

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Thaís Lourenço Oliveira**

**Síntese e caracterização de coacervatos de polifosfatos e seus produtos de decomposição  
térmica**

Juiz de Fora

2022

**Thaís Lourenço Oliveira**

**Síntese e caracterização de coacervatos de polifosfatos e seus produtos de decomposição  
térmica**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.  
Área de concentração: Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Antonio Pereira da Silva

Juiz de Fora

2022

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Oliveira, Thaís Lourenço.

Síntese e caracterização de coacervatos de polifosfatos e seus produtos de decomposição térmica / Thaís Lourenço Oliveira. -- 2022.

64 f. : il.

Orientador: Maurício Antonio Pereira Silva

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2022.

1. Caracterização. 2. Ácido telúrico. 3. Degradação. 4. Polofosfatos. 5. Coacervatos. I. Silva, Maurício Antonio Pereira, orient. II. Título.

**Thaís Lourenço Oliveira**

**Síntese e caracterização de coacervatos de polofosfatos e seus produtos de decomposição térmica**

Dissertação apresentada Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração:

Aprovada em 24 de fevereiro de 2022

**BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Maurício Antonio Pereira da Silva - Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira

Universidade Federal de Juiz de Fora

Dr. Douglas Faza Franco

Universidade Estadual Paulista - Araraquara



Documento assinado eletronicamente por **Maurício Antonio Pereira da Silva, Professor(a)**, em 24/02/2022, às 11:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Fernando Cappa de Oliveira, Professor(a)**, em 24/02/2022, às 11:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **DOUGLAS FAZA FRANCO, Usuário Externo**, em 24/02/2022, às 11:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf ([www2.ufjf.br/SEI](http://www2.ufjf.br/SEI)) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **0684291** e o código CRC **0A010806**.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer à minha família, minha mãe, meu pai, minha filha e a Mônica que, são o meu suporte e a minha base, que me apoiaram durante essa jornada nada fácil, que apesar das dificuldades sempre me motivaram a continuar.

Ao meu namorado Gustavo Henrique, por ser meu companheiro e sempre me motivar a não desistir dos meus objetivos. Te amo!

A todos os meus amigos que compartilharam de minha jornada durante todo esse tempo, sem vocês eu não teria trilhado metade do caminho que trilhei, um abraço especial para o trio tobogã (Paulo e William) meus “memeamigosarianos”, para os mestrados do amor (Hugo e Nathalia), para o bonde do Ludwig (Daphne, Paulo, Guilherme, Hudson, Luã, Nathalia, Pâmella, Perrel e William), para a República do Cortiço que me acolheu (Beatriz, Hugo e Paulo), para a Juliana, Marina e Marcella amigas da faculdade para a vida.

Ao meu orientador Dr. Maurício Pereira Antonio da Silva por todo suporte desde meus Projetos I e II na graduação e por ter me dado a oportunidade de continuar esse trabalho no meu mestrado. Obrigada pelo apoio e pela ajuda na resolução dos problemas. Ao Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira, que apesar de não ter sido meu coorientador foi muito importante para o meu trabalho, obrigada por me ceder o ácido telúrico, material de estudo desse trabalho.

Aos profs. Drs. Gustavo Andrade e Rodrigo Stephani por participarem da minha qualificação e terem aberto minha visão para o meu trabalho.

Aos profs. Drs. Luiz Fernando e Douglas Franco por aceitarem meu convite para a minha defesa do mestrado.

Às agências de fomento, CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo auxílio financeiro que propiciou a realização desse projeto. E também à Universidade Federal de Juiz de Fora.

## RESUMO

No presente trabalho foram estudadas as relações entre a estrutura e a decomposição de coacervatos de polifosfatos. Os coacervatos são materiais amorfos transparentes e obtidos através do processo de coacervação de soluções de polifosfato de sódio  $(\text{NaPO}_3)_n$  utilizando um eletrólito como por exemplo o cloreto de cálcio  $(\text{CaCl}_2)$ . Pela grande importância científica e tecnológica dos polifosfatos e dos coacervatos, houve o interesse da tentativa de incorporação de novas estruturas químicas aos coacervatos, como o ácido telúrico  $[\text{Te}(\text{OH})_6]$ . Foram obtidos novos coacervatos de polifosfatos de cálcio e telúrio, através da reação de coacervação entre as cadeias polifostáticas, íons cálcio e ácido telúrico aquoso. A incorporação do ácido telúrico ao coacervato ocorreu por dois métodos diferentes. Estudos de Espectroscopia Raman e Infravermelho, RMNES do núcleo do  $^{31}\text{P}$  e Difração de raio X, foram feitos para se avaliar as propriedades estruturais dos materiais e os seus respectivos produtos de degradação por ação do tempo e da temperatura. Este trabalho mostra mudanças nas diferentes conectividades entre o oxigênio e o grupo  $[\text{PO}_4^{2-}]$  e foi possível propor estruturas para as decomposições dos coacervatos através das espécies tetraédricas ( $\text{Q}^0$ ,  $\text{Q}^1$ ,  $\text{Q}^2$  e  $\text{Q}^3$ ).

**Palavras-chave:** Coacervatos. Ácido telúrico. Degradação. Caracterização.

## ABSTRACT

In the present work, the relationships between the structure and the decomposition of polyphosphate coacervates were studied. Coacervates are transparent amorphous materials obtained through the process of coacervation of sodium polyphosphate  $(\text{NaPO}_3)_n$  solutions using an electrolyte such as calcium chloride ( $\text{CaCl}_2$ ). Due to the great scientific and technological importance of polyphosphates and coacervates, there was interest in the attempt to incorporate new materials into coacervates, such as telluric acid  $[\text{Te}(\text{OH})_6]$ . New polyphosphate coacervates of calcium and tellurium were obtained through the coacervation reaction between the polyphosphate chains, calcium ions and aqueous telluric acid. The incorporation of telluric acid into coacervate occurred by two different methods. Raman and Infrared Spectroscopy,  $^{31}\text{P}$  NMR and X-Ray Diffraction studies were carried out to evaluate the structural properties of the materials and their respective degradation products by the action of time and temperature. This work shows changes in the different connectivity between oxygen and the  $[\text{PO}_4^{2-}]$  groups and it was possible to propose structures for the decomposition of coacervates through tetrahedral species ( $\text{Q}^0$ ,  $\text{Q}^1$ ,  $\text{Q}^2$  and  $\text{Q}^3$ ).

**Keywords:** Coacervates. telluric acid. Degradation. Characterization.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Amostra da rocha Fosforita, de coloração bege a amarela com teor de 35,37% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . .....	15
Quadro 1 - Técnicas de Análise Térmica e suas propriedades físicas medidas.....	31
Fluxograma 1 - Breviário do trabalho proposto.....	37
Figura 2 - Principais usos e aplicações dos fosfatos e seus derivados.....	17
Figura 3 - Íons fosfatos lineares .....	18
Figura 4 - Íons fosfatos cíclicos.....	18
Figura 5 - Sítios tetraédricos presentes em fosfatos. ....	19
Figura 6 - Estrutura química com grau de polimerização n. ....	20
Figura 7 - Proposta estrutural para o coacervato com seu íon metálico M <sup>2+</sup> .....	21
Figura 8 - Ilustração bidimensional: (A) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (B) mesmo composto representado pela rede do vidro, que apresenta a ausência de simetria e periodicidade.....	25
Figura 9 - Esquema da metodologia da obtenção do coacervato de cálcio. ....	34
Figura 10 - Espectro Raman do Polifosfato de sódio e Coacervato de cálcio, λ <sub>o</sub> = 1064 nm. ....	38
Figura 11 - Espectros Raman dos Coacervatos de Cálcio sem tratamento térmico e com tratamento térmico nos tempos 0,5 h, 1 h, 2 h e 5 h, λ <sub>o</sub> = 1064 nm. ....	40
Figura 12 - Espectros no Infravermelho dos Coacervatos de Cálcio sem tratamento térmico e com tratamento térmico nos tempos 0,5 h, 1 h, 2 h e 5 h.....	41
Figura 13 - Difrátogramas do coacervatos de cálcio sem tratamento térmico e com tratamento térmico em diferentes tempos. ....	42
Figura 14 - RMNES <sup>31</sup> P das amostras de coacervato de cálcio sem e com tratamento térmico à 200 °C em t = a) 0,5 h; b) 1 h, c) 2 h e d) 5 h. ....	43
Figura 15 - Comparação dos espectros de RMNES <sup>31</sup> P das amostras de coacervato de cálcio sem e com tratamento térmico em diferentes tempos. ....	46
Figura 16 - Espectro Raman do Coacervato de Cálcio com variação de temperatura em T = 30, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 °C, λ <sub>o</sub> = 633 nm .....	48
Figura 17 - Espectro Raman do coacervato de cálcio, da decomposição do coacervato de cálcio à temperatura ambiente, λ <sub>o</sub> = 1064 nm.....	49
Figura 18 - Curva TG (vermelho) e curva DSC (preto) do Ácido Telúrico.....	50
Figura 19 - Tratamento térmico do ácido telúrico em diferentes temperaturas T = 150, 400, 450 e 500 °C, λ <sub>o</sub> = 1064 nm. ....	52

Figura 20 - Raman do (TeOH <sub>6</sub> ) com tratamento térmico à 500 °C com o Raman do TeO <sub>2</sub> , λ <sub>o</sub> = 1064 nm.....	53
Figura 21 - Espectros Raman do Ácido telúrico, do Coacervato de cálcio e do Coacervato com ácido telúrico, λ <sub>o</sub> = 1064 nm. ....	54
Figura 22 - Espectros Raman do Coacervato com ácido telúrico pelos diferentes métodos de obtenção, λ <sub>o</sub> = 1064 nm. ....	55
Figura 23 - Espectros Raman da decomposição térmica do Coacervato com ácido telúrico em T = 30, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 °C, λ <sub>o</sub> = 633 nm.....	57
Figura 24 - Espectro Raman do Coacervato com ácido telúrico e da decomposição do coacervato com ácido telúrico com o tempo, λ <sub>o</sub> = 1064 nm. ....	58

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Atribuições dos modos vibracionais do polifosfato de sódio e coacervato de cálcio puro.....	38
Tabela 2 - Decomposição do ácido Telúrico.....	51
Tabela 3 - Atribuições dos modos vibracionais do polifosfato de sódio, coacervato de cálcio puro, ácido telúrico e do composto Coacervato de cálcio + ácido telúrico.....	54
Tabela 4 - Atribuições dos modos vibracionais do ácido telúrico e do composto Coacervato de cálcio + ácido telúrico pelo método 1 e método 2.....	56

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANM	Agência Nacional de Mineração
AT	Ácido Telúrico
Ca <sup>2+</sup>	Íons Cálcio
CaCl	Cloreto de Cálcio
CoacCa	Coacervato de Cálcio
CoacTe	Coacervato de Cálcio com Ácido Telúrico
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
E <sub>T</sub>	Energia Total de uma molécula
E <sub>ele</sub>	Energia Eletrônica
E <sub>vib</sub>	Energia Vibracional
E <sub>rot</sub>	Energia Rotacional
ICTAC	Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria
LSR	Líquido Super Resfriado
Mg <sup>2+</sup>	Íons Magnésio
NaPO <sub>3</sub>	Fosfato de Sódio
(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	Polifosfato de sódio
RMNES	Ressonância magnética nuclear do Estado Sólido
RMNES <sup>31</sup> P	Ressonância magnética nuclear do Estado Sólido do Núcleo do Fósforo 31
v <sub>s</sub>	Estiramento ( <i>stretching</i> )
v <sub>ass</sub>	Estiramento assimétrico ( <i>anti-symmetric stretching</i> )
O	Oxigênio
P	Fósforo
<sup>31</sup> P	Fósforo com número atômico igual a 31
pKa	Constante de ionização do ácido

$\text{PO}_4^{3-}$	Íons Ortofosfatos
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	Íons Pirofosfatos
$Q^i$	Conectividade dos tetraedros dos fosfatos
$\text{Te}(\text{OH})_6$	Ácido Telúrico
TG	Termogravimetria (curva TG)
TT	Tratamento Térmico
$\lambda$	comprimento de onda da radiação
d	Distância entre os planos atômicos
$\theta$	Ângulo de Bragg
n	Ordem de difração
$\omega$	Frequência de precessão,
$\beta_0$	Magnitude do campo magnético estático,
$\gamma$	Razão giromagnética

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>15</b>
2.1	FOSFATOS.....	15
<b>2.1.1</b>	<b>Classificação dos polifosfatos .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Classificação Q' dos fosfatos .....</b>	<b>19</b>
2.2	COACERVATOS DE POLIFOSFATOS .....	19
<b>2.2.1</b>	<b>Vantagens dos coacervatos.....</b>	<b>22</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Característica higroscópica do coacervato .....</b>	<b>22</b>
2.3	ÁCIDO TELÚRICO .....	23
2.4	VIDROS.....	24
2.4.1	DEFINIÇÕES DE VIDRO.....	24
2.4.2	VIDROS DE FOSFATOS .....	26
2.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	26
2.5.1	ESPECTROSCOPIA MOLECULAR.....	26
2.5.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	27
2.5.3	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO .....	28
2.5.4	RAIOS X .....	28
2.5.5	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DO ESTADO SÓLIDO .....	29
2.5.6	ANÁLISE TÉRMICA .....	30
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>33</b>
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	33
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA E ESTRATÉGIAS DE AÇÃO.....</b>	<b>34</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>37</b>
5.1	COACERVATO DE CÁLCIO .....	37
<b>5.1.1</b>	<b>Decomposição isotérmica dos coacervatos de cálcio .....</b>	<b>39</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Decomposição não-isotérmica dos coacervatos de cálcio .....</b>	<b>47</b>
<b>5.1.3</b>	<b>Decomposição do coacervato de cálcio à temperatura ambiente.....</b>	<b>49</b>
5.2	ÁCIDO TELÚRICO .....	50
<b>5.2.1</b>	<b>Coacervato de cálcio com ácido telúrico.....</b>	<b>53</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Decomposição não-isotérmica dos coacervatos com ácido telúrico .....</b>	<b>56</b>
<b>5.2.3</b>	<b>Decomposição do coacervato com ácido telúrico à temperatura ambiente .....</b>	<b>57</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>59</b>

6.1	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	60
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>62</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os coacervatos são materiais amplamente estudados, assim como outros materiais fosfatados, devido às suas importantes propriedades de interesse científico e tecnológico. Podem ser utilizados em diversos setores das indústrias alimentícia, farmacêutica, dentre outras; e da pesquisa, como por exemplo o uso de polifosfato de cálcio como substituto ósseo, além dos vidros a base de fosfatos que possuem propriedades térmicas (baixas temperaturas de fusão e de transição vítrea), biocompatibilidade e solubilidade em soluções aquosas.

Os fosfatos inorgânicos são aqueles nos quais cada átomo de fósforo está cercado por 4 átomos de oxigênio em conformação espacial tetraédrica. Através de estudos com o ácido fosfórico, no século XIX, Graham classificou os como ortofosfatos, pirofosfatos e metafosfatos (FINCH, 2000)

Em geral, entende-se por “coacervação” a separação de fases oriunda da interação entre soluções de um polieletrólito com cátions metálicos em diferentes estados de oxidação. No presente trabalho estudou-se a incorporação de íons telúrio a rede polifosfática do coacervato, além do estudo dos produtos de degradação do material.



## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

Nos tópicos abaixo serão apresentados os referenciais teóricos da literatura científica sobre fosfatos no geral, coacervatos de polifosfatos, ácido telúrico e sobre as técnicas de análise, sendo elas espectroscopia Raman, infravermelho, DRX, RMNES, TG e DSC.

### 2.1 FOSFATOS

O elemento fósforo de símbolo P e número atômico 15, tem sua origem mineral em rochas fosfáticas, chamadas também de apatitas e as fosforitas são uma variedade fibrosa da apatita, sendo essas fontes não renováveis. Grande parte das reservas de rochas fosfáticas do mundo se encontram nos países como Marrocos, Estados Unidos da América, Jordânia, África do Sul e China possuem conjuntamente, cerca de 85% das reservas de rochas fosfáticas do mundo. Já o Brasil leva a sexta posição na produção mundial de rocha fosfática. Um dos produtos que são produzidos é o ácido fosfórico, que por sua vez é o precursor de produtos como fertilizantes dentre vários outros produtos (PANTANO et al., 2016).

Figura 1 - Amostra da rocha Fosforita, de coloração bege a amarela com teor de 35,37%  $P_2O_5$ .



Fonte: adaptado de (MONTEIRO, 2009).

O fósforo possui ampla aplicação, principalmente devido a sua biocompatibilidade que, tal como o cálcio possui um papel importante na formação dos ossos e dentes, além de ser parte integrante dos ácidos nucleicos RNA e DNA. As maiores aplicações do fósforo são na forma de sais de fosfato, sendo os quatro grandes setores de aplicações para os fosfatos: a agricultura, os detergentes, os alimentos processados e a nutrição animal, além de outras aplicações industriais (FANI, 2012).

Na indústria de alimentos os fosfatos possuem várias funções, tais como:

- a) **Controle de pH:** adiciona-se aos alimentos um ou mais compostos fosfáticos que varia o pH de 2 a 10, ou seja, vai do mais ácido ao mais alcalino. Encontram-se muitos trabalhos na literatura que mencionam os efeitos do pH na capacidade de retenção de água.
- b) **Agentes complexantes de íons metálicos:** se dá através do uso de alguns compostos complexos como pirofosfatos, tripolifosfatos e hexametáfosfatos. Por exemplo, traços de ferro são removidos dos alimentos, reduzindo consideravelmente a tendência de certos produtos a descolorir e tornarem-se rançosos com o tempo, ou seja, evita a rancidez oxidativa dos alimentos, como a carne.
- c) **Agentes de dispersão/ suspensão:** oferece melhor dispersão em certas preparações alimentícias.
- d) **Estabilidade:** auxilia na preservação da aparência de produtos frescos como no caso de carnes, peixes ou aves, seja no armazenamento ou congelamento.

São muito utilizados nas indústrias de alimentos como nas indústrias de panificação, de massas, fermentos, produtos congelados e resfriados, carnes, frangos e peixes, laticínios, refrigerantes dentre outros (FANI, 2012).

Figura 2 - Principais usos e aplicações dos fosfatos e seus derivados.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

### 2.1.1 Classificação dos polifosfatos

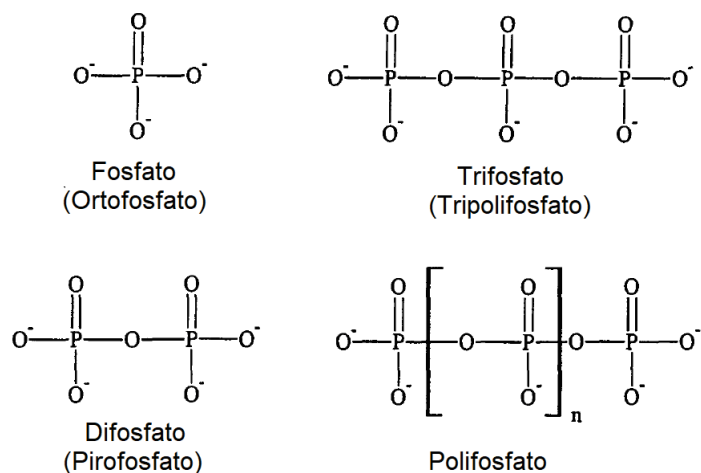
O termo "fosfato" se refere a compostos nos quais os átomos de P estão rodeados tetraedricamente por quatro átomos de oxigênio. No início do século XIX, observações foram feitas sobre o ácido fosfórico e seus sais que podiam ser transformados em várias formas; isso levou à classificação dos fosfatos em três tipos: ortofosfatos, pirofosfatos e metafosfatos. Ortofosfatos são compostos que contêm íons  $\text{PO}_4^{3-}$ .

São conhecidos como fosfatos condensados os pirofosfatos e metafosfatos, que são formados por condensação repetida, ou seja, uma polimerização de unidades tetraédricas  $[\text{PO}_4]$ . Isso resulta em cadeias de tetraedro, cada uma compartilhando o átomo O em um ou dois cantos do tetraedro  $[\text{PO}_4]$ . O difosfato (pirofosfato),  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , é o ânion fosfato condensado mais simples, formado pela condensação de dois ânions ortofosfatos.

Os fosfatos condensados são divididos em três principais grupos: polifosfatos lineares, ciclofosfatos (metafosfatos) e ultrafosfatos (gaiolas, folhas e estruturas 3-D). A Figura 3 mostra alguns polifosfatos lineares, sendo a unidade básica de construção o íon ortofosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).

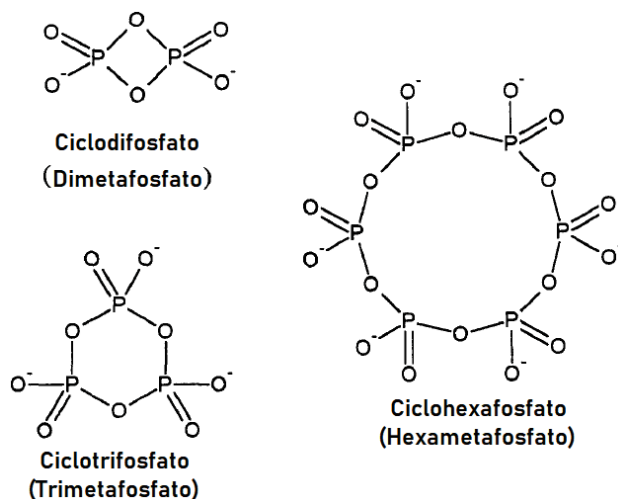
Este pode ser considerado o primeiro membro da série da cadeia, com o di- e o trifosfato sendo o segundo e o terceiro membros, respectivamente (FINCH, 2000).

Figura 3 - Íons fosfatos lineares.



Fonte: adaptado de (FINCH, 2000).

Figura 4 - Íons fosfatos cíclicos.



Fonte: adaptado de (FINCH, 2000).

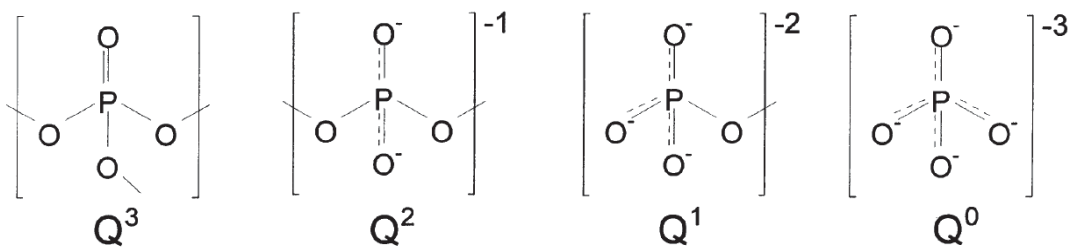
Os monômeros que formam a base para os polifosfatos cristalinos e amorfos são átomos de fósforo ( $2s^2 2p^3$ ) tetraedricamente coordenados a átomos de oxigênio, usando os quatro orbitais híbridos  $sp^3$ , enquanto um dos elétrons do fósforo, promovido para o orbital  $3d$ , forma fortes ligações de caráter  $\pi$  com os elétrons  $2p$  dos átomos de oxigênio. Os tetraedros podem se

ligar covalentemente compartilhando dois vértices, através de átomos de oxigênio em ponte, para formar vários ânions fosfatos.

### 2.1.2 Classificação $Q^i$ dos fosfatos

Os tetraedros podem ser classificados segundo sua conectividade utilizando a terminologia  $Q^i$ , na qual o sobrescrito numérico indica o número de átomos de oxigênio em ponte por tetraedro (LIEBAU, 1981). Esta terminologia é utilizada pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e será utilizada nas análises de Ressonância Magnética Nuclear do estado sólido no núcleo do  $^{31}\text{P}$  (RMNES), efetuada neste trabalho. A Figura 5 mostra esquematicamente esta notação.

Figura 5 - Sítios tetraédricos presentes em fosfatos.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

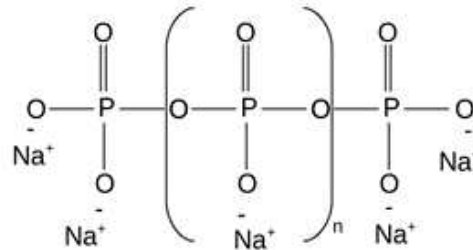
## 2.2 COACERVATOS DE POLIFOSFATOS

Os polifosfatos são insolúveis em solventes orgânicos e inorgânicos, sendo o sal de sódio o único solúvel em água. O polifosfato de sódio  $(\text{NaPO}_3)_n$ , tem como nome comercial, Sal de Graham, e ele se caracteriza por ser um composto de sódio produto de uma mistura de vidros com diferentes distribuições de comprimentos de cadeia com um grau de polimerização médio de 12, ou seja, a unidade  $\text{PO}_3$  se repete por toda extensão da cadeia polimérica 12 vezes, em média (Figura 6) (WILLOT et al., 2002). São obtidos da reação de polimerização, a partir de fosfatos menores, e em sua formação ocorre a liberação de água após a formação das ligações entre P-O-P. Sendo assim, o polifosfato conhecido como fosfato condensado (DE JAGER et al., 2001).

Os polifosfatos são constituídos por unidades básicas  $(\text{PO}_3^-)$ , onde o valor de  $n$  significa o grau de polimerização da estrutura. Cada grupamento apresenta geometria tetraédrica, na qual

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<sub>3</sub><sup>-</sup>) formam a cadeia, o que a torna carregada negativamente. (PEREIRA, 2007).

Figura 6 - Estrutura química com grau de polimerização n.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Um dos primeiros a introduzir o termo coacervato em “Coacervation (Partial miscibility in colloid systems)”, no ano de 1929, foi o químico holandês Burgenberg de Jong, juntamente com Kruyt, e um dos seus principais trabalhos foi “Lês coacervates et leur importance em biologie”, onde ressaltava a importância dos coacervatos para a biologia. O trabalho de de Jong acabou inspirando o bioquímico russo Oparin a escrever seu livro intitulado de “The Origin of Life”, publicado em 1953, foi quando teve sua devida notoriedade, escreveu em seu livro que “A formação dos coacervatos foi o principal evento na evolução das primeiras substâncias orgânicas e no processo de autogeração da vida” (FILHO, 2003).

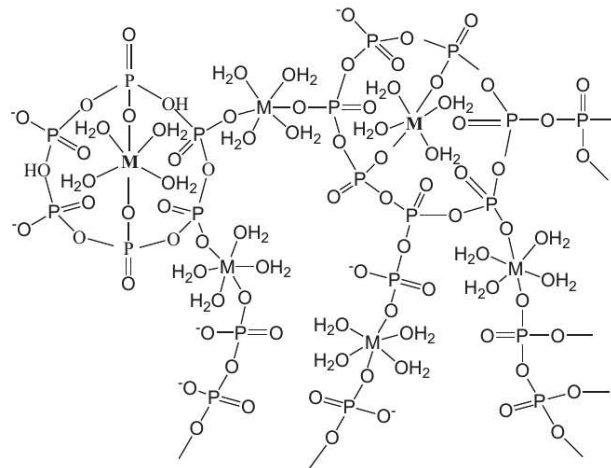
Coacervato é uma palavra derivada do latim na qual seu significado é, co (união) e acerv (agregação). A coacervação é um processo de separação de fases, e ela acontece entre duas fases líquidas que diferenciam pela viscosidade e concentração em coloides. A fase mais rica em coloide, e que apresenta maior viscosidade (onde há a formação de um gel), é chamada coacervato e a fase pobre em coloide e, conseqüentemente com menor viscosidade, é o sobrenadante que pode ser descartado. A coacervação pode ser de dois tipos: a) coacervação simples ou separação de fase agregativa – em que ocorre uma separação de fases proveniente da interação entre soluções de um polieletrólito e sais multivalentes e, b) coacervação complexa ou separação de fase associativa - onde ocorre uma separação de fase oriunda da interação entre duas soluções de polieletrólitos diferentes (MELO, 2011).

Podemos obter, em solução aquosa, os coacervatos pela mistura de polifosfato de sódio que, sendo este um polímero aniônico, devemos adicionar a ele cátions. Sendo assim, costumam

ser adicionados sais de metais divalentes de iodetos, cloretos, nitratos, fluoretos, sulfatos, acetatos e gluconatos (WILLOT et al., 2002). Os íons metálicos que podem ser utilizados para coacervação são  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  (OLIVEIRA et al., 2009).

Conforme mostrado na Figura 7, os cátions metálicos são inicialmente “aprisionados” em gaiolas formadas pelas cadeias polifosfáticas, fortemente coordenados a átomos de oxigênio do tetraedro  $\text{PO}_4$ . Os cátions também estão coordenados a moléculas de água. Na, cátions metálicos ocupam sítios externos às cadeias polifosfáticas, formando pontes entre gaiolas polifosfáticas adjacentes (FILHO et al., 2005). De acordo com o modelo proposto, o processo de saturação dos sítios de coordenação acontece pelo aumento da concentração dos cátions metálicos na solução de polifosfato de sódio, leva ao agrupamento dos agregados, levando à coacervação (SILVA; FRANCO; DE OLIVEIRA, 2008).

Figura 7 - Proposta estrutural para o coacervato com seu íon metálico  $\text{M}^{2+}$ .



Fonte: Adaptado de (FRANCO, 2011)

A estabilidade térmica de coacervatos de  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  foi estudada independentemente, e os resultados mostraram-se semelhantes (KOPP et al., 2012) e (UMEGAKI; NAKAYAMA; KANAZAWA, 1976). Segundo estes trabalhos, os coacervatos de polifosfatos sofrem as seguintes transições quando aquecidos: em 100 °C a cadeia polifosfática degrada-se em ortofosfatos hidratados; entre 100 e 200 °C ocorre a desidratação dos ortofosfatos; entre 200 e 300 °C ocorre a formação de pirofosfatos; entre 300 e 500 °C ocorrem diferentes transições levando a vários compostos, como  $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ; a fusão dá-se entre 800 e 950 °C. Um dos objetivos deste trabalho reside no estudo das transições de fases isotérmicas e não isotérmicas

de coacervatos. No presente trabalho serão mostradas além das técnicas térmicas, técnicas poderosas como espectroscopia no Raman e no infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos e Difração de raios-X, nas quais estas corroboraram para uma análise mais completa dos processos da análise térmica dos coacervatos.

As potenciais aplicações dos coacervatos de polifosfatos envolvem a síntese em baixas temperaturas de materiais ópticos como vidros e filmes, como biomateriais substitutos para ossos, hospedeiros para compostos orgânicos sistemas de liberação controlada de medicamentos e para controles ambientais (FRANCO et al., 2020).

### **2.2.1 Vantagens dos coacervatos**

Sendo os coacervatos obtidos a partir polifosfato de sódio, o sal de Graham, que são precursores vítreos, obtidos via rota úmida e a baixas temperaturas o que representa uma significativa vantagem na etapa de síntese quando comparamos com os vidros tradicionais a base de sílica (OTAIGBE, 2000).

A produção de vidros através de reações de coacervação de polifosfatos, em soluções aquosas e à temperatura ambiente é sua principal vantagem. Além de ter como vantagens:

- a) A redução do tempo e dos custos de produção de vidros;
- b) A possibilidade de serem utilizados como bloqueador de radiação;
- c) A possibilidade de incorporação de materiais passíveis de decomposição térmica, como polímeros e materiais orgânicos;
- d) A possibilidade da aplicação em substratos, como filmes finos;
- e) Não proporcionarem nenhum risco àqueles envolvidos na produção do vidro.

(SILVA, 2010).

### **2.2.2 Característica higroscópica do coacervato**

No tópico acima foram descritas as principais vantagens do coacervato, porém, este material possui como desvantagem ser bastante higroscópico, o que limita um pouco algumas de suas possíveis aplicabilidades, principalmente ao se fazer vidros a partir do coacervato. Entretanto, essa característica pode ser explorada para aplicações biológicas, esse alto grau de higroscopicidade pode ser uma vantagem na degradação da matriz polifosfáticas e na liberação de fármacos.



Higroscopia é um termo que empregamos para nos referirmos materiais que possuem a propriedade de absorver água. É uma palavra que vem do grego onde, ao dividirmos a palavra, ficamos com o radical *higro*, uma variação de *hugrós*, que significa úmido ou molhado e o radical *scopia*, uma variação de *skopéo*, que quer dizer “ato de ver”.

Uma substância higroscópica é aquela que é capaz de absorver ou adsorver água de seu entorno, geralmente isso ocorre em ou próximo à temperatura ambiente. Dentre as muitas substâncias higroscópicas destacam-se os sais.

O processo acontece quando o vapor de água é absorvido, as moléculas de água são levadas para as moléculas da substância higroscópica, frequentemente resultando em mudanças físicas, como aumento de volume. Características como a cor, temperatura, o ponto de ebulição, e a viscosidade também podem variar. No entanto, quando o vapor de água é adsorvido, as moléculas de água permanecem na superfície do material.

São alguns exemplos de materiais higroscópicos cristais de cloreto de zinco, cloreto de sódio e hidróxido de sódio, assim como o gel de sílica, mel, náilon e etanol. Um exemplo interessante é o do ácido sulfúrico que é uma substância higroscópica não somente quando concentrado, mas também quando reduzido a uma concentração de 10% v/v ou mesmo inferior (HELMENSTINE, 2021).

Um material higroscópico ficará úmido e pode grudar em si mesmo ou tornar-se viscoso, o que acontece com o coacervato quando fica algum tempo exposto ao ar.

### 2.3 ÁCIDO TELÚRICO

O ácido telúrico,  $\text{Te}(\text{OH})_6$ , pode ser obtido pela oxidação do telúrio ou óxido de telúrio II por um forte agente oxidante:  $\text{TeO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Te}(\text{OH})_6$  (COTTON et al., 1999). É também obtido na forma de seus sais quando o telúrio é fundido com nitrato de potássio mais carbonato, ou pela ação oxidante do cloro sobre um telureto em solução alcalina. O ácido livre pode ser obtido decompondo o sal de telúrio com ácido sulfúrico e concentrando a solução. Originalmente, pensava-se que essa fase cristalina tinha a composição  $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , mas logo foi determinado que possuía uma estrutura onde o telúrio está em uma coordenação octaédrica  $\text{Te}(\text{OH})_6$  (FRIKHA et al., 2017).

O ácido telúrico é um sólido bastante solúvel em água, constituído por moléculas octaédricas estáveis em solução aquosa por ser um ácido fraco ( $\text{p}K_a(1) = 7,68$ ,  $\text{p}K_a(2) = 11,29$ ). Tem massa molecular igual a  $229.6425 \text{ g mol}^{-1}$ . É um cristal monoclinico branco com densidade

de  $3.07 \text{ g cm}^{-3}$ . Seu ponto de fusão é  $136^\circ \text{C}$  e sua solubilidade em água é  $50,1 \text{ g } 100 \text{ mL}^{-1}$  (ROPP, 2013).

Sob aquecimento, o sólido se decompõe durante várias transições de fases, passando por espécies como  $(\text{H}_2\text{TeO}_4)_n$  amorfo e/ou cristalino até  $160^\circ\text{C}$ ,  $\alpha\text{-TeO}_3$  cristalino acima de  $250^\circ\text{C}$ ,  $\alpha\text{-TeO}_3$  amorfo acima de  $310^\circ\text{C}$ ,  $\text{Te}_2\text{O}_5$  entre  $400$  e  $440^\circ\text{C}$  e finalmente  $\text{TeO}_2$  acima de  $450^\circ\text{C}$  (UCHIDA et al., 2014). O fato do material decompor-se em  $\text{TeO}_3/\text{TeO}_2$  e, principalmente, devido à estabilidade das moléculas de  $\text{Te}(\text{OH})_6$  em solução, tornam o ácido telúrico um reagente de grande interesse na obtenção de novos materiais contendo  $\text{Te}^{3+}$  (ROPP, 2013).

A partir dessas propriedades interessantes, surgiu o interesse em incorporar espécies  $\text{Te}^{6+}$  nos coacervatos de polifosfatos.

## 2.4 VIDROS

O vidro é um dos materiais mais produzidos pelo homem e acompanha a evolução humana desde a antiguidade. No início, antes do pleno desenvolvimento da ciência, os vidros eram utilizados exclusivamente como objetos decorativos, mas, com o passar do tempo e o avanço da ciência, estes atualmente são utilizados em quase todos os aspectos das atividades humanas, em casa, na indústria, na ciência na arte, pois podem ser ajustados às suas finalidades. Com o avanço da pesquisa, sobretudo nas últimas décadas, foi possível desenvolver vidros com propriedades especiais, tais como vidros ópticos, metálicos, materiais vitrocerâmicos, entre outros (AKERMAN, 2000).

### 2.4.1 DEFINIÇÕES DE VIDRO

Por muitas décadas se discutiu a definição e ainda se discute de vidros. A princípio, como os vidros eram preparados unicamente por fusão/ resfriamento, suas definições de vidro basearam-se no conceito de viscosidade de sólidos.

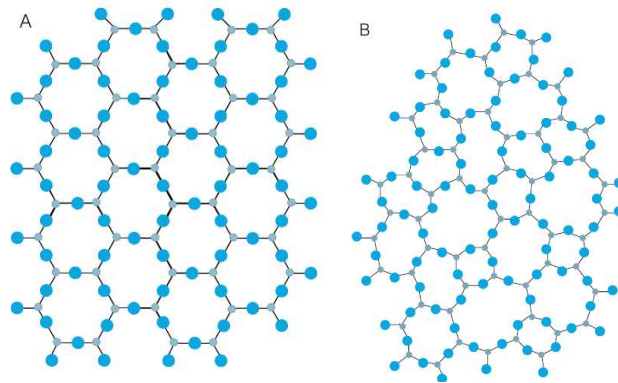
Partindo-se do critério de viscosidade, um sólido é um material rígido, que não escoar quando submetido a forças moderadas. Quantitativamente, um sólido pode ser definido como um material com viscosidade maior do que  $10^{12} \text{ P}$  (poises) (ALVES et al., 2001).

Baseando-se no trabalho de Zachariasen um dos primeiros a propor que os vidros são sólidos não-cristalinos, Gupta escreveu que “um sólido não-cristalino pode ser dividido, do ponto de vista termodinâmico, diferentes classes, são elas os sólidos amorfos e os vidros.

Na primeira classe, a dos sólidos não-cristalinos se encaixam todos aqueles materiais que apresentam uma rede tridimensional estendida e aleatória, isto é, com ausência de simetria e periodicidade translacional. Considerando-se o aspecto termodinâmico, um sólido não-cristalino seria um vidro quando este apresentasse o fenômeno de “transição vítrea”. Conseqüentemente, sólidos amorfos seriam sólidos não-cristalinos que não exibissem a transição vítrea. (GUPTA, 1996).

A figura 8, ilustra uma representação bidimensional para apresentar o arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição  $A_2O_3$ , e a rede do vidro de mesma composição, onde pode-se observar uma ausência de simetria e periodicidade (ALVES et al., 2001).

Figura 8 - Ilustração bidimensional: (A) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição  $A_2O_3$ ; (B) mesmo composto representado pela rede do vidro, que apresenta a ausência de simetria e periodicidade.



Fonte: adaptado de (ALVES et al., 2001).

Portanto poderíamos dizer que: “*um vidro é um sólido não cristalino, com ausência de simetria e periodicidade translacional, que exhibe o fenômeno de transição vítrea, podendo ser obtido a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico e formado através de qualquer técnica de preparação*” (GUTZOW, 1995).

Mais recentemente, Zanotto e Mauro propuseram uma versão mais adequada às propriedades dos vidros como estruturas fora do equilíbrio termodinâmico. Os autores propõem duas definições. A primeira delas é: *O vidro é um estado de matéria fora do equilíbrio e não cristalino que parece sólido em uma escala de tempo curta, mas relaxa continuamente em direção ao estado líquido*. Esta é uma definição do vidro “mais intuitiva, para o público em geral e para jovens estudantes”. A segunda definição do estado vítreo, “mais detalhada, para ser entendida e usada por estudantes avançados, pesquisadores e professores, que entendam o

significado da transição vítrea” é: *O vidro é um estado de matéria condensado não cristalino e sem equilíbrio que exibe uma transição vítrea. A estrutura dos vidros é semelhante à de seus líquidos super-resfriados (LSR), e eles relaxam espontaneamente em direção ao estado LSR. Seu destino, no limite do tempo infinito, é cristalizar (ZANOTTO; MAURO, 2017).*

#### 2.4.2 VIDROS DE FOSFATOS

Devido à sua crescente aplicabilidade e as suas propriedades químicas, como baixas temperaturas de fusão e de transição vítrea, biocompatibilidade e solubilidade em soluções aquosas, os vidros fosfatados vem sendo bastante estudados (BROW, 2000).

Além disso, vidros a base de fosfatos são interessantes substitutos aos vidros convencionais a base de silicatos em uma ampla variedade de aplicações como selagem vidro-metal, equipamentos ópticos, *lasers*, recipientes para rejeitos radioativos, e aplicações biomédicas. O principal precursor para este tipo de material é o  $P_2O_5$ . Entretanto, é a combinação  $P_2O_5-Na_2O$  que resulta na maioria dos materiais vítreos de maior interesse tecnológico. A polimerização do fosfato de sódio gera produtos amorfos como o polifosfato de sódio, também conhecido como “sal de Graham”. Estes compostos são sais dos ácidos polifosfóricos lineares, e conseqüentemente são classificados como polifosfatos lineares (CHAUDHRY; ALTAF, 2000).

### 2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nos dias de hoje, dispomos de várias técnicas para elucidar as estruturas moleculares, espectroscopia Raman e no infravermelho, ressonância magnética nuclear, difração de raios X, dentre outras.

#### 2.5.1 ESPECTROSCOPIA MOLECULAR

A espectroscopia pode ser entendida como a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo fundamentada na determinação dos níveis de energia de átomo e ou moléculas. Geralmente as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de micro-ondas (em moléculas com átomos leves, também no infravermelho afastado) (SALA, 2008).

De uma forma geral as técnicas espectroscópicas fornecem informações sobre os níveis de energia das espécies em estudo. É uma técnica rica em detalhes, que é proporcionada pelos níveis de energia vibracionais a espectroscopia vibracional se comparada aos níveis de energia eletrônicos possui uma grande vantagem uma vez que enquanto os espectros eletrônicos são constituídos por bandas largas e usualmente sem estrutura, os vibracionais representam a “impressão digital” das moléculas (FARIA; SANTOS; GONÇALVES, 1997).

A energia molecular compõe-se pela soma das energias essenciais para os movimentos: translacional, rotacional, vibracional, além da energia necessária para ocorrência de transições eletrônicas; sendo assim a energia total de uma molécula é dada pela soma da energia eletrônica, vibracional e rotacional ( $E_T = E_{ele} + E_{vib} + E_{rot}$ ). Temos que  $E_{ele}$  é muito maior que  $E_{vib}$  que por sua vez é muito maior que  $E_{rot}$ . (SALA, 2008).

### 2.5.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Em 1928, Chandrasekhra Venkata Raman descobriu experimentalmente o fenômeno que leva seu nome. Esse efeito já havia sido previsto teoricamente em 1923 por Smekal. Em 1932, os físicos indianos Chandrasekhara Venkata Raman e K. S. Krishnan obtiveram o Prêmio Nobel de Física por este feito.

A espectroscopia Raman tem como principal vantagem, ser uma técnica não destrutiva que consegue preservar as características físicas das amostras estudadas. Ao incidirmos uma radiação monocromática em um material, um momento de dipolo elétrico é induzido pela interação do campo elétrico da luz com os elétrons do material. A emissão de um fóton devido a tal processo é conhecido como espalhamento de luz podendo ser este elástico ou inelástico.

Logo, podemos inferir que a variação deste momento dipolar se dá com a vibração da molécula após a ocorrência da interação com a radiação incidente (SALA, 2008). Classicamente, o vetor do momento de dipolo induzido é descrito como:

$$P = \alpha E$$

A polarizabilidade da molécula é dada por  $\alpha$ , sendo esta uma medida do quanto a nuvem eletrônica se deforma na presença de um campo elétrico. Sendo assim, para que um modo vibracional seja ativo no Raman, deve haver mudança na polarizabilidade da molécula com a incidência de campo elétrico (SALA, 2008).

A técnica de espectroscopia Raman vem sendo muito utilizada nos últimos anos para caracterizar diversos materiais assim como os coacervatos e vidros.

### 2.5.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Em 1800, a radiação infravermelha foi descoberta por Sir Willian Herschel, através de um experimento bastante simples, onde Herschel fez a “luz solar” atravessar um prisma. Contudo, apenas um século depois, por volta de 1900 Coblantz obteve espectros de absorção no infravermelho de grande número de compostos orgânicos em estado sólido, líquido e vapor. Raman e Infravermelho são fenômenos físicos diferentes, uma vez que a absorção no infravermelho envolve ressonância entre a diferença de níveis de energia da molécula e a radiação eletromagnética, onde a frequência da radiação multiplicada pela constante de Planck, tem o mesmo valor da diferença de energia entre dois estados vibracionais (SALA, 2008).

### 2.5.4 RAIOS X

Wilhelm Conrad Röntgen foi quem descobriu uma nova radiação que posteriormente chamaria de raios X. Começou seus estudos em 1834, a partir de experimentos de raios catódicos em tubos de vácuos, realizados anteriormente por Philipp Lenard e Heinrich Hertz. Röntgen foi agraciado com o prêmio Nobel de física em 1901 por esta descoberta. (TITA, 2014)

Os raios X são um tipo de radiação eletromagnética, são descritos como ondas onde o vetor elétrico (E) e o magnético (H) são perpendiculares entre si e ambos são perpendiculares a direção de propagação de onda (k). Se localizam entre os raios gama e o ultravioleta tendo comprimento de onda entre 0,1 e 100 Å [ângstroms ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ )] e frequência acima de  $10^{16}$  Hertz (BEZZON, 2013).

Max von Laue em 1912 estabeleceu a natureza dos raios X. Neste mesmo ano Laue previu que um cristal era composto por espaços atômicos regulares e que poderia difratar raios X, se esses fossem uma onda eletromagnética e com comprimento similar à distância Inter atômica do cristal. Laue foi laureado com o Nobel de Física de 1914, pela descoberta da difração dos raios-X em cristais.

Quando acontece a incidência de um feixe de raios X que vai na direção de um material genérico, tendo este, uma estrutura atômica periodicamente arranjada causando a difração desse feixe por um material cristalino é constituída pelo processo de interferência construtiva.

W. H. Bragg e W. L. Bragg foram os pesquisadores que formularam uma lei que estabelece relações entre o ângulo de difração, comprimento de onda, e as distâncias Inter planares, a difração de raios X ocorre em uma estrutura cristalina, quando a lei de Bragg é satisfeita (SALVI, 2015):

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

onde:

$\lambda$  – comprimento de onda da radiação;

$d$  – Distância entre os planos atômicos;

$\theta$  – orientação desses planos em relação ao feixe (ângulo de Bragg);

$n$  – ordem de difração.

### 2.5.5 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DO ESTADO SÓLIDO

Uma ferramenta efetiva para caracterização estrutural ressonância magnética nuclear (RMN) tanto em solução e no estado sólido. RMN  $^{31}\text{P}$  é usado como um método não invasivo e não destrutivo (JASTRZEBSKA; SZŁYK, 2009). A técnica constitui-se da absorção de ondas de rádio frequência por uma amostra submetida à um certo campo magnético. O range da frequência trabalhada é de 3 kHz a 300 GHz, essa faixa de frequência refere-se a ondas de radiofrequência utilizadas na análise de ressonância magnética.

De forma sucinta, o fenômeno de ressonância consiste na separação entre os níveis de energia, sendo o resultado da interação do campo magnético,  $\mu$ , de um núcleo atômico com um campo magnético externo aplicado,  $B_0$ , e a interação ocorre por meio da componente magnética da radiação eletromagnética (LIMA, 2017).

Chama-se de spin nuclear a propriedade que alguns núcleos atômicos possuem, seus núcleos giram em torno de seu próprio eixo, o que quer dizer que estes núcleos possuem momento angular e momento magnético quantizados. Alguns exemplos destes núcleos atômicos podemos salientar  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{19}\text{F}$  e  $^{31}\text{P}$ . Para cada núcleo que contém spin:

$$I = 2I + 1$$

Onde,  $I$  representa o número de estados permitidos que é determinado pelo número quântico de spin nuclear  $l$ , sendo ele um valor constante e característico de cada núcleo (PAVIA et al, 2009).

Um campo magnético é gerado por uma carga girando, que tem um momento magnético a ele associado. Sendo assim, estas cargas comportam-se como se fossem pequenos ímãs girando em torno de seu eixo próprio. No caso do hidrogênio por exemplo, são permitidos dois estados de spin nuclear ( $-1/2$  ou  $+1/2$ ) sendo os momentos magnéticos opostos em cada caso (SILVERSTEIN, 2005).

Quando analisa-se núcleos com número par de subpartículas do mesmo tipo como prótons ou nêutrons, os núcleos dos átomos não tem um momento magnético total pois os spins se cancelam. O que não acontece com alguns átomos como  $^1\text{H}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{23}\text{Na}$ , o núcleo

tem rotação diferente de zero ( $I \neq 0$ ), o que gera um momento magnético (BALTHAZAR, 2020).

Os núcleos dos átomos são como ímãs bem pequenos, então, quando se aplica um campo magnético este afeta os níveis de rotação, permitindo assim ser observado em ressonância os espectros de seus núcleos resultantes do retorno ao equilíbrio através do processo de relaxamento dos núcleos excitados por frequência de rádio. O núcleo com momento magnético interage com um campo magnético estático, o que resulta num movimento oscilatório rotacional ou angular, denominado precessão dos núcleos, sendo a frequência da precessão principal chamada de frequência de Larmor:

$$\omega = \gamma\beta_0$$

Onde:

$\omega$  é a frequência de precessão,

$\beta_0$  é a magnitude do campo magnético estático,

$\gamma$  é a razão giromagnética,

Os núcleos terão frequências de Larmor diferentes, que indica a magnitude do magnetismo nuclear (BALTHAZAR, 2020).

#### 2.5.6 ANÁLISE TÉRMICA

Tem se por definição Análise Térmica, dada por Mackenzie em conjunto com a Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) é: *“Um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura”*.

A partir dessa definição para uma técnica ser considerada uma técnica térmica deve satisfazer a três critérios: *“Uma propriedade física tem que ser medida, a medida deve ser expressa (direta ou indiretamente) como função da temperatura e a medida tem que ser feita sob um programa controlado de temperatura”*.

As técnicas térmicas são ferramentas poderosas que permitem obter informações de determinado material com respeito à variação de massa, estabilidade térmica; água livre e; água ligada; ponto de fusão e de ebulição, pureza, calores específicos, calores de transição, cinética da reação, diagramas de fase, estudos de catalisadores, transições vítreas, etc. Destacam-se as técnicas mais utilizadas: Termogravimetria, Termogravimetria Derivada (TG, DTG), Análise



Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Detecção de gás desprendido (EGA), Análise termomecânica (TMA), etc (IONASHIRO, 2004).

As análises térmicas, são métodos com muitas aplicações em vários setores, dentre os quais podemos destacar: Química, Metalurgia, Cerâmica, Mineralogia, Oceanografia, Geologia, Botânica, Agronomia, Ecologia e Alimentos (DENARI, 2012).

Quadro 2 - Técnicas de Análise Térmica e suas propriedades físicas medidas.

Técnica	Abreviatura	Propriedade	Usos
Análise Termogravimétrica	TGA	Massa	Desidratação/ Oxidação
Termogravimetria Derivada	DTG	Massa	Desidratação/ Oxidação
Análise Térmica Diferencial	DTA	Temperatura	Mudança de fase/ Reações
Calorimetria Exploratória Diferencial	DSC	Entalpia	Capacidade de calor/ Mudança de fase/ Reações/ Calorimetria
Análise Termomecânica	DMA	Deformação	Mudanças mecânicas/ Expansão
Análise de gás envolvido	EGA	Gases	Decomposição/ Catálise/ Reação de superfície
Termoptometria	-	Óptica	Mudança de fase/ Reação de superfície/ Mudanças de coloração

Fonte: Elaborado pela própria autora.

A seguir serão destacadas as principais características sobre as técnicas utilizadas no presente trabalho: Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Exploratória Diferencial (DSC).

A técnica termoanalítica que acompanha a variação de massa da amostra em função da programação de temperatura, em uma atmosfera controlada é chamada Análise

Termogravimétrica (TG). Tem como principais componentes: balança analítica sensível, um forno, um sistema de gás de purga de modo a fornecer uma atmosfera inerte ou, em certos casos, reativa e um microcomputador para controle do instrumento para aquisição e apresentação de dados.

A técnica Calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) baseia-se na medida da diferença de energia fornecida à substância e a um material referência, em função da temperatura enquanto a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO, 2004).

### 3 OBJETIVOS

Síntese, caracterização e estudo da decomposição de novos coacervatos de polifosfatos.

#### 3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

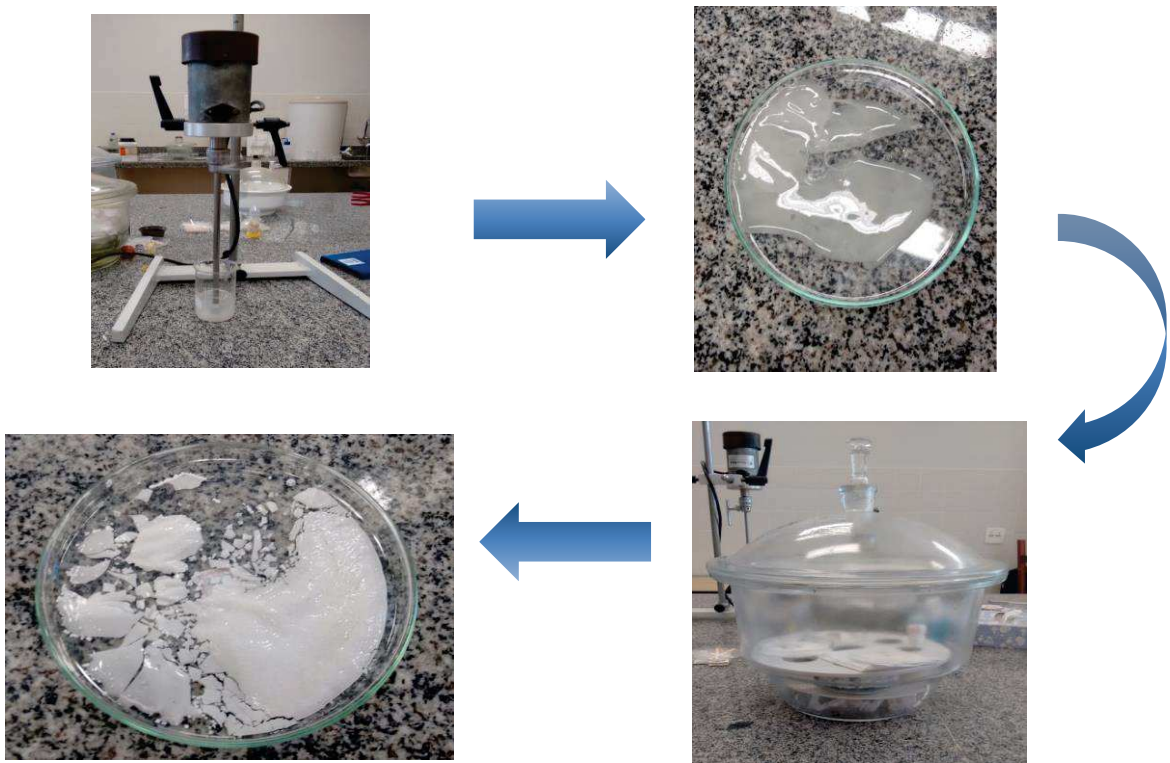
Dentre os objetivos específicos do trabalho, estão:

- a) Síntese de coacervatos de cálcio;
- b) Síntese de coacervatos de cálcio contendo  $\text{Te}(\text{OH})_6$  em sua composição por diferentes métodos de síntese;
- c) Estudo da decomposição através de tratamentos térmicos de ambas as amostras obtidas;
- d) Caracterização das amostras amorfas e cristalinas por análise térmica, espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho, difração de raios X e  $^{31}\text{P}$ -RMNES;

#### 4 METODOLOGIA E ESTRATÉGIAS DE AÇÃO

Os coacervatos de cálcio (CoacCa) foram obtidos a partir da mistura de volumes iguais de uma solução aquosa de polifosfato de sódio  $(\text{NaPO}_3)_n$   $4,0 \text{ mol L}^{-1}$  com uma solução de cloreto de cálcio  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $\text{mol L}^{-1}$ . A mistura se deu através da adição lenta da solução do sal de cálcio na solução de polifosfato de sódio, sob constante agitação, por 30 minutos. Após a separação das fases houve a formação do gel (coacervato) e do sobrenadante (fase aquosa com cadeias polifosfáticas menores) que foi descartado. A figura 9, nos mostra o esquema da metodologia utilizada para a obtenção dos coacervatos.

Figura 9 - Esquema da metodologia da obtenção do coacervato de cálcio.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

A inclusão do ácido telúrico ao coacervato se deu através das rotas de obtenção 1 e 2:

**Rota 1:** adição de uma solução  $4,0 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido telúrico à solução de cloreto de cálcio  $2 \text{ mol L}^{-1}$ , e depois sua mistura à solução aquosa de polifosfato de sódio  $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ . A mistura se deu através da adição lenta da solução do cloreto de cálcio e ácido telúrico na solução de polifosfato de sódio, sob constante agitação. Após a separação das fases o sobrenadante foi descartado.

Os coacervatos foram armazenados em dessecador por pelo menos uma semana a fim de se eliminar o máximo de água do sistema, obtendo-se assim materiais sólidos amorfos, com características vítreas.

**Rota 2:** foi preparado um outro coacervato de cálcio, da mesma maneira que o anterior, e, após a separação de fases e o descarte do sobrenadante, adicionou-se 2,52 g de ácido telúrico solubilizado com o mínimo de água ao gel formado do coacervato. A mistura foi mantida sob agitação por 15 minutos e depois guardada num dessecador por uma semana.

Os coacervatos preparados foram analisados segundo as técnicas disponíveis no Departamento de Química da UFJF:

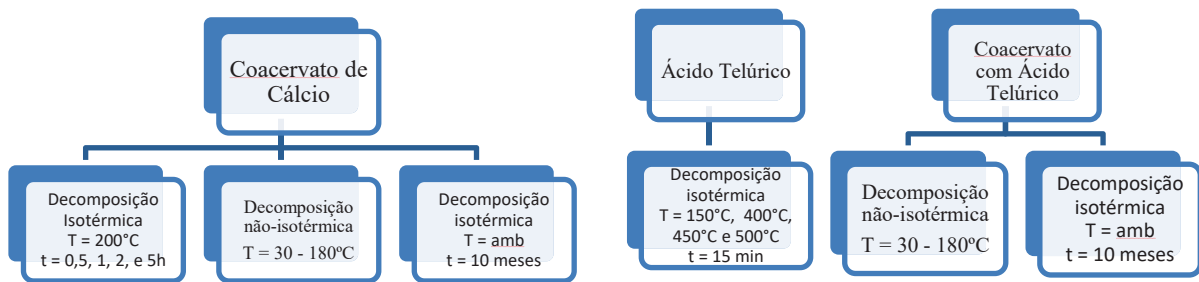
- a) Análise Térmica Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TG) foram efetuadas em um equipamento Shimadzu DTG-60 com atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, com uma velocidade aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.
- b) A estrutura (amorfa no caso dos coacervatos e cristalina nos materiais tratados termicamente) dos materiais foi determinada por difração de raios X de pó, utilizado difratômetro Bruker, modelo DaVinci D8 Advanced, com radiação de CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418$  Å).
- c) A estrutura vibracional foi estudada por espectroscopia Raman. Para isso foi utilizado um espectrômetro dispersivo Bruker Senterra, com possibilidade de excitação em três linhas lasers (verde 532 nm, vermelho 632,8 nm e infravermelho próximo 785 nm), e equipado com detetor CCD resfriado com sistema Peltier e microscópio e modo ATR, para obtenção de espectros na faixa de 50 a 3500 cm<sup>-1</sup>. Poderá também ser usado um instrumento com excitação no infravermelho próximo (laser de Nd/YAG) e com uso de interferômetro de Michelson (FT-Raman), tanto na forma macro ou ainda usando microscópio.
- d) Espectrômetro no infravermelho Bruker modelo Alpha. Neste equipamento as medidas foram obtidas através da utilização do módulo de refletância total atenuada (ATR, Attenuated Total Reflectance) com refletor de diamante, resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e faixa espectral entre 400 cm<sup>-1</sup> e 4000 cm<sup>-1</sup>.
- e) Foi avaliado o tipo de conectividade das cadeias polifosfáticas por Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido de <sup>31</sup>P, a fim de determinarmos as quantidades relativas de Q<sup>0</sup>, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup> e Q<sup>3</sup> nas diferentes fases, amorfas e cristalinas. Os experimentos de RMNES de <sup>31</sup>P foram realizados em um espectrômetro Bruker Avance III HD 300 (7.04 T), operado a uma frequência de Larmorde 121,00 MHz. As análises foram

executadas em uma sonda MAS, em rotores de  $ZrO_2$  (e tampas de Kel-F) de 4 mm. Os espectros foram obtidos numa frequência de giro de 10000 Hz, com tempo de relaxação de 60 s e um pulso de  $90^\circ$  de 4,0 ms utilizando giro-ao-ângulo mágico. Os deslocamentos químicos foram padronizados de forma indireta através de uma amostra de  $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ , com sinal de 2,3 ppm em relação a uma solução aquosa de 85%  $H_3PO_4$  que é o padrão primário.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para termos uma melhor visualização do trabalho, podemos observar o fluxograma abaixo, que mostra como o trabalho foi dividido e também mostra as suas etapas:

Fluxograma 1 - Breviário do trabalho proposto.

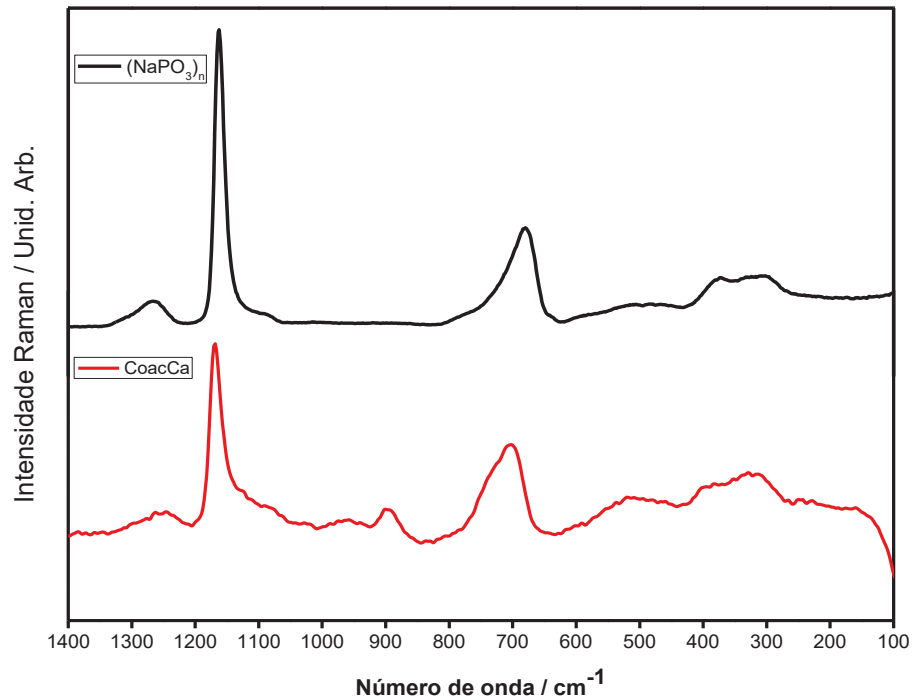


Fonte: Elaborada pela própria autora.

### 5.1 COACERVATO DE CÁLCIO

Inicialmente foram analisados os espectros Raman tanto do polifosfato de sódio quanto do coacervato de cálcio, na linha laser  $\lambda_0 = 1064$ , a fim de compará-los. A figura 10 mostra os espectros Raman do Sal de Graham –  $(\text{NaPO}_3)_n$  (preto) e do Coacervato de Cálcio (vermelho) de acordo com (SANTOS et. al, 2020).

Figura 10 - Espectro Raman do Polifosfato de sódio e Coacervato de cálcio,  $\lambda_0 = 1064$  nm.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

A tabela 1, mostra os principais modos vibracionais do sal de Graham e do coacervato de cálcio puro ( $\text{NaPO}_3$ / coacervato de cálcio).

Tabela 1 - Atribuições dos modos vibracionais do polifosfato de sódio e coacervato de cálcio puro.

Modos Vibracionais	Espécies	$\text{NaPO}_3 / \text{cm}^{-1}$	$\text{CoacCa} / \text{cm}^{-1}$
$\nu_s(\text{POP})$	P-O-P ( $Q^2$ )	681	704
$\nu_s(\text{P-O}_t)$ e $\nu_{\text{ass}}(\text{P-O}_b)$	$\text{PO}_4 - (Q^0)$ e P-O-P	-	897
$\nu_s(\text{P-O}_t)$	$\text{PO}_3 - (Q^1)$	-	965
$\nu_s(\text{P-O}_t)$	$\text{PO}_3 - (Q^1)$	1086	1083
$\nu_s(\text{P-O}_t)$	$\text{PO}_2 (Q^2)$	1162	1168
$\nu_{\text{ass}}(\text{PO}_2)$	$\text{PO}_2 (Q^2)$	1265	1255

Fonte: Elaborado pela própria autora.

O espectro Raman do polifosfato de sódio, mostra que as bandas mais intensas são observadas em  $681 \text{ cm}^{-1}$  e  $1162 \text{ cm}^{-1}$ , que são respectivamente atribuídas aos modos de



estiramento simétrico  $\nu_s$  (P-O-P) de fósforos do meio da cadeia, ou seja, em ponte  $\nu_s$  (P-O<sub>b</sub>) e aos terminais nas pontas da cadeia  $\nu_s$  (P-O<sub>t</sub>), no sal de Graham.

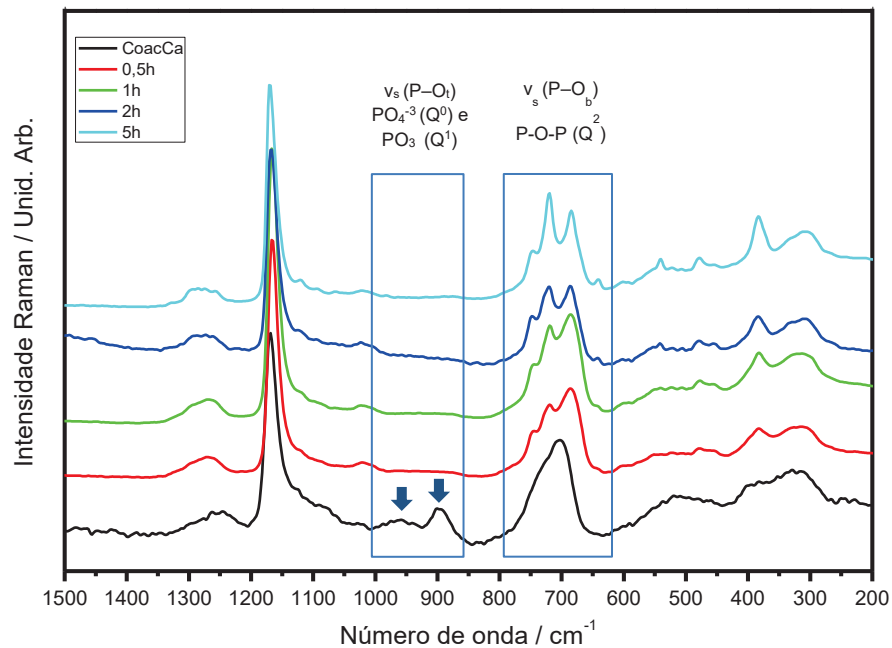
Essas bandas aparecem no coacervato (espectro em linha vermelha) em números de onda mais altos, sendo eles 704  $\text{cm}^{-1}$  para o estiramento  $\nu_s$  (P-O<sub>b</sub>) e 1168  $\text{cm}^{-1}$  para o estiramento  $\nu_s$  (P-O<sub>t</sub>). Esse deslocamento para números de ondas mais altos, está relacionado com a interação do cátion metálico com o oxigênio terminal, uma vez que se aumenta a constante de força da ligação P-O-P quando os íons  $\text{Ca}^{2+}$  estão presentes dentro das gaiolas polifosfáticas.

Outra diferença entre o polifosfato de sódio e o coacervato de cálcio são as bandas em de 897 e 965  $\text{cm}^{-1}$  que aparecem apenas no coacervato. A banda em 897  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao modo vibracional dos estiramentos simétricos e assimétricos  $\nu_s$  (P-O<sub>t</sub>) terminais e  $\nu_{\text{ass}}$  (P-O<sub>b</sub>) em ponte e às espécies  $\text{PO}_4$  -(Q<sup>0</sup>) e P-O-P, respectivamente, e a banda em 965  $\text{cm}^{-1}$  refere-se ao modo vibracional do estiramento simétrico  $\nu_s$  (P-O<sub>t</sub>) terminal e à espécie (Q<sup>1</sup>) da unidade  $\text{PO}_3$ . A presença dessas bandas indicam que cadeias menores e mesmo unidades Q<sup>0</sup> também estão presentes no coacervato preparado (SANTOS et. al, 2020).

### 5.1.1 Decomposição isotérmica dos coacervatos de cálcio

Após a síntese e caracterização do coacervato de cálcio, foi feita a análise de sua decomposição. A primeira decomposição a ser analisada é sua decomposição isotérmica, ou seja, em temperatura constante, porém em tempos diferentes. A partir dos coacervatos de cálcio sem tratamento térmico e com tratamento térmico (TT) à 200 °C na mufla por 0,5 h, 1 h, 2 h e 5 h de aquecimento, foram feitas análises no FT-Raman, DRX e RMNES <sup>31</sup>P. A temperatura escolhida foi 200 °C, pois posteriormente no item 5.1.2. quando será discutida a decomposição não-isotérmica essa foi a temperatura limite para a obtenção dos espectros, sendo assim possível fazer uma comparação entre as duas decomposições e a cinética da reação.

Figura 11 - Espectros Raman dos Coacervatos de Cálcio sem tratamento térmico e com tratamento térmico nos tempos 0,5 h, 1 h, 2 h e 5 h,  $\lambda_0 = 1064$  nm.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

No coacervato de cálcio, a banda em  $704\text{ cm}^{-1}$  refere-se à ligação P–O<sub>b</sub>, ou seja, ligações entre fósforo e oxigênio em ponte. Com o tratamento isotérmico observa-se o aparecimento de três bandas nessa região, i.e. em  $683$ ,  $719$  e  $748\text{ cm}^{-1}$ . A literatura apresenta propostas para apenas duas bandas nessa região, em  $742\text{ cm}^{-1}$  –  $\nu_s(\text{P-O}_b)$  de espécies P–O–P (Q<sup>1</sup>–Q<sup>1</sup> ou Q<sup>1</sup>–Q<sup>2</sup>) – e em  $695\text{ cm}^{-1}$  –  $\nu_s(\text{P-O}_b)$  em espécies P–O–P (Q<sup>2</sup>) (SANTOS et al., 2020). Não foi possível inferir precisamente os modos relativos aos picos na região entre  $680$ – $750\text{ cm}^{-1}$  na Figura 11, mas pode-se concluir que quebras de ligações ocorrem na cadeia polifosfática, pois a intensificação de modos vibracionais relativos a espécies Q<sup>1</sup> indicam uma diminuição do tamanho das cadeias durante a formação das espécies pirofosfáticas.

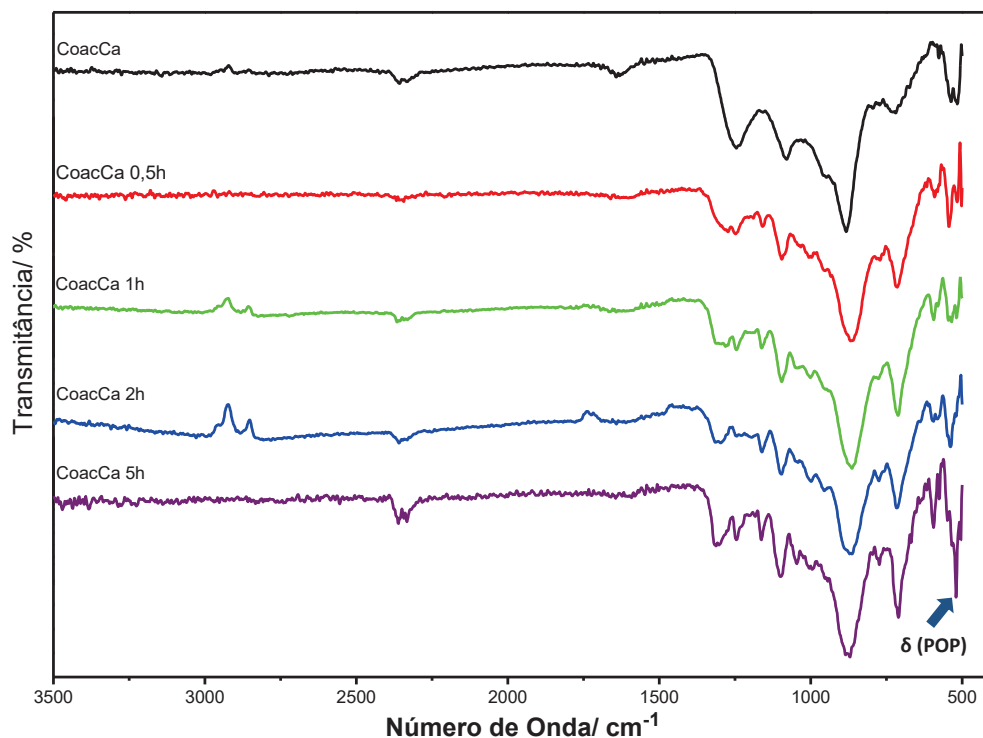
Pode-se propor a formação de espécies cíclicas como ciclodifosfatos, ciclotrifosfatos ou ciclohexafosfatos, uma vez que o desdobramento dessas bandas na região entre  $680$  e  $750\text{ cm}^{-1}$  pode estar relacionado à diferentes espécies em ponte, que seriam abundantes e com diferentes energias vibracionais nas diferentes espécies cíclicas. Novos estudos devem ser desenvolvidos para se elucidar este fenômeno, sendo que não foi encontrado dados semelhantes em nossas pesquisas bibliográficas.

Outra mudança observada foi o desaparecimento da banda em  $897\text{ cm}^{-1}$ , atribuída aos modos vibracionais  $\nu_s(\text{P-O}_t)$  e  $\nu_{\text{ass}}(\text{P-O}_b)$  e às espécies PO<sub>4</sub> - (Q<sup>0</sup>) e P–O–P, respectivamente,

indicando que as espécies menores ou não polimerizadas podem ter formado outros tipos de ligações, como ligações P–O de espécies  $Q^2$  por exemplo.

A Figura 12 mostra os espectros de absorção (transmitância) na região do infravermelho dos coacervatos de cálcio sem tratamento térmico e com tratamento térmico nos tempos 0,5 h, 1 h, 2 h e 5 h.

Figura 12 - Espectros no Infravermelho dos Coacervatos de Cálcio sem tratamento térmico e com tratamento térmico nos tempos 0,5 h, 1 h, 2 h e 5 h.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

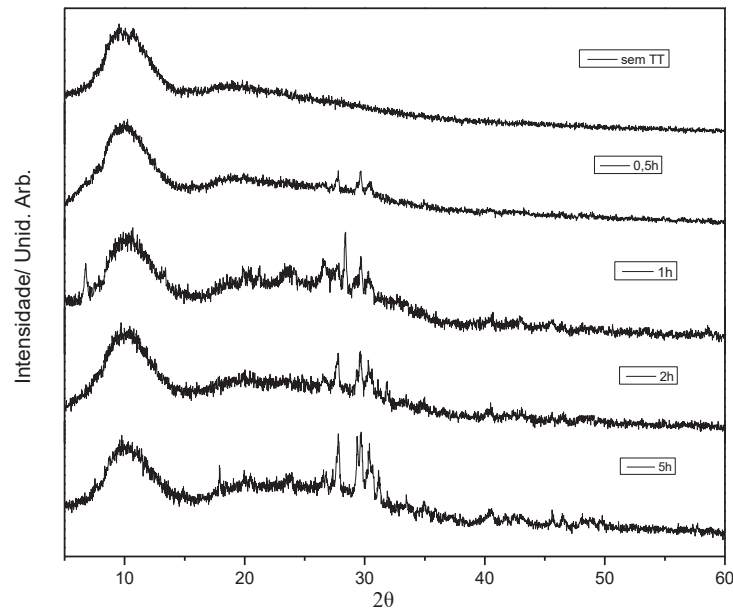
Comparando com dados da literatura pode-se propor que ao se aquecer o coacervato de cálcio ocorre a formação de estruturas menores e cíclicas, como ciclodifosfatos e ciclotrifosfatos, corroborando a interpretação dos resultados Raman. De acordo com (ETTIS, 2003), a banda em  $519\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à deformação do anel  $\delta$  (P–O–P), esta aparece no espectro acima em  $519\text{ cm}^{-1}$ .

A banda de intensidade moderada em  $1262\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento antissimétrico da vibração  $\nu_{\text{ass}}$  (O–P–O) e a banda intensa em  $709\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento simétrico  $\nu_{\text{s}}$  (O–P–O) (ABRAHAM, 1991).

A banda de intensidade moderada em  $1045\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento antissimétrico da vibração  $\nu_{\text{ass}}(\text{P-O-P})$  e a banda em  $1100$  pode ser atribuída ao estiramento simétrico  $\nu_s(\text{P-O-P})$ .

A partir das mesmas amostras acima (da decomposição isotérmica), o processo de decomposição térmica do coacervato pode ser acompanhado via Difração de Raios X. A Figura 13 mostra os difratogramas dos coacervatos de cálcio sem tratamento térmico e com tratamento térmico (TT) à  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  na mufla por 0,5 h, 1 h, 2 h e 5 h de aquecimento.

Figura 13 - Difratogramas do coacervatos de cálcio sem tratamento térmico e com tratamento térmico em diferentes tempos.



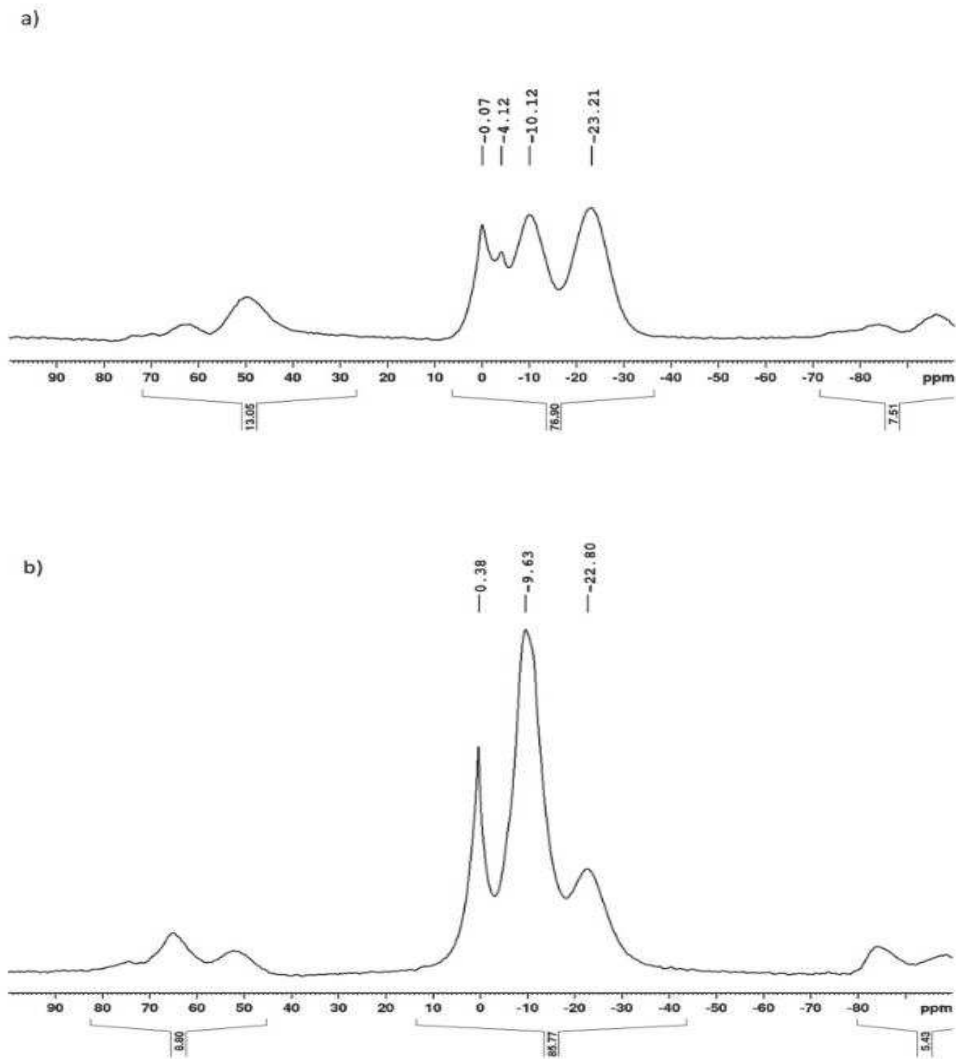
Fonte: Elaborado pela própria autora.

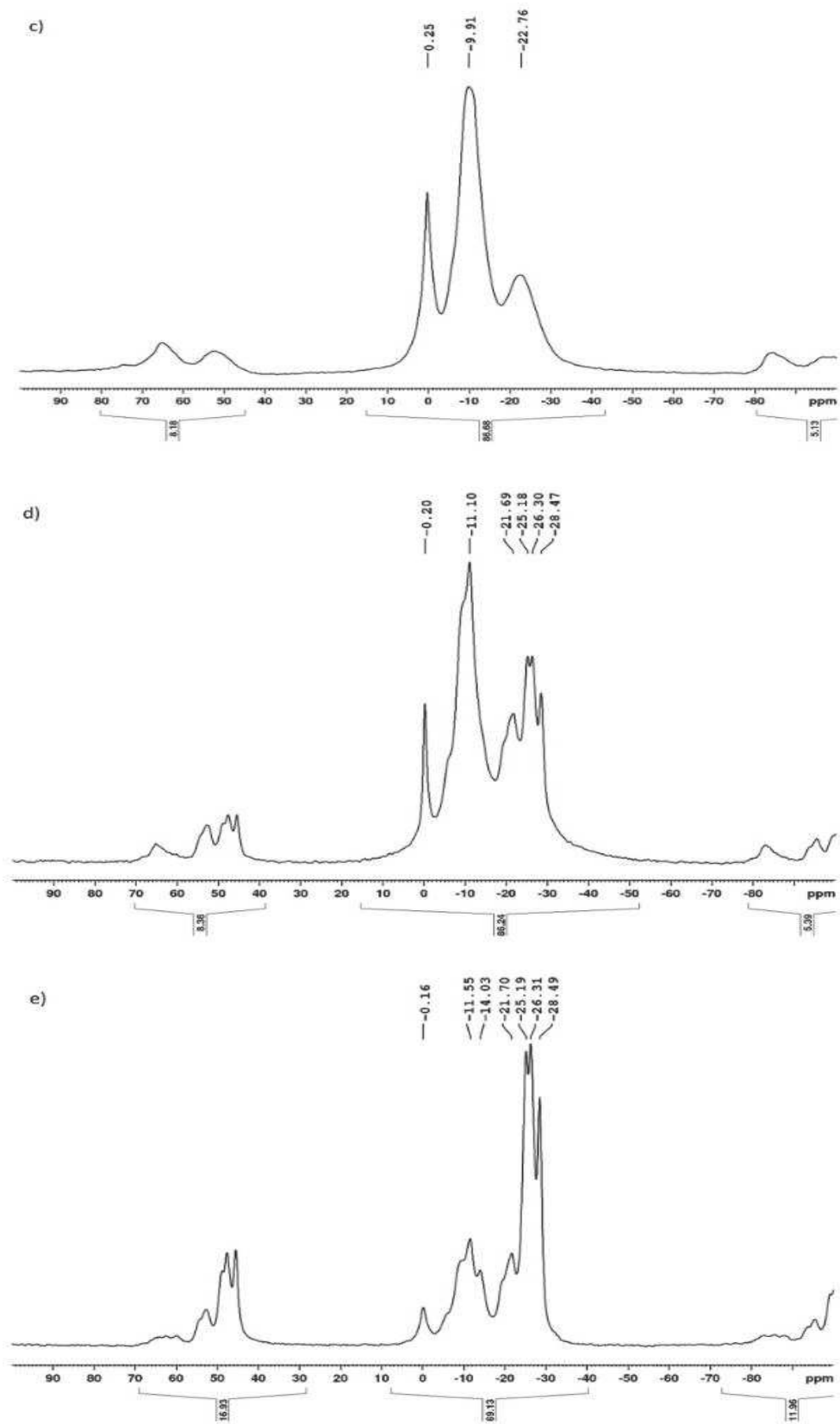
Observa-se na Figura 13 que, enquanto o coacervato de cálcio é amorfo aos raios X, as amostras tratadas termicamente apresentam picos de difração cada vez mais intensos e definidos, com o passar do tempo do tratamento térmico. Não foi possível identificar as fases cristalinas presentes nos difratogramas das amostras tratadas, devido à baixa cristalinidade do sistema.

Foram feitos RMNES  $^{31}\text{P}$  dos coacervatos de cálcio sem tratamento térmico e com tratamento térmico em diferentes tempos (0,5 h, 1 h, 2 h e 5 h) de aquecimento. O objetivo foi

monitorar quais espécies  $Q^0$ ,  $Q^1$ ,  $Q^2$  ou  $Q^3$ , estariam presentes com a decomposição do coacervato.

Figura 14 - RMNES  $^{31}\text{P}$  das amostras de coacervato de cálcio sem e com tratamento térmico à  $200\text{ }^\circ\text{C}$  em  $t =$  a) 0,5 h; b) 1 h, c) 2 h e d) 5 h.

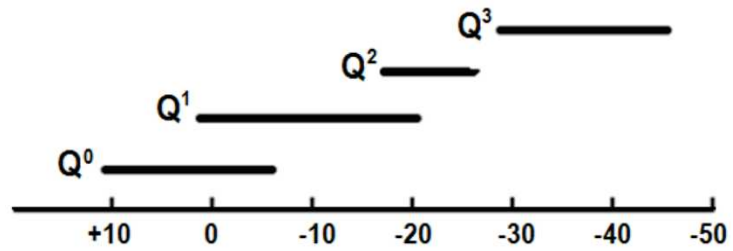




Fonte: Elaborado pela própria autora.

Os deslocamentos químicos referentes aos grupos  $Q^0$ ,  $Q^1$ ,  $Q^2$  e  $Q^3$  são mostrados no Esquema 1:

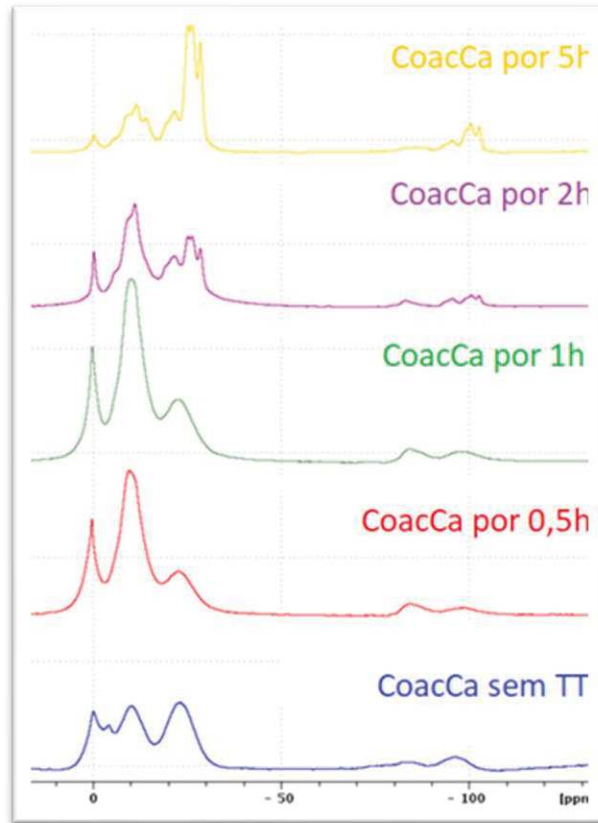
Esquema 1: Faixas de deslocamento químico dos diferentes grupos  $Q^i$ .



Fonte: adaptado de (SKOVROINSKI, 2008).

Para uma melhor visualização e comparação dos espectros de  $^{31}\text{P}$  RMNES das amostras de coacervatos temos a figura 15:

Figura 15 - Comparação dos espectros de RMNES  $^{31}\text{P}$  das amostras de coacervato de cálcio sem e com tratamento térmico em diferentes tempos.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

A partir dos espectros  $^{31}\text{P}$  RMNES das Figuras 14 e 15, de acordo com (CASAS et al., 2010), podemos inferir que no coacervato de cálcio sem tratamento térmico (Figura 14 (a)) estão presentes quantidades semelhantes de espécies  $Q^0$ ,  $Q^1$  e  $Q^2$  uma vez que as intensidades dos picos são similares.

A figura 14 (b), do coacervato com tratamento térmico a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  em 30 minutos, nos mostra os deslocamentos químicos em 0,38 ppm indicando a presença de  $Q^0$ , -9,63 ppm indicando a presença de  $Q^1$  e -22,80 ppm indicando a presença  $Q^2$ . Observando as intensidades dos picos notamos que temos um maior sinal de  $Q^1$ , seguido de  $Q^0$  e  $Q^2$ , estando essa última espécie em menor quantidade.

A figura 14 (c), coacervato com tratamento térmico a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  em 1 h, mostra a mesma tendência da figura 14 (b).



O coacervato com tratamento térmico a 200 °C em 2 h, mostrado na figura 14 (d) apresenta deslocamentos químicos em -0,20 ppm ( $Q^0$ ), -11,10 ppm ( $Q^1$ ), -21,69; -25,15; -26,30; -28,47 ppm ( $Q^2$ ). O pico mais intenso continua sendo o pico referente à espécie  $Q^1$ .

A figura 14 (e), também nos mostra a presença das espécies  $Q^0$ ,  $Q^1$  e  $Q^2$ , sendo o pico de maior intensidade o referente à espécie  $Q^2$ .

Portanto de forma sucinta, foi observado que variando o tempo do tratamento térmico obteve-se em tempos de meia hora e uma hora a predominância das espécies  $Q^1$ , seguidos das espécies  $Q^0$  e  $Q^2$ , sendo a intensidade relativa desta última bem menor que a primeira. Esse comportamento começa a mudar no tempo de tratamento térmico de duas horas, onde ainda é observado uma intensidade relativa de  $Q^1$  maior que a das outras espécies, porém há um aumento no pico referente a intensidade relativa de  $Q^2$ , além de não aparecer somente um pico, mas sim três picos. Esse comportamento se inverte no tratamento térmico de cinco horas em que é observado um aumento significativo na intensidade relativa de  $Q^2$ , sendo este bem maior que as intensidades relativas de  $Q^0$  e  $Q^1$ .

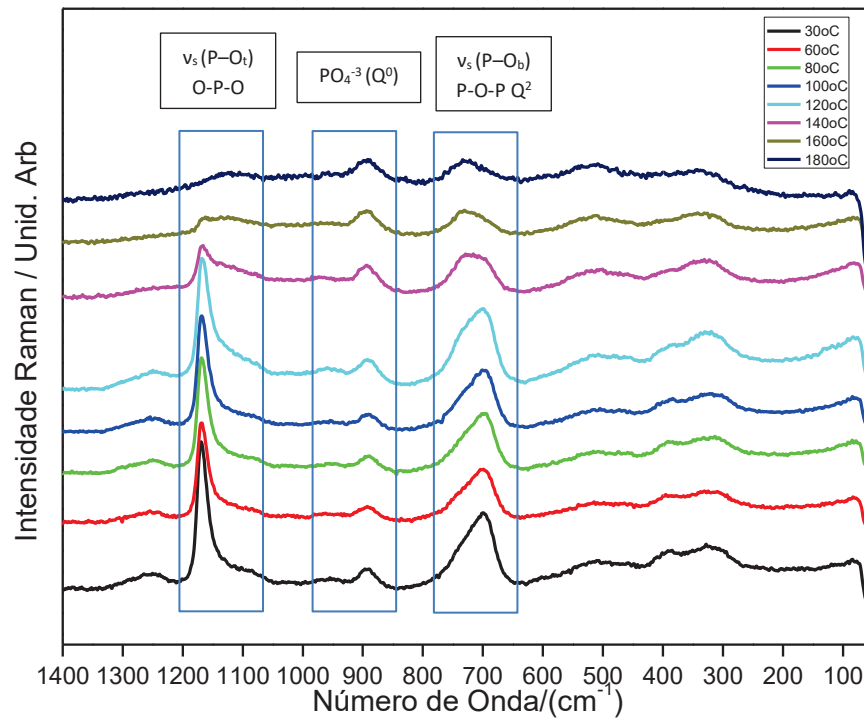
O aumento da quantidade de espécies  $Q^2$  indicam que novas ligações estão sendo feitas após um processo inicial de decomposição (aumento de espécies  $Q^1$  nos estágios iniciais da decomposição). Com o passar do tempo do tratamento térmico, é possível que novas espécies estejam sendo rompidas e novas ligações estejam sendo formadas, uma vez que surgem novas conectividades de espécies  $Q^2$ .

Os resultados obtidos pelo RMNES corroboram com os resultados obtidos na espectroscopia Raman e IV, onde foi observado em ambas análises um aumento na quantidade relativa das espécies  $Q^2$  com o aumento do tempo de tratamento térmico e como essas espécies vibram de modo diferente mostrado na discussão anterior. Isso indica a mudança da estrutura do material.

### 5.1.2 Decomposição não-isotérmica dos coacervatos de cálcio

O tratamento térmico dos coacervatos foi efetuado no Raman-Senterra com acessório de temperatura na linha laser  $\lambda_0 = 633$  nm. Inicialmente as temperaturas variaram de 30 – 180 °C. Podemos observar na Figura 16 que houve mudanças tanto nos deslocamentos das bandas quanto nas suas intensidades.

Figura 16 - Espectro Raman do Coacervato de Cálcio com variação de temperatura em  $T = 30, 60, 80, 100, 120, 140, 160$  e  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\lambda_0 = 633\text{ nm}$



Fonte: Elaborado pela própria autora.

No coacervato de cálcio foram observados que com o aumento da temperatura há uma diminuição das intensidades relativas das bandas em torno de  $704\text{ cm}^{-1}$  referente ao modo vibracional do estiramento simétrico em ponte  $v_s(\text{P-O}_b)$  e das espécies  $\text{P-O-P}(Q^2)$ .

O mesmo acontece com as bandas em torno de  $1178\text{ cm}^{-1}$ , com o aumento da temperatura sua intensidade relativa também foi diminuindo. Essa banda se refere ao modo vibracional do estiramento simétrico  $v_s(\text{P-O}_t)$  terminais e à espécie  $\text{PO}_2(Q^2)$ .

Comparando os resultados dessa sessão da decomposição térmica em diferentes temperaturas do coacervato de cálcio, com aqueles da decomposição isotérmica do coacervato de cálcio, observamos que quando mantemos a temperatura constante a banda em torno de  $900\text{ cm}^{-1}$  desaparece, e o mesmo não aconteceu quando usamos o acessório de temperatura do Raman, onde a temperatura variou de  $30$  a  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , essa banda não desapareceu nem quando atingimos a temperatura máxima.

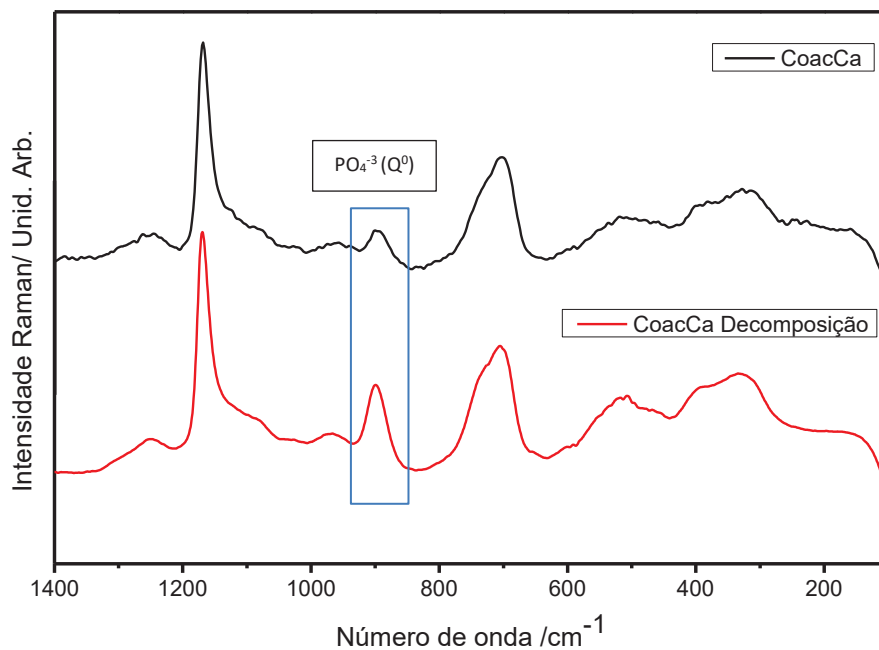
Isso pode ser explicado pela cinética da reação uma vez que na decomposição não-isotérmica, foi se aquecendo a amostra lentamente, porém na decomposição isotérmica as amostras já foram colocadas na mufla à  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , onde a perda de água e as possíveis quebras de ligações aconteceram muito mais rapidamente, levando a diferentes processos de decomposição

isotérmica e não-isotérmica. Além da perda da qualidade do sinal Raman com o aumento da temperatura.

### 5.1.3 Decomposição do coacervato de cálcio à temperatura ambiente

A figura 17 mostra os espectros Raman referentes ao coacervato de cálcio e à sua degradação. A primeira análise foi feita antes do início da pandemia de Sars-Cov-2, em março de 2020 e, o espectro Raman obtido é mostrado na Figura 17 em preto. Após 10 meses do material acondicionado em dessecador com sílica gel, mas sem reposição da sílica armazenada no dessecador, o espectro obtido encontra-se na Figura 17 em vermelho. Nota-se pouca diferença entre os espectros, mas a banda em torno de  $900\text{ cm}^{-1}$ , relativa aos modos  $\nu_s(\text{P-O}_t)$  e  $\nu_{\text{ass}}(\text{P-O}_b)$  de espécies  $\text{PO}_4 - (\text{Q}^0)$  e  $\text{P-O-P}$ , aumenta em intensidade relativa. Dessa forma observa-se que mesmo em temperatura ambiente, ligações se rompem e cadeias menores são formadas nos coacervatos de cálcio, mostrando assim sua pouca estabilidade estrutural.

Figura 17 - Espectro Raman do coacervato de cálcio, da decomposição do coacervato de cálcio à temperatura ambiente,  $\lambda_0 = 1064\text{ nm}$ .



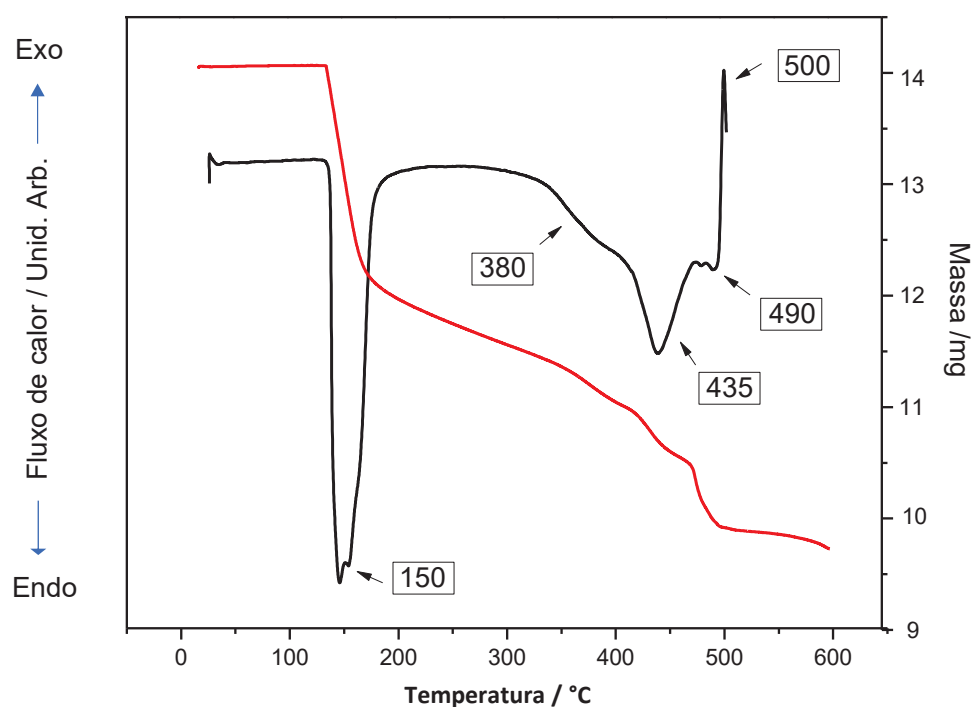
Fonte: Elaborado pela própria autora.

## 5.2 ÁCIDO TELÚRICO

O estudo da decomposição ácido telúrico iniciou com o estudo de Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TG) da decomposição do  $\text{Te}(\text{OH})_6$ .

As curvas mostradas na Figura 18 revela quatro transições de fases, todas endotérmicas, em aproximadamente 150 °C, 380 °C, 435 °C e 490 °C. De acordo com a literatura (BART et al., 1975) as perdas de massa são referentes às transições de fases que levam aos compostos  $(\text{H}_2\text{TeO}_4)_n$ ,  $\text{H}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ ,  $\text{TeO}_3$  e  $\text{TeO}_2$ , respectivamente.

Figura 18 - Curva TG (vermelho) e curva DSC (preto) do Ácido Telúrico.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

A tabela 2 exhibe a decomposição do ácido telúrico e as temperaturas nas quais houveram as transições de fases e quais espécies estão sendo formadas nessas fases.

Tabela 2 - Decomposição do ácido Telúrico.

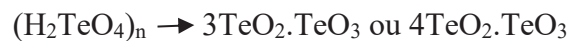
Espécie	Temperatura / °C
$\text{Te}(\text{OH})_6$	0
$(\text{H}_2\text{TeO}_4)_n \cdot \text{H}_2\text{O}$	150
$(\text{H}_2\text{TeO}_4)_n$	380
$\text{H}_2\text{Te}_2\text{O}_7$	435
$\text{TeO}_2 \cdot \text{TeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	490
$\text{TeO}_2 \cdot \text{TeO}_3$	-
$\text{TeO}_2$	-

Fonte: Elaborado pela própria autora.

Podemos comparar os dados obtidos com os dados da literatura (BART et al., 1975), onde entre as temperaturas 120 – 130 °C, temos a desidratação de  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ , como mostrada na equação abaixo:



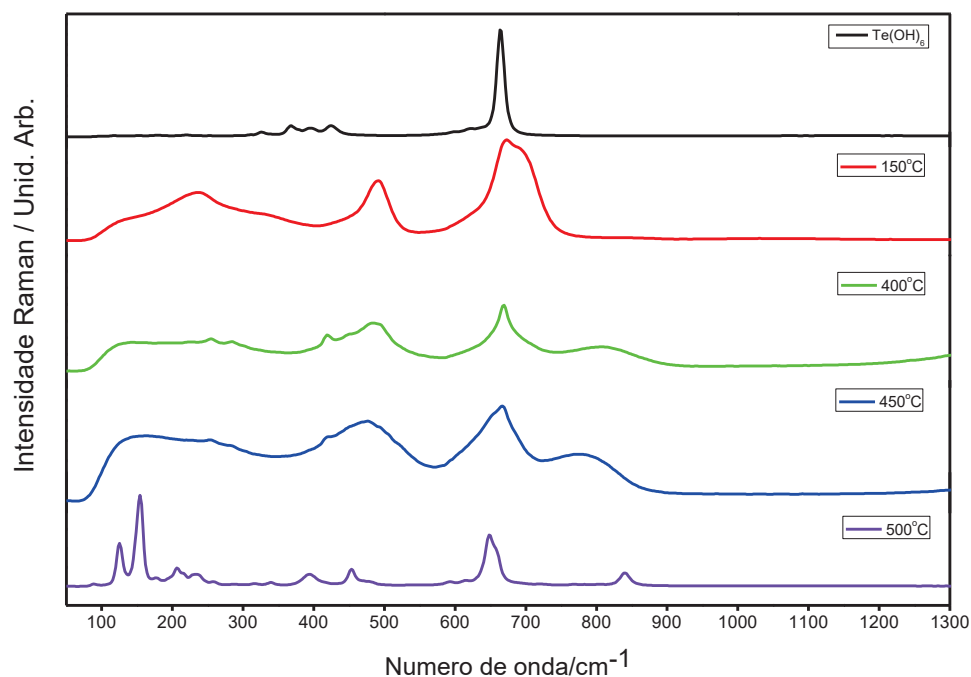
A decomposição gradual do ácido polimetatelúrico acontece entre 230 - 550 °C a taxas variáveis, levando à composição formal  $3\text{TeO}_2 \cdot \text{TeO}_3$  ou  $4\text{TeO}_2 \cdot \text{TeO}_3$ .



A literatura (BART et al., 1975) descreve que a composição  $\text{TeO}_2$  é alcançada cerca de 630 °C.

Para o estudo estrutural da decomposição do ácido telúrico, amostras de aproximadamente 0,5 g de  $\text{Te}(\text{OH})_6$  foram tratadas termicamente em mufla em  $T = 150, 400, 450$  e  $500$  °C, durante 15 minutos. A figura 19 mostra os espectros Raman das amostras de ácido telúrico sem tratamento térmico e tratadas termicamente.

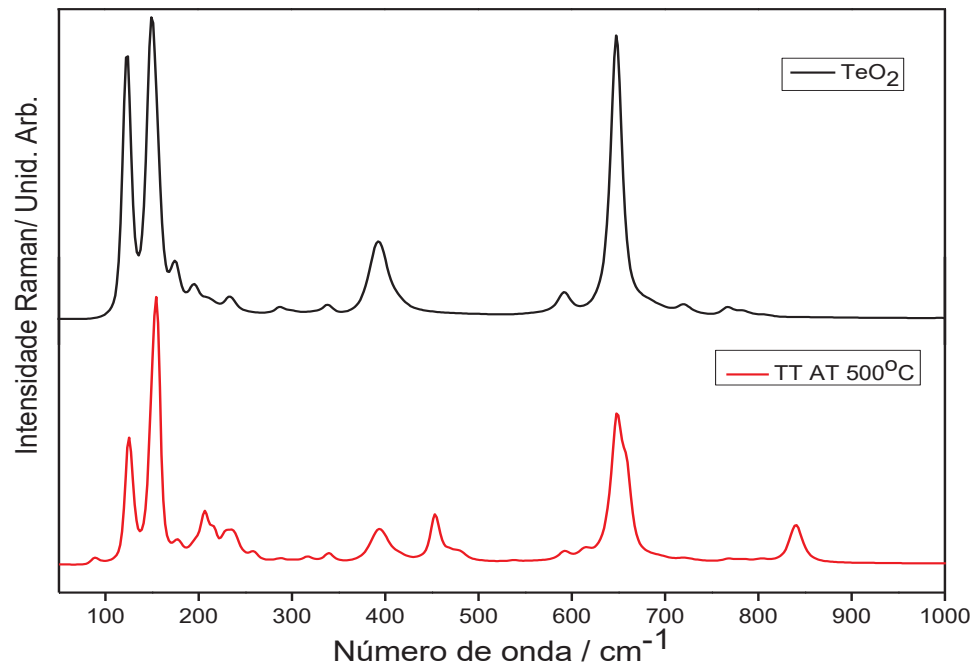
Figura 19 - Tratamento térmico do ácido telúrico em diferentes temperaturas  $T = 150, 400, 450$  e  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\lambda_0 = 1064\text{ nm}$ .



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Observa-se uma gradual mudança no perfil dos espectros, indicando a ocorrência das transições de fases descritas acima. O grande alargamento das bandas reflete a baixa cristalinidade dos compostos formados, tornando difícil a atribuição das bandas. Entretanto, a amostra de ácido telúrico com tratamento térmico à  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  apresenta um espectro Raman similar àquele do óxido de telúrio (IV), conforme visto na figura 20. Esse resultado corrobora a descrição da decomposição térmica do  $\text{Te}(\text{OH})_6$  como um processo redox que leva à  $\text{TeO}_2$ .

Figura 20 - Raman do  $(\text{TeOH}_6)$  com tratamento térmico à 500 °C com o Raman do  $\text{TeO}_2$ ,  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ .

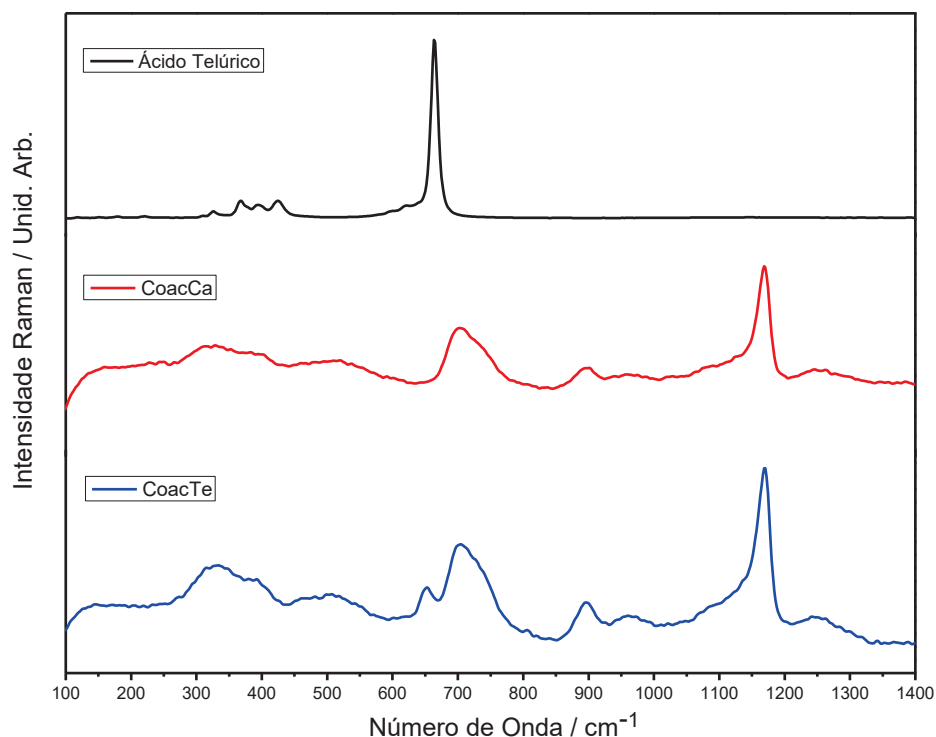


Fonte: Elaborado pela própria autora.

### 5.2.1 Coacervato de cálcio com ácido telúrico

A preparação do coacervato de cálcio com a presença de  $\text{Te}(\text{OH})_6$  em solução deu-se com o intuito de analisarmos a possibilidade de ocorrer a formação de ligações Te-O-P nas cadeias polifosfáticas do coacervato. A Figura 21 mostra os espectros Raman do coacervato de cálcio, do ácido telúrico e do coacervato de cálcio preparado na presença de ácido telúrico conforme método 1 descrito no item 4. Observa-se que a banda em  $664 \text{ cm}^{-1}$ , relativa ao Te/O-P do octaedro  $\text{TeO}_6$  no ácido telúrico de acordo com (FRIKHA, 2017), apresenta-se deslocada para  $652 \text{ cm}^{-1}$  quando no coacervato, indicando que, efetivamente, há a coordenação de ácido telúrico na cadeia polifosfática do coacervato.

Figura 21 - Espectros Raman do Ácido telúrico, do Coacervato de cálcio e do Coacervato com ácido telúrico,  $\lambda_0 = 1064$  nm.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

A tabela 3, compara os principais modos vibracionais do sal de Graham, do coacervato de cálcio puro, do coacervato com ácido telúrico e do ácido telúrico.

Tabela 3 - Atribuições dos modos vibracionais do polifosfato de sódio, coacervato de cálcio puro, ácido telúrico e do composto Coacervato de cálcio + ácido telúrico.

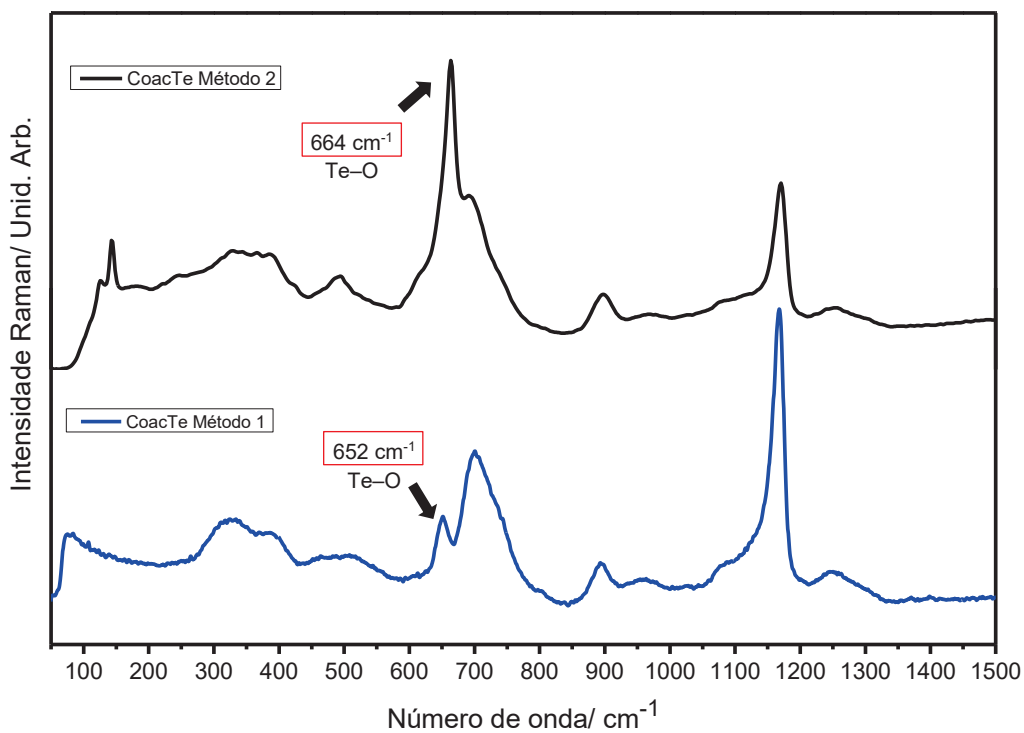
Modos Vibracionais	Espécies	NaPO <sub>3</sub> / cm <sup>-1</sup>	CoacCa /cm <sup>-1</sup>	CoacTe/ cm <sup>-1</sup>	Ácido Telúrico/ cm <sup>-1</sup>
v (TeO <sub>6</sub> )	Te/P-O	-	-	652	664
v <sub>s</sub> (POP)	P-O-P (Q <sup>2</sup> )	680	704	705	-
v <sub>s</sub> (P-O <sub>t</sub> ) e v <sub>ass</sub> (P-O <sub>b</sub> )	PO <sub>4</sub> - (Q <sup>0</sup> ) e P-O-P	-	897	893	-
v <sub>s</sub> (P-O <sub>t</sub> )	PO <sub>3</sub> - (Q <sup>1</sup> )	-	965	961	-
v <sub>s</sub> (P-O <sub>t</sub> )	PO <sub>3</sub> - (Q <sup>1</sup> )	1095	1085	1082	-
v <sub>s</sub> (PO <sub>t</sub> )	PO <sub>2</sub> (Q <sup>2</sup> )	1162	1168	1164	-
v <sub>ass</sub> (PO <sub>2</sub> )	PO <sub>2</sub> (Q <sup>2</sup> )	1265	1255	1252	-

Fonte: Elaborado pela própria autora.



A Figura 22 mostra os espectros Raman dos coacervatos de cálcio com ácido telúrico preparados conforme os métodos 1 e 2 descritos no item 4.

Figura 22 - Espectros Raman do Coacervato com ácido telúrico pelos diferentes métodos de obtenção,  $\lambda_0 = 1064$  nm.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

A tabela 4, compara os principais modos vibracionais do ácido telúrico, dos coacervato com ácido telúrico pelos métodos 1 e 2.

Tabela 4 - Atribuições dos modos vibracionais do ácido telúrico e do composto Coacervato de cálcio + ácido telúrico pelo método 1 e método 2.

<b>Modos Vibracionais</b>	<b>Espécies</b>	<b>Ácido Telúrico/ cm<sup>-1</sup></b>	<b>CoacTe Método 1 / cm<sup>-1</sup></b>	<b>CoacTe Método 2 / cm<sup>-1</sup></b>
<b>v (TeO<sub>6</sub>)</b>	Te-O	664	652	664
<b>v<sub>s</sub> (POP)</b>	P-O-P (Q <sup>2</sup> )	-	705	694
<b>v<sub>s</sub> (P-O<sub>t</sub>) e v<sub>ass</sub>(P-O<sub>b</sub>)</b>	PO <sub>4</sub> - (Q <sup>0</sup> ) e P-O-P	-	893	896
<b>v<sub>s</sub> (P-O<sub>t</sub>)</b>	PO <sub>3</sub> - (Q <sup>1</sup> )	-	961	966
<b>v<sub>s</sub> (P-O<sub>t</sub>)</b>	PO <sub>3</sub> - (Q <sup>1</sup> )	-	1082	1080
<b>v<sub>s</sub> (PO<sub>t</sub>)</b>	PO <sub>2</sub> (Q <sup>2</sup> )	-	1164	1168
<b>v<sub>ass</sub> (PO<sub>2</sub>)</b>	PO <sub>2</sub> (Q <sup>2</sup> )	-	1252	1252

Fonte: Elaborado pela própria autora.

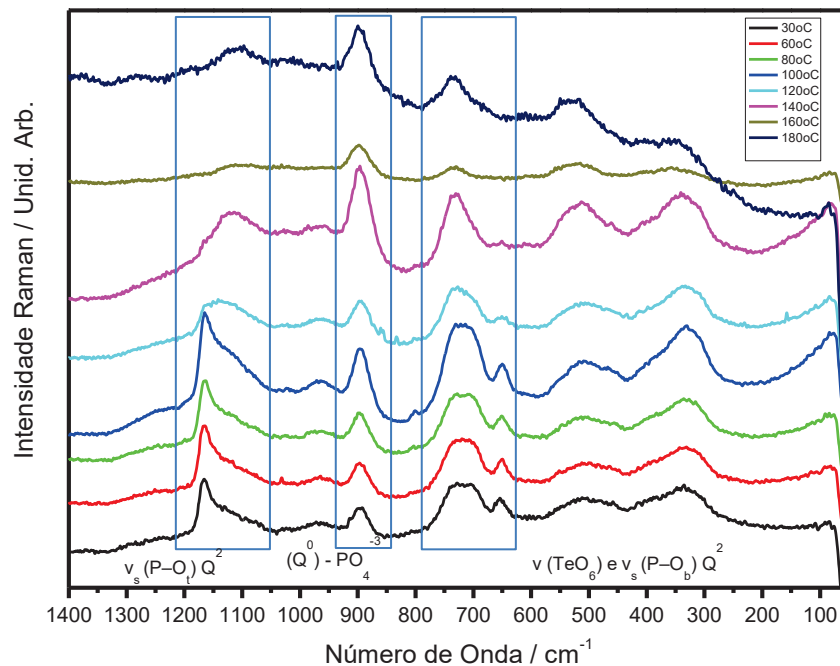
Podemos notar que, os métodos 1 e 2 se diferem pelo fato de que quando obtém-se o coacervato pelo método 1, o ácido telúrico está incorporado à cadeia polifosfática, uma vez que há o deslocamento da banda que aparece no ácido telúrico em 664 cm<sup>-1</sup> e no coacervato pelo método 1, esta banda aparece em 652 cm<sup>-1</sup>. Já pelo método 2, onde o ácido telúrico foi incorporado ao gel do coacervato de cálcio já preparado, não notamos este deslocamento de banda, que aparece exatamente no mesmo número de onda em 664 cm<sup>-1</sup>.

Isto evidencia que a maneira que o coacervato com ácido telúrico é preparado é um fator de grande influência. Podemos dizer que pelo método 2 o que se forma é uma simples mistura de ambas as fases, diferentemente do método 1, onde o ácido telúrico realmente encontra-se coordenado à cadeia de polifosfato do coacervato.

### 5.2.2 Decomposição não-isotérmica dos coacervatos com ácido telúrico

No estudo da decomposição não-isotérmica do coacervato com ácido telúrico, medidas de espectroscopia Raman com aumento de temperatura *in situ*, de 30 °C a 180 °C, foram efetuadas. Os espectros são mostrados na Figura 23. Observa-se um comportamento semelhante àquele observado na Figura 16.

Figura 23 - Espectros Raman da decomposição térmica do Coacervato com ácido telúrico em  $T = 30, 60, 80, 100, 120, 140, 160$  e  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\lambda_o = 633\text{ nm}$ .



Fonte: Elaborado pela própria autora.

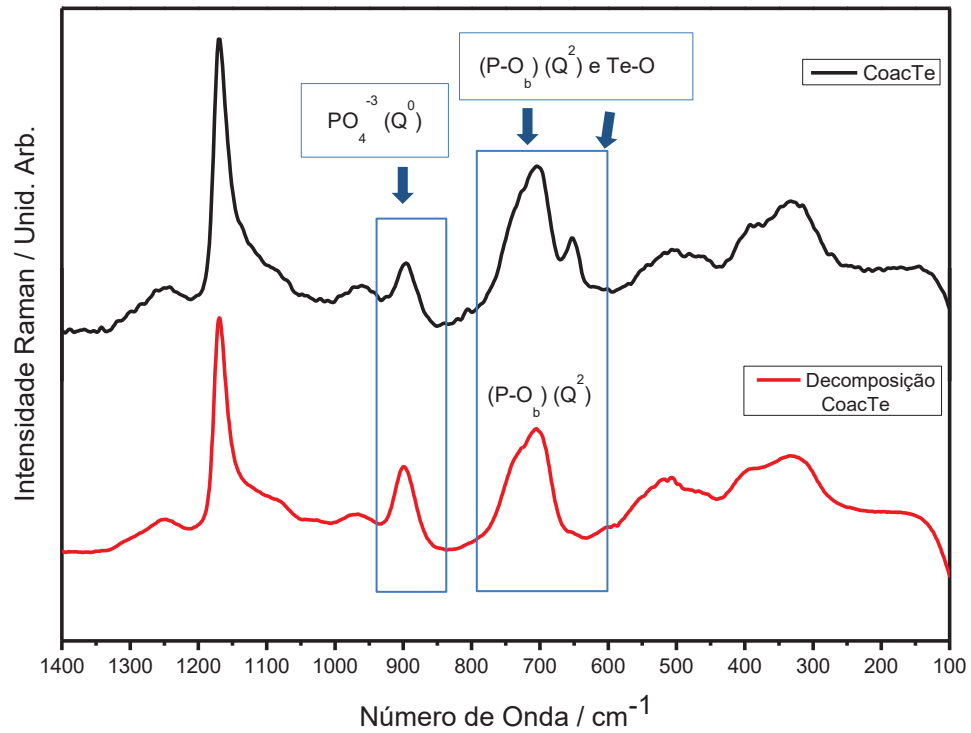
No caso dos coacervatos com ácido telúrico, observa-se que a banda em torno de  $650\text{ cm}^{-1}$ , relativa aos modos vibracionais das espécies  $\text{TeO}_6$  coordenadas à cadeia polifosfática diminui de intensidade e desaparece em temperaturas acima de  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esse fato pode sugerir a amorfização da estrutura referente às transições de fases que levam aos compostos  $(\text{H}_2\text{TeO}_4)_n$  (ver pág. 40), tornando essa banda pouco intensa. Além disso, pode indicar que o ácido telúrico não se encontra mais coordenado à cadeia polifosfática. Notamos também que apesar das bandas em torno de  $700$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$  estejam perdendo a qualidade e diminuindo sua intensidade, isso não ocorre para as bandas em torno de  $900\text{ cm}^{-1}$ . Com o aumento da temperatura essas bandas relacionadas às espécies ortofosfáticas  $\text{Q}^0$ , ou seja,  $\text{PO}_4^{3-}$ , aumentam sua intensidade relativa, o que indica que com aumento da temperatura temos uma maior quantidade de  $\text{Q}^0$ , que são espécies não polimerizadas, indicando assim a degradação do material com o seu tratamento térmico gradual de temperatura.

### 5.2.3 Decomposição do coacervato com ácido telúrico à temperatura ambiente

Assim como foi feito para o coacervato de cálcio “puro” (ver item 5.2.3), comparamos os espectros Raman do coacervato de cálcio com ácido telúrico recém produzido com a amostra

armazenada em dessecador com sílica gel durante 10 meses. A Figura 24 mostra o espectro do coacervato com ácido telúrico feita antes da pandemia em preto e, o espectro em vermelho o da amostra envelhecida.

Figura 24 - Espectro Raman do Coacervato com ácido telúrico e da decomposição do coacervato com ácido telúrico com o tempo,  $\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$ .



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Podemos observar que a principal mudança se encontra no desaparecimento da banda em torno de  $650 \text{ cm}^{-1}$ . Assim como no estudo feito em 5.2.2, esse resultado sugere que o ácido telúrico não se encontra mais coordenado à rede polifosfática do coacervato e que transformações estruturais ocorrem nesse material mesmo em temperatura ambiente.

## 6 CONCLUSÕES

Inicialmente, foi preparado o coacervato de cálcio a partir de seu precursor vítreo, o sal de Graham, onde observamos algumas diferenças em seus espectros Raman, como na variação do número de onda das bandas referentes às espécies  $Q^2$ , onde foi discutido como a presença dos íons  $Ca^{2+}$  alteram a estrutura do material. Além disso, observamos que no coacervato de cálcio aparecem bandas referentes aos pirofosfatos, aqueles não polimerizados, ou seja, espécies  $Q^0 (PO_4)^{3-}$ , que decorre do processo da obtenção dos coacervatos, uma vez que há o descarte do sobrenadante, porém o gel do coacervato não foi lavado com água, o que provavelmente ocasionou na presença das espécies menores de fosfato.

Com esses coacervatos de cálcio, foram analisadas as decomposições isotérmicas, que foram aquecidas à 200 °C em diferentes tempos, as decomposições não isotérmicas nas quais as amostras foram aquecidas em temperaturas que variaram de 25 °C até 180 °C e também a degradação à temperatura ambiente, onde essa decomposição ocorreu ao longo de 10 meses. Foi possível notar que, apesar das decomposições isotérmicas e não isotérmicas terem acontecido em temperaturas semelhantes, os processos ocorreram de formas diferentes, uma vez que no processo isotérmico as amostras foram aquecidas diretamente à 200 °C e no processo não isotérmico esse aquecimento aconteceu de forma gradual, indicando então que a cinética é um processo muito importante ao falarmos da decomposição do material. Essa decomposição ocorre de forma lenta quando observamos a decomposição à temperatura ambiente do material. Apesar de estar guardado num dessecador contendo sílica, o coacervato degradou-se aos poucos, pois ao notarmos a banda Raman referente às espécies  $Q^0$  do coacervato degradado, esta encontra-se muito mais intensa do que no coacervato sem degradação.

O estudo do ácido telúrico se deu através das técnicas de DSC, TG e espectroscopia Raman, onde foi possível identificar algumas espécies do seu processo de degradação, a fim de a partir desses estudos, introduzir este material nos coacervatos.

Apesar das dificuldades encontradas no desenvolvimento dos trabalhos, principalmente durante boa parte do ano de 2020, quando os laboratórios do Departamento de Química estiveram interditados devido à pandemia, foi possível produzir um novo tipo de coacervato contendo espécies oxidantes contendo Te (VI), com a incorporação de ácido telúrico,  $Te(OH)_6$ , na estrutura amorfa do coacervato de cálcio. A coordenação do telúrio à cadeia polifosfática se dá através de ligações Te-O-P e foi comprovada pelo deslocamento da banda referente a estiramentos Te-O, assim como os processos se diferem ao ser obtidos por diferentes rotas sintéticas. Assim como nos coacervatos de cálcio, também foi feito o estudo da decomposição

não isotérmica e a decomposição à temperatura ambiente com o coacervato com ácido telúrico e ambos tiveram um comportamento semelhante ao com o coacervato sem o ácido telúrico. Infelizmente não foi possível fazer o estudo isotérmico à 200 °C em diferentes tempos para o coacervato com ácido telúrico, pois a amostra já havia se degradado com o tempo (dez meses em que os pós-graduandos foram afastados devido à pandemia).

Além disso foi demonstrada a importância dos processos cinéticos envolvendo a decomposição tanto dos coacervatos de cálcio, quanto os dos coacervatos com ácido telúrico. É importante notar como os processos de decomposição diferem quando diferentes condições são consideradas, como aumento gradual (5.1.2 e 5.2.1) ou repentino (5.1.1) de temperatura, ou mesmo em temperatura ambiente (5.1.3. e 5.2.3).

## 6.1 PERSPECTIVAS FUTURAS

Foram preparados vidros dos coacervatos contendo o ácido telúrico, além de vidros à base de polifosfatos e  $\text{TeO}_2$  em sua composição, através do método de fusão/resfriamento rápido dos coacervatos contendo ácido telúrico, mas devido ao tempo hábil não foi possível fazer as análises térmicas como DSC, TG e suas respectivas difrações de raios X. Novos estudos nesse tipo de material devem ser efetuados para se tentar quantificar as fases e identificar a possibilidade de se obter vidros contendo Te(VI). Além disso, os coacervatos contendo Te(VI) em sua estrutura, por ser um material inédito, um estudado mais aprofundado deve ser feito para de se entender a natureza da ligação do ácido telúrico à cadeia polifosfática.

## REFERÊNCIAS

- ABRAHAM, S., ARULDHAS, G. Infrared and Raman Spectra of the Cyclohexaphosphates  $M_6P_6O_{18} \cdot 6H_2O$  ( $M = CS, Rb$ ). **Journal of Raman Spectroscopy**, vol. 22, p 245-247, 1991.
- AKERMAN, M. **Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro. Cetev - Centro Técnico de elaboração do Vidro** p. 1–37, 2000.
- ANDRONACHE, C. I.; RACOLTA, D.; Structural Investigation of  $MO \cdot P_2O_5 \cdot Li_2O$  ( $MO = Fe_2O_3$  ou  $V_2O_3$ ) - **American Institute of Physics**, 2014.
- ALVES, O.L., GIMENEZ, L.F., MAZALI, I.O., Vidros. **Química nova na escola**, p. 9–20, 2001.
- BALTHAZAR, C. F.; GUIMARÃES, J. T.; ROCHA, R. S.; PIMENTEL, T. C.; NETO, R. P. C.; TAVARES, M. I. B.; GRAÇA, J. S.; FILHO, E. G. A.; FREITAS, M. Q.; ESMERINO, E. A.; GRANATO, D.; RODRIGUES, S. RAICES, R. S. L.; SILVA, M. C.; SANT'ANA, A. S.; CRUZ, A. G. Nuclear magnetic resonance as an analytical tool for monitoring the quality and authenticity of dairy foods. **Trends in Food Science & Technology**, v. 108, p. 84-91, 2021.
- BART, J. C. J. et al. Some observations on the thermochemistry of telluric acid. **Journal of Thermal Analysis**, v. 8, n. 2, p. 313–327, 1975.
- BEZZON, V. D. N. **Definição de limites para a identificação e quantificação de polimorfos do fármaco finasterida por difração de raios x por policristais**, Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista. Araraquara, p 204. 2013.
- BROW, R. K. Review: the structure of simple phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 263, p. 1–28, 2000.
- CASAS, J. M. et al.  $^{31}P$  NMR spectroscopic studies of the influence of the environment in the degradation process of the Graham's salt. **Ceramics International**, v. 36, n. 1, p. 39–46, 2010.
- CHAUDHRY, M. A.; ALTAF, M. Electrical properties of  $Na_2O - CdO - P_2O_5$  glasses. **Modern Physics Letters B**, v. 14, n. 09, p. 319–326, 2000.
- COTTON, F. ALBERT; WILKINSON, GEOFFREY; MURILLO, Carlos A.; BOCHMANN, MANFRED (1999), *Advanced Inorganic Chemistry* (6th ed.), New York: Wiley-Interscience.
- DE JEGAR, H.; PRINSLOO, L.C.; The dehydration of phosphates monitored by DSC/TGA and in situ Raman spectroscopy; **Thermochimica Acta**. Vol 376, p 187 - 196, 2001.
- DENARI, G. B., CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**, Material de apoio, Instituto de Química de São Carlos, USP, São Paulo, 2012.
- DIAS FILHO, F. A. **Preparação e caracterização de coacervatos e vidros a base de fosfato, dopados com európio**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual

Paulista - Instituto de Química de Araraquara, Araraquara, p. 110, 2003.

DIAS FILHO, F. A. et al. Polyphosphate Colloidal Systems. **Society**, v. 52, n. 12, p. 1776–1783, 2005.

ETTIS, H., NAILI, H., MHIRI, T., Synthesis and crystal structure of a new Potassium-Gadolinium cyclophosphste,  $\text{KGdP}_4\text{O}_{12}$ , **American Chemical Society**, Sfax, Tunísia, Vol 3, nº4, p. 599-602, set/2003.

FANI, Márcia. Os fosfatos em alimentos. **Food ingredients Brasil**, São Paulo, nº 21, p 36-53, 2012. Disponível em: [https://revistafi.com.br/upload\\_arquivos/201606/2016060394925001467134718.pdf](https://revistafi.com.br/upload_arquivos/201606/2016060394925001467134718.pdf). Acesso em: 10 dez. 2021.

FANI, Márcia. Função dos fosfatos em alimentos. **Aditivos & Ingredientes**, São Paulo, nº 70, p 30-40, 2012. Disponível em: [https://aditivosingredientes.com/upload\\_arquivos/201604/2016040707354001460555548.pdf](https://aditivosingredientes.com/upload_arquivos/201604/2016040707354001460555548.pdf). Acesso em: 10 dez. 2021.

FARIA, D. L. A. DE; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 319–323, 1997.

FERREIRA S.; **Estudo Da Estrutura Cristalina Do Fármaco Lamivudina e Seus Derivados Através De RMN No Estado Sólido e Cálculos Teóricos**; Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Federal De Goiás Instituto De Química, Goiânia, 2014.

FINCH, J. A., RASHCHI, F. Polyphosphates: a review their chemistry and application with particular. **Elsevier Science Ltd**, v. 13, n. 10, p. 1019–1035, 2000.

FRANCO, D. F. **Processo de preparação de vidros pela reação de coacervação de polifosfato em solução aquosa, em temperatura ambiente**; Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Química, UFJF - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, p 153. 2011.

FRANCO, D. F. et al. A review on polyphosphate coacervates—structural properties and bioapplications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 94, n. 3, p. 531–543, 2020.

FRIKHA, H. et al. Structural single crystal, thermal analysis and vibrational studies of the new rubidium phosphate tellurate  $\text{Rb}_2\text{HPO}_4\text{RbH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$ . **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 21, n. 3, p. 324–333, 2017.

GUPTA, P. K. Non-crystalline solids: Glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 195, n. 1–2, p. 158–164, 1996.

HELMENSTINE, A. M., "Hygroscopic Definition in Chemistry." ThoughtCo, Feb. 16, 2021, Disponível em: [thoughtco.com/definition-of-hygroscopic-605230](https://www.thoughtco.com/definition-of-hygroscopic-605230). Acesso em: 03 de jan. de 2022.



IONASHIRO, M. Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial. **GIZ editorial**, Araraquara, São Paulo, 2004.

JASTRZEBSKA, A.; SZŁYK, E. Application of  $^{31}\text{P}$  NMR for added polyphosphate determination in pork meat. **Chemical Papers**, v. 63, n. 4, p. 414–419, 2009.

KOPP, W. et al. Calcium polyphosphate coacervates: Effects of thermal treatment. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 63, n. 2, p. 219–223, 2012.

LIEBAU, F. O'KEEFE, M. NOVROTSKY, A. Structure and Bonding in Crystals II. **Academic Press**, New York, p. 197, 1981.

LIMA, L. L. **Análise estrutural e termodinâmica do composto  $\{[\text{Zn}(2,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  nas formas desidrata e delaminada**, Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Química, UFJF - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, p 107. 2017.

MELO, A. D. D. Q. **Estudo da utilização de coacervatos de polifosfato de sódio na obtenção de materiais com nanopartículas metálicas e magnéticas**, (Mestrado em Química) - Departamento de química orgânica e inorgânica - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, p 89. 2011.

MONTEIRO, C. F. **Fosforitos do grupo bambuí na região de campos belos (go) / arraiais (to), na borda oeste do cráton São Francisco**, Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, p 150. 2009.

OLIVEIRA, C.I.R., OLIVEIRA, L.F.C. FILHO, F.A.D., MESSADDEQ, Y., RIBEIRO, S.J.L. Spectroscopic investigation of a new hybrid glass formed by the interaction between croconate ion and calcium polyphosphate. **Spectrochimica Acta Part A-molecular and Biomolecular Spectroscopy. Oxford: Pergamon-Elsevier B.V.**, v. 61, p. 2023–2028, 2005.

OLIVEIRA, L.F.C., et al., Amorphous manganese polyphosphates: preparation and incorporation of azo dyes. **Spectrochimica Acta Part A-molecular and Biomolecular Spectroscopy. Oxford: Pergamon-Elsevier B.V.**, v. 61, n. 9, p. 2023-2028, 2005.

PANTANO, G. et al. Sustainability in phosphorus use: A question of water and food security | Sustentabilidade no uso do fósforo: Uma questão de segurança hídrica e alimentar. **Química Nova**, v. 39, n. 6, p. 732–740, 2016.

PAVIA, D. L. et al. **Introduction to spectroscopy**. 4ed. Belmont: Brooks/Cole. 2009. 657p.

PEREIRA, J. C. B. **Estudo físico – químico do polifosfato de sódio visando sua aplicação em formulações para nutrição parenteral**. Dissertação (Mestrado em Farmácia) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, p. 22–31, 2007.

PERINI, R. **O uso da difração de raios X para determinação da tensão residual induzida pelo processo de roleteamento em uma camisa de cilindro de motor diesel**, Dissertação (Mestrado em Ciências de Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, p 125. 2008.

ROPP, R. C. Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds Chapter 3 - Group 16 (O, S, Se, Te) Alkaline Earth Compounds, p. 105–197, 2013.

SALVI, S. T. B. D. **Metodologia para controle de qualidade de medicamentos sólidos por difração de raios X**, Tese (Doutorado em Química) – Faculdade de Química, UNESP - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, p 166. 2015

SILVA, M. A. P.; FRANCO, D. F.; DE OLIVEIRA, L. F. C. New insight on the structural trends of polyphosphate coacervation processes. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 24, p. 5385–5389, 2008.

SILVA, M.A.P.; OLIVEIRA, L.F.C.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L.; **Produto e processo de preparação de vidros pela reação de coacervação de polifosfatos em solução aquosa à temperatura ambiente**. BRA Pat PI0803210-6 A2, 08 jul 2010, 11p.

SILVERSTEIN, R. M. et al, Spectrometric identification of organic compounds. 7ed. New York: John & Sons. 2005. 502p.

SKOVROINSKI, E. **Aplicação de géis de polifosfatos à construção de dispositivos eletroquímicos**, Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, p 158. 2008.

TITA, D. L. **Caracterização de polimorfos em comprimidos distribuídos pela Secretaria de Saúde de Araraquara por difração de raios X**, Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Química, Universidade Estadual Paulista. Araraquara, p 120. 2014.

UCHIDA, M. et al. Raman investigation and glass-compositional dependence on blue up-conversion photoluminescence for Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped TeO<sub>2</sub>-TiO<sub>5</sub>-ZnO glasses. **Optical Materials Express**, v. 4, n. 4, p. 823, 2014.

UMEGAKI, T.; NAKAYAMA, Y.; KANAZAWA, T., **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, 1976.

WILLOT, G. et al. Preparation of zinc sodium polyphosphates glasses from coacervates precursors. Characterisation of the obtained glasses, and their applications. **Comptes Rendus Chimie**, v. 5, n. 12, p. 899–906, 2002.

ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, n. June, p. 490–495, 2017.