

Nanopartículas de Polifosfato de Alumínio

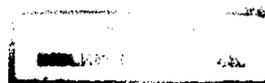
Dissertação de Mestrado

Vitor Augusto de Rego Monteiro

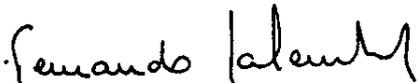
Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck



Campinas, maio de 1998



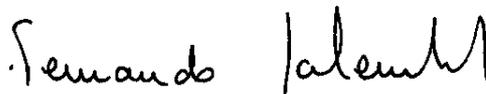
BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando Galembeck (Orientador) 

Prof. Dr. Oswaldo Antonio Serra (FFCL-USP-RIBEIRÃO PRETO) 

Prof. Dr. Watson Loh (IQ-UNICAMP) 

Este exemplar corresponde à redação final da
Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno
VITOR AUGUSTO DE REGO M. PINHEIRO DE LIMA,
aprovada pela Comissão Julgadora em 22 de maio 1998.



Prof. Dr. FERNANDO GALEMBECK
(Presidente da Banca)

À garra da minha mãe
e
à memória do meu pai, dedico

**“Fracassei em tudo que tentei na minha vida:
tentei educar as crianças, e fracassei;
tentei salvar os índios, e fracassei;
tentei uma universidade séria, e fracassei;
Mas meus fracassos são minhas vitórias,
não gostaria de estar do lado dos vencedores.”**

Darcy Ribeiro

Agradeço:

ao professor Fernando Galembek, pela proposição do tema, orientação, além é claro, da abertura da possibilidade de participação de tão renomado grupo de pesquisas,

à professora Elisabeth F. de Souza pelas incansáveis ajudas, sugestões, paciência e amizade,

ao professor e amigo José Machado Moita Neto, que me guiou nos primeiros passos,

aos professores Edvaldo Sabadini, A. C. Herrera Braga, I. Valéria P. Yoshida, Sebastião F. Fonseca e Concetta Kascheres, pelo relevante papel que desempenharam na minha formação,

à Fabiana Ocampos, pelo carinho, amor, compreensão e momentos inesquecíveis,

à Roberta de Rego Monteiro, e que ela saiba que também a amo...e muito,

à Zilta Bôscoli de Rego Monteiro, por tudo que ela representa e representará sempre,

a Luis Augusto de Rego Monteiro, e o grande desejo que ele estivesse aqui,

a Bernardo Augusto de Rego Monteiro, Elisa Fraga de Rego Monteiro, Rogério Augusto de Rego Monteiro, Regina, Patrícia e Elza Hargreaves pelo carinho e amor demonstrados durante todos esses anos,

a Gabriel Augusto de Rego Monteiro e João Augusto de Rego Monteiro pela alegria que eles trouxeram à minha família,

a Otávio, Heloisa Helena e Otavinho Pinto Guimarães, Jonas e Noemi Conrado, Ethel, Evandro, Thelma, Ricardo, Daisy e Sabrina Moura Costa por tudo que fizeram e ainda fazem por mim,

às longas e duradouras amigas de Renata Pinheiro, Ricardo de Souza, Andréia Loureiro, João e Flávia Pareto Conrado e Bernardo Penteado,

aos camaradas de laboratório Atilio, André Herzog, Benguinha, Mírian, Tereza, Carlão, Massami, Flávio Vichi, Marcelo Gandur, Marcelo Mantovani, Karoline, Nancy, Thelma e Melissa,

especialmente aos camaradas Atilio, Bola, Carlão e Massami, pelas constantes discussões e importante participação nesse trabalho,

aos irmãos de república Benguinha, Barta, Gaúcho, Hammed, Magrão, Rodolpho, Perfil, Batata, Charles, Fabi, Jumonpa, Pipoca, Cris, Serra e Gozzo,

ao melhor time de futebol de salão da história, penta-campeão do Torneio inter-químicas: Zetti, Coca, Bixão, Nelsinho, Palhaçinho, Rodolpho, Pinhal, Beto, Carlão Gaúcho, Flexinha, Dallan, Jacó, Pintas, Zé Renato, Cré, Bi,

aos amigos Luis Felipe Ferreira, Carlos H. Braga e José Luis Braga que desempenharam o importante papel de me lembrar insistentemente que todo e qualquer esforço será recompensado em fevereiro,

aos grandes amigos não contemplados nos itens anteriores: Zezé, Mau, Batata, Helias, Alexandre Barros, Euler, Caveira, Toy, Cobaia, Ivo M. R. Júnior, Marcela, Silmara, Zé Formol, Sílvia, Corina, Vânia, Bianca, Lulu,

a todos os funcionários do instituto de química da Unicamp representados nos nomes de Maria do Carmo da Silva, Nelson Spinazo, Luis Fontana, e Isabel Calasso,

à universidade pública e gratuita brasileira, que tem na UNICAMP, uma representante seriamente preocupada com ensino e pesquisa para o país,
e ao CNPq pelo financiamento desde os tempos de iniciação científica, agradeço.

Resumo

NANOPARTÍCULAS DE POLIFOSFATO DE ALUMÍNIO

AUTOR: VITOR A. R. MONTEIRO
ORIENTADOR: PROF. DR. FERNADO GALEMBECK

PALAVRAS CHAVE: NANOMATERIAS, ESTABILIDADE COLOIDAL, MORFOQUÍMICA

Sistemas coloidais de polifosfatos metálicos (M^{3+}) são versáteis fontes de novos materiais. Nos últimos anos, nesse laboratório, foram obtidos sóis, géis, espumas e partículas ocas. Os polifosfatos de metais são obtidos pela precipitação em meio aquoso, formando sistemas bifásicos, dos quais os diferentes materiais são obtidos de acordo com as condições experimentais usadas na sua preparação e processamento.

As suspensões aquosas de partículas amorfas de polifosfato de alumínio (P/Al) foram preparadas em diferentes composições ($3 \geq P/Al \geq 0.4$) a partir das soluções aquosas de sulfato de alumínio, polifosfato de sódio e hidróxido de amônio em uma larga faixa de concentrações. A mistura dos três reagentes foi agitada à temperatura ambiente formando uma polidispersão estável. Cada amostra foi centrifugada e a medida de diâmetro efetivo das partículas do sobrenadante revelou valores entre 120 e 200 nm. A análise dos histogramas segundo uma distribuição multimodal ajustada à função de autocorrelação revelou a presença de partículas da ordem de 10 nm e outras ainda menores. Em excesso de polifosfato ($P/Al \geq 4.5$), o número de partículas obtido é menor, ao passo que em excesso de alumínio o diâmetro efetivo das partículas aumentou. As micrografias eletrônicas de transmissão (MET) mostraram partículas pequenas isoladas e agregados de nanopartículas formados durante a secagem provavelmente por agregação das nanopartículas por adesão capilar. O diâmetro das partículas secas, observadas por MET, está na faixa de 2 a 16 nm.

As características dos colóides de polifosfatos permitem traçar o seguinte modelo: a associação de íons polivalente hidratados em solução aquosa forma redes poliônicas com alto grau de hidratação. Essa nova fase é formada quando um tamanho crítico das redes é atingido em função de um número crítico de associações entre os íons. A tensão interfacial desse sistema é baixa porque ela depende fortemente da composição das fases. Baixos valores de tensão interfacial permitem a formação e estabilização de nanopartículas.

Abstract

M^{3+} polyphosphates colloidal systems are versatile sources of new materials. In recent years we have demonstrated the formation of sols, gels, foams and hollow particles, by using these salts. They are formed by precipitation in aqueous media; this phase separation yields different products, depending on the actual conditions used.

Particles of noncrystalline aluminum polyphosphate (AIPP) of many different compositions ($3 \geq P/Al \geq 0.4$) are prepared from aqueous solutions of aluminum sulphate, sodium polyphosphate and ammonium hydroxide within a broad concentration range. The admixture of dilute aqueous solutions of the parent reagents, under strong stirring and at a room temperature yields stable aqueous dispersions of AIPP nanoparticles within $3 \geq P/Al \geq 2$ molar ratios. After centrifugation, the supernatants of these dispersions have an effective particle diameter ranging from 120 to 200 nm. However, the analysis of the autocorrelation function assuming a multimodal particle size distribution reveals the presence of a population of particles as small as 10 nm. In the presence of an excess of phosphate ($P/Al \geq 4.5$), the number of nanoparticles obtained is reduced while in the presence of an excess of aluminum the effective particle diameter is increased. The transmission electron micrographs of the particles show large regions with isolated nanoparticles and also aggregates, formed during sample drying probably by capillary adhesion and coalescence among particles. The diameters of isolated nanoparticles are in 2 – 16 nm range.

All the features of the metal polyphosphates colloids are understood following this model: the strongly hydrated polyvalent ions associate in solution, forming polyionic network domains, with a high degree of hydration. The network domains separate as a new phase when a critical size is reached, but the interfacial tension with the parent liquid is strongly dependent on the chemical composition. Very low interfacial tensions allow the formation of nanoparticles, depending on the extent of the networks and thus on the ionic concentration.

CURRICULUM VITAE

Vitor Augusto de Rego Monteiro

Rua Luverci Pereira de Souza 339 Cid. Universitária Campinas- SP
CEP 13085-530 Tel. (019) 2894036

Data de Nascimento: 07.09.1972

1. Formação Acadêmica

Mestrado: Química (área de Físico-Química e Química aplicada)

Instituto de Química UNICAMP

Campinas - SP (março 95/ maio 98)

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

Assunto: Físico-Química de Colóides, Superfícies e Materiais

Disciplinas de Pós-Graduação

“Planejamento experimental e análise de dados químicos” (Quimiometria)

Prof. Roy E. Bruns agosto95/ dezembro 95

“Análise térmica de polímeros”

Prof. M^a Isabel Felisberti agosto95/ dezembro 95

“Adesão e tecnologia de Adesivos”

Prof. Fernando Galembeck março 95/ julho 95

Curso superior

Bacharelado em Química

UNICAMP 1990/1994

2. Experiência Profissional

2.1) Pesquisa

Iniciação Científica

i) Lab. de Físico-Química / Química dos Materiais IQ UNICAMP

Orientação: Prof. Dr. Fernando Galembeck

Técnicas: Refratometria, Espalhamento de luz, Técnicas fotográficas,
Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura, IV, Difração de Raios-X,
Sínteses e análises poliméricas em geral

ii) Lab. de Química Orgânica IQ UNICAMP

Orientação: Prof. Dr. Sebastião F. Fonseca

Técnicas: Síntese orgânica, cromatografia de coluna e camada delgada, IV,
UV, Espectrometria de massa e RMNH¹

iii) Lab. de Organometálicos IQ UNICAMP

Orientação: Profa. Dra. Inêz Valéria P. Yoshida

Técnicas: Síntese inorgânica, IV e RMNH¹

2.2) Ensino

i) Professor de Química do Cursinho DCE-UNICAMP

Período: Maio/1997 até os dias atuais

ii) Aulas Particulares em Química, Física e Matemática

Período: 1994/em andamento

iii) Auxiliar Didático

Disciplina: Química-Geral

Período: 2º semestre /93

Coordenador: Prof. Dr. Aderbal Magalhães

iv) Auxiliar Didático

Disciplina: Química-Geral

Período: 1º semestre /94

Coordenador: Prof. Dr^a. Solange Cadore

v) Professor de Química I e II / Colégio Legrand (Rio de Janeiro-RJ)

Período: 1989

3. Trabalhos Apresentados em Congressos

20º Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química

♦ "Refinamento das condições de obtenção de nanopartículas de Polifosfatos"

19º Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química

♦ "Obtenção de nanopartículas de Polifosfatos"

♦ "Redes bicontínuas de Polifosfato de Alumínio e Polímeros termoplásticos"

Sessão Extraordinária da Academia Brasileira de Ciências sobre sistemas organizacionais

♦ "Molecular Tectonics and opaque films"

2º Nato Advanced Research Workshop- Fine Particles Science and Technology From Micro to Nanoparticles, Itália, Julho/95

♦ "Polyphosphate Nanoparticles and Gels"

18º Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química

♦ "Dinâmica Superficial e envelhecimento de látex poliméricos"

2º Simpósio Iberoamericano de Polímeros

♦ "Latex Heterogeneity in salt-induced coagulation"

17º Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química

♦ "Heterogeneidade de látex estirênicos. Detecção por centrifugação em gradiente de densidade acoplada a densitometria de espalhamento de luz"

4. Publicações

♦ "Polyphosphate Nanoparticles and Gels"

E. Pelizzetti (ed) - Fine Particles Sci. and Tech., 267-279 (1996)

♦ "Latex particles homogeneity and ageing"

Colloids and Surfaces, 108 (1996) 83-89

5. Idiomas

Inglês

Leitura: Boa

Comunicação: Razoável

Índice

1.	Introdução.....	6
1.1	Nanomateriais	7
1.2	Colóides e superfícies	10
1.2.1	Emulsões e microemulsões	13
1.3	Estabilidade coloidal e dupla camada elétrica ..	15
1.3.1	Potencial Zeta e eletroforese	20
1.3.2	Teoria DLVO.....	22
1.3.3	Diálise e efeito de Donnan	24
1.4	Propriedades dos sistemas coloidais	25
1.4.1	Sedimentação e difusão	25
1.4.2	Determinação de tamanhos de partículas	27
1.5	Fosfatos e polifosfatos.....	34
1.6	Fosfatos e polifosfatos como precursores de materiais	36
2.	Objetivos.....	39
3.	Metodologia.....	40
3.1	Sínteses.....	40
3.1.1	Sínteses em maior volume total de reagentes (sínteses preliminares)	40
3.1.2	Sínteses em menor volume total de reagentes (entre 15 e 50 ml).	42
3.1.3	Sínteses por titulação de precipitação.....	45
3.2	Diálise.....	46
3.3	Liofilização.....	47
3.4	Espectroscopia de correlação de fótons (PCS)	47
3.5	Potencial Zeta	49
3.6	Microscopia eletrônica de transmissão	51
3.6.1	Análise de imagens: determinação de distribuição de tamanhos de partículas	52
3.6.2	Análise de imagens: distribuição de composição elementar.....	52
3.7	Medidas de densidade	53
3.7.1	Picnômetro de Hélio	53
3.7.2	Velocidade de sedimentação.....	53
3.8	Determinação de fração em volume de água e polifosfato de alumínio nas partículas.....	55
4.	Resultados.....	56
4.1	Caracterização dos reagentes.....	56
4.2	Sínteses.....	57
4.2.1	Sínteses em maior volume total de reagentes (sínteses preliminares).....	57
4.2.2	Sínteses em menor volume total de reagentes.....	60
4.2.3	Sínteses por titulações de precipitação.....	67
4.3	Caracterização	76
4.3.1	Determinação do potencial zeta	76

4.3.2	Diálises	81
4.3.3	Análise morfológica das partículas por microscopia eletrônica de transmissão	82
4.3.4	Análise da composição das partículas por microscopia eletrônica de transmissão. Imagens espectroscópicas por perda de energia (ELSI) ...	92
4.3.5	Densidade das partículas de polifosfato de alumínio	98
5.	Discussão	107
5.1	Formação e composição das redes de polifosfato de alumínio.	107
5.2	Influência das concentrações das soluções dos reagentes e das relações molares ($[P]/[Al]$) no tamanho das partículas.	110
5.3	Grau de hidratação das partículas em meio aquoso. Relação entre o diâmetro hidrodinâmico das partículas (medido por PCS) e o diâmetro das partículas secas (observado por MET)	112
5.4	Distribuição elementar e morfologia das nanopartículas secas. Análises por microscopia eletrônica de transmissão e imagens espectroscópicas de perda de energia.....	112
5.5	Modelo de formação e estabilidade das partículas	113
6.	Conclusões.....	117
7.	Referências.....	118

Índice de Figuras

Figura 1: Variação do potencial elétrico da dupla camada segundo o modelo de Helmholtz e Perrin[30].	16
Figura 2: Modelo representativo de uma dupla camada elétrica segundo a teoria de Gouy-Chapman. A superfície plana possui carga negativa.....	17
Figura 3: Variação do potencial da dupla camada em função da distância, segundo a teoria de Gouy-Chapman. A superfície plana possui carga positiva[30].	18
Figura 4: Modelo representativo de uma dupla camada elétrica (Figura 4.a), e variação do potencial da dupla camada em função da distância (Figura 4.b), segundo a teoria de Stern. A superfície plana possui carga positiva[23].	19
Figura 5: Curva de energia potencial de interação (V_T), resultado da combinação das curvas de energia potencial repulsiva (V_R) e da energia potencial atrativa (V_A)[23].	23
Figura 6: Diagrama esquemático e simplificado de um microscópio eletrônico de transmissão.	30
Figura 7: Fórmulas estruturais de: (a) ortofosfato, (b) tetrametafosfato e (c) polifosfato, onde M é um metal como o sódio, por exemplo.....	35
Figura 8: Reação de obtenção do pirofosfato ácido de sódio.....	36
Figura 9: Reação de obtenção de polifosfato de sódio.....	36
Figura 10: Fluxograma de síntese e caracterização de polifosfato de alumínio. Volume total de reagentes = 250 mL.....	41
Figura 11: Fluxograma de síntese e caracterização de polifosfato de alumínio em menor volume total de reagentes.	43
Figura 12: Frasco contendo o produto de síntese do ensaio PfAl9502. Nota-se o feixe laser.	58
Figura 13: Variação do diâmetro médio das partículas (amostra centrifugada e não centrifugada) obtidas em função da soma das concentrações dos reagentes.....	62
Figura 14: Diâmetro médio das partículas de amostra não centrifugada em função da soma das concentrações dos reagentes. Amostras onde $[P]/[Al]$ é igual a $2 \pm 0,05$ (cor preta) e $3 \pm 0,1$ (cor vermelha)	63
Figura 15: Intensidade de espalhamento das amostras não-centrifugadas em função da soma das concentrações dos reagentes.	64
Figura 16: Intensidade de espalhamento de amostras centrifugadas por 5 minutos a 10.000 RPM (10800G), em função da soma das concentrações dos reagentes.....	65
Figura 17: Altura do sedimento de amostras centrifugadas por 5 minutos a 10.000 RPM, em função da soma das concentrações dos reagentes.....	66
Figura 18: Diâmetros efetivos das partículas, no espaço das concentrações de reagentes. (a) Visão em perspectiva. (b) Visão quase normal ao plano - $\log[P] \times -\log[Al]$. (c) Visão quase normal ao plano - $\log[NH_3] \times -\log[Al]$	71
Figura 19: Diâmetros efetivos das partículas no espaço das concentrações de reagentes das amostras centrifugadas (5 minutos, 10800 g).....	72
Figura 20: Intensidades de espalhamento no espaço das concentrações de reagentes.....	73

Figura 21: Diâmetro médio das partículas em função da intensidade de espalhamento das amostras. Os valores foram obtidos a partir dos dados da Tabela 3.....	74
Figura 22: Intensidades de espalhamento no espaço das concentrações dos reagentes. Amostras não centrifugadas (Figura 22.a) e amostras centrifugadas por 5 minutos à 10800 g (Figura 22.b).....	76
Figura 23: Medida de potencial zeta da partículas da amostras TitPP8. (a) amostra após a síntese, (b) sobrenadante da amostra após centrifugação por 5 minutos e 10800 G, (c) amostra não centrifugada 24 horas após a síntese.	81
Figura 24: Amostra de polifosfato de alumínio (Pfal9503) no interior de um tubo de diálise, após diálise em água por 48 horas	82
Figura 25: Imagens de campo claro de diferentes áreas de uma mesma telinha contendo a amostra TitPP4. A Figura 25.d é uma ampliação de uma região da Figura 25.c.....	83
Figura 26: Imagens de campo claro e histograma de distribuição de diâmetros.	86
Figura 27: Imagens de campo claro de amostras que foram dialisadas, secas por liofilização, dispersas em isopropanol e secas sobre tela. a) amostra: Pfal9503, b) amostra TitPP4.	88
Figura 28: Imagens de campo claro obtida dos sólidos secos por liofilização (redispersos em isopropanol) da fração 2 da diálise do material (Pfal9603). A Figura 28.b, corresponde a mesma região da telinha (Figura 28.a) após exposição por 3 minutos ao feixe de elétrons do microscópio.....	90
Figura 29: Imagens de campo claro obtida dos sólidos secos por liofilização (redispersos em isopropanol) da fração 1 da diálise do material (Pfal9603). A Figura 29.b é uma região do campo da Figura 29.a em maior aumento.	91
Figura 30: Imagem de campo claro (Figura 30.a) e imagens de perda de energia (ELSI) na região do sódio (Figura 30.b), do alumínio (Figura 30.c) e do fósforo (Figura 30.d). Imagens da amostra TitPP4 dialisada e liofilizada. As imagens são acompanhadas dos respectivos densitogramas.	94
Figura 31: Sobreposição das curvas de nível de cinzento em função da coordenada da imagem. As curvas foram obtidas da imagem de campo claro (Figura 30.a) e da imagem de perda de energia (ELSI) na região do sódio (Figura 30.b).	95
Figura 32: Sobreposição das curvas de densidade ótica obtidas da imagem de campo claro, imagens de perda de energia (ELSI) nas região do alumínio (24.c), do fósforo (24.d).....	97
Figura 33: Distribuição de tamanho de partículas, obtidas por espectroscopia de correlação de fótons. (a) amostra P3Al1,5N3 não centrifugada, (b) sobrenadante da amostra P3Al1,5N3, após centrifugação por 10 minutos à 10000 RPM.	99
Figura 34: Fração percentual de partículas remanescentes no líquido sobrenadante em função de suas densidades. Partículas de 350 nm de diâmetro (amostra P3Al1,5N3).....	103

Figura 35: Reações químicas responsáveis pela formação de redes de polifosfato de alumínio.....	109
Figura 36: Modelo de uma partícula de polifosfato de alumínio em meio aquoso e após a secagem. (sem escala).....	115

Índice de Tabelas

Tabela 1: Diâmetro médio das partículas e intensidade de luz espalhada (Kcps) das soluções dos reagentes, medido por espectroscopia de correlação de fótons, antes e após a filtração.....	56
Tabela 2: Condições de obtenção e resultados obtidos para os ensaios PFAI 9501, PFAI 9502, PFAI 9503 e PFAI 9504	58
Tabela 3: Concentrações das soluções de reagentes, diâmetros médios das partículas, intensidade de espalhamento da dispersão e altura do sedimento, das amostras de polifosfatos de alumínio antes e depois da centrifugação.	61
Tabela 4: Concentrações dos reagentes, relações molares [P]/[Al], diâmetro médio das partículas e polidispersão das amostras obtidas por titulações de soluções de polifosfato de sódio com soluções de sulfato de alumínio.	68
Tabela 5: Concentração dos reagentes na mistura reacional, a relação molar entre fosfato e alumínio, diâmetro médio e potencial zeta das partículas das amostras não centrifugadas, dos sobrenadantes das amostras centrifugadas e das amostras envelhecidas por 24 horas após a síntese.	78
Tabela 6: Raio médio das partículas hidratadas medido por PCS. Densidade calculada a partir de valores de diâmetro médio e velocidade de sedimentação das partículas. Fração volumétrica de água, de polifosfato de alumínio nas partículas hidratadas e raio das partículas secas.	105
Tabela 7: Raios médios das partículas hidratadas medido por PCS e raios médios das partículas secas, calculados a partir do valor médio de densidade encontrada para partículas maiores ($1,25 \pm 0,04 \text{ g.cm}^{-3}$).....	106

1. Introdução

1.1 Nanomateriais

Os recentes progressos no desenvolvimento, caracterização e utilização de novos materiais tem sido espetaculares[1]. As propriedades térmicas, óticas, elétricas e químicas dos materiais avançados são muito superiores do que as de 10 anos atrás[2]. Por exemplo, modernos dispositivos eletrônicos tem sido desenvolvidos baseados na variação de dopagem e composição de materiais avançados em escala submicrométrica e subnanométrica[3].

Entre estes materiais avançados podemos destacar os nanomateriais. A alta relação existente entre área e volume de partículas que apresentem dimensões de escala nanométrica tem despertado o interesse de diversos grupos de pesquisa, e é um tema básico da química de superfícies. Essa característica possibilita a obtenção de materiais com propriedades interessantes para diversas aplicações, tais como: catalisadores, detectores de radiação, fotoquímica, fotocatalise, materiais compósitos[4], cerâmicas, ligas e outras[5]. Outro fator interessante são as diferenças observadas nas propriedades dos átomos da superfície em relação ao volume ou "bulk" do material. Os da superfície possuem maior mobilidade, portanto, as partículas que possuem uma alta relação entre superfície e volume podem apresentar uma elevada plasticidade e deformabilidade[5].

Os nanomateriais foram destacados por Whitesides, que em seu trabalho descreve a necessidade de rompimento de fronteiras físicas de estudos das estruturas químicas. A redução do tamanho de estruturas químicas que se deseja trabalhar e observar, limitada pela escala atômica, e o estudo de processos de alta velocidade, como o tempo de uma colisão molecular, são alguns exemplos[6].

Algumas propriedades de determinados materiais dependem fortemente do tamanho e da forma de suas partículas. Talvez o exemplo mais famoso seja a

dependência da cor do sol de ouro com o tamanho de suas partículas. Quando as partículas possuem aproximadamente 60 nm de diâmetro, o sol é vermelho, e pode ser azul, quando as partículas possuem aproximadamente 120 nm de diâmetro[7]. A iridescência é outro exemplo de efeito ótico causado por partículas finas[7].

Klabunde et al.[8] trabalharam com óxidos metálicos de dimensões nanométricas para aplicação como adsorventes destrutivos de substâncias tóxicas como organofosforados e clorocarbonetos. Em seus resultados, as amostras com áreas superficiais mais elevadas apresentaram o melhor desempenho na adsorção, pela presença de maior número de sítios e defeitos, revelando uma interessante aplicação para nanomateriais no campo ambiental.

A restrição da quantidade de reagente e a limitação do espaço para crescimento das partículas (nanoclusters) são estratégias usadas no controle do crescimento das partículas. O controle da agregação do material após sua formação pode ser feito através de estabilização estérica pela adsorção de cadeias poliméricas na superfícies das partículas. Por exemplo, Deiss et al.[9] obtiveram a estabilização de nanopartículas de TiO_2 pela adsorção de uma fina camada (12nm) de poli(acrilamida) de baixa polidispersidade. Por outro lado S. Kan et al.[10] obtiveram cristais de óxido de ferro perfeitos ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e monodispersos com tamanho de 10nm, sem uso de qualquer tipo de estabilizante[10]. Nesse caso o sistema forma uma série de sucessivos intermediários amorfos e cristalinos que transformam-se até a obtenção de cristais que crescem em moldes ou "templates" amorfos e termodinamicamente instáveis. Os "templates" são na realidade grandes agregados de partículas irregulares de $\beta\text{-FeOOH}$, que por serem instáveis termodinamicamente, sofrem transformação de fase e vão originar os cristais $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Isso explica a estreita distribuição de tamanhos sem uso de etapas de fracionamento.

A fabricação de nanotubos tem despertado particular interesse. As novas técnicas de *design* e fabricação de dispositivos submicroscópicos tem possibilitado a obtenção de tubos com dimensões e cavidades nanoscópicas

de tamanho bem definido[11]. Essas características potencializam esses materiais para aplicações tais como: carregadores de drogas, dispositivos óptico-eletrônicos, fabricação de nanocomponentes, catálise, tecnologia de separação, inclusão molecular[12]. Dentre alguns sistemas nanotubulares podemos destacar: zeólitas[13], nanotubos de grafite[14], nanotubos lipídicos[15] e os baseados em estruturas tipo ciclodextrinas[16].

Os primeiros estímulos para desenvolvimento de novas estratégias para sínteses de nanoestruturas foram inspiradas em sistemas biológicos[12],[17], [18]. As atenções voltaram-se para entender as estratégias de síntese e as funções de biomateriais em sistemas tão perfeitos e específicos, como os sistemas vivos[17].

Através de conhecimento de características de adsorção/dessorção de nanopartículas em superfícies sólidas é possível a preparação de filmes auto-organizáveis (self-assembly) do tipo "sanduíche" entre nanopartículas de material semicondutor e polímeros do tipo polieletrólitos, por exemplo[18]. Devido à fácil preparação e alto grau de variabilidade, esses materiais possuem um vasto potencial de aplicações. Esses filmes podem servir como membranas, isolantes, condutores, dispositivos a base de reconhecimento molecular, equipamentos óticos, eletrônicos e magnéticos[18].

Muitos dos processos de obtenção de sistemas de pequenas partículas através da precipitação em meio aquoso possuem um série de variáveis (pH, temperatura, concentração dos reagentes, natureza dos contra-íons, agitação e tempo de síntese) que podem influenciar na composição, forma e tamanho das partículas[7].

Pós polidispersos com uma fração de nanopartículas de polifosfato de metais (Al, Ca, Fe, Zr) e géis monolíticos podem ser obtidas pela mistura de soluções aquosas de polifosfato de alumínio, sais de metais e NH_4OH [19]. Neste caso, a ocorrência de nanopartículas decorre da baixa tensão interfacial do sistema, tornando possível a obtenção de partículas com grande área superficial em relação ao seu volume[19]. A obtenção de suspensões de nanopartículas que apresentem reprodutibilidade no que diz respeito a

composição e distribuição de tamanhos está condicionada a quatro importantes fatores: pureza e concentração dos reagentes, velocidade e ordem de adição dos reagentes[18]. As partículas obtidas são altamente hidratadas e tendem a coalescer durante a secagem por ação da adesão capilar. Ainda assim, é possível observar partículas muito pequenas e isoladas por microscopia eletrônica de transmissão [19],[20]. Esses pós com uma fração de nanopartículas de polifosfato de alumínio podem ser prensados a frio, formando discos e/ou tubos translúcidos de baixa porosidade e mecanicamente resistentes. As condições de obtenção e as características destes pós permitem visualizar a possibilidade do desenvolvimento de uma nova área de processamento de materiais a baixa temperatura[20]. Uma suspensão aquosa de nanopartículas de polifosfato de alumínio é classificada, em função da faixa de tamanho da fase dispersa, como um sistema coloidal. E assim sendo, deve ser estudada no contexto das propriedades termodinâmicas e cinéticas de colóides.

1.2 Colóides e superfícies

Devido a sua complexidade e abrangência, "colóides" é um assunto relativamente pouco estudado em cursos básicos de físico-química em nível de graduação[21]. Isso gera um problema sério, principalmente para os químicos que desenvolverão trabalhos industriais, uma vez que os sistemas coloidais estarão presentes em importantes materiais, por exemplo: polímeros, pigmentos, látex, pós cerâmicos, lipossomas e muitos outros.

A abrangência de significados da palavra "Colloid", cuja origem grega significa cola[22], pode ser percebida por algumas pequenas diferenças entre algumas das definições atualmente aceitas para sistemas coloidais. Hiemenz [21] define colóides como sendo sistemas de duas ou mais fases, onde a fase dispersa está compreendida entre 1nm e 1 μ m. Hunter[22] descreve sistemas coloidais como sendo uma importante classe de materiais, em que uma unidade cinética está dispersa em um sistema contínuo de moléculas de

dimensões consideravelmente menores. Shaw[23] define ciência coloidal como a ciência dos sistemas microheterogêneos, em outras palavras, sistemas no qual um ou mais componentes possuem dimensões na faixa de 1nm a 1 μ m podendo ser grandes moléculas ou pequenas partículas. Para Schukin [24], a ciência coloidal é aquela que estuda os sistemas de dispersão, sendo estes, sistemas heterogêneos e polifásicos no qual a fase dispersa é representada por partículas cujos tamanhos estão na faixa de frações de microns e que são significativamente maiores que sistemas moleculares.

Os sistemas coloidais podem ser divididos em dois grandes grupos. As dispersões coloidais e as soluções verdadeiras. As dispersões são sistemas de partículas de dimensões coloidais dispersas em uma fase contínua. As soluções verdadeiras coloidais são, como sugere o nome, soluções de macromoléculas (por exemplo, proteínas, polímeros) ou de agregados supramoleculares (por exemplo, de surfactantes).

As dispersões coloidais podem ser classificadas com relação aos estados físicos das fases componentes. Uma dispersão de uma fase sólida em uma fase líquida é chamada suspensão, ou simplesmente sol. Uma dispersão na qual ambas as fases são líquidas é denominada emulsão[23].

Dispersões de partículas com dimensões nanométricas em meios aquosos, ou em outros tipos de solventes, são um exemplo de dispersões coloidais do tipo sólido-líquido (sóis). No caso de uma emulsão, dispersão coloidal líquido-líquido, as gotículas da fase dispersa também podem situar-se nessa faixa de tamanhos, quando se tem as microemulsões.

Sistemas coloidais podem ser obtidos basicamente de duas maneiras: quebra de partículas maiores ou agregação de moléculas pequenas ou íons. Na primeira, as partículas podem ser dispersas por moagem num moinho coloidal ou por ultrassom, mas nem sempre esses dois procedimentos conduzem a obtenção de um sistema coloidal com alto grau de dispersão. O método de agregação baseia-se na precipitação a partir de uma solução supersaturada. O exemplo clássico é a obtenção de enxofre coloidal. Mistura-

se um solução alcoólica de enxofre com água, e após a evaporação do álcool, o enxofre, pouco solúvel em água, permanece disperso[23].

A formação de uma nova fase envolve uma etapa inicial chamada nucleação, formação de núcleos de cristalização, e uma etapa posterior de crescimento desses núcleos. Essas etapas podem ocorrer simultaneamente, e nesse caso as velocidades relativas desses dois processos determinam o tamanho das partículas obtidas e o grau de dispersão do sistema. Um elevado grau de dispersão pode ser obtido se a velocidade de nucleação é mais alta que a velocidade de crescimento[23]. A velocidade de crescimento depende basicamente da quantidade de material disponível, da viscosidade do meio (que influencia a velocidade de difusão das partículas), e de propriedades entrópicas e entálpicas de superfície.

Existem vantagens e desvantagens, em termos de aplicações, na obtenção de sistemas coloidais mono ou polidispersos. Os métodos de obtenção por agregação geralmente formam sistemas polidispersos, porque as partículas crescem a partir de núcleos formados em tempos diferentes. Para a obtenção de sistemas monodispersos é necessário uma nucleação rápida e homogênea e de curta duração[23]. Zsigmondy preparou sóis de ouro praticamente monodispersos através da técnica de semeadura. Em uma primeira etapa Zsigmondy promoveu a nucleação através da neutralização e redução parcial de HAuCl_4 por fósforo branco. O crescimento foi controlado pela redução lenta do restante do ácido cloro áurico na presença das partículas formadas durante o processo de nucleação[23].

Outro exemplo de controle do crescimento de partículas, é a obtenção de látex de poliestireno de baixa polidispersão, utilizando a técnica de polimerização em emulsão. Essa foi a técnica utilizada por Moita Neto [25] e resume-se basicamente na obtenção de uma emulsão do tipo óleo em água (O/A) utilizando-se água e estireno em presença de surfactante iônico. Devido a sua baixa solubilidade em água, o monômero estirênico se estabelece em gotículas dispersas na água e no interior de micelas. É justamente no interior dessas micelas que ocorre a polimerização, e o resultado são partículas de

diâmetros semelhantes e estabilizadas por cadeias de tensoativos adsorvidos na superfície.

1.2.1 Emulsões e microemulsões

Emulsões são sistemas de dispersões líquidas nos quais as fases são total ou parcialmente imiscíveis. A dimensão da fase dispersa varia entre 100 nm e 10 μm [23].

Quando em um sistema bifásico a tensão interfacial é grande, existe uma tendência termodinâmica de minimização da área de contato entre elas. No caso das emulsões, se a tensão interfacial for grande o sistema é termodinamicamente instável com tendência à coalescência da fase dispersa e na situação limite, com a total exclusão das fases. Um valor de tensão interfacial baixo, permite a formação de uma microemulsão, podendo gerar sistemas bifásicos termodinamicamente estáveis com uma fase bem dispersa em uma fase contínua ou duas fase bicontínuas interpenetrantes.

Portanto, a estabilidade de uma emulsão está relacionada à tensão interfacial entre as fases e pode ser atingida com a adição de um terceiro componente, o agente emulsificante[23]. O agente emulsificante é um redutor de tensão interfacial, portanto serve como compatibilizante entre as fases.

As microemulsões diferem das emulsões devido à menor dimensão da fase dispersa (5 a 50 nm), o que ocasiona maior transparência e menor viscosidade. Microemulsões de benzeno e um surfactante em água, por exemplo, podem apresentar diâmetro da fase dispersa da ordem de 10 a 50 nm. Essa situação leva à alta transparência do sistema, que tem aparência homogênea[26].

Alguns autores chegam inclusive a classificar as microemulsões como sendo muito mais semelhantes a um sistema do tipo micelar que sistemas de macroemulsões. É claro que o sistema micelar possui duas diferenças fundamentais com relação a uma microemulsão. Primeiramente, no sistema

micelar, o aumento da concentração da espécie que compõe as micelas possui um valor crítico a partir do qual a micela sofre alterações estruturais passando da forma esférica para formas lamelares ou cilíndricas, o mesmo não ocorre com a fase dispersa de uma microemulsão. Outra diferença fundamental é que as micelas estão em equilíbrio com uma solução saturada da espécie formadora, ao passo que em uma microemulsão há duas fases distintas, que não estão necessariamente em equilíbrio[22].

Um processo espontâneo de microemulsificação requer uma redução da energia livre do sistema (ΔG), o que segundo a Equação 1, requer um valor de tensão interfacial (γ) negativo.

$$\Delta G = \gamma \Delta A \quad \text{Equação 1}$$

onde A é a área interfacial. Entretanto, na prática isso não ocorre, pois valores de tensão interfacial negativos sugerem um aumento contínuo da área interfacial até que as duas fases estejam completamente dissolvidas. Na verdade, a tensão interfacial assume valores próximos de zero ou até mesmo levemente negativos, retornando a valores positivos que estabilizariam a estrutura formada[27]. Tais considerações desprezam a importante contribuição de fatores entrópicos à energia livre do sistema.

Overbeek descreveu a energia livre para o processo de microemulsificação de um sistema água/óleo, considerando os fatores entrópicos através da Equação 2 [28]:

$$dG = dA \left(\gamma + \int \psi_0 d\sigma + f_{(\varphi)} \right) \quad \text{Equação 2}$$

onde φ é fração volumétrica da fase dispersa, $f_{(\varphi)}$ é a entropia de mistura da fase dispersa na fase dispersante e a integral está relacionada com a carga na região interfacial. Somados, os termos correspondentes à tensão interfacial e à carga elétrica na interface, resultam em um valor positivo que é compensado pelo valor negativo do termo entrópico. O termo entrópico $f_{(\varphi)}$ é expresso pela Equação 3:

$$f(\varphi) = \frac{A^2 kT}{12\pi(n_a V_a)^2} \left(\ln \varphi - 1 + \frac{\varphi(4 - 3\varphi)}{(1 - \varphi)^2} + \ln \frac{V_o}{V_e} \right) \quad \text{Equação 3}$$

onde n_a é número de moles de água, V_a é o volume molar da água, V_o é volume molar do óleo e V_e é o volume total das esferas dispersas incluindo os eventuais efeitos de dupla camada elétrica.

1.3 Estabilidade coloidal e dupla camada elétrica

Uma dispersão coloidal é dita estável quando não existe variação tanto no número quanto na dimensão das partículas da fase dispersa[23].

As características das superfícies das partículas e suas afinidades pelo meio dispersante são os fatores dominantes quando se trata de estabilidade coloidal. Isso ocorre porque sistemas coloidais possuem uma elevada relação entre área superficial e volume, devido à pequena dimensão da fase dispersa (entre 1 nm e 1 μ m).

Partículas sólidas, quando dispersas em um meio líquido polar são, via de regra, dotadas de cargas superficiais. Podemos citar as duas principais causas que originam a presença dessas cargas. A primeira a presença de grupamentos iônicos ou ionizáveis na superfície, tais como carboxilas ou grupos amino e a segunda está relacionada com a possibilidade de adsorção de íons, surfactantes iônicos ou polieletrólitos. É claro que as condições da fase dispersa como, por exemplo, o pH e a força iônica, também podem influenciar na quantidade de carga superficial de uma dada partícula. As cargas elétricas em uma partícula são um fator fundamental na determinação da estabilidade do sistema[21].

Partículas carregadas têm como característica principal, a orientação de íons, moléculas de solvente ou espécies de carga oposta em uma interface denominada dupla camada elétrica. A dupla camada consiste de íons de mesmo sinal fortemente atraídos pela superfície da fase dispersa e uma quantidade de íons de carga oposta que encontram-se no meio de dispersão,

próximos à interface, chamados de contra-íons. Como primeira aproximação, as teorias sobre a estrutura da dupla camada elétrica consideram que a carga sobre a superfície da fase dispersa está uniformemente distribuída. A fase contínua exerce um efeito sobre a dupla camada, que é função de sua constante dielétrica.

Helmholtz e Perrin[29] trataram a dupla camada elétrica, por aproximação, como sendo um condensador de placas paralelas. Nesse caso, "as placas" eram, além da própria superfície, as camadas móveis de líquido nas quais as cargas opostas se sobrepunham, mantendo a eletroneutralidade do sistema. A distância entre as placas era pequena, da ordem de grandeza de dimensões moleculares e por isso o potencial da dupla camada decrescia acentuadamente em função do aumento da distância em relação à superfície da fase dispersa. Essa teoria não foi considerada suficiente para explicar uma série de fenômenos eletrocinéticos, e sua principal falha foi considerar muito pequena a espessura da dupla camada elétrica. A Figura 1 mostra a variação do potencial da dupla camada em função da distância, segundo a teoria de Helmholtz e Perrin.

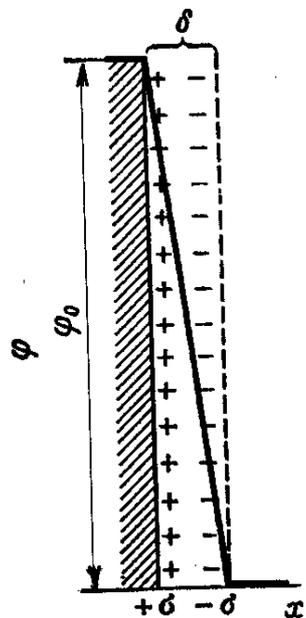


Figura 1: Variação do potencial elétrico da dupla camada segundo o modelo de Helmholtz e Perrin[29].

Gouy e Chapman[29] propuseram a idéia de uma camada difusa. Diferentemente da teoria de Helmholtz-Perrin que propuseram a estrutura de camadas concentradas, a camada difusa consistia de contra-íons mais espalhados pela fase contínua. A estrutura da dupla camada era determinada pela intensidade do campo elétrico da superfície da fase dispersa, que atrai os íons, e pelo movimento de agitação térmica que tende a espalhá-los. Uma vez que a intensidade do campo elétrico é forte próximo à superfície, existe a tendência de organização das primeiras camadas de íons. Essa intensidade decresce à medida que nos afastamos da superfície e os íons encontram-se mais espalhados em função do movimento de agitação térmica, até que em maiores distâncias a concentração dos íons seja igual à concentração dos mesmos no "bulk" da fase contínua.

A Figura 2 representa a estrutura da dupla camada elétrica para uma superfície plana e negativa segundo a teoria de Gouy-Chapman[29].

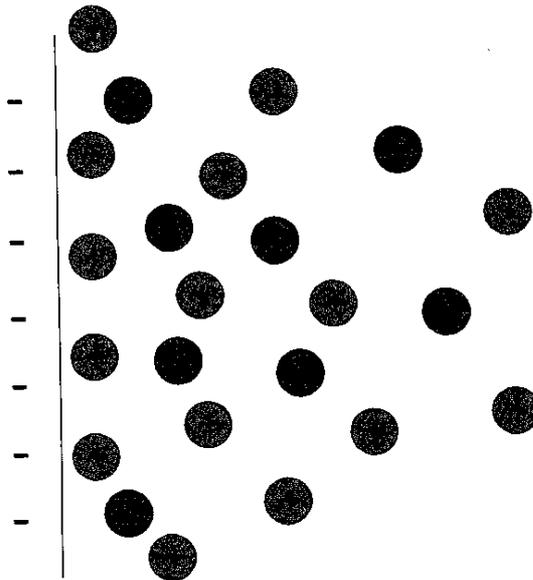


Figura 2: Modelo representativo de uma dupla camada elétrica segundo a teoria de Gouy-Chapman. A superfície plana possui carga negativa.

Na teoria da camada difusa, diferentemente da teoria das camadas concentradas, o potencial da dupla camada decrescia através de uma exponencial mais suave. A Figura 3 mostra a variação do potencial da dupla

camada em função da distância da superfície carregada, segundo a teoria de Gouy-Chapman[29].

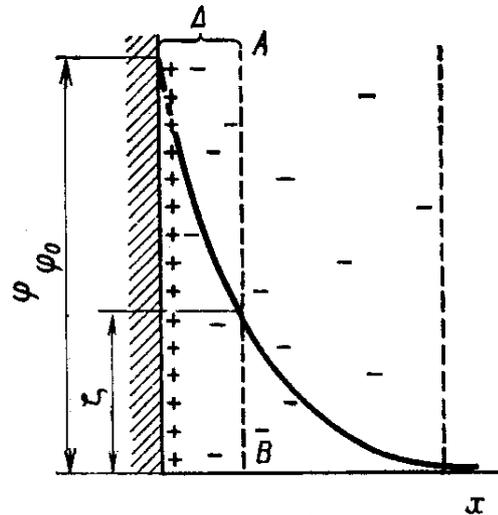


Figura 3: Variação do potencial da dupla camada em função da distância, segundo a teoria de Gouy-Chapman. A superfície plana possui carga positiva[29].

A teoria de Stern[29] propõe algumas modificações à teoria de Gouy-Chapman, adaptando conceitos da teoria de Helmholtz e Perrin. Primeiramente considera íons de dimensão finita fortemente atraídos pela superfície, criando o conceito da camada de Stern. Nesse caso os íons eram atraídos não só pela ação das forças eletrostáticas, mas também por atração molecular de curta distância. Isso resgata de certa forma a teoria de camadas concentradas de Helmholtz-Perrin. Os contra-íons formam uma camada difusa chamada de camada de Gouy.

A curva de variação do potencial da dupla camada em função da distância no caso da teoria de Stern, é uma composição das curvas de Helmholtz-Perrin e de Gouy-Chapman. Próximo à superfície o potencial da dupla camada decresce mais rapidamente em função da distância, porque essa camada é fortemente atraída pela superfície. Essa camada é chamada camada de Stern, cuja espessura é da ordem da dimensão de uma ou duas moléculas. Na região da camada difusa o potencial decresce mais suavemente

A Figura 4.a representa a estrutura da dupla camada elétrica para uma superfície plana e positiva segundo a teoria de Stern. Na Figura estão representados além da superfície da partícula, o plano de Stern e a superfície de cisalhamento. A Figura 4.b mostra a variação do potencial da dupla camada em função da distância, segundo a teoria de Stern.

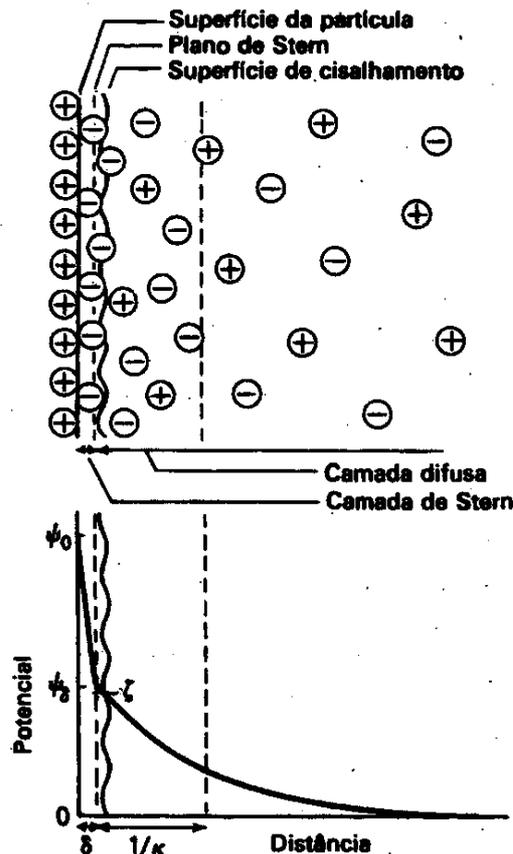


Figura 4: Modelo representativo de uma dupla camada elétrica (Figura 4.a), e variação do potencial da dupla camada em função da distância (Figura 4.b), segundo a teoria de Stern. A superfície plana possui carga positiva[23].

A Figura 4.a mostra a espessura da camada de Stern (δ), o potencial na camada de Stern (ϕ_δ), a espessura da dupla camada ($1/\kappa$), o potencial no plano de cisalhamento, chamado de potencial zeta (ζ), e o potencial na superfície (ϕ_0). Na Figura 4 não estão representadas moléculas de solvente

que devem ser encontradas na dupla camada, com certo grau de ordenação, orientadas pela superfície e pelos íons presentes.

O potencial elétrico (φ) da dupla camada pode ser expresso de forma simplificada como uma função exponencial da distância (x) da superfície de partícula. A Equação 4 é uma equação aproximada, porque considera uma partícula esférica, rígida e cuja distribuição de cargas é uniforme em toda sua superfície[30].

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\kappa x} \quad \text{Equação 4}$$

onde κ é uma constante relacionada com a espessura da dupla camada elétrica, que depende principalmente da força iônica do meio (representada pelas constantes n e z) e da temperatura (T), segundo mostra a Equação 5:

$$\kappa = \left(\frac{8\pi e^2 n z^2}{\varepsilon k_b T} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 5}$$

onde e é a carga fundamental, n é o número de íons por mL de solução, z é a valência dos íons, ε é a constante dielétrica do meio, k_b é a constante de Boltzmann.

1.3.1 Potencial Zeta e eletroforese

Quando submetidas a um campo elétrico, partículas com superfícies dotadas de cargas tendem a mover-se orientadas pela direção do campo aplicado. Esse fenômeno é denominado eletroforese[21].

Os métodos eletrocinéticos em geral, como a eletroforese ou a eletro-osmose, são frequentemente utilizados quando se quer medir a carga na superfície de partículas.

A eletroforese é o movimento de partículas dotadas de cargas superficiais relativo a um líquido estacionário por ação de um campo elétrico [23]. Portanto,

as partículas coloidais movem-se a uma velocidade V impulsionadas pela força do campo elétrico (E) aplicado, segunda a Equação 6[31]:

$$V = \mu E \quad \text{Equação 6}$$

onde μ é a mobilidade eletroforética.

A medida da velocidade das partículas como resposta à solicitação do campo, pode ser feita por espalhamento dinâmico de luz, nesse caso chamamos a técnica de espalhamento de luz eletroforético. O espalhamento de luz eletroforético é uma técnica relativamente recente e tem sido usada para medir a mobilidade eletroforética de macromoléculas, micelas e partículas coloidais. A técnica baseia-se na medida da mobilidade de pequenas partículas através do efeito Doppler sobre a frequência da luz espalhada pelas partículas em movimento[49].

O potencial zeta ou potencial eletrocinético é o potencial eletrostático no plano de cisalhamento entre uma superfície e o líquido adjacente[47]. O potencial zeta não é o potencial na superfície da partícula porque o plano de cisalhamento se estende incluindo toda a chamada unidade cinética que é composta da própria partícula, dos íons fortemente adsorvidos, contra-íons adsorvidos menos fortemente e moléculas do solvente; portanto, o plano de cisalhamento é o limite externo com a própria camada de Stern (Figura 4.a). Essa distância é chamada diâmetro hidrodinâmico da partícula.

A curva que descreve a variação do potencial na camada difusa em função da distância (Figura 4.b) pode ser alterada através da adição de eletrólitos à dispersão de partículas. Aumentando a concentração de íons, a espessura da dupla camada diminui e a queda do potencial em função da distância é mais acentuada, promovendo uma diminuição do potencial zeta. Quanto maior for a força iônica do meio, podemos dizer que o comportamento da curva da Figura 4, que segue o modelo de Stern, se aproximará do comportamento da curva da Figura 2, que segue o modelo de Helmholtz-Perrin.

O conhecimento do potencial zeta está intimamente ligado à estabilidade da dispersão coloidal. Uma suspensão de partículas carregadas positivamente,

por exemplo, possui estabilidade por efeito de repulsão eletrostática. Um potencial zeta muito baixo indica que o sistema é instável e as partículas podem agregar por efeito de interações de curta distância, como as forças de van der Waals. Alguns processos de gelatinização, por exemplo, podem ocorrer em intervalo críticos de pH e concentração iônica, e são explicados em termos de minimização de repulsão entre as partículas[32].

1.3.2 Teoria DLVO

Sempre que a tensão interfacial for positiva, existirá uma tendência de minimização da área superficial, portanto, partículas pequenas tendem a coalescer. As partículas carregadas podem coalescer por atração eletrostática, caso suas superfícies possuam cargas com sinais opostos; também as partículas neutras podem coalescer, nesse caso por força de dipolos induzidos. A consequência da agregação é a formação de estruturas maiores do tipo flocos ou coágulos.

Partículas coloidais de mesma carga ou neutras se atraem devido às forças originadas pelo momento dipolar instantâneo ou induzido, são forças de curta distância também chamadas de forças de van der Waals. Essas forças se tornam significantes à medida em que as partículas se aproximam, até distâncias da ordem de grandeza de escala atômica, portanto, a suspensão de partículas neutras pode ser estabilizada por adição de espécies, normalmente polímeros ou polieletrólitos que ao adsorverem na superfície das partículas aumentam a distância entre elas. Esse efeito pode ser de natureza eletrostática ou estérica.

A energia de repulsão entre as partículas é grande em um sistema qualquer se o potencial zeta e a espessura da dupla camada elétrica forem grandes.

A teoria DLVO[33][34], assim conhecida em função dos pesquisadores que a propuseram, Deryaguin, Landau, Verwey e Overbeek, combina os efeitos da

repulsão eletrostática como o efeito de atração exercido pela força de van der Waals e pode ser resumida através da Figura 5.

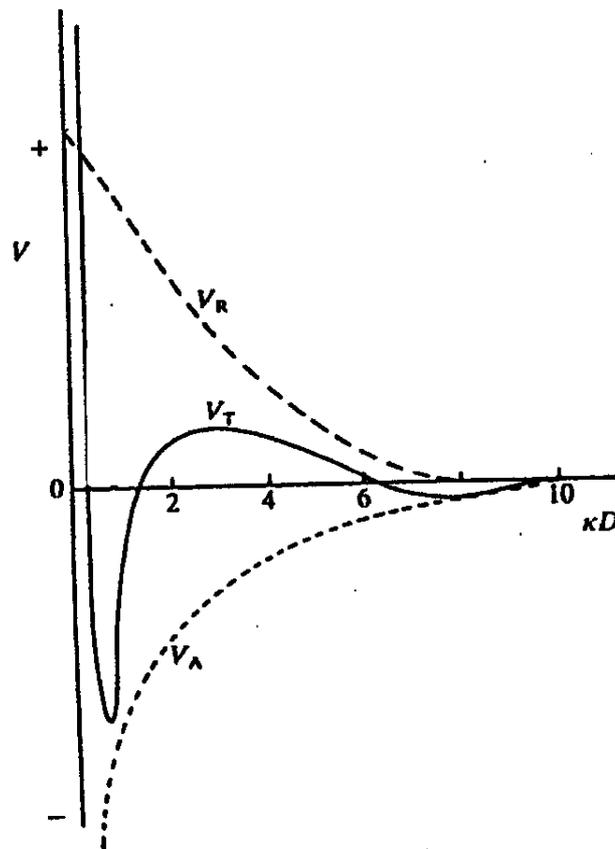


Figura 5: Curva de energia potencial de interação (V_T), resultado da combinação das curvas de energia potencial repulsiva (V_R) e da energia potencial atrativa (V_A)[23].

Na Figura 5 a curva V_T representa a interação entre duas partículas como sendo a combinação das curvas de energia potencial de atração (V_a) e energia potencial de repulsão (V_r). Percebe-se que, em distâncias longas, a curva de interação é assintótica ao eixo das abscissas, sendo o potencial entre as partículas praticamente nulo. Ao aproximarmos as partículas, a energia potencial diminui e depois aumenta por conta do efeito de repulsão elétrica. Para que haja aproximação das partículas suficiente para se observar o predomínio das forças coesivas (van der Waals) é preciso que elas tenham

energia suficiente para superar essa barreira de energia potencial, que é o máximo da curva V_t .

A altura dessa barreira de energia potencial representa basicamente a dificuldade à agregação das partículas por conta da repulsão causada pela aproximação das respectivas duplas camadas. A coagulação da dispersão pode ser conseguida pela adição de eletrólitos, uma vez que isso causará uma contração da dupla camada e redução da altura da barreira de energia potencial. A estabilização de uma dispersão pode ser conseguida através da remoção de eletrólitos, já que esse procedimento provoca um aumento da espessura da dupla camada e conseqüentemente um aumento da energia de ativação do processo de agregação das partículas.

1.3.3 Diálise e efeito de Donnan

A remoção de eletrólitos de uma dispersão coloidal pode ser conseguida através de um procedimento relativamente simples chamado diálise[23]. A diálise consiste na imersão da suspensão coloidal em um solvente, separada deste por uma membrana. As membranas mais comuns são preparadas a partir de celulose regenerada. A permeação das espécies químicas depende principalmente da dimensão dos poros da membrana, cujo valor é geralmente conhecido e fornecido pelo fabricante. Entretanto, esse não é o único fator que determina a retenção ou permeação de material pela membrana. Interações do tipo eletrostático entre membrana e partículas, e obstrução dos poros por adsorção de partículas maiores sobre a membrana são fatores que podem alterar as propriedades de permeação[23]. Agitação e renovação do líquido externo são fatores que aceleram o processo de diálise.

A diálise é utilizada na remoção de pequenas moléculas em solução, como eletrólitos, contra-íons e até mesmo material oligomérico. É muito frequente a utilização de técnicas do tipo ultrafiltração (aplicação de pressão, sucção ou força centrífuga no caso da ultrafiltração centrífuga) e eletrodiálise (aplicação de uma diferença de potencial elétrico), cujo objetivo também é acelerar o processo de diálise[23]. A técnica tem sido utilizada em escala industrial, tanto

pela indústria de alimentos como pela de tintas e fármacos para, por exemplo, recuperação de tintas eletroforéticas, separação de emulsões do tipo óleo/água, purificação de água, dentre outras aplicações[35].

Quando em um dos lados da membrana de diálise existe uma espécie possuidora de cargas e que não permeie a membrana, a distribuição dos íons que sofrem difusão é desigual[23]. Na situação de equilíbrio esses íons tendem a se concentrar no lado que contém a espécie macromolecular em função do equilíbrio de cargas. Esse efeito é chamado de equilíbrio de Donnan, e devido a ele, a diálise por tempos longos (diálise exaustiva) pode minimizar a concentração eletrolítica desse tipo de amostra, mas ainda assim não consegue reduzi-la a zero. Um procedimento que pode ser usado para a eliminação desse efeito, é a neutralização das cargas da espécie macromolecular, atingindo seu ponto isoelétrico. Entretanto essa modificação pode acarretar sérias consequências no sistema, com por exemplo a perda da estabilidade coloidal[23].

1.4 Propriedades dos sistemas coloidais

1.4.1 Sedimentação e difusão[25],[36],[37]

Sistemas de duas fases cujas densidades são diferentes tendem à separação por sedimentação. Entretanto, a preservação de sistemas coloidais estáveis, ou seja, a minimização da taxa de sedimentação pode ser fundamental para uma certa aplicação prática do material. Por outro lado, em um processo de separação em laboratório é desejável que a taxa de sedimentação da fase dispersa seja a mais rápida possível.

A estabilidade dos sistemas coloidais, como por exemplo, de uma dispersão de partículas em meio líquido, depende dos movimentos translacionais dessas partículas. Esses movimentos são compostos por contribuições do movimento browniano e do movimento de sedimentação.

O movimento browniano é um movimento aleatório de partículas individuais cuja direção é frequentemente alterada por colisões com outras partículas. Por outro lado, a difusão é o resultado de movimentos não-aleatórios e coletivos, no qual a migração de partículas ocorre de uma região de maior concentração para uma região de menor concentração, em um fluido ou fase condensada.

O coeficiente de difusão de partículas esféricas varia com o inverso do raio das partículas e da viscosidade do meio segundo a Equação 7:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_p} \quad \text{Equação 7}$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é temperatura, η é a viscosidade do meio e r_p é o raio hidrodinâmico da partícula esférica.

A velocidade de sedimentação de uma partícula esférica depende do diâmetro da partícula, da diferença de densidades entre a partícula e o meio, do inverso da viscosidade do meio, e da aceleração da gravidade local. Quando submetida a um campo inercial, como por exemplo, no caso de uma centrifugação, a aceleração da gravidade é substituída pela aceleração angular, $\omega^2 r$, onde ω é a velocidade angular e r é o raio de rotação. Em 1856, Stokes propôs uma equação aceita até os dias atuais para a velocidade de sedimentação de partículas esféricas e rígidas:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2r_p^2(\rho_p - \rho_m)\omega^2 r}{9\eta} \quad \text{Equação 8}$$

onde dr/dt é a velocidade de sedimentação, r_p é o raio da partícula, ρ_p e ρ_m são respectivamente as densidades da partícula e do meio, ω é a velocidade angular, r é a distância da partícula ao centro de rotação e η é a viscosidade do meio.

No caso da aplicação de um campo inercial, a força que provoca o movimento da partícula é frequentemente representada por:

$$RCF = \frac{\omega^2 r}{g}$$

Equação 9

onde RCF é a força centrífuga relativa, e g é a aceleração causada pelo campo gravitacional terrestre. A equação acima é muito utilizada representando a velocidade angular em termos de rotações por minuto (r.p.m.), e não em radianos por segundo; o raio é medido em centímetros:

$$RCF = 11,18 r \left(\frac{N}{1000} \right)^2$$

Equação 10

onde N é a velocidade expressa em rotações por minuto.

As partículas grandes sedimentam rápido, ao passo que partículas pequenas sedimentam devagar. Para partículas pequenas, a sedimentação combinada com o movimento browniano produz um estado de equilíbrio de sedimentação. Neste estado, ocorre o equilíbrio entre as partículas que migram para cima, por difusão, e as que migram para baixo, no campo inercial.

A centrifugação é uma técnica utilizada na separação de componentes de amostras com diferentes densidades ou velocidades de sedimentação[38],[39]. A técnica de centrifugação em gradiente de densidade (C.G.D.), como o próprio nome sugere utiliza uma substância que possibilita a formação de um gradiente de concentração onde será aplicada a amostra. As espécies formadoras de gradientes mais utilizadas são a sacarose, a sílica coloidal, compostos iodados, polissacarídeos e proteínas[36][39].

1.4.2 Determinação de tamanhos de partículas

A determinação de tamanhos de partículas é usada para obter o tamanho, forma e polidispersão de partículas de uma dispersão[40].

O número de fases e o tamanhos dos seus domínios são os critérios de escolha de um dos vários métodos existentes de determinação de tamanhos. Entre os principais métodos podemos destacar: técnicas de microscopia

(microscopia eletrônica e ultramicroscopia), espalhamento de luz, raios x e neutrões, difratometria de raios-x, ultrafiltração, osmometria, cromatografia de permeação em gel, viscosimetria, sedimentação e centrifugação[40].

1.4.2.1 Microscopia

A microscopia é um dos métodos de análise de tamanho de partículas mais antigos e mais informativos[40]. O grande desenvolvimento da microscopia alavancou um grande desenvolvimento na área da química coloidal, porque tornou possível a visualização dos sistemas pelo olho humano[7]. O limite de aplicabilidade reside no poder de resolução do microscópio. De maneira simplificada podemos escolher o tipo de microscópio a ser utilizado em função de seu poder de resolução em termos das faixas de tamanhos de objetos que se deseja observar[41]:

de 1 a 100 microns: Microscópio ótico;

de 1 nanômetro a 10 microns: Microscópio eletrônico de varredura (incluindo os tipos de alta resolução);

de 0,1 nanômetro a 1 micron: Microscópio eletrônico de transmissão (incluindo os tipos de alta resolução);

de 0,01 a 100 nanômetros: Microscópios de tunelamento e de força atômica.

Devido ao seu alto poder de resolução espacial, os microscópios eletrônicos, e mais recentemente, os de tunelamento e de força atômica, tem se destacado na caracterização e determinação das estruturas dos materiais. A caracterização microscópica de metais, polímeros, partículas inorgânicas e materiais biológicos tem sido de grande importância na compreensão de suas propriedades macroscópicas. Além da informação morfológica, os microscópios associados a espectrômetros têm uma grande capacidade de microanálise química.

A resolução de um microscópio eletrônico depende fundamentalmente do comprimento de onda dos elétrons da fonte utilizada e este depende do potencial de aceleração aplicado, segundo a Equação 11:

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2emE}} \quad \text{Equação 11}$$

onde h é a constante de Planck, e é a carga do elétron, m é a massa do elétron e E é potencial de aceleração dos elétrons. Os microscópios eletrônicos de transmissão de alta resolução mais modernos (HR-TEM) atingem a resolução de cerca de 0,1 nm.

O microscópio eletrônico de transmissão pode ser dividido simplificadaamente em 4 partes. A primeira parte é a fonte de elétrons, sendo as mais comuns, filamentos de tungstênio e de LaB₆. A segunda parte é formada pelo sistema ótico de fendas e lentes que tem função de colimação de feixe além de corrigir distorções do tipo astigmatismo. O microscópio contém ainda um porta-amostras e por fim um tela fosforescente para observação das imagens. A tela pode ser removida e substituída por um sistema fotográfico para registro da observação ou um sistema de vídeo composto por uma câmera do tipo SIT ou CCD. A Figura 6 ilustra as partes anteriormente citadas de um microscópio eletrônico de transmissão.

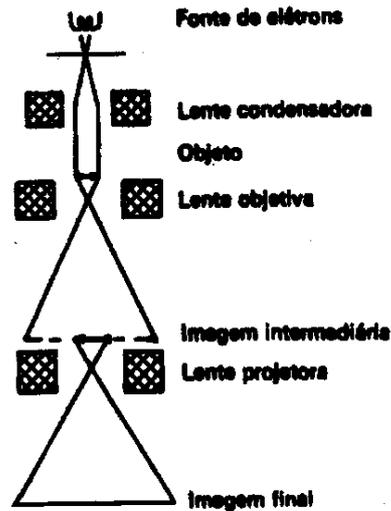


Figura 6: Diagrama esquemático e simplificado de um microscópio eletrônico de transmissão.

A interação do feixe de elétrons originários da fonte (feixe primário) com a amostra pode se dar de diferentes formas. As diferentes interações combinadas com a filtragem ou monocromatização de elétrons são utilizadas em diferentes técnicas que podem fornecer informações complementares sobre o sistema em estudo.

As chamadas imagens de campo claro são obtidas através de elétrons transmitidos, elétrons que sofreram espalhamento inelástico, elásticos em baixos ângulos, ao interagir com a amostra[42]. Os elétrons difratados podem ser, recolhidos pela abertura da objetiva, sendo utilizados para formação de imagens de campo escuro, podendo fornecer informação sobre a cristalinidade do material. As imagens elementares (ESI) são obtidas com a utilização de um espectrômetro de perda de energia de elétrons (EELS) acoplado à coluna do microscópio. O primeiro espectrômetro desenvolvido e ainda mais utilizado atualmente é o de Castaing-Henry, que consiste em um sistema de espelho eletrostático e prisma magnético, e fendas que permitem a separação e a seleção dos elétrons com diferentes energias, para a obtenção das imagens elementares. Mais recentemente surgiram outros tipos de equipamentos, hoje fabricados por algumas empresas (Zeiss, Gatan).

A microscopia eletrônica de transmissão possui duas grandes limitações que são a relativa dificuldade na preparação de amostras e o alto vácuo ao qual elas são submetidas. Para amostras de partículas pequenas é sugerido como método de preparação a dispersão da suspensão em ultrassom e solvente de rápida evaporação. A evaporação pode inclusive ser acelerada com um aquecimento brando como por exemplo de uma lâmpada de iluminação. Esse tipo de procedimento reduz a aglomeração das partículas[43].

A microscopia de tunelamento permitiu a visualização de estruturas em nível atômicos[44]. Os padrões de organização e cristalinidade, por exemplo, podem ser vistos em imagens, uma ferramenta jamais imaginada pelos usuários de difração de elétrons, nêutrons e raios-x[44]. A possibilidade de manipulação da matéria em escala atômico-molecular, tem fascinado cientistas por todo mundo[45]. Estruturas complexas para desempenhar papéis específicos podem ser construídas passo a passo como um quebra-cabeças através da manipulação de átomos ou moléculas em posições desejadas em uma estrutura[45] [46]. Todas essas possibilidades começaram a ser exploradas recentemente e muitas técnicas de nanofabricação em dimensões atômicas estão surgindo[2].

1.4.2.2 Espalhamento de luz

A interação de radiação eletromagnética com a matéria pode produzir uma série de diferentes fenômenos. Entre eles podemos citar a absorção, a emissão, a difração, a refração e o espalhamento de luz.

Ao incidir em um meio multifásico, no qual as fases constituintes possuem diferentes índices de refração e a fase dispersa tem dimensões coloidais, parte da luz é espalhada em todas as direções e parte é transmitida ou absorvida. A intensidade de luz espalhada depende, entre outros fatores, da forma e da dimensão da estrutura coloidal. Por isso, medidas de intensidade de espalhamento de luz podem ser usadas com grande eficiência na determinação das dimensões de partículas coloidais. A eficiência de um

pigmento, por exemplo, está diretamente relacionada com suas propriedades de espalhamento e absorção de luz, e essas propriedades dependem fortemente do tamanho das partículas[41].

Sistemas homogêneos, como por exemplo os líquidos puros, provocam espalhamento de luz muito pequeno e por isso não apresentam turbidez. A turbidez (τ) de um material é definida pela Equação 12 como sendo[23]:

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-\tau d} \quad \text{Equação 12}$$

onde I_t é a intensidade de luz transmitida, I_0 é a intensidade de luz do feixe incidente e d o caminho percorrido pela luz através da amostra.

Rayleigh (1871) criou as primeiras teorias que tratam de espalhamento de luz provocado por partículas pequenas (menores que um vigésimo do comprimento de onda da luz incidente), esféricas e que não apresentem absorção nessa região espectral[23]. As partículas muito pequenas apresentam uma distribuição simétrica das intensidades de luz espalhada radialmente. A intensidade de luz espalhada (I) a uma certa distância (r) da fonte pode ser calculada segundo a Equação 13[47]:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{16\pi^4}{r^2 \lambda^4} \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \quad \text{Equação 13}$$

onde I_0 é a intensidade de luz do feixe incidente, λ é o comprimento de onda da luz no meio espalhador, α é a polarizabilidade da molécula e ϵ_0 é a permitividade do vácuo. A polarizabilidade de uma partícula de volume (v) e índice de refração (n_0) é dada pela Equação 14:

$$\alpha = 3\varepsilon_0 v \left(\frac{\left(\frac{n_1}{n_0}\right)^2 - 1}{\left(\frac{n_1}{n_0}\right)^2 + 2} \right) \quad \text{Equação 14}$$

onde n_1 é o índice de refração do meio[48].

A equação 13 mostra que existe uma dependência da intensidade de luz espalhada com o inverso da quarta potência do comprimento da luz. Para o caso de luz policromática, como por exemplo a luz branca, a intensidade de luz espalhada é maior nas faixas de menor comprimento de onda. Isso explica a aparência azulada de algumas suspensões coloidais e do céu limpo[47].

As partículas de tamanhos comparáveis ao comprimento de onda da luz incidente apresentam diferenças de fase entre ondas de luz espalhadas em diferentes regiões da partícula. Isso pode gerar interferência, construtiva ou destrutiva[21]. Para corrigir esse efeito surgiu a teoria de Debye e Gans que abrange a teoria de Rayleigh introduzindo um fator de correção ($P_{(\theta)}$)[48]:

$$I_{GD} = I_R P_{(\theta)} \quad \text{Equação 15}$$

onde I_{GD} é a intensidade de espalhamento segundo a teoria expandida de Gans e Debye, I_R é a intensidade de espalhamento segundo a teoria de Rayleigh.

A teoria de Mie do espalhamento de luz considera também a possibilidade de absorção de radiação pela partícula[21].

Utilizando essas teorias e medidas de espalhamento de luz estático com ângulo fixo, muitas medidas de tamanhos de partículas foram realizadas. Entretanto, as medidas realizadas através dessa técnica fornecem valores médios de tamanhos uma vez que não possuem a capacidade de diferenciação de cada partícula individualmente. Para amostras polidispersas a informação de tamanhos através de espalhamento estático pode ser pouco útil.

A técnica de espalhamento dinâmico de luz mede tamanhos de partículas como uma função do movimento das partículas[49]. Nesse caso, o movimento das partículas causa uma flutuação na intensidade da luz espalhada em função do tempo e essa flutuação é utilizada para determinação do tamanho das partículas. A correlação matemática entre a flutuação da intensidade de luz espalhada em função do tempo e o tamanhos das partículas é o cerne da técnica chamada espectroscopia de correlação de fótons (PCS). A grande vantagem dessa técnica sobre o método estático é a possibilidade de determinação da distribuição de tamanhos de partículas[48].

A técnica de espalhamento dinâmico de luz pode, além de determinar distribuição de tamanhos, ser utilizada na determinação da mobilidade eletroforética das partículas, uma importante informação na caracterização de superfícies[49].

1.5 Fosfatos e polifosfatos

Dentre os motivos do estudo de compostos e/ou materiais a partir de fosfato estão: a sua larga aplicação, baixo impacto ambiental e grande disponibilidade na natureza. Em termos de aplicação em larga escala destacam-se os fosfatos de cálcio (pertencentes à família das hidroxiapatitas[50])e os fosfatos de sódio. Esses compostos têm sido utilizados em diversas aplicações como por exemplo: fertilizantes, estabilizantes para alimentos, laxantes, pastas de dentes, detergentes, materiais de higiene pessoal feminina, e outras aplicações, em que baixa toxidez do material é essencial. Na verdade, os fosfatos são conhecidos por "safe minerals", e tem sido utilizado na forma de fibras de fosfato de cálcio em substituição ao amianto, devido ao seu menor impacto ambiental[51].

A principal fonte de fosfatos, é o mineral apatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$; onde $\text{X}=\text{F}$, Cl ou OH), que é encontrado sob a forma de abundantes depósitos em terras brasileiras[52].

Os fosfatos são compostos que contêm quatro ligações entre fósforo e oxigênio, ficando o fósforo rodeado pelos quatro oxigênios em uma geometria tetraédrica. Esses tetraedros podem compartilhar os oxigênios dos vértices com seus vizinhos formando cadeias lineares (polifosfatos) e cíclicas (metafosfatos). A Figura 7 apresenta as estruturas dos três principais tipos de fosfatos conhecidos[51].

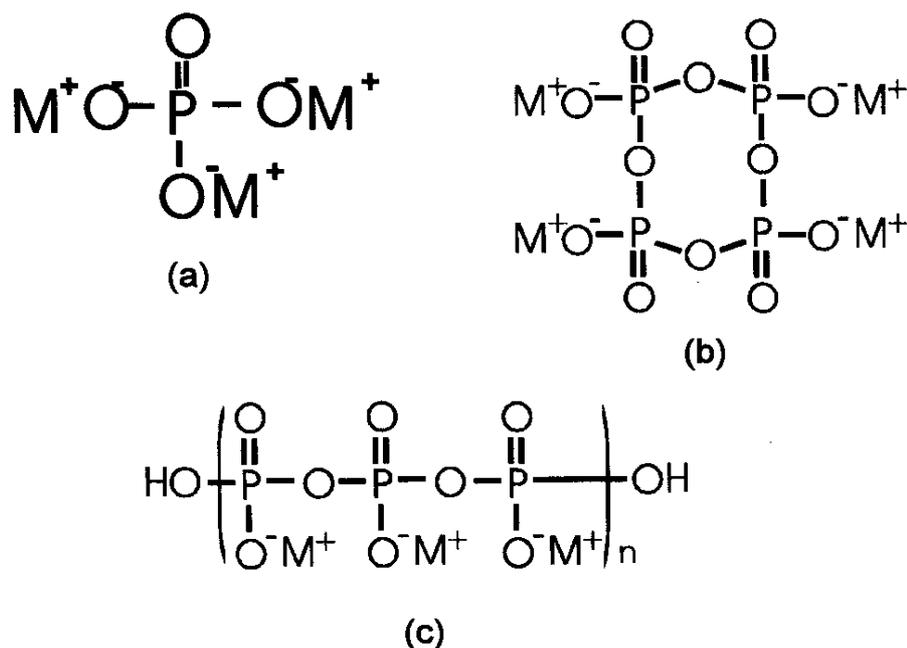


Figura 7: Fórmulas estruturais de: (a) ortofosfato, (b) tetrametafosfato e (c) polifosfato, onde M é um metal como o sódio, por exemplo.

Os polifosfatos são polímeros inorgânicos que podem ser obtidos por polimerização de hidrogenofosfatos. A policondensação de unidades de hidrogenofosfatos gera uma estrutura bidimensional composta de unidades tetraédricas de PO_3 . A possibilidade de compartilhamento de dois ou três vértices do tetraedro por grupos fosfatos adjacentes possibilita a formação de estruturas bi ou tri-dimensionais[53].

O pirofosfato de sódio é obtido pelo aquecimento do dihidrogenofosfato de sódio entre 225 e 250°C. É uma reação de condensação/desidratação, conforme mostra a reação abaixo[54]:

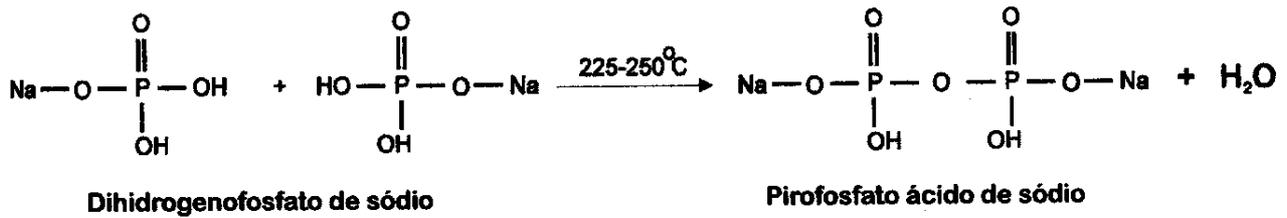


Figura 8: Reação de obtenção do pirofosfato ácido de sódio

Quando o dihidrogenofosfato é aquecido entre 800 e 900°C, transforma-se em uma massa fundida. O resfriamento brusco da massa provoca a vitrificação do material e obtenção do polifosfato de sódio, conforme mostra a reação da Figura 9 [54]:

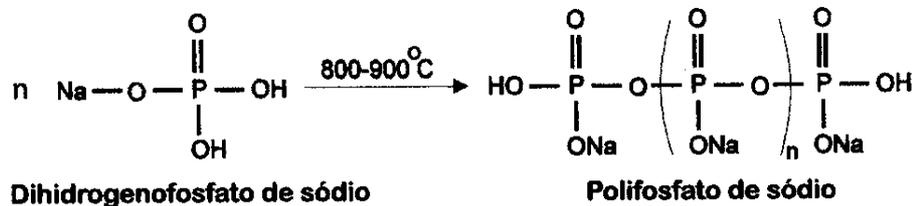


Figura 9: Reação de obtenção de polifosfato de sódio

Polifosfatos oligoméricos com cadeias de 6 ou mais átomos de fósforo possuem propriedades típicas de polieletrólitos[52]. Polieletrólitos são compostos macromoleculares que possuem grupos iônicos ou ionizáveis em sua estrutura. Devido a essa particularidade, os polieletrólitos podem ser tratados como uma classe de compostos que, mesmo possuindo uma diversidade de estruturas químicas, apresentam propriedades bem características[55]. Nesse grupo, encontramos proteínas, silicatos, ácidos nucleicos, ácido poliacrílico e outros. As propriedades físicas de soluções de polifosfatos apresentam estreita dependência do tamanho de cadeia.

Essas características químicas dos fosfatos e polifosfatos permitem a sua utilização na obtenção de materiais com diversas aplicações

1.6 Fosfatos e polifosfatos como precursores de materiais

Fosfatos são usados em materiais com várias aplicações como: agentes sinterizantes, vidros, pigmentos, cargas, trocadores iônicos e catálise[56]. Em

trabalhos anteriores desenvolvidos neste laboratório, utilizou-se o polifosfato de alumínio em dispersão de látex de PVAc para obtenção de filmes brancos com alto poder de cobertura e refletância. O mecanismo é baseado na obtenção de um sistema multifásico com formação de estruturas ocas que atuam como agentes espalhadores de luz. A interface formada no interior da partícula, entre o polifosfato e o ar, espalha a luz visível. Nesse caso, o polifosfato pode substituir cerca de 80% de TiO_2 , pigmento branco comercial mais utilizado, sem perda de qualidade e de poder de cobertura em tintas à base de látex de PVAc ou estireno-acrílico[57]. É importante lembrar que até hoje pigmentos inorgânicos (carbonatos, óxidos) são utilizados apenas como extensores de dióxido de titânio.

Também entre os antecedentes deste trabalho, podemos destacar a obtenção de:

i) géis de polifosfato de cálcio, ferro e cálcio/ferro. Foi proposto um modelo de separação de fases líquido-líquido, em que a taxa de exclusão mútua das fases é determinada pela tensão interfacial do sistema[58]. Além destes, foram obtidos géis termoreversíveis de polifosfatos de alumínio: soluções que gelificam acima da temperatura ambiente e tornam-se novamente líquidas ao serem resfriadas. Este é o primeiro caso relatado de gelificação termoreversível em sistemas puramente inorgânicos[59].

ii) polifosfato de ferro (III) não cristalino que, quando submetido a aquecimento a temperaturas próximas a 600°C , produz uma espuma sólida. Essa transformação térmica é resultado da liberação de H_2O no interior de uma massa fluida, que enrijece devido à cristalização[60].

iii) partículas com poros fechados obtidas por aquecimento de polifosfatos de alumínio não-cristalinos com relação $[\text{P}]/[\text{Al}]$ maior que 1. Quando dispersas em filmes poliméricos, essas partículas conferem ao filme propriedades de opacificação, comparáveis às do TiO_2 [53].

iv) partículas de polifosfato de ferro (III) de baixo índice de refração que apresentam grande absorção na região do UV-próximo [61].

v) fosfato de alumínio amorfo cuja possibilidade de utilização como pigmento também foi explicada pelo processo de formação de estruturas ocas. As partículas amorfas de fosfato de alumínio podem formar estruturas ocas através de aquecimento ou por secagem no interior de filmes poliméricos obtidos a partir de látex [62].

vi) polifosfato de cromo formando duas fases aquosas líquidas em equilíbrio, em um sistema estritamente inorgânico, cujo único componente líquido é a água. Como as 2 fases em equilíbrio são facilmente separáveis, trata-se do melhor sistema de polifosfatos para se investigar o comportamento termodinâmico de duas fases líquidas em equilíbrio. Esse é o primeiro caso de separação de fases líquido-líquido em um sistema puramente inorgânico aquoso.

vii) obtenção de pós com frações de nanopartículas, que abre a possibilidade de obtenção e processamento de materiais à base de fosfato em condições brandas (por exemplo, a moldagem por compressão à temperatura ambiente ou a partir de solução aquosa)[19].

2. Objetivos

Os objetivos desse trabalho são os seguintes:

Obtenção de sóis aquosos de polifosfato de alumínio que contenham partículas nanométricas.

Elaboração de um diagrama de concentrações definindo as concentrações e as relações molares das soluções de reagentes em que ocorre a formação de nanopartículas.

Estudo morfológico das partículas.

Proposição de um modelo morfogenético de uma partícula de polifosfato de alumínio.

3. Metodologia

3.1 Sínteses

O polifosfatos de alumínio foram sintetizados através da simples mistura dos reagentes em solução aquosa. Os reagentes utilizados nas sínteses foram:

Polifosfato de sódio P.A. $(\text{NaPO}_3)_n$ – Nuclear^a

Hidróxido de amônio P.A. NH_4OH – Synth

Sulfato de alumínio P.A. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - Merck

Água desionizada Milli-Q[®] - Millipore

^a O tamanho médio das cadeias desse reagente foi determinado por Lima[68] como sendo igual a 10.

Foram realizados três tipos de sínteses:

a) sínteses com um volume total de reagentes de 250 mL, identificadas como sínteses preliminares.

b) sínteses com um volume total de reagentes entre 15 e 50 mL, para obtenção de amostras para análise por espalhamento dinâmico de luz (PCS).

c) sínteses por titulação de precipitação

3.1.1 Sínteses em maior volume total de reagentes (sínteses preliminares)

O fluxograma mostrado na Figura 10 apresenta as etapas de síntese, de preparação das amostras e de caracterização das partículas de polifosfatos obtidas. Neste fluxograma, as espécies químicas foram identificadas em amarelo, as operações do procedimento em preto, e os métodos de caracterização utilizados, na cor verde.

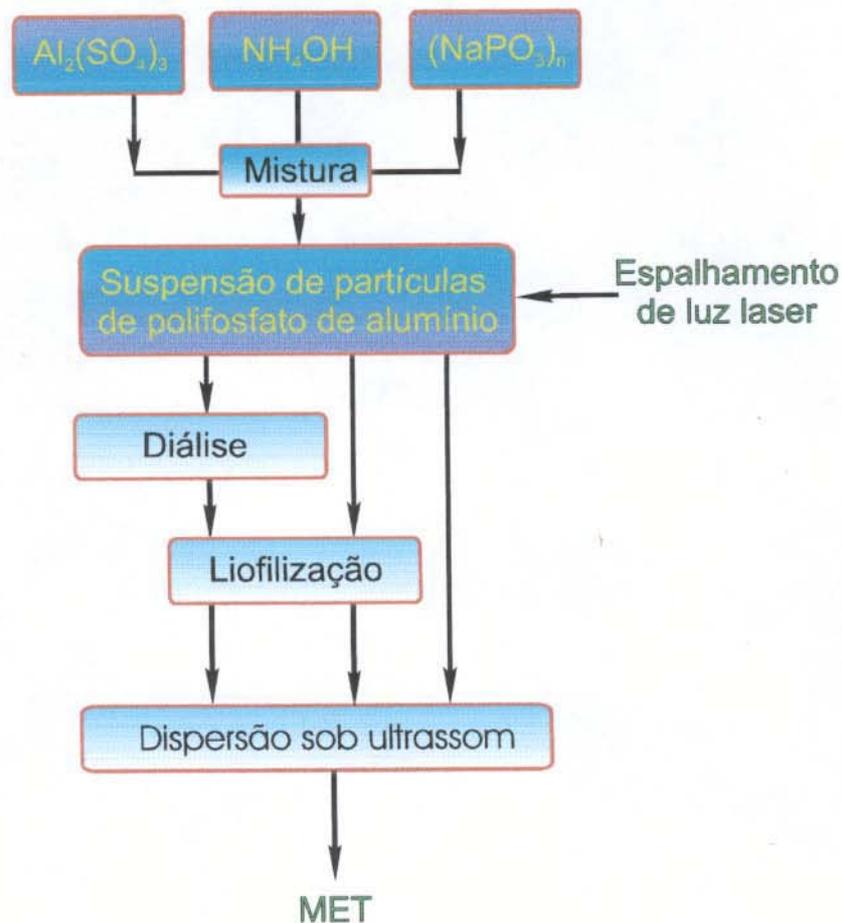


Figura 10: Fluxograma de síntese e caracterização de polifosfato de alumínio.

Volume total de reagentes = 250 mL.

Foi carregado um volume de 40 ml de água destilada em um frasco de reação de 250 ml de capacidade. Este volume inicial de água permite a atuação de um agitador mecânico cujas pás estão posicionadas no interior do frasco de reação.

A agitação do meio reacional foi feita por meio de um agitador mecânico Fisatom 713T a 300 rpm.

A seguir, 70 ml de solução aquosa de cada reagente (polifosfato de sódio, sulfato de alumínio e hidróxido de amônio) foram adicionados simultaneamente, utilizando-se uma bomba peristáltica de 3 canais Labconco 426-2000, sendo mantida constante a agitação. As soluções de reagentes são preparadas a partir de soluções estoque mantidas na geladeira, de acordo com a concentração desejada em cada ensaio.

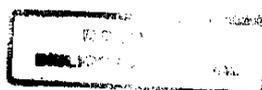
Durante a adição dos reagentes, o feixe de um laser de diodo de 3 mW de potência incidia sobre a mistura reação. Chamou-se de “tempo de formação de partículas”, o momento em que a intensidade do feixe foi suficiente para permitir sua visualização no interior do recipiente, em consequência do espalhamento da luz pelas partículas formadas. O termo “tempo de interrupção do feixe” se refere ao momento em que o espalhamento de luz, pelas partículas dentro do recipiente, é grande a ponto de não ser mais observada visualmente a luz transmitida, através do recipiente.

Os ensaios preparados nessas condições foram identificados pela sigla PFAIXXX, onde PFAI designa o polifosfato de alumínio, seguido de dois números correspondentes ao ano em que foram obtidos e dois números que indicam a ordem das sínteses, dentro daquele determinado ano. Por exemplo, a sigla PFAI9502, corresponde ao segundo ensaio de síntese de polifosfato de alumínio realizado no ano de 1995.

3.1.2 Sínteses em menor volume total de reagentes (entre 15 e 50 ml)

Utilizando-se outras soluções dos mesmos reagentes citados na seção 3.1, realizaram-se ensaios em menores volumes, para caracterização de tamanho de partículas por espectroscopia de correlação de fótons (PCS). O volume total de suspensão de polifosfato obtida nesses ensaios variou entre 15 e 50 ml.

O fluxograma da Figura 11 apresenta as etapas de síntese e de caracterização desse grupo de ensaios. Também nesse fluxograma, as espécies químicas foram identificadas em amarelo, as operações do procedimento em preto, e os métodos de caracterização na cor verde.



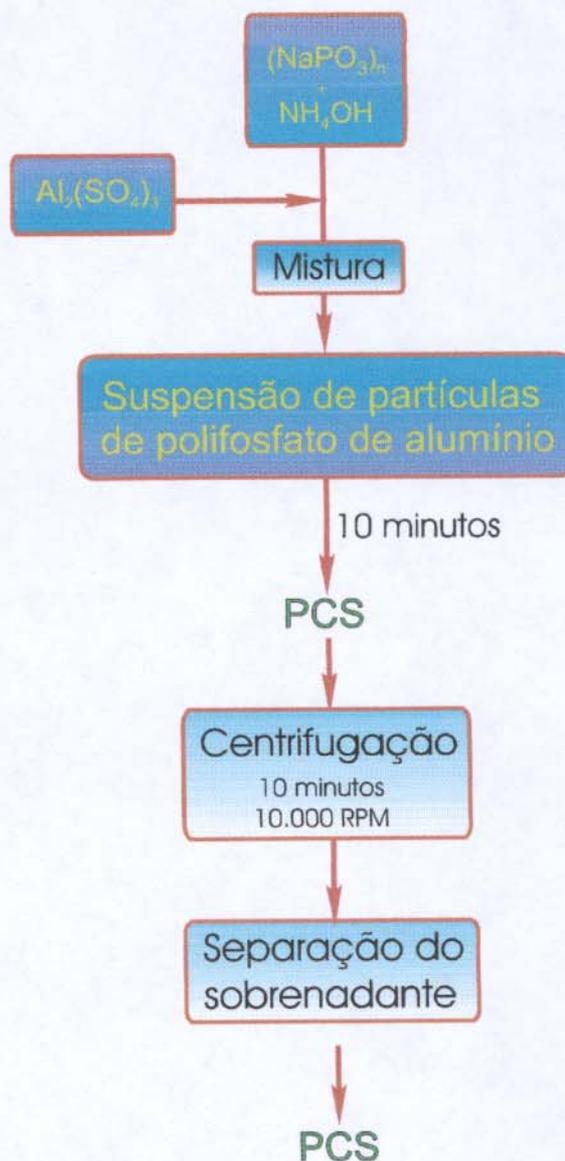


Figura 11: Fluxograma de síntese e caracterização de polifosfato de alumínio em menor volume total de reagentes.

Primeiramente, foram preparadas soluções-estoque dos três reagentes: polifosfato de sódio, sulfato de alumínio e hidróxido de amônio nas concentrações de 0,6, 0,15 e 0,6 mol.L⁻¹, respectivamente. As soluções são armazenadas em frascos de vidro na geladeira.

As soluções de sulfato de alumínio e de polifosfato de sódio com amônia que foram usadas nos ensaios de síntese foram preparadas por diluição das soluções-estoque, no momento da síntese. Os volumes das soluções-estoque que foram utilizados nas preparações das soluções para as sínteses foram

previamente filtrados em membrana de acetato de celulose Millipore, com diâmetro médio de poro de 450 nm.

Foram utilizadas várias concentrações, nesses ensaios. É importante lembrar, que na preparação das duas soluções que serão misturadas deve-se levar em conta o efeito da diluição de cada reagente no ato da mistura.

Para obtenção de maior precisão nas concentrações das soluções dos reagentes, em busca de maior reprodutibilidade dos ensaios, as diluições das soluções-estoque foram realizadas por pesagem. Foi utilizada um balança semi-analítica AutoMarte AM 5500 com resolução de 0,01g .

Para evitar qualquer espécie de contaminação, todas as vidrarias e instrumentos utilizados na síntese são lavados somente com água desionizada seguida de lavagem a vapor.

Nesse grupo de sínteses, as soluções dos reagentes foram termostatizadas a 25°C em banho termostático Brinkmann Lauda RC6, antes de serem adicionadas. A adição foi feita em frascos de Corex® de 150 ml de capacidade, dotados de tampas de rosca que permitem a agitação manual vigorosa das amostras.

O método de adição dos reagentes nesses ensaios é o seguinte: realizou-se a adição direta e rápida de uma solução de sulfato de alumínio a uma solução previamente preparada e termostatizada de hidróxido de amônio e polifosfato de sódio.

Após a adição e agitação, o produto formado é mantido no banho por 10 minutos antes da medição de tamanho de partículas por espectroscopia de correlação de fótons (PCS).

Após a medida de espectroscopia de correlação de fótons (PCS), 5 ml da amostra foram centrifugados em tubos de policarbonato por 10 minutos sob campo inercial de 10800 g (10.000 RPM), em centrífuga DuPont Sorvall RC26 equipada com rotor de ângulo fixo SA-300. O sobrenadante (2,5 ml) foi recolhido com seringa sendo nele executada uma outra determinação de diâmetro de partícula por PCS.

A sigla que identifica cada amostra desse item indica a relação molar entre os reagentes utilizados. Os valores da concentração das soluções de reagentes foram multiplicados por 100 e colocados na sigla da seguinte maneira: o ensaio que foi realizado com concentrações molares finais nas soluções iguais a 0,09 de polifosfato de sódio, 0,03 de sulfato de alumínio e 0,03 de hidróxido de amônio, foi identificado como P9Al3N3. É muito importante lembrar que essa nomenclatura é uma representação da relação entre as concentrações molares de reagentes, o que não implica na existência de correspondência com a composição ou relação estequiométrica dos produtos obtidos

3.1.3 Sínteses por titulação de precipitação

Foram realizados dois tipos de ensaios de titulação.

No primeiro, uma solução amoniacal de polifosfato de sódio ($0,012 \text{ mol.L}^{-1}$ de polifosfato de sódio e $0,004 \text{ mol.L}^{-1}$ de amônia) foi titulada com uma solução de sulfato de alumínio ($0,016 \text{ mol.L}^{-1}$). As soluções foram preparadas após filtração e diluição das soluções estoque conforme descrito no item anterior.

Após cada adição de uma massa conhecida de titulante (solução de sulfato de alumínio $0,016 \text{ mol.L}^{-1}$), a amostra foi agitada e mantida no banho termostático por 10 minutos e a seguir foi medido o tamanho de partícula no PCS. Após a medida, realizou-se uma outra adição, da solução de sulfato de alumínio sobre a suspensão e assim sucessivamente, até o total de oito adições. As amostras obtidas em cada ponto dessa titulação foram chamadas de Tit 1, Tit 2, ..., Tit 8.

No segundo experimento, repetiram-se as concentrações dos reagentes correspondentes aos pontos experimentais da titulação anterior. Entretanto, as adições dos reagentes foram feitas em uma única etapa, ao invés de sucessivas adições, é o que chamamos de titulação ponto a ponto. Portanto nesse experimento sintetizaram-se 8 amostras que reproduzem cada uma das

amostras da titulação anterior em termos das concentrações molares das espécies químicas nos reagentes.

Nesses experimentos, os reagentes também foram mantidos a 25°C e após a adição, foi novamente aguardado um tempo de 10 minutos, antes da medição de tamanho de partícula.

As amostras preparadas por titulação ponto a ponto foram identificadas com a sigla TitPP1, por exemplo, pela correspondência de composição com a amostra Tit1. O mesmo vale para os pontos TitPP2 e Tit2, e assim sucessivamente.

3.2 Diálise

As amostras obtidas nos ensaios de síntese PFAI9501, PFAI9502, PFAI9503, PFAI9504, TitPP3 e TitPP4 foram submetidas à diálise para redução ou eliminação da concentração de solutos iônicos. As amostras foram dialisadas em saquinhos de celulose regenerada Inlab com corte de peso molecular de 12000 a 16000 e porosidade de 2,5 nm. Foi medida a condutividade da água de diálise, que foi trocada 3 vezes em intervalos de 4 horas durante o dia, portanto o intervalo entre a última troca de água (no final do dia) e a primeira troca (realizada no dia seguinte) foi de 12 horas.

O volume de amostra dialisada foi de 100 mL, e o volume de água externa ao saco de diálise foi de 500 mL, em cada troca. As medidas condutimétricas foram feitas com o condutivímetro Micronal B330, com eletrodo de platina Ingold. A diálise foi finalizada quando a condutividade da água de diálise diferia de no máximo 10% da condutividade da água destilada.

Quando, após a diálise, a amostra apresentava alguma diferença de turbidez ao longo do saquinho de diálise mantido na vertical, essas alíquotas de turbidez diferentes foram separadas utilizando-se uma seringa e identificando-as como frações 1, 2 ou 3.

3.3 Liofilização

Os produtos de síntese, tanto os dialisados quanto os não dialisados, foram secos por liofilização. Foi utilizado um liofilizador de vidro cujo condensador foi resfriado com nitrogênio líquido e acoplado a uma bomba de vácuo Welch 1399. Os produtos de síntese foram rapidamente congelados em nitrogênio líquido e submetidos ao vácuo até a secagem.

3.4 Espectroscopia de correlação de fótons (PCS) [49],[63].

Foram medidos os diâmetros efetivos de partículas através da técnica de PCS. O aparelho utilizado foi o ZetaPlus (Brookhaven Instruments) equipado com software Bi-MAS e com um laser de estado sólido cuja potência é 15 mW.

As medidas foram realizadas em duplicata e uma terceira medida foi realizada quando as duas primeiras se mostraram discordantes. Cada medida equivale na realidade à combinação de 5 corridas de 2 minutos cada uma, totalizando um total de 10 minutos por aquisição.

As medidas foram realizadas sempre à mesma temperatura (25°C), e ângulo entre a fonte e o detector também foi fixado (90°).

O aparelho realiza a medida dos tamanhos das partículas em uma suspensão concentrada ou solução de macromoléculas. A faixa de tamanhos de partículas coberta por esse instrumento é de 2 nanômetros a 3 micrômetros.

A técnica permite a realização de medidas em tempos da ordem de 1 a 10 minutos, com uma exatidão de 1 a 2 % e uma reprodutibilidade entre 1 a 2 % da medida para amostras sem poeira. Além disso requer pequena quantidade de amostra (0,5 a 3 ml), e a preparação das amostras é relativamente simples, requerendo apenas um ajuste de concentração.

O ZetaPlus mede-se a flutuação da intensidade de luz espalhada em função do tempo. Dessa maneira o instrumento calcula a função de correlação da intensidade de luz espalhada ($C(t)$).

A magnitude da flutuação do sinal de intensidade de espalhamento, medida pelo aparelho, é uma função do movimento das partículas. A flutuação do sinal será maior quanto mais rápido for a movimentação das partículas, ou seja quanto menor forem as unidades cinéticas.

O movimento aleatório das partículas, associado ao seu coeficiente de difusão (D), depende do diâmetro das partículas e da viscosidade do meio, como mostra a equação de Stokes-Einstein (Equação 16).

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta d_p} \quad \text{Equação 16}$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, η é a viscosidade do meio e d_p é o diâmetro da partícula.

A correlação matemática entre flutuação da intensidade de luz espalhada e o tempo é chamada função de correlação (Equação 17), e é calculada pelo software do aparelho. Os intervalos de tempo são escolhidos de acordo com o tamanho das partículas. As partículas maiores se movimentam mais lentamente então os intervalos de tempo da correlação temporal podem ser longos. Por isso a função de correlação, que possui seu valor máximo em $t=0$, decai mais rapidamente para as amostras compostas de partículas menores (intervalos de tempos escolhidos são mais curtos). A função é uma exponencial que tende a zero em tempos longos.

A função de correlação para suspensões monodispersas de partículas rígidas e esféricas é dada pela equação 17:

$$C(t) = Ae^{-2\Gamma t} + B \quad \text{Equação 17}$$

onde A é uma constante ótica determinada pela geometria do instrumento, B é um termo que corresponde a linha de base, t é o tempo e Γ é coeficiente de decaimento exponencial da função, relacionado ao coeficiente de difusão através da equação 18.

$$\Gamma = Dq^2 \quad \text{Equação 18}$$

onde D é o coeficiente de difusão, e q é o vetor de onda da luz espalhada que está relacionado com o ângulo entre detector e fonte (θ), comprimento de onda do laser (λ) e índice de refração do líquido da suspensão (n), conforme mostra a equação 19:

$$q = \frac{2\pi n}{\lambda} 2 \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \quad \text{Equação 19}$$

O ajuste de $C(t)$ à equação 17 permite o cálculo de Γ . O valor de Γ é utilizado no cálculo do coeficiente de difusão através da equação 17. E finalmente o diâmetro é calculado através da equação de Stokes-Einstein utilizando-se do valor obtido para o coeficiente de difusão.

Um ensaio de medição no instrumento fornece, além do diâmetros hidrodinâmico das partículas, a distribuição de valores de diâmetros e a intensidade da luz espalhada pela amostra. Além disso, são fornecidas três curvas: a distribuição lognormal de diâmetros das partículas, um histograma de distribuição multimodal de diâmetros e a função de correlação, em função do intervalo de tempo.

3.5 Potencial Zeta [63]

As medidas de espalhamento de luz eletroforético foram realizadas no aparelho ZetaPlus (Brookhaven Instruments) equipado com software Zeta Potential Analyzer. As medidas foram realizadas em cubetas de poliacrílico, cuja capacidade é de 3 mL, onde foram imersos os eletrodos de placas paralelas de ouro. Entre as medidas os eletrodos são lavados com água desionizada (MilliQ®) e sonicados por 1 minuto. O volume de amostra em cada medida é de aproximadamente 1 mL. Foi utilizado como fonte, um laser de estado sólido ($\lambda = 670$ nm) e a luz espalhada foi detectada em um ângulo de 15° em relação a essa fonte.

Nessas medidas o objetivo é a caracterização da superfície das partículas com relação a natureza e quantidade de cargas superficiais. Essa técnica é uma ferramenta essencial no estudo da estabilidade de sistemas coloidais.

Utilizando-se o valor da velocidade das partículas, medido por espectroscopia de fotocorrelação, pode ser obtida a mobilidade eletroforética dividindo-se a medida de velocidade da partícula pela intensidade do campo elétrico aplicado na amostra por um eletrodo de placas paralelas. O campo elétrico aplicado varia entre 0 e algumas poucas dezenas de $V.cm^{-1}$. Assim sendo, as velocidades das partículas estão na faixa de 0 a poucas centenas de $\mu m.s^{-1}$, e conseqüentemente a mobilidade estará na faixa de 0 a $10 \mu m.cm.s^{-1}.V^{-1}$, ou de 10^{-8} a $10^{-7} m^2.s^{-1}.V^{-1}$ nas unidades do sistema internacional.

O potencial zeta (ζ) pode ser calculado a partir da viscosidade da solução (η), da mobilidade das partículas (μ) e da permissividade do meio (ϵ), utilizando-se dois modelos teóricos: o modelo de Smoluchowski e o modelo de Henry. A Equação 20 representa o cálculo do potencial zeta segundo o modelo de Smoluchowski.

$$\mu = \frac{\epsilon \zeta}{\eta} \quad \text{Equação 20}$$

onde $0,8904 \text{ g.cm}^{-1}.s^{-1}$ e $6,954 \times 10^{-10} \text{ J.(V}^2.m)^{-1}$ são os respectivos valores de viscosidade e permissividade da água na temperatura de $25^\circ C$.

O software (Zeta potential analyzer) permite também o cálculo do potencial zeta (ζ) utilizando a equação de Henry (Equação 21), e nesse caso é necessário fornecer o diâmetro médio medido por PCS. Essa equação introduz um fator de correção $f(ka)$, onde k é a espessura da dupla camada elétrica e a é o raio da partícula. A Equação 21 representa o cálculo do potencial zeta segundo o modelo de Henry.

$$\mu = \frac{2\epsilon \zeta}{3\eta} f(ka) \quad \text{Equação 21}$$

O fator de correção $f(ka)$ é introduzido na equação do potencial zeta, porque a presença da atmosfera iônica ao redor da partícula causa diminuição da mobilidade eletroforética por conta da tendência que os contra-íons possuem de serem atraídos pelo eletrodo de sinal contrário àquele que atrai as partículas.

Nesse trabalho os cálculos de potencial apresentados zeta foram realizados segundo o modelo de Smoluchowski.

3.6 Microscopia eletrônica de transmissão

A morfologia e a distribuição elementar nas partículas de polifosfato de alumínio foram determinadas por microscopia eletrônica de transmissão.

As amostras obtidas, após as etapas de diálise e liofilização, foram dispersas ou redispersas (no caso de sólidos secos) em isopropanol e sonicadas por 10 minutos em um equipamento Thornton GA 200 operando a 25 KHz. A seguir, aplicou-se uma gota de dispersão da amostra sobre uma tela de cobre (400 mesh), previamente recoberta com filmes de parafina e de carbono. A deposição de carbono foi executada em um metalizador BAL-TEC MED020 Coating System. As telas foram colocadas em dessecador, para evaporação do solvente.

As amostras foram examinadas no microscópio eletrônico de transmissão Zeiss CEM 902, equipado com um monocromador do tipo Castaing-Henry e fendas, que permitem a monocromatização e seleção de largura espectral do feixe de elétrons.

Foram obtidas imagens de campo claro e imagens de distribuição elementar (ESI). As áreas mais claras das imagens elementares indicam as regiões ricas no elemento escolhido. As energias selecionadas para compor as imagens elementares apresentadas nesse trabalho foram: 73 ± 6 eV para as imagens elementares de alumínio, 132 ± 6 eV para as de fósforo e 31 ± 6 eV para as de sódio.

As imagens foram adquiridas por uma câmera MTI-Dage Sit-66 e processadas pelo software analisador de imagens Kontron IBAS 2.0. A técnica de três janelas foi utilizada para subtração das contribuições que não são específicas do elemento analisado.

3.6.1 *Análise de imagens: determinação de distribuição de tamanhos de partículas*

As imagens obtidas no microscópio eletrônico de transmissão foram digitalizadas e submetidas à contagem de objetos utilizando-se o software Image Tool versão 1.27.

Esse software, além da contagem dos objetos, permite também a análise da dimensão dos mesmos após a devida calibração. A calibração é feita através do desenho na tela do programa de um segmento de reta de tamanho conhecido. É comumente utilizada a barra de escala da própria micrografia para calibração. Todas as dimensões dos objetos das imagens são determinadas a partir da dimensão de calibração. O software oferece os valores dos diâmetros dos objetos da imagem possibilitando a confecção de um histograma de distribuição de tamanho.

O Image Tool é um software de domínio público e pode ser obtido no endereço <http://www.ddsdx.uthscsa.edu>

3.6.2 *Análise de imagens: distribuição de composição elementar*

O software Image Tool versão 1.27 também permite a quantificação dos níveis de tonalidades de cinza presentes em uma imagem.

A partir de uma imagem elementar obtida por espectroscopia de perda de energia é possível obter uma quantificação relativa do elemento em questão nas diferentes regiões da amostra. Esta é, portanto, outra informação obtida da análise e interpretação da imagem elementar.

Os valores de níveis de cinzento fornecidas pelo Image Tool foram utilizados para a confecção de curvas de densidade ótica em um software processador de gráficos.

As curvas de densidade ótica foram normalizadas para valores de intensidade de sinal entre 0 e 1, para facilitar a comparação entre as mesmas.

3.7 Medidas de densidade

3.7.1 Picnômetro de Hélio

A medida de densidade do pó liofilizado (amostra P1A10,5N0,5) foi efetuada no picnômetro de Hélio Micromeritics Multivolume 1305.

3.7.2 Velocidade de sedimentação

As densidades das partículas dispersas em água foram calculadas a partir das suas respectivas velocidades de sedimentação. Esses cálculos foram realizados usando resultados de experimentos feitos com as amostras P3A11,5N3; P1A10,5N1; P1,4A10,5N0,8 e P3A11,5N1,5.

O experimento foi assim realizado: inicialmente mediu-se o diâmetro médio das partículas por PCS, em uma amostra recém-preparada. Depois disso, 5 mL da amostra foram centrifugados em tubos de policarbonato por 10 minutos sob campo inercial de 10800 g (10.000 RPM), em centrífuga DuPont Sorvall RC26 equipada com rotor de ângulo fixo SA-300. O sobrenadante (2,5 ml) foi recolhido com seringa sendo nele executada uma outra medida de tamanho de partícula por PCS.

A Equação 22, segue a lei de Stokes [22] que trata da velocidade de sedimentação de partículas esféricas em solução, é a seguinte:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2r_p^2(\rho_p - \rho_m)\omega^2 r}{9\eta} \quad \text{Equação 22}$$

onde ω^2 , é a velocidade angular do rotor, r_p é o raio da partícula, ρ_m e ρ_p são respectivamente as densidades do meio e da partícula, r é o tamanho do braço do rotor e η é a viscosidade do meio.

As grandezas ω^2 , r , ρ_m e η podem ser fixadas e/ou determinadas por cálculos simples.

A medida de espectroscopia de correlação de fótons fornece a distribuição dos diâmetros de partículas de uma amostra. Comparando-se as distribuições de tamanho medidas antes e depois da centrifugação, é possível determinar as partículas ou grupos de partículas, que sob condições experimentais fixas, sedimentaram ou não. Para isso foi necessário fixar em 2 ml, o volume de sobrenadante que é retirado com seringa para a medição por PCS.

A sedimentação da partícula depende de :

i) Condições da centrifugação: velocidade de rotação e distância do centro de rotação ao tubo são valores conhecidos e constantes.

ii) Meio de dispersão: o meio de dispersão é sempre a água, e seus valores de viscosidade e densidade são conhecidos e dependem apenas da temperatura.

iii) Fase dispersa: o diâmetro das partículas é fornecido pela medida de PCS.

iv) Velocidade de sedimentação: conhecendo-se o tempo de centrifugação e a distância (altura do tubo de centrifugação) que a partícula deve percorrer, é possível estimar sua velocidade de sedimentação.

A utilização da centrifugação em gradiente de densidade como método para determinação da densidade das partículas em suspensão foi tentado sem sucesso. O problema relacionado com essa técnica relativamente simples é o fato de ocorrer uma forte alteração nas características do sistema devido à pressão osmótica.

3.8 Determinação de fração em volume de água e polifosfato de alumínio nas partículas

Conhecendo-se os valores de densidade das partículas intumescidas, das partículas secas e da água nas condições do experimento (0,99704 g.cm⁻³) [64], utilizando-se das Equações 23 e 24, é possível estimar o grau de hidratação das partículas através da determinação das frações volumétricas de água e de polifosfato de alumínio nas partículas.

$$\rho_{particula} = \frac{m_{polifosfato} + m_{\acute{a}gua}}{V_{polifosfato} + V_{\acute{a}gua}} = \rho_{polifosfato}\phi_{polifosfato} + \rho_{\acute{a}gua}\phi_{\acute{a}gua} \quad \text{Equação 23}$$

$$\phi_{polifosfato} + \phi_{\acute{a}gua} = 1 \quad \text{Equação 24}$$

onde $\rho_{particula}$ é a densidade da partícula hidratada, $\rho_{polifosfato}$ é a densidade do pó liofilizado, $\rho_{\acute{a}gua}$ é a densidade da água, m e ϕ são respectivamente a massa e a fração volumétrica do polifosfato e de água.

Utilizando-se o valor medido dos raios das partículas hidratadas (r_h) e o valor calculado da fração volumétrica de polifosfato de alumínio ($\phi_{polifosfato}$), é possível calcular o raio das partículas de polifosfato após a sua secagem (r_s).

$$\phi_{polifosfato} \cdot V_h = V_s = \frac{4\pi r_s^3}{3} \quad \text{Equação 25}$$

onde V_h e V_s são os volumes da partícula hidratada e seca, respectivamente.