

INSTITUTO FEDERAL DO SERTÃO PERNAMBUCANO
LICENCIATURA EM QUÍMICA

MICHELLE DE CARVALHO MEDEIROS

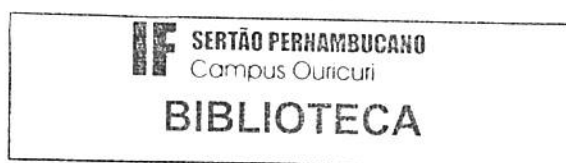
**SÍNTESE DE COACERVATO A PARTIR DE SAIS DIVALENTES E
POLIFOSFATO DE SÓDIO**

OURICURI-PE

2014



MICHELLE DE CARVALHO MEDEIROS



**SÍNTESE DE COACERVATO A PARTIR DE SAIS DIVALENTES E
POLIFOSFATO DE SÓDIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação do Curso de Licenciatura do IF sertão pernambucano, como requisito para a obtenção do grau de Licenciado em Química.

Orientadora: Prof. Me. Ana Danielle de Queiroz Melo

OURICURI-PE

2014

SÍNTESE DE COARCEVATO A PARTIR DO POLIFISFATO DE SÓDIO E DE METAIS DIVALENTES

Michelle de Carvalho Medeiros

Trabalho de Conclusão de Curso submetido à Coordenação do Curso de Licenciatura em Química/Campus Ouricuri – Departamento de Ensino do Instituto Federal do Sertão Pernambucano, como parte dos requisitos necessários e obrigatórios à obtenção do grau de Licenciada em Química.

NOTA:9,5

Aprovado por:

Ana Danielle de Queiroz Melo
Prof. Sc. Ana Danielle de Queiroz Melo
Instituto Federal do Ceará
(Orientadora/Presidente)

Renato César da Silva
Prof. M. Sc. Renato César da Silva
IF Sertão PE
(Examinador Interno)

Edson da Silva Reis
Prof. Edson da Silva Reis
IF Sertão PE – Campus Ouricuri
(Examinador)

Ouricuri, 20 de novembro de 2014

Síntese de coacervato a partir do polifosfato de sódio e de metais divalentes

Michelle de Carvalho Medeiros¹, Ana Danielle de Queiroz Melo²

1. Graduanda em Licenciatura Plena em Química – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia – IF SERTÃO-PE, *campus* Ouricuri-PE. CEP 56.200-000, e-mail: mychelly07@hotmail.com
2. Docente do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambuco – IF SERTÃO-PE – Campus Ouricuri-PE.

RESUMO

Dentro de ciências de materiais, o estudo do coacervato apresenta grande destaque. Nesse artigo foi estudado o mecanismo da coacervação a partir de soluções aquosas de polifosfato de sódio e de diferentes sais de metais divalentes na formação dos coacervatos via coacervação mista. Os coacervatos foram preparados pela mistura das soluções aquosa de polifosfato de sódio (NaPO_3) 4 mol.L⁻¹ e sais divalentes das soluções ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 anidro, $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 2 mol.L⁻¹. A fim de verificar a influência do metal, foram testados coacervatos a partir de coacervação simples e mista que se caracteriza pela adição de dois ou mais metais em um mesmo sistema. Os diferentes coacervatos foram caracterizados a partir das técnicas de: Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho (IV) em que foi possível verificar que a coordenação do íon metálico ocorreu em grupamentos do meio da cadeia polimérica de polifosfato de sódio, Análise Reológica em que sugere que grandezas de raio iônico e entalpia de hidratação do íon metálico foram determinantes para a força da interação entre os íons e por fim, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS) em que o raio iônico mostrou ser crucial na efetiva incorporação na cadeia polimérica.

PALAVRA CHAVE: Polifosfato de sódio, metais divalentes e coacervato.

Synthesis do coacervate from Sodium polyphosphate and divalent metals

ABSTRACT

In materials science, the study of coacervate features highlight. In this article the mechanism of coacervation has been studied from aqueous solutions of sodium polyphosphate and different divalent metal salts through the formation of coacervates mixed coacervation. The coacervates were prepared by mixing aqueous solutions of sodium polyphosphate (NaPO_3) 4 mol.L.⁻¹ and divalent salts of solutions ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ anhydrous ZnCl_2 , and $\text{CoCl}_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 2 mol L⁻¹. In order to verify the influence of metal, coacervates were tested as simple coacervation and mixed, characterized by the addition of two or more metals in a single system. The different coacervates were characterized from the techniques of: Vibrational spectroscopy in the infrared region (IR) that it was verified that the coordination of the metal ion clusters occurred in the middle of the polymer chain sodium polyphosphate, rheological analysis suggests that ionic radius of quantities and the metal ion hydration enthalpy were crucial to the strength of the interaction between the ions and finally, Scanning Electron Microscopy (SEM / EDS) in which the ionic radius proved to be crucial for the effective incorporation in the polymer chain.

KEYWORDS: Sodium polyphosphate, divalent metais and coacervate

INTRODUÇÃO

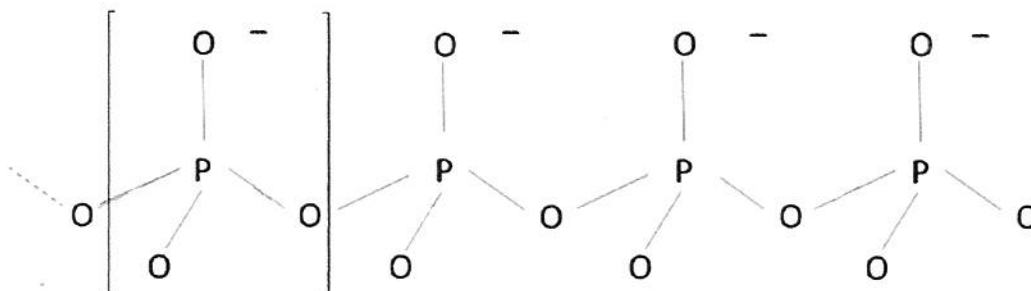
A palavra coacervato deriva do latim cujo significado é: co - quer dizer união e acerv - agregação. A coacervação se caracteriza pela separação de duas fases líquidas que podem ser diferenciadas entre si pela viscosidade e pela concentração em colóides. Sendo que a fase mais rica em colóide, e que exibe maior viscosidade, é chamada coacervato e a outra fase com menor viscosidade e, pobre em colóide, é chamada de líquido de equilíbrio ou sobrenadante (MELO, 2011).

A coacervação classifica-se em dois tipos: coacervação simples ou separação de fase agregativa, nessa fase ocorre a separação de fases oriunda da interação entre soluções de um polieletrólito e sais multivalente e a coacervação complexa ou separação de fase associativa, nessa ocorre a separação de fase oriunda da interação entre duas soluções de polieletrólitos diferentes (DIAS FILHO, 2003 *apud* MELO, 2011).

A coacervação se deve a um pareamento de cargas, ou seja, se utiliza uma espécie catiônica e uma espécie aniônica em meio aquoso e, como espécie aniônica, foi escolhido um polímero inorgânico a base de fosfato – polifosfato de sódio. Diante disso, costuma-se adicionar sais de metais divalentes de cloretos, iodetos, nitratos e entre outros (WILLOT *et al.*, 2002).

Os polifosfatos são polímeros insolúveis em solventes orgânicos e inorgânicos, sendo que o sal de sódio o único sal solúvel em água (MELO, 2011). Os polifosfatos são constituídos por unidades básicas $(\text{PO}_3^-)_n$, onde o valor de n significa o grau de polimerização da estrutura. Cada grupamento mostrar-se geometria tetraédrica, sendo que um átomo de fósforo (P) em posição central se encontra circundado por quatro átomos de oxigênio (O), sendo que um deles forma uma ligação dupla (P=O) e unidades repetidas de (PO_3^-) formam a cadeia, o que a torna carregada negativamente. (PEREIRA 2007 *apud* MELO, 2011).

FIGURA 1- Estrutura química do polifosfato com grau de polimerização n .



Em geral, os coacervatos correspondem a uma nova classe de materiais poliméricos formados via interação eletrostática entre polieletrólitos complementares (corresponde a coacervação complexa descrita acima) ou entre um polieletrólito e o seu íon correspondente (corresponde a coacervação simples descrita acima), (DIAS FILHO 2003)

Os coacervatos a partir de polifosfato de sódio são precursores vítreos obtidos via rota úmida e a baixas temperaturas o que representa uma vantagem relevante na etapa de síntese em relação aos vidros tradicionais a base de sílica. (OTAIGBE 2000 *apud* MELO, 2011). Os cátions metálicos são os componentes que determinam as propriedades físicas do vidro e, conseqüentemente suas aplicações (EL HEZZAT *et al.*, 2004). Existem também diversas aplicações para os coacervatos, nas quais se destacam a purificação de proteínas, imobilização de enzimas, vidros e entre outras aplicações (SINGH 2007 *apud* MELO, 2011).

A coacervação desenvolvida nesta pesquisa foi a coacervação simples também conhecida como separação de fase agregativa, onde a interação eletrostática ocorre entre o polieletrólito e o íon metálico.

O objetivo do trabalho foi preparar e caracterizar os coacervatos obtidos a partir de soluções aquosas de polifosfato de sódio e de diferentes sais metálicos, cloretos de: Ni, Co, Zn, Cu, Ca e Mg, via coacervação mista a partir das técnicas de: Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho (IV), Análise Reológica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

MATERIAIS E METODOS

Dentro de ciências de materiais, o estudo do coacervato apresenta grande destaque, a rota de síntese utilizada no trabalho foi uma reprodução de metodologias já discutidas na literatura (MELO, 2011), porém o caráter inédito da pesquisa é a contribuição do estudo da influência do cátion utilizado para obtenção dos coacervatos a partir de polifosfato de sódio via coacervação mista.

Preparação das soluções

As soluções foram preparadas a partir da fórmula da molaridade (I). Calculou-se a massa teórica e pesada posteriormente a massa experimental com o auxílio de uma

balança analítica. Em seguida foi dissolvido a massa em água MILLI-Q até um volume final de 50 mL.

❖ Cálculo da massa através da concentração molar:

$$m = M (\text{mol.L}^{-1}) \cdot MM (\text{g.mol}^{-1}) \cdot V(\text{L}) \quad (\text{I})$$

Onde: m= massa; M = Molaridade; MM= Massa molar; V= volume.

Segue a Tabela 1, com os valores das grandezas de concentração e a lista dos reagentes utilizados.

TABELA 1 Reagentes utilizados e representação das grandezas de suas grandezas.

Reagentes	Procedências	Massa Teórica (g)	Massa Experimental (g)
$(\text{NaPO}_3)_n$	MERCK	40,784	40,7840
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	VE TEC	11,099	11,0991
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	VE TEC	20,33	20,3301
ZnCl_2 anidro	VE TEC	23,793	23,7930
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	DINÂMICA	17,048	17,0480
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	VE TEC	23,77	23,7701
$\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	VE TEC	13,63	13,6302
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ P.A.	SYNTH	-	-

Preparação dos coacervato

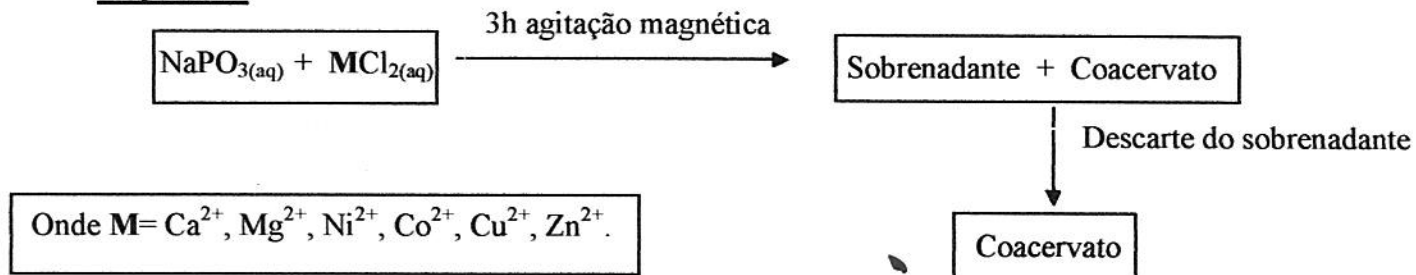
Os coacervatos foram preparados pela mistura de uma solução aquosa de polifosfato de sódio (NaPO_3) 4 mol.L^{-1} (10 mL) e uma solução aquosa de sal divalente ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 anidro, $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 2 mol.L^{-1} (10 mL). Sendo o volume final de 20 mL em cada sistema.

A fim de verificar a influência do metal, foram testados coacervatos a partir de coacervação simples e mista que se caracteriza pela adição de dois ou mais metais em um mesmo sistema.

Na formação do coacervato via coacervação simples foram adicionados 10 mL por gotejamento da solução aquosa do sal divalente na solução aquosa de polifosfato de

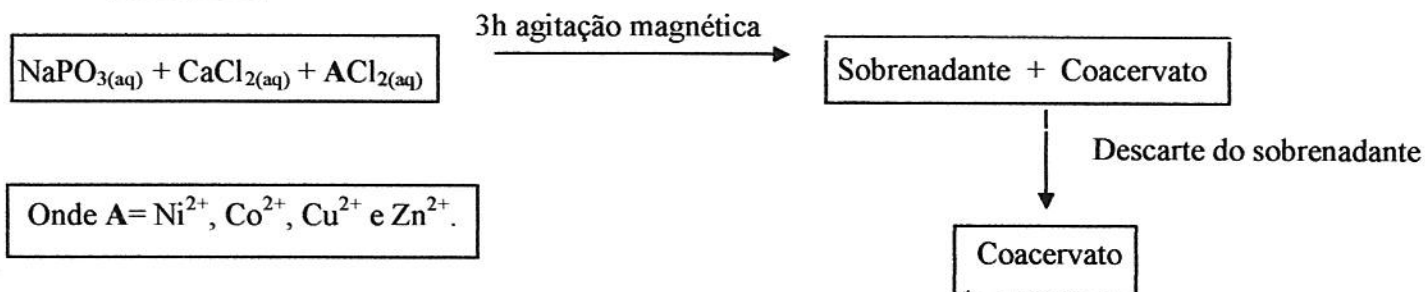
sódio contendo 10 mL, sob agitação magnética durante 3h, conforme ilustrado no Esquema 1. Vale ressaltar que para os sistemas com: Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} foi adicionado 4 mL de álcool etílico.

Esquema 1



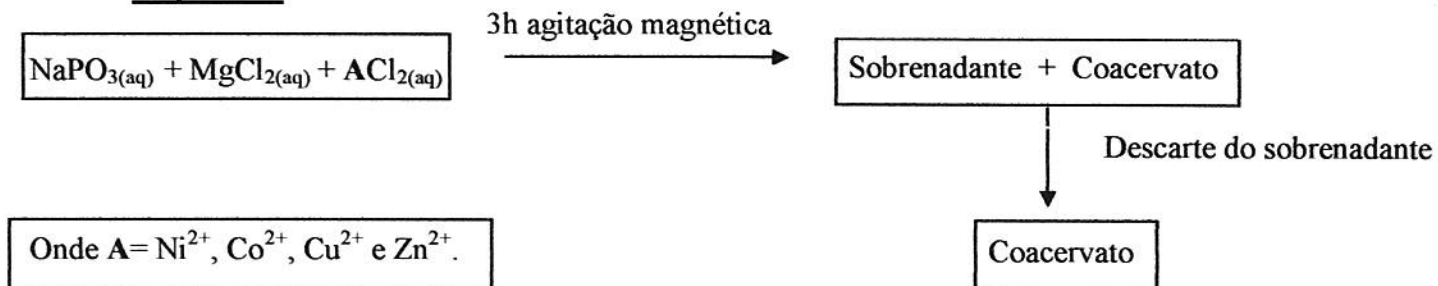
Os metais que formaram coacervatos sem a adição de álcool etílico (cálcio/magnésio) foram fixados em Grupos com os demais metais, viã coacervação mista, conforme os esquemas para cálcio (Esquema 2) e magnésio (Esquema 3).

Esquema 2



Nesse teste foram preparados quatro (4) coacervatos provenientes de: Ca/Ni, Ca/Co, Ca/Cu e Ca/Zn, a fim de manter o volume final de 20 mL em cada sistema. Foram misturados 5 mL de cada solução aquosa de metal divalente na solução aquosa de polifosfato de sódio contendo 10 mL sob agitação magnética durante 3 horas.

Esquema 3



Nos Grupos de: Mg/Ni, Mg/Co, Mg/Cu e Mg/Zn, foram adicionados 5 mL de cada solução de metal divalente, gota a gota em uma solução aquosa de polifosfato de sódio contendo 10 mL sob agitação magnética durante 3 horas.

Ao final das 3 horas, observou-se a diferenciação de duas fases líquidas distintas, onde a fase menos viscosa chamada de líquido de equilíbrio ou sobrenadante foi descartada, e a fase mais viscosa chamada de coacervato foi liofilizado (Figura 2).

FIGURA 2- Indicador visual das duas fases formadas no sistema após as 3h de agitação magnética se completar. Fonte: MELO, 2012.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os sistemas utilizados respeitaram a razão molar de 2:1, logo foi decidido que seriam utilizadas soluções de NaPO_3 com concentração molar de 4 mol.L^{-1} e o MCl_2 com concentração molar de 2 mol.L^{-1} . Vale ressaltar que para cada sistema foram adicionados 20 mL no total, sendo 10 mL de NaPO_3 e 10 mL de MCl_2 , para os sistemas mistos adicionou-se 10 mL de NaPO_3 e 5 mL de cada MCl_2 .

É sabido que o momento de turbidez marca o início da coacervação, ou seja, a formação de duas fases aquosas; uma rica em partículas coloidais (o coacervato) e outra fase pobre em colóides (o sobrenadante), porém o tempo necessário que se observou o aparecimento da turbidez foi diferente dependendo do metal escolhido.

A formação dos coacervatos depende da escolha do cátion adicionado à solução de polifosfato de sódio. Para o coacervato a partir da solução aquosa do NaPO_3 e das respectivas soluções dos sais divalentes (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+}) foi necessário adicionar 4 mL de álcool etílico a fim de diminuir a polaridade do sistema e forçar a coacervação, uma vez que o álcool etílico é menos polar que a água. Após a adição foi

observado uma turbidez rapidamente e a formação de uma fase líquida mais viscosa (o coacervato), antes mesmo das 3 horas em agitação magnética se completar.

O volume do coacervato formado variou conforme a composição do sistema, essa variação depende da interação do raio iônico com o valor de entalpia de hidratação do metal. Confira os resultados das variações dos volumes de coacervatos formados em cada sistema na Tabela 2.

Tabela 2. Influência do raio iônico dos íons metálicos com o valor de entalpia de hidratação no volume dos coacervatos formados (SBQ, 2014).

Íons metálicos	Raio iônico (pm)	V _{coacervato} (mL)	$\Delta H_{hid.}$ (Kcal/mol)	Sistemas matrizes	pH sobrenadante	Observações
Ca ²⁺	106	3,0	-1577	NaPO ₃ /Ca	1,95	-
Mg ²⁺	83	3,0	-2046	NaPO ₃ /Mg	2,03	-
Zn ²⁺	82	3,6	-1996	NaPO ₃ /Zn	1,55	Adição de álcool etílico
Ni ²⁺	69	3,6	-2103	NaPO ₃ /Ni	1,57	Adição de álcool etílico
Co ²⁺	78	3,0	-1996	NaPO ₃ /Co	1,51	Adição de álcool etílico
Cu ²⁺	72	3,3	-2105	NaPO ₃ /Cu	0,86	Adição de álcool etílico

A Tabela 2 reporta que, quanto maior for o raio iônico é menor à entalpia de hidratação do íon metálico, mais disponível o íon estará para interagir com a cadeia aniônica do polifosfato.

Para os sistemas com os íons metálicos: Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ e Ni²⁺ houve variação no volume do coacervato se comparado aos valores dos íons Ca²⁺ e Mg²⁺ em função do agente facilitador utilizado para forçar a coacervação. Nesses casos, os valores de raio iônico e entalpia de hidratação deixam de serem menos relevantes na determinação da coacervação.

Os coacervatos produzidos a partir dos íons divalentes via coacervação simples: Ca²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ e Co²⁺ mostrado na Tabela 2. Nota-se que para os sistemas de CaCl₂ e MgCl₂ não foi necessário adicionar o álcool etílico, isso pode ser explicado pelo valor de entalpia de hidratação ser menos negativa e por essa razão a síntese do coacervato foi facilitada. Pois uma esfera de hidratação menos impedida favorece a interação desses metais com o polímero.

Além disso, o valor do pH também influenciou na formação do coacervato, foi observado uma tendência de que quanto maior for o valor do pH do sobrenadante maior será a facilidade de correr o nivelamento no sistema, ou seja, maior será a interação do íon metálico com a cadeia aniônica do polifosfato, por este motivo que também não foi preciso adicionar o álcool etílico nos sistemas de CaCl_2 e MgCl_2 .

Na coacervação mista, os sistemas foram divididos em dois grupos, conforme a formação natural dos coacervatos nos sistemas com cálcio e nos sistemas com magnésio, conforme a Tabela 3.

TABELA 3. Resultados da influência do íon Ca^{2+} e do íon Mg^{2+} na formação do coacervato nos sistemas.

Sistemas com cálcio	pH sobrenadante	Observação	Sistemas com magnésio	pH sobrenadante	Observação
Ca/Zn	1,67	-	Mg/Zn	1,99	-
Ca/Co	1,73	-	Mg/Co	1,87	-
Ca/Cu	1,12	-	Mg/Cu	1,05	Não formou coacervato
Ca/Ni	1,96	-	Mg/Ni	1,90	Não formou coacervato

A Tabela 3 exibe os resultados das sínteses dos coacervatos, a partir da atração eletrostática do metal facilitador de coacervato e do(s) outro(s) metal(is) que não formaram coacervatos sem o agente facilitador, essa atração eletrostática fez com que o metal que forma o coacervato interagisse com cadeia aniônica e por sua vez, induzisse a entrada do outro íon metálico que não forma, permitindo ao sistema a permuta para a formação dos coacervatos.

Nos sistemas com cálcio, Ca/Zn, Ca/Co, Ca/Cu e Ca/Ni, o cálcio induz a coacervação quando adicionados em sistemas com metais que não formam coacervatos de forma isolada. Isso se justifica pelo fato de que o Ca^{2+} interage com a cadeia aniônica, iniciando a coacervação e induzindo a entrada de outro íon metálico a partir de uma permuta e assim viabilizando um coacervato via coacervação mista.

Ao observar as entalpias de hidratação ($\Delta H_{\text{hidratação}}$) indicadas na Tabela 2 dos íons metálicos é possível visualizar uma tendência que sugere uma explicação para o porquê da não formação de coacervato nos sistemas de Mg/Cu e Mg/Ni. Uma sugestão seria que o valor da $\Delta H_{\text{hidratação}}$ do Cu^{2+} e Ni^{2+} , pois esses apresentam valor mais

negativo e, portanto, sugere que a interação entre esses íons e a água é mais forte e conseqüentemente a interação deles com o polifosfato de sódio torna-se mais difícil, resultando a não formação do coacervato.

CARACTERIZAÇÃO DOS COACERVATOS

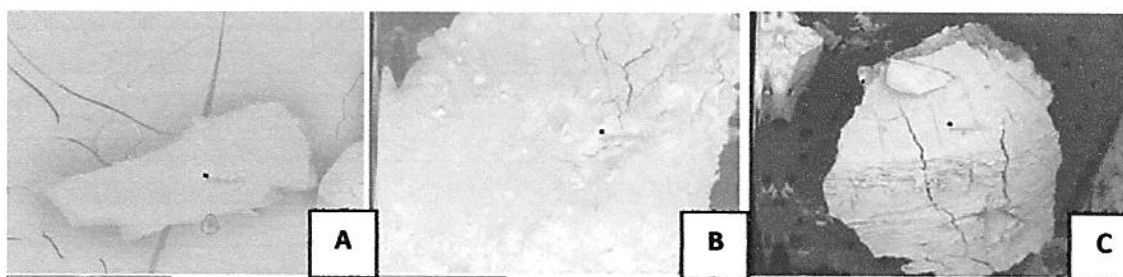
Os coacervatos simples e mistos foram analisados pelas seguintes técnicas de caracterização:

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/EDS

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LAMEV), Departamento de Geologia da UFC através do equipamento Hitachi (Modelo TM 3000), com acelerador de voltagem de 15Kv.

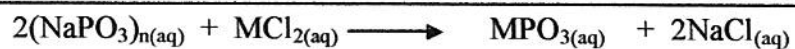
As amostras analisadas de coacervatos foram obtidas a partir de polifosfato de sódio e dos seguintes sais divalentes (cloretos de: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) previamente liofilizados, via coacervação simples (esquema I).

FIGURA 3- Microscopia dos coacervatos a partir de Ca^{2+} (A), Mg^{2+} (B) e Zn^{2+} (C)



As micrografias demonstradas dos coacervatos apresentam alguns traços brancos isso resulta a falta da lavagem das amostras. Então esses vestígios brancos visíveis na amostra são resultados da reação do polifosfato de sódio (NaPO_3) que ao reagir com o cloreto (MCl_2), formará cloreto de sódio, segundo a equação genérica e não-balanceada 1:

Equação 1



A Tabela 4 apresenta os valores em porcentagens das presenças dos átomos nos coacervatos.

TABELA 4. Resultados da perda de massa dos coacervatos e o raio iônico.

Coacervato	% de átomos do metal no coacervato	% de átomos de fósforo no coacervato	Raio iônico (pm)
Ca	29.534	40.731	106
Mg	19.801	49.078	83
Zn	23.419	71.341	82
Co	23.214	70.011	78
Cu	18.811	50.069	72
Ni	16.639	52.931	69

A Tabela 4 mostra a tendência de quanto maior o raio iônico, maior a incorporação do íon metálico isso sugere que o aumento do raio iônico possibilita uma maior interação com a cadeia do polifosfato, o que pode ser comprovado pela maior área superficial. Ou seja, quanto maior for o raio iônico do metal maior será a presença do metal no sistema (o coacervato formado). Para os sistemas que foram adicionados o aditivo o valor do raio iônico não é relevante.

Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (IV)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos no Laboratório de Bioinorgânica do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, utilizando-se um espectrofotômetro FTLA 2000-102, ABR – BOMEM, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , usando pastilhas de KBr.

A técnica de espectroscopia IV determina a natureza dos grupos funcionais presentes nas unidades do polímero e desta forma permite elucidar a estrutura química das amostras dos coacervatos.

A Figura 3 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho do polifosfato de sódio e a Tabela 5 indica a posição das bandas que caracteriza a cadeia polimérica do polifosfato. O espectro que caracterizam a cadeia polimérica apresentou alterações, na forma de deslocamentos conforme o íon metálico utilizado, confirmando

que a interação eletrostática entre o íon positivo e a cadeia negativa é dependente do cátion.

FIGURA 4- Espectros vibracionais dos coacervatos a partir de polifosfato de sódio e sais de cloreto, na forma de pastilhas de KBr.

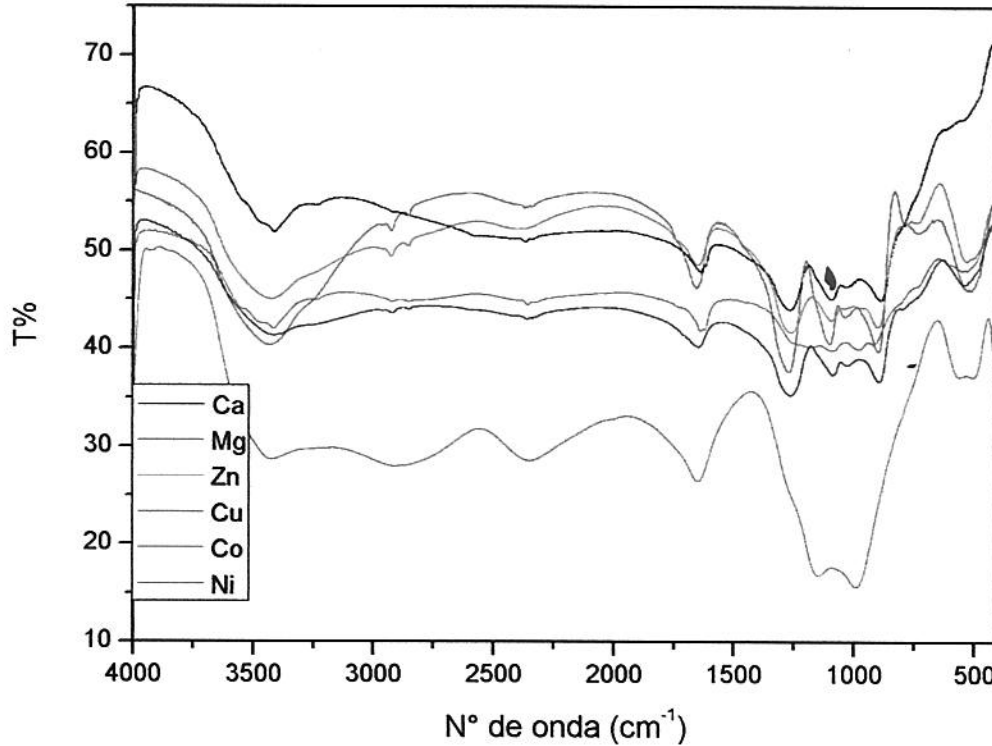


Tabela 5- Comparação entre as bandas dos grupos estruturais correspondentes aos fosfatos dos coacervatos observadas nos espectros vibracionais.

Grupos fosfatos	Ca	Mg	Zn	Cu	Co	Ni
$\nu_{as}(\text{P-O-P})$ (linear)	-	726	719	-	733	-
$\nu_s(\text{P-O-P})$ (linear)	891	901	974	898	905	890
$\nu_s(\text{PO}_3)$ (terminal)	1088	1090	1084	1088	1090	1084
$\nu_{as}(\text{PO}_2^-)$ (meio cadeia)	1263	1266	1235	1255	1255	1263

Onde: ν_{as} = estiramento assimétrico e ν_s = estiramento simétrico

Através da espectroscopia vibracional foi possível verificar que as bandas, atribuídas aos grupos de PO_2 sofre deslocamento para regiões de maior energia. Por exemplo, nas bandas em torno de 1263 cm^{-1} (para o Cálcio e o Níquel), conferida aos grupos PO_2^- -(meio da cadeia) sofre um deslocamento para regiões de maior energia, essa tendência sugere que a interação ocorre no meio da cadeia uma vez que ao longo da

cadeia encontramos as cargas negativas. Esse deslocamento se justifica pelo o fato de que a cadeia deixou de ser linear e tornou-se enovelar.

Análise Reológica

A técnica baseia-se em aplicar uma força ou tensão com o auxílio de um pistão de rotação controlável em uma amostra depositada em um suporte fixo (uma placa metálica) a fim de gerar uma deformação no material, dependente da constituição deste. E o que diferencia um fluido do outro é a velocidade com a qual a deformação aumenta em relação ao tempo (também chamada de tensão de cisalhamento), (MELO, 2011).

Os coacervatos foram analisados por Reologia de fluxo contínuo, uma limitação observada durante a experimentação foi o comportamento do material que, por vezes, gelifica antes do término da análise de 5 minutos impedindo que o pistão rotacione livremente e, assim influenciando no resultado da análise, (MELO, 2011).

O polifosfato de sódio não foi analisado isoladamente devido a elevada afinidade deste por metais (material que constitui a base a serem depositadas as amostras) que representaria um risco ao suporte (metálico) usado para a realização dos experimentos para efeito de comparação com os coacervatos.

As medidas reológicas dos coacervatos foram analisadas após o processo de coacervação de 3 horas e um tempo adicional para que os sistemas (entenda como sobrenadante e coacervato) entrassem em equilíbrio. É sabido que cadeias poliméricas lineares como a do polifosfato contribuem para uma elevação da viscosidade do sistema (MORRIS, 1995 *apud* MELO, 2011), porém este efeito na viscosidade para as amostras de coacervato a partir de polifosfato é dependente do ânion e do cátion utilizado (SINGH 2007, *apud* MELO, 2011).

Os coacervatos analisados por reologia de fluxo contínuo foram analisados em função do mesmo ânion, cloreto, plotados na figura 5, a fim de analisar a influência da escolha do íon metálico via coacervação simples.

De acordo com as curvas reológicas, propõe-se a seguinte ordem, crescente, de viscosidade:

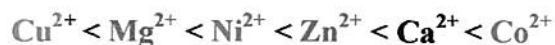
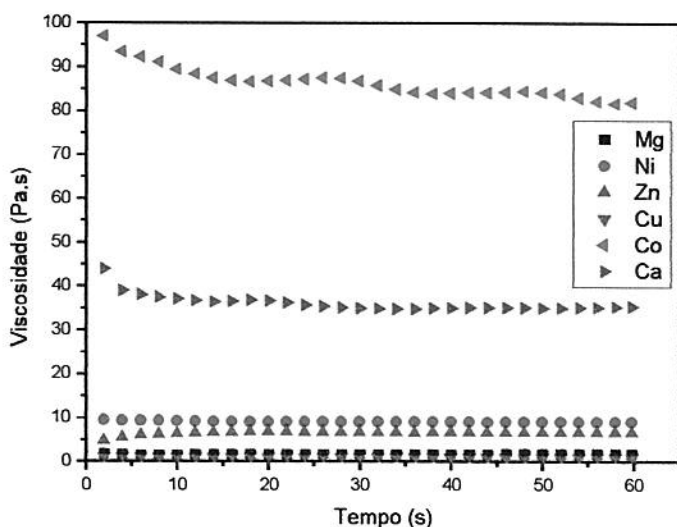


FIGURA 5- Curvas de fluxo contínuo dos coacervatos a partir de sais de cloreto preparados.

A viscosidade dos diferentes sistemas coloidais pode ser relacionada com as grandezas de raio iônico e entalpia de hidratação e assim, sugerir quais íons metálicos apresentam maior interação com a cadeia aniônica do polifosfato de sódio. Pois uma elevada viscosidade, ou seja, resistência à fluidez pode ser entendida como uma consequência de uma elevada interação entre as cargas do cátion divalente e a cadeia polimérica justificada por valores de raio mais elevados em consonância com valores de entalpia menos negativos.

CONCLUSÃO

A formação dos coacervatos depende da escolha do cátion adicionado à solução de polifosfato de sódio, onde os valores do grau de hidratação e o raio iônico do cátion apresentou influência na formação dos coacervatos, pois sugere uma maior ou menor interação com a cadeia polimérica do polifosfato, resultando uma variação no volume do coacervato formado.

Os coacervatos simples e mistos foram analisados através das técnicas de caracterização: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV) e Análise Reológica.

Na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), os coacervatos apresentaram vestígios brancos visíveis, esses vestígios na amostra são resultados da reação do polifosfato de sódio (NaPO_3)_n que ao reagir com o cloreto (MCl_2), formou cloreto de sódio. Além disso, notou-se a tendência de que quanto maior for o raio iônico do metal maior é a presença do metal no sistema.

Na Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV), foi percebido que a posição das bandas que caracterizam a cadeia polimérica apresentou alterações, na forma de deslocamentos conforme o íon metálico utilizado, confirmando que a interação eletrostática entre o íon positivo e a cadeia negativa é dependente do cátion.

Na análise reológica os coacervatos foram analisados por Reologia de fluxo contínuo, uma limitação observada durante a experimentação foi o comportamento do material que, por vezes, gelifica antes do término da análise de 5 minutos impedindo que o pistão rotacione livremente e, assim influenciando no resultado da análise.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BROW, R. K. Review: The structure of simple phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline solids*, v. 263-264, p. 1-28, **2000**.

DIAS FILHO, F. A. Preparação e Caracterização de colóides e vidros a base fosfatos dopados com íons lantanídeos via coacervação. Tese de Doutorado. Araraquara SP, **2003**.

EL HEZZAT, M. et al. Structure and ac conductivity of sodium-lead-cadmium metaphosphate glasses. *Materials Letters*, v. 58, n. 1-2, p. 60-66, jan. **2004**.

MELO, Ana Danielle de Queiroz Estudo da utilização de coacervatos de polifosfato de sódio na obtenção de materiais com nanopartículas metálicas e magnéticas. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará. Química inorgânica, **2011**.

MORRIS, V.J. Food gels played by polysaccharides. *Chemistry and industry*, London, v. 4, p. 159-164, 1995.

OTAIGBE, J.U. Linear rheology of multi-cation polyphosphate glasses. *Journal of non-crystalline solids*, v. 263&264, p. 202-206, **2000**.

PEREIRA, Júlio César Bezerra. Estudo físico – químico do polifosfato de sódio visando sua aplicação em formulações para nutrição parenteral. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. Ciências Farmacêuticas, p.22–31, **2007**.

SCHARAMM, G. Reologia e Reometria: Fundamentos teóricos e práticos. Artliber Editora. São Paulo, 2ª Edição, 2006.

SINGH, S.S.; ASWAL, V.K.; BOHIDAR, H.B. Structural studies of agar–gelatin complex coacervates by small angle neutron scattering, rheology and differential

scanning calorimetry. International Journal of Biological Macromolecules, v. 41, p. 301–307, 2007.

WILLOT, G., GOMEZ, F., VAST, P., ANDRIES, V., MARTINES, M., MESSADDEQ, Y., POULAIN, M. Preparation of zinc sodium polyphosphates glasses from coarcevates precursors. Characterisation of the obtained glasses, and their applications. Académie des sciences. Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS, C.R. Chimie 5, p. 899-906, 2002.

AGRADECIMENTOS

- Ao pai celestial, por conceder-me força, coragem, perseverança para enfrentar as dificuldades com paciência, sabedoria e serenidade, pela presença-incontestável em minha vida;
- Aos meus pais (José e Maria) por me proporcionarem amor, dedicação, proteção e educação – Amor puro e verdadeiro;
- Aos meus irmãos: Mikael, José Michel e minha irmã Maria Mirian pela paciência e por esse amor forte e verdadeiro que sentimos um pelo o outro - Descrever o que sinto por cada um é algo que ainda não conseguir aprender a escrever o quanto eu os AMO, mas sei que sinto um sentimento muito forte no meu peito;
- A minha orientadora, Prof^a. Ms. Ana Danielle a quem eu tenho grande respeito e admiração, pelos conhecimentos transmitidos (discursões e sugestões), pela paciência e pela confiança dedicada;
- A todos os meus professores pelos ensinamentos científicos, pela amizade, pelos momentos agoniados, enfim por tudo. Em especial a um professor que me dizia que para passar na defesa teria que SUAR SANGUE' esse professor de informática não foi Jean Carlos C. Alencar.
- Ao Instituto federal de Educação, Ciência e tecnologia – Campus Ouricuri – PE, pela minha formação profissional;
- A Universidade Federal do Ceará pelo acolhimento e por ter aceitado realizar as análises da minha pesquisa;
- A todos que me ajudaram na construção desse sonho!

Forte abraço a Todos, muito OBRIGADO!!!