



Eclética Química

versão impressa ISSN 0100-4670

Eclet. Quím. v.27 n.special São Paulo 2002

doi: 10.1590/S0100-46702002000200026

Influência do pH na estabilidade dos coacervatos de prata como precursores vítreos

Influence of the pH in the stability of the silver coacervate by vitreous precursors

Bianca Montanari; Pierre Vast; Marco Antonio Utrera Martines; Sidney José Lima Ribeiro; Younes Messaddeq

Departamento de Química Geral e Inorgânica - Instituto de Química - UNESP - 14801-970 - Araraquara - SP - Brasil

Meu SciELO

Serviços customiz

Serviços Personaliza

Artigo

- Artigo em XML
- Referências do art
- Como citar este ar
- Curriculum ScienT
- Tradução automat
- Enviar este artigo

Indicadores

Links relacionados

Bookmark

RESUMO

Neste trabalho, usando o processo de coacervação, foi estudado o sistema $\text{NaPO}_3/\text{AgNO}_3/\text{H}_2\text{O}$. Det domínio de coacervação a partir de diferentes concentrações de NaPO_3 e AgNO_3 e a influência do p estabilização do coacervato foi determinada. Os coacervatos obtidos em pH ~ 5 apresentam maior estabilidade.

Palavras-chave: coacervato, vidros e fosfatos

ABSTRACT

In this work, using coacervation process, the influence of the pH in the stability of the coacervates $\text{NaPO}_3/\text{AgNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ system was studied. The coacervate domain was established using different cor NaPO_3 and AgNO_3 and the influence of the pH in the stability of the coacervate was putforward. The obtained at pH ~ 5 present highest stability.

Keywords: coacervate, glasses and phosphates

Introdução

Vidros contendo partículas de prata têm sido estudados durante vários anos. Uma propriedade óptica chama a atenção no âmbito de suas aplicações, no campo de materiais de interesse tecnológico: a propriedade fotocromática. Diversos processos foram usados para o controle do tamanho de partícula, seja por radiação X ou por radiação na faixa espectral de UV. Recentemente, vários estudos têm desenvolvido novos processos de preparação no intuito de obter um melhor controle do tamanho de partículas. Como exemplo, a microencapsulação de partículas insolúveis^[11,1] ou líquidos imiscíveis^[8], a fim de controlar a reatividade. Como rota coloidal de preparação destes materiais permite controlar o tamanho e a forma. Como os fosfatos monoméricos não se condensam em solução aquosa, o processo de coacervação de polifosfatos é proposto como método de obtenção de vidros de fosfatos a partir de solução aquosa de precursores vítreos a partir de coacervatos de polifosfatos vem sendo estudada por Vast et al^[13]. Coacervação é bastante empregada nas indústrias agro-químicas^[2] e alimentícia, cosmética^[10] e farmacêutica^[12,3]. No entanto, esta técnica é pouco empregada em química inorgânica, mas é muito utilizada para preparação de vidros, pois envolve temperatura de tratamento térmico baixa e leva a boa hora.

Para os polifosfatos, os coacervatos podem ser obtidos pela adição de etanol e cloreto de magnésio a soluções do sal de Graham^[13].

A característica importante dos coacervatos de polifosfatos, para este trabalho, reside na potencial aplicação do método para obtenção, homogeneização e controle do tamanho de partículas em vidros^[6].

No presente trabalho, foi estudado o sistema $\text{NaPO}_3/\text{AgNO}_3/\text{H}_2\text{O}$. O domínio de coacervação foi determinado e a influência do pH na estabilidade dos coacervatos foi estabelecida.

Material

Neste trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- Bureta graduada de 10 mL;
- Béqueres de 50 e 100 mL;
- Agitador magnético;
- Luvas cirúrgicas (proteção contra soluções de prata utilizadas);
- Balões volumétricos de 25, 50, 100 e 250 mL para preparo de soluções;
- Soluções dos seguintes sais: polifosfato de sódio (sal de Graham) e nitrato de prata.

Métodos

Determinação do domínio de estabilidade:

Na determinação do domínio de estabilidade, utilizamos a seguinte metodologia: a solução de nitrato de prata foi adicionada, gota a gota, a um volume de 25 ml de solução de polifosfato de sódio (sal de Graham).

constante agitação utilizando-se um agitador magnético e temperatura constante (22°C), até a formação do coacervato. (Figura 1).

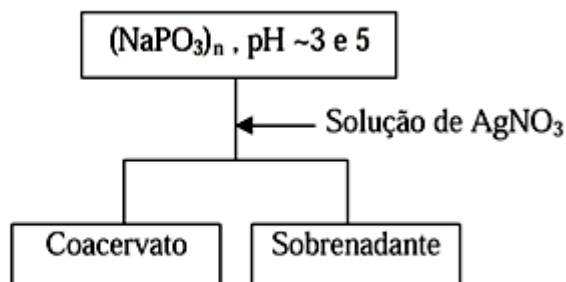


FIGURA 1-Representação esquemática do método de preparação.

Influência do pH:

Ajustou-se o pH das soluções de partida de polifosfato de sódio (pH ~3 e 5) com ácido nítrico conc

Resultados

Influência do pH

Partindo de uma solução aquosa, de polifosfato de sódio 4 mol/L e nitrato de prata 2 mol/L, a pH - observou-se a formação de um precipitado de coloração amarela, estável. Este precipitado formado ortofosfato de prata (AgPO_3) que apresenta uma constante de solubilidade, $K_{ps} = 8,89 \cdot 10^{-17}$ [9], ou 12,05. O ortofosfato de prata é solúvel em ácidos [9]. Quando se ajusta a mesma solução, em pH ~ resulta na formação de ortofosfato de prata. Observa-se que em pH ~ 5, ou inferior, formam-se cc Então, no intuito de determinar o domínio de estabilidade desses coacervatos construiu-se o limite coacervação, partindo de uma solução de polifosfato em pH ~ 3 e 5.

Formação do coacervato com a adição da solução de AgNO_3

Com o auxílio de uma bureta graduada de 10mL, adicionou-se, gota à gota, a solução de AgNO_3 à $(\text{NaPO}_3)_n$, sob agitação constante (agitador magnético). Rapidamente inicia-se a formação de um precipitado branco. Então, depois de um certo tempo, a formação e a estabilização do coacervato puderam ser devido à propriedade do polifosfato de formar complexos solúveis relativamente estáveis entre me [13].

Características dos coacervatos

Os coacervatos obtidos a partir do sistema a pH ~ 3 são transparentes e os obtidos a partir do sistema também são transparentes, mas observa-se a formação de um precipitado branco, tornando-se um precipitado constituído por 3 fases: sobrenadante (fase menos densa), coacervato (fase intermediária) e precipitado (fase mais densa). Isso se deve à parcial estabilidade dos íons Ag^+ adicionados. O precipitado branco formado a pH ~ 5 é estável.

Domínio de estabilidade - $(\text{NaPO}_3)_n / \text{AgNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$

Foram feitos vários ensaios, controlando-se temperatura (22°C). Fez-se uma média dos valores do melhor resultado.

A adição da solução de AgNO_3 é feita lentamente, sob agitação constante, pois primeiramente, observa-se a formação de um precipitado branco que, após um longo período de tempo, resulta na formação do

Através dos volumes gastos de solução de nitrato de prata, calculou-se as porcentagens molares dos componentes envolvidos nos sistemas ([Tabelas 1 e 2](#)).

TABELA 1. Valores calculados referentes ao número de mols, n , e % molar dos componentes envolvidos no sistema a pH ~ 3.

| n_{AgNO_3} (mol) | $n_{(\text{NaPO}_3)_n}$ (mol) | $n_{\text{H}_2\text{O}}$ (mol) | % AgNO_3 | % $(\text{NaPO}_3)_n$ | % H_2O |
|---------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------|-----------------------|------------------------|
| 0,0197 | 0,05 | 2,48 | 0,772 | 1,96 | 97,3 |
| 0,0269 | 0,1 | 2,88 | 0,896 | 3,33 | 95,8 |
| 0,0175 | 0,05 | 1,87 | 0,902 | 2,58 | 96,5 |
| 0,0271 | 0,1 | 2,14 | 1,20 | 4,42 | 94,4 |
| 0,0167 | 0,05 | 1,70 | 0,945 | 2,84 | 96,2 |
| 0,0258 | 0,1 | 1,86 | 1,30 | 5,03 | 93,7 |
| 0,0160 | 0,05 | 1,61 | 0,955 | 2,98 | 96,1 |
| 0,0260 | 0,1 | 1,75 | 1,40 | 5,34 | 93,3 |

TABELA 2-Valores calculados referentes ao número de mols, n , e % molar dos componentes envolvidos no sistema.

| n_{AgNO_3} (mol) | $n_{(\text{NaPO}_3)_n}$ (mol) | $n_{\text{H}_2\text{O}}$ (mol) | % AgNO_3 | % $(\text{NaPO}_3)_n$ | % H_2O |
|---------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------|-----------------------|------------------------|
| 0,0156 | 0,050 | 2,25 | 0,675 | 2,16 | 97,2 |
| 0,0335 | 0,10 | 3,23 | 0,994 | 2,97 | 96,0 |
| 0,0434 | 0,15 | 3,78 | 1,09 | 3,77 | 95,1 |
| 0,0239 | 0,20 | 2,70 | 0,816 | 6,83 | 92,4 |
| 0,0177 | 0,050 | 1,87 | 0,912 | 2,58 | 96,5 |
| 0,0272 | 0,10 | 2,14 | 1,20 | 4,42 | 94,4 |
| 0,0205 | 0,15 | 1,95 | 0,967 | 7,07 | 92,0 |
| 0,0185 | 0,20 | 1,89 | 0,876 | 9,47 | 89,7 |
| 0,0150 | 0,05 | 1,66 | 0,870 | 2,90 | 96,2 |
| 0,0177 | 0,10 | 1,71 | 0,969 | 5,47 | 93,6 |
| 0,0228 | 0,15 | 1,80 | 1,15 | 7,59 | 91,3 |
| 0,0168 | 0,20 | 1,69 | 0,880 | 10,5 | 88,6 |
| 0,0158 | 0,050 | 1,60 | 0,948 | 3,00 | 96,1 |
| 0,0196 | 0,10 | 1,65 | 1,11 | 5,64 | 93,3 |
| 0,0214 | 0,15 | 1,68 | 1,16 | 8,11 | 90,7 |
| 0,0196 | 0,20 | 1,65 | 1,05 | 10,7 | 88,3 |

→ Solução de polifosfato: pH ~ 3

Com os valores das porcentagens molares dos componentes, [Tabela 1](#), construiu-se o diagrama de domínio de estabilidade, [Figura 2](#), referente ao sistema $(\text{NaPO}_3)_n/\text{AgNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ pH ~ 3.

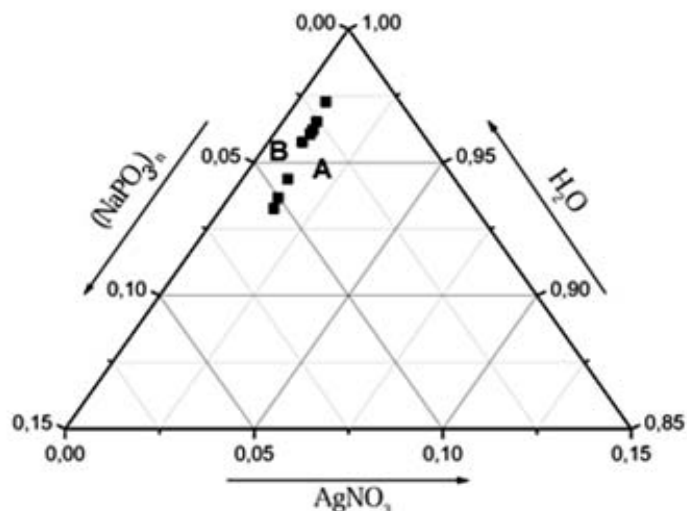


FIGURA 2—Diagrama ternário do domínio de estabilidade referente às porcentagens molares do sistema $(\text{NaPO}_3)_n/\text{AgNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ com $\text{pH} \sim 3$.

Na região B, tem-se um sistema monofásico (sol) e na região A, tem-se a formação do coacervato

→ **Solução de polifosfato: $\text{pH} \sim 5$**

Não foi necessário o ajuste do pH, pois as soluções de polifosfato de sódio têm $\text{pH} \sim 5$.

Com os valores das porcentagens molares dos componentes, [Tabela 2](#), construiu-se o diagrama de domínio de estabilidade, [Figura 3](#), referente ao sistema $(\text{NaPO}_3)_n/\text{AgNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ $\text{pH} \sim 5$.

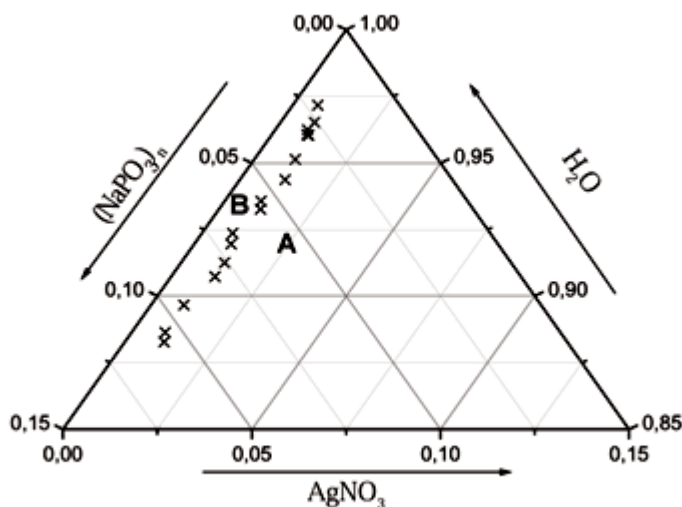


FIGURA 3—Diagrama ternário do domínio de estabilidade referente às porcentagens molares do sistema $(\text{NaPO}_3)_n/\text{AgNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ com $\text{pH} \sim 5$.

Na região B, tem-se um sistema monofásico (sol) e na região A, tem-se a formação do coacervato

Para maior visualização, construiu-se o diagrama ternário a seguir com os resultados obtidos.

Discussão

Neste trabalho, numa primeira etapa, foram estabelecidas as condições termoquímicas dos coacer seguida, foi estudado o efeito do pH na estabilização do domínio de coacervação. Sabendo que o p densidade de carga no meio coloidal da natureza orgânica contendo grupos ionizáveis. No caso de macromoléculas de origem mineral, o pH tem efeito na modificação de grupos terminais das molé específico dos polifosfatos estes apresentam dois hidrogênios ionizáveis. O primeiro corresponde a fortes que são os grupos médios e o segundo aos ácidos fracos que são os grupos terminais. Isto é formação de coacervatos à base de fosfatos apenas em meio ácido^[4,5], enquanto que em meio bás géis.

No nosso caso, os sistemas $(\text{NaPO}_3)_n/\text{AgNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ em $\text{pH} \sim 3$, observa-se um menor limite de coac (Figura 4), não possibilitando a formação de coacervatos de prata a partir de soluções muito conce polifosfato de sódio (6 e 8 mol/L). À medida que o pH aumenta até 5, isto é, acompanhado por um viscosidade, permitindo assim, a estabilização do coacervato de prata, conseqüentemente, um pre branco é formado. Podemos pensar que neste caso temos um aumento da densidade de carga rela a evolução de pH, levando à formação de cadeias mais longas.

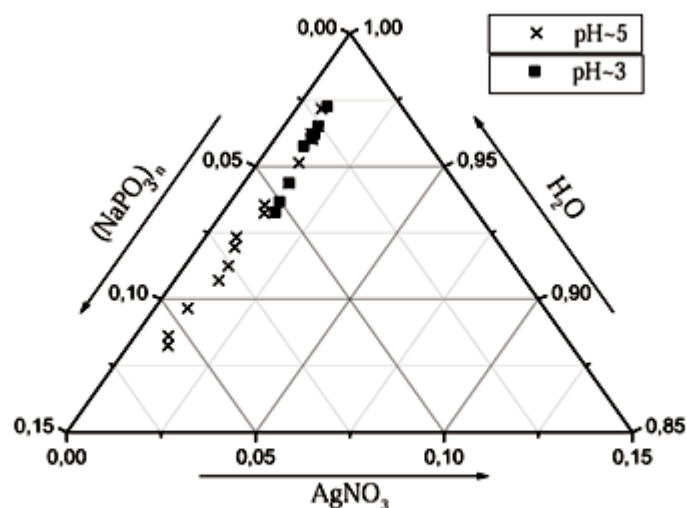


FIGURA 4—Diagrama ternário do domínio de estabilidade referente às porcentagens molares do sistema $(\text{NaPO}_3)_n/\text{AgNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ com $\text{pH} \sim 3$ e $\text{pH} \sim 5$.

A partir dos dados obtidos pode-se observar o efeito de pH na estabilização de coacervatos. Em to sistemas, os coacervatos podem ser obtidos somente a $\text{pH} < 6$.

A estabilização das condições de coacervação é muito importante, pois pode levar a preparação de tamanho controlado de partículas de prata^[14]. Outro ponto importante dos coacervatos de prata é dos mesmos para revestimento de materiais metálicos operando na faixa de temperatura de 400 a

Conclusão

Foi mostrado a influência do pH na estabilização dos coacervatos no sistema $(\text{NaPO}_3)_n/\text{AgNO}_3/\text{H}_2\text{O}$. que os coacervatos em pH ~ 5 são os precursores mais adequados pois apresentam maior região de estabilidade. Este estudo é muito promissor para a obtenção de partículas de prata com tamanho bem controlado.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro ao projeto e B. Montanari agradece à bolsa de pesquisa pela FAPESP.

Referências Bibliográficas

- 1 ARSHADY, R. Microspheres and Microcapsules, a survey of manufacturing techniques.2. *Coacervates*. *Eng.Sci.*, v.30, p.905-914, 1990. [[Links](#)]
- 2 BUNGENBERG de Jong, H.G.; KRUYST, H.R. *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch*, v.32, p.849, 1929. GOMEZ, F.; *Gestion d un procédé de vitrification de métaux à partir de coacervates de polyphosphates*. Compiègne, 1998. 239p. Tese (Doutorado) – Université de Technologie de Compiègne. [[Link](#)]
- 3 CHUKWA, A.; AGRWAL, S.P.; ADIKWU, M.U.; S.T.P. *Pharma Sciences*, v.1, n.2, p.117-120, 1991. GOMEZ, F.; *Gestion d un procédé de vitrification de métaux à partir de coacervates de polyphosphates*. Compiègne, 1998. 239p. Tese (Doutorado) – Université de Technologie de Compiègne. [[Link](#)]
- 4 DEFOONTAINES, B.; DEFFONTAINES-FOUREZ, M.; VAST, P. *Silicates industriels*, 1994, LIX (3-4) [[Links](#)]
- 5 DRAOUI, M. *Application du procédé sol-gel® verre à l obtention de matériaux phosphates utilisables en biomédical*. *Spectrochimie Inorganique*, 1975. 27p. Tese (Doutorado) – Université des Sciences et de Lille. [[Links](#)]
- 6 FILHO, F.A.D. *Preparação e caracterização de vidros e filmes a base de fosfatos dopados com Eu*. Araraquara, Tese de Doutorado sob orientação do Prof. Dr. Sidney J.L. Ribeiro (em anexo) Instituto de Química de Araraquara/ UNESP. [[Links](#)]
- 7 GOMEZ, F. *Gestion d un procédé de vitrification de métaux à partir de coacervates de polyphosphates*. Compiègne, 1998. 239p. Tese (Doutorado) – Université de Technologie de Compiègne. [[Link](#)]
- 8 GREEN, B.K.; SCHLEICHER, L. *Oil containing microscopic capsules and method of making them*. 2800 457, 1957 07 23. Apud GOMEZ, F.; *Gestion d un procédé de vitrification de métaux à partir de coacervates de polyphosphates*. Compiègne, 1998. 239p. Tese (Doutorado) – Université de Technologie de Compiègne. [[Links](#)]
- 9 LIDE, D.R. *HANDBOOK of Chemistry and Physics*, 80th edition, 1999. [[Links](#)]
- 10 MAGILL, M. *Cosmet. Toiletries*, v.105, n.6, p.59-62, 1990. Apud GOMEZ, F.; *Gestion d un procédé de vitrification de métaux à partir de coacervates de polyphosphates*. Compiègne, 1998. 239p. Tese (Doutorado) – Université de Technologie de Compiègne. [[Links](#)]
- 11 MISTRY. *Coacervation Process*, European Patent, 9300 533, 16 mar. 1993. Apud GOMEZ, F. *Gestion d un procédé de vitrification de métaux à partir de coacervates de polyphosphates*. Compiègne, 1998. 239p. Tese (Doutorado) – Université de Technologie de Compiègne. [[Links](#)]

12 MORTADA, S.A.M. *J. Pharm. Sci.*, v.3, n.1, p.1-5, 1989. Apud GOMEZ, F. *Gestion d un procédé vitrification de métaux à partir de coacervates de polyphosphates*. Compiègne, 1998. 239p. Tese (Université de Technologie de Compiègne).

13 VAST, P.; BARBIEUX, F.; GOMEZ, F. Les verres de phosphates: une methode originale de prépa finalité industrielle. *Verre*, v.2, n.3, p.3-10, 1996. [[Links](#)]

14 WILLOT, G. *Les verres de phosphates de zinc et d argent : une solution puor l émailage des température inférieure à 500°C*. Compiègne, 1999. 39p. Dissertação (Mestrado) – Université de Te Compiègne. [[Links](#)]

Recebido em 04.01.2002

Aceito em 19.03.2002



Todo o conteúdo do periódico, exceto onde está identificado, está licenciado sob uma [Licença Cre](#)

Eclética Química

Instituto de Química / UNESP
14801-970 Araraquara SP Brazil
Tel.: +55 16 3301-6636

 e-Mail

ecletica@iq.unesp.br