

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Departamento de Físico-Química



***Separação de fases líquida-líquida no sistema
polifosfato de sódio-nitrato de crômio(III)-água***

Marcelo Mantovani Martiniano de Azevedo

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

Dissertação de Mestrado
Campinas, maio de 2000

UNIDADE	IO
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	Az25s
V.	Ex.
TOMBO BC/	43288
PROC.	16-248/00
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	19/12/00
N.º CPD	

CM-00153981-5

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA**

Az25s

Azevedo, Marcelo Mantovani Martiniano de
Separação de fases líquida-líquida no sistema
polifosfato de sódio-nitrato de crômio(III)-água /
Marcelo Mantovani Martiniano de Azevedo.—
Campinas, SP: [s.n], 2000.

Orientador: Fernando Galembeck.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual
de Campinas, Instituto de Química.

1. Polifosfato de crômio. 2. Separação de
fases líquido-líquido. 3. Modelo de Scatchard.
I. Galembeck, Fernando. II. Universidade Estadual
de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

***a meus pais,
dedico.***

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Fernando Galembeck, que de muitas maneiras, ligadas à atenção, orientação e interesse, possibilitou este trabalho e muito me ensinou;

À Maria do Carmo e Marcelo Duque de Souza pelo auxílio no laboratório em todos os momentos;

Aos colegas de laboratório: Márcia, Elizabeth, Telma, Melissa, Amauri, Carlos Leite, Carlos Costa, Érico, Emerson e Carla;

Aos professores Celso Ulysses Davanzo, Maria Izabel Maretti Silveira Bueno, Aécio Pereira Chagas e Roy Edward Bruns pelas sugestões;

Aos pesquisadores do LNLS, Carlos e Martin, pelas determinações analíticas realizadas;

Aos amigos e funcionários deste instituto, em especial a Regina Sparrapan, Marcelo Silvano de Camargo, Ricardo de Oliveira Mascarenhas, e Wanda Pereira Almeida;

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Resumo

O diagrama de fases do sistema polifosfato de sódio-nitrato de crômio- água a 25,0°C revela três regiões distintas: em uma região há uma só fase líquida (cor azul intensa, $[P]/[Cr] = 0.2$ a 0.25), em outra coexistem duas fases líquidas ($[P]/[Cr] = 1$ a 9). Na terceira ($[P]/[Cr] = 32$ a 48), coexistem uma fase sólida (finamente dividida) e uma líquida. A formação das duas fases líquidas (uma inferior e outra superior) nestes sistemas é rápida e nítida e as fases são de fácil separação, o que permite determinar sua composição analítica, o que foi feito utilizando as técnicas de fluorescência de raios-X, fotometria de chama e espectrometria no infravermelho. A fase inferior, mais concentrada, possui maiores massas de crômio e fósforo que a superior. A fase superior, mais diluída, possui maiores massas de nitrato e sódio. Foram determinadas também a densidade e a viscosidade das duas fases líquidas. A fase inferior é muito densa ($1,5545 \text{ g mL}^{-1}$) e viscosa (570 cP), mas a viscosidade diminui com o tempo, chegando ao valor de 222 cP . Ambas as fases líquidas sofrem outras transformações, estejam elas separadas ou em contato, alterando a sua coloração de azul para verde e se tornando mais ácidas. Esta mudança de cor foi acompanhada por espectroscopia no infravermelho e espectroscopia UV-vis e mostrou alteração nas bandas em torno de 1250 cm^{-1} no IV e nas bandas de absorção em torno de 410 , 575 e 670 nm do UV-vis. O modelo para mistura de soluções de eletrólitos concentrados, de Scatchard, Johnson e Rush foi utilizado para explicar a separação de fases L-L, a partir do cálculo do excesso de energia livre de Gibbs em função da força iônica. As predições do modelo concordam com os resultados experimentais, em vários aspectos.

Abstract

The sodium polyphosphate-chromium nitrate-water system phase diagram, at 25.0 °C, shows three distinct regions: the first one presents a single liquid phase (dark-blue ($[P]/[Cr] = 0.2$ to 0.25)), while in the second region two liquid phases are observed ($[P]/[Cr] = 1$ to 9). The third region ($[P]/[Cr] = 32$ to 48) shows a solid phase (finely divided) and also a liquid phase. The formation of two liquid phases in the system is fast and clearly visualized, and the phases are easily separated. This fact allows their analytical determination by X-ray fluorescence, flame photometry and infrared spectroscopy. The lower phase, which presents higher concentration, is richer in chromium and phosphorus than the upper phase. On the other hand, the upper phase, more diluted, is richer in sodium and nitrate. The viscosity and density were measured on the liquid phases. The lower phase shows high density (1.5545 g mL^{-1}) and viscosity (570 cP), although the viscosity lowers with time until 222 cP . The two liquid phases undergo other transformations, independently of being in contact or not, changing its color from blue to green and becoming more acidic. These transformations were followed by infrared and UV-vis spectroscopy and showed changes in the bands around 1250 cm^{-1} (IV) and absorption bands at 410, 575 and 670 nm (UV-vis). The model of Scatchard, Johnson and Rush, which is suitable mixtures of concentrated electrolyte solutions was applied, and it predicts the L-L phase separation, using the Gibbs excess free energy as a function of ionic strength. A good agreement was obtained between the model predictions and experimental results.

CURRICULUM VITAE

Marcelo Mantovani Martiniano de Azevedo

Rua São Miguel Arcanjo, nº 466
Jardim Nova Europa, Campinas SP
CEP 13040-680
Tel. (019) 238-8405
e-mail:mazevedo@iqm.unicamp.br

Brasileiro
Solteiro
28 anos

Data de nascimento: 18 de junho de 1971.

FORMAÇÃO

Curso secundário: Colégio Salesiano Liceu Nossa Senhora Auxiliadora.
Campinas – SP.

Curso superior:

Bacharelado em Química
Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
Campinas - SP (fevereiro de 1992-dezembro de 1997)

Mestrado na área de Físico-química
Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP
Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck
Campinas - SP (março de 1998-março de 2000)

ATIVIDADES ACADÊMICAS

1. Química Orgânica

Prestação de serviço na síntese e purificação de 4 compostos derivados da furil momotosil hidrazona a pedido da **Rohm & Haas Company**, repetidos a partir de consulta à publicação do artigo em *J.Org. Chem.* **1995**, **60**, 3975-3979: Nucleophilic Interception of the γ , δ -Acetylenic α , β -Olefinic Aldehyde Intermediate Formed from Furil Monotosylhydrazone (Regina Sparrapan e Concetta Kascheres –Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, e Maria Tereza P. Gambardela – Universidade Estadual de São Paulo, Instituto de Física e Química de São Carlos), sob orientação da Dra. Regina Sparrapan e da Profa. Dra. Concetta Kascheres. Período de jul/96 a out/96.

2. Físico – química

Durante o período de jun/93 a jul/94, ademais projeto de iniciação científica, realizei prestações de serviço em amostras industriais, nas quais pude ter contato com várias técnicas, utilizar normas ASTM apropriadas e elaborar orçamentos (determinação de ácidos graxos totais (AGT), tensão superficial, ensaios de solubilidade e formação de espuma, determinação de pH (em amostras de sabonete comum e líquido) e identificação e separação de componentes de aditivo para gasolina). Noções em implementação do sistema de Qualidade Total, dentro das normas da série ISO 9000, em laboratório de espectroscopia de materiais (conhecimento geral sobre gestão, política, controle, dimensionamento, fornecedores e garantia na certificação de um laboratório).

Bolsas recebidas :

Iniciação Científica : CNPq (agosto/ 97 a fevereiro/98), **Iniciação Científica**, com o projeto Equilíbrio de fases líquido-líquido em sistemas aquosos : fosfatos e polifosfatos de Crômio (III). Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck.

Iniciação Científica (CNPq de dez/92 a maio/93).Projeto: Estudo da mudança de coloração de cabelo tingido, exposto à radiação ultravioleta Orientador: Profa. Dra. Inés Joekes.

Iniciação científica (CNPq de jun/93 a jul/94). Projeto: Estudo das Curvas de Tensão e Deformação para cabelo tingido exposto à radiação ultravioleta. Orientador: Profa. Dra. Inés Joeques.

Mestrado (CNPq de março/1998 a março/2000). Projeto: Separação de fases líquido-líquido no sistema polifosfato de sódio-nitrato de crômio(III)-água. Orientador: Profa. Dr. Fernando Galembeck.

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS

1. ***Conferência Internacional sobre Colóides***, Centro Internacional de Física da Matéria Condensada, realizado na Universidade de Brasília, de 24 a 27 de agosto de 1998.
2. Nancy C. Massom, Emília C. de O. Lima, Marcelo M. M. de Azevedo, Elizabeth F. de Souza e Fernando Galembeck, ***Separação de fases em sistemas polifosfato/cátions metálicos.*** 20^a Reunião Anual da SBQ, realizada em Poços de Caldas, de 24 a 27 de maio de 1997.
3. Marcelo M. M. de Azevedo e Fernando Galembeck, ***Equilíbrio de fases líquido-líquido em sistemas aquosos: polifosfato de crômio(III)-H₂O.*** 21^a Reunião Anual da SBQ, realizada em Poços de Caldas, de 25 a 28 de maio de 1998.
4. Marcelo M. M. de Azevedo, Telma R. Doi e Fernando Galembeck, ***Equilíbrio de fases líquido-líquido em sistemas aquosos inorgânicos: polifosfato e tripolifosfato de crômio(III).*** 22^a Reunião Anual da SBQ, realizada em Poços de Caldas, de 25 a 28 de maio de 1998.
5. Marcelo M. M. de Azevedo, Telma R. Doi e Fernando Galembeck, ***Caracterização das fases líquidas no sistema Na₅P₃O₁₀-Cr(NO₃)₃-H₂O*** 23^a Reunião Anual da SBQ, realizada em Poços de Caldas, de 23 a 26 de maio de 2000.

6. Marcelo Mantovani M. de Azevedo e Inés Joeques, *Estudo da mudança de coloração e das propriedades de mecânicas de cabelo tingido exposto à radiação ultravioleta.* II Jornada Nacional de Iniciação Científica; XLVII Reunião Anual da SBPC, realizada em Vitória, ES, em jul/94.

7. Marcelo Mantovani M. de Azevedo e Inés Joeques, *Estudo da mudança de coloração de cabelo tingido exposto à radiação ultravioleta.* I Congresso Interno de Iniciação Científica – UNICAMP, maio/93.

8. Marcelo Mantovani M. de Azevedo e Inés Joeques, *Estudo das propriedades mecânicas de tensão e deformação para cabelo tingido, exposto à radiação ultravioleta.* II Congresso Interno de Iniciação Científica – UNICAMP julho/94.

TRABALHOS SUBMETIDOS E PUBLICADOS

V.A. R Monteiro, E. F. de Souza, M. M. M. de Azevedo and F. Galembeck, Aluminum polyphosphate nanoparticles: preparation, particle size determination, and microchemistry, *J. Colloid Interface Sci.* 217(1999) 237.

M. M. M. de Azevedo, M. I. M. S. Bueno, C. U. Davanzo and F. Galembeck, Coexistence of two liquid phases in the $(\text{NaPO}_3)_n$ - $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ - H_2O system, submetido.

1. INTRODUÇÃO	3
1.1 SOLUÇÕES AQUOSAS IÔNICAS.....	3
1.1.1 <i>Propriedades gerais</i>	3
1.2 SEPARAÇÃO DE FASES LÍQUIDO-LÍQUIDO EM SISTEMAS AQUOSOS.	5
1.2.1 <i>Sistemas conhecidos</i>	5
1.2.2 <i>Termodinâmica de soluções não- ideais</i>	7
1.2.3 <i>Termodinâmica de soluções iônicas</i>	9
1.2.4 <i>Interações íon-íon e íon-solvente</i>	12
1.3 MODELOS TEÓRICOS DE SOLUÇÕES DE ELETRÓLITOS.....	13
1.4 POLIFOSFATOS.....	21
1.4.1 <i>Propriedades gerais</i>	21
1.4.2 <i>Interação de polifosfatos com íons metálicos</i>	23
2. OBJETIVO	26
3. PARTE EXPERIMENTAL	27
3.1 OBTENÇÃO DO DIAGRAMA DE FASE EXPERIMENTAL DO SISTEMA POLIFOSFATO DE SÓDIO-NITRATO DE CRÔMIO-ÁGUA A 25,0 °C	27
3.2 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS NAS FASES LÍQUIDAS. CARACTERIZAÇÃO POR IV.	29
3.3 DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE NAS DUAS FASES LÍQUIDAS	31
3.4 MEDIDAS DE VISCOSIDADE NAS DUAS FASES LÍQUIDAS.	32
3.5 DETERMINAÇÃO DO PH DAS DUAS FASES LÍQUIDAS, EM FUNÇÃO DO TEMPO	32
3.6 MEDIDAS ESPECTROFOTOMÉTRICAS NAS DUAS FASES LÍQUIDAS, EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	33
3.7 MÉTODO PARA O CÁLCULO DE ΔG DE MISTURA REAL DO SISTEMA POLIFOSFATO DE SÓDIO – NITRATO DE CRÔMIO – ÁGUA	33
4. RESULTADOS	36
4.1 OBTENÇÃO DO DIAGRAMA DE FASES EXPERIMENTAL DO SITEMA POLIFOSFATO DE SÓDIO- NITRATO DE CRÔMIO- ÁGUA, A 25,0 °C.....	36
4.2 DETERMINAÇÃO DA MASSA DAS FASES LÍQUIDAS, DA MASSA DE ÁGUA E O EFEITO DA MASSA DOS REAGENTES.	41
4.3 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS NAS FASES LÍQUIDAS. CARACTERIZAÇÃO POR IV.	46
4.4 DENSIDADE DAS DUAS FASES LÍQUIDAS A 25,0°C.....	56
4.5 VISCOSIDADE DAS DUAS FASES LÍQUIDAS SEPARADAS A 25,0°C, EM FUNÇÃO DO TEMPO.	56
4.6 PH DAS DUAS FASES LÍQUIDAS EM FUNÇÃO DO TEMPO	58
4.7 ESPECTROS DE UV-VIS DAS DUAS FASES LÍQUIDAS OBTIDOS EM FUNÇÃO DO TEMPO	59
4.8 DIAGRAMAS DE FASE.....	62
5. DISCUSSÃO	64
5.1 SEPARAÇÃO DE FASES LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	64
5.2 CÁLCULO DO DIAGRAMA DE FASES.....	68
6. CONCLUSÕES.....	72
7. BIBLIOGRAFIA	73

1. Introdução

1.1 Soluções aquosas iônicas

1.1.1 Propriedades gerais

A classificação dos eletrólitos em *fortes* e *fracos* é adequada à compreensão do seu comportamento em um solvente particular, a água. Entretanto, eletrólitos fortes em um solvente não necessariamente são fortes em outros. Por isso, existe também uma classificação mais moderna em eletrólitos *verdadeiros* e *potenciais*, que está baseada na estrutura do eletrólito e não no seu comportamento em um solvente particular¹.

Eletrólitos verdadeiros, como por exemplo o NaCl, são os chamados ionóforos (“substâncias que carregam íons”) e apresentam condução iônica tanto em solução como na forma líquida, ao serem fundidos. Eletrólitos potenciais, também chamados de ionogênicos (“produtores de íons”), são substâncias não-iônicas que reagem com o solvente para produzir íons, como por exemplo o ácido acético.

Quando se descrevem as propriedades de soluções de eletrólitos em termos de seus constituintes, há uma importante diferença em relação às soluções não-eletrolíticas: as molalidades de todas as espécies iônicas presentes não são variáveis independentes, devido à eletroneutralidade da solução.

A condutância eletrolítica² é a evidência mais direta da existência de íons em solução. A condutância de uma solução é o inverso da resistência, e é expressa em siemens (S) ou inverso de ohm (Ω^{-1}). Esta propriedade está relacionada ao movimento de translação dos íons através da solução, como resultado da aplicação de um campo elétrico. Sob um potencial fixo, a mobilidade dos vários íons é muito

variável. Por exemplo, a mobilidade do próton é cerca de sete vezes a mobilidade do íon sódio e cinco vezes a do íon cloreto, o que é explicado pelo mecanismo de Grothus². Quanto à participação dos íons na condutividade, a fração de carga carregada por um íon pode diferir marcadamente da fração carregada por outro íon o que é medido pelos respectivos números de transporte. A medida fundamental usada no estudo do movimento dos íons em solução é a resistência elétrica da solução, medida em células de condutividade. Nestas medidas há necessidade de se utilizar uma corrente alternada no lugar de corrente contínua, para se evitar o fenômeno de polarização dos eletrodos, que modifica a composição química da solução e, conseqüentemente, as medidas de potencial³.

Por outro lado, a presença de íons afeta a estrutura e as propriedades da água⁴. O efeito global das cargas iônicas é o aumento da entropia da água. Há fatores que diminuem esta entropia, que são: 1) a redução do volume livre da água quando um íon entra em solução e interage com dipolos da água e 2) a orientação das moléculas de água imediatamente vizinhas a um íon, o que significa a redução de sua mobilidade rotacional. Segundo Davies⁴, quando há dissociação de um par iônico em água, um aumento da entropia do sistema é esperado mas as moléculas do solvente são orientadas ao redor dos íons, o que decresce a entropia. A magnitude deste decrescimento depende da extensão na qual a neutralização da carga ocorre quando íons se associam e do grau de hidratação destes íons.

1.2 Separação de fases líquido-líquido em sistemas aquosos.

1.2.1 Sistemas conhecidos

Sistemas de duas fases *aquosas* em equilíbrio são muito úteis em processos de separação química e biotecnológica⁵. A técnica de extração usando duas fases aquosas foi introduzida em 1956-1958 pelo trabalho pioneiro de Albertsson⁶, sendo aplicada a um grande número de sistemas bioquímicos, como por exemplo, misturas de proteínas, enzimas e ácidos nucleicos. Albertsson baseou-se na miscibilidade parcial de soluções aquosas de polímeros, como por exemplo, dextrana - polióxido de etileno, ou polióxido de etileno - NaH_2PO_4 . Sistemas de duas fases aquosas podem ser formados quando dois polímeros (ou um polímero adicionado de sal) são dissolvidos em água. Se estes sistemas resultarem em duas fases, ambas possuirão um conteúdo de água de 80% ou mais e uma tensão interfacial muito baixa⁷. A coexistência de fases líquidas já foi estudada também em outros sistemas aquosos de solutos orgânicos: por exemplo, na conversão de polímero não iônico em polieletrólito por adição de um sal ("salting in" de polímero em solvente)⁸, em misturas de tensoativos aniônicos e catiônicos⁹, precipitação de polímeros não cristalinos a partir de soluções por adição de não-solventes ou mudança da temperatura¹⁰ e a formação de géis a partir de soluções hidro-etanólicas de gelatina¹¹.

Separação de fases líquida-líquida em sistemas binários e ternários é apenas observada nos casos que apresentam grande desvio da idealidade¹². Há muitos anos atrás, a aplicação da teoria de Flory¹³, utilizando equações de estado para soluções de polímeros, contribuiu para a elucidação dos fenômenos de dissolução, precipitação e sorção¹⁴. Flory mostrou que o potencial químico de excesso do solvente deve variar

com o quadrado da concentração do soluto¹⁵, em que as espécies poliméricas são lineares e flexíveis e as interações são restritas aos vizinhos mais próximos. Se a concentração do polímero é muito pequena, termos de mais alta ordem da série devem ser negligenciados e o termo quadrático deve permanecer. Na temperatura ($T=\theta$) a solução se comporta como se fosse ideal. O potencial químico devido à interação segmento-solvente e o potencial químico de excesso são nulos e a energia de interação dos segmentos é também nula. No caso de soluções de eletrólitos concentrados, o excesso de energia livre necessário para se poder escrever as equações de estado pode ser calculado utilizando-se os procedimentos introduzidos por Pitzer^{16,17}, Scatchard^{18,19} e outros²⁰, há poucas décadas atrás. No entanto, dentro da melhor informação disponível, estes modelos nunca foram utilizados para prever separação de fases em soluções de eletrólitos concentrados. Por outro lado, é bem conhecido que a adição de soluções de cátions multivalentes a soluções de hidróxidos, fosfatos e sulfetos solúveis produz precipitados não-cristalinos mal definidos, freqüentemente descritos como “sólidos” e que originam cristais pelo amadurecimento de Ostwald²¹. A suposição implícita de que estes precipitados sejam sólidos aparece em um grande número de constantes de solubilidade (ou K_{ps}) encontradas na literatura²², mas não é verificada diretamente, na maioria dos casos. O K_{ps} depende das energias reticulares e de hidratação, da temperatura, da força iônica, do calor de solução, da constante dielétrica do meio, do tamanho das partículas e da pureza do sólido. Por outro lado, os K_{ps} s da literatura^{22,23} mostram enormes discrepâncias entre diferentes autores e métodos, o que faz supor que não se trate de verdadeiras constantes.

1.2.2 Termodinâmica de soluções não- ideais

O conceito de solução regular²⁴, introduzido por Hildebrand (1929), é uma maneira simplificada de se tratar os desvios da idealidade de soluções, com algum sucesso. Em uma solução regular, a entropia de mistura é considerada ideal, enquanto que a variação de entalpia de mistura pode diferir marcadamente de zero. A energia livre de mistura é dada pelo termo ideal ($-T \Delta S_{mix}$, como numa solução ideal) mais o termo entálpico, resultando em $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix}$. Neste modelo, o volume total da solução é igual à soma dos volumes dos componentes puros e as moléculas em solução são totalmente similares, se arranjam da mesma forma e ocupam o mesmo volume, trocando livremente de posição.

Em uma solução regular, as moléculas estão distribuídas aleatoriamente, como em uma solução ideal, mas possuem diferentes energias de interação entre si. Este conceito está baseado no fato das moléculas interagirem em solução favoravelmente, associando-se (o que resulta em atividades mais baixas que a ideal) ou desfavoravelmente, dissociando-se (atividades mais altas que a ideal). Considerando as energias de interação entre as moléculas podemos escrever:

$$w = \frac{1}{2} \epsilon_{11} + \frac{1}{2} \epsilon_{22} - \epsilon_{12} \quad (1)$$

onde ϵ_{ij} é a energia de contato entre os componentes i , j . W é a energia total considerando-se todas as combinações possíveis de um contato entre i e j . A entalpia total para o processo de mistura de $N_1 + N_2$ moléculas é :

$$\Delta H_{mix} = (N_1 + N_2) z w x_1 x_2 \quad (2)$$

onde N_1 e N_2 representam o número de moléculas, x_i é a fração molar do

componente i e z é o número de coordenação.

Admitindo-se que a entropia de mistura seja a ideal, define-se:

$$\Delta S_{mix} = -k (N_1 + N_2) (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (3)$$

As equações 1, 2 e 3 permitem definir o ΔG_{Mix} do processo de mistura de duas substâncias, formando uma solução regular:

$$\Delta G_{mix} = (N_1 + N_2) z w x_1 x_2 + k T (N_1 + N_2) (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (4)$$

As propriedades termodinâmicas de soluções reais podem ser melhor entendidas através do cálculo das diferenças entre os valores na solução real e os valores que apresentariam numa solução ideal na mesma composição. Por exemplo, considerando a energia livre de Gibbs²⁵ (J/mol de solução) para qualquer componente A:

$$\text{Solução real: } G_A - G_A^* = R T \ln a_A = R T \ln x_A + R T \ln \gamma_A \quad (5)$$

$$\text{Solução ideal: } G_A^{id} - G_A^* = R T \ln x_A \quad (6)$$

$$\text{Função de excesso: } G_A^E = G_A - G_A^{id} = R T \ln \gamma_A \quad (7)$$

onde G_A é a energia livre parcial real do componente A, G_A^{id} é a energia livre parcial ideal do componente A e G_A^* refere-se à energia livre do componente A puro, x_A é a fração molar e γ_A é o coeficiente de atividade.

A miscibilidade de uma mistura qualquer²⁶ é determinada pela variação de

energia livre de Gibbs (ΔG_{mix}), que é relacionada com a variação de entalpia de mistura (ΔH_{mix}) e com a variação de entropia de mistura (ΔS_{mix}) através da equação:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}} \quad (8)$$

onde T é a temperatura absoluta.

Para três componentes, a energia livre de Gibbs, a P e T constantes, satisfaz a relação:

$$dG = (n_1 + n_2 + n_3) \mu_1 dx_1 + (n_1 + n_2 + n_3) \mu_2 dx_2 + (n_1 + n_2 + n_3) \mu_3 dx_3 \quad (9)$$

onde μ representa o potencial químico das espécies, n o número de moles e x a fração molar. Quando se misturam os componentes, a P e T constantes, haverá formação espontânea de solução se a variação de energia livre de mistura (ΔG_{mix}) for negativa e $\partial^2 G / \partial x^2$ positivo para todo o intervalo de composição. Se $\Delta G_{\text{mix}} > 0$ haverá separação de fases. Supondo formação de duas fases I e II com diferentes composições em equilíbrio, os potenciais químicos de cada componente serão iguais nas duas fases: $\mu_1^{\text{I}} = \mu_1^{\text{II}}$, $\mu_2^{\text{I}} = \mu_2^{\text{II}}$ e $\mu_3^{\text{I}} = \mu_3^{\text{II}}$.

1.2.3 Termodinâmica de soluções iônicas

As energias livres de Gibbs molares parciais²⁷, ou seja, os potenciais químicos do solvente (A) e do soluto (B) de um sistema binário são dados por:

$$(\partial G / \partial n_A)_{n_B, T, P} = \bar{G}_A \quad (10)$$

$$(\partial G / \partial n_B)_{n_A, T, P} = \bar{G}_B \quad (11)$$

A atividade do solvente, a_A , está relacionada à sua energia livre por:

$$\overline{G}_A - \overline{G}_A^0 = R T \ln a_A \quad (12)$$

onde $\overline{G}_A^0$ é a energia livre molar de A no estado padrão, a 1 bar de pressão e temperatura T .

A atividade do soluto depende da escala de concentração adotada (que pode ser a molalidade, a molaridade ou a fração molar). A energia livre do soluto é, na escala de molalidade (m):

$$\overline{G}_B = \overline{G}_B^0 (m) + R T \ln a_B (m) \quad (13)$$

onde $\overline{G}_B^0$ é a energia livre molar de B no estado padrão, a 1 bar de pressão e temperatura T .

O potencial químico de um íon i , em um solvente A , na presença de íons j é definido por:

$$(\partial G / \partial n_i)_{n_A, n_J, T, P} = \overline{G}_i \quad (14)$$

No entanto, esta definição implica operacionalmente em adicionar à solução íons de um só tipo, portanto de um só tipo de carga, o que é virtualmente impossível, uma vez que a mudança de energia livre se deve sempre à adição de um eletrólito (cátion e ânion), portanto neutro. A eletroneutralidade da solução impõe a condição de que o número de moles das espécies iônicas individuais não pode ser variado independentemente. Supondo então que 1 mol de eletrólito B origine ν_1 moles de cátions de valência z_1 e ν_2 moles de ânions de valência z_2 e satisfazendo a condição de eletroneutralidade:

$$\nu_1 / z_1 / = \nu_2 / z_2 / = -\nu_2 z_2 \quad (15)$$

$$\overline{G}_B = \nu_1 \overline{G}_1 + \nu_2 \overline{G}_2 \quad (16)$$

$$\overline{G}_B^0 = \nu_1 \overline{G}_1^0 + \nu_2 \overline{G}_2^0 \quad (17)$$

Sabendo-se que, para cada íon i , $\overline{G}_i = \overline{G}_i^0 + RT \ln (a_i)$ e utilizando as equações 2, 3 e 4:

$$a_B = a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2} \quad (18)$$

A intensidade das forças devidas às interações eletrostáticas a longas distâncias entre íons em solução introduz um fator de não-idealidade no sistema. Portanto, é essencial definir um coeficiente de atividade²⁸, que é a razão entre a atividade iônica a_i e a molalidade do íon:

$$a_i(m) = \gamma_i m_i \quad (19)$$

onde γ_i é conhecido como coeficiente de atividade racional na escala de molalidade. Os coeficientes de atividades iônicas individuais aparecem como um produto e satisfazem a condição de eletroneutralidade, definindo o chamado coeficiente de atividade iônica média:

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2} \quad (20)$$

Considerando as várias contribuições à energia livre total de uma solução²⁹

podemos escrever:

$$G_{\text{solução}} = G^{\text{id}} + G^{\text{DH}} + G^{\text{solv-ion}} + G^{\text{ion-ion}} \quad (21)$$

onde:

G^{id} é a energia livre da solução ideal, na qual a atividade do solvente é igual à fração molar do solvente e o coeficiente de atividade do soluto é unitário em todas as concentrações;

G^{DH} se refere à média das contribuições das interações interiônicas segundo o modelo de Debye-Hückel;

$G^{\text{solv-ion}}$ é a contribuição à energia livre devida a interações íon-solvente;

$G^{\text{ion-ion}}$ é devida às interações íon-íon de curto alcance, ou seja, as responsáveis pelas associações iônicas mais fortes e pela formação de complexos.

O estado padrão de soluções de eletrólitos é uma solução hipotética²⁷, em que a molalidade é unitária. Esta solução hipotética terá a qualidade de ideal, sendo o coeficiente de atividade médio dos íons unitário em todas as temperaturas e pressões. Neste caso, e ao contrário do que se faz em sistemas binários, como por exemplo as soluções binárias de dois líquidos moleculares, o soluto puro não é adotado como o estado padrão, uma vez que o soluto é normalmente um sólido ou um líquido com propriedades muito diferentes da solução.

1.2.4 Interações íon-íon e íon-solvente

As interações íon-solvente e íon-íon têm importância central nas propriedades de soluções de eletrólitos. No caso da associação íon-solvente J.O'M. Bockris¹ expõe três modelos distintos.

O primeiro, proposto por Born em 1920, considera a mudança de energia livre em um processo reversível, a P e T constantes, resultante da transferência de íons (esferas rígidas carregadas, de raio r) do vácuo (estado inicial, em que não há presença de solvente, em pressão infinitamente baixa) para uma solução (estado final, no qual os íons estão solvatados), sendo o solvente um meio contínuo. Deduzir uma expressão para a energia livre deste processo requer conhecer a estrutura do solvente bem como todas as associações entre íons e solvente e o valor das forças envolvidas.

O segundo modelo, do íon-dipolo, está baseado no fenômeno de solvatação, considerando a estrutura do solvente ao redor dos íons. Neste caso, as moléculas do solvente são orientadas ao redor dos íons por forças coulômbicas.

O terceiro modelo, do íon-quadrupolo, representou um importante avanço, em que a distribuição de carga na molécula de água é representada por um quadrupolo elétrico, sendo influenciada não somente pela carga do íon, mas também pelo seu raio iônico.

Além de um íon interagir eletricamente com os dipolos ou quadrupolos das moléculas de solvente vizinhas, íons interagem com outros íons. O grau no qual estas interações afetam as propriedades de soluções dependerá da distância média entre os íons, isto é, da densidade numérica ou concentração da solução. Esta densidade numérica de íons também depende da natureza do eletrólito, isto é, da extensão na qual os íons são gerados, quando se forma a solução.

1.3 Modelos teóricos de soluções de eletrólitos

O interesse crescente em termodinâmica de soluções de eletrólitos se estende de químicos (Robinson e Stokes, 1959) a engenheiros (J. Z. Zemaitis e co-autores

1980) devido à sua relevância em aplicações industriais e sua importância na engenharia termodinâmica. Propriedades termodinâmicas de soluções iônicas são necessárias na simulação de processos e na previsão de propriedades de muitos produtos químicos. Numerosos métodos de correlação foram publicados para representar e estimar o coeficiente de atividade em misturas multicomponentes³⁰ de eletrólitos e de não-eletrólitos. Todos estes modelos podem ser classificados de acordo com o campo de aplicação, o que envolve uma faixa de sistemas e condições nas quais eles são válidos, isto é, produzem resultados em concordância com os valores experimentais e têm a capacidade de previsão destes valores. Características importantes destes modelos são: o número de parâmetros, a precisão dos resultados obtidos e o tempo de computação necessário para obter o valor de uma propriedade.

A maioria dos modelos que estimam o coeficiente de atividade de soluções aquosas de eletrólitos são feitos introduzindo-se termos de correção ao modelo de Debye-Hückel³¹.

A teoria de Debye-Hückel

Em 1923, Peter Debye e Erich Hückel estabeleceram as bases de um modelo de soluções de eletrólitos. Neste modelo, os íons são esferas rígidas eletricamente carregadas, de diâmetro médio iônico a e a diferença de tamanho entre os íons positivos e negativos é ignorada. O solvente A é tratado como um meio contínuo, de constante dielétrica D . O modelo também admite que a solução seja altamente diluída, portanto $I \rightarrow 0$, o que significa que $\ln \gamma_{\pm} \rightarrow 0$ e $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$. Isto permite várias simplificações matemáticas e aproximações físicas, atribuindo todo o desvio da idealidade às forças coulômbicas entre os íons.

Um íon em solução está rodeado por uma atmosfera de moléculas de solvente

e por outros íons. Em média, cada íon positivo (ou negativo) terá um excesso de íons negativos (ou positivos), os contra-íons, em sua vizinhança, e a distribuição média de contra-íons ao redor de qualquer íon central pode ser calculada usando a lei de distribuição de Boltzmann.

O cálculo do coeficiente de atividade, segundo Debye-Hückel, está baseado na contribuição à energia livre de Gibbs da solução, feita pelo incremento de carga em um ponto de uma solução neutra, idealmente diluída (trabalho elétrico reversível). Obtendo-se esta contribuição a G da solução, e conhecendo-se portanto a energia livre da solução (dentro deste modelo), os potenciais químicos do cátion e do ânion são conhecidos e, portanto, os coeficientes de atividade são conhecidos. Expressando os resultados em termos de coeficiente de atividade iônico médio, temos:

$$\ln \gamma_{\pm} = - z_+ / z_- \sqrt{C I^{1/2} / 1 + B a I^{1/2}} \quad (22)$$

onde $\gamma_{\pm}$ é o coeficiente de atividade iônico médio na escala de molalidade, a é o diâmetro médio iônico, I é a força iônica na escala de molalidade e z representa a carga de cada íon. As constantes C e B são definidas como segue:

$$C = (2\pi N_o \rho_A)^{1/2} (e^2 / 4\pi \epsilon_0 \epsilon_A kT)^{3/2} \quad (23)$$

$$B = e (2 N_o \rho_A / \epsilon_0 \epsilon_A kT)^{1/2} \quad (24)$$

onde N_o é o número de Avogadro, ρ_A é a densidade do solvente, e é a carga do próton, ϵ_0 é a permissividade no vácuo, k é a constante de Boltzmann, ϵ_A é a constante dielétrica do solvente.

No limite de diluição infinita, o coeficiente de atividade ($\gamma_{\pm}$) pode ser calculado pela lei limite de Debye-Hückel:

$$\log \gamma_{\pm} = - 0,510 z_{+} / z_{-} (I / m^{\phi})^{1/2} \quad (25)$$

onde z é a carga da espécie, I a força iônica e m^{ϕ} é a molalidade no estado padrão. Esta expressão indica que o logaritmo do coeficiente de atividade deve decrescer linearmente com a raiz quadrada da força iônica e que a inclinação da curva não depende da natureza do eletrólito, mas da valência dos íons.

A teoria de Debye-Hückel apresenta limitações. O fato dos íons serem considerados como esferas rígidas não polarizáveis não é razoável, uma vez que existe uma camada de solvatação em torno do íon central, cuja espessura depende da concentração, decrescendo muito em concentrações altas. As curvas experimentais $\log \gamma_{\pm} \times I^{1/2}$ não são retas, indicando que o próprio eletrólito considerado é importante, e não somente sua carga³². Em uma solução muito diluída, as interações soluto-soluto promovem maior estabilização que as interações soluto-solvente, pois a distribuição dos íons em solução não é randômica, e um íon está rodeado de contra-íons, por atração eletrostática. A hidratação leva a um crescimento no coeficiente de atividade do soluto conforme se aumenta a concentração, por uma razão adicional e trivial: ela reduz a concentração efetiva de moléculas de água “livres”, aumentando a concentração efetiva do eletrólito. Um caso interessante de idealidade de soluções é o do sistema glicose-água, descrito por E. A. Moelwyn Hughes³³. Neste sistema cada molécula de glicose está rodeada por seis moléculas de água, o que diminui a atividade da água neste sistema e permite que soluções concentradas de glicose em água (até 6 Mol L⁻¹) não apresentem desvios da idealidade, em que moléculas de água “enxergam” outra vizinhas.

O modelo de Pitzer

O uso de funções de excesso para se representar propriedades termodinâmicas de soluções de não-eletrólitos foi utilizado por Scatchard e Raymond³⁴ e é o caminho mais conveniente para se descrever os desvios da idealidade de uma solução como um todo. O excesso de energia livre³⁵ é a energia livre total da solução menos a dos componentes no seu estado padrão e menos a energia livre de mistura ideal, representada pelos termos de concentração.

Um modelo de solução eletrolítica mais realístico e que apresenta boa concordância com resultados experimentais é o de Kenneth S. Pitzer³⁶. É uma extensão do modelo de Debye-Hückel e sua formulação geral se divide em duas partes:

- I. a primeira corresponde ao modelo de Debye-Hückel e é função da força iônica e da constante dielétrica do solvente;
- II. outra, que aborda as interações binárias e ternárias entre as espécies em solução, que são negligenciadas no modelo de Debye-Hückel. Nesta parte, Pitzer introduz e formula a descrição do comportamento de soluções em altas concentrações, e dessa forma resolve uma das principais limitações da teoria de Debye-Hückel.

No modelo de Pitzer, as interações binárias dependem também da força iônica e as interações ternárias são significativas em concentrações altas.

Os cálculos de coeficientes de atividade, segundo o modelo de Pitzer, são aplicáveis para todos os tipos de eletrólitos, estejam eles puros ou misturados, com ou sem íon comum, em sistemas binários, ternários ou de n componentes.

O excesso de energia livre de Gibbs (G^E) em uma solução contendo n_w Kg de solvente onde m_i , m_j , m_k são as molalidades dos íons i , j , k é dado por:

$$G^E / RT = n_w f(I) + 1/n_w \sum_{i,j} \lambda_{ij} (I) m_i m_j + 1/n_w^2 \sum_{i,j,k} \mu_{ijk} m_i m_j m_k \quad (26)$$

onde $f(I)$ é uma função da força iônica, da temperatura e do solvente e está relacionada às forças coulômbicas de longa distância, tal como são consideradas no modelo de Debye-Hückel; λ_{ij} e μ_{ijk} são o segundo e terceiro coeficientes viriais e representam, respectivamente, os efeitos de forças de curta distância nas interações binárias e ternárias entre os íons. O segundo coeficiente virial pode ser positivo ou negativo, dependendo da predominância de forças repulsivas ou atrativas de curta distância, respectivamente.

O modelo de Scatchard

George Scatchard (1960) introduziu um outro modelo, que foi o utilizado neste trabalho. Através dele é possível calcular uma expressão para o excesso de energia livre em sistemas ternários formados por eletrólitos.

Neste modelo, o excesso de energia livre de mistura é dado pela seguinte expressão³⁷:

$$G_{mix}^E(y, I) = R T I_T y_A y_B \{b_{01} I_T + 1/2 b_{02} I_T^2\} \quad (27)$$

Na equação (27):

- G_{mix}^E é o excesso de energia livre de Gibbs de mistura, em J/kg de água;
- y_A e y_B representam a fração da força iônica dos sais A e B na mistura (no caso de um sistema ternário, formado por dois sais e água);
- I_T é a força iônica total da solução (ternária, neste caso);
- RT tem o significado usual.

Os termos b_{0i} são os parâmetros de interação de Scatchard entre os íons, que

podem formar pares iônicos e tríades iônicas, segundo todas as combinações possíveis entre íons de mesma carga e de cargas opostas. O parâmetro b_{01} se refere à contribuição dos pares iônicos e b_{02} à contribuição de tríades. Portanto, estes parâmetros estão relacionados à constante de formação destes pares e tríades iônicos. Por exemplo, considerando uma solução de sal AB, as associações entre os íons podem ser representadas, no caso do parâmetro b_{01} , por:

$$b_{01} = K_{AA} + K_{BB} - K_{AB} \quad (28)$$

onde $K_{AA} = [AA]/[A]^2$, $K_{BB} = [BB]/[B]^2$ e $K_{AB} = [AB]/[A][B]$.

De acordo com Robinson, Wood e Reilly³⁸, é possível se calcular a variação de energia livre ideal envolvida no processo de mistura de duas soluções A e B, quando se forma uma solução ternária a partir de duas soluções binárias:



no qual as molalidades de A e de B reduzem-se à metade após a mistura.

A variação de energia livre ideal para a transformação representada pela equação(27) é:

$$\Delta G_{mix}^{id} / n_w M_w = RT (m_A Y_A \ln Y_A + m_B Y_B \ln Y_B) \quad (30)$$

onde n_w é o número de moles de água, M_w é a massa molar de água, $Y_A = Y_B = 0.5$ é a massa em Kg de água, m = molalidade dos sais na mistura e RT tem o significado usual.

A energia livre de Gibbs total de mistura é definida por:

$$\Delta G_{mix} = \Delta G_{mix}^{id} + G_{mix}^E \quad (31)$$

A partir da equação 31 e podendo calcular os termos ideal (eq.30) e de excesso (eq.27), calcula-se a variação de energia livre total envolvida na mistura das duas soluções A e B, segundo a equação 29.

Nesta tese, o modelo de Scatchard foi aplicado à mistura de soluções de eletrólitos concentrados, para explicar a separação de fases líquida-líquida observada no sistema polifosfato de sódio-nitrato de crômio-água. Este modelo foi muito utilizado na literatura, com sucesso, como por exemplo no cálculo da energia livre de excesso, no sistema $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-NaClO}_4\text{-H}_2\text{O}$, sendo os valores obtidos por cálculo comparados a valores obtidos a partir de dados isopiésticos³⁹. Os resultados confirmaram a existência de dímeros $(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_2$ em soluções de ortofosfato e permitiram relacionar o parâmetro b_{01} à constante de associação estequiométrica do dímero. O modelo de Scatchard é utilizado ainda hoje no cálculo do excesso de energia livre de Gibbs em função da força iônica, associado ao modelo de Pitzer e Kim para o cálculo dos coeficientes de atividade em misturas de eletrólitos.

Exemplos gerais de dois outros modelos recentes que expressam os desvios da idealidade e coeficientes de atividade de soluções aquosas de eletrólitos são:

a) O princípio da aproximação média esférica (MSA)^{40,41} modificado, utilizado na previsão da pressão de vapor de soluções aquosas de eletrólitos. Neste modelo, os íons são representados como esferas rígidas carregadas, com tamanhos finitos, e interagem através de forças coulômbicas. Originalmente, no modelo MSA original, a água era considerada como um meio uniforme de constante dielétrica D , e as interações soluto-solvente eram negligenciadas. Para considerar estas interações, foi

introduzido o conceito do diâmetro efetivo dos íons hidratados, em que os íons possuem uma camada de hidratação. No modelo original também se admitia que o diâmetro de um íon j não é afetado pela presença de outros íons. Entretanto, há competição entre os diferentes íons em solução pela camada de hidratação e, portanto, o diâmetro efetivo dos íons em uma mistura de eletrólitos é menor em relação à solução desse mesmo eletrólito puro

b) O modelo *Quasi-Lattice*⁴² (“quase cristalino”) utilizado para calcular o coeficiente médio de atividade de eletrólitos dissociados em soluções concentradas. Neste modelo considera-se a distribuição radial de contra-íons ao redor de um íon em solução e a similaridade estrutural entre os íons hidratados em solução e as redes de cristais iônicos. Um aspecto notável neste modelo é a continuidade na mudança estrutural observada quando se passa de um regime diluído para soluções mais concentradas ou sais fundidos. O modelo está baseado também na contribuição das interações íon-solvente para o cálculo dos coeficientes de atividade dos íons e também na dependência entre a concentração e a constante dielétrica. Neste modelo considera-se somente sistemas de eletrólitos que dissociem completamente em água.

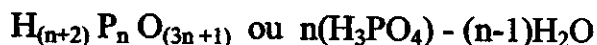
1.4 Polifosfatos

1.4.1 Propriedades gerais

Fosfatos são largamente encontrados na natureza, tanto como constituintes de minerais como componentes de biomateriais^{43,44} e possuem muitas aplicações práticas, como fertilizantes, formulação em detergentes, alimentos, cosméticos e

também como fontes de novos materiais. No campo dos novos materiais, o grande interesse em se utilizar os fosfatos advém da grande versatilidade química e morfológica destes compostos, cujas propriedades dependem de sua natureza não-estequiométrica e das condições de preparação⁴⁵ o que permite empregá-los de muitas formas: como vidros especiais (resistentes ao calor, vidros óticos), catalisadores e biocerâmicas, como agentes dispersantes e estabilizantes em suspensões de pigmentos e como agentes anti-chama em tintas e vernizes.

O termo “fosfato condensado” designa todos os sais dos ácidos fosfóricos derivados do ácido ortofosfórico⁴⁶, por eliminação de água entre grupos hidroxila. Os ácidos podem ser escritos empiricamente como:



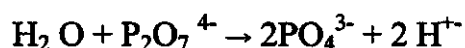
onde n é o número de átomos de fósforo na cadeia. Por exemplo, o ácido tetrapolifosfórico, $H_6 P_4 O_{13}$, resulta da formação de 3 H_2O a partir de 4 H_3PO_4 .

Os fosfatos condensados podem ser classificados⁴⁰ em: monofosfatos (possuem um átomo de fósforo, também chamados ortofosfatos), polifosfatos (possuindo entre dois e milhares de átomos de P, consistindo de cadeias lineares de grupos PO_4 tetraédricos), metafosfatos (apresentam-se como polímeros cíclicos), e ultrafosfatos (de cadeias maiores).

Estudos de difração de raios-X de fosfatos mostram que cada átomo de fósforo está ligado a 4 átomos de oxigênio formando uma estrutura tetraédrica. O átomo de fósforo ocupa a posição central no interior do tetraedro e cada vértice corresponde à posição de um átomo de oxigênio, um deles com dupla ligação com o átomo de fósforo (que possui valência 5+). Por esta razão, somente os outros três átomos de oxigênio estão disponíveis para formar as ligações entre os demais tetraedros, formando principalmente estruturas planares. Observa-se dois tipos de sítios nas estruturas de polifosfato: aqueles em que dois tetraedros de fosfato estão

unidos por um cátion di ou trivalente, formando uma ponte, e os que são ocupados por um cátion monovalente, que não formam ponte ou formam pontes menos estáveis. Compostos com ligações P-O-P, em que a unidade monomérica corresponde a um grupo (PO_3^-) podem ser obtidos por vários processos como, por exemplo, pela polimerização por condensação de dihidrogenofosfato de sódio.

Quanto à estabilidade em solução,⁴⁷ a hidrólise de fosfatos condensados em solução é inconveniente, uma vez que o grupo ortofosfato formado não possui as propriedades seqüestrantes e dispersantes das cadeias longas e que são essenciais para muitas aplicações de polifosfatos. A degradação hidrolítica de pirofosfato de sódio em solução aquosa é caracterizada pela equação:



enquanto a quebra de tripolifosfato em ortofosfato é um processo em dois estágios:



Polifosfatos lineares são razoavelmente estáveis em meio alcalino ou neutro à temperatura ambiente, mas sua hidrólise⁵⁰ é fortemente catalisada em meio ácido. A hidrólise de cadeias de polifosfato é também catalisada por cátions de metais pesados, e é mais pronunciada na presença de cátions de mais alta carga e pequeno raio. Este efeito é devido aos quelatos formados entre o metal e os átomos de oxigênio, o que aumenta a susceptibilidade do átomo de P ao ataque nucleofílico da água.

1.4.2 Interação de polifosfatos com íons metálicos.

A complexação da maioria dos íons por fosfatos condensados tem grande importância prática, como por exemplo, no tratamento de água dura prevenindo a

formação de cristais de calcita que obstruem canalizações e na formação de filmes inibidores de corrosão em superfícies metálicas.³⁹ A ação sequestrante em água dura envolve a formação de complexos solúveis com íons Ca^{2+} e Mg^{2+} . Ao sequestrarem íons cálcio, os polifosfatos reduzem a concentração de equilíbrio de Ca^{2+} evitando a precipitação de carbonato de cálcio⁴⁸. Medidas potenciométricas foram realizadas interpretadas em termos de constantes de equilíbrio de formação de quelatos. A versatilidade dos polifosfatos não cristalinos pode ser verificada em outros exemplos, como no caso da obtenção de vidros inorgânicos de tripolifosfato de crômio com propriedades de trocadores de íons de metais alcalinos e que são estáveis sobre uma larga faixa de pH.⁴⁹

Como muitos outros sólidos inorgânicos, os fosfatos não-cristalinos não recebem tanta atenção como as substâncias inorgânicas cristalinas ou como polímeros orgânicos não cristalinos. A complexidade apresentada por estes sistemas quanto ao estudo de suas propriedades físicas é entendida considerando-se que estes sólidos são constituídos de redes supramoleculares altamente conectadas, com uma variedade de razões estequiométricas.⁵⁰

Neste laboratório já foram obtidos polifosfatos metálicos não cristalinos numa ampla faixa de composições químicas distintas e com diferentes morfologias.^{51,52} Foi verificado que as propriedades dos produtos estão intimamente relacionadas com suas composições e estrutura.

Um exemplo é o caso dos sólidos obtidos a partir da mistura de soluções aquosas de polifosfato de sódio, nitrato de alumínio e hidróxido de amônio. Se o teor de fosfato nestes sólidos for alto, eles expandem sob aquecimento, permitindo a obtenção de sólidos monolíticos e pós com poros fechados, que têm a propriedade de espalhar a luz. Dependendo das relações estequiométricas e das concentrações totais dos mesmos reagentes é possível se obter também nanopartículas sólidas por

liofilização de dispersões de polifosfato de alumínio.

Outros trabalhos⁵³, evidenciaram que a formação de géis, géis termorreversíveis, nanopartículas fortemente hidratadas e precipitados gelatinosos de polifosfatos de ferro, cálcio e alumínio são fenômenos de separação de fases líquida-líquida. Observou-se que a composição dos precipitados é muito variada e sem imobilização significativa de espécies iônicas nos géis. Os padrões de sinérese dos géis são também muito variados e as tensões interfaciais entre as duas fases determinam a taxa de exclusão dos domínios.

Todos estes resultados foram obtidos através do estudo sistemático do comportamento de polifosfatos não cristalinos com íons metálicos. Neste contexto, um sistema que se mostrou particularmente interessante é o polifosfato de crômio (III), no qual é possível se observar nitidamente a formação de duas fases líquidas em equilíbrio, com interface bem definida, sendo que a fase inferior é mais densa, viscosa e de cor azul mais intensa que a fase superior, e ambas as fases apresentam fluidez. Será mostrado nesta tese que o fenômeno de separação de fases é de fato previsto pelo modelo de soluções de eletrólitos concentrados, derivado por Scatchard e outros, o que até agora não foi registrado na literatura.

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é identificar o equilíbrio líquido-líquido no sistema inorgânico polifosfato de sódio - nitrato de crômio – água, obtendo experimentalmente o diagrama de fases a 25,0 °C e caracterizando as duas fases líquidas, por determinação da composição analítica, viscosidade e densidade. Para confirmar que a formação de duas fases líquidas coexistentes é um caso de separação de fases líquida-líquida, foi obtido o diagrama de fases deste sistema, aplicando o modelo para mistura de soluções de eletrólitos concentrados, de Scatchard, Johnson e Rush.

3. Parte Experimental

3.1 Obtenção do diagrama de fase experimental do sistema polifosfato de sódio-nitrato de crômio-água a 25,0 °C

O procedimento de obtenção do diagrama de fases do sistema $(\text{NaPO}_3)_n/\text{Cr}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ foi o seguinte: em tubos de ensaio com tampa, misturou-se as soluções de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (III) e $(\text{NaPO}_3)_n$ obtidas por pesagem em balança analítica, em diversas faixas de molalidade de P e Cr. Após a mistura, os tubos foram agitados manualmente por 1 minuto e imersos em banho termostatizado Lauda RC6 – Brinkmann a $25,0 \pm 0,1$ °C, durante 1h. A formação de uma só fase líquida, duas fases líquidas ou uma fase sólida e uma líquida foi detectada visualmente, após a mistura dos reagentes.

Para se avaliar o efeito da temperatura na formação das duas fases líquidas, o mesmo procedimento foi repetido para alguns pontos do diagrama de fases destes sistemas, nas temperaturas de 5, 40, 60, 80 e 95°C.

As condições de operação necessárias para a determinação analítica nas amostras que apresentaram duas fases líquidas nos sistemas $(\text{NaPO}_3)_n/\text{Cr}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ (identificadas como 3, 5, 14, 17, 58, 62 e 68) foram as seguintes: centrifugação dos tubos a 1000 rpm e 25 °C, por 5 minutos, em centrífuga RC-3B – Sorvall Instruments, seguida de separação mecânica da fase superior, com auxílio de uma pipeta Pasteur. A fase superior foi armazenada em frasco pequeno de vidro bem vedado e a fase inferior permaneceu no tubo de ensaio. As análises estão descritas a seguir. O conjunto de operações realizadas durante o processo de obtenção das fases líquidas separadas e das determinações analíticas está mostrado no fluxograma da **Figura 1**.

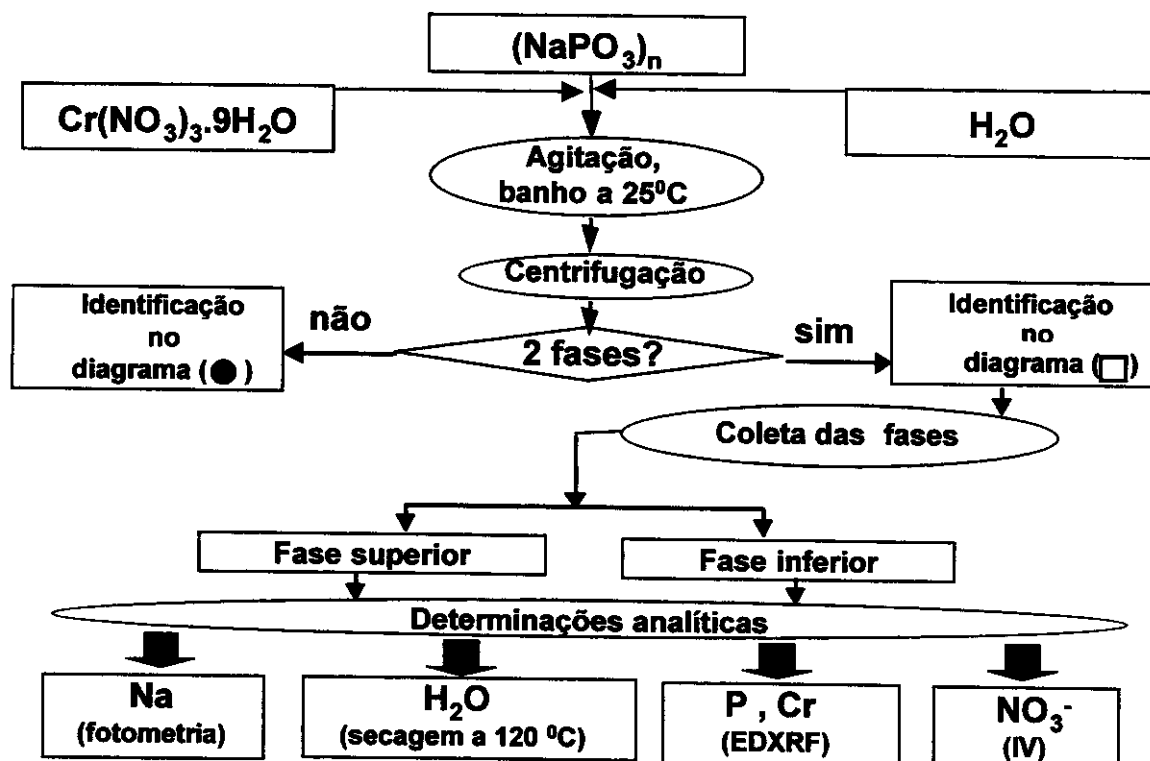


Figura 1. Fluxograma do conjunto de operações realizadas durante a mistura dos reagentes, separação das fases e determinações analíticas.

3.2 Determinações analíticas nas fases líquidas. Caracterização por IV.

Determinação analítica de nitrato - A determinação de nitrato em cada uma das fases foi realizada por espectroscopia no infravermelho, em espectrofotômetro Nicolet 520 FTIR, utilizando-se janela de CaF_2 e nitrato de sódio como padrão primário, em soluções aquosas cuja concentração variou de 0,2 a 0,9 Molal. A calibração foi obtida através da razão entre as áreas das bandas devidas ao nitrato (νNO_3^- em torno de 1360 cm^{-1}) e à água (δOH_2 em torno de 1630 cm^{-1}). Para a quantificação de nitrato nas amostras, alíquotas de cada uma das fases líquidas foram adequadamente diluídas por pesagem e a razão entre as áreas das bandas de água e nitrato foi determinada e comparada aos valores obtidos na calibração. Os espectros de ambas as fases líquidas da amostra 5 foram comparados entre si e os espectros da fase viscosa da mesma amostra após envelhecimento foram também obtidos.

O teor de NO_3^- (36,9%) no reagente nitrato de crômio (III) foi determinado gravimetricamente sob a forma de nitrato de nitron⁵⁴ ($\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$).

Determinação analítica de crômio - A quantificação de crômio em cada uma das fases foi realizada por fluorescência de raios-X⁵⁵, em amostra líquida, utilizando-se fonte de radiação síncrotron com monocromador de duplo cristal de berílio (790 – 1.550 eV) e detector com arranjo de fotodiodos. Os padrões foram preparados com soluções de reagente nitrato de crômio(III) na presença de polifosfato de sódio, para prevenir efeitos de matriz. O teor de Cr (12,2%) no nitrato de crômio (III) foi determinado espectrofotometricamente pela reação com 1,5-difenilcarbazida⁵⁸, em espectrofotômetro marca Micronal modelo B382, utilizando dicromato de potássio como padrão primário.

Determinação analítica de fósforo - A quantificação de fósforo em cada uma

das fases foi realizada por fluorescência de Raios-X⁵⁹, em amostra líquida, utilizando-se um espectrômetro marca Spectrace, modelo 5000. Os padrões foram preparados com soluções de polifosfato de sódio e nitrato de cromo. O teor de P (28,9%) no polifosfato de sódio foi determinado espectrofotometricamente pelo método do azul de molibdênio⁵⁹ em espectrofotômetro marca Micronal modelo B382, utilizando KH_2PO_4 como padrão primário.

O comprimento médio da cadeia de polifosfato⁵⁶ de sódio foi determinado através da técnica de RMN ^{31}P utilizando-se espectrômetro de marca Inova – 500 MHz, operando na frequência de fósforo de 121.47 MHz. Os espectros foram obtidos de soluções aquosas 1% (m/v). Os deslocamentos químicos foram expressos em $\mu\text{g mL}^{-1}$ relativos à solução de H_3PO_4 85% e foi usado D_2O como lock.

Determinação analítica de sódio - A quantificação de Na em cada uma das fases foi realizada por fotometria de chama, em amostra líquida, utilizando-se fotômetro Micronal B262. Os padrões foram preparados por pesagem de NaCl e água destilada, com leituras na faixa de concentração de 1 a 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Aliquotas de cada uma das fases líquidas das amostras foram adequadamente diluídas por pesagem. O conteúdo de sódio no reagente polifosfato de sódio foi determinado por fotometria de chama, em fotômetro Micronal B262, usando NaCl como padrão primário³⁵.

Teor de sólidos – A massa de água perdida por evaporação a 120 °C, em cada uma das fases líquidas, foi determinada gravimetricamente por secagem em estufa Fanem 3155E, até massa constante, a partir de alíquotas da fase superior e da fase inferior. O balanço de massa permitiu conhecer o conteúdo de água que permaneceu no vidro, não retirado a 120 °C.

3.3 Determinação de densidade nas duas fases líquidas

A densidade das duas fases líquidas a 25,0°C foi determinada através do uso de dois picnômetros⁵⁷, um de 3 mL, para a determinação na fase viscosa, formada em menor quantidade, e outro de 10 mL, para a determinação na fase não viscosa. Para tanto, os picnômetros foram calibrados, sendo pesados vazios e depois com água destilada. Os picnômetros foram secos, preenchidos com as soluções e pesados.

Utilizou-se também um densímetro digital Mettler/Paar modelos DMA 60 e DMA 610, com banho termostatizado em 25,0°C, para se medir a densidade⁵⁸ das duas fases líquidas do sistema $(\text{NaPO}_3)_n/\text{Cr}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$. Aproximadamente 0,7mL da amostra líquida foi introduzida no tubo oscilante do aparelho e a mudança na frequência de oscilação causada pela mudança na massa do tubo foi utilizada em conjunto com os dados de calibração para se determinar a densidade da amostra. Na calibração determinou-se os períodos de oscilação do diapásio cheio de ar e cheio de água destilada, que deve estar livre de bolhas. Utilizando-se dos valores dos períodos e das densidades apropriadas da água e do ar, calculou-se a constante K e a densidade (g mL^{-1}) utilizando-se das equações:

$$K = (\rho_w - \rho_a) / (T_w^2 - T_a^2) \quad (32)$$

$$d_t = \rho_w + K (T_s^2 - T_w^2) \quad (33)$$

onde:

T_w = período de oscilação observado para a cela contendo água;

T_a = período de oscilação observado para a cela contendo ar;

T_s = período de oscilação observado para a cela contendo solução;

ρ_w = densidade da água na temperatura de medida;

K = constante do instrumento;

d_t = densidade na temperatura da medida.

3.4 Medidas de viscosidade nas duas fases líquidas.

Medidas de viscosidade foram realizadas na amostra de número 17, em cada uma das fases líquidas separadamente.

Para se obter a viscosidade (cP) da fase concentrada a 25,0 °C utilizou-se um reômetro de cilindros coaxiais⁵⁹ Contraves Rheomat 115, com programador Rheoscan, em 100, 300, 500 e 700 rotações por minuto. Acompanhou-se a variação de viscosidade da fase concentrada com o tempo.

A fase diluída teve sua viscosidade determinada com auxílio de um viscosímetro capilar de Ubbelohde, em banho termostatizado em 25,0 °C. Este viscosímetro possui três meniscos, o que permitiu realizar medidas em triplicata, obtendo-se em cada uma dois tempos de escoamento diferentes. A viscosidade da fase diluída foi calculada através das expressões:

$$\eta_{fase}^x = \frac{\eta_{água, 25^\circ C} \times t_{escoamento, fase, 25^\circ C} \times \rho_{fase}}{t_{escoamento, água, 25^\circ C} \times \rho_{água}} \quad (34)$$

3.5 Determinação do pH das duas fases líquidas, em função do tempo

As medidas de pH foram realizadas na amostra de número 17, em cada uma das fases líquidas separadamente. Utilizou-se um pH-metro digital marca Micronal

B-274, calibrado com solução tampão de McIlvaine (fosfato dissódico-ácido cítrico). As medidas de pH foram realizadas em função do tempo, acompanhadas em um tempo total de 180 horas. As soluções de cada fase permaneceram em frascos de polietileno de 10mL, no banho termostatizado em 25,0 °C, durante o tempo de realização das medidas.

3.6 Medidas espectrofotométricas nas duas fases líquidas, em função do tempo

Medidas espectrofotométricas foram também realizadas na amostra de número 17, em cada uma das fases líquidas separadamente. Utilizou-se um espectrofotômetro UV-vis HP-8452. Os espectros foram obtido em intervalos de tempo variados, em um tempo total de 14 dias. As medidas de UV-vis foram realizadas na faixa de 350 a 820 nm.

3.7 Método para o cálculo de ΔG de mistura real do sistema polifosfato de sódio – nitrato de crômio – água

O diagrama de fases do sistema $(\text{NaPO}_3)_n\text{-Cr}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ foi obtido por cálculo do ΔG_{mix} envolvido na mistura das soluções de $(\text{NaPO}_3)_n$ e $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, em função da I_T (força iônica total) e y (fração da força iônica devido ao $(\text{NaPO}_3)_n$ nesta mistura).

Os passos necessários para este cálculo são os seguintes:

1. Toma-se soluções mistas (de polifosfato de sódio e nitrato de crômio), de força iônica total (I_T) constante, mas fazendo variar a fração da força iônica (y) do

polifosfato de sódio entre 0 e 1. Como a força iônica é uma função da molalidade dos dois sais na mistura, a cada y corresponde um par de concentrações molais de P e de Cr. Repetindo este procedimento para diferentes valores de I_T , é possível ter soluções com quaisquer pares de valores de concentração dos dois sais.

2. O excesso de energia livre de Gibbs de mistura, G_{mix}^E , é calculado em função da força iônica total da mistura (I_T), da fração de força iônica (y) do polifosfato de sódio na mistura e de coeficientes que exprimem o grau de interação entre os íons (b_{0i}). Os valores de G_{mix}^E ($J\ Kg^{-1}$ de solvente) foram calculados segundo Scatchard, pela equação (27), apresentada anteriormente:

$$G_{mix}^E / n_w M_w = y (1-y) RT \{ b_{01}(I_T/m^0) + 1/2 b_{02}(I_T/m^0)^2 \}$$

em que b_{01} se refere à contribuição dos pares iônicos, b_{02} se refere à contribuição de tríades e $m^0 = 1\ mol\ Kg^{-1}$.

3. É possível se calcular a variação de energia livre ideal para a transformação descrita acima a partir da equação (28):

$$\Delta G_{mix}^{id} / n_w M_w = R T m (Y_A \ln Y_A + Y_B \ln Y_B)$$

onde n_w é o número de moles de água, M_w é a massa molar de água, $Y_A = Y_B = 0,5$ é a massa em Kg de água, m = molalidade dos sais na mistura e RT tem o significado usual.

4. Através da relação (29), $\Delta G_{mix} = \Delta G_{mix}^{id} + G_{mix}^E$, calculou-se a variação de energia livre envolvida na mistura das soluções de polifosfato de crômio e nitrato de sódio a 25,0 °C.

Nos cálculos foram utilizados quatro pares de valores dos coeficientes, combinando dois valores de b_{01} (0,27 e 0,23) com dois valores de b_{02} (-0,015 e -0,010), elaborando-se um plano fatorial dois a dois e observando-se como as curvas se ajustavam ao diagrama de fases experimental. A ordem de grandeza destes valores está baseada em dados da literatura obtidos para outros sais, como no caso do cálculo da energia livre de excesso, no sistema $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-NaClO}_4\text{-H}_2\text{O}$. ΔG_{mix} calculado foi plotado como função de y utilizando uma larga faixa de I_T , para cada par de parâmetros (b_{01} , b_{02}), fornecendo gráficos de ΔG_{mix} em função de y , parametrizados em I_T , b_{01} e b_{02} . Os valores de y correspondentes a $\Delta G_{mix} = 0$ foram obtidos destes gráficos, e as molalidades de P e Cr correspondentes aos valores de y e I_T foram obtidos. $\Delta G_{mix} = 0$ representa a condição limite entre uma região de completa miscibilidade e outra, de miscibilidade parcial. Portanto, foram obtidos os diagramas de fase plotando-se as molalidades de P e Cr em que $\Delta G_{mix} = 0$, que correspondem ao limite entre duas regiões do diagrama de fases: uma em que existe uma só fase líquida e outra em que há duas fases líquidas.

4. Resultados

4.1 Obtenção do diagrama de fases experimental do sistema polifosfato de sódio-nitrato de crômio- água, a 25,0 °C

O diagrama de fases experimental do sistema $(\text{NaPO}_3)_n$ - $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ - H_2O a 25,0 °C está apresentado na **Figura 2**.

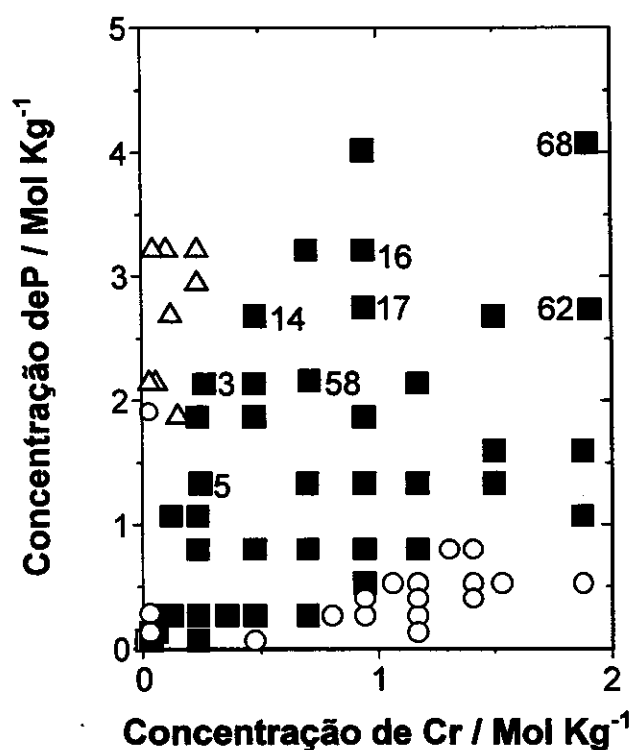


Figura 2. Diagrama de fases experimental do sistema $(\text{NaPO}_3)_n$ - $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ - H_2O a 25,0 °C: (■): duas fases líquidas; (○): uma fase líquida; (Δ): uma fase sólida e uma fase líquida.

O diagrama mostra três tipos de regiões distintas: i) baixas relações $[\text{P}]/[\text{Cr}]$ e em $[\text{Cr}]$ muito baixa, na qual existe uma única fase; ii) em concentrações de

polifosfato mais altas e baixa concentração de cromo, na qual uma fase sólida e uma fase líquida coexistem ($[P]/[Cr] = 32$ a 48); iii) uma terceira região que cobre a maior parte do diagrama de fases, na qual coexistem duas fases líquidas. O diagrama de fases mostra que em baixas concentrações de fósforo (razão P/Cr abaixo de $0,5$) não há formação de duas fases líquidas e que, conforme se aumenta a concentração de cromo, maior a concentração necessária de fósforo para se ter um região bifásica.

O aspecto visual das fases observadas é o seguinte:

- i) Amostras de uma só fase líquida possuem coloração azul-violeta intensa, que é semelhante à cor de soluções de nitrato de cromo concentradas.
- ii) Nas amostras de duas fases líquidas, a fase inferior é visualmente mais densa, viscosa e de cor azul-violeta mais intensa que a fase superior. O contraste de cor entre as duas fases mostrou-se pouco acentuado nas amostras em que se adicionou massas maiores de cromo (concentrações da ordem de $0,6$ molal ou maior), predominando a cor azul-violeta escuro. O aspecto macroscópico das duas fases líquidas pode ser verificado na **Figura 3**, a seguir.

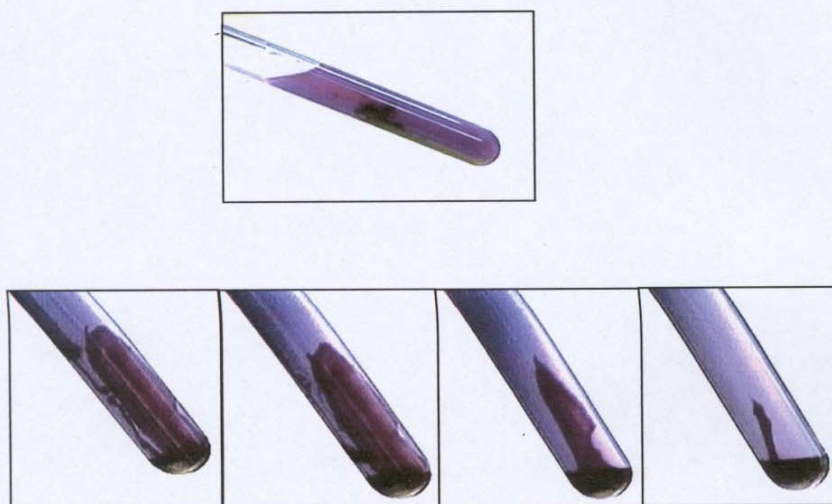


Figura 3. *Aspecto das duas fases líquidas coexistentes do sistema $(\text{NaPO}_3)_n - \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ da amostra preparada com razão $P/\text{Cr} = 4,25$. A fase mais escura, inferior, é a mais viscosa e a fase mais diluída, superior, é a menos viscosa. As imagens foram obtidas em tempos crescentes para registrar o escoamento da fase viscosa na presença da fase superior.*

iii) Na amostra de número 17 (assinalada na **Figura 2**), se as duas fases líquidas fossem mantidas em contato a $25,0^\circ\text{C}$, até cerca de 13 horas, não se percebia alteração visual da cor e as fases permaneciam separadas. Posteriormente, ocorria uma redução da viscosidade da fase inferior, que continuava azul-violeta e separada da fase superior. Após 39 horas se percebia uma cor levemente esverdeada, com a interface entre as duas fases mal definida, mas sem total remistura das fases. Após 42 horas, as fases mostravam cor verde mais acentuada e após 45 horas as fases se misturavam, apresentando coloração verde esmeralda. A remistura das fases à temperatura ambiente, assim como a mudança de cor para verde, ocorre em todas as

amostras de duas fases líquidas. A **Figura 4** mostra a mudança de cor das duas fases coexistentes, bem como a indefinição da interface.

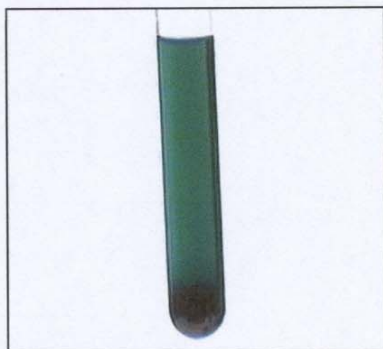


Figura 4. *Aspecto das duas fases líquidas coexistentes do sistema $(\text{NaPO}_3)_n - \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ (razão $P/\text{Cr} = 4,25$) após cerca de 40 horas. Observa-se a coloração verde e a não definição da interface entre as duas fases líquidas.*

iv) Nas amostras com alta concentração de fósforo e baixa concentração de cromo, uma fase sólida, finamente dividida, forma-se ao longo da parede do tubo de ensaio, depositando-se lentamente no fundo. Os sólidos apresentam-se como cristais em forma de agulhas e misturam-se com o sobrenadante em poucas horas, com a cor final verde esmeralda.

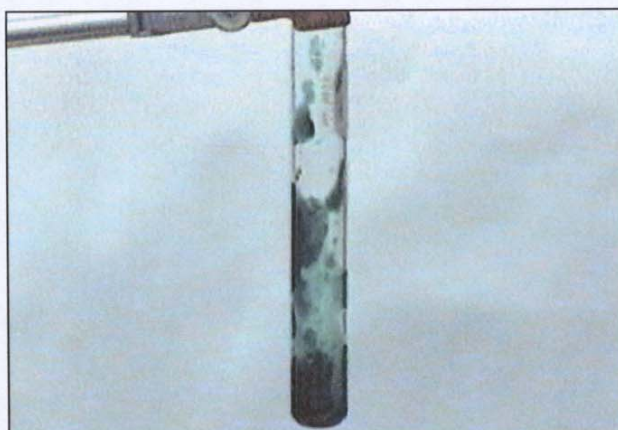
v) Durante a mistura das soluções de nitrato de cromo e polifosfato de sódio, em que há duas fases líquidas, observa-se também a formação de uma outra fase sólida, em pequena quantidade. Esta fase sólida, após a agitação da mistura, desaparece em poucos minutos.

vi) As fases viscosas das amostras 17, 62 e 68, após serem separadas, enrijecem no período de uma semana e escoam muito lentamente, como um gel. A **Figura 5** mostra o aspecto macroscópico da fase viscosa enrijecida. Após cerca de mais uma

semana, a fase viscosa volta a apresentar fluidez sem voltar a enrijecer. Este sistema, entretanto, não apresenta gelificação termoreversível, como no caso de polifosfato de sódio - nitrato de alumínio – água.



(a)



(b)

Figura 5. (a) Fase líquida viscosa (amostra 17) do sistema $(\text{NaPO}_3)_n - \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ que gelifica uma semana depois de preparado. (b) o mesmo gel, após escoar lentamente, durante 24 horas.

4.2 Determinação da massa das fases líquidas, da massa de água e o efeito da massa dos reagentes.

Os pontos numerados do diagrama de fases **Figura 2** e que apresentam duas fases líquidas foram escolhidos para análise. As massas dos reagentes utilizados e as massas das fases líquidas obtidas estão apresentados na **Tabela 1**.

Tabela 1. Massas de água e das fases líquidas coexistentes. A massa de água em cada mistura é igual a $(10,00 \pm 0,01)$ g .

Amostra ^a	Massa de $(\text{NaPO}_3)_n$ (g)	Massa de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (g)	Fases líquidas coexistentes	Massa da fase (g)	Massa de água na fase (g)
3	2,29	1,09	superior	9,81	8,39
			inferior	3,58	1,91
5	1,43	1,01	superior	10,08	9,10
			inferior	2,36	1,25
14	2,87	2,06	superior	9,82	8,16
			inferior	5,10	2,66
17	2,95	4,01	superior	11,74	9,09
			inferior	5,19	2,69
58	2,32	3,01	superior	11,23	9,18
			inferior	4,10	2,08
62	2,93	8,13	superior	18,01	12,55
			inferior	3,00	1,51
68	4,36	8,10	superior	15,32	10,32
			inferior	7,09	3,50

^a Os números correspondem aos pontos indicados no diagrama de fases, na figura 2, p.34.

Os resultados apresentados na **Tabela 1** mostram o seguinte:

- i) As massas da fase líquida inferior (mais densa) obtidas para o sistema $(\text{NaPO}_3)_n - \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ foram menores que as da fase superior (menos densa). A fase inferior possui menores massas de água que a fase superior;
- ii) A massa de água na fase inferior representa $(47.9 \pm 0.8) \%$ em média da massa total da fase enquanto que na fase superior a massa de água varia entre 70 e 90% da massa total da fase. Após secagem em estufa a 120°C , as fases viscosas com maior teor de Cr formaram um sólido vítreo de cor verde, com rachaduras e pouca aderência ao vidro de borosilicato, enquanto que as fases viscosas com menor teor de Cr resultaram em um vidro transparente de cor verde, com ausência de bolhas e com boa aderência a vidro de borosilicato;
- iii) A massa de água na fase viscosa aumenta linearmente com a massa da fase, como mostra a **Figura 6**.

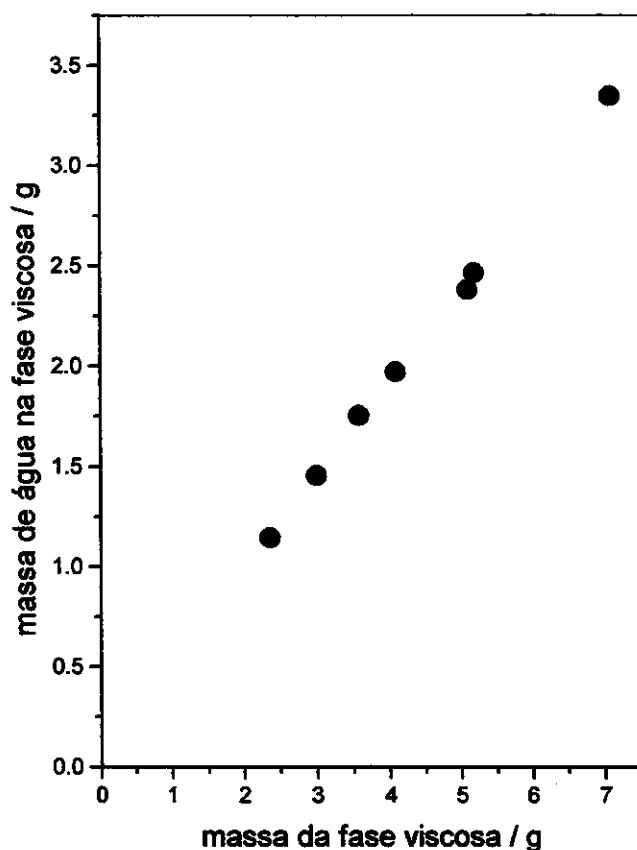


Figura 6: *Massa de água da fase inferior (g) em função da massa de fase viscosa (g). Os pontos referem-se às amostras da tabela 1.*

Tomou-se 15 pontos aleatórios do diagrama de fases para se verificar o efeito da massa dos reagentes nitrato de crômio e polifosfato de sódio no valor da massa de fase inferior obtida na preparação. Estes resultados estão mostrados na **Figura 7**. A figura mostra que para diferentes massas constantes de nitrato de crômio adicionadas (grupos 1, 2 e 3) há um aumento da massa de fase inferior. Este aumento na massa de fase inferior mantendo-se a massa de nitrato de crômio constante, é devido à adição de massas crescentes de polifosfato de sódio.

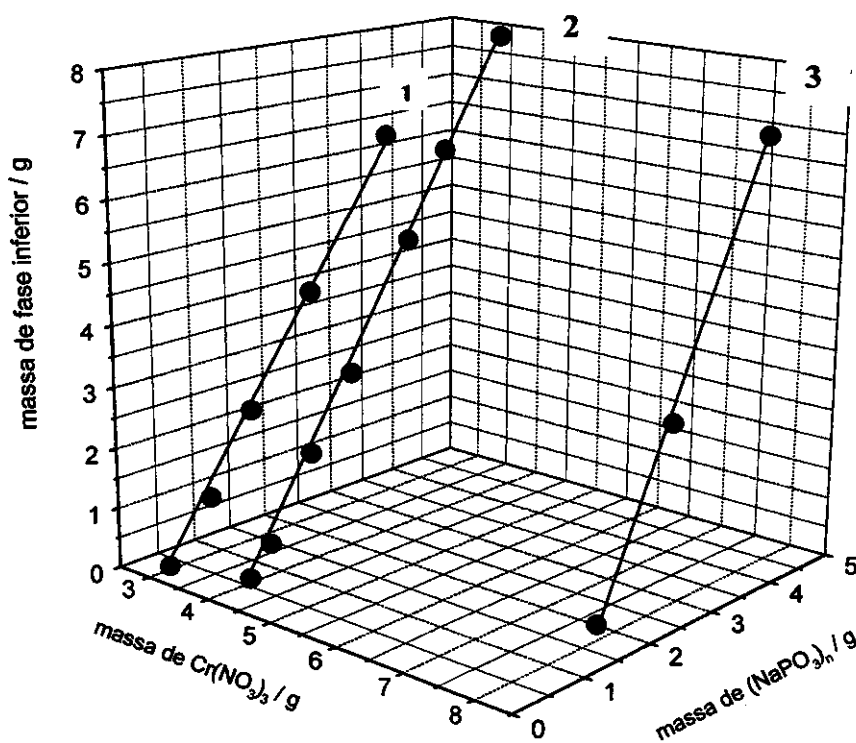


Figura 7: Massa da fase inferior em função da massa dos reagentes nitrato de crômio e polifosfato de sódio adicionados na preparação. (1): adicionados 3,00 gramas de nitrato de crômio; (2): adicionados 4,00 gramas; (3) adicionados 8,00 gramas.

O efeito da temperatura na massa das fases líquidas do sistema $(\text{NaPO}_3)_n$ - $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ - H_2O também foi determinado, e os resultados estão apresentados na Tabela 2.

A massa das fases das amostras 5 e 14 não variou significativamente, em função da temperatura. Na temperatura de 40,0°C, a coloração esverdeada apareceu mais rapidamente nas amostras.

Tabela 2. Efeito da temperatura sobre as massas (g) das fases líquidas coexistentes no sistema $(\text{NaPO}_3)_n\text{-Cr}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$.

Amostra	Fases líquidas coexistentes	Massa da fase (5 °C)	Massa da fase (25 °C)	Massa da fase (40 °C)
5	superior	9,97	10,08	10,11
	inferior	2,50	2,36	2,32
14	superior	9,67	9,82	9,85
	inferior	5,25	5,10	5,03

Foram também realizados alguns experimentos a 60,0 °C e 80,0 °C, onde se observou rápido aparecimento da cor verde e mistura das duas fases após cerca de 30 minutos. Uma mistura com a composição da amostra 14 foi também preparada a 95,0 °C e se observou formação imediata de um gel opaco, que se manteve nesta forma ao ser resfriado até a temperatura ambiente, e não foi posteriormente caracterizado.

4.3 Determinações analíticas nas fases líquidas. Caracterização por IV.

As determinações analíticas de fósforo e de sódio foram realizadas nas mesmas amostras numeradas na **Tabela 1** e estão representadas na **Tabela 3**.

Tabela 3. Molalidades e massas de fósforo e sódio nas fases líquidas coexistentes.

Amostra	Fases líquidas coexistentes	Molalidade de Fósforo (Mol Kg ⁻¹)	Massa de Fósforo (g)	Molalidade de Sódio (Mol Kg ⁻¹)	Massa de Sódio (g)
3	superior	0,70	0,18	1,58	0,30
	inferior	8,45	0,50	5,00	0,22
5	superior	0,36	0,10	1,01	0,21
	inferior	8,78	0,34	3,82	0,11
14	superior	0,46	0,12	2,15	0,40
	inferior	8,73	0,72	4,58	0,28
17	superior	0,51	0,14	2,58	0,54
	inferior	8,88	0,74	2,42	0,15
58	superior	0,39	0,11	2,03	0,43
	inferior	9,47	0,61	2,48	0,12
62	superior	1,11	0,43	2,20	0,64
	inferior	8,98	0,42	1,73	0,06
68	superior	0,82	0,26	3,58	0,85
	inferior	9,50	1,03	2,48	0,20

A **Tabela 3** apresenta os seguintes resultados de análise de fósforo e sódio:

- i) A fase inferior apresentou maior massa e concentração de fósforo que a fase superior;
- ii) A concentração de P não variou significativamente na fase inferior, com um valor de $9,63 \pm 0,28$;

iii) A massa de sódio é sempre maior na fase superior, embora uma fração significativa encontre-se na fase inferior. A concentração de sódio é quase sempre maior na fase inferior, com exceção das amostras 62 e 68.

iv) A maior massa de fosfato na fase inferior e a maior massa de sódio na fase superior (com uma fração significativa de sódio na fase inferior) são resultados concordantes com aqueles obtidos anteriormente no sistema dos polifosfatos de cálcio e ferro, em que a camada inferior é um gel opaco, a não ser que seja sujeito à centrifugação.

A **Figura 8** mostra a relação linear entre a massa de água e a massa de P, ambas na fase inferior, confirmando que a molalidade de polifosfato da fase inferior é praticamente constante.

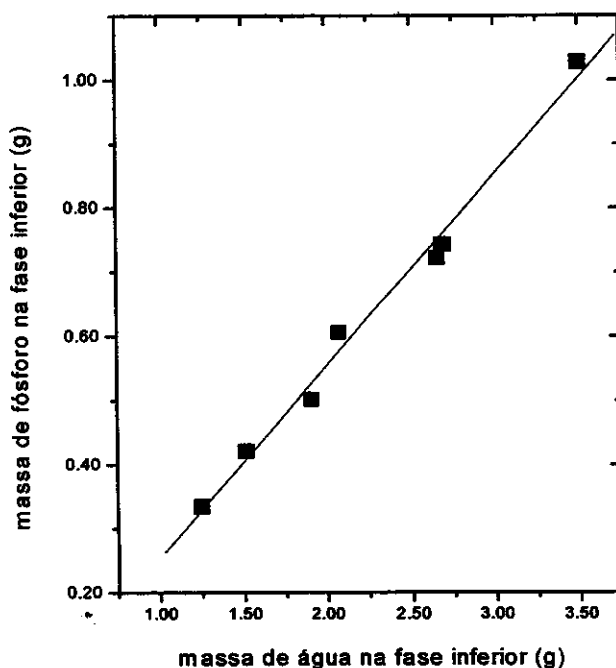


Figura 8. *Massa de fósforo em função da massa de água, ambas na fase inferior.*

A massa de fase viscosa é dependente da massa de fósforo presente na fase, como mostra a **Figura 9** abaixo, o que justifica o aumento na massa de fase inferior ao se adicionar massas crescentes de polifosfato de sódio.

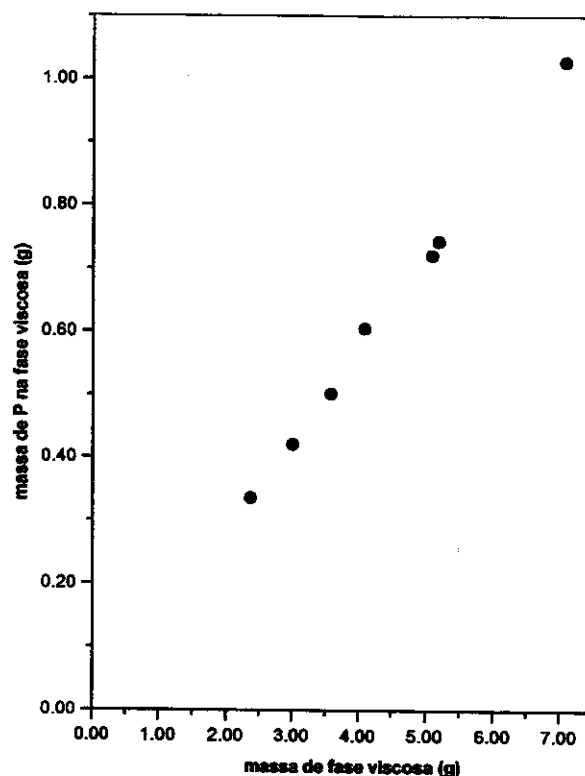


Figura 9. *Massa de fósforo em função da massa de fase viscosa, ambas na fase inferior.*

Por outro lado, esses resultados mostram que há uma concentração mínima de fosfato, para que haja formação da fase viscosa (**Figura 7**). Essa concentração mínima aumenta com o aumento da concentração de cromo. Atingindo este limiar, a massa da fase viscosa aumenta linearmente com a massa de polifosfato, e a inclinação das retas aumenta com a massa de cromo, passando de 1,92 a 2,64.

As determinações analíticas de cromo e de nitrato realizadas nas amostras estão representadas na **Tabela 4**.

Tabela 4. Molalidades e massas de cromo e nitrato nas fases líquidas coexistentes

Amostra	Fases líquidas coexistentes	Molalidade de Crômio (Mol Kg ⁻¹)	Massa de Crômio (g)	Molalidade de Nitrato (Mol Kg ⁻¹)	Massa de Nitrato (g)
3	superior	0,04	0,02	0,75	0,39
	inferior	1,21	0,12	0,17	0,02
5	superior	0,03	0,01	0,73	0,41
	inferior	1,85	0,12	0,00	0,00
14	superior	0,04	0,02	1,52	0,77
	inferior	1,74	0,24	0,12	0,02
17	superior	0,33	0,16	2,76	1,55
	inferior	2,56	0,36	0,30	0,05
58	superior	0,25	0,12	2,22	1,27
	inferior	2,68	0,29	0,08	0,01
62	superior	1,31	0,85	4,07	3,17
	inferior	2,92	0,23	1,17	0,11
68	superior	0,99	0,53	4,88	3,12
	inferior	2,86	0,52	0,88	0,19

A **Tabela 4** apresenta os seguintes resultados de análise de cromo e nitrato:

- i) A fase superior apresentou maior massa e concentração de nitrato que a fase inferior;
- ii) A maior massa de Cr foi obtida na fase inferior, com exceção das amostras 62 (maior massa de Cr na fase superior) e 68 (massas de Cr igualmente distribuídas

entre as duas fases). Entretanto, a concentração de Cr foi sempre maior na fase inferior.

A massa de nitrato na fase superior é função linear da massa de nitrato adicionada em cada preparação, como mostra a **Figura 10** abaixo.

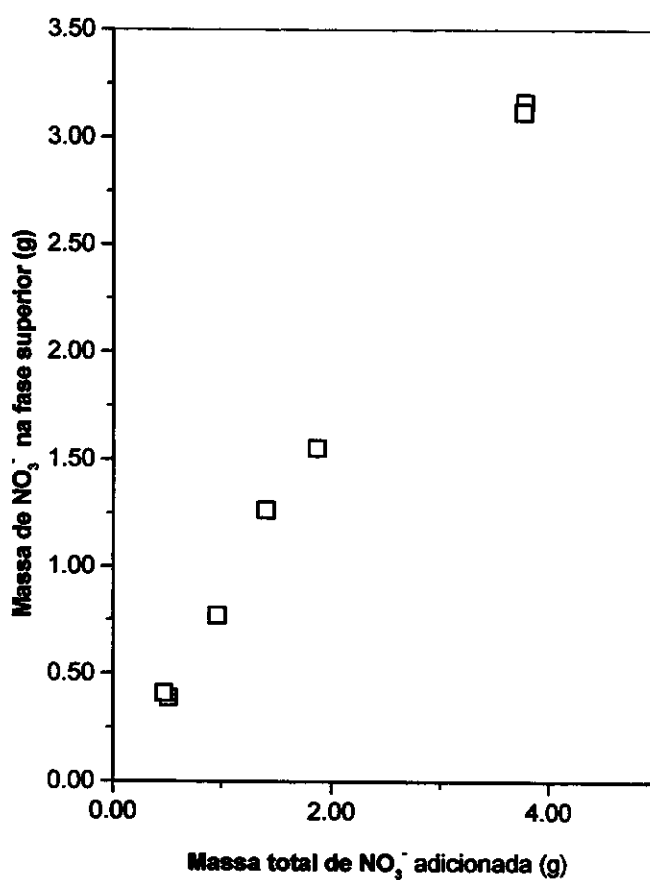


Figura 10. *Massa de nitrato na fase superior em função da massa de nitrato adicionada. Os pontos referem-se às amostras da tabela 1.*

Por outro lado, a massa total da fase superior tem relação linear com a massa de cromo determinada nesta fase, como mostra a **Figura 11** abaixo

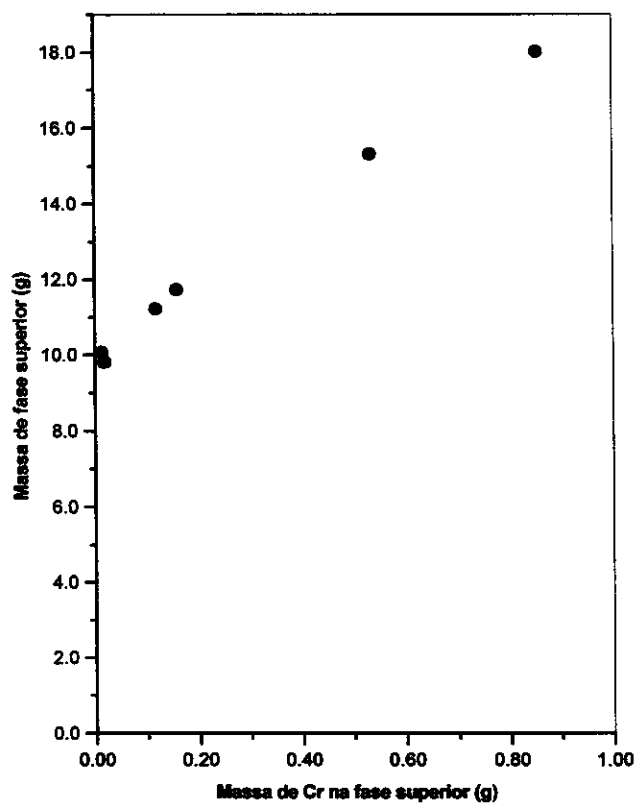


Figura 11. *Massa de nitrato na fase superior em função da massa de de cromo determinada na fase. Os pontos referem-se às amostras da tabela 1.*

Resumindo, a influência das massas de crômio, fósforo, nitrato, sódio e água na massa da fase inferior é mostrada na **Figura 12**. Este resultado mostra que a massa da fase viscosa está bem correlacionada com as massas de água e de fosfato. A correlação é menor com as massas de nitrato, sódio e crômio.

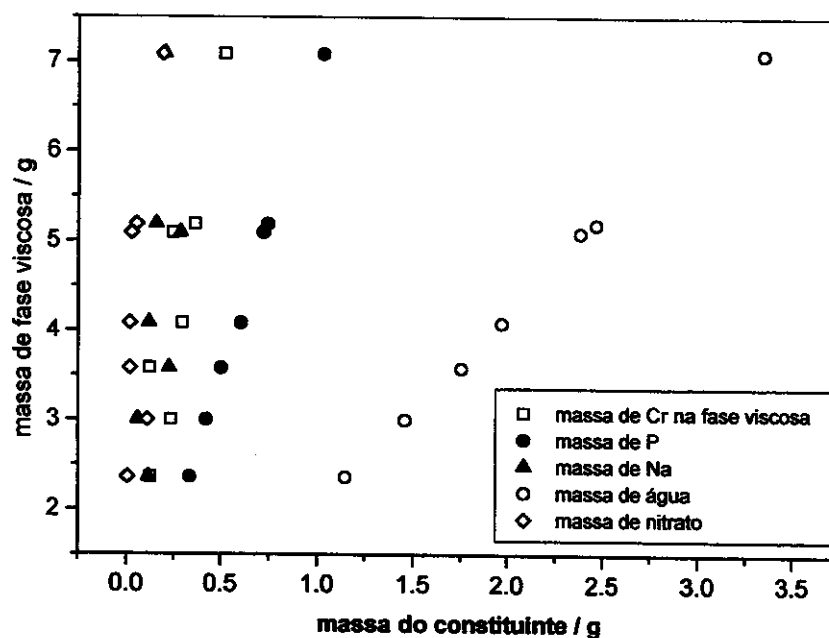


Figura 12. *Massa de fase viscosa em função da massa dos constituintes da fase.*

A quantidade de água total presente na fase viscosa é comparada à quantidade de água esperada está apresentada na tabela 5, admitindo-se números de hidratação razoáveis para os íons que compõem a fase⁶⁰. Na primeira camada de hidratação, fosfato, crômio e sódio possuem 6 moléculas de água e nitrato de 6 a 9.

Tabela 5. Quantidade de água total da fase viscosa comparada à quantidade de água esperada devida à hidratação dos íons.

amostra	água de hidratação de Cr^{3+} (mols)	água de hidratação de PO_4^{3-} (mols)	água de hidratação de Na^+ (mols)	água de hidratação de NO_3^- (mols)	água total encontrada (mols)	água total esperada (mols)
3	0,017	0,097	0,058	0,027	0,106	0,199
5	0,014	0,066	0,029	0,000	0,069	0,109
14	0,028	0,138	0,072	0,041	0,148	0,279
17	0,042	0,143	0,039	0,085	0,149	0,309
58	0,034r	0,118	0,030	0,026	0,116	0,208
62	0,027	0,082	0,015	0,184	0,084	0,308
68	0,060	0,198	0,052	0,335	0,194	0,645

A Tabela 5 mostra que a água existente na fase líquida inferior está em uma quantidade que não corresponde à necessária para solvatar todos os íons, o que leva a interações coulômbicas mais intensas, devido ao menor raio iônico.

As maiores massas de fosfato na fase inferior e de nitrato na fase superior podem ser ilustradas na **Figura 12**. Nesta figura se verifica que a intensidade das bandas devido a νNO_3^- em torno de 1360 cm^{-1} é maior na fase superior. Por outro lado, as intensidades das bandas devido⁶¹ a $\nu_d (\text{P-O})$ do grupo final PO_4^{3-} em 1080 cm^{-1} e $\nu_{as} (\text{O-P-O})$ em torno de 1250 cm^{-1} são maiores na fase inferior. Nota-se também, com relação à fase inferior, um alargamento da banda de água na região de estiramento O-H em torno de 3400 cm^{-1} e a presença de ombros em 2900 e 2400 cm^{-1} , atribuídos⁶² às moléculas de água associadas com íons Cr^{3+} , em grupos estáveis.

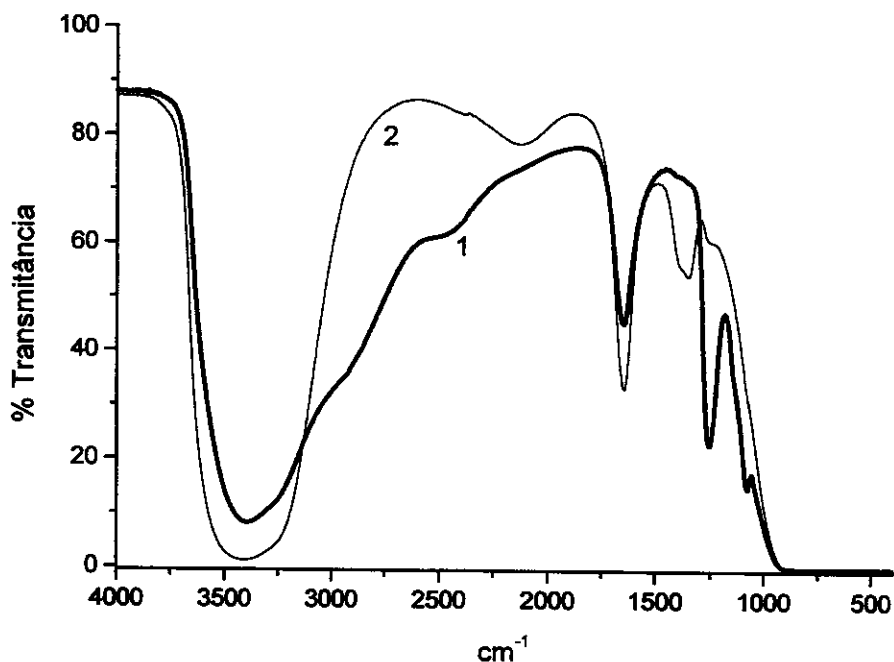


Figura 12. Espectros IV das fases líquidas inferior (1), em que há maior quantidade de fosfato e superior (2), em que há maior quantidade de nitrato.

As transformações que ocorrem na fase líquida inferior, após a mudança de cor de azul para verde, estão ilustradas **Figura 13**. Nesta figura se verifica a não existência da banda de absorção atribuída a ν_{as} (O-P-O) em 1250 cm^{-1} , após o envelhecimento da fase líquida e o aparecimento de uma nova banda na região de 1140 cm^{-1} , que pode ser atribuída⁶³ à vibração de estiramento do grupo iônico PO_4^{3-} .

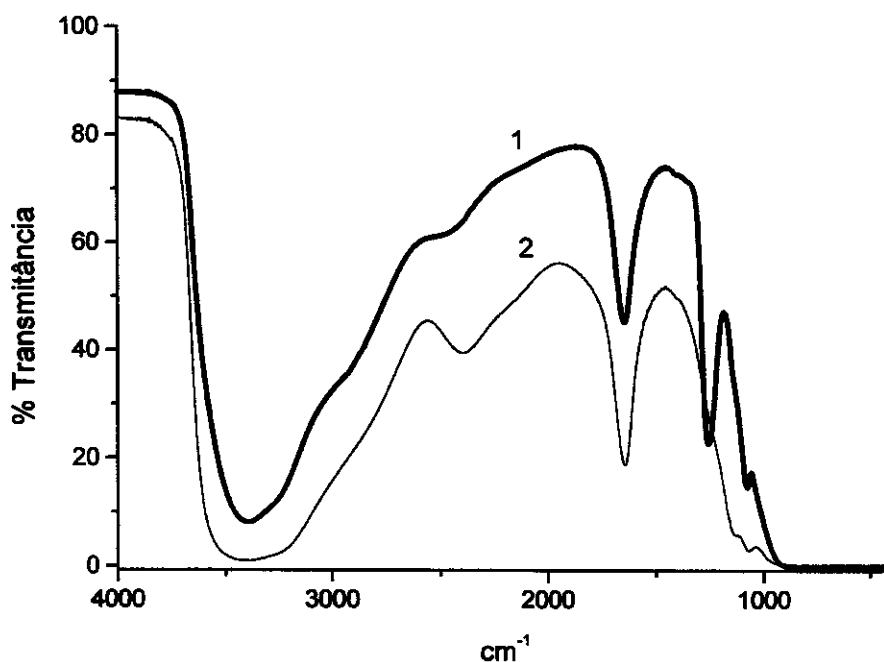


Figura 13. *Espectro IV da fase viscosa da amostra número 5: recém-preparada (1) e após envelhecimento (2).*

4.4 Densidade das duas fases líquidas a 25,0°C.

A densidade da fase diluída da amostra 17 é de $1,208 \pm 0,002 \text{ g mL}^{-1}$ e da fase concentrada é de $1,554 \pm 0,004 \text{ g mL}^{-1}$.

4.5 Viscosidade das duas fases líquidas separadas a 25,0°C, em função do tempo.

A viscosidade da fase superior da amostra 17 é $1,916 \pm 0,007 \text{ cP}$.

Os valores de viscosidade (cP) da fase inferior, obtidos em função do tempo, são apresentados na **Figura 14**.

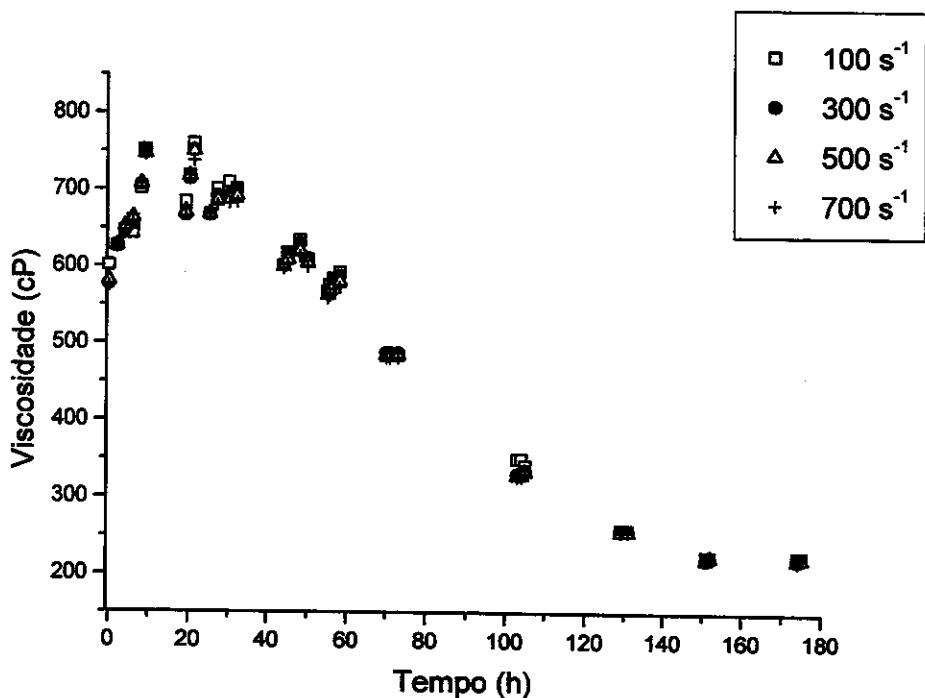


Figura 14: Viscosidade (cP) em função do tempo (h) para a fase inferior do sistema $(\text{NaPO}_3)_n\text{-Cr}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$, a 25 °C. Cada um dos pontos foi obtida nas taxas de cisalhamento de 100, 300, 500 e 700 min^{-1} .

As medidas de viscosidade foram realizadas em função do tempo aplicando-se quatro taxas de cisalhamento: 100, 300, 500 e 700 min^{-1} . Os resultados das medidas de viscosidade mostram que:

- a) o valor de viscosidade aumenta com o tempo nas 10 horas iniciais, de 570 cP para 750 cP e diminui acentuadamente até 180 horas;
- b) após um repouso de 9 horas, a viscosidade diminui para cerca de 650 cP e recupera o valor de 750 cP ao ser cisalhada;
- c) no tempo de 40 horas a viscosidade passa a diminuir, atingindo o valor de 222,3 cP após 180 horas.

4.6 pH das duas fases líquidas em função do tempo

As fases líquidas da amostra número 17 foram separadas e mantidas a 25,0 °C, em banho termostatzado. O pH foi medido, e os resultados obtidos em função do tempo para as fases concentrada e diluída do sistema estão apresentados na Figura 15.

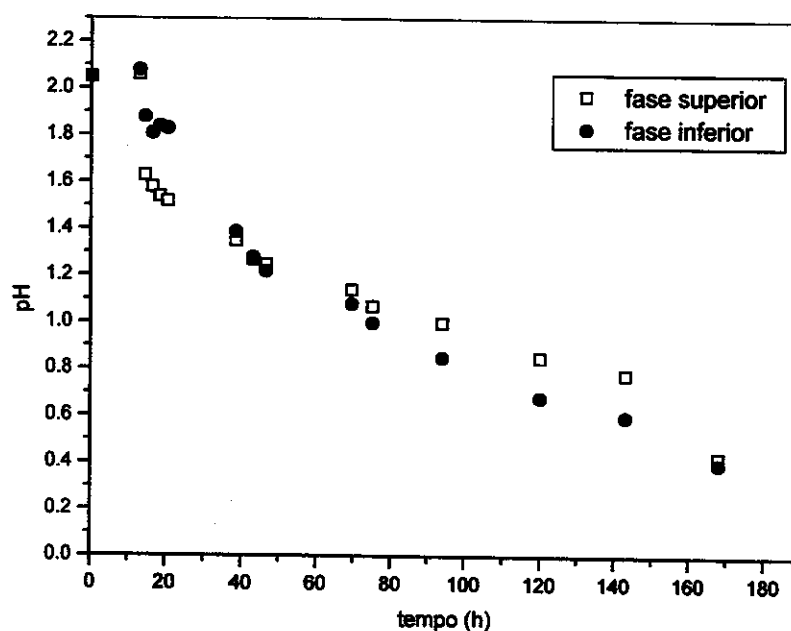


Figura 15: Valores de pH em função do tempo das fases inferior e superior obtidas no sistema $(\text{NaPO}_3)_n\text{-Cr}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$, após serem separadas e mantidas a 25,0 °C.

Estes resultados mostram que o pH nas 12 horas iniciais não varia e é igual para as duas fases líquidas, o que significa que o potencial químico da espécie H^+ é igual nas duas fases líquidas. Após este período, os resultados indicam uma diminuição do pH nas duas fases líquidas em função do tempo, sendo esta mais acentuada para a fase viscosa após 69 horas.

4.7 Espectros de UV-vis das duas fases líquidas obtidos em função do tempo

O envelhecimento das fases líquidas da amostra de número 17 foi acompanhado espectrofotometricamente. Os espectros UV-vis foram obtidos em vários intervalos de tempo e referem-se às amostras recém-preparadas (tempo inicial, logo após a preparação) e após 67 horas, 163 horas e 338 horas. Os resultados estão apresentados nas Figuras 16 e 17.

A Figura 16, referente à fase inferior, mostra a mudança que ocorre no espectro conforme a amostra envelhece.

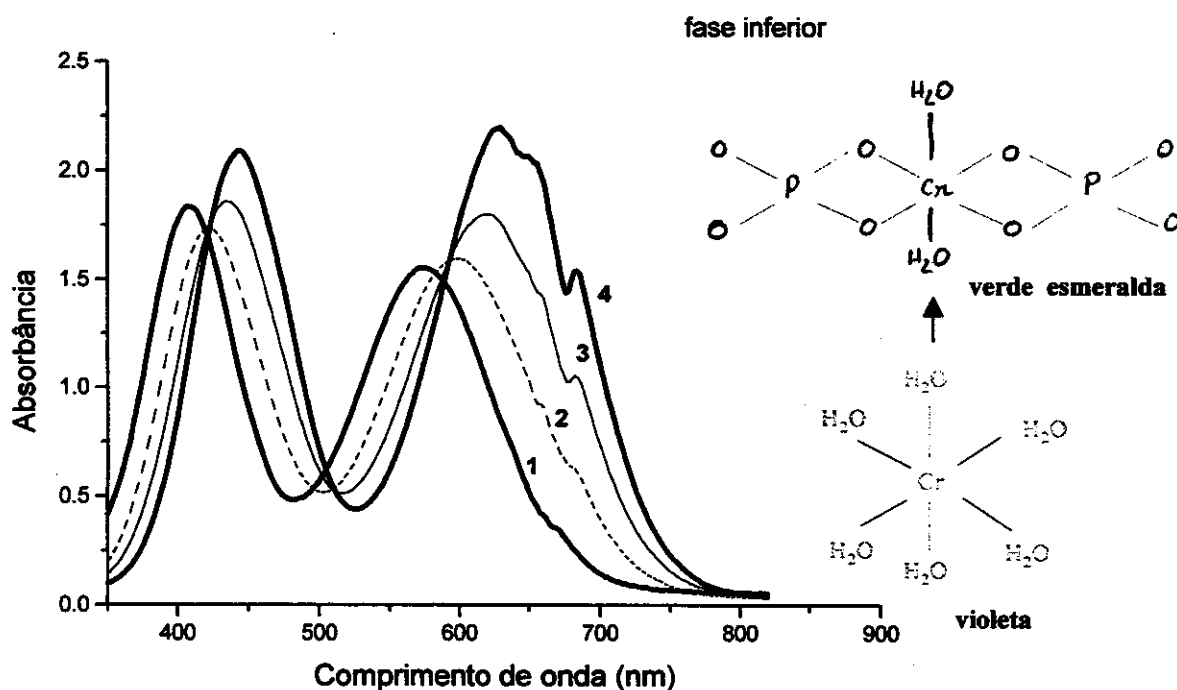


Figura 16. Espectros UV-vis da fase concentrada do sistema $(\text{NaPO}_3)_n - \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a 25°C . (1): recém-preparada; (2): após 67 horas; (3): após 163 horas; (4): após 338 horas.

O que se observa na **Figura 16** é o seguinte:

1) a banda intensa em torno de 410 nm é atribuída⁶⁴ à transição permitida por spin ${}^2A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$. Após 338 horas esta banda apresenta deslocamento, absorvendo em 445 nm;

2) outra banda intensa em 575 nm (transição ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$) desloca-se para 630 nm, apresentando um desdobramento;

3) existe uma banda fraca e estreita, proibida por spin, em torno de 670 nm (transição ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$) que se desloca para 684 nm ao final de 338 horas.

A **Figura 17**, referente `a fase superior, mostra espectros semelhantes aos obtidos para a fase inferior. Observa-se novamente os deslocamentos das bandas de 410 nm para 435 nm, 583 nm para 618 nm e 659 nm para 684 nm.

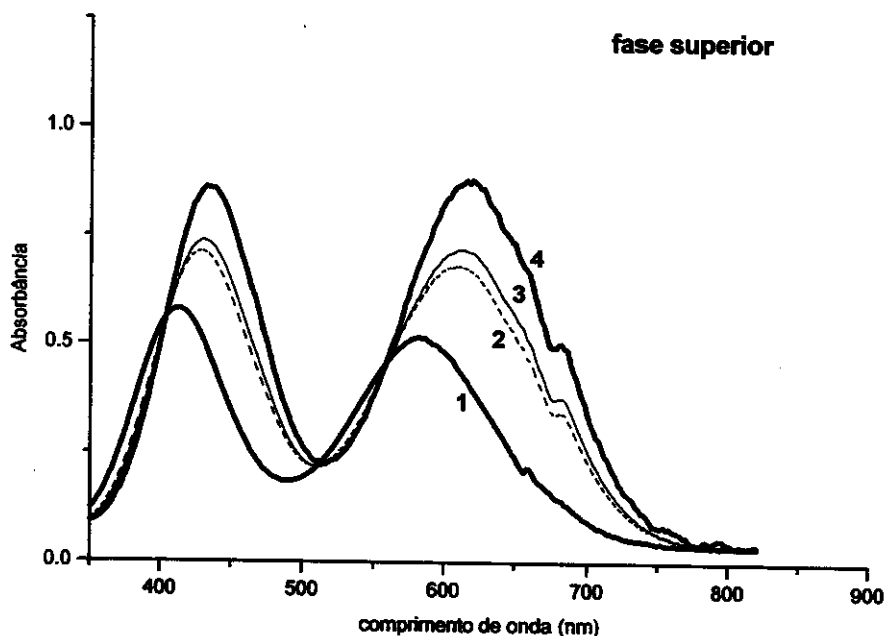


Figura 17. Espectros UV-vis da fase diluída do sistema $(NaPO_3)_n - Cr(NO_3)_3 - H_2O$, a 25 °C. (1): recém-preparada; (2): após 67 horas; (3): após 163 horas; (4): após 338 horas.

Estes resultados explicam a mudança de cor observada em cada uma das fases líquidas separadas. Logo após a preparação, a solução absorve nas regiões de 380-435 nm (região do violeta) e também entre 560-650 nm (região do amarelo esverdeado) e a cor da solução é violeta. Com o passar do tempo, em que se observa o deslocamento das bandas, há um aumento na absorção de azul (região entre 435-480 nm) juntamente com as componentes amarela em 595-650 nm e vermelha, em 650-780 nm o que resulta na cor final verde esmeralda das fases líquidas.

4.8 Diagramas de fase

ΔG_{mix} foi calculado e plotado como função da fração y da força iônica I_T , em vários valores de I_T , para cada par de parâmetros b_0 . As equações utilizadas foram (25), (28) e (29). Um gráfico representativo de ΔG_{mix} vs. y do $(\text{NaPO}_3)_n$ está na **Figura 18**, mostrando que a formação de uma só fase não é espontânea em valores intermediários de y , e em forças iônicas elevadas. Os valores de y nos quais $\Delta G_{mix} = 0$ foram lidos de várias curvas como estas e as correspondentes molalidades de P e Cr foram calculadas de y e I_T .

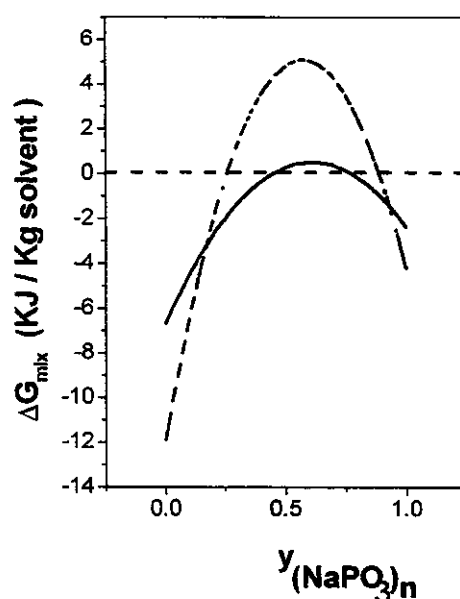


Figura 18. Energia livre de mistura real, do sistema $(\text{NaPO}_3)_n - \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ em função da fração da força iônica do polifosfato de sódio. (---): $I_T = 10.4 \text{ mol kg}^{-1}$; (—): $I_T = 5.8 \text{ mol kg}^{-1}$.

Pares de [P] e [Cr] correspondentes aos limites entre uma e duas fases líquidas foram graficados. O diagrama de fases calculado está representado na **Figura 19** e revela as principais características do diagrama experimental, separando a região correspondente a uma fase líquida da região de duas fases líquidas.

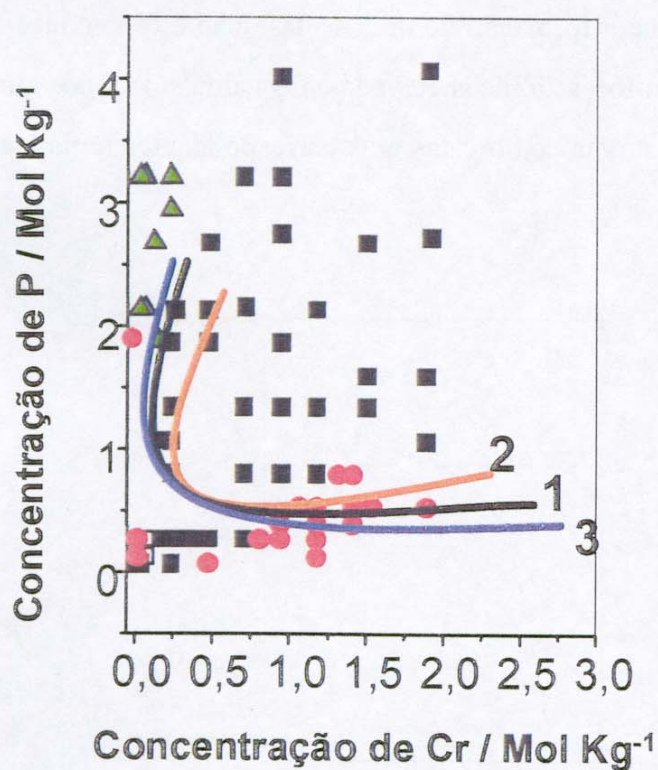


Figura 19. Diagramas de fases calculados para o sistema $(\text{NaPO}_3)_n - \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$, a $25,0^\circ\text{C}$. Cada curva é correspondente a $\Delta G_{\text{mix}} = 0$, para um par de parâmetros b_{01} e b_{02} . (1): $b_{01} = 0,27$, $b_{02} = -0,015$; (2): $b_{01} = 0,23$, $b_{02} = -0,015$, (3): $b_{01} = 0,23$, $b_{02} = -0,010$.

5. Discussão

5.1 Separação de fases líquido-líquido

O reconhecimento explícito da separação de fases em sistemas aquosos inorgânicos foi inédito na literatura, até recentemente. De fato, foi identificado em poucos sistemas inorgânicos, embora seja conhecido em muitos sistemas orgânicos²⁵. Em sistemas puramente inorgânicos, poucos equilíbrios líquido-líquido têm sido relatados na literatura; um deles é o caso de soluções aquosas de cloreto de lítio bem abaixo da *temperatura de congelamento* e do sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ em *altas temperaturas*⁶⁵. Neste laboratório, a existência de uma separação de fases do tipo líquido-líquido em sistemas inorgânicos foi explicitada pela primeira vez ao se identificar o fenômeno de gelificação de polifosfatos de cálcio e ferro⁵³, em analogia a microemulsões bicontínuas, em que as tensões interfaciais entre as duas fases determinam a taxa de exclusão dos domínios. Este resultado é suportado por esta tese, com o sistema polifosfato de sódio-nitrato de crômio-água, estritamente inorgânico e obtido à *temperatura ambiente*.

A existência de um equilíbrio líquido-líquido a temperatura ambiente é também implicitamente reconhecida no caso de coacervados como por exemplo: na rota coloidal alternativa, na preparação de vidros de metafosfato multicomponentes⁶⁶, na separação de fases líquida-líquida observada em soluções aquosas de brometo de tetraalquilamônio de cadeias curtas e silicato de sódio⁶⁷ e mesmo no processo de obtenção de vidros de polifosfato de sódio e cálcio⁶⁸. A noção de coacervados é pouco útil e talvez seja mesmo desnecessária para explicar a separação de fases observada no caso do polifosfato de crômio. Resultados anteriores⁶⁹ mostraram a formação de géis termorreversíveis no caso do polifosfato de alumínio, o que não foi relatado por Palavit quando descreve a formação destes

polifosfatos. Segundo o modelo adotado neste laboratório, a existência do gel é devida à formação de uma rede de polications e poliânions e o grau de hidratação, dependente da temperatura, determina a transição solução-gel⁷⁰. Considerando o polifosfato de crômio, a *separação de fases líquida-líquida* envolve inicialmente a formação de pequenas gotículas de líquido, que provocam uma turvação inicial e coalescem rapidamente, enquanto a *coacervação* resulta na formação de pequenas vesículas dispersas no meio, seguida da coalescência destas vesículas, sendo o coacervado separado do sobrenadante. Nossa separação de fases não envolve a formação de vesículas, mas ocorre devido ao fato de o sistema ser termodinamicamente instável quanto à mistura das soluções aquosas de polifosfato de sódio e de nitrato de crômio(III). A velocidade de troca do ligante⁷¹ na esfera de coordenação do Cr(III) é lenta⁷² ($v = k_1 \times [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, onde $k_1 = 2,07 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ a 25°C) e, portanto, os reagentes podem ser bem misturados antes que se estabeleçam contatos polifosfato – Cr(III) de esfera interna, em quantidade significativa.

A forma de apresentação dos diagramas de fase obtidos para os sistemas polifosfato-cátion metálico foi inspirada em P. A. Albertsson⁶. O autor representa a mistura de dois polímeros P e Q em água, que poderá ou não originar um sistema polifásico. As composições constituintes nas quais ocorre separação de fases podem ser representadas na forma de um diagrama bidimensional.

O diagrama de fases obtido para o sistema $(\text{NaPO}_3)_n\text{-Cr}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ mostra uma extensa região em que coexistem duas fases líquidas. Ao se misturar os reagentes, a concentração de fosfato contribui muito mais que a concentração de crômio para a massa de fase viscosa obtida. Este fato é verificado representando as concentrações de P e Cr normalizadas ($[A]' = [A] - [A]_{\text{média}} / \text{desvio padrão}$) e propondo-se um ajuste linear $Y = k_0 + k_1 [P]' + k_2 [Cr]'$ que relacione os valores

obtidos experimentalmente para a massa de fase viscosa com as concentrações. Com Y =massa da fase viscosa prevista, obtém-se os valores $k_1 = 2,4745$ (referente a P) e $k_2 = -0,7845$ (referente ao Cr), indicando uma influência positiva da concentração de fósforo, mas uma influência negativa da concentração de cromo. Isto pode ser entendido, admitindo-se que haja uma competição entre dois tipos de formas de agregados iônicos de polifosfato e cromo: os agregados do primeiro tipo seriam pequenos, existindo em solução aquosa mais ou menos diluída. Os agregados do segundo tipo seriam muito grandes e solvatados, mas formados por fortes contactos iônicos.

Observou-se que as fases líquidas sendo mantidas em contato, a $25,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, após 45 horas se misturam, apresentando coloração verde esmeralda. A mudança de cor observada foi verificada experimentalmente em ambas as fases líquidas e é atribuída à troca lenta dos ligantes aquo por ligantes fosfato, na esfera de coordenação do cromo, o que é bem conhecido na literatura⁴⁰. Esta troca modifica a distribuição de carga entre os íons, portanto os potenciais de interação entre as espécies existentes e também o excesso de energia livre. Isto pode ser inconveniente em algumas aplicações, porém é essencial para o entendimento das transformações lentas de géis de polifosfato, quando se pretende utilizá-los como precursores de vidros ou partículas de fosfato.

A fase concentrada, vista como uma rede intumescida com água e interconectada por íons Cr(III) , formando grandes agregados iônicos, possui uma viscosidade alta. Um comportamento incomum foi observado na fase viscosa: a recuperação da viscosidade com o cisalhamento, característico de sistemas conhecidos como dilatantes⁷³. Certas suspensões, como uma suspensão de pó de quartzo em água, de tamanho de 1 a $5\text{ }\mu\text{m}$ ou de grãos de amido em 40% glicose, 40% glicerina e 20% de água destilada mostram o comportamento de dilatância. O

valor da densidade ($1,55 \text{ g mL}^{-1}$) é também alto e supera a maioria das soluções de sais concentradas. O volume obtido para a massa da fase viscosa da amostra 17 é de 0,88 mL com um teor de sólidos alto (52,5 %).

Em misturas que forneceram maiores massas de fase viscosa, foi observado um aumento abrupto da viscosidade desta fase após ser separada, seguida de gelificação, sem a ocorrência de sinérese. Um interessante mecanismo proposto recentemente⁷⁴ por Khokhlov e Kramarenko fornece uma explicação para a gelificação observada na fase viscosa inferior. Estes autores observaram que cadeias de polieletrólitos fracamente carregados podem colapsar quando se aumenta seu grau de ionização. Neste caso, o ganho de energia na formação de pares iônicos no estado colapsado de baixa polaridade compete com o estado de intumescimento, onde a maioria dos contra-íons estão dissociados. O resultado é o crescimento no grau de ionização e o ganho em estabilidade termodinâmica do estado colapsado, prevalecendo uma estrutura múltipla ionomérica sobre o estado intumescido. O decrescimento no volume do gel leva a um decrescimento na constante dielétrica do meio do gel, o que favorece o pareamento iônico e o número de contra íons móveis decresce.

A taxa de hidrólise de polifosfatos⁷⁵ em solução cresce marcadamente com o abaixamento do pH. Segundo D. E. C. Corbridge⁴⁴, polifosfatos lineares são estáveis em solução neutra ou alcalina, porém são instáveis em soluções ácidas em que ocorrem cisões aleatórias das cadeias de polifosfatos. Como todos os fosfatos condensados, os polifosfatos também podem ser convertidos a ortofosfatos por aquecimento. Segundo Jager e Heynes⁷⁶, a entalpia de ligação em P–O–P é de -42 kJ mol^{-1} e a entropia é positiva. A cadeia, após hidrólise, é degradada em suas unidades individuais PO_4^{3-} , o que leva a um aumento de entropia do sistema e a uma diminuição da energia livre. Por outro lado, segundo F. Toy, a degradação das

cadeias de polifosfato também é catalisada pela presença de cátions. Este fato ocorre devido à quelação do cátion com grupos PO_4 tetraédricos, tornando-os mais susceptíveis ao ataque nucleofílico. O efeito quelante é facilitado pela rotação livre em torno da ligação P-O-P, que permite maior mobilidade e leva à formação de quelatos estáveis.

Os resultados obtidos com o polifosfato de cromo evidenciam, além da mudança de cor de azul para verde, o abaixamento do pH das fases líquidas (que já são inicialmente ácidas) e a diminuição de sua viscosidade. Uma possível razão para a diminuição de viscosidade da fase líquida inferior é a quebra das cadeias e o consequente enfraquecimento da rede formada pelos agregados iônicos, favorecida pelo meio ácido e pela presença de Cr^{3+} . A mudança de coloração é fortemente acelerada pelo aumento da temperatura. Este aumento da temperatura sobre as duas fases líquidas favorece a hidrólise, promove uma rápida mudança de cor (púrpura para verde), com a diminuição de viscosidade das fases e a rápida remistura das fases. A outra evidência da ocorrência de hidrólise é o desaparecimento da banda no IV atribuída ao estiramento assimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{P}=\text{O})$ em torno de 1250 cm^{-1} , presente na cadeia de polifosfato. Após a ocorrência de hidrólise, outras espécies predominam em solução, com a formação de complexos, em que o Cr se encontra como aquo-fosfato-cromo (III).

5.2 Cálculo do diagrama de fases.

Os cálculos do excesso de energia livre estão baseados em procedimentos padrão e foram utilizados na literatura com grande sucesso há décadas atrás, na investigação das propriedades termodinâmicas de soluções de eletrólitos concentrados. Estes procedimentos não foram estendidos para prever diagramas de fase, como apresentamos neste trabalho. É claro que há algumas restrições aos

cálculos, que negligenciam a especiação característica do sistema apresentado: polifosfatos bem como íons crômio são tratados aqui como espécies simples e uniformes, apesar de estarem sabidamente sujeitos à hidrólise e complexação. Cálculos mais rigorosos que os atuais requerem não apenas as concentrações analíticas dos sais, mas também as concentrações de equilíbrio das espécies encontradas em solução: aquo-hidróxi-crômio, aquo-fosfato-crômio, aquo-hidróxi-fosfato-crômio (levando em conta as substituições dos ligantes). Trata-se de espécies polinucleares, onde o próprio polifosfato já apresenta problemas de polidispersidade.

O cálculo apurado e detalhado iria requerer uma enorme quantidade de informações adicionais, juntamente com um grande esforço de cálculo. No entanto, é notável que a aplicação simples do modelo de Scatchard e outros leve à previsão do diagrama de fases com as principais características do diagrama experimental. Este resultado sugere, inclusive, que o comportamento de muitos outros sistemas em solução poderia ser também simulado por este modelo.

Foram feitas muitas tentativas para se encontrar relações entre concentrações ou atividades, utilizando os resultados das determinações analíticas nas fases líquidas. Uma conclusão clara destas tentativas é a (quase) constante concentração de polifosfato na fase concentrada. Por outro lado, as concentrações analíticas deste íon na fase diluída e de todos os outros íons em ambas as fases são muito variadas. Este padrão sugere que apenas um equilíbrio ou constantes de partição “condicionais” poderão ser obtidas neste sistema, dentro de um razoável esforço.

As molalidades quase constantes do polifosfato na fase concentrada são surpreendentes. Isto implica em uma razão molar fosfato-água constante, com um grau de hidratação constante, razão pela qual pode ser sugerida a seguinte visão estrutural para a formação da fase concentrada: trata-se de uma rede intumescida de íons polifosfato interconectada por íons crômio; íons sódio, nitrato, hidroxônio e

hidroxila contribuem para a eletroneutralidade do sistema. A estrutura da rede se forma gradualmente através das seguintes etapas: complexos discretos→agregados iônicos oligonucleares→agregados iônicos polinucleares. Finalmente, polímeros largamente ramificados estariam associados em uma rede percolante, levando à separação da fase densa. Os resultados apresentados com relação ao conteúdo de água na fase líquida inferior devem ser considerados no contexto de fluidos iônicos⁷⁷, desde que este conteúdo de água não é suficiente para completar a primeira camada de hidratação dos cátions e ânions presentes na fase. Este fato permite ver este líquido como um fluido iônico, com íons parcialmente solvatados e forças coulômbicas de longo alcance intensas.

Estudos em química inorgânica dão grande importância aos fenômenos de “precipitação” e amadurecimento de Ostwald. Muitos sólidos inorgânicos não-cristalinos são obtidos de óxidos metálicos hidratados e hidroxissais, como fosfatos, sulfetos e carbonatos. Estes precipitados gelatinosos podem ser vistos como uma rede supramolecular altamente reticulada, em que os íons possuem alta conectividade. Precipitação é usualmente entendida como a formação de um sólido, mas os fatos apresentados e discutidos neste trabalho sugerem que, pelo menos nos casos de fosfatos e polifosfatos, deveriam ser conhecidos os equilíbrios de fase do tipo líquido-líquido envolvidos. Por outro lado, o amadurecimento de Ostwald por aquecimento e envelhecimento de uma fase líquida concentrada recém “precipitada” poderia ser visto como o resultado de cristalização a partir de uma fase líquida, ou de duas fases líquidas coexistentes. A análise do fenômeno de precipitação neste novo contexto poderá beneficiar-se de questões como a ocorrência de padrões de separação de fases binodal ou spinodal⁷⁸, com conseqüências cinéticas e morfológicas importantes, as quais poderiam ser de grande utilidade na fabricação de materiais de fosfatos pelo processo sol-gel⁷⁹ e podem ter um importante impacto científico e tecnológico, como é o caso sistemas

poliméricos análogos, como por exemplo na fabricação de “vidros inteligentes”.

6. Conclusões

O sistema polifosfato de sódio-nitrato de cromo-água revelou duas fases líquidas coexistentes em larga faixa de concentrações, o que é um comportamento incomum em sistemas aquosos inorgânicos, à temperatura ambiente. As duas fases de cada par mostraram grandes diferenças em concentração, composição, viscosidade, cor e densidade. Íons fosfato e cromo estão concentrados na fase mais densa, nitrato está concentrado na fase mais diluída. Os teores (% em massa) de água e polifosfato da fase inferior estão em uma faixa estreita, permitindo a visualização desta fase como uma rede intumescida de íons polifosfato, conectados por Cr^{3+} .

O modelo de Scatchard, Johnson e Rush para soluções aquosas de eletrólitos concentrados foi aplicado ao cálculo de energias livres de mistura no sistema polifosfato de sódio-nitrato de cromo-água. Esse cálculo mostrou que há uma ampla região de concentrações em que o ΔG_{mix} calculado é positivo, e portanto a mistura é instável em relação às soluções componentes, em separado.

7. Bibliografia

¹ J. O'M. Bockris, Modern Eletrochemistry, 3^a ed. , Plenum Press, New York and London, 1970,45.

² P. W. Atkins, Physical Chemistry, 5^a ed. , Oxford University Press, Oxford 1994, 834 e 840.

³ D. A. MacInnes, The Principles of Eletrochemistry, Dover Publications, New York,1939,43.

⁴ C. W. Davies, Ion Association, Butterworths, London, 1962, 155.

⁵ B. Elvers, S. Hawkins and G. Schulz, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, B3, VCH: Weinheim 1988m,1-7.

⁶ P. A. Albertsson, Partition of Cell Particles and Macromolecules, Wiley – Interscience, New York , 1971,94-123.

⁷ M. Kabiri-Badr and H. Cabezas , Fluid Phase Equil., 115 (1996) 39.

⁸ P. A Banka,. J. C. Selser, B. Wang, D. K. Shenoy and R. Martin, Macromolecules, 29 (1996) 3956 .

⁹ R. J. Hunter, Foundantions of Colloid Science, Clarendon, Oxford, Vol. 2., 1989,594.

-
- ¹⁰ M. M. Coleman, J. F. Graf and P. C. Paintner, *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*, Technomic, Lancaster, 1991, 243.
- ¹¹ H. R Krut, *Colloid Science*, Elsevier, New. York, Vol. 2, 1949.
- ¹² J.S.Rowlinson and F.L.Swinton, *Liquids and Liquid Mixtures*, Butterworths Scientific, London, 1982, 118.
- ¹³ P.J. Flory, *J. Phys. Chem.*, 46 (1942) 132.
- ¹⁴ P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 3083.
- ¹⁵ P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953, 497.
- ¹⁶ K.S.Pitzer and J.J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 74. (1973) 5701.
- ¹⁷ K.S.Pitzer and G. Mayorga, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 2300.
- ¹⁸ G. Scatchard, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3124.
- ¹⁹ M. Todorovic' and R. Ninkovic', *J. Chem. Thermodyn.*, 29 (1997) 423.
- ²⁰ R. A. Robinson, R. H. Wood and P.J. Reilly, *J. Chem. Thermodyn.*, 3 (1971)
-

461.

²¹ S. M. K. McElroy; J.F. Hazel, and W.M. McNabb, *J. Inorg. Nuc. Chem.* 27 (1965) 859.

²² Q. Fernando and H. Freiser, *Ionic Equilibria in Analytical Chemistry*; John Wiley & Sons, New York, London, 1963; 299-304.

²³ D. R. Lide, *Handbook of Chemical and Physics*, CRC Press, New York, 1998, 8-107.

²⁴ O. Olabisi, L. M. Robeson and M. T. Shaw, *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, New York, 1979, 23.

²⁵ J. W. Moore, *Físico-Química*, Edgard Blücher, São Paulo, 1976, 236.

²⁶ F. A. Bovey and F. H. Winslow, *Macromolecules, an introduction to Polymer Science*, Academic Press, New York, 1979, 274.

²⁷ R. A. Robinson and R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworths Scientific Publications, London, 1955, 23.

²⁸ I. N. Levine, *Physical Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1983, 260.

²⁹ H. S. Harned and R. A. Robinson, *Multicomponent Electrolyte Solutions – The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics*, Pergamon

Press, 1968, 9.

³⁰ H. Renon, *Fluid Phase Equil.*, 116 (1996) 217.

³¹ S. Ye, P. Xans, and B. Lagourette, *J. Solution Chem.*, 23 (1994) 1301.

³² A. W. Adamson, *A Textbook of Physical Chemistry*, Academic Press, New York, 1973.

³³ E. A. M. Hughes, *Physical Chemistry: an introduction*, Pergamon Press, Oxford, 1961, 818.

³⁴ G. Scatchard and C. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 1278.

³⁵ R. M. Rush and J. S. Johnson, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 767.

³⁶ K. S. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973).

³⁷ D. Saad, J. Padova and Y. Marcus, *J. Solution Chem.*, 12 (1975) 983.

³⁸ R. A. Robinson, R. H. Wood and P. J. Reilly, *J. Chem. Thermodyn.* 3 (1971) 461.

³⁹ R. H. Wood and R. F. Platford, *J. Solution Chem.*, 12 (1975) 977.

⁴⁰ J. P. Simonin, *J. Phys. Chem.*, 101 (1997) 4313.

-
- ⁴¹ J. P Passarelo and W. Fürst, *Fluid Phase Equil.* 116(1996) 177.
- ⁴² J. F. Chen and G. R. Choppin, *J. Solution Chem.* ,24 (1995) 465.
- ⁴³ E. J. Griffith, *Chemtech*, (1992) 220.
- ⁴⁴ D.E.C. Corbridge, *Phosphorus, an Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*, 4^a edição., Elsevier, Amsterdam, 1990, 194.
- ⁴⁵ M. Wakamura, K. Kandori and T. Ishikawa, *Polyhedron*, 16(1997) 2047.
- ⁴⁶ S. Greenfield and M. Clift, *Analytical Chemistry of the Condensed Phosphates*, Pergamon Press, Oxford, 1975, 18.
- ⁴⁷ A.D. F. Toy, *The Chemistry of Phosphorus*, Pergamon Press, New York, Vol. 3,1975,514.
- ⁴⁸ S.E. Manahan, *Environmental Chemistry*, Lewis Publishers, London,1994,77.
- ⁴⁹ D. Betteridge and G. N. Stradling , *J. Inorg. Nucl. Chem.*,29(1967) 2652.
- ⁵⁰ S. W. Martin, *Eur. J. Sol. Inor. Chem.*,28(1991) 163.
- ⁵¹ V.A.R Monteiro, E. F. de Souza, M. M. M. de Azevedo and F. Galembeck, J.

Colloid Interface Sci. 217(1999) 237.

⁵² F. Galembeck; E. C. O. Lima, M. M. Beppu, N.C. Masson, R. M. Sassaki, V.A.R. Monteiro and E.F. Souza, *Fine Particles Science and Technology, from Micro to Nanoparticles*; E. Pelizzetti, Kluwer, Amsterdam, 1996, 267.

⁵³ N. C. Masson, E. F. Souza and F. Galembeck, *Colloids Surf. A*, 121 (1997) 247.

⁵⁴ A. I. Vogel, *A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis*, Longman, London, 1961.

⁵⁵ C. Whiston, *X-Ray Methods – Analytical Chemistry by Open Learning*, John Wiley & Sons, New York, 1987, 166

⁵⁶ L. Griffiths, A. R. R. K. Harris, K. J. Packer and F. R. Tromans, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1986) 2247.

⁵⁷ F. Daniels, J. W. Williams, P. Bender R. A. Alberty and C. D. Cornwell, *Experimental Physical Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1970, 494.

⁵⁸ ASTM D4052-87, *Density and Relative density of liquids by digital density meter*.

⁵⁹ J. I. Kroschwitz, *Polymers: Polymer Characterization and Analysis*, Wiley-Interscience, New York, 1990, 666.

⁶⁰ M. Magini, G. Licheri, G. Piccaluga, G. Paschina and G. Pinna, *X-Ray Diffraction of*

ions in Aqueous Solutions: Hidration and Complex Formation, CRC-Press, Boca Raton, 1988.

⁶¹ D. E. C. Corbridge, E. J. Lowe, J. Chem. Soc. 57(1954) 4555.

⁶² P. P. Sethna, L. W. Pinkley and D. Williams, J. Phys. Chem. 82(1978) 683.

⁶³ R. M. Almeida and J. D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids 40 (1980) 535.

⁶⁴ B. F. Dzhurinskii, Neorggan. Mat. 1(1965) 401.

⁶⁵ C.A. Angell, S. Borick and M. Grabow, J. Non-Cryst. Solids 205 (1996) 463.

⁶⁶ G. Palavit, L. Montagne and R. Deleval, J. Non-Cryst. Solids 189 (1995) 277.

⁶⁷ J. C. J. Vanderdonck and H. N. Stein, Langmuir, 9(1993) 2270.

⁶⁸ F. Gomez, P. Vast, F. Barbieux, P. Llewellyn and F. Rouquerol, High temperatures-high pressures, 30(1998) 575.

⁶⁹ E. C. O Lima and F. Galembeck, J. Colloid Interface Sci. 176(1995) 388.

⁷⁰ E. C. O. Lima and F. Galembeck, J. Colloid Interface Sci. 166(1994) 309.

⁷¹ R.D. Broadbent, G. W. Neilson and M. Sandstrøm, J. Phys. Condens. Matter, 4(1992) 649.

-
- ⁷²J. P. Hunt and R. A. Plane, *J. Am. Chem. Soc.*, 76(1954) 5960.
- ⁷³ E. N. C. Andrade, *Viscosity and Plasticity*, Chemical Publishing, New York, 1951, 53.
- ⁷⁴ A. R. Khokhlov and E.Y. Kramarenko, *Macromolecules* 29(1996) 681.
- ⁷⁵ E.O. Huffman and J. D. Fleming, *J. Phys. Chem.*, 64(1960) 240.
- ⁷⁶ H. J. Jager and A. M. Heyns, *Applied Spectroscopy*, 52(1998) 808.
- ⁷⁷ K. S. Pitzer, *J. Phys. Chem.* 99(1995) 13070.
- ⁷⁸ E. J. Donth, *Relaxation and Thermodynamics in Polymers*, Akademie Verlag, Berlin, 1992, 237.
- ⁷⁹ R.S. Hiratsuka, C. V. Santilli e S. H. Pulcinelli, *Química Nova*, 18(1995) 171.