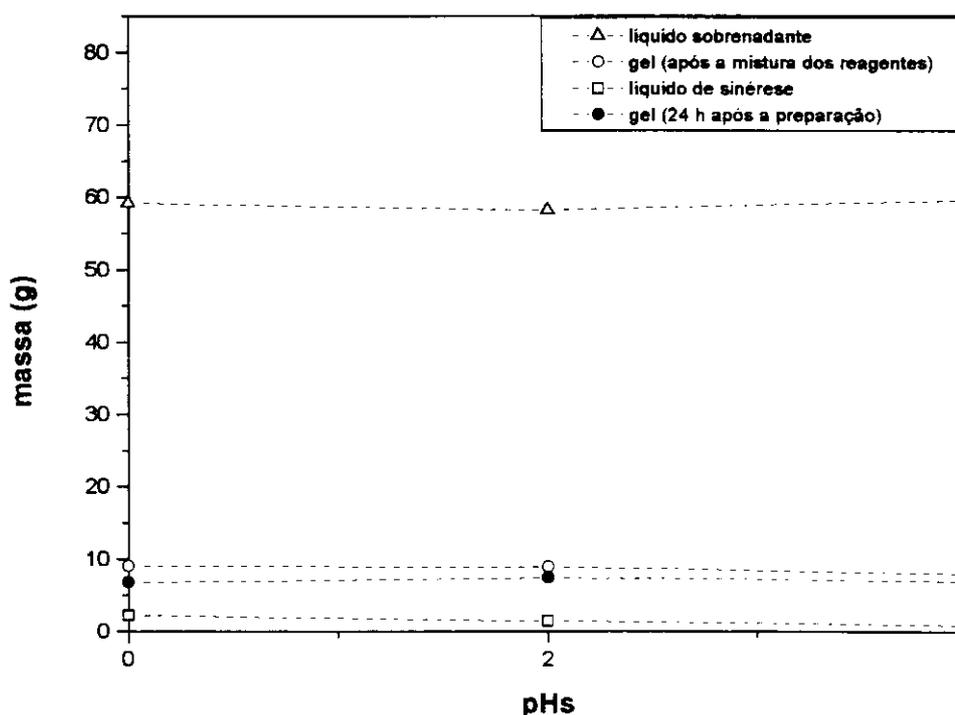
sobrenadante e a massa de líquido de sinérese é pequena, o que indica que estes géis possuem grande quantidade de água em sua estrutura, e

(c) nos géis mistos de polifosfato de cálcio e ferro (III), com  $X_{Fe}=0,30$ , a influência da concentração no comportamento é significativa. Na solução mais diluída ocorre a separação de sobrenadante em grande quantidade. Na concentração intermediária, o líquido é expulso do gel durante a sinérese. Finalmente, na concentração mais alta, parte do líquido é expulso como sobrenadante e parte do líquido é expulso no envelhecimento.

### **1.6 Géis preparados com soluções de nitrato de cálcio com diferentes pHs, na relação $[PO_3]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=2$**

O estudo da influência do pH da solução de nitrato de cálcio no preparo de géis de polifosfato de cálcio foi também realizado. A solução inicial de nitrato de cálcio 1 M possui pH=4. A partir daí, ajustou-se o pH das soluções de nitrato de cálcio 1 M para 0 com a adição de 1,5 mL de solução 10% (m/m) em  $HNO_3$ , e para 2 com a adição de 1,0 mL de solução 10% (m/m) em  $HNO_3$ .

Na Figura 16 são apresentadas as massas de líquido sobrenadante, de gel (logo após a mistura dos reagentes), de líquido de sinérese, e de gel (24 h após a preparação), obtidos na preparação de géis de polifosfato de cálcio a partir de soluções de nitrato de cálcio com diferentes pHs, na relação  $[PO_3]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=2$ .



**Figura 16.** Massas de líquido sobrenadante, de gel (logo após a mistura dos reagentes), de líquido de sinérese, e de gel (24 h após a preparação), de amostras de polifosfato de cálcio preparadas a partir de soluções de nitrato de cálcio com diferentes pHs. Relação  $[\text{PO}_3]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=2$ .

Em todos os casos os géis se formam em presença de líquido sobrenadante com pequena variação de massa de 58,20 g (pH=2) a 59,58 g (pH=4). A massa de gel obtida logo após a mistura dos reagentes aumenta com a diminuição do pH, variando de 7,96 g (pH=4) a 9,03 g (pH=0). Os géis expulsam pequena quantidade de líquido de sinérese, com massas variando de 2,23 g (pH=0) a 0,92 g (pH=4). As massas dos géis após 24 h de envelhecimento estão entre 6,80 g (pH=0) e 7,43 g (pH=2).

Assim, os géis obtidos nas três condições de pH da solução de nitrato de cálcio apresentam pequenas variações quanto à massa de gel, à massa total de líquido expulso e à massa de gel após 24 h de envelhecimento.

Portanto, o efeito do pH da solução de nitrato de cálcio (na faixa estudada) sobre a obtenção dos géis é inferior ao efeito da concentração total inicial dos reagentes, apresentado anteriormente.

## 2. Sinérese e envelhecimento dos géis

Foram preparados diferentes géis de polifosfato de cálcio, polifosfato de ferro (III) e polifosfato de cálcio e ferro (III) com relações  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=1$  e  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=2$ .

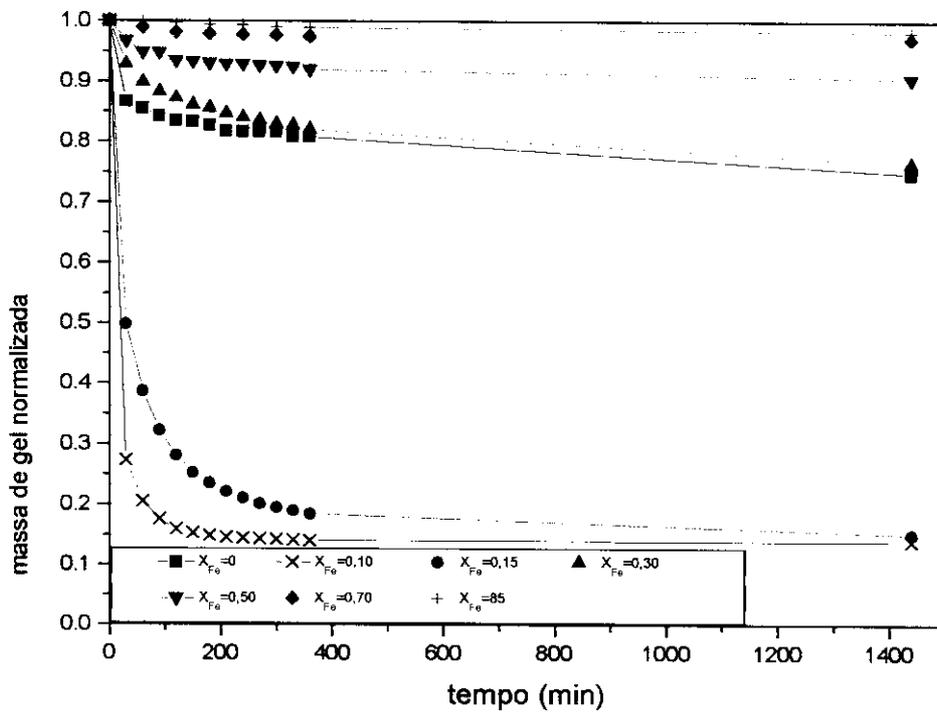
A formação de gel de polifosfato de cálcio é imediata, e a velocidade de sua formação torna-se mais lenta à medida que se substitui íons Ca por íons Fe (III) no sistema. Além disso, a cinética de contração do gel é altamente dependente das quantidades relativas de íons fosfato, ferro (III) e cálcio, da temperatura e do campo inercial a que estão submetidas as amostras.

### 2.1 Géis preparados com relação $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=1$

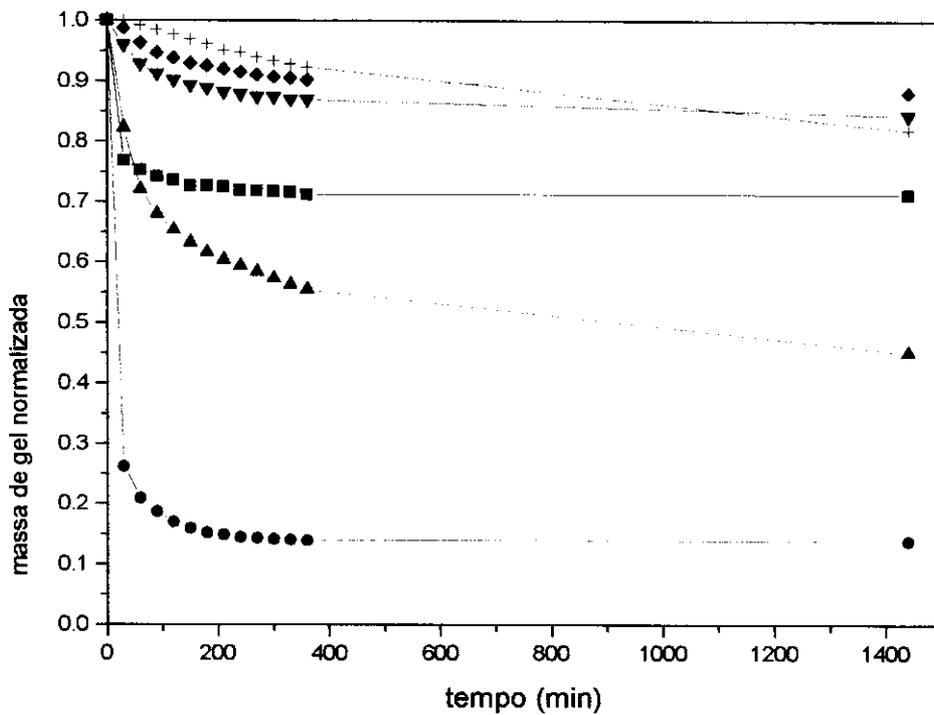
O acompanhamento do processo de sinérese dos géis de polifosfato de cálcio e polifosfato de cálcio e ferro (III) na relação  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=1$  foi feito sob gravidade e sob campo inercial (223 x g). Em cada uma destas duas condições, foram feitos ensaios a 5, 25 e 40 °C.

Na Figura 17, encontram-se as curvas de variação da massa em função do tempo de envelhecimento obtidas para géis de polifosfato de cálcio e polifosfato de cálcio e ferro (III), termostatizados a 25 °C.

(a) sob gravidade:



(b) sob campo inercial:



**Figura 17.** Massa de gel normalizada contra tempo, no envelhecimento de géis de polifosfato de cálcio ( $X_{Fe}=0$ ), e polifosfato de cálcio e ferro (III), com diferentes  $X_{Fe}$  a 25 °C: (a) sob gravidade; (b) sob campo inercial de 223 x g.

O máximo de sinérese, que corresponde à maior perda de líquido durante o envelhecimento do gel, encontra-se na região  $0,10 \leq X_{Fe} \leq 0,15$ .

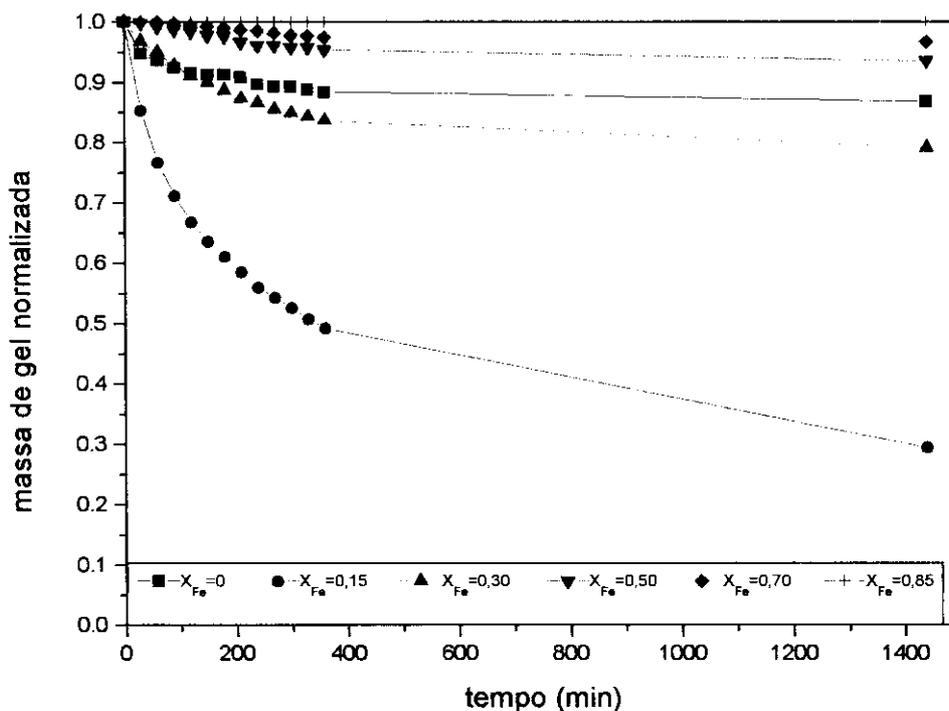
Sob gravidade os géis com  $0,05 \leq X_{Fe} \leq 0,20$  expulsam a maior parte do líquido de sinérese nos primeiros 200 minutos.

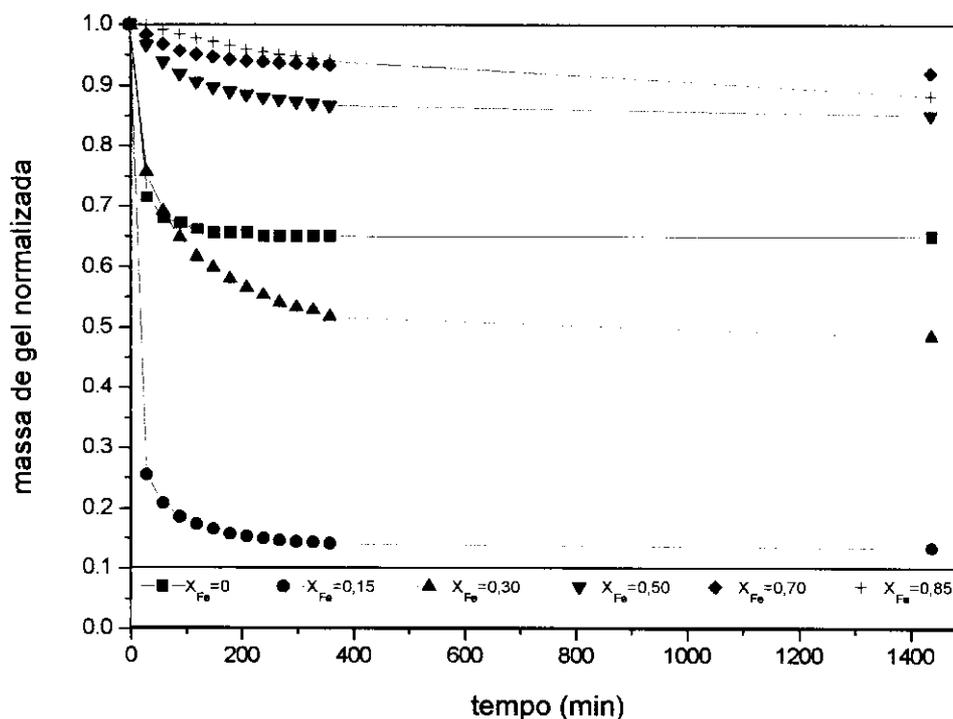
Os géis com  $X_{Fe}=0$ ,  $X_{Fe}=0,25$  e  $X_{Fe}=0,30$  expulsam quantidade intermediária de líquido nos primeiros 200 minutos de envelhecimento, com pouca variação de massa no período seguinte.

Os géis com  $X_{Fe} \geq 0,50$  expulsam, em comparação com os demais, menor quantidade de líquido, de forma gradual durante todo o envelhecimento.

A presença do campo inercial acelera a velocidade de expulsão de líquido pelos géis, com relação aos géis envelhecidos sob gravidade. Exceto na região do máximo de sinérese ( $0,10 \leq X_{Fe} \leq 0,15$ ), ao término das 24 h de envelhecimento, a massa de líquido expulsa pelos géis ensaiados sob campo inercial é maior do que a massa expulsa das amostras sob gravidade.

Nas Figuras 18 (a) e (b) encontram-se as curvas de variação da massa em função do tempo de envelhecimento obtidas para géis de polifosfato de cálcio e polifosfato de cálcio e ferro (III), termostatizados a 5 °C.





**Figura 18 (b).** Massa de gel normalizada contra o tempo, no envelhecimento de géis de polifosfato de cálcio ( $X_{Fe}=0$ ), e polifosfato de cálcio e ferro (III) com diferentes  $X_{Fe}$  a 5 °C sob campo inercial de 223 x g.

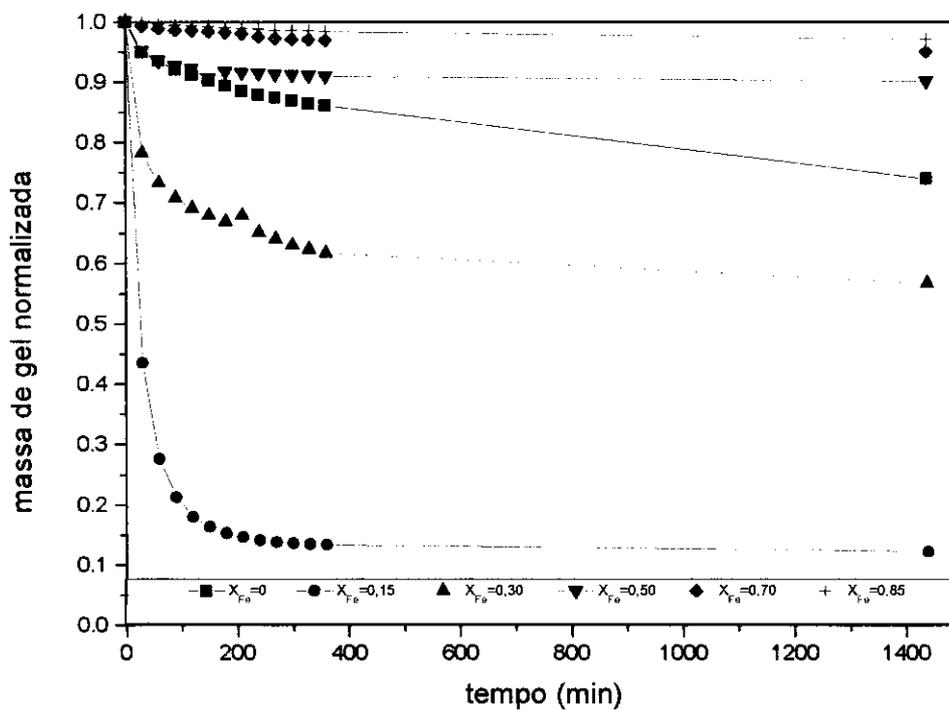
Sob gravidade, a 5 °C, as velocidades de sinérese são menores do que as observadas a 25°C, principalmente no gel com  $X_{Fe}=0,15$ . No caso do gel com  $X_{Fe}=0,85$ , não ocorre sinérese nas 24 h após a mistura dos reagentes.

A 5 °C, a perda de líquido dos géis ocorre de forma mais gradual durante todo o período de envelhecimento.

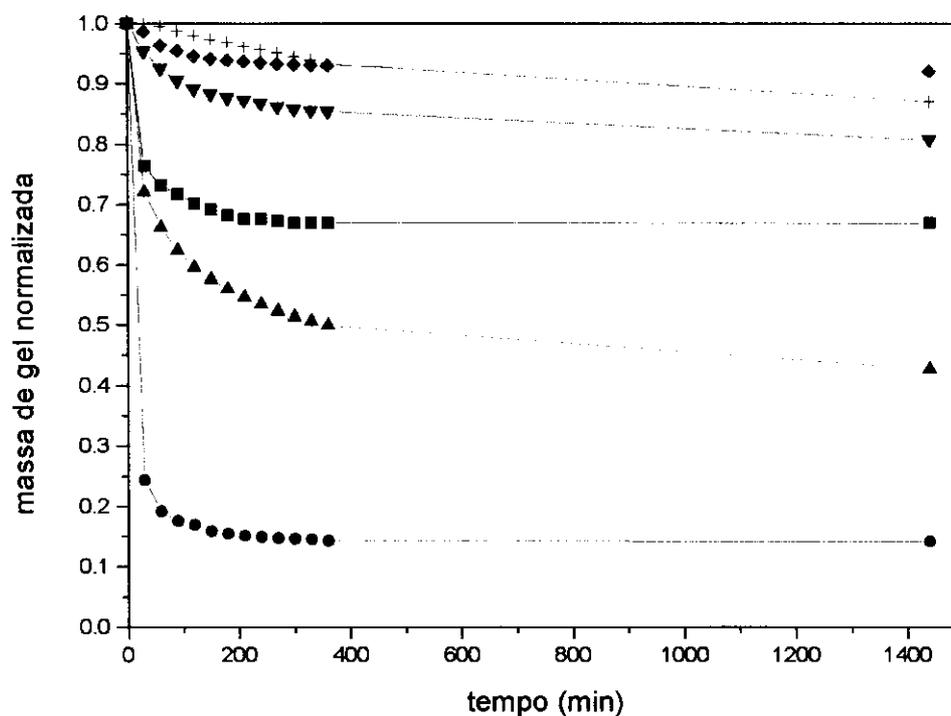
A presença do campo inercial acelera a drenagem de líquido pelos géis, em comparação às amostras testadas sob gravidade a 5 °C. Porém, tanto a velocidade de perda de líquido como a massa de líquido perdida pelos géis a 5 °C sob campo inercial são praticamente idênticas às observadas nas amostras ensaiadas sob centrifugação a 25 °C.

Na Figura 19 encontram-se as curvas de variação da massa em função do tempo de envelhecimento, obtidas para géis de polifosfato de cálcio e polifosfato de cálcio e ferro (III), termostatizados a 40 °C.

(a) sob gravidade



(b) sob campo inercial:



**Figura 19.** Massa de gel normalizada contra o tempo, no envelhecimento de géis de polifosfato de cálcio ( $X_{Fe}=0$ ), e polifosfato de cálcio e ferro (III), com diferentes  $X_{Fe}$  a 40 °C: (a) sob gravidade; (b) sob campo inercial de 223 x g.

Na temperatura de 40 °C sob gravidade, as velocidades de sinérese são maiores do que às observadas a 25 °C. Este aumento de velocidade de expulsão de líquido é mais acentuado nos géis com  $X_{Fe}=0$  e  $X_{Fe}=0,30$ .

Neste caso, também os perfis de perda de massa obtidos sob campo inercial a 40 °C são muito próximos dos obtidos a 25 °C. Porém, as diferenças observadas entre os resultados sob gravidade e sob campo inercial são menores do que as observadas a 5 °C e a 25 °C.

A comparação entre os efeitos da composição do sistema, da temperatura e do campo inercial sobre a sinérese dos géis de polifosfato de cálcio e polifosfato de cálcio e ferro (III) é facilitada pela observação da Tabela I, na qual estão apresentados os valores das taxas médias de sinérese dos 30 primeiros minutos após a mistura dos reagentes.

**Tabela I.** Taxa média de sinérese nos 30 primeiros minutos, calculada com base na massa de líquido de sinérese excluída dos géis de polifosfato de cálcio e polifosfato de cálcio e ferro (III) ( $[PO_3]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=1$ ), sob gravidade e sob campo inercial nas diferentes temperaturas estudadas.

temperatura (°C)	Variação em massa ( $\times 10^3$ ) (g <sub>liq</sub> /g <sub>gel</sub> .min)					
	Sob gravidade			Sob campo inercial		
	5	25	40	5	25	40
$X_{Fe}=0$	1,8	4,0	4,5	9,6	7,7	7,9
$X_{Fe}=0,05$	*	11,2	*	*	*	*
$X_{Fe}=0,10$	*	24,2	*	*	*	*
$X_{Fe}=0,125$	*	17,9	*	*	*	*
$X_{Fe}=0,15$	4,9	16,3	18,8	24,8	24,6	25,2
$X_{Fe}=0,20$	*	7,7	*	*	*	*
$X_{Fe}=0,25$	*	6,1	*	*	*	*
$X_{Fe}=0,30$	1,1	2,4	7,3	8,1	6,1	9,3
$X_{Fe}=0,50$	0,1	1,3	1,6	1,1	1,4	1,6
$X_{Fe}=0,70$	0	0,3	0,2	0,5	0,4	0,45
$X_{Fe}=0,85$	**	0,01	0,1	0	0,004	0,01

\* não foi realizado experimento nestas condições.

\*\* a amostra não gelificou nas primeiras 6h.

Sob gravidade e a 25 °C, o gel de polifosfato de cálcio ( $X_{Fe}=0$ ) apresenta uma taxa média de sinérese de  $4,0 \times 10^{-3}$  g<sub>liq</sub>/g<sub>gel</sub>.min. Ao introduzir pequenas quantidades de cátions Fe (III) no sistema, a taxa média de sinérese aumenta, atingindo valor máximo em  $X_{Fe}=0,10$  ( $24 \times 10^{-3}$  g<sub>liq</sub>/g<sub>gel</sub>.min). A partir de  $X_{Fe}=0,125$ , a taxa de sinérese passa a diminuir com o aumento do teor de cátions Fe (III) adicionados na mistura inicial dos reagentes, chegando a valores da ordem de 1 a  $0,01 \times 10^{-3}$  g<sub>liq</sub>/g<sub>gel</sub>.min nas amostras com  $X_{Fe} \geq 0,50$ .

Neste sistema, a taxa média inicial de sinérese do gel com maior  $X_{Fe}$  ( $X_{Fe}=0,85$ ) é 400 vezes inferior à do gel de polifosfato de cálcio ( $X_{Fe}=0$ ).

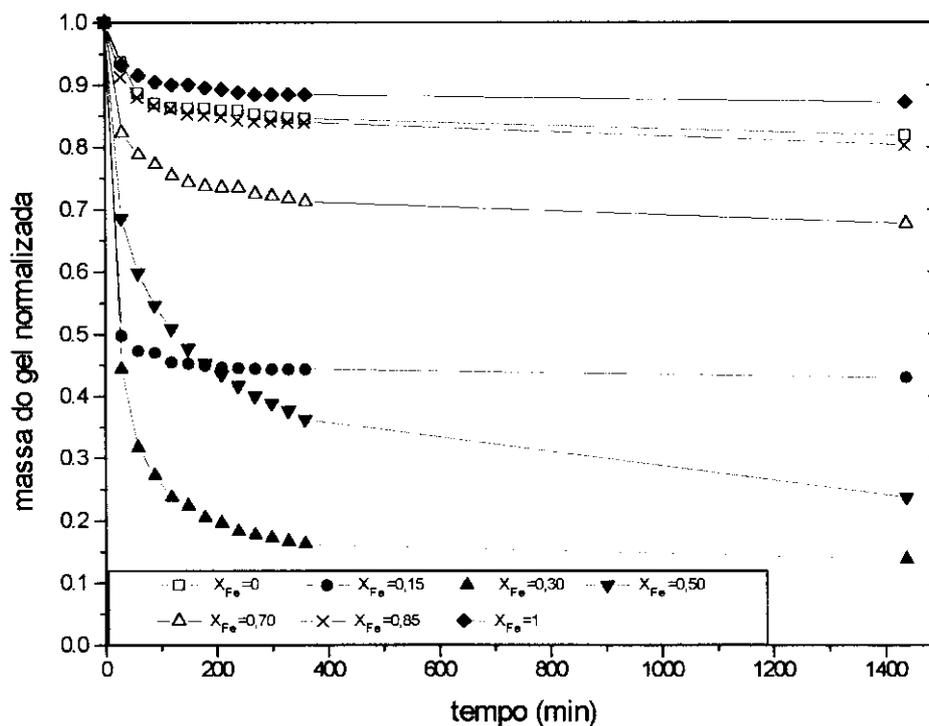
Em todas as amostras testadas, na relação  $[PO_3^-]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=1$ , a velocidade de sinérese sob gravidade aumenta com a temperatura.

Nos ensaios realizados sob campo inercial, não se observa a tendência de aumento de velocidade de drenagem de líquido com o aumento da temperatura, encontrada nos ensaios sob gravidade. Neste caso, os valores de taxa média de sinérese são mais próximos (a maior variação é de 34%) nas três temperaturas testadas, e maiores do que os obtidos a 40 °C sob gravidade. Assim, o efeito do campo inercial sobre a velocidade de sinérese é preponderante sobre o efeito da temperatura. Isso sugere que a posição de equilíbrio nestes casos é independente (ou quase) da temperatura.

## 2.2 Géis preparados com relação $[PO_3^-]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=2$

Nesta relação, o acompanhamento do processo de sinérese dos géis de polifosfato de cálcio, polifosfato de cálcio e ferro (III), e polifosfato de ferro (III) foi realizado a 25 °C e apenas sob gravidade.

Na Figura 20 encontram-se as curvas de variação da massa em função do tempo de envelhecimento, obtidas para géis de polifosfato de cálcio, polifosfato de cálcio e ferro (III) e polifosfato de ferro (III), termostatizados a 25 °C.



**Figura 20.** Massa de gel normalizada contra o tempo, no envelhecimento de géis de polifosfato de cálcio ( $X_{Fe}=0$ ), polifosfato de ferro (III) ( $X_{Fe}=1$ ) e polifosfato de cálcio e ferro (III), com diferentes  $X_{Fe}$ , a 25 °C sob gravidade.

Na relação  $[PO_3^-]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=2$ , o gel com  $X_{Fe}=0,30$  é o que apresenta o máximo de sinérese.

À medida que os cátions  $Ca^{2+}$  são substituídos por cátions  $Fe^{3+}$  ocorre um aumento na velocidade de sinérese bem como na quantidade de líquido expulso pelos géis preparados com  $X_{Fe} \leq 0,30$ . A partir deste ponto, o aumento na quantidade de ferro (III) no sistema causa o efeito inverso, como pode ser visto na Tabela II, que apresenta os valores de taxa média de sinérese dos géis de polifosfato de cálcio, polifosfato de cálcio e ferro (III), e polifosfato de ferro (III) nos 30 primeiros minutos após a mistura dos reagentes.

**Tabela II.** Taxa média de sinérese nos 30 primeiros minutos, calculada com base na massa de líquido de sinérese excluída dos géis de polifosfato de cálcio, polifosfato de cálcio e ferro (III), e polifosfato de ferro (III), ( $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=2$ ), sob gravidade.

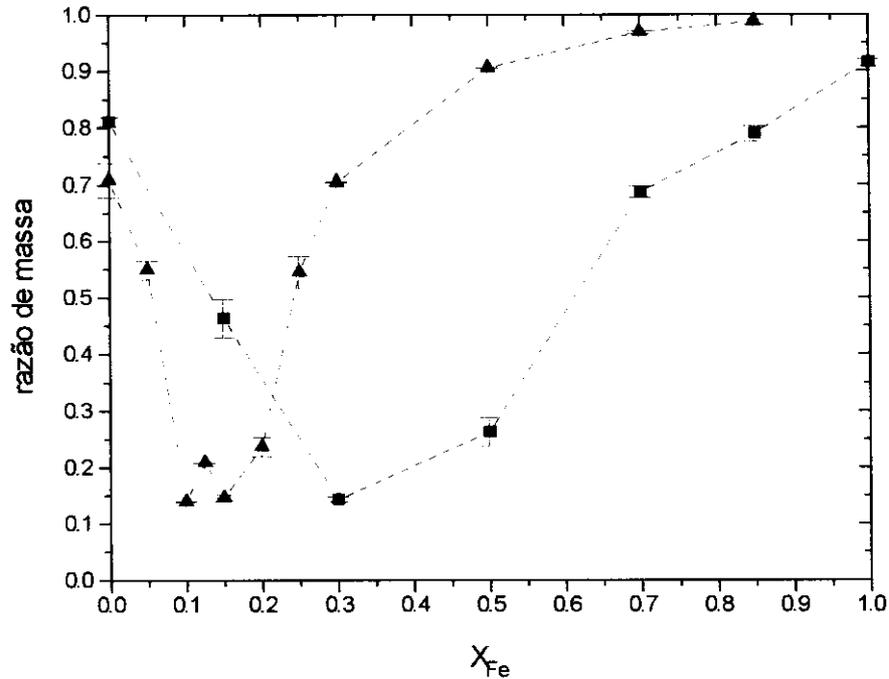
	Varição em massa ( $\times 10^{-3}$ ) ( $\text{g}_{\text{liq}}/\text{g}_{\text{gel}}\cdot\text{min}$ )
$X_{\text{Fe}}=0$	2,1
$X_{\text{Fe}}=0,15$	16,7
$X_{\text{Fe}}=0,30$	18,5
$X_{\text{Fe}}=0,50$	10,5
$X_{\text{Fe}}=0,70$	5,9
$X_{\text{Fe}}=0,85$	2,9
$X_{\text{Fe}}=1$	2,3

A taxa média de sinérese no gel de polifosfato de cálcio na relação  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=2$  é de  $2,1 \times 10^{-3} \text{ g}_{\text{liq}}/\text{g}_{\text{gel}}\cdot\text{min}$ . A taxa média de sinérese aumenta, nos sistemas com cálcio e ferro (III), com o aumento de  $X_{\text{Fe}}$ , até atingir um máximo em  $X_{\text{Fe}}=0,30$  ( $18,5 \times 10^{-3} \text{ g}_{\text{liq}}/\text{g}_{\text{gel}}\cdot\text{min}$ ), e depois decresce. O gel de polifosfato de ferro (III) obtido nesta relação possui uma taxa média inicial de sinérese aproximadamente igual à do gel de polifosfato de cálcio,  $2,3 \times 10^{-3} \text{ g}_{\text{liq}}/\text{g}_{\text{gel}}\cdot\text{min}$ .

É interessante notar, ainda, que os valores de taxa média de sinérese a  $25^\circ\text{C}$  e sob gravidade dos géis preparados na relação  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=2$  ( $18,5$  a  $2,3$ )  $\times 10^{-3} \text{ g}_{\text{liq}}/\text{g}_{\text{gel}}\cdot\text{min}$ , na região  $X_{\text{Fe}} \geq 0,30$ , são nitidamente superiores aos valores obtidos nas mesmas condições no caso dos géis com relação  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=1$  ( $2,4$  a  $0,01$ )  $\times 10^{-3} \text{ g}_{\text{liq}}/\text{g}_{\text{gel}}\cdot\text{min}$ . Porém, nas regiões de máximo de sinérese, esta situação se inverte: na relação  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=1$  o valor da taxa média de sinérese varia de ( $24,2$  a  $16,3$ )  $\times 10^{-3} \text{ g}_{\text{liq}}/\text{g}_{\text{gel}}\cdot\text{min}$  para os géis com  $0,10 \leq X_{\text{Fe}} \leq 0,15$ , e na relação  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=2$  o valor é  $18,5 \times 10^{-3} \text{ g}_{\text{liq}}/\text{g}_{\text{gel}}\cdot\text{min}$  para o gel com  $X_{\text{Fe}}=0,30$ .

Finalmente, a comparação entre os comportamentos (durante o envelhecimento) dos géis obtidos nas duas relações  $[\text{PO}_3^-]/[\text{cátions}]$  pode ser feita

também com base na quantidade remanescente de gel após 24 h de envelhecimento a 25 °C, sob gravidade. Isto está apresentado na Figura 21.



**Figura 21.** Razão entre a massa de gel envelhecido após 24 h e a massa de gel recém-preparado a 25 °C, sob gravidade: ( ▲ ) relação  $[PO_3]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=1$ , e ( ■ ) relação  $[PO_3]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=2$ .

Nos géis obtidos num sistema mais rico em fosfato ( $[PO_3]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=2$ ), o máximo de sinérese ocorre em  $X_{Fe}=0,30$ . Já no sistema com  $[PO_3]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=1$ , este máximo ocorre na região  $0,10 \leq X_{Fe} \leq 0,15$ .

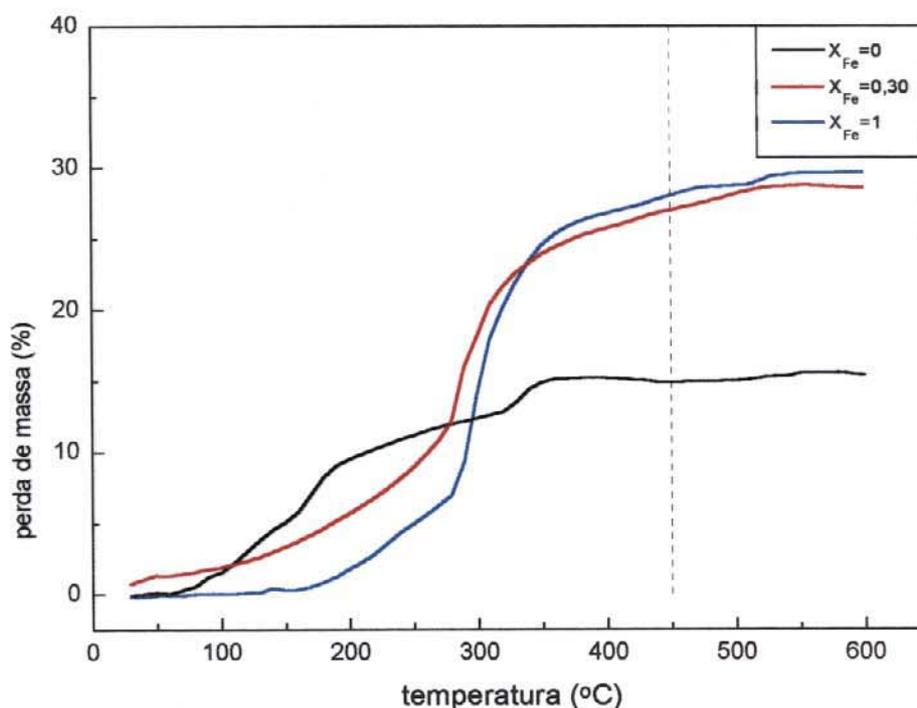
Observa-se que as quantidades de líquido excluído por sinérese em géis preparados tanto com baixo, como com alto teor de cátions Fe (III), é menor do que a observada em géis com teores intermediários de Fe (III). Ou seja, os géis de polifosfato de cálcio e ferro (III), pobres em Fe (III), apresentam um comportamento semelhante ao gel de polifosfato de cálcio. Da mesma forma, numa região rica em Fe (III), o comportamento dos géis mistos é semelhante ao do gel de polifosfato de ferro (III). O limite entre estas duas regiões é dado pelo gel com  $X_{Fe}$  correspondente ao máximo de sinérese. Tal limite é dependente da proporção de fosfato no sistema.

### 3. Secagens

Os géis de polifosfato de ferro e cálcio são muito hidratados. A quantidade de água incorporada é variável em proporção não estequiométrica, e na sua maior parte apenas fisicamente ligada à rede de íons. Este tipo de água (fracamente ligada) pode ser determinado por perda de massa do gel a 105-110 °C, até peso constante. Podemos também encontrar água mais fortemente ligada aos íons, nas esferas de coordenação interna e externa dos cátions: 7,8 moléculas de água para o cálcio e 18,8 moléculas de água para o ferro (III) [83]. A perda desta água por aquecimento ocorre após a difusão das moléculas de água até a superfície, onde se verifica a evaporação. Este tipo de água não é removido a 100 °C, mas em temperaturas mais altas. Estudos de fosfatos por análise térmica [84] mostram que sais como o  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e o  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , perdem água de hidratação em temperaturas baixas (200 °C). Já o  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  perde 5 moléculas de água entre 100 e 175 °C e as 3 restantes até a temperatura de 400 °C.

Assim, as amostras de géis obtidas nas diversas misturas de polifosfato de cálcio, polifosfato de ferro (III) e polifosfato de cálcio e ferro (III) foram secas a 120 °C em estufa até peso constante ( $\pm 0,01$  g) para determinação da água fracamente ligada e ainda, alíquotas destes sólidos foram utilizadas para a obtenção de curvas termogravimétricas na faixa de temperatura de 20 a 1000 °C de modo a determinar a quantidade de água fortemente ligada presente na estrutura destes sólidos, e em que temperatura esta água pode ser retirada.

Na Figura 22 são apresentadas as curvas termogravimétricas dos sólidos obtidos por secagem a 120 °C de polifosfato de cálcio ( $X_{\text{Fe}}=0$ ), polifosfato de ferro (III) ( $X_{\text{Fe}}=1$ ), e de polifosfato de cálcio e ferro (III) com  $X_{\text{Fe}}=0,30$  (máximo de sinérese), obtidos na relação  $[\text{PO}_3]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=2$ .



**Figura 22.** Curvas TG dos polifosfatos de cálcio ( $X_{Fe}=0$ ), de ferro (III) ( $X_{Fe}=1,00$ ), e de cálcio e ferro (III) ( $X_{Fe}=0,30$ ). Velocidade de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob fluxo de argônio.

O gel de polifosfato de cálcio seco a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  ainda perde aproximadamente 10% de massa entre  $100$  e  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e mais 5% até  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Entre  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , os sólidos de polifosfato de cálcio não sofrem variação de massa. Os géis com  $X_{Fe}=0,30$  e  $X_{Fe}=1$ , previamente secos a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , perdem aproximadamente 30% de massa entre  $200$  e  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

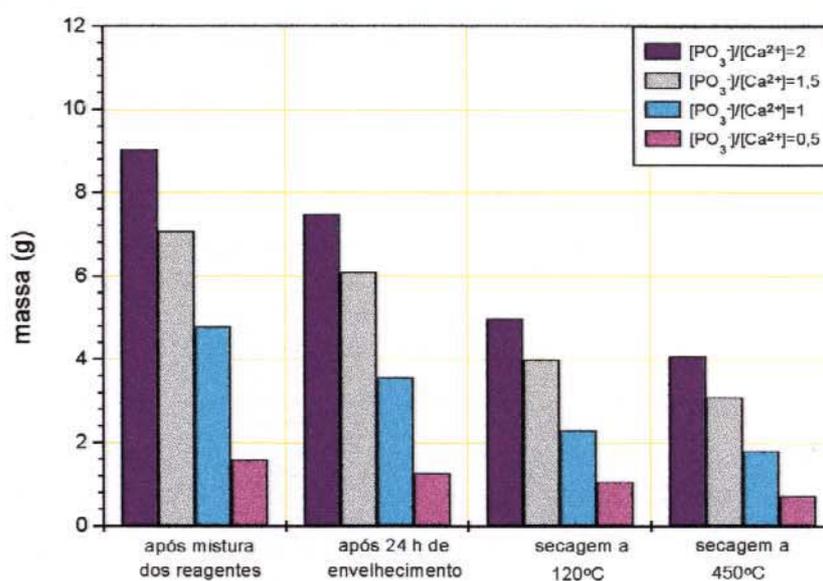
Estes dados mostram o fato de que os géis de polifosfato de ferro (III) e os géis mistos de cálcio e ferro (III) ( $X_{Fe}=0,30$ ) retêm uma maior quantidade de água (fraca e fortemente ligada) em sua estrutura do que os géis de polifosfato de cálcio.

Com base nos dados e nas curvas termogravimétricas já descritos, foi escolhida a temperatura de  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  para a secagem final dos sólidos obtidos a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Desta forma se obtém o valor da massa de água fortemente ligada, nestas amostras.

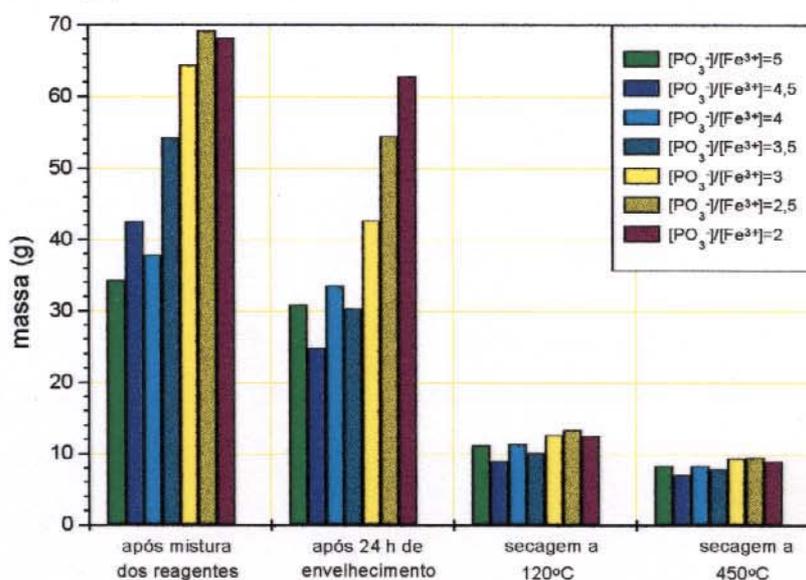
### 3.1 Géis preparados com diferentes relações $[\text{PO}_3^-]/[\text{Ca}^{2+}]$ e $[\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}]$

Na Figura 23 são apresentados as massas de gel de: (i) polifosfato de cálcio ou ferro (III) (logo após a mistura dos reagentes); (ii) os mesmos, após 24 h de envelhecimento; (iii) dos sólidos obtidos após a secagem a 120 °C, e (iv) dos resíduos de secagem a 450 °C nos ensaios realizados com diferentes relações: (a) polifosfato de cálcio e (b) polifosfato de ferro (III).

(a) polifosfato de cálcio



(b) polifosfato de ferro (III)



**Figura 23 (a) e (b).** Massas dos géis preparados após mistura dos reagentes, envelhecimento e secagens. (a) de polifosfato de cálcio, e (b) de polifosfato de ferro (III) com diferentes relações  $[\text{PO}_3^-]/[\text{cátions}]$

No caso do cálcio, o gel obtido em meio rico em fosfato ( $[\text{PO}_3^-]/[\text{Ca}^{2+}]=2$ ) possui uma maior quantidade de água fracamente ligada na rede (perdida a 120 °C), enquanto o gel obtido em meio rico em cálcio ( $[\text{PO}_3^-]/[\text{Ca}^{2+}]=0,5$ ) possui maior quantidade de água fortemente ligada (maior perda a 450 °C). No caso dos géis de polifosfato de ferro (III) a maior parte da água presente na estrutura é fracamente ligada, uma vez que é retirada na secagem a 120 °C. A distribuição da água (fraca e fortemente ligada) não é muito alterada em função da relação  $[\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  utilizada na mistura inicial dos reagentes, como pode ser observado na Tabela III na qual temos os dados de perda de massa relativa em cada uma das etapas de secagem dos géis de cálcio e ferro (III).

**Tabela III.** Porcentagens de perda de massa do gel na primeira etapa de secagem (a 120 °C) e na segunda etapa de secagem (a 450 °C).

relação $[\text{PO}_3^-]/[\text{cátion}]$	cátion	perda a 120°C (%)	perda a 450 °C (%)
0,5	$\text{Ca}^{2+}$	16	33
1,0	$\text{Ca}^{2+}$	40	20
1,5	$\text{Ca}^{2+}$	35	23
2,0	$\text{Ca}^{2+}$	41	20
2,0	$\text{Fe}^{3+}$	80	28
2,5	$\text{Fe}^{3+}$	76	29
3,0	$\text{Fe}^{3+}$	70	25
3,5	$\text{Fe}^{3+}$	67	22
4,0	$\text{Fe}^{3+}$	66	27
4,5	$\text{Fe}^{3+}$	64	21
5,0	$\text{Fe}^{3+}$	64	26

Os dados das massas de íons reagentes utilizados nas misturas e dos sólidos obtidos após a secagem a 450 °C dos géis, encontram-se na Tabela IV.

**Tabela IV.** Massas de íons ( $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $(\text{PO}_3^-)$ ) utilizadas nas misturas, e de sólidos secos obtidos a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , dos géis de polifosfato de cálcio ou de ferro (III), preparados com diferentes relações  $[\text{PO}_3^-]/[\text{cátion}]$ .

relação $[\text{PO}_3^-]/[\text{cátion}]$	cátion	massa de íons $\text{Ca}^{2+}$ ou $\text{Fe}^{3+}$ , $(\text{PO}_3^-)$ (g)	massa de sólidos secos a $450\text{ }^\circ\text{C}$ (g)
0,5	$\text{Ca}^{2+}$	2,38	0,72
1,0	$\text{Ca}^{2+}$	3,57	1,79
1,5	$\text{Ca}^{2+}$	4,75	3,08
2,0	$\text{Ca}^{2+}$	5,94	4,06
2,0	$\text{Fe}^{3+}$	6,42	8,38
2,5	$\text{Fe}^{3+}$	7,60	9,47
3,0	$\text{Fe}^{3+}$	8,79	9,41
3,5	$\text{Fe}^{3+}$	9,97	7,88
4,0	$\text{Fe}^{3+}$	11,16	7,03
4,5	$\text{Fe}^{3+}$	12,34	8,34
5,0	$\text{Fe}^{3+}$	13,53	8,32

As massas de sólidos secos obtidos após a secagem a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , no caso dos géis de polifosfato de cálcio, são menores do que as massas de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $(\text{PO}_3^-)$  adicionadas nas misturas. Portanto uma parcela da massa dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $(\text{PO}_3^-)$  foi perdida, solubilizada no líquido sobrenadante e/ou no líquido expelido durante o envelhecimento. As maiores perdas de íons ocorreram nas relações  $[\text{PO}_3^-]/[\text{Ca}^{2+}]$  mais baixas.

No caso dos géis de polifosfato de ferro (III), nos géis com  $[\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}] \leq 2,5$  que não apresentam separação de líquido sobrenadante, as massas de sólidos secos a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  são superiores às massas de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $(\text{PO}_3^-)$  utilizadas nas misturas iniciais. Isto indica que a estrutura destes géis, ao se formar, não inclui apenas água, mas também uma parcela dos contra-íons e co-íons presentes no meio reacional ( $\text{Na}^+$ ,  $(\text{NO}_3^-)$ ).

Já nos géis com  $[\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}] \geq 3,5$  que apresentam separação de líquido sobrenadante, as massas de sólidos secos a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  são inferiores às massas de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $(\text{PO}_3^-)$  utilizados nas misturas iniciais. Nestes géis, uma parcela da

massa dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $(\text{PO}_3^-)$  não foi utilizada na formação da estrutura, e, portanto, permaneceu solubilizada no líquido sobrenadante e/ou no líquido de sinérese.

O gel com  $[\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}]=3,0$  apresenta comportamento peculiar, uma vez que possui separação de líquido sobrenadante, e mesmo assim, a massa de sólidos secos a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  é superior à massa de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $(\text{PO}_3^-)$  utilizada na mistura inicial. Neste caso, mesmo que ocorra perda de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $(\text{PO}_3^-)$  com a separação de líquido sobrenadante e/ou líquido de sinérese, a estrutura formada por este gel deve conter uma quantidade significativa de contra-íons e co-íons presentes no meio ( $\text{Na}^+$ ,  $(\text{NO}_3^-)$ ).

Finalmente, observou-se nestes ensaios que as massas finais de sólidos secos a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  tendem a um valor aproximadamente constante ( $8,2\text{ g} \pm 1,2\text{ g}$ ), independente da relação  $[\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  utilizada na mistura inicial, enquanto as massas de sólidos dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $(\text{PO}_3^-)$  variam entre  $6,42\text{ g}$  e  $13,53\text{ g}$ . Nos géis de polifosfato de ferro (III) as maiores perdas de íons reagentes ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $(\text{PO}_3^-)$ ) ocorrem nas relações  $[\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}]$  mais altas.

Ao compararmos o sistema polifosfato de cálcio com o sistema polifosfato de ferro (III) notamos que:

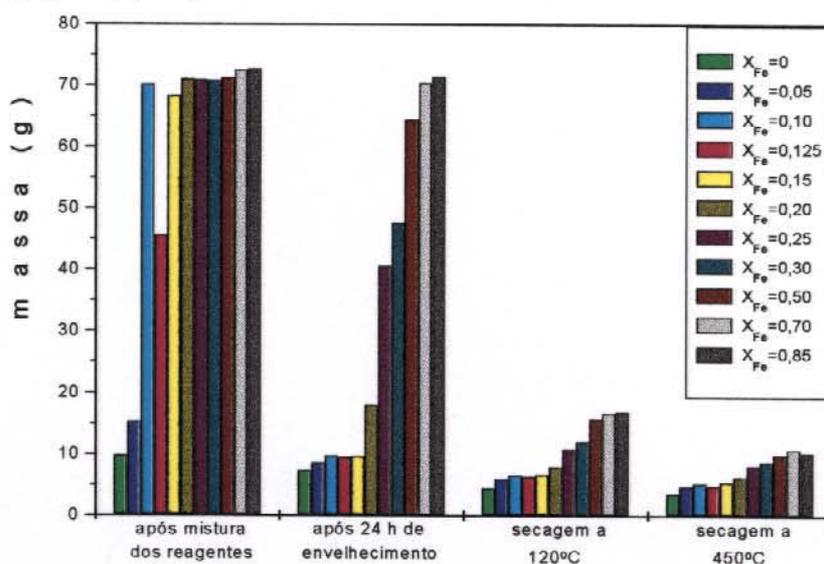
- (i) os géis de polifosfato de ferro (III) são mais hidratados que os géis de polifosfato de cálcio;
- (ii) observando os dados obtidos das secagens a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  e a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , a maior parte (64 a 80%) da água presente no gel de polifosfato de ferro (III) é fracamente ligada (perdida a  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ). Já no caso dos géis de polifosfato de cálcio, quanto menor a relação  $[\text{PO}_3^-]/[\text{Ca}^{2+}]$  utilizada na mistura dos reagentes, maior a quantidade de água fortemente ligada (perdida a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ) presente no gel;
- (iii) as massas de sólidos secos a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  dos géis de polifosfato de ferro (III), obtidas a partir de diferentes relações  $[\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}]$ , oscilam em torno de um valor aproximadamente constante, enquanto que no sistema do polifosfato de cálcio temos uma variação monótona nos valores obtidos com o aumento da quantidade de fosfato no sistema, e
- (iv) em todos os casos, as massas de sólidos secos obtidos dos géis de polifosfato de cálcio são inferiores às somas das massas dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $(\text{PO}_3^-)$ . Géis de

polifosfato de ferro (III), preparados com  $[\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}] \geq 3,5$  apresentam massas de sólidos secos inferiores às massas de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $(\text{PO}_3^-)$  utilizadas nas misturas iniciais, e géis preparados com  $[\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}] \leq 2,5$  possuem massas de sólidos secos a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  superiores às dos reagentes. Assim, na formação de géis de polifosfato de cálcio ocorre perda de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $(\text{PO}_3^-)$  solubilizados nos líquidos separados dos géis (líquido sobrenadante e/ou líquido de sinérese). A partir dos dados das secagens já é possível afirmar que, pelo menos em algumas amostras de polifosfato de ferro (III) ( $[\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}] \leq 2,5$ ) ocorre a incorporação de contra-íons e co-íons na estrutura do gel.

### 3.2 Géis preparados com relação $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=1$ e relação $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=2$

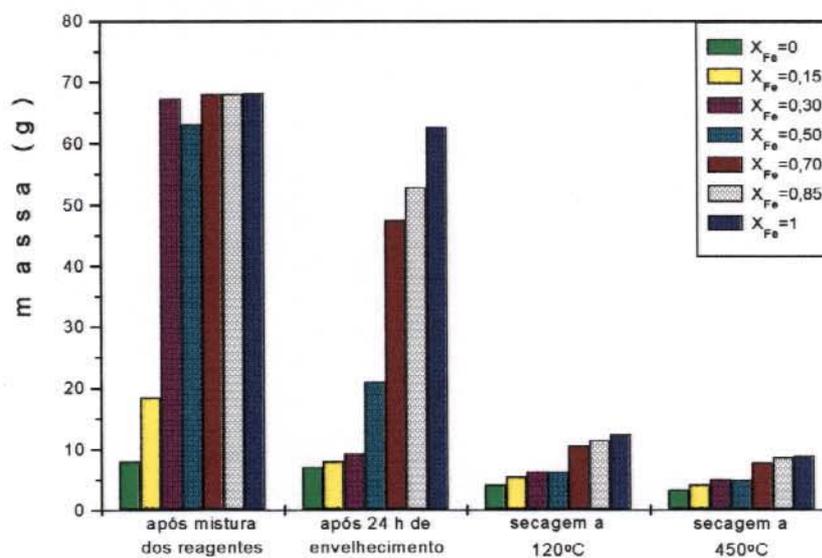
Na Figura 24 são apresentadas as massas de gel (logo após a mistura dos reagentes) e após 24 h de envelhecimento, e dos sólidos obtidos por secagem a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  e  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , nos ensaios realizados com diferentes  $X_{\text{Fe}}$  ( $X_{\text{Fe}}=[\text{Fe}^{3+}]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])$ ) (a) na relação  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=1$  e (b) na relação  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=2$ .

(a) relação  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=1$



**Figura 24 (a).** Massas de géis de polifosfato de cálcio ( $X_{\text{Fe}}=0$ ), polifosfato de cálcio e ferro (III) e polifosfato de ferro (III) ( $X_{\text{Fe}}=1$ ), após a mistura dos reagentes, envelhecimento e secagens preparadas na relação  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=1$

(b) relação  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=2$



**Figura 24 (b).** Massas de géis de polifosfato de cálcio ( $X_{\text{Fe}}=0$ ), polifosfato de cálcio e ferro (III) e polifosfato de ferro (III) ( $X_{\text{Fe}}=1$ ), após a mistura dos reagentes, envelhecimento e secagens preparadas na relação  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=2$ .

Na Tabela V temos os dados de perda de massa relativa em cada uma das etapas de secagem dos géis de polifosfato de cálcio, polifosfato de cálcio e ferro (III) e polifosfato de ferro (III) nas diferentes relações  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])$  utilizadas.

**Tabela V.** Porcentagens de perda de massa de gel na primeira etapa de secagem (a 120 °C) e na segunda etapa de secagem (a 450 °C).

$X_{Fe}$	$[PO_3^-]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=1$		$[PO_3^-]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=2$	
	perda a 120 °C (%)	perda a 450 °C (%)	perda a 120 °C (%)	perda a 450 °C (%)
0	40	20	41	20
0,05	31	20	*	*
0,10	32	20	*	*
0,125	32	24	*	*
0,15	31	19	32	24
0,20	56	21	*	*
0,25	73	18	*	*
0,30	75	27	32	19
0,50	76	37	70	21
0,70	76	35	78	27
0,85	76	39	78	25
1,0	-	-	80	28

\* não foi realizado experimento nestas condições.

Na relação  $[PO_3^-]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=1$ , os géis ricos em cálcio ( $X_{Fe} \leq 0,15$ ) possuem menos água em sua rede tal como no caso dos géis de polifosfato de cálcio. A quantidade de água fracamente ligada (perdida a 120 °C) é ligeiramente superior à de água fortemente ligada (perdida a 450 °C). À medida que aumenta a quantidade de íons ferro (III) no sistema, a quantidade de água fraca e fortemente ligada também aumenta. Já os géis ricos em ferro (III) ( $X_{Fe} \geq 0,50$ ) apresentam maior quantidade de água fracamente ligada (76%).

Na relação  $[PO_3^-]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=2$ , os géis ricos em cálcio ( $X_{Fe} \leq 0,30$ ) retêm pouca água, em sua maior parte fracamente ligada (perdida a 120 °C). Com a diminuição do teor de cálcio no sistema, a partir da amostra com  $X_{Fe}=0,50$ , os géis contêm maiores quantidades de água fracamente ligada (70-80%).

Na Tabela VI encontram-se as massas de íons reagentes ( $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $(PO_3^-)$ ) utilizadas nas misturas iniciais, e as massas de sólidos secos obtidos por secagem a 450 °C os géis de polifosfato de cálcio ( $X_{Fe}=0$ ), de cálcio e ferro (III), e ferro (III) ( $X_{Fe}=1$ ), na relação  $[PO_3^-]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=1$  e relação  $[PO_3^-]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=2$ .

**Tabela VI.** Massas de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{PO}_3^-$  utilizadas nas misturas iniciais, e de sólidos secos a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  dos géis de polifosfato de cálcio, polifosfato de ferro (III) e mistos nas relações  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=1$  e  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=2$ .

$X_{\text{Fe}}$	$[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=1$		$[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=2$	
	massa de $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $(\text{PO}_3^-)$ (g)	massa de sólidos secos a $450\text{ }^\circ\text{C}$ (g)	massa de $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $(\text{PO}_3^-)$ (g)	massa de sólidos secos a $450\text{ }^\circ\text{C}$ (g)
0	7,15	3,54	5,94	3,33
0,05	7,19	4,76	*	*
0,10	7,24	5,31	*	*
0,125	7,26	4,88	*	*
0,15	7,28	5,44	6,01	8,15
0,20	7,33	6,27	*	*
0,25	7,38	8,22	*	*
0,30	7,43	8,80	6,08	7,69
0,50	7,62	9,91	6,18	4,99
0,70	7,81	10,78	6,27	7,80
0,85	7,95	10,29	6,34	8,61
1,0	-	-	6,42	8,95

\* não foi realizado experimento nestas condições.

Na relação  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=1$ , os géis com  $X_{\text{Fe}} \leq 0,20$  depois de secos a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  tem uma massa inferior à massa dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $(\text{PO}_3^-)$ , o que mostra que uma parcela desses íons não é incorporada ao gel. Estes são os géis que apresentam a maior quantidade de líquido expulso na sinérese (exceção ao gel com  $X_{\text{Fe}}=0$ ). Alguns deles ( $X_{\text{Fe}}=0, 0,05, 0,125$  e  $0,15$ ) apresentam também separação de líquido sobrenadante, já na formação do gel. Os géis com  $X_{\text{Fe}} \geq 0,25$  depois de secos a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , tem massa de íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $(\text{PO}_3^-)$  superior à utilizada na mistura inicial. Nestes casos, além dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $(\text{PO}_3^-)$  deverão estar presentes quantidades significativas de contra-íons e co-íons ( $\text{Na}^+$  e  $(\text{NO}_3^-)$ ) na estrutura do gel, indicando que um aumento no teor de ferro neste sistema provoca um aumento na quantidade de contra-íons e co-íons retidos no gel. Há também uma aumento na massa de água do gel.

Na relação  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=2$ , observamos apenas dois casos nos quais a massa de sólidos obtidos a 450 °C é inferior à massa dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $(\text{PO}_3^-)$  inicialmente utilizada: são as amostras com  $X_{\text{Fe}}=0$  e  $X_{\text{Fe}}=0,50$ . Tais amostras apresentaram separação de líquido sobrenadante, logo após a mistura das soluções. Também nestes casos, uma fração dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $(\text{PO}_3^-)$  não é incorporada ao gel, devendo encontrar-se no líquido sobrenadante e/ou no líquido de sinérese.

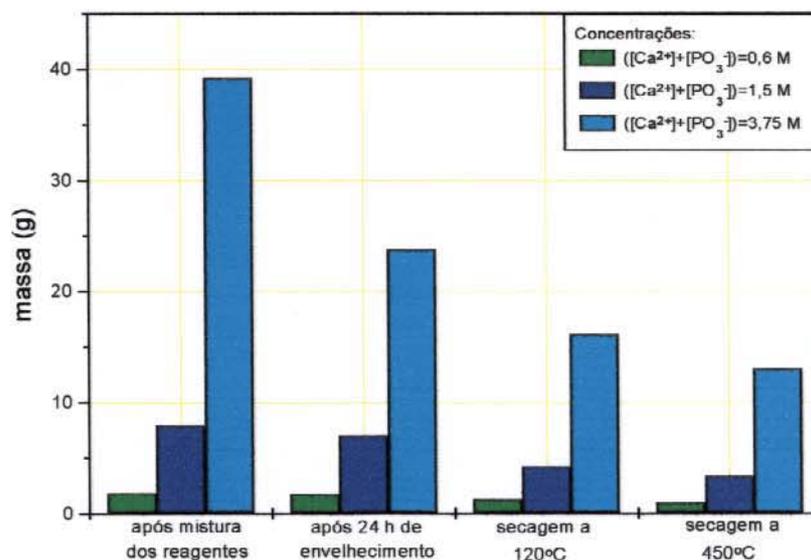
Nos géis preparados na relação  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=2$ , apenas duas amostras ( $X_{\text{Fe}}=0$  e 0,50) apresentaram massas de sólidos secos a 450°C menores que as massas utilizadas de íons reagentes, evidenciando que a presença de íons fosfato em maior concentração favorece a formação da rede do gel com uma maior retenção de contra e co-íons.

Portanto, a massa de sólidos secos obtidos a 450 °C nos diversos géis preparados varia não só com a relação  $[\text{PO}_3^-]/[\text{cátions}]$ , mas também, com a relação  $X_{\text{Fe}}$  dentro de uma relação  $[\text{PO}_3^-]/[\text{cátions}]$  fixa.

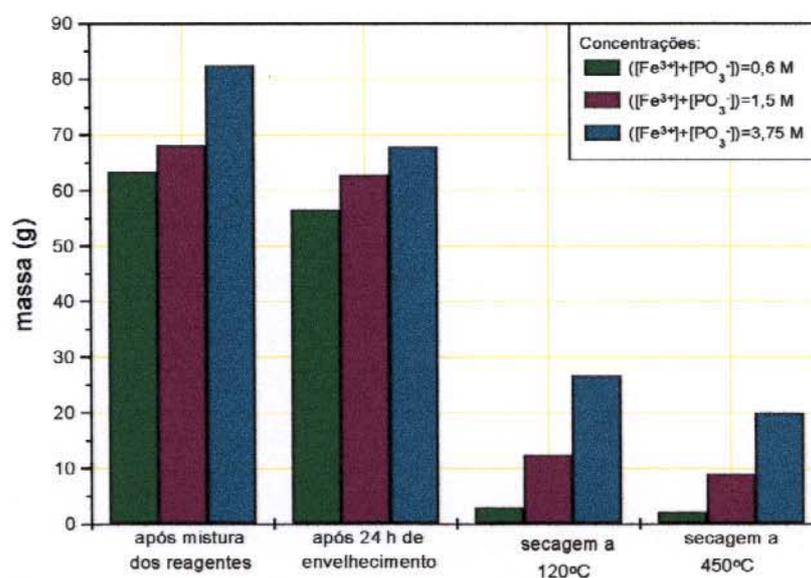
### **3.3 Géis preparados com diferentes concentrações totais iniciais de reagentes**

Na Figura 25 são apresentadas as massas de gel (logo após a mistura dos reagentes e após 24 h de envelhecimento), e dos sólidos após a secagem do gel a 120 °C e 450 °C, nos ensaios realizados com diferentes concentrações totais iniciais de íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $(\text{PO}_3^-)$  para (a) polifosfato de cálcio, (b) polifosfato de ferro (III) e (c) polifosfato de cálcio e ferro (III) ( $X_{\text{Fe}}=0,30$ ), na relação  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=2$ .

## (a) polifosfato de cálcio

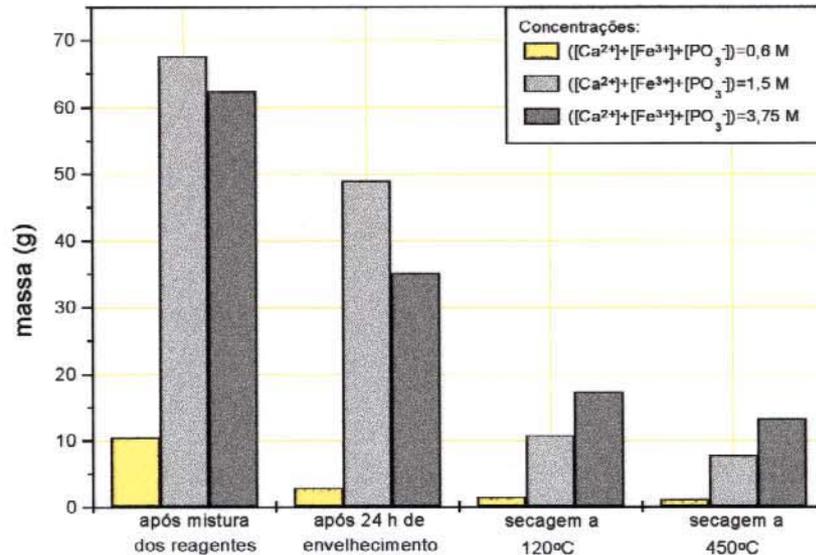


## (b) polifosfato de ferro (III)



**Figura 25 (a) e (b).** Massas de géis preparadas com diferentes concentrações totais iniciais de reagentes (0,6 a 3,75 M), após a mistura dos reagentes, envelhecimento e secagens, para (a) polifosfato de cálcio e (b) polifosfato de ferro (III).

(c) polifosfato de cálcio e ferro (III) ( $X_{Fe}=0,30$ )



**Figura 25 (c).** Massas de géis preparados com diferentes concentrações totais iniciais de reagentes (0,6 a 3,75 M), após a mistura dos reagentes, envelhecimento e secagens para o polifosfato de cálcio e ferro (III) com  $X_{Fe}=0,30$ .

Os dados das massas de íons  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $(PO_3^-)$  utilizadas nas misturas e dos sólidos obtidos após a secagem a 450 °C dos géis preparados com diferentes concentrações iniciais de reagentes de polifosfato de cálcio, polifosfato de ferro (III) e de polifosfato de cálcio e ferro (III) com  $X_{Fe}=0,30$  encontram-se na Tabela VII.

**Tabela VII.** Massas de íons ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $(\text{PO}_3^-)$ ) utilizadas nas misturas, e de sólidos secos obtidos a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , dos géis de polifosfato de cálcio, polifosfato de ferro (III) e de polifosfato de cálcio e ferro (III) preparados com diferentes concentrações totais iniciais de reagentes.

concentração (M)	polifosfato de cálcio		polifosfato de ferro (III)		polifosfato de cálcio e ferro (III) ( $X_{\text{Fe}}=0,30$ )	
	massa de íons $\text{Ca}^{2+}$ e $(\text{PO}_3^-)$ (g)	massa de sólidos secos a $450\text{ }^\circ\text{C}$ (g)	massa de íons $\text{Fe}^{3+}$ e $(\text{PO}_3^-)$ (g)	massa de sólidos secos a $450\text{ }^\circ\text{C}$ (g)	massa de íons $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ e $(\text{PO}_3^-)$ (g)	massa de sólidos secos a $450\text{ }^\circ\text{C}$ (g)
0,6	2,38	0,95	2,57	2,03	2,44	1,07
1,5	5,94	3,33	6,42	8,95	6,08	7,69
3,75	14,86	12,97	16,04	19,95	15,21	13,22

O gel de polifosfato de cálcio preparado com a maior concentração total inicial de reagentes contém maior quantidade de água que os outros géis, logo após a mistura das soluções, mas em qualquer um dos casos, temos perda de íons ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $(\text{PO}_3^-)$ ) solubilizados no líquido sobrenadante e/ou no líquido de sinérese. A massa de sólido obtido por secagem a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  é inferior à soma das massas de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $(\text{PO}_3^-)$  utilizadas na mistura inicial (Tabela VII). Em todas as concentrações estudadas ocorre separação de líquido sobrenadante. A fração da massa de reagentes não incorporada na formação da rede do gel é menor no sistema mais concentrado.

Os géis de polifosfato de ferro (III) ( $[\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}]=2$ ) preparados com diferentes concentrações totais iniciais de reagentes não apresentam separação de líquido sobrenadante, apenas de líquido de sinérese. No sistema preparado com concentração total inicial menor, a massa de sólidos secos a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  é menor do que a massa de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $(\text{PO}_3^-)$  (Tabela VII). Nos outros dois casos, com concentrações intermediária e maior, observamos o contrário: as massas de sólidos secos a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  são superiores às massas de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $(\text{PO}_3^-)$  utilizadas nas misturas iniciais. Isto mostra que, em sistemas mais concentrados, ocorre a

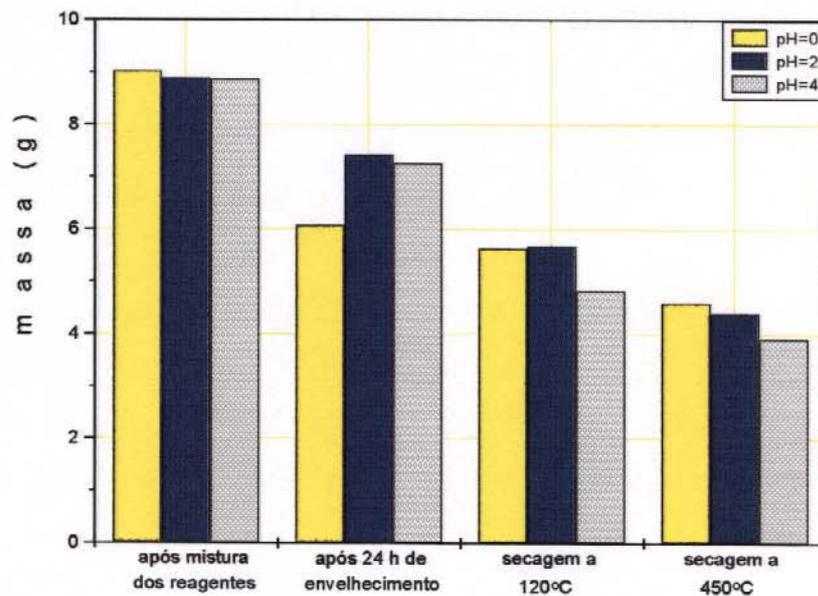
formação de maior quantidade de gel que, por sua vez, pode reter mais água, contra e co-íons em sua estrutura.

Para os géis preparados com diferentes concentrações iniciais totais de reagentes com  $X_{Fe}=0,30$  também temos perda de íons  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $(PO_3^-)$  solubilizados no líquido sobrenadante e/ou no líquido de sinérese. Como nos casos anteriores, a quantidade de íons  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $(PO_3^-)$  não incorporada na rede é maior nos sistemas com menor concentração total inicial de reagentes.

Comparando os sistemas de polifosfato de cálcio, polifosfato de ferro (III) e de polifosfato de cálcio e ferro (III), preparados com diferentes concentrações totais iniciais de reagentes, constatamos que os géis de polifosfato de ferro (III), e de polifosfato de cálcio e ferro (III), retêm mais água fracamente ligada que os géis de polifosfato de cálcio (maior perda de massa a 120 °C). Em todos os casos, as perdas de massa são maiores nas misturas preparadas com concentração total inicial de reagentes menor.

#### **3.4 Géis preparados com soluções de nitrato de cálcio com diferentes pHs, na relação $[PO_3^-]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=2$**

Na Figura 26 são apresentadas as massas de: (i) gel de polifosfato de cálcio logo após a mistura dos reagentes; (ii) o mesmo, após 24 h de envelhecimento; (iii) do sólido obtido após a secagem a 120 °C, (iv) resíduo de secagem a 450 °C, nos ensaios realizados com soluções de nitrato de cálcio com diferentes pHs, na relação  $[PO_3^-]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=2$ .



**Figura 26.** Massas de géis de polifosfato de cálcio preparados com soluções de nitrato de cálcio com diferentes pHs (0-4), após a mistura dos reagentes, envelhecimento e secagens.

O gel preparado com solução de nitrato de cálcio com pH=0 apresenta a menor perda de massa com a secagem a 120 °C (7%) em comparação com os demais géis de polifosfato de cálcio preparados com soluções de nitrato de cálcio com pH=2 e pH=4 que perdem de 23% a 33% da sua massa na secagem a 120 °C. Os sólidos secos a 120 °C perdem de 18% a 23% de massa na secagem a 450 °C.

Quanto as massas de sólidos secos a 450 °C, todas são inferiores às massas de íons ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $(\text{PO}_3^-)$ ) utilizadas nas misturas iniciais, indicando que ocorre perda de material não reagido no líquido expulso pelo gel, independente do pH da solução de nitrato de cálcio utilizada na síntese, na faixa de pHs (0-4) testada.

#### 4. Distribuição dos íons e uniformidade de composição microscópica

##### 4.1 Géis preparados com relação $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=1$ e $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=2$ .

As análises utilizando microsonda de raios-X acoplada ao MEV foram feitas sobre frações das pastilhas com área de aproximadamente  $16 \text{ mm}^2$ , obtidas dos sólidos secos a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em cada análise, três regiões distintas com cerca de  $0,32 \text{ mm}^2$  cada, foram utilizadas na determinação quantitativa de sódio, cálcio, ferro e fósforo.

Na Tabela VIII são apresentados os resultados das análises das amostras obtidas com relação  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=1$ .

**Tabela VIII.** Distribuição da composição molar nos sólidos após secagem a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , das diferentes frações (líquido sobrenadante, líquido de sinérese e gel) obtidos a partir da mistura de soluções de nitrato de cálcio e de nitrato de cálcio e nitrato de ferro (III) com polifosfato de sódio. Relação  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=1$ .

$X_{\text{Fe}}$	Massa (g)	$n_{\text{Na}^+}^{(a)}$ ( $\times 10^3$ )	$n_{\text{Ca}^{2+}}$ ( $\times 10^3$ )	$n_{\text{Fe}^{3+}}$ ( $\times 10^3$ )	$n_{\text{PO}_3^-}$ ( $\times 10^3$ )	$n_{\text{H}_2\text{O}}^{(b)}$	$n_{\text{NO}_3^-}^{(c)}$ ( $\times 10^3$ )	
	Líquido sobrenadante	61,58	26,1 $\pm$ 5,5 <sup>(d)</sup>	46,6 $\pm$ 2,0	-	24,7 $\pm$ 3,6	2,92	80,65
0	Líquido de sinérese	2,38	12,3 $\pm$ 3,1	1,1 $\pm$ 0,3	-	1,9 $\pm$ 0,4	0,11	-
	Gel	7,34	21,7 $\pm$ 7,7	12,3 $\pm$ 1,8	-	33,4 $\pm$ 3,3	0,16	2,56
	Líquido sobrenadante	54,64	30,2 $\pm$ 4,7	34,1 $\pm$ 1,3	0,5 $\pm$ 0,1	18,6 $\pm$ 1,9	2,40	
0,05	Líquido de sinérese	6,61	7,6 $\pm$ 1,9	5,9 $\pm$ 0,9	0,05 $\pm$ 0,02	2,5 $\pm$ 0,3	0,28	
	Gel	8,59	22,2 $\pm$ 5,6	17,1 $\pm$ 1,4	2,5 $\pm$ 0,2	38,9 $\pm$ 2,0	0,15	5,6
	Líquido sobrenadante	-	-	-	-	-	-	
0,10	Líquido de sinérese	60,43	35,4 $\pm$ 1,5	39,2 $\pm$ 0,8	1,3 $\pm$ 0,2	20,34 $\pm$ 0,8	2,63	
	Gel	9,75	24,6 $\pm$ 1,5	14,7 $\pm$ 0,8	4,6 $\pm$ 0,2	39,7 $\pm$ 0,8	0,17	12,37
	Líquido sobrenadante	25,10	24,6 $\pm$ 10,2	17,1 $\pm$ 1,8	0,7 $\pm$ 0,3	11,2 $\pm$ 0,7	1,10	
0,125	Líquido de sinérese	36,13	20,5 $\pm$ 6,9	22,4 $\pm$ 4,3	0,7 $\pm$ 0,1	12,1 $\pm$ 2,3	1,62	
	Gel	9,47	14,9 $\pm$ 3,3	12,9 $\pm$ 2,4	6,2 $\pm$ 0,4	36,8 $\pm$ 3,1	0,17	12,5
	Líquido sobrenadante	1,4	4,0 $\pm$ 1,0	0,4 $\pm$ 0,3	0,1 $\pm$ 0,04	0,3 $\pm$ 0,1	0,06	
0,15	Líquido de sinérese	58,72	37,5 $\pm$ 6,2	37,4 $\pm$ 3,3	0,2 $\pm$ 0,1	24,6 $\pm$ 6,3	2,56	
	Gel	9,65	18,5 $\pm$ 5,3	13,1 $\pm$ 3,1	8,7 $\pm$ 0,2	35,1 $\pm$ 6,3	0,16	19,8

Continuação da Tabela VIII.

$X_{Fe}$		Massa (g)	$n_{Na^{+}}$ <sup>(a)</sup> ( $\times 10^3$ )	$n_{Ca^{2+}}$ ( $\times 10^3$ )	$n_{Fe^{3+}}$ ( $\times 10^3$ )	$n_{PO_3^{-}}$ ( $\times 10^3$ )	$n_{H_2O}$ <sup>(b)</sup>	$n_{NO_3^{-}}$ <sup>(c)</sup> ( $\times 10^3$ )
	Líquido sobrenadante	-	-	-	-	-	-	-
0,20	Líquido de sinérese	53,00	33,9 $\pm$ 2,7 <sup>(d)</sup>	34,9 $\pm$ 0,4	1,7 $\pm$ 0,3	20,5 $\pm$ 0,9	2,29	
	Gel	18,01	26,1 $\pm$ 2,7	13,0 $\pm$ 0,4	10,3 $\pm$ 0,3	39,5 $\pm$ 0,9	0,56	23,45
	Líquido sobrenadante	-	-	-	-	-	-	-
0,25	Líquido de sinérese	30,30	13,4 $\pm$ 6,9	19,9 $\pm$ 1,1	0,6 $\pm$ 0,3	7,3 $\pm$ 1,0	1,33	
	Gel	40,62	46,6 $\pm$ 6,9	25,0 $\pm$ 1,1	14,5 $\pm$ 0,3	52,8 $\pm$ 1,0	1,66	18,67
	Líquido sobrenadante	-	-	-	-	-	-	-
0,30	Líquido de sinérese	23,08	21,3 $\pm$ 4,4	7,9 $\pm$ 0,9	0,5 $\pm$ 0,1	3,8 $\pm$ 0,5	1,02	43,70
	Gel	47,75	38,7 $\pm$ 4,4	34,0 $\pm$ 0,9	17,6 $\pm$ 0,2	56,2 $\pm$ 0,5	1,98	18,2
	Líquido sobrenadante	-	-	-	-	-	-	-
0,50	Líquido de sinérese	6,77	11,8 $\pm$ 0,7	1,0 $\pm$ 0,3	0,6 $\pm$ 0,2	0,6 $\pm$ 0,3	0,29	
	Gel	64,47	48,2 $\pm$ 0,7	28,9 $\pm$ 0,3	29,5 $\pm$ 0,2	59,5 $\pm$ 0,3	2,71	21,0
	Líquido sobrenadante	-	-	-	-	-	-	-
0,70	Líquido de sinérese	2,04	8,7 $\pm$ 2,3	0,4 $\pm$ 0,03	1,1 $\pm$ 0,04	0,5 $\pm$ 0,04	0,09	
	Gel	70,42	51,4 $\pm$ 2,2	17,6 $\pm$ 0,03	41,0 $\pm$ 0,04	59,6 $\pm$ 0,04	2,98	30,7
	Líquido sobrenadante	-	-	-	-	-	-	-
0,85	Líquido de sinérese	1,23	2,4 $\pm$ 1,1	0,2 $\pm$ 0,1	1,0 $\pm$ 1,3	0,2 $\pm$ 0,1	0,05	
	Gel	71,49	57,7 $\pm$ 1,1	8,8 $\pm$ 0,1	50,0 $\pm$ 1,3	59,8 $\pm$ 0,1	3,03	17,6

(a) - n = número de mois;

(b) - água fracamente ligada, calculada usando-se a perda de massa a 120°C;

(c) - valores calculados pelo balanço de massa, e

(d) - desvios calculados a partir de triplicatas, isto é, a partir de três regiões diferentes da amostra.

A amostra obtida com  $X_{Fe}=0$  possui 36% de  $Na^{+}$ , 21% de  $Ca^{2+}$  e 55% de  $(PO_3^{-})$  da massa destes íons, utilizadas nas misturas iniciais, retidos no gel. Praticamente todo  $Ca^{2+}$  e  $(PO_3^{-})$  não incorporados no gel, se encontram no líquido sobrenadante. A maior parte do  $Na^{+}$  (43%) encontra-se no líquido sobrenadante, mas uma fração significativa (20%) encontra-se no líquido de sinérese.

Na amostra preparada com  $X_{Fe}=0,05$  a distribuição do  $Na^{+}$ ,  $Ca^{2+}$  e  $(PO_3^{-})$  nas três frações (líquido sobrenadante, líquido de sinérese e gel) é semelhante a da amostra com  $X_{Fe}=0$ . A maior parte do Fe (III) adicionado (84%) fica retido no gel.

As amostras com  $X_{Fe}=0,10$  e com  $X_{Fe}=0,20$  não apresentam separação de líquido sobrenadante, mas têm grandes perdas no líquido de sinérese de todos os elementos.

Na amostra com  $X_{Fe}=0,125$ , o gel possui 25% do  $Na^+$  e do  $Ca^{2+}$  adicionados na mistura, além de 82% do Fe (III) e 62% do  $(PO_3^-)$ .

Na amostra com  $X_{Fe}=0,15$ , apesar de apresentar separação de líquido sobrenadante, as maiores perdas dos reagentes ocorrem no líquido de sinérese. O gel desta amostra apresenta um padrão de distribuição dos elementos, muito semelhante ao do gel da amostra com  $X_{Fe}=0$ .

As amostras com  $X_{Fe} \geq 0,25$  não apresentam separação de líquido sobrenadante e os géis obtidos possuem o mesmo padrão de distribuição dos elementos: praticamente todo Fe (III) e  $(PO_3^-)$  fica retido no gel juntamente com a maior parte do  $Ca^{2+}$  e do  $Na^+$ . Observou-se que à medida que  $X_{Fe}$  torna-se maior, isto é, à medida que se aumenta a quantidade de Fe (III) adicionada na mistura, as redes formadas retêm praticamente todos os íons  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $(PO_3^-)$  e grande parte do  $Na^+$  presente no meio reacional.

Na Tabela VIII acima, também é apresentada a distribuição da água que foi retirada a 120 °C de cada amostra, bem como as quantidades de nitrato encontradas.

Os géis obtidos das amostras com  $X_{Fe} \leq 0,15$  retêm em suas estruturas aproximadamente de 6% a 8% da massa total de água carregada no sistema. O restante da água fica distribuída nos líquidos sobrenadante e de sinérese. Os géis das amostras com  $0,20 \leq X_{Fe} \leq 0,30$  retêm de 20% a 50% da quantidade total de água introduzida na mistura e o restante encontra-se todo no líquido de sinérese. Para as demais amostras ( $X_{Fe} \geq 0,50$ ) de 90 a 98% da água fica retida no gel.

As quantidades de  $(NO_3^-)$  foram estimadas através de um balanço de material após a secagem a 450 °C, de modo a fornecer uma indicação da distribuição do mesmo entre as três frações obtidas nas misturas (líquido sobrenadante, líquido de sinérese e gel).

Comparando as quantidades de  $(NO_3^-)$  encontradas nas frações (líquido sobrenadante, líquido de sinérese e gel) de cada amostra com a quantidade de  $(NO_3^-)$  carregada inicialmente verifica-se que ocorre perda elevada de nitrato durante a secagem a 120 °C (da ordem de 30% a 55%). Mesmo com essa perda

elevada de  $(\text{NO}_3^-)$  é possível verificar que, embora uma grande parte do  $(\text{NO}_3^-)$  seja encontrado nos líquidos sobrenadantes e líquidos de sinérese, a quantidade de  $(\text{NO}_3^-)$  presente nos géis é significativa.

O número de móis de  $(\text{NO}_3^-)$  retidos na rede dos géis obtidos das amostras com diferentes  $X_{\text{Fe}}$  varia. Para os géis com  $X_{\text{Fe}} \leq 0,125$  a quantidade de  $(\text{NO}_3^-)$  retida ( $5,6 \times 10^{-3}$  a  $12,5 \times 10^{-3}$  móis) é de 2% a 10% do  $(\text{NO}_3^-)$  presente no meio reacional. Neste géis, (no caso das amostras que apresentam separação de líquido sobrenadante) as maiores quantidades de  $(\text{NO}_3^-)$  são encontradas no líquido sobrenadante. Para os géis com  $0,15 \leq X_{\text{Fe}} \leq 0,85$  a quantidade de  $(\text{NO}_3^-)$  encontrada ( $17,6 \times 10^{-3}$  a  $30,7 \times 10^{-3}$  móis) é de 15% a 19% da quantidade de  $(\text{NO}_3^-)$  presente no meio reacional. A maior quantidade de  $(\text{NO}_3^-)$  foi encontrada no gel preparado com  $X_{\text{Fe}} = 0,70$ .

Na Tabela IX são apresentados os resultados das análises das amostras obtidas das misturas realizadas com relação  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=2$ .

**Tabela IX.** Distribuição da composição molar nos sólidos após secagem a  $120^\circ\text{C}$ , das diferentes frações (líquido sobrenadante, líquido de sinérese e gel) obtidos a partir da mistura de soluções de nitrato de cálcio e de nitrato de cálcio e nitrato de ferro (III) com polifosfato de sódio. Relação  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=2$ .

$X_{\text{Fe}}$		Massa (g)	$n_{\text{Na}^+}^{(a)}$ ( $\times 10^3$ )	$n_{\text{Ca}^{2+}}$ ( $\times 10^3$ )	$n_{\text{Fe}^{3+}}$ ( $\times 10^3$ )	$n_{\text{PO}_3^-}$ ( $\times 10^3$ )	$n_{\text{H}_2\text{O}}^{(b)}$	$n_{\text{NO}_3^-}^{(c)}$ ( $\times 10^3$ )
	Líquido sobrenadante	59,58	50,5 $\pm$ 5,3 <sup>(d)</sup>	23,3 $\pm$ 3,3	-	53,1 $\pm$ 3,1	2,89	
0	Líquido de sinérese	0,92	1,9 $\pm$ 1,0	1,3 $\pm$ 0,6	-	1,4 $\pm$ 0,6	0,04	
	Gel	7,04	7,7 $\pm$ 4,3	5,4 $\pm$ 2,6	-	5,6 $\pm$ 2,6	0,16	40,3
	Líquido sobrenadante	-	-	-	-	-	-	-
0,15	Líquido de sinérese	16,39	14,4 $\pm$ 2,4	7,1 $\pm$ 1,7	0,5 $\pm$ 0,3	5,8 $\pm$ 2,9	0,78	
	Gel	51,84	45,7 $\pm$ 2,4	18,4 $\pm$ 1,7	4,0 $\pm$ 0,3	54,3 $\pm$ 2,9	2,26	29,9
	Líquido sobrenadante	-	-	-	-	-	-	-
0,30	Líquido de sinérese	18,61	15,7 $\pm$ 0,8	4,2 $\pm$ 2,1	0,2 $\pm$ 0,1	2,6 $\pm$ 1,4	0,90	
	Gel	48,98	44,4 $\pm$ 0,8	16,7 $\pm$ 2,1	8,8 $\pm$ 0,1	57,5 $\pm$ 1,4	2,12	15,7
	Líquido sobrenadante	5,23	6,1 $\pm$ 1,7	0,5 $\pm$ 0,2	0,5 $\pm$ 0,2	3,2 $\pm$ 1,5	0,24	
0,50	Líquido de sinérese	42,20	24,2 $\pm$ 1,7	9,3 $\pm$ 0,2	1,7 $\pm$ 0,3	19,0 $\pm$ 1,6	2,05	
	Gel	20,96	29,7 $\pm$ 3,4	5,2 $\pm$ 0,3	12,9 $\pm$ 0,4	37,9 $\pm$ 2,4	0,81	6,2

Continuação da Tabela IX.

$X_{Fe}$		Massa (g)	$n_{Na^{+}}$ <sup>(a)</sup> ( $\times 10^3$ )	$n_{Ca^{2+}}$ ( $\times 10^3$ )	$n_{Fe^{3+}}$ ( $\times 10^3$ )	$n_{PO_3^-}$ ( $\times 10^3$ )	$n_{H_2O}$ <sup>(b)</sup>	$n_{NO_3^-}$ <sup>(c)</sup> ( $\times 10^3$ )
	Líquido sobrenadante	-	-	-	-	-	-	-
0,70	Líquido de sinérese	20,58	19,4 $\pm$ 6,6 <sup>(d)</sup>	1,4 $\pm$ 0,3	2,0 $\pm$ 0,8	4,7 $\pm$ 1,4	1,02	
	Gel	47,47	40,7 $\pm$ 6,6	7,6 $\pm$ 0,3	19,0 $\pm$ 0,8	55,3 $\pm$ 1,4	2,04	18,2
	Líquido sobrenadante	-	-	-	-	-	-	-
0,85	Líquido de sinérese	15,24	1,9 $\pm$ 0,3	1,1 $\pm$ 0,2	0,4 $\pm$ 0,3	1,2 $\pm$ 0,4	0,75	
	Gel	52,17	58,2 $\pm$ 0,4	3,4 $\pm$ 0,2	25,0 $\pm$ 0,4	58,9 $\pm$ 0,4	2,29	17,6
	Líquido sobrenadante	-	-	-	-	-	-	-
1	Líquido de sinérese	5,41	5,1 $\pm$ 0,3	-	0,7 $\pm$ 0,2	0,6 $\pm$ 0,2	0,25	
	Gel	62,74	54,9 $\pm$ 0,4	-	29,4 $\pm$ 0,2	59,4 $\pm$ 0,2	2,80	21,8

(a) - n = número de mols;

(b) - água fracamente ligada, calculada usando-se a perda de massa a 120°C;

(c) - valores calculados pelo balanço de massa, e

(d) - desvios calculados a partir de triplicatas, isto é, a partir de três regiões diferentes da amostra.

O gel de polifosfato de cálcio ( $X_{Fe}=0$ ) forma-se com 18% do  $Ca^{2+}$  e 9% do  $(PO_3^-)$  presente no meio reacional. É um gel que retém pouca água em sua estrutura, mas arrasta grande quantidade do nitrato do meio reacional (67%). Este gel perde pouco material durante a sinérese, ficando praticamente todo o material não reagido no líquido sobrenadante.

A amostra com  $X_{Fe}=0,50$  é uma exceção às amostras preparadas nesta relação porque é a única que apresenta líquido sobrenadante e este contém mais  $Ca^{2+}$  que o gel. Mesmo assim, as maiores perdas de íons  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $(PO_3^-)$  ocorrem durante o envelhecimento do gel. Dos géis que contém Fe (III), é o gel que menos retém água e  $(NO_3^-)$  (apenas 8% da quantidade inicialmente adicionada) em sua estrutura.

Nos géis de polifosfato de cálcio e ferro (III) (relação  $[PO_3^-]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=2$ ) a maior fração dos íons  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $(PO_3^-)$  é sempre encontrada no gel, exceto em poucos casos como, por exemplo, o gel com  $X_{Fe}=0,50$  e o gel isento de Fe (III), descritos acima.

O gel de polifosfato de ferro (III) contém praticamente todo  $Fe^{3+}$  e  $(PO_3^-)$  adicionados, com uma pequena parte de  $Na^+$  (12,5%). Uma quantidade mínima de  $Fe^{3+}$  e  $(PO_3^-)$  (de 1,5 a 2%) é eliminada no líquido de sinérese. As relações de

concentrações de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $(\text{PO}_3^-)$  no líquido de sinérese e no gel são respectivamente 1,14, 0,19 e 1,38. Isto significa que o líquido de sinérese é menos concentrado em  $\text{Fe}^{3+}$  do que o gel, mas apresenta concentração iônica dentro da mesma ordem de grandeza das concentrações do gel.

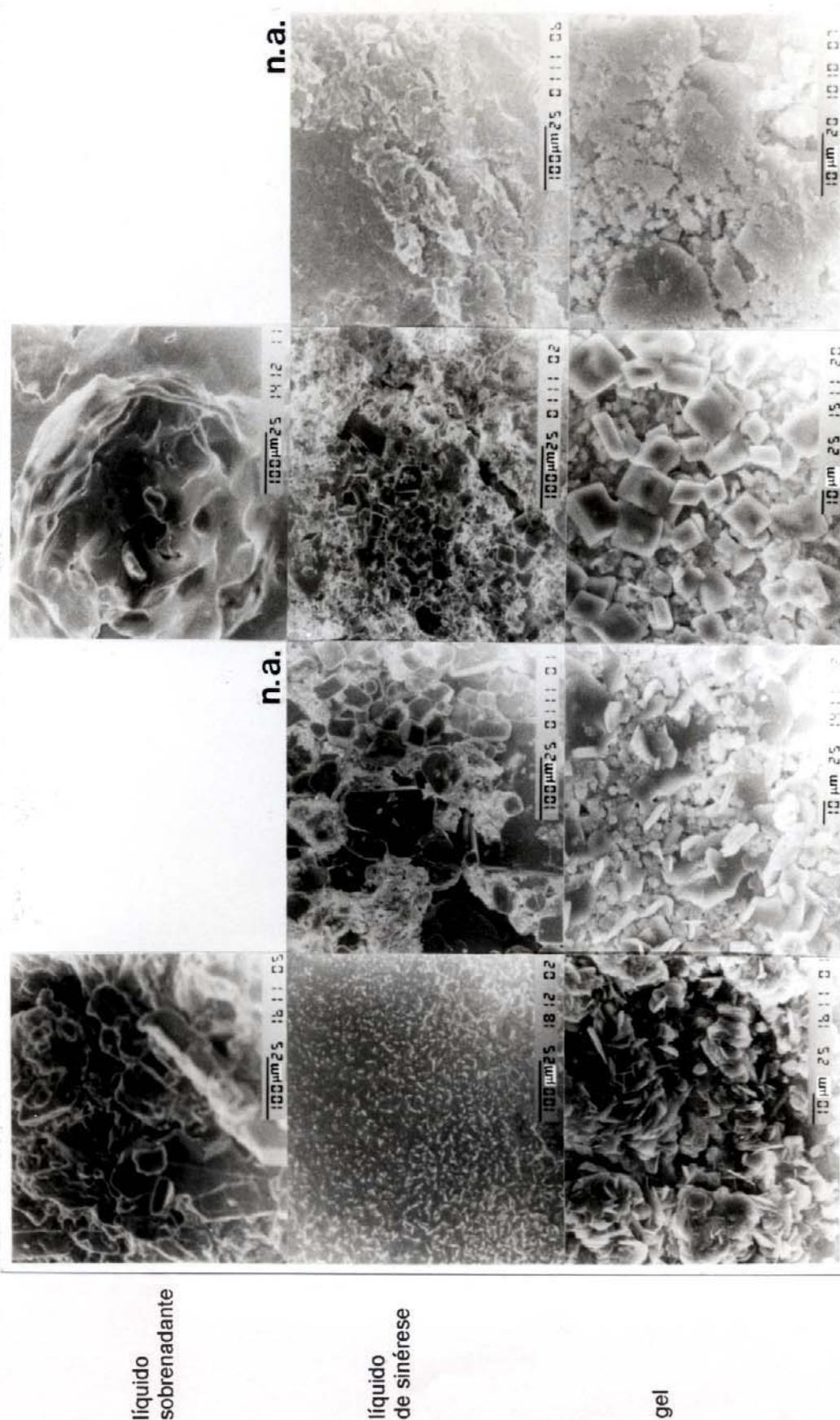
Com relação à uniformidade de composição microscópica dos sólidos obtidos da secagem dos líquidos sobrenadantes, líquidos de sinérese e géis de polifosfato de cálcio e polifosfato de cálcio e ferro (III) preparados na relação  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=1$  com  $X_{\text{Fe}} \leq 0,15$  apresentam uma não uniformidade de composição química, evidenciada pelos desvios padrões elevados nas análises de sódio, cálcio e fósforo. Estas diferenças indicam que depois de secas as amostras possuem domínios de composição química distinta.

No caso dos sólidos obtidos das secagens das frações com  $X_{\text{Fe}} \geq 0,20$ , observa-se heterogeneidade de composição química principalmente nos sólidos obtidos da secagem do líquido de sinérese, com as maiores variações encontradas nos conteúdos de sódio.

As três frações (líquido sobrenadante, líquido de sinérese e gel) das misturas preparadas com  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=2$  possuem uma maior homogeneidade química de composição quando comparadas às frações das amostras da relação  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=1$ . Neste caso independente da fração analisada, as maiores diferenças são encontradas nos conteúdos de Na.

#### 4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas a partir de pastilhas preparadas com os sólidos secos a 120 °C de cada fração existente (líquido sobrenadante, líquido de sinérese e gel) de amostras com diferentes  $X_{\text{Fe}}$  na relação  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=2$ , e são apresentadas na Figura 27.



**Figura 27** . Micrografias obtidas por MEV das superfícies de pastilhas preparadas com frações (secas a 120 °C) das amostras de polifosfato de cálcio (a)  $X_{Fe}=0$ ; polifosfatos de cálcio e ferro (III): (b)  $X_{Fe}=0,30$ , e (c)  $X_{Fe}=0,50$ ; e polifosfato de ferro (III) (d)  $X_{Fe}=1$ , com relação  $[PO_3] / ([Ca^{2+}] + [Fe^{3+}]) = 2$ . n.a. - a amostra não apresenta esta fração.

As micrografias obtidas da amostra com  $X_{Fe}=0$  (polifosfato de cálcio), apresentam: na fração dos sólidos obtidos do líquido sobrenadante, alguns paralelepípedos e placas sobrepostas; nos sólidos obtidos do líquido de sinérese temos várias estruturas na forma de placas espessas parcialmente coalescidas, e no gel temos estruturas na forma de lâminas finas sobrepostas.

No caso da amostra preparada com  $X_{Fe}=0,30$  (polifosfato de cálcio e ferro (III)) na micrografia do líquido de sinérese, vemos vários paralelepípedos com diferentes tamanhos e todos bem maiores do que as estruturas em forma de placas e agulhas que podem ser vistas na micrografia do gel.

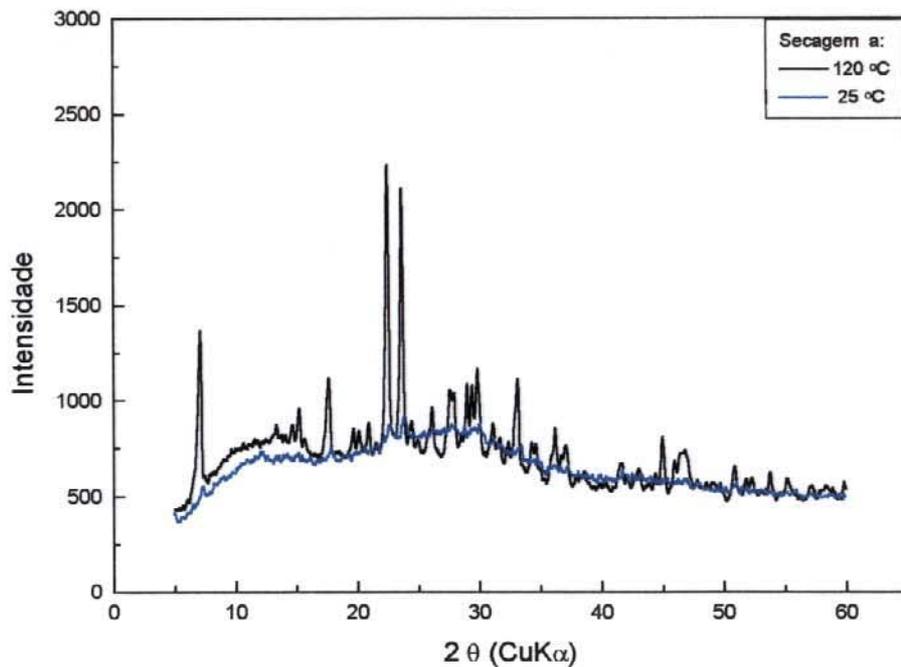
Na amostra de polifosfato de cálcio e ferro (III) preparada com  $X_{Fe}=0,50$ , a micrografia dos sólidos do líquido sobrenadante, não mostra nenhuma estrutura com forma geométrica definida. Na micrografia dos sólidos do líquido de sinérese, vemos algumas estruturas retangulares (mal-formadas) e, na micrografia do gel, vemos vários paralelepípedos na superfície da amostra analisada.

Nas micrografias da amostra com  $X_{Fe}=1$  (polifosfato de ferro (III)), nota-se a presença de estruturas com formato de placas, tanto nos sólidos obtidos do líquido de sinérese quanto nos sólidos obtidos do gel.

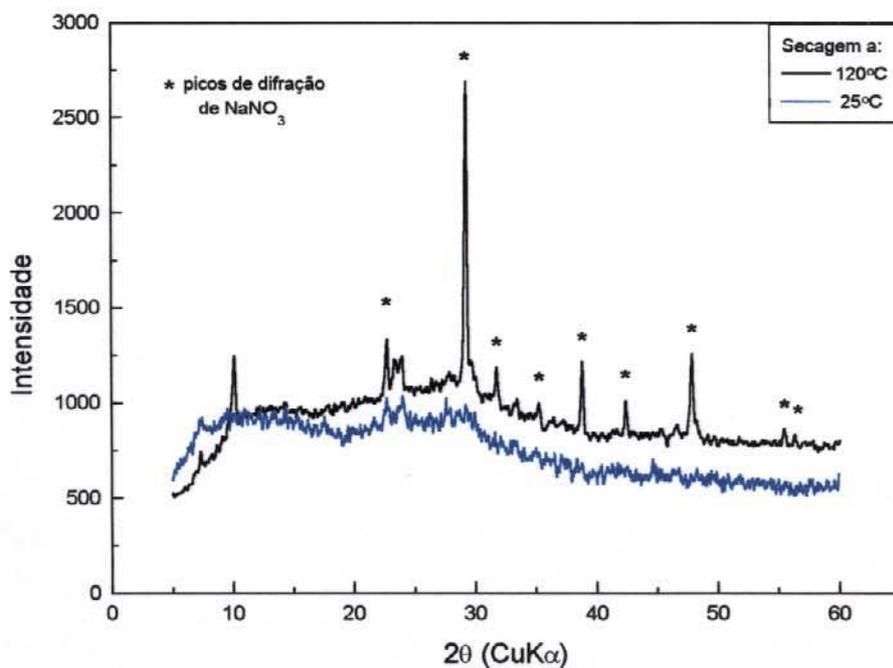
As micrografias dos géis de polifosfatos mistos, com  $X_{Fe}=0,30$  e  $X_{Fe}=0,50$  indicam que, ocorre pelo menos em parte do material, a formação de estruturas cristalinas (agulhas e paralelepípedos).

### 4.3 Difractometria de raios-X

Nas Figuras 28 e 29 são apresentados os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras dos sólidos dos géis das amostras correspondentes aos máximos de sinérese nas duas relações  $[PO_3]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])$  estudadas. Alíquotas das amostras foram secas a 25 °C (dessecador com sílica gel) e a 120°C (estufa).



**Figura 28.** Difratomogramas de raios-X dos sólidos obtidos dos géis de polifosfato de cálcio e ferro (III) com  $X_{Fe}=0,10$ , secos em estufa a 120°C e em dessecador com sílica-gel a 25 °C, na relação  $[PO_3]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=1$ .



**Figura 29.** Difratomogramas de raios-X dos sólidos obtidos dos géis de polifosfato de cálcio e ferro (III) com  $X_{Fe}=0,30$ , secos em estufa a 120 °C e em dessecador com sílica-gel a 25 °C, na relação  $[PO_3]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=2$ .

Nas Figuras 28 e 29 nota-se a influência da temperatura nos produtos de secagem dos géis de polifosfato de cálcio e ferro (III), independente das relações  $X_{Fe}$  ou  $[PO_3]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])$  utilizada na mistura inicial.

Os sólidos dos géis secos em dessecador com sílica-gel até massa constante são amorfos ao raio-X. Estes sólidos podem apresentar alguma ordem de curto alcance ou mesmo domínios microcristalinos que não são suficientemente grandes para causar o aparecimento de picos de difração nos difratogramas.

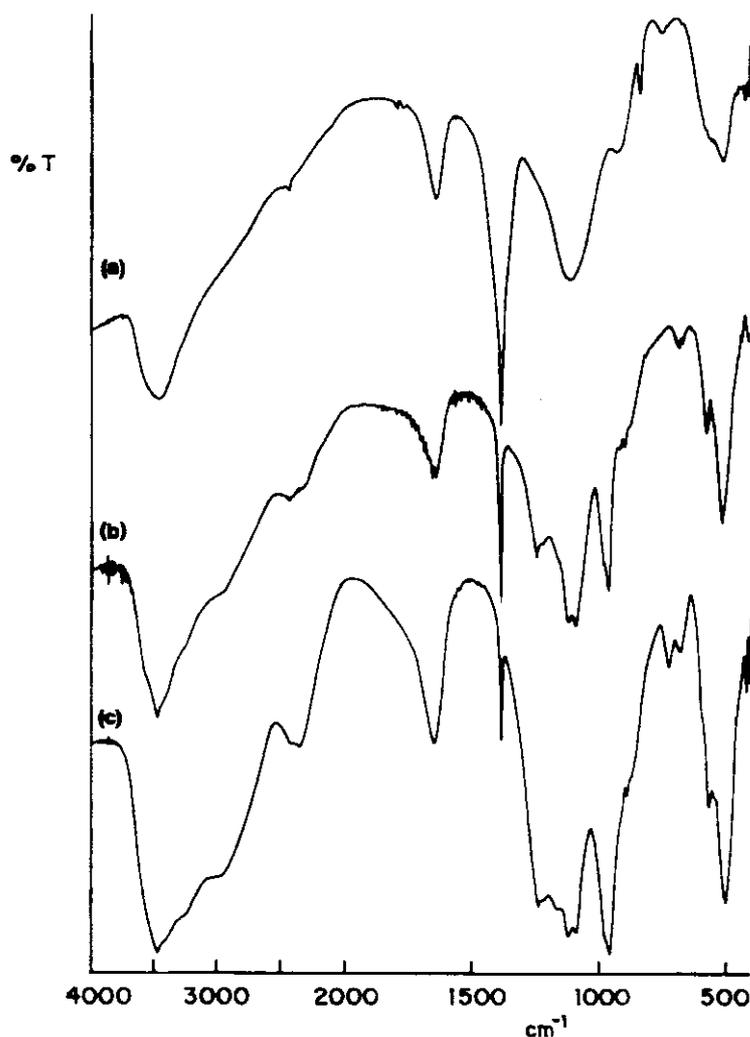
Os difratogramas dos sólidos dos géis secos a 120 °C apresentam além dos halos (correspondentes a uma fração amorfa), picos bem definidos, correspondentes a cristalização parcial do material com o aquecimento.

O difratograma do gel de polifosfato de cálcio e ferro (III) com  $X_{Fe}=0,10$  (Figura 28), seco a 120 °C apresenta dois halos de difração (material amorfo) e um conjunto de picos que não permitiram a identificação inequívoca de nenhum composto cristalino contendo cálcio, ferro, sódio, fosfato e/ou nitrato. Isto se deve provavelmente ao início da cristalização simultânea de vários compostos.

Já no caso do difratograma do gel de polifosfato de cálcio e ferro (III) com  $X_{Fe}=0,30$  seco a 120 °C (Figura 29), foi possível identificar a presença de nitrato de sódio [85]. Este gel apresenta 74% dos íons sódio e no mínimo 12% do nitrato carregado na mistura inicial, retidos no gel. A movimentação de moléculas de água no interior do gel durante a secagem a 120 °C, permite o arraste de espécies menores (em relação ao ânion polifosfato e aos cátions cálcio e ferro (III)), tornando possível a cristalização do nitrato de sódio.

#### 4.4 Espectroscopia de infravermelho (IV)

Na Figura 30 são apresentados espectros no infravermelho para os sólidos secos a 120 °C das amostras de géis de polifosfato de cálcio ( $X_{Fe}=0$ ), polifosfato de ferro (III) ( $X_{Fe}=1$ ) e polifosfato de cálcio e ferro (III) ( $X_{Fe}=0,30$ ), na relação  $[PO_3]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=2$ .



**Figura 30.** Espectros no infravermelho dos sólidos secos a 120 °C dos géis com (a) polifosfato de cálcio ( $X_{Fe}=0$ ); (b) polifosfato de cálcio e ferro (III) ( $X_{Fe}=0,30$ ), e polifosfato de ferro (III) ( $X_{Fe}=1$ ).

A observação dos espectros obtidos nos permite dizer que as amostras diferem uma das outras em relação às bandas presentes e às intensidades, devido principalmente à composição das mesmas.

Pode ser observado nestes espectros, uma banda larga na região de 3600-3000  $\text{cm}^{-1}$  e outra na região de 1650  $\text{cm}^{-1}$ , que são atribuídas respectivamente ao estiramento O-H das moléculas de água associadas por pontes de hidrogênio e à deformação angular H-O-H [86].

Em todos os espectros existe uma banda bem definida por volta de 1380  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a presença do grupo ( $\text{NO}_3^-$ ) [87]. Esta banda aumenta de intensidade à medida que aumenta o teor de cálcio no gel.

Outras bandas características encontradas são as correspondentes a deformação anti-simétrica do grupo ( $\text{PO}_3^-$ ) em  $1110\text{-}1093\text{ cm}^{-1}$  e a vibração de estiramento do grupo ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) ( $\nu_d$  P-O) em  $1080\text{ cm}^{-1}$  [88].

Nos espectros das amostras que contém ferro (III) (b) e (c), observa-se uma banda na região de  $960\text{ cm}^{-1}$  atribuída a vibração de estiramento  $\nu$  (P-O-Fe) [89].

A presença da banda característica do grupo nitrato concorda com os resultados obtidos na análise elementar, de que os géis de polifosfato de cálcio, de ferro (III) e de cálcio e ferro (III) retém co-íons em sua rede.

As bandas características da água correspondem a água fortemente ligada ainda presente na rede (retirada somente acima de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ).

A presença de bandas atribuídas ao ânion livre fosfato indica que o aquecimento (durante a secagem a  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ) em meio de ácido nítrico diluído pode ocasionar a quebra de cadeias de polifosfato em fragmentos menores e em íons fosfato [90].

## 5. Balanço de cargas

Na Tabela X são apresentadas as distribuições das cargas nos sólidos dos géis, após a secagem a  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , na relação  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=1$ , calculada com base na composição determinada por EDS.

**Tabela X.** Distribuição de cargas nos sólidos dos géis de polifosfato de cálcio e polifosfato de cálcio e ferro (III), com relação  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=1$ .

$X_{\text{Fe}}$	$\Sigma^+$ (a) ( $\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ )	$\Sigma_{(i)}^-$ (b) ( $\text{PO}_3^-$ ), ( $\text{NO}_3^-$ )	$\Sigma_{(ii)}^-$ (c) ( $\text{PO}_3^-$ ), ( $\text{NO}_3^-$ )	$\Sigma_{(i)}^- / \Sigma^+$	$\Sigma_{(ii)}^- / \Sigma^+$
0	0,046	0,043	0,044	0,937	0,958
0,05	0,064	0,053	0,055	0,828	0,865
0,10	0,068	0,060	0,069	0,882	0,983
0,125	0,059	0,057	0,064	0,966	1,08
0,15	0,071	0,062	0,073	0,873	1,03
0,20	0,083	0,071	0,084	0,855	1,01
0,25	0,140	0,082	0,092	0,586	0,660
0,30	0,160	0,086	0,096	0,538	0,560
0,50	0,195	0,092	0,104	0,472	0,533
0,70	0,210	0,102	0,119	0,486	0,567
0,85	0,225	0,089	0,099	0,396	0,440

(a)  $\Sigma^+$  =  $\Sigma$  do número de mols de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  multiplicados pelas suas respectivas cargas elétricas;

(b)  $\Sigma_{(i)}^-$  =  $\Sigma$  do número de mols de  $(\text{PO}_3^-) \times 1,2$  (carga média do grupo  $(\text{PO}_3^-)$  em cadeias de polifosfato) e do número de mols do  $(\text{NO}_3^-)$ , e

(c)  $\Sigma_{(ii)}^-$  =  $\Sigma$  do número de mols de  $(\text{PO}_3^-) \times 1,2$  (carga média do grupo  $(\text{PO}_3^-)$  em cadeias de polifosfato) e do número de mols do  $(\text{NO}_3^-)$  acrescido de 55% (perda estimada na secagem).

Quando o balanço de cargas é feito, em todas as amostras da relação  $[\text{PO}_3^-]/([\text{Ca}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}])=1$  encontra-se um excesso de cargas positivas. Mas o balanço de cargas apresentado não leva em consideração a quantidade de nitrato perdida durante a secagem (da ordem de 30 a 55%).

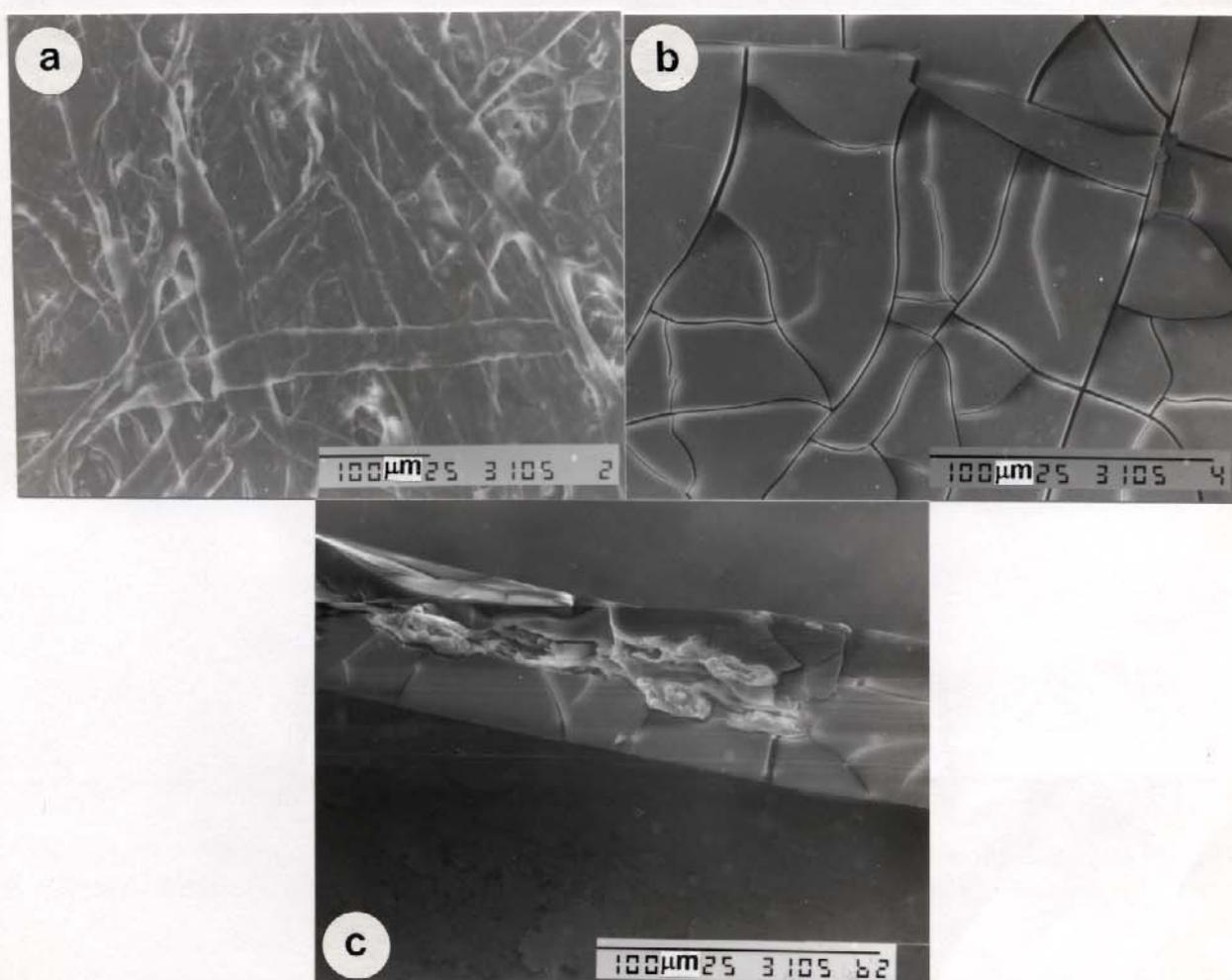
Refazendo estes cálculos levando em consideração esta variação na quantidade de nitrato, estes valores variam de 0,865 a 0,983 para os géis com  $X_{\text{Fe}} \leq 0,10$ . Estes géis estão, embora com alguma carga negativa, bem próximos da eletroneutralidade e o balanço de cargas pode ser feito por íons  $\text{H}^+$ .

Em relação aos géis com Fe (III) ( $X_{\text{Fe}} \geq 0,25$ ), todos possuem um excesso de cargas positivas mesmo levando em consideração a porcentagem de nitrato perdida durante a secagem. Neste caso o balanço de cargas deve ser feito provavelmente por íons  $(\text{OH})^-$  ligados aos íons Fe (III) devido a forte hidratação dos cátions Fe com formação de ligações Fe-OH que neutralizam parcialmente as cargas positivas do  $\text{Fe}^{3+}$ .

## 6. Obtenção de compósitos com polifosfato de cálcio

### 6.1 Com celulose

Compósitos foram preparados com o gel de polifosfato de cálcio e celulose, utilizando-se amostras de papel de lente Thomas. A secagem do compósito foi realizada ao ar. A Figura 31 apresenta micrografias da superfície do papel de lente, da superfície do seu compósito com polifosfato de cálcio, e da superfície da fratura do compósito obtido.

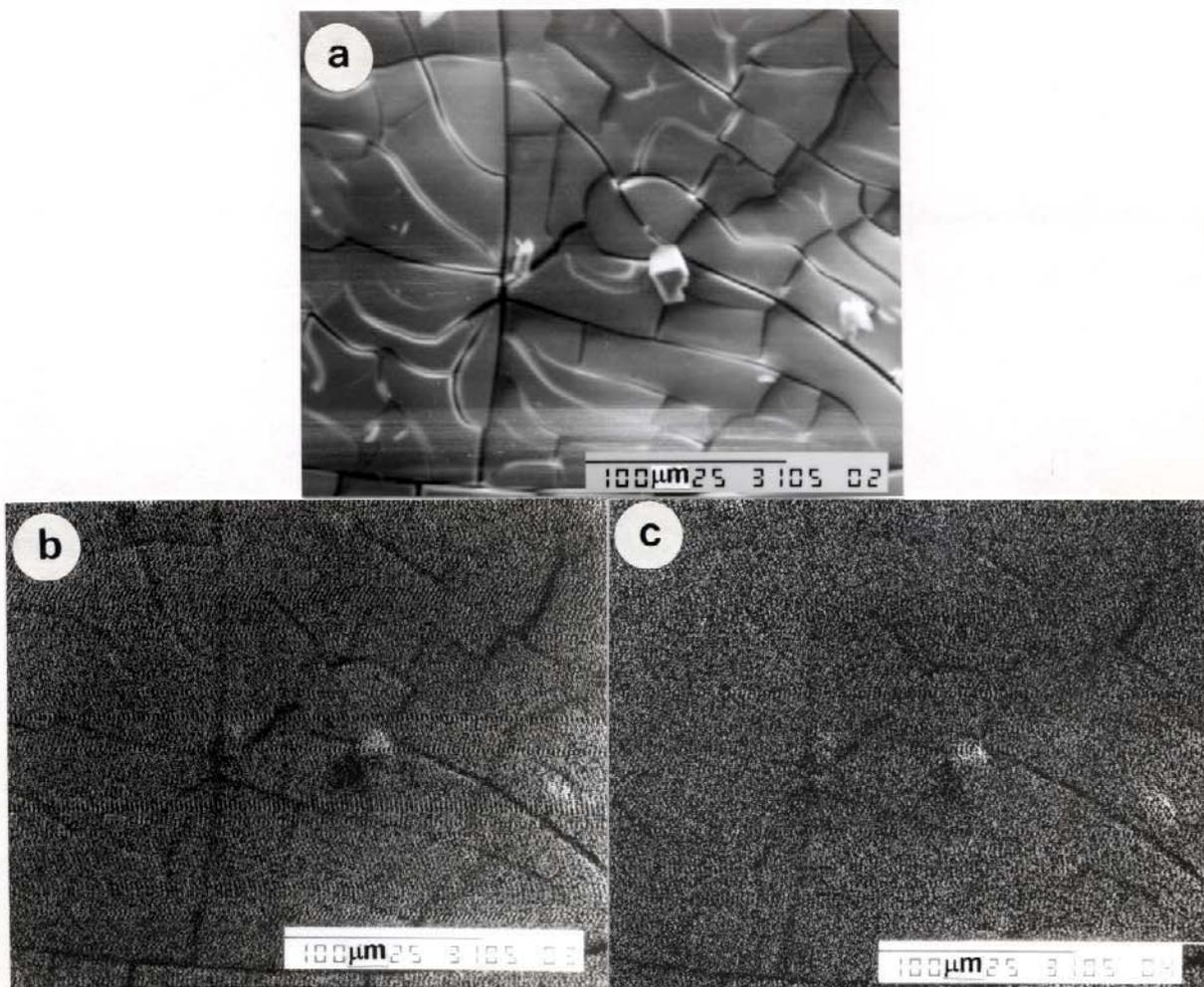


**Figura 31.** Micrografias obtidas por MEV: (a) superfície do papel de lente; (b) superfície do compósito formado com o gel de polifosfato de cálcio e o papel, e (c) da superfície da fratura do compósito.

A observação das amostras do papel e do compósito por microscopia eletrônica de varredura mostra que não é possível identificar as fibras isoladas do papel após sua impregnação com gel.

A observação da micrografia da fratura da amostra do compósito mostra que ocorreu incorporação do gel no espaço entre as fibras e que, além disso, formou-se um filme espesso de polifosfato de cálcio na superfície do papel.

Na Figura 32 são apresentados os mapas de distribuição elemental de fósforo e de cálcio, obtidos da superfície do compósito preparado.



**Figura 32.** Micrografias obtidas por MEV: (a) superfície do papel de lente impregnado com polifosfato de cálcio, (b) mapa de distribuição de  $(PO_3)$ , (c) mapa de distribuição de Ca.

Podemos verificar com estes mapas de distribuição de cálcio e fósforo que os dois elementos encontram-se uniformemente distribuídos nas superfícies dos compósitos obtidos.

## 6.2 Com polímeros hidrossolúveis

Os géis de polifosfato de cálcio, ao secar formam vidros extremamente quebradiços tornando difícil o seu manuseio.

Durante a transformação gel-vidro, a evaporação da água no gel leva ao endurecimento da rede e desenvolve tensões que causam o aparecimento de uma grande quantidade de trincas e fraturas frágeis. Como tentativa de tornar a evaporação da água mais uniforme e impedir a propagação das trincas foram adicionados ao gel alguns polímeros hidrossolúveis. Pelo método de incorporação utilizado, ou seja, a dispersão do polímero sólido na massa do gel, deveríamos criar uma distribuição de domínios do polímero no gel formando um compósito.

O acompanhamento da transformação gel-vidro ou gel-compósito, foi realizado com amostras de géis com e sem polímeros, preparadas a partir de soluções de nitrato ou de cloreto de cálcio e polifosfato de sódio. Os valores obtidos encontram-se na Tabela XI.

**Tabela XI.** Perda de água (por evaporação) dos géis preparados a partir de polifosfato de sódio e nitrato ou cloreto de cálcio.

Polímero adicionado	Polifosfato de sódio e nitrato de cálcio		Polifosfato de sódio e cloreto de cálcio	
	massa de polímero adicionada (%m)	massa de H <sub>2</sub> O evaporada* (%m)	massa de polímero adicionada (%m)	massa de H <sub>2</sub> O evaporada* (%m)
controle	zero	29,5	zero	29,4
CMC	4,86	28,0	4,96	24,8
PVP	4,84	27,0	5,03	25,5
PAA	5,05	25,9	4,92	23,5
PEG	5,61	25,1	5,19	24,4

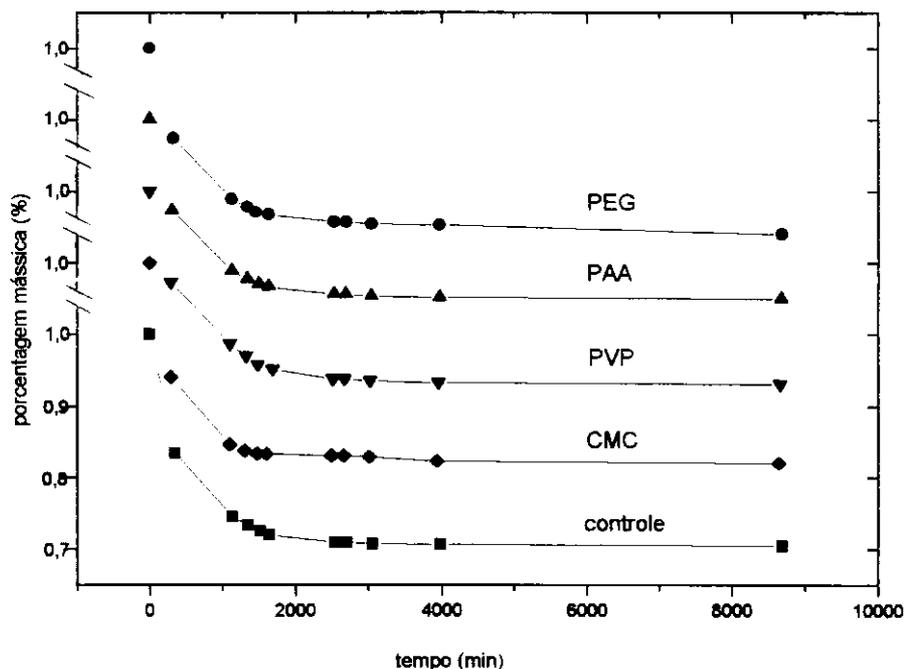
\* determinada gravimetricamente.

Observando-se estes dados, verifica-se que a utilização de cloreto ou de nitrato de cálcio no preparo do gel não apresenta influência na quantidade de água que é retirada das amostras de gel puro (controle) através do processo de secagem

utilizado (amostras em dessecador com sílica-gel), dentro de 0,1% em massa com valor médio de 29,45%.

Para todos os polímeros testados, a quantidade de água evaporada do compósito é inferior à quantidade de água evaporada do gel sem polímero. Comparando-se os sais utilizados na mistura, o gel preparado com cloreto de cálcio perdeu menos água do que o preparado com nitrato de cálcio, independente do polímero utilizado.

As curvas de quantidade de água evaporada em função do tempo (Figura 33), obtidas do acompanhamento da secagem do gel, apresentam um comportamento similar em todos os casos, independente da presença ou não de polímero, do tipo de polímero e do sal utilizado na síntese.



**Figura 33.** Efeito de polímeros na secagem dos géis de polifosfato de cálcio preparados a partir de nitrato de cálcio e polifosfato de sódio.

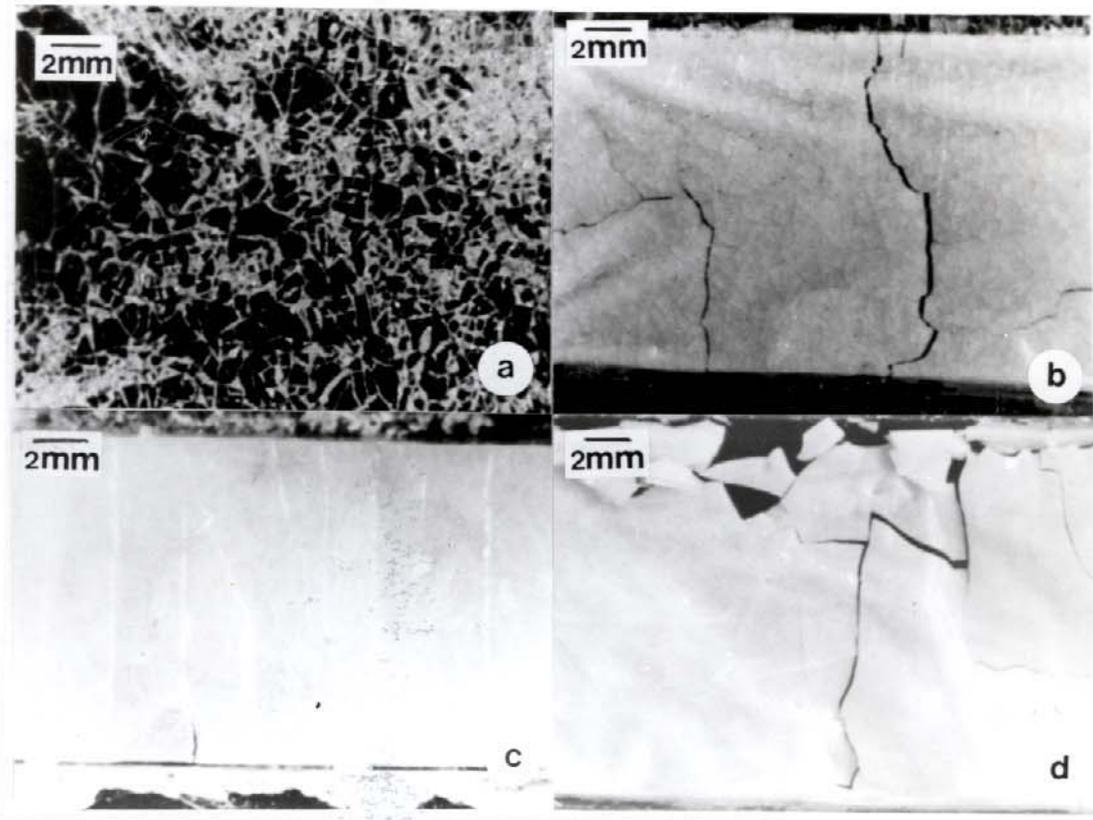
A cinética de secagem ocorre em duas etapas: na primeira, que é mais rápida, ocorre a evaporação da água da camada superficial; na segunda que é mais lenta, temos o transporte da umidade do interior da amostra.

A duração da primeira etapa de secagem é aproximadamente 25 horas. Neste primeiro período foi evaporada de 90 a 95% da quantidade total de água

retirada dos géis preparados a partir de nitrato de cálcio. Para os géis preparados a partir de cloreto de cálcio foi retirada de 95 a 97% da água nesta primeira fase.

Na segunda fase de secagem, na qual foi retirado o restante da água, o tempo foi da ordem de 120 horas.

Na presença de polímeros, observamos alterações nas características das amostras secas. O aspecto das superfícies das amostras dos géis preparados com nitrato de cálcio e polifosfato de sódio, e dos compósitos, são muito diferentes, como apresenta a Figura 34.

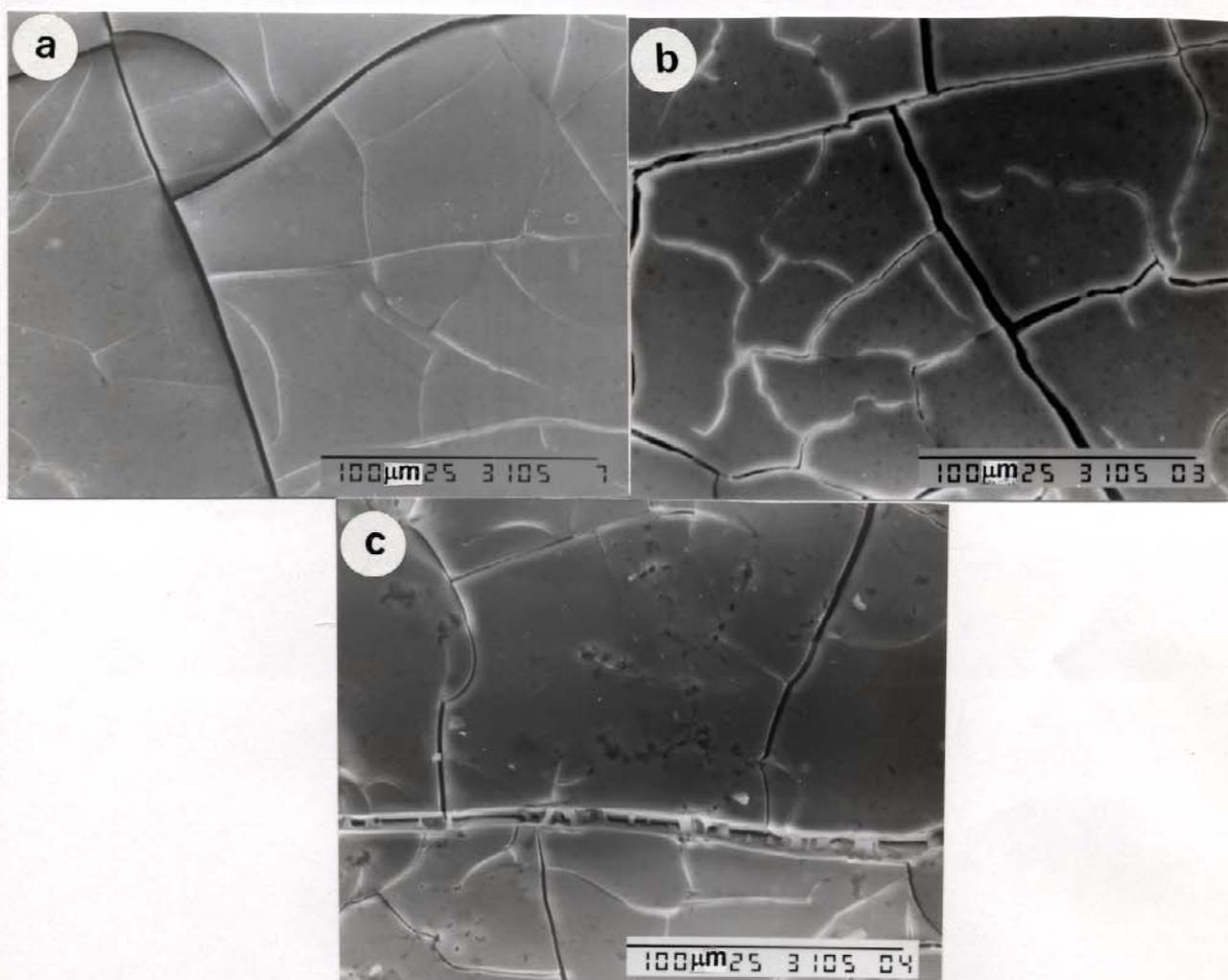


**Figura 34.** Macrografias de filmes secos de polifosfato de cálcio: (a) puro; (b) com CMC; (c) com PAA, e (d) com PEG.

As amostras de compósitos apresentam menores quantidades de trincas irregulares e de presença de desníveis (empenamento), quando comparadas à amostra do gel puro seco. Além disto, as amostras de compósitos tornaram-se opacas, de cor branca. Quanto ao efeito de redução da quantidade de defeitos

(trincas, rachaduras e desníveis) o melhor desempenho foi apresentado pelo PEG, seguido pelo PVP, PAA e, finalmente, a CMC.

Na Figura 35 encontram-se as micrografias eletrônicas de varredura das amostras de gel de polifosfato de cálcio aditivadas com CMC, PEG e PAA, que são representativas dos comportamentos observados.



**Figura 35.** Micrografias obtidas por MEV de superfícies do gel de polifosfato de cálcio com: (a) CMC, (b) PEG, e (c) PAA.

A micrografia da amostra com CMC apresenta trincas formadas iniciadas em ângulos aproximadamente retos, com linhas de propagação bem definidas e com bordas lisas. Além disto, a superfície tem um aspecto homogêneo. O mesmo comportamento foi observado para a amostra com PVP.

Na micrografia da amostra com PEG é possível observar trincas formadas em ângulos bem variados, com linhas de propagação e bordas irregulares. Sobre toda a superfície da amostra aparecem pontos de coloração mais escura.

A micrografia da amostra aditivada com PAA apresenta trincas bem formadas, iniciadas em ângulos aproximadamente retos. Na superfície podemos ver pontos de coloração mais escura. Há uma região onde se pode perceber a não separação total das partes com pontos ainda ligados. Verifica-se a distensão do material, o que evidencia a plastificação do sistema.

Das amostras de compósitos com PAA e PEG foram feitas micrografias com imagens de elétrons secundários (SEI) e de elétrons retroespalhados (BEI) de fraturas, apresentadas na Figura 36.

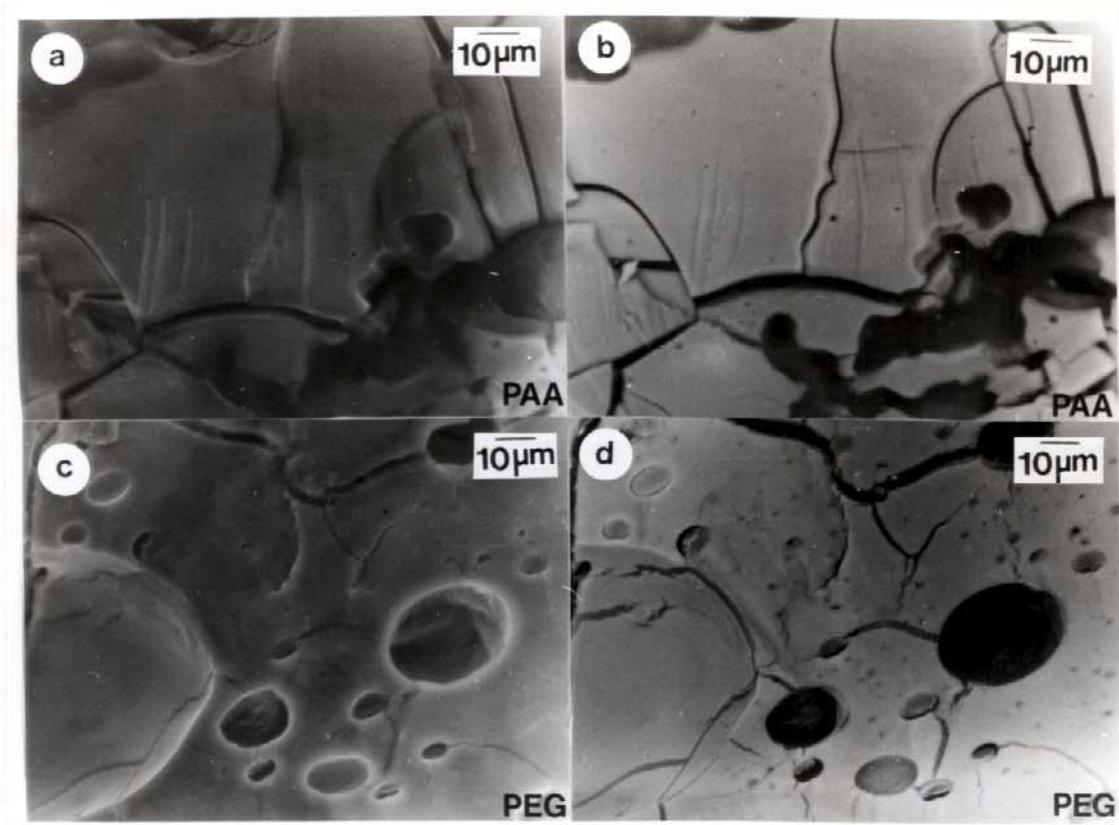


Figura 36. Micrografias obtidas por MEV com: (a) SEI da superfície da fratura da amostra de gel de polifosfato de cálcio com PAA, e (b) BEI do mesmo campo; (c) SEI da superfície da fratura da amostra de gel de polifosfato de cálcio com PEG, e (d) BEI do mesmo campo.

Observa-se que as superfícies internas das amostras são extremamente irregulares, apresentando vários planos de ruptura, desníveis, estruturas semelhantes a bolhas e contrastes indicativos da heterogeneidade do sistema. No interior das formas esféricas ou elípticas também aparecem as zonas mais escuras atribuídas ao contraste de composição gel/polímero.

As micrografias obtidas com elétrons retroespalhados evidenciam o efeito da presença de fases distintas (zonas claras e mais escuras) no interior da amostra sobre a propagação das fraturas. A propagação é interrompida quando a fratura atinge uma região com descontinuidade de fases. Este efeito é mais pronunciado na amostra com PEG, onde a segregação das fases é maior e a sua distribuição é melhor. Portanto, os domínios de polímeros viscoelásticos atuam bloqueando a propagação de fraturas frágeis no compósito.

## DISCUSSÃO

### 1. Formação dos géis e sinérese

Soluções de polifosfato de sódio contém poliânions formados por cadeias lineares [7, 54]. A interação dos cátions metálicos com o polifosfato de sódio pode ser vista como uma interação predominantemente iônica entre um polieletrólito carregado negativamente (polifosfato) e cátions solvatados [78]. Tal interação pode ser descrita cineticamente pela formação de pares iônicos entre os íons hidratados (complexos de esfera externa), seguida pela troca de água por polifosfato e conseqüente formação de pares iônicos de esfera interna.

A formação do gel é resultado da existência desses pares iônicos, nos quais pode ocorrer: (a) substituição parcial do sódio pelos cátions cálcio e ferro (III); (b) ligação de vários cátions cálcio e ferro (III) a cada cadeia de polifosfato; (c) ligação simultânea dos cátions cálcio e ferro (III) a fosfatos de cadeias diferentes, e (d) possibilidade de imobilização dos co-íons pelos cátions cálcio e ferro (III). A formação das redes é favorecida pela funcionalidade dos íons presentes: 2 para o cálcio, 3 para o ferro (III) e 12 para uma cadeia de polifosfato com grau de polimerização (número de átomos de fósforo presentes na cadeia) igual a 10. A formação dos géis ocorre por formação de uma rede supramolecular, na qual as cadeias de polifosfato são interligadas ou por cátions cálcio, ou por cátions ferro (III) ou por ambos no caso dos géis mistos.

A formação de géis ou precipitados gelatinosos depende da relação de concentrações entre os cátions metálicos e o polifosfato. A formação de gel de polifosfato de cálcio ocorre na faixa de concentrações:  $0,5 \leq [\text{PO}_3^-]/[\text{Ca}^{2+}] \leq 2,0$ . Fora desta faixa ocorre a formação de precipitados gelatinosos, que é favorecida devido ao grande desbalanceamento entre as espécies presentes (poliânions e cátions), podendo ocorrer a agregação, mas não a formação de uma rede.

No caso do gel de polifosfato de ferro (III) a faixa de concentração em que ocorre a gelificação é  $1,3 \leq [\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}] \leq 5,0$ . Sendo que para valores abaixo desta faixa ( $[\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}] < 1,3$ ), não ocorre a formação de gel e a solução permanece límpida, pois ao se empregar excesso de cátions ferro, estes podem se associar

extensivamente às cadeias de polifosfato formando policátions de carga elevada que se repelem impedindo a gelificação. A formação de precipitado ao aquecermos as soluções obtidas com  $[\text{PO}_3^-]/[\text{Fe}^{3+}] > 5,0$  pode ser entendida admitindo a ocorrência de uma desidratação mais extensiva dos íons, que pode favorecer a formação de alguns pares iônicos de esfera interna, permitindo a nucleação de partículas isoladas.

Para os géis de polifosfato de cálcio observou-se que sua obtenção é imediata à adição dos reagentes e a quantidade de líquido excluída tanto durante a formação do gel, bem como durante o seu envelhecimento é maior do que para os géis de polifosfato de ferro (III). Nos sistemas que contém  $\text{Ca}^{2+}$  e Fe (III) a reação de formação do gel torna-se mais lenta e a quantidade de líquido excluído diminui com a relação  $X_{\text{Fe}}$  ( $X_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{3+}] / ([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}])$ ).

Na Tabela XII, encontram-se alguns parâmetros dos íons envolvidos que devem ser considerados na formação dos géis.

**Tabela XII.** Alguns parâmetros cinéticos dos cátions envolvidos [83].

propriedade	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$
$K_r$ (s, 25°C)	$3 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-5}$
h	6	6
$h_i^\infty$	7,8	18,8
$V_h^\infty$	156,7	215,3
relação q/r (C/nm)	$2,861 \cdot 10^{-20}$	$3,845 \cdot 10^{-20}$

onde:

$K_r$  é a constante de velocidade unimolecular para liberação de água da primeira esfera de hidratação;

h é o número de moléculas de água na primeira esfera de hidratação;

$h_i^\infty$  é o número de hidratação iônica (incluindo a segunda esfera de coordenação);

$V_h^\infty$  é o volume do cátion hidratado, e

q/r é a relação carga/raio do íon.

Para explicar o comportamento da sinérese de géis com diferentes  $X_{\text{Fe}}$  considera-se que: pelo fato da relação q/r do ferro (III) ser mais elevada, o primeiro passo para formação da rede, correspondente a atração cátion-fosfato, é mais favorecido para o ferro (III). Portanto, inicialmente ocorre a formação de uma rede com ligações ferro-fosfato. Como o ferro possui 18,8 moléculas de água nas suas duas esferas de hidratação, essa rede é altamente hidratada e pouco densa.

Quando o sistema apresenta elevados teores de cálcio, a partir de 70% ( $X_{Fe} \leq 0,30$ ) ocorre uma incorporação maior quantidade de íons cálcio na rede e, eventualmente, uma substituição dos cátions ferro (III) por cálcio na rede já formada.

Isto decorre não só do fato das redes de polifosfato possuírem a propriedade de atuar como redes trocadoras de cátions e da grande afinidade existente entre polifosfatos e cálcio, mas também, da elevada velocidade de troca de água na primeira esfera de coordenação do cálcio (Tabela XII).

A formação de um contato cálcio-fosfato em vez de um contato ferro-fosfato forma uma rede com menor quantidade de água em seu interior (considerando-se nesse caso as 11 moléculas de água a menos nas esferas de hidratação, que o cálcio possui em relação ao ferro), e o excesso de líquido é prontamente separado como sobrenadante.

Com o aumento do teor de ferro (III) no sistema, a formação de contatos cálcio-fosfato na rede se torna mais difícil, pelo maior número de cátions ferro presentes competindo pelos pontos de ligação da rede com o cálcio. Em misturas com mais do que 50% de ferro não ocorre a separação de líquido sobrenadante e os géis apresentam uma menor sinérese (de 0 a 10% de líquido expelido em 24h de acompanhamento).

Durante o envelhecimento do gel, pode haver o estabelecimento de um maior número de contatos rede-cátions tornando a rede mais compacta favorecendo a expulsão de água retida na rede, bem como de contra e co-íons. São eliminadas as moléculas de água realmente não integrantes das esferas de coordenação dos cátions e ânions, a água das esferas de hidratação do ferro (III) que não participa mais da rede ou ainda a água de hidratação de contra e co-íons ( $Na^+$ ,  $NO_3^-$ ).

Em todos os teores de ferro testados na relação  $[PO_3]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])=1$ , a taxa de sinérese é diretamente proporcional à temperatura. Este efeito pode ser atribuído à maior labilidade da água nas esferas de coordenação dos cátions, à aceleração da formação de contatos na rede e à quebra de algumas interações do tipo rede-água por agitação térmica das moléculas. A quantidade de líquido expelida pelo gel é alterada com a elevação da temperatura (na ordem de 3 a 23%, conforme aumenta o teor de cálcio no sistema).

O efeito do campo inercial sobre a sinérese altera a quantidade total de líquido que é expulsa da rede (na ordem de 5%). De um modo geral, causa a aceleração na etapa inicial da sinérese (primeiros 30 min), pois o campo tende a facilitar o adensamento da rede e a drenagem da água fazendo com que o líquido não ligado seja expulso de forma mais rápida.

## 2. Proposição de um modelo

A formação dos géis de polifosfato de cálcio, cálcio e ferro (III) e ferro (III) envolve um equilíbrio entre graus diferentes de protonação do próprio polifosfato e a substituição destes prótons pelos cátions presentes no sistema, estabelecimento de contatos polifosfato-cálcio e polifosfato-ferro e, finalmente, a separação de duas fases líquidas, uma concentrada (que corresponde a rede do gel) e outra diluída (que corresponde ao líquido expulso por esta rede).

Assim, o modelo proposto para a formação dos géis de polifosfato de cálcio e ferro é o da ocorrência de um processo de separação de fases líquido-líquido. Flutuações nas concentrações dos íons cálcio, ferro (III), fosfato e de contra e co-íons criam domínios mais concentrados que dão origem ao gel. Os domínios mais ricos em solvente são separados como líquido expulso pelo gel (líquidos sobrenadante e de sinérese). Na fase mais concentrada os íons hidratados encontram-se ligados entre si por forças de natureza eletrostática formando a rede do gel.

Esta afirmação é feita com base em analogias com outros sistemas aquosos onde esse fenômeno acontece, como no caso de:

- (i) misturas de tensoativos aniônicos e catiônicos [91];
- (ii) precipitação de polímeros não cristalinos, a partir de soluções com adição de não-solventes ou mudança de temperatura [13];
- (iii) mistura de dois polímeros parcialmente solúveis [92], e
- (iv) formação de géis a partir de soluções hidro-etanólicas de gelatina [93].

Uma proposição que pode ser feita para explicar a diferença no comportamento entre os géis de ferro e de cálcio é a de que a tensão interfacial

entre as duas fases líquidas é mais baixa em concentrações maiores de ferro e aumenta ao se substituir o ferro por cálcio. Como a fase diluída apresenta uma superfície mais rica em água, a tensão interfacial terá um menor valor para o sistema em que a fase mais concentrada apresente os seus íons mais fortemente hidratados. Como a camada de hidratação do íon ferro (III) é bem maior do que a do íon cálcio, a separação de fases líquido-líquido em géis com altos teores de ferro é dificultada [94].

### 3. Compósitos

Ao se formar o gel de polifosfato de cálcio é branco perolado. O envelhecimento (sinérese) deste gel provoca a coalescência completa entre as partículas, resultando em um gel transparente ainda úmido. O mesmo acontece com os géis preparados com  $X_{Fe} \leq 0,15$  (em ambas as relações  $[PO_3^-]/([Ca^{2+}]+[Fe^{3+}])$ ), que formam monolitos esbranquiçados e durante o envelhecimento (sinérese) tornam-se monolitos transparentes rosados. Mas em qualquer um dos casos, géis mistos de polifosfato ou géis de polifosfato de cálcio, a evaporação da água que leva a vitrificação dos géis ocasiona o enrijecimento da rede e desenvolve tensões que causam o aparecimento de trincas e fraturas frágeis.

A introdução de polímeros hidrossolúveis no gel de polifosfato de cálcio, diminui a quantidade de água retirada dos compósitos, nas condições de secagem utilizadas. A cinética de secagem acontece em dois regimes: no primeiro, em que a evaporação é mais rápida, ocorre a saída da água da camada superficial do gel; o segundo, mais lento, é controlado pelo transporte da umidade do interior da amostra para a superfície.

Com a adição dos polímeros no gel de polifosfato de cálcio, estes tornam-se opacos. A opacidade do gel é devida ao espalhamento de luz num sistema bifásico, neste caso, formado pelo gel e o pelo polímero introduzido que possui índice de refração diferente do gel de polifosfato de cálcio.

As características morfológicas dos produtos de secagem do gel de polifosfato de cálcio, são alteradas com a adição de polímeros hidrossolúveis que reduzem a quantidade de trincas e fraturas dos monolitos obtidos.

Micrografias obtidas com elétrons retroespalhados evidenciam o efeito da presença de fases distintas (zonas mais claras e zonas mais escuras) no interior da amostra sobre a propagação de fraturas. A propagação é interrompida quando a fratura atinge uma região de descontinuidade de fases. Esse efeito é mais pronunciado na amostra com PEG, onde a segregação de fases é mais nítida e a distribuição do polímero é mais uniforme.

## CONCLUSÕES

É possível obter géis de polifosfato de cálcio, ferro (III) e mistos a partir de soluções aquosas de polifosfato de sódio de sais de cálcio e ferro (III) modificando-se as proporções entre eles.

As características dos géis bem como a quantidade de líquido expulso da estrutura dos mesmos dependem dos cátions utilizados e da proporção entre  $(\text{PO}_3^-)$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ .

Os resultados obtidos podem ser interpretados utilizando um modelo com dois elementos básicos: a ocorrência de separação de fases líquido-líquido com a taxa de exclusão mútua das duas fases determinada pela tensão interfacial entre elas.

Uma tensão interfacial muito pequena é responsável pela alta compatibilidade entre as duas fases. No polifosfato de ferro (III) temos uma menor tensão interfacial devido ao maior grau de hidratação dos cátions  $\text{Fe}^{3+}$  do que de  $\text{Ca}^{2+}$ .

Compósitos de polifosfato de cálcio vítreo e celulose podem ser preparados através do processo sol-gel. A introdução de polímeros hidrossolúveis altera a quantidade de água retirada dos compósitos, bem como as características morfológicas dos produtos de secagem do gel, nas condições de secagem utilizadas.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] MORAWETZ, H. - Macromolecules in Solution. 2<sup>o</sup> ed. New York, John Wiley, 1975.
- [2] WALL, F.T.; BERKOWITZ, J. - Numerical solution of the Poisson-Boltzman equation for spherical polyelectrolyte molecules. *Journal of Chemical Physics*, 26: 114-122, 1957.
- [3] CORBRIDGE, D.E.C. - Phosphorus, an outline of its chemistry, biochemistry and Technology. 4<sup>o</sup> ed. Amsterdam, Elsevier, 1990. Cap.3.
- [4] LEE, J.D. - Química Inorgânica. 3<sup>o</sup> ed. São Paulo, Edgard Blücher, 1980. 220-228.
- [5] GALEMBECK, F.; LIMA, E.C.O.; BEPPU, M.M.; SASSAKI, R.M.; MASSON, N.C.; MOTEIRO, V.A.R.; SOUZA, E.F. - Polyphosphate nanoparticles and gels. In: E. Pelizzetti (ed.) - Fine particles science and technology, from micro to nanoparticles. Dordrecht, Kluwer, 1996. 267-279.
- [6] B. ELVERS; S. HAWKINS; G. SCHULZ (eds.) - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5<sup>o</sup> ed. Weinheim, VCH, 1991. Vol.A-19, 478-503.
- [7] ROPP, R.C. - Inorganic Polymeric Glasses. Amsterdam, Elsevier, 1992. Cap.2.
- [8] CALLIS, C.F.; van WAZER, J.R.; ARVAN, P.G. - The inorganic phosphates as polyelectrolytes. *Chemical Reviews*, 54:777-796, 1954.
- [9] MEHROTRA, R.C; GUPTA, V.S. - Studies in condensed phosphates. Part I. Sodium metaphosphates and their derivatives with calcium, barium and zinc salts. *Journal of Polymer Science*, 54:613-620, 1961.
- [10] AVERBUCH-POUCHOT, M.T.; DURIF, A. - Crystal chemistry of oligophosphates. *Annual Review of Materials Science*, 21:65-92, 1991.
- [11] ATKINS, P.W. - Physical Chemistry. 5<sup>o</sup> ed, Oxford, Oxford University Press, 1994. 706.
- [12] MOORE, J.W. - Físico-Química. São Paulo, Edgard Blücher, 1976. Vol.1, cap. 7.
- [13] COLEMAN, M.M.; GRAF, J.F.; PAINTER, P.C. - Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends. Lancaster, Technomic Publishing, 1991. Cap.1.

- [14] HASHIMOTO, T. - Structure formation in polymer mixtures by spinodal decomposition. In R.M. Ohembrite (ed.) - Currente Topics in Polymer Science. Munich, Hanser Publishing, 1987. 199-242.
- [15] COOPER, D. R.; BOOTH, C. - Mixing of ethylene oxide and propylene oxide oligomers: 1. Enthalpy and volume changes. *Polymer*, 18:164-170, 1977.
- [16] OLABISI, O.; ROBINSON, L.M.; SHAW, M.T. - Polymer-Polymer Miscibility. New York, Academic Press, 1979. 19-47.
- [17] PRIGOGINE, I.; BELLEMANS, A.; MATHOT, V. - The Molecular Theory of Solutions. Amsterdam, Interscience, 1957. 315.
- [18] COX, H.L.; CRETCHER, L.H. - The influence of temperature in the reciprocal solubility of the monoalkyl ethers of ethylene glycol and water. *Journal of American Chemical Society*, 48:451-54, 1926.
- [19] SAITO, H.; FUJITA, Y.; INOUE, T. - Upper critical solution temperatures behavior in poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate) blends. *Polymer* 19(4):405-512, 1987.
- [20] McELROY, S.M.K.; HAZEL, J.F.; McNABB, W.M. - Reactions between iron (III) ions and glassy polyphosphates. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, 27:859-866, 1965.
- [21] HIRATSUKA, R.S.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H. - O processo sol-gel: uma revisão físico-química. *Química Nova*, 18(2):171-180, 1995.
- [22] ILLER, R.K. - The Chemistry of Silica. New York, John Wiley, 1979. 364-382.
- [23] FLORY, P.J. - Constitution of three-dimensional polymers and the theory of gelation. *The Journal of Physical Chemistry*, 46:132-140, 1942.
- [24] HERMANS, P.H. - Gels. In: H.R. Kruyt (ed.) Colloid Science. Reversible Systems. London, Elsevier, 1949. Vol.2, 483-651.
- [25] LIPATOV, Y.S. - Gelation of solutions; polymer gels. In A.D. Jenkins (ed.) - Colloid chemistry of polymers. Oxford, Elsevier, 1988. Cap.12.
- [26] FLORY, P.J. - Introductory lecture. *Faraday Discussions of the Chemical Society*. 57:7-18, 1974.
- [27] GESSER, H.D.; GOSWANI, P.C. - Aerogels and related materials. *Chemical Reviews*, 89:765-788, 1989.
- [28] ATKINS, P.W. - Physical chemistry 5<sup>o</sup> ed, Oxford, Oxford University Press, 1994. 971.

- [29] TANAKA, T. - Gels. In: A. Klingsberg, R. Piccininni (eds.) - Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York, John Wiley, 1987. Vol.7, 514.
- [30] ALMDAL, K.; DYRE, J.; HVIDT, S.; KRAMER, O. - Towards a phenomenological definition of the term 'gel'. *Polymers Gels and Networks*. 1:5-17, 1993.
- [31] TANAKA, T. - Gels. *Scientific American*, 244(1)124, 1981.
- [32] LI, Y.; TANAKA, T. - Phase transitions of gels. *Annual Review of Materials Science*. 22:243-277, 1992.
- [33] BRINKER, J.P.; SCHERER, G.W. - Sol-Gel Science. Boston, Academic Press, 1990. 373-384.
- [34] H.F. MARK; N.G. GAYLORD; N.M. BIKALES (eds.) - Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York, John Wiley, 1965. Vol.12, 679.
- [35] TARGER, A. - Physical chemistry of polymers. Moscou, Mir, 1978, 593.
- [36] H.R. KRUYT (ed.) - Colloid Science. New York, Elsevier, 1949. 512-556.
- [37] FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B. - Princípios das Operações Unitárias. 2º ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1982. 401-408.
- [38] HENCH, L.L. - Use of drying control chemical additives (DCCAs) in controlling sol-gel processing. In: L.L. Hench, D.R. Ulrich (eds.) - Science of Ceramic Chemical Processing. New York, John Willey, 2º ed, 1985. 52-65.
- [39] SCHERER, G.W. - Aging and drying of gels. *Journal of Non-Crystalline Solids* 100:77-92, 1988.
- [40] SCHMIDT, H. - Chemistry of material preparation by the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100:51-64, 1988.
- [41] J.P. BRINKER; D.E. CLARK; D.R. ULRICH (eds.) - Better Ceramics through Chemistry. Materials Research Symposia Proceedings. New York, Elsevier, 1984. Vol. 32.
- [42] LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHES, C. - Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry*. 18:259-341, 1988.
- [43] ULRICH, D.R. - Prospects of sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100:174-193, 1988.
- [44] HENCH, L.L.; WEST, J.K. - The sol-gel process. *Chemical Reviews*, 90:33-72, 1990.

- [45] MEHROTA, R.C. - Present status and future potentials of the sol-gel process. In: R. Reisfeld, C.K. Jorgensen (eds.) - Chemistry, Spectroscopy and Applications of sol-gel glasses. *Structure and Bonding*, 77:1-36, 1993.
- [46] ZARZYCKI, J. Special methods of obtaining glasses and amorphous materials. In: R.W. Cahn, P. Haaser, E.J. Kramer (eds.) - Materials Science and Technology Glasses and Amorphous Materials. Weinheim, VCH, 1991. Vol.9, 93-116.
- [47] WENZEL, J. - Trends in sol-gel processing: toward 2004. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 73:693-699, 1985.
- [48] MACKENZIE, J.D. - Applications of the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100:162-168, 1988.
- [49] ULRICH, D.R. - Sol-gel processing. *Chemtech*, 4:242-249, 1988.
- [50] MUKERJEE, S.P. - Sol-gel process in glass science and technology. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 42:477-488, 1980.
- [51] MACKENZIE, J.D. - Glasses from melts and glasses from gels, a comparison. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48:1-10, 1982.
- [52] RABINOVICH, E.M. - Preparation of glass by sintering. *Journal of Materials Science*, 20:4259-4297, 1985.
- [53] LIVAGE, J.; BARBOUX, P.; VANDENBORRE, M. T.; SCHMUTZ, C.; TAULELLE, F. - Sol-gel synthesis of phosphates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147&148:18-23, 1992.
- [54] LIMA, E.C.O. - Gelificação termorreversível em soluções aquosas de polifosfato de alumínio. Tese de Doutorado, UNICAMP. Janeiro/1995.
- [55] LEE, J.D. - Química Inorgânica. 3<sup>o</sup> ed. São Paulo, Edgard Blücher, 1980. 189.
- [56] TALLANT, D.R.; NELSON, C.; WILDER, J.A. - Effects on glass structure of BaO substitution in alkali metaphosphate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 27:71-74, 1986.
- [57] SELVARAJ, U.; SUNDAR, H.G.K.; RAO, K.J. - Characterization studies of potassium phosphotungstate glasses and a model of structural units. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I*, 85:251-267, 1989.
- [58] PENG, Y.B.; DAY, D.E. - High thermal expansion phosphate glasses. Part I. *Glass Technology*, 32(5):166-173, 1991.
- [59] PENG, Y.B.; DAY, D.E. - High thermal expansion phosphate glasses. Part II. *Glass Technology*, 32(5):200-205, 1991.

- [60] BROW, R.K.; KIRKPETRIC, R.K. & TURNER, G.L. - The short range structure of sodium phosphate glasses I. MAS NMR studies. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 116:39-45, 1990.
- [61] ROUSE Jr., G.B.; MILLER, P.J.; RISEN Jr., W.M. - Mixed alkali glass spectra and structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 28:193-207, 1978.
- [62] MARTIN, S.W. - Review of structures of phosphates glasses. *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry*. 28:163-205, 1991.
- [63] KUMAR, B.; CHEN, C.H. - Glass formation, crystallisation and magnetic properties of glasses in the CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *Physics and Chemistry of Glasses*, 35(3):128-131, 1994.
- [64] SALES, B.C.; BOATNER, L.A. - Lead-iron phosphate glasses: a stable storage medium for high level nuclear waste. *Science*. 226:45-48, 1984.
- [65] SALES, B.C.; ABRAHAM, M.M.; BATES, J.B.; BOATNER, L.A. - Structural properties of lead-iron phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 71:103-112, 1985.
- [66] WAESCHE, R.; BRÜCKNER, R. - T<sub>g</sub>, UV-tranparency and mixed oxide effect of ultrapure ternary alkaline earth-metaphosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 107:309-305, 1989.
- [67] BAE, B.S.; WEINBERG, M.C. - Optical absorption of copper phosphate glasses in the visible spectrum. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 168:223-231, 1994.
- [68] DAYANAND, C.; SARMA, R.V.G.K.; BHIKSHAMAIAAD, G.; SALAGRAM, M. - Optical properties of lead phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 167:122-126, 1994.
- [69] MARTIN, S.W. - Ionic Conduction in phosphate glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(8):1767-1784, 1991.
- [70] ABE, Y.; TAKAI, Y. & HOSANO, H. - Preparation of high-strenght calcium phosphate glasses by unidirecional crystalization. *Journal of American Ceramic Society*, 67:142-144, 1984.
- [71] M.S.M. Alger - Polymer science dictionary. London, Elsevier Applied Science. 1989, 81
- [72] MANN, S. - Molecular tectonics in biomineralization and biomimetic materials chemistry. *Nature*, 365:499-505, 1993.

- [73] LE FLEM, G. - Phosphates today. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*. 28:3-8, 1991.
- [74] GONZALEZ, R.; MELO, M.C.; REYS, A.P., RODRIGUEZ, A.C. - Hidroxiapatita porosa HAP-200. Principales características físico-químicas. *Química Nova*, 16(6):509-512, 1993.
- [75] 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 sol-gel crystallization process. *Langmuir*, 6:1013-1016, 1990.
- [76] LIMA, E.C.O.; BEPPU, M.M.; GALEMBECK, F. - Nanosized particles of aluminum polyphosphate. *Langmuir*, 12(7):1701-1703, 1996.
- [77] LIMA, E.C.O.; GALEMBECK, F. - Particle of aluminum metaphosphate containing closed pores. Preparation, characterization, and optical properties. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 75:65-74, 1993.
- [78] LIMA, E.C.O.; GALEMBECK, F. - Thermoreversible gel formation from aqueous aluminum polyphosphates solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 166:309-315, 1994.
- [79] BASSET, J.; DENNEY, R.C.; JEFFERY, G.H.; MENDHAN, J. - Vogel Análise Inorgânica Quantitativa. 4<sup>o</sup> ed., Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1986. 240-41.
- [80] F.D. SNELL; L.S. ETTRE (eds.) - Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis. New York, Interscience Publishers, 1973. Vol.17, 82-84.
- [81] BACCAN, N.; ANDRADE, J.C. DE; GODINHO, O.E.S., BARONE, J.S. - Química Analítica Quantitativa Elementar. 2<sup>o</sup> ed, Campinas, Unicamp, 1985. 219-222.
- [82] LYMAN, C.E.; NEWBURY, D.E.; GOLDSTEIN, J.I.; WILLIAMS, D.B.; ROMIG Jr., A.D.; ARMSTRONG, J.T.; ECHLIN, P.; FIORI, C.E.; JOY, D.C.; LIFSHIN, E.; PETERS, K.R. - Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis, and Analytical Electron Microscopy - A Laboratory Workbook. New York, Plenum Press, 1991. 27-41, 207-218.
- [83] MARCUS, Y. - Ion solvation. Chichester, John Willey, 1985. Cap. 3-5.
- [84] BEN-DOR, L.; FELNER, I. - An IR, TG and DTA study of some hydrated metal phosphates. *Inorganic Chemical Acta*, 4:49-55, 1970.
- [85] Selected Powders Diffraction Data for Minerals. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania; index card: 36-1474.

- [86] ARRIAGADA, J.C.; BURCKHARDT, W.; FELTZ, A. - The influence of the water content on absorption and dispersion behavior of calcium metaphosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 91:375-385, 1987.
- [87] NYQUIST, R.A.; KAGEL, R.O. - Infrared spectra of inorganic compounds (3800-45 cm<sup>-1</sup>). New York, Academic Press, 1971.
- [88] CORBRIDGE, D.E.C. - The infrared spectra of phosphorus compounds. Em *Topics of Phosphorus Chemistry*. New York, Interscience, 1969. 235-365.
- [89] TEJEDOR-TEJEDOR, M.I.; ANDERSON, M.A. - Protonation of phosphate on the surface of goethite as studied by CIR-FTIR and eletrophoretic mobility. *Langmuir*, 6:602-611, 1990.
- [90] BURNS, D.T.; TOWNSHEND, A.; CARTER, A.H. - Inorganic reaction chemistry: reaction of the elements and their compounds. Part B: osmium to zirconium. New York, Ellis Howood, 1981. Vol 2, 237-339.
- [91] HUNTER, R.J. - Foundations of colloid science. Clarendon, Oxford, 1989. Vol.2, 908.
- [92] ALBERTSSON, P.A. - Partition of cell particles and macromolecules. New York, Wiley-Interscience, 1971.
- [93] H.R. KRUYT (ed.) - Colloid Science. New York, Elsevier, 1949. 491.
- [94] MASSON, N.C., SOUZA, E.F., GALEMBECK, F. - Calcium and iron(III) polyphosphate gel formation and aging. 1996. Submetido.