

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA NETO” - UNESP
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA**

RAPHAEL MATIAS RODRIGUES

**Caracterização estrutural e espectroscópica de coacervatos de manganês
para liberação controlada de fertilizantes**

ARARAQUARA

2025

RAPHAEL MATIAS RODRIGUES

Caracterização estrutural e espectroscópica de coacervatos de manganês para liberação controlada de fertilizantes

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química – Campus Araraquara da Universidade Estadual Paulista (UNESP) como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Douglas Faza Franco

Araraquara

2025

R696c Rodrigues, Raphael Matias
Caracterização estrutural e espectroscópica de coacervatos de manganês para liberação controlada de fertilizantes / Raphael Matias Rodrigues. -- Araraquara, 2025
42 f.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Química) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara
Orientador: Douglas Faza Franco

1. Coacervatos de Polifosfato. 2. Manganês(II). 3. Fertilizantes. 4. Ureia. 5. Liberação controlada. I. Título.


RAPHAEL MATIAS RODRIGUES

Caracterização estrutural e espectroscópica de coacervatos de manganês para liberação controlada de fertilizantes


Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química – Campus Araraquara da Universidade Estadual Paulista (UNESP) como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Araraquara, 2 de dezembro de 2025.


BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **DOUGLAS FAZA FRANCO**
Data: 08/12/2025 19:30:24-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Douglas Faza Franco
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Documento assinado digitalmente
 **ADELINO VIEIRA DE GODOY NETTO**
Data: 11/12/2025 17:24:52-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Adelino Vieira de Godoy Netto
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Documento assinado digitalmente
 **ELIAS PAIVA FERREIRA NETO**
Data: 09/12/2025 08:49:53-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Elias Paiva Ferreira Neto
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Adriana e Renato, e minha irmã Caroline por todo suporte durante os anos de graduação, pelos momentos de desabafo e pelo apoio de cada um desde os anos de ensino médio para que esse momento se tornasse possível.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Douglas Faza Franco, por ter me possibilitado e orientado no desenvolvimento tanto desta pesquisa, quanto em minha iniciação científica e por ter me recepcionado tão bem e prontamente no grupo.

Agradeço a todos os amigos de longa data, que mesmo separados pela distância e responsabilidades, sempre se esforçaram para organizar reencontros para celebração e descontração.

Agradeço aos colegas de classe e às amigadas que adquiri ao longo dos anos do curso, presente nos bons e maus momentos desde o início da graduação.

Agradeço aos parceiros de projeto, em especial Andressa Baggio, Hernane Barud, Marina Abuçafy, Marina Fontes e aos membros do grupo Fotônicos, pela colaboração durante o desenvolvimento desta pesquisa.

Agradeço a todos os professores pelo empenho e dedicação no ensino, também agradeço ao Instituto de Química pela estrutura concedida para a realização do meu curso, e ao PIBIC pela concessão da bolsa de iniciação científica até o momento.

RESUMO

Os coacervatos de polifosfato (CPs) são materiais versáteis com potencial para aplicações em incorporação e liberação controlada de outras moléculas, como fármacos e corantes. Este trabalho mostra a síntese e a caracterização estrutural, morfológica, espectroscópica e reológica de coacervatos de polifosfato de manganês(II) puros (PMn) e dopados com ureia (PMn UR), visando a sua aplicação como matrizes hospedeiras de fertilizantes para liberação controlada. Os materiais foram sintetizados por reação de coacervação simples à temperatura ambiente, partindo de soluções precursoras de $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$ (4,0 M) e $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (2,0 M). As análises de difração de raios X (DRX) revelaram que o material puro (PMn2) apresenta uma estrutura cristalina, enquanto a amostra dopada com ureia (PMn2 UR) exibe um padrão não-cristalino, sugerindo que a ureia evita o processo de cristalização do material híbrido final. A incorporação da ureia foi confirmada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), que detectou a presença de carbono, e por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). A interpretação dos espectros FTIR dos CPs puro e dopado mostrou uma interação química entre a matriz polifosfática e a ureia, evidenciada pelo deslocamento do modo de estiramento C=O da ureia de 1675 cm^{-1} para 1630 cm^{-1} , indicando uma coordenação do íon Mn^{2+} ao grupo carbonila. Além disso, a análise reológica demonstrou que a adição de ureia aumenta a resistência do material ao cisalhamento, atuando como um agente de reticulação e aumentando a conectividade e rigidez estrutural. O estudo de liberação controlada, monitorado por espectrofotometria (método de reação com diacetil monoxima), demonstrou alta eficiência de encapsulamento e de liberação; foram liberados 12,99 mg de ureia após 4 horas de degradação do material em solução, a partir de uma amostra de 1 g do material sintetizado, indicando uma eficiência de incorporação e liberação de 94% da ureia total adicionada durante a síntese. Conclui-se que os coacervatos de polifosfato de manganês(II) sintetizados são capazes de incorporar e liberar ureia de forma gradual, características desejáveis para aplicações destas matrizes hospedeiras para a liberação controlada de fertilizantes.

Palavras-chave: Coacervatos de Polifosfato; manganês(II); fertilizantes; ureia; liberação controlada.

ABSTRACT

Polyphosphate coacervates (PCs) are versatile materials with potential for applications in the incorporation and controlled release of other molecules, such as drugs and dyes. This work presents the synthesis and the structural, morphological, spectroscopic, and rheological characterization of pure manganese(II) polyphosphate coacervates (PMn) and urea-doped counterparts (PMn UR), targeting their application as host matrices for the controlled release of fertilizers. The materials were synthesized via simple coacervation reaction at room temperature, utilizing precursor solutions of $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$ (4.0 M) and $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (2.0 M). X-ray diffraction (XRD) analyses revealed that the pure material (PMn2) possesses a crystalline structure, whereas the urea-doped sample (PMn2 UR) exhibits an amorphous pattern, suggesting that urea inhibits the crystallization process of the final hybrid material. The incorporation of urea was confirmed by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), which detected the presence of carbon, and by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Interpretation of the FTIR spectra for the pure and doped PCs indicated a chemical interaction between the polyphosphate matrix and urea, evidenced by the shift of the C=O stretching mode of urea from 1675 cm^{-1} to 1630 cm^{-1} , indicating coordination of the Mn^{2+} ion to the carbonyl group. Furthermore, rheological analysis demonstrated that the addition of urea increases the material's shear resistance, acting as a crosslinking agent and enhancing connectivity and structural rigidity. The controlled release study, monitored by spectrophotometry (diacetyl monoxime reaction method), demonstrated high encapsulation and release efficiency; 12.99 mg of urea were released following 4 hours of material degradation in solution (from a 1 g sample of the synthesized material), indicating an incorporation and release efficiency of 94% of the total urea added during synthesis. It is concluded that the synthesized manganese(II) polyphosphate coacervates are capable of the gradual incorporation and release of urea, which are desirable characteristics for the application of these host matrices for the controlled release of fertilizers.

Keywords: Polyphosphate coacervates; manganese(II); urea; controlled release; fertilizers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação estrutural dos coacervatos de polifosfato baseados em íons metálicos (M ²⁺) divalentes.....	14
Figura 2 – Estrutura da cadeia polifosfática linear do Na(PO ₃) _n	16
Figura 3 – Ciclo do nitrogênio na agricultura.....	17
Figura 4 – Metodologia de síntese das amostras PMn ₂ UR: (a) Adição de ureia à solução de Na(PO ₃) _n ; (b) etapa de gotejamento da solução MnCl ₂ . 4 H ₂ O e (c) separação das fases PMn ₂ (coacervato) e sobrenadante.....	22
Figura 5 – a) Reação de hidrólise da diacetil monoxima para formação de biacetil; b) Condensação do biacetil com ureia para formação do cromóforo.....	24
Figura 6 – Formação do cromóforo final, pela ação da tiossemicarbazida e íons Fe ³⁺	24
Figura 7 – Fotografias das amostras secas de PMn ₂ e PMn ₂ UR.....	26
Figura 8 – Difratoograma de raios X das amostras PMn ₂ e PMn ₂ UR.....	27
Figura 9 – Micrografias obtidas por MEV para as amostras (a) PMn ₂ puro e (b) PMn ₂ UR.....	28
Figura 10 – Espectros de energia dispersiva de raios X (EDS) para a amostra PMn ₂	29
Figura 11 – Espectros de energia dispersiva de raios X (EDS) para a amostra PMn ₂ UR.....	29
Figura 12 – Espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras PMn ₂ , PMn ₂ UR, Ureia e Na(PO ₃) _n	31
Figura 13 – Viscosidade aparente (η) em função da taxa de cisalhamento (s ⁻¹).....	34
Figura 14 – Soluções preparadas para a obtenção da curva analítica para ureia.....	35
Figura 15 – Curva analítica obtida para a determinação de ureia.....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição elementar em porcentagem de massa e atômica para amostra PMn2. ..	29
Tabela 2 – Composição elementar em porcentagem de massa e atômica para amostra PMn2 UR.	30
Tabela 3 – Atribuição dos principais modos vibracionais do Na(PO ₃) _n , ureia, PMn2 e PMn2 UR.	32
Tabela 4 – Leituras de absorvância e concentração de ureia liberada em relação ao tempo, para a amostra PMn2 UR.....	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- ATR** – *Attenuated Total Reflectance* (Refletância Total Atenuada).
- CaCP** – Coacervato de Polifosfato de Cálcio (*Calcium Polyphosphate Coacervate*).
- cm⁻¹** – Número de onda (centímetro inverso).
- CP** – Coacervato de Polifosfato.
- CPs** – Coacervatos de Polifosfato.
- CRF** – *Controlled-Release Fertilizer* (Fertilizante de Liberação Controlada).
- CRNF** – *Controlled-Release NanoFertilizer* (Nanofertilizante de Liberação Controlada).
- δ** – Deformação angular no plano (*bending*).
- DRX** – Difração de Raios X.
- EDS** – *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X).
- FTIR** – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier).
- γ** – Ângulo entre planos cristalinos (em sistemas triclinicos e monoclinicos).
- η** – Viscosidade aparente.
- Hz** – Hertz (unidade de frequência).
- LAMF** – Laboratório de Materiais Fotônicos (UNESP Araraquara).
- LAViE** – Laboratório de Vidros Especiais (UNESP Araraquara).
- LVR** – *Linear Viscoelastic Region* (Região Linear Viscoelástica).
- M** – Molaridade (mol·L⁻¹).
- MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura.
- Mn²⁺** – Íon Manganês(II).
- Na(PO₃)_n** – Polifosfato de Sódio (ou Sal de Graham).
- NaPC** – Coacervato de Polifosfato de Sódio (*Sodium Polyphosphate Coacervate*).
- NaPO₃** – Unidade repetitiva do polifosfato de sódio.
- NIR** – *Near Infrared Region* (Região do Infravermelho Próximo).
- NUE** – *Nitrogen Use Efficiency* (Eficiência de Uso do Nitrogênio).
- ω** – Deformação fora do plano (*wagging*).
- P/Mn** – Razão molar entre Fósforo e Manganês.
- P–O–P** – Ligação ponte fosfato presente nas cadeias de polifosfato.
- Pa** – Pascal (unidade de pressão).
- PMn** – Coacervato de Polifosfato de Manganês.

PMn UR – Coacervato de Polifosfato de Manganês dopado com ureia.

PMn1 – Coacervato de Polifosfato de Manganês com razão molar P/Mn = 1.

PMn2 – Coacervato de Polifosfato de Manganês com razão molar P/Mn = 2.

R² – Coeficiente de determinação (ajuste linear).

rpm – Rotações por minuto.

s⁻¹ – Inverso de segundo (taxa de cisalhamento).

SRNF – *Slow-Release NanoFertilizer* (Nanofertilizante de Liberação Lenta).

tan δ – Fator de dissipação (*Loss tangent*).

τ – Torção (*twisting*).

v_{as} – Estiramento assimétrico (*asymmetric stretching*).

v_s – Estiramento simétrico (*symmetric stretching*).

UV-Vis – Espectroscopia de Absorção na Região Ultravioleta-Visível.

°C – Grau Celsius.

% – Porcentagem.

μm – Micrômetro (micron)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 Coacervatos de polifosfato	13
1.2 Polifosfato de sódio Na(PO₃)_n	16
1.3 Fertilizantes de Liberação Controlada e o Potencial dos Coacervatos	17
2. OBJETIVO	20
2.1 Metas	20
3. METODOLOGIA	21
3.1 Síntese dos coacervatos de polifosfato de manganês(II) puro e dopados com ureia.	21
3.2 Técnicas de caracterização	22
3.2.1 Difração de raiosX	22
3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura acoplada a Espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS)	22
3.2.3 Espectroscopia de Infravermelho Próximo por Transformada de Fourier com Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR-NIR).....	23
3.2.4 Medidas de reologia: Viscosidade aparente (η).....	23
3.3 Determinação espectrofotométrica da cinética de liberação de Ureia em solução ...	23
3.3.1 Protocolo para quantificação colorimétrica de ureia	23
3.3.2 Curva analítica para quantificação de ureia	25
3.3.3 Procedimento de liberação de ureia em solução para amostra PMn2.....	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
4.1 Coacervatos de polifosfato de manganês(II) puro e dopado com ureia	26
4.2 Caracterização estrutural e morfológica	26
4.3 Caracterização espectroscópica - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR-NIR)	30
4.4 Reologia: Curvas de fluxo e determinação da viscosidade aparente	33
4.5 Determinação espectrofotométrica da cinética de liberação de Ureia em solução	34
4.5.1 Curva analítica para quantificação de ureia	34

4.5.2 Estudo de liberação da ureia incorporada ao PMn2 em solução	36
5. CONCLUSÃO	38
6. REFERÊNCIAS	40

1. INTRODUÇÃO

1.1 Coacervatos de polifosfato

O termo "coacervato" foi introduzido pela primeira vez em 1929, pelo químico holandês Bungenberg de Jong, derivando do latim *coacervare*, onde "co" significa "união" e "acervus" agregação (Booij e Bungenberg de Jong, 1956; Franco, 2011). O conceito de coacervação pode ser descrito como uma separação de fases do tipo líquido-líquido que ocorre em soluções coloidais, resultando em um sistema bifásico, com uma fase densa e viscosa rica em partículas coloidais, denominada coacervato, e uma fase pobre em coloides, chamada de sobrenadante (Franco, 2011).

Os coacervatos de polifosfato (CPs) são materiais extremamente versáteis, com uma gama de aplicações que abrange desde a fotônica (Silva et al., 2010) até a biomedicina (Pickup et al., 2014) e a agricultura (Haydar et al., 2024), devido a uma das suas principais características, que é a capacidade de serem usados como matriz hospedeira para liberação controlada de outros compostos orgânicos e inorgânicos (Paiva et al., 2021).

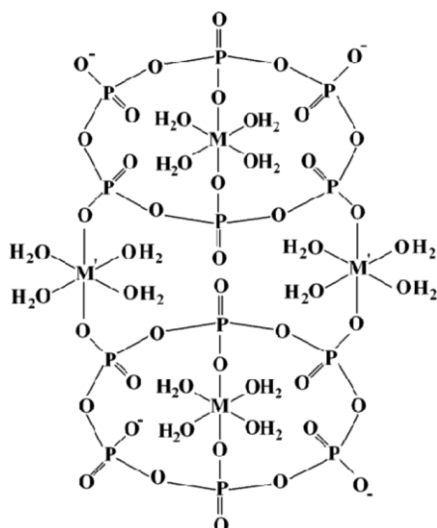
Os coacervatos de polifosfato oferecem uma vantagem significativa sobre outras matrizes hospedeiras: a facilidade de sua síntese. O processo de obtenção, seja por coacervação simples ou complexa, é rápido, de baixo custo energético e realizado em temperatura ambiente. Esta característica fundamental, em contraste direto com os métodos de fusão tradicionais que demandam alto aquecimento, possibilita a incorporação de moléculas termicamente sensíveis, como fármacos ou a ureia, evitando sua degradação térmica. (Franco, 2011; Paiva et al., 2021). A coacervação complexa ocorre pela combinação de duas soluções de polieletrólitos diferentes que possuem cargas opostas, a interação entre as cargas causa a precipitação de polímeros complexos, levando a uma separação de fases (Franco, 2011). Na coacervação simples, a qual será o foco para síntese dos materiais nesse trabalho, a separação de fases ocorre pela interação de uma solução de polieletrólito (neste caso, o polifosfato de sódio, $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$ com a adição de eletrólitos, como sais de íons metálicos de íons Mn^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ou pela adição de solventes orgânicos, como metanol e etanol (Franco, 2011; Silva et al., 2010; Paiva et al., 2021).

Nos últimos anos, estudos estruturais e espectroscópicos detalhados propuseram que a interação entre os cátions metálicos divalentes (M^{2+}) e as cadeias de polifosfato ocorre em diferentes etapas, sendo diretamente influenciada pelas razões molares (P/M), neste caso, o $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$, representado por (P) e o e do metal (M) (Silva et al., 2008). Em baixas concentrações dos íons metálicos, ou seja, razão P/ M^{2+} elevada, os íons metálicos são "aprisionados" e coordenados em sítios internos, descritos como gaiolas polifosfáticas, formadas pelas longas cadeias de polifosfato de sódio (Silva et al., 2008).

A Figura 1 ilustra a estrutura dos coacervatos de polifosfato, mostrando como as "gaiolas" polifosfáticas envolvem o cátion hidratado. O aumento da concentração do íon metálico (razões P/ M^{2+} menores que 4) faz com que os sítios internos das "gaiolas" se tornem saturados de íons

M^{2+} . Os íons em excesso, passam a ocupar sítios externos, atuando como pontes que promovem interações supramoleculares e ligações cruzadas entre cadeias polifosfáticas adjacentes. Essas interconexões entre as gaiolas polifosfáticas contribuem para a desestabilização do sistema coloidal, intensificando as interações e induzindo a agregação e a consequente separação de fases, o que define o processo de coacervação (DIAS FILHO, 2003; FRANCO et al., 2020). Após a saturação dos sítios internos e externos às gaiolas polifosfáticas, os íons metálicos se apresentam na estrutura dos CPs, majoritariamente, na forma de complexos hidratados, sem contribuir significativamente para a estrutura do coacervato, mas contribuindo negativamente para o aumento de sua higroscopicidade (Silva et al., 2008).

Figura 1 – Representação estrutural dos coacervatos de polifosfato baseados em íons metálicos (M^{2+}) divalentes.



Fonte: Silva et al., 2008; Franco, 2011.

Portanto, a razão molar P/M^{2+} é um parâmetro crucial, pois regula o grau de “conectividade” da rede polimérica de polifosfato e, conseqüentemente, as propriedades físico-químicas do material, tal como a viscosidade (FRANCO et al., 2016). Como resultado, após secos em temperatura ambiente, obtém-se materiais sólidos, que apresentam um grande potencial para aplicações como matrizes hospedeiras para a liberação controlada de fármacos ou fertilizantes (Franco, 2011; Franco et al., 2020).

Em termos de aplicações dos CPs, o trabalho de De Oliveira et al. (2009) concentrou-se na preparação, caracterização e incorporação de corantes/indicadores ácido-base em CPs baseados em manganês (PMn). Neste caso, a rota de coacervação simples foi usada para a obtenção dos monólitos de Mn^{2+} dopados com 0,02% em peso de alaranjado de metila e vermelho de metila. Como resultado, concluíram que os PMn híbridos exibiram mudanças de cores

perceptíveis quando expostos a atmosferas ácidas e básicas. Além disso, observou-se o processo de liberação dos indicadores presentes na estrutura do PMn quando colocados em contato com a água. Este trabalho demonstrou o potencial dos coacervatos de manganês(II) como matrizes funcionais capazes de encapsular e liberar compostos orgânicos.

O trabalho de Franco et al. (2016) reportou a síntese de coacervatos de polifosfato sem a adição de íons metálicos di- ou trivalentes. O estudo descreveu a preparação de coacervatos de polifosfato de Sódio (NaPC) por meio da adição direta de diferentes frações molares de metanol a uma solução de polifosfato de sódio (4 M). O foco foi a investigação da influência do aumento da fração molar do solvente no processo de coacervação, além da possibilidade de síntese de vidros usando o material resultante. Para demonstrar esse potencial, um vidro derivado do coacervato de sódio foi preparado pelo método de fusão seguido do resfriamento rápido do material fundido em moldes metálicos pré-aquecidos. O vidro formado a partir do coacervato apresentou boa estabilidade térmica, confirmando o potencial dos coacervatos de polifosfato de sódio como precursores viáveis para a fabricação de vidros. Os resultados obtidos mostraram que a adição de metanol diminuiu a constante dielétrica da mistura, reduzindo a repulsão eletrostática entre as cadeias de polifosfato, permitindo uma maior aproximação e interação química, resultando na formação do coacervato (rica em coloides), sem a necessidade de adição de íons metálicos. As medidas de reologia dos coacervatos de sódio mostraram que a viscosidade aumentou com o aumento da fração molar de metanol, com as amostras exibindo um comportamento de fluxo Newtoniano (viscosidade constante independente da força aplicada).

O trabalho de Paiva et al. (2021) investigou o potencial do coacervato de polifosfato de cálcio (CP-Ca) como matriz hospedeira de fármacos para estudos de liberação controlada. Os pesquisadores sintetizaram os CP-Ca em temperatura ambiente, variando sistematicamente a proporção molar [P]:[Ca] (0,5/ 1,0 e 2,0). A capacidade da matriz foi avaliada utilizando dois fármacos-modelos com características distintas: a cafeína (molécula pequena, hidrofílica) e a clorexidina (molécula grande, solúvel em água). O estudo analisou a eficiência de encapsulamento e os perfis de liberação *in vitro*, correlacionando-os com as propriedades físico-químicas da matriz. Os resultados demonstraram que a proporção [P]:[Ca] é um parâmetro crítico, com a alta concentração de cálcio (proporção 0,5) resultando em uma matriz mais viscosa e em uma estrutura de "gaiola" (cage-like) mais compacta e restrita. Esta morfologia influenciou diretamente na eficiência de encapsulamento, resultando em uma eficiência de incorporação de 95,4% de cafeína e 70,4% de clorexidina usando a matriz PCa0,5.

O estudo também elucidou os mecanismos de liberação com base nas explicações baseadas em forças intermoleculares. A cafeína incorporada ao PCa0,5 interagiu fracamente com a matriz (via forças de van der Waals), e apresentou uma liberação de 100% em 12 horas. Em contrapartida, a clorexidina, que interage via ligações de hidrogênio com o polifosfato, exibiu

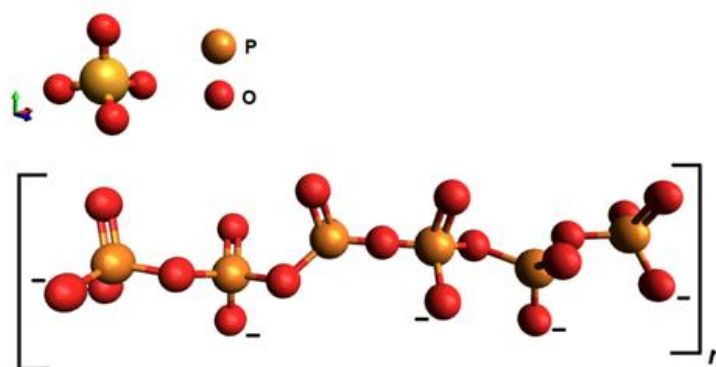
uma liberação de apenas 15,8% em 12 horas. Além disso, Paiva et al. (2021) concluiu que as diferentes proporções de PCa contribuíram fortemente para a mudança da estrutura do coacervato de cálcio, permitindo o controle da liberação dos fármacos cafeína e clorexidina.

A seguir, serão destacadas as principais características do principal reagente precursor dos coacervatos, o polifosfato de sódio $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$.

1.2 Polifosfato de sódio $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$

O polifosfato de sódio, $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$, também conhecido como Sal de Graham é um polimérico inorgânico bem conhecido, sendo considerado um fosfato condensado de estrutura linear (FRANCO et al., 2020). A figura 2 abaixo apresenta a estrutura linear do $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$.

Figura 2 – Estrutura da cadeia polifosfática linear do $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$



Fonte: Franco et al. (2020).

O comprimento da cadeia de $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$ depende do fabricante e das condições de síntese em que o reagente foi sintetizado, sendo geralmente encontrado com o número de unidades poliméricas “n” entre 18 e 30 (Willot et al., 2002; Casas et al., 2009).

O polifosfato de sódio é quimicamente conhecido por sua alta capacidade de coordenação a íons metálicos, atuando como um eficiente "agente complexante" (Henglein, 2001). No âmbito industrial, o $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$ é utilizado na composição de detergentes para otimizar suas propriedades sequestrantes e dispersantes (Lakatos e Wanda De Oliveira, 2001). Na indústria alimentícia, atua como agente estabilizante em carnes e derivados do leite (Huffman et al., 1987; Smith e Bowers, 1972). Além de suas aplicações industriais, os polifosfatos possuem grande relevância biológica, sendo encontrados em praticamente todas as células vivas, desde bactérias até mamíferos (Y. Hacchou et al., 2007). Mesmo que suas funções celulares não estejam completamente elucidadas, sabe-se que em células de mamíferos eles estão presentes no núcleo, mitocôndrias, lisossomos e membrana plasmática (Y. Hacchou et al., 2007). Essa biocompatibilidade inerente abre portas

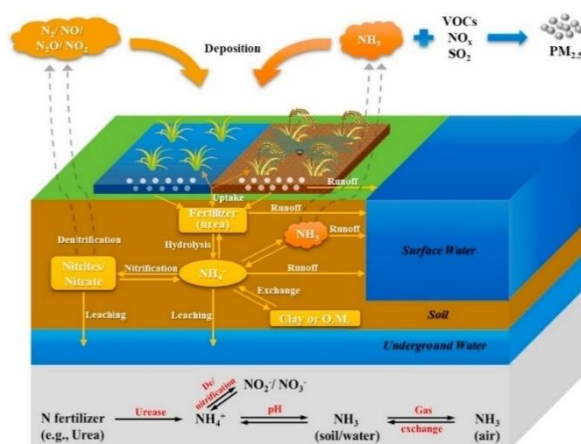
para aplicações biomédicas, onde a matriz polifosfática pode ser usada como hospedeira para a liberação controlada de fármacos, como já demonstrado para moléculas de cafeína e clorexidina (Paiva et al., 2021).

1.3 Fertilizantes de Liberação Controlada e o Potencial dos Coacervatos

Atualmente, o setor agrícola enfrenta um grande desafio: a necessidade de aumentar a produção de alimentos para a crescente população mundial, ao mesmo tempo em que sofre pressão para minimizar o impacto ambiental de suas atividades.

Os fertilizantes convencionais, embora essenciais, apresentam baixa eficiência no uso de nutrientes, principalmente do nitrogênio (Nitrogen Use Efficiency - NUE), com perdas significativas por lixiviação e volatilização (LI et al., 2022). Esse desperdício não apenas representa um prejuízo econômico, mas também contribui para a poluição do solo, eutrofização de corpos d'água e efeito estufa, o nitrogênio absorvido pelo solo na forma de ureia é convertido em nitrato e nitrato, que podem acabar contaminando corpos d'água ou sendo volatilizados na forma de N_2O , poderoso gás de efeito estufa (Figura 3) (Haydar, Ghosh e Roy, 2024; Li et al., 2022).

Figura 3 – Ciclo do nitrogênio na agricultura



Fonte: Li et al., 2022.

O trabalho de Haydar et al. (2024) apresenta uma revisão abrangente sobre o estado da arte dos nanofertilizantes de liberação lenta (SRNF) e controlada (CRNF) como uma ferramenta para a agricultura sustentável. O estudo aborda a baixa eficiência dos fertilizantes tradicionais e as perdas de nutrientes por lixiviação e volatilização, propondo os nanofertilizantes como uma solução para aumentar a eficiência no uso de nutrientes.

Um dos principais resultados da revisão é a distinção entre as duas classes: (1) os CRNFs,

que são materiais revestidos (coated) por polímeros ou materiais orgânicos, e cuja liberação é previsível e controlada, dependendo principalmente da temperatura do solo e do tipo de revestimento; e (2) os SRNFs são nanocompósitos onde o nutriente está incorporado a uma matriz orgânica, geralmente polímeros e biopolímeros. A liberação dos SRNFs é mais lenta, mas não pode ser controlada durante a preparação, dependendo de múltiplos estímulos ambientais como pH, umidade e atividade microbiana. O artigo também cataloga as técnicas de nanoencapsulamento, destacando a coacervação (usando biopolímeros como alginato e quitosana), a emulsificação e a nanoprecipitação, além de compósitos baseados em hidroxiapatita e hidrogel. Os autores destacam as preocupações com a nanotoxicidade, apontando que os efeitos do uso excessivo desses materiais no microbioma e na saúde humana ainda são pouco compreendidos. Além disso, destaca-se a necessidade urgente de mais pesquisas sobre o transporte e o impacto ecotoxicológico, bem como o desenvolvimento de regulamentações legais e éticas robustas para o uso seguro dessa tecnologia.

Diante deste cenário, os fertilizantes de liberação controlada (do inglês, *Controlled-release fertiliser* - CRF) se destacam como uma tecnologia promissora para a prática e desenvolvimento de uma agricultura mais sustentável. Tais sistemas funcionam de forma que, os nutrientes incorporados são liberados de forma gradual, otimizada de acordo com a demanda exigida pelo tipo de planta a ser cultivada, aumentando a eficiência de uso de nitrogênio (NUE) e reduzindo as perdas para o ecossistema (Haydar, Ghosh e Roy, 2024; Li et al., 2022).

Desta forma, os coacervatos de polifosfato de manganês puros (PMn) e dopados com ureia (PMn UR), que serão sintetizados neste trabalho, são matrizes promissoras para o desenvolvimento de CRFs. Duas características evidenciam o potencial dos PMns para esta aplicação: o processo gradual de liberação dos nutrientes incorporados, via hidrólise das cadeias P-O-P, e o fato dos materiais conterem nutrientes em sua própria estrutura. A matriz base já fornece o micronutriente manganês e o macronutriente fósforo, enquanto o material dopado (PMn UR) agrega adicionalmente o macronutriente nitrogênio.

Um dos fatores mais interessantes é que a hidrólise do $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$ por enzimas (fosfatases) e microrganismos presentes no solo dá origem a espécies derivadas de fosfatos com cadeias menores, tal como os ortofosfatos que são devidamente absorvidos por diferentes tipos de plantas (Haydar, Ghosh e Roy, 2024). A deficiência de íons metálicos no solo dependerá de vários fatores, mas comumente a carência de Fe (em solos alcalinos com pH elevado), Zn (solos com excesso de matéria orgânica), Mn (solos com altas concentrações de cálcio e pH alto) e Cu (em solos arenosos) é uma problemática e um desafio a ser enfrentado a partir do desenvolvimento de estratégias que minimizem tais deficiências (Dias dos Santos et al., 2021). A etapa de síntese e estudo estrutural dos PMn é de suma importância para o desenvolvimento de uma matriz hospedeira mais eficiente. Estruturas polifosfáticas mais polimerizadas reduzem a solubilidade dos CPs em água, conseqüentemente, contribuem para a diminuição da velocidade da hidrólise

das cadeias P-O-P, retardando a liberação controlada das moléculas incorporadas à matriz polifosfática (Momeni e Filiaggi, 2016).

A maioria dos solos no Brasil é conhecida por apresentar baixa fertilidade natural, sendo caracteristicamente ácida e pobre em nutrientes essenciais (macronutrientes) para o crescimento ótimo das culturas, com destaque para o Nitrogênio (N), Fósforo (P) e, em muitas regiões, o Manganês (Mn). Em relação aos macronutrientes primários, uma parcela considerável dos solos brasileiros, especialmente os Latossolos sob Cerrado, é naturalmente pobre em fósforo, além de possuir baixa capacidade de troca de cátions (CTC) e enfrentar problemas de fixação de fósforo, fatores que limitam a produtividade agrícola (Bernardi, Machado e Silva, 2002).

A deficiência de Nitrogênio também é uma limitação marcante, o que é corroborado pelo histórico e baixo consumo proporcional de fertilizantes nitrogenados no país. No que tange ao micronutriente Manganês, embora o Brasil possua solos com problemas tanto de toxicidade quanto de deficiência, a carência é observada em extensões notáveis, sendo frequentemente associada a solos arenosos e a práticas de manejo como a calagem excessiva e o plantio direto em algumas áreas de Cerrado, onde o aumento do pH e a concentração de calcário superficial podem induzir a indisponibilidade do Mn, apesar de sua presença total no solo (Silva, 2000).

O grande potencial demonstrado pelos coacervatos de polifosfato para aplicações na incorporação e liberação controlada de moléculas serviu como principal incentivo para o desenvolvimento deste trabalho. Até o momento, os grupos de pesquisa dos Laboratórios de Vidros Especiais (LAViE) e Materiais Fotônicos (LAMF), do Instituto de Química da Unesp de Araraquara-SP, não haviam estudado nem proposto a utilização de coacervatos de polifosfato como matrizes hospedeiras de fertilizantes, visando estudos sobre a liberação controlada de macro e micronutrientes em solução ou no solo, com foco em aplicações agrícolas.

2. OBJETIVO

O principal objetivo deste trabalho foi a síntese e caracterização dos coacervatos de polifosfato de Mn(II) puros e dopados com ureia, para posteriores estudos de liberação controlada em solução.

2.1 Metas

O objetivo destacado acima foi alcançado a partir das seguintes metas:

- Sintetizar os coacervatos de manganês(II) (PMn) puros e dopados com ureia (PMn UR);
- Realizar a caracterização morfológica, reológica, estrutural e espectroscópica dos materiais sintetizados;
- Investigar o comportamento de liberação controlada de ureia em solução;
- Validar a potencial aplicação do PMn como possível matriz hospedeira de fertilizantes, visando aplicações na agricultura.

3. METODOLOGIA

3.1 Síntese dos coacervatos de polifosfato de manganês(II) puro e dopados com ureia

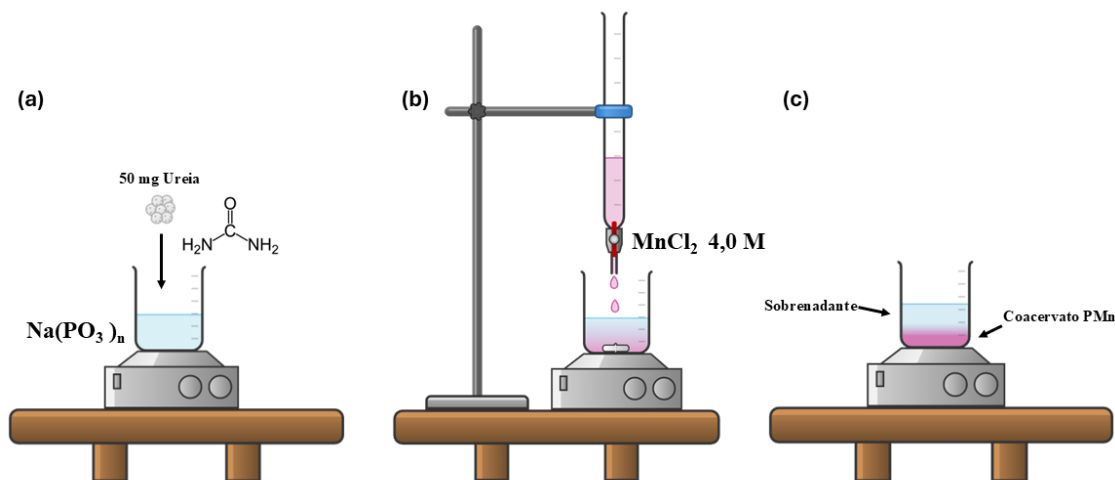
A síntese dos coacervatos de manganês(II), tanto puros (PMn2) como dopados com ureia (PMn2 UR), foi conduzida pelo método de coacervação simples à temperatura ambiente. A simbologia usada para a citação do nome das amostras de coacervatos de polifosfato de manganês(II) foi dada por PMn2, representando a razão molar PMn entre $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$ (4,0 M) e $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2,0 M).

O procedimento envolveu as soluções precursoras de polifosfato de sódio $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$ (99%, Sigma -Aldrich) 4,0 M (pH = 5,0) e cloreto de manganês(II) tetrahidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) (99% Acros Organics) 2,0 M. A razão molar entre os reagentes (PMn = 2) foi escolhida, estruturalmente, por produzir coacervatos de polifosfato com cadeias mais interconectadas, porém, no desenvolver do projeto foram preparadas algumas amostras na razão PMn = 1, utilizando solução 4,0 M de $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Entretanto, a razão PMn1 não foi utilizada para a liberação controlada da ureia, visto que é extremamente higroscópica, o que dificultou análises posteriores, porém foi utilizada para as análises reológicas que ao fim se mostraram úteis para fins de comparação para a caracterização do material.

Para a obtenção do PMn2 dopado, 50 mg de ureia foram previamente solubilizadas em 10 mL de $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$ (Figura 4a). Subsequentemente, 10 mL da solução de $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ foram gotejados lentamente em 10 mL da solução de $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$ sob agitação constante. Durante o gotejamento ocorreu o início da formação da fase rica em colóides (o coacervato PMn2) (Figura 4b).

Após o fim do gotejamento da solução de $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, o sistema foi mantido em agitação por 12 horas, a fim de garantir a total formação do PMn2 e a completa separação de fases: uma fase inferior, densa e rica em colóides (coacervato), e uma fase superior pobre em vesículas coloidais (o sobrenadante) (Figura 4c).

Figura 4 – Metodologia de síntese das amostras PMn2 UR: (a) Adição de ureia à solução de $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$; (b) etapa de gotejamento da solução $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ e (c) separação das fases PMn2 (coacervato) e sobrenadante.



Fonte: Autoria própria.

Por fim, o sobrenadante foi descartado em bombonas específicas de resíduos de íons metálicos, e a massa de coacervato obtida foi acondicionada em um dessecador a vácuo contendo sílica-gel para posterior secagem à temperatura ambiente por aproximadamente 15 dias. Este procedimento é de extrema importância devido à natureza higroscópica do material. Após a secagem completa, as amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas: difração de raios X, microscopia eletrônica acoplada com EDS (Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia). Reologia, espectroscopia de absorção na região do infravermelho próximo por transformada de Fourier (FTIR) e medidas de liberação controlada de ureia em solução.

3.2 Técnicas de caracterização

3.2.1 Difração de raios X

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Rigaku SmartLab SE, utilizando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,54186 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 20 mA. Os difratogramas de Raios X para as amostras PMn2 e PMn2 UR foram obtidos entre 5° a 90° (2θ), com passo de $0,02^\circ$ e velocidade de 5° por minuto.

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura acoplada a Espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS)

As análises morfológicas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM-IT500HR acoplado a espectroscopia de dispersão de energia de raios X

(EDS). Para a análise das amostras PMn2 e PMn2 UR foram usados os seguintes parâmetros: tensão de aceleração de 15 kV, distância de trabalho de 10,3 mm e ampliação de 650x. A análise química foi realizada com tempo de aquisição de 30 segundos, utilizando o método de quantificação ZAF sem padrões (standardless). As amostras não receberam nenhum tipo de recobrimento.

3.2.3 Espectroscopia de Infravermelho Próximo por Transformada de Fourier com Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR-NIR)

Os espectros FTIR das amostras PMn2 e PMn2 UR foram obtidos usando um espectrômetro Bruker FT-IR modelo Vertex com um acessório de reflectância total atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos usando 128 acumulações e uma resolução espectral de 4 cm⁻¹.

3.2.4 Medidas de reologia: Viscosidade aparente (η)

As análises reológicas foram realizadas em reômetro rotacional da TA Instruments AR 1500ex (New Castle, NE, USA) a 25°C, com geometria de placa paralela de 40 mm de diâmetro e 500 μ m de gap entre a placa paralela e o reômetro.

3.2.4.1 Determinação das curvas de fluxo

O ensaio de curva de fluxo foi realizado sob a taxa de cisalhamento de 1,0 a 25,0 s⁻¹. O parâmetro reológico obtido foi a viscosidade aparente (η).

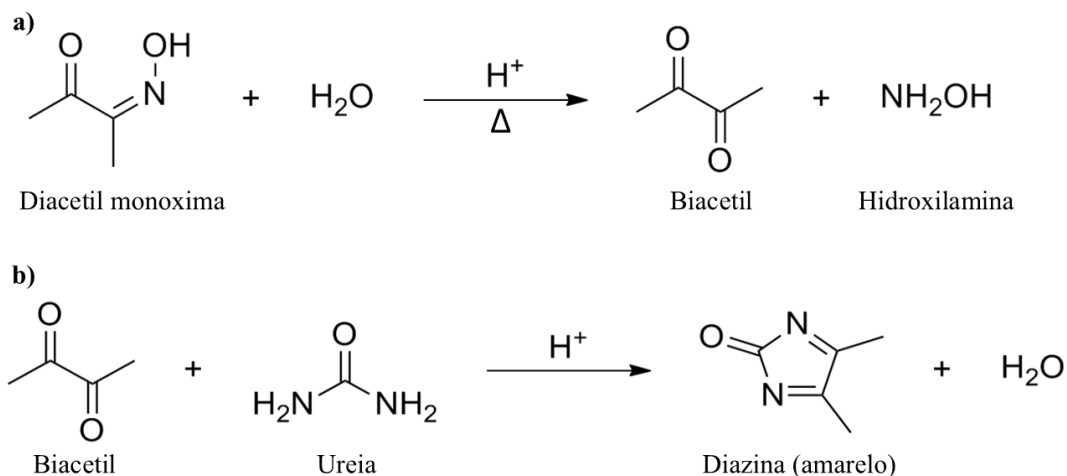
3.3 Determinação espectrofotométrica da cinética de liberação de Ureia em solução

3.3.1 Protocolo para quantificação colorimétrica de ureia

Como a ureia não é diretamente detectada por espectrofotometria, para a determinação da ureia liberada em solução, seguiu-se o protocolo proposto por Langenfeld, Payne & Bugbee (2021), que baseia-se na reação de ureia com diacetil monoxima, que ocorre em duas etapas principais sob aquecimento e em meio fortemente ácido (Figura 5a-b).

A primeira etapa consiste na hidrólise da diacetil monoxima, catalisada por ácido, para formar o intermediário reativo biacetil (2,3-butanediona) (LANGENFELD; PAYNE; BUGBEE, 2021), conforme ilustrado na Figura 5a. Na segunda etapa, o biacetil gerado reage com a ureia presente na amostra através de uma reação de condensação (Figura 5b). Essa reação, também catalisada por ácido e calor, leva à formação de uma diazina cíclica, um composto de cor amarela.

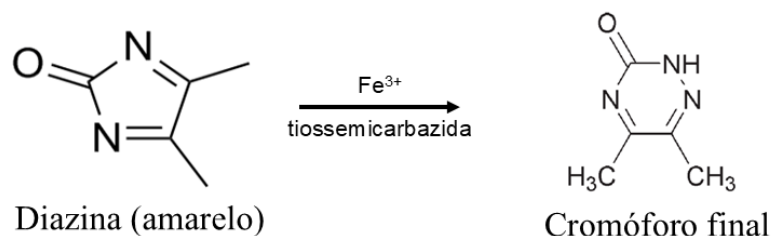
Figura 5 – a) Reação de hidrólise da diacetil monoxima para formação de biacetil; b) Condensação do biacetil com ureia para formação do cromóforo.



Fonte: Langenfeld, Payne e Bugbee, 2021 e <https://www.msesupplies.com/products/urea-bun-colorimetric-assay-kit-diacetyl-oxime-method>. Adaptado pelo autor.

Após esta etapa, a diazina formada é estabilizada pela tiossemicarbazida e, por fim, os íons férricos (do cloreto férrico) catalisam a conversão do complexo estabilizado em um complexo de cor rosa, que possui absorvância máxima em 520 nm. Embora a reação de conversão e a forma final do complexo formado não estejam 100% elucidadas, a Figura 6 ilustra uma das formas propostas na bibliografia para o cromóforo final.

Figura 6 – Formação do cromóforo final, pela ação da tiossemicarbazida e íons Fe³⁺.



Fonte: Langenfeld, Payne e Bugbee, 2021; Lambert, 2004. Adaptado pelo autor.

A intensidade da cor obtida é diretamente proporcional à concentração inicial de ureia, permitindo sua quantificação por espectrofotometria em 520 nm (Langenfeld, Payne e Bugbee, 2021).

3.3.2 Curva analítica para quantificação de ureia

Para elaboração de uma curva analítica, foram inicialmente preparadas cinco diferentes soluções de ureia, variando de 1 a 5 mM, em balão volumétrico de 10 mL.

Seguindo o protocolo, 2,5 mg de cloreto férrico foram diluídos em 45 mL de água destilada, enquanto 100 mL de solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) foi preparada na molaridade de 4,7 M. Em paralelo, o ácido fosfórico foi preparado na molaridade de 14,8 M. Sendo assim, a solução denominada “mix de ácidos” foi composta por 100 mL de H_2SO_4 (4,7 M), juntamente com 80 μ L foram adicionados na solução de ácido fosfórico, 45 mL de cloreto férrico e 104,9 mL de água destilada, obtendo o volume de 250 mL. Em seguida, foi adicionada a solução colorimétrica, composta por 20,9 mg de diacetil monoxima e 52,4 mg de tiossemicarbazida diluídos em 250 mL de água destilada.

A etapa seguinte consistiu em aquecer a água do banho-maria até alcançar temperatura de 80 °C e após aferir a temperatura, as diferentes concentrações de ureia foram adicionadas em tubo de ensaio juntamente com a mistura de ácidos e a solução colorimétrica, respeitando as proporções de 1:2:2, respectivamente. Essas soluções foram mantidas em banho-maria por 20 minutos, seguido de banho de gelo por 10 minutos. Após reação química, as soluções apresentaram diferentes tonalidades de cor rósea.

Em seguida, 1 mL de cada solução foi transferido para cubeta de quartzo e a leitura das absorbâncias foi conduzida em 520 nm para elaboração da curva analítica. Os resultados serão apresentados na seção 4.5.1.

3.3.3 Procedimento de liberação de ureia em solução para amostra PMn2

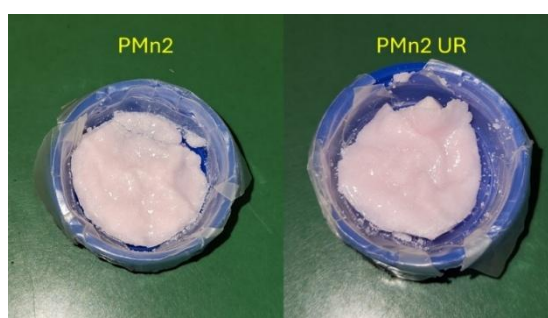
Preparada a curva analítica, seguiu-se com o estudo da amostra PMn2 UR. Para isso, 1 g do composto seco foi adicionado em béquer de 500 mL contendo 200 mL de água destilada. Uma rotação de aproximadamente 50 rpm e temperatura de 37 °C foi mantida por 4 h de ensaio. Nos tempos de 5, 10, 20, 30, 60, 180 e 240 min, alíquotas de 1 mL foram coletadas, com reposição de água destilada no mesmo volume. As alíquotas coletadas foram então adicionadas em tubo de ensaio contendo a mistura de ácidos e a solução colorimétrica (1:2:2), e mantidas em banho-maria por 20 minutos, seguido de banho de gelo por mais 10 minutos. As leituras de absorbância foram determinadas em comprimento de 520 nm. Os resultados computados serão discutidos na seção 4.5.2.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Coacervatos de polifosfato de manganês(II) puro e dopado com ureia

A Figura 7 mostra as fotografias das amostras PMn2 e PMn2 UR. Os materiais obtidos apresentaram uma tonalidade rósea, característica da presença dos íons Mn^{2+} . Verifica-se, qualitativamente, que a adição de 50 mg de ureia ao PMn2 não promoveu mudanças na coloração do material.

Figura 7 – Fotografias das amostras secas de PMn2 e PMn2 UR.



Fonte: Autoria própria.

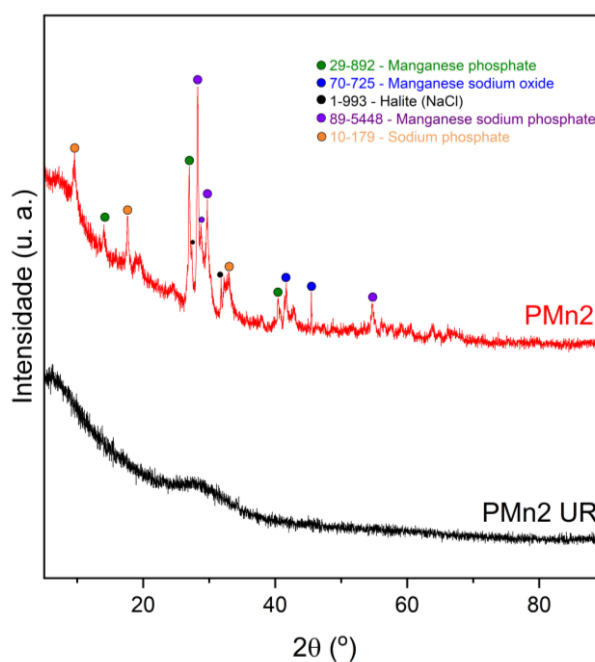
As massas dos materiais sintetizados foram iguais a 3,7995 g e 3,6208 g para a amostra PMn2 e PMn2 UR, respectivamente.

4.2 Caracterização estrutural e morfológica

A Figura 8 mostra os difratogramas de raios X (DRX) das amostras PMn2 pura e com ureia (PMn UR). A partir da interpretação dos padrões de difração dos materiais, observa-se que o PMn2 puro apresenta um comportamento cristalino devido aos picos de difração atribuídos a presença de cinco fases cristalinas: (i) **fosfato de manganês ($Mn(PO_3)_2$) (PDF 28-892)**, sistema monoclinico ($\alpha = 90^\circ$; $\beta = 112,06^\circ$; $\gamma = 90^\circ$), grupo espacial I^2/a ($a = 11,359$; $b = 8,472$; $c = 10,176 \text{ \AA}$); (ii) **óxido de sódio e manganês ($Na_{14}Mn_2O_9$) (PDF 70-725)**, hexagonal ($\alpha = 90^\circ$; $\beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$), grupo espacial P-3, ($a = 6,669$; $c = 9,353 \text{ \AA}$); (iii) **cloreto de sódio (NaCl) (PDF 1-993)**, sistema cúbico ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), grupo espacial Fm-3m ($a = 5,628 \text{ \AA}$); (iv) **fosfato de sódio e manganês $Na_2Mn(P_2O_7)$ (PDF 89-5448)**, triclinico ($\alpha = 109,650^\circ$; $\beta = 95,250^\circ$; $\gamma = 106,380^\circ$), grupo espacial P-1, ($a = 5,31600$; $b = 6,58000$; $c = 9,40900$); (v) **fosfato de sódio ($Na_5P_3O_{10}$) (PDF 10-179)**, monoclinico ($\alpha = 90^\circ$; $\beta = 96,95^\circ$; $\gamma = 90^\circ$), grupo espacial $A2/a$ ($a = 18,55$; $b = 5,363$; $c = 9,643$). Deve-se destacar que a atribuição das fases cristalinas, bem como os seus dados cristalográficos foram obtidos por meio do banco de dados “*Crystallographica Search-Match*”

(versão 2.1.1.1).

Figura 8 – Difratoograma de raios X das amostras PMn2 e PMn2 UR.



Fonte: Autoria própria.

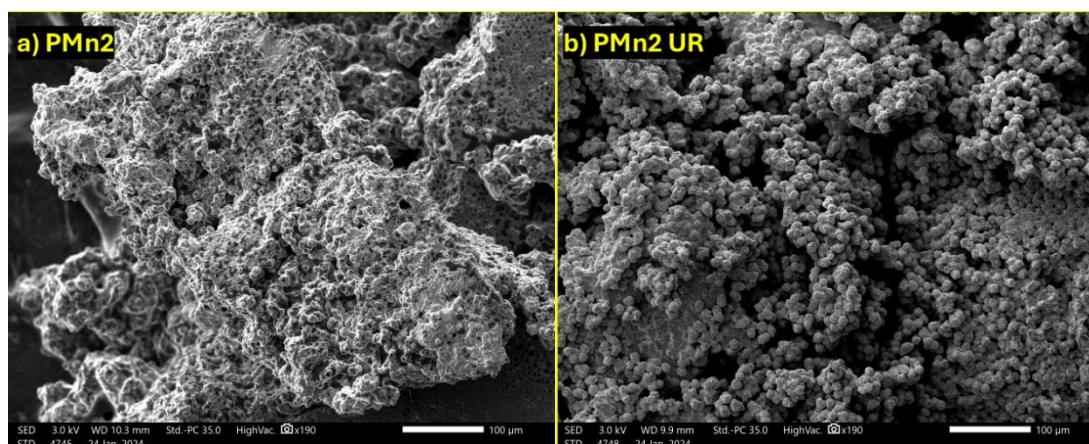
O processo de secagem dos coacervatos de Mn(II) foi realizado à temperatura ambiente por quinze dias. Entretanto, a interpretação dos resultados de difração de raios X (DRX) indica que ocorreu o processo de nucleação e crescimento das fases cristalinas identificadas anteriormente. Em termos estruturais, a secagem do material acarreta a quebra das ligações em ponte (P–O–P), responsáveis pela formação das longas cadeias polifosfáticas dos coacervatos, o que pode ser interpretado como um processo de depolimerização. Como resultado, formam-se espécies derivadas de fosfatos de cadeias menores, o que, do ponto de vista energético e estrutural, favorece uma maior mobilidade atômica e uma reorganização estrutural, conduzindo à formação de fases cristalinas derivadas de fosfatos de sódio e manganês. A presença de NaCl se deve aos íons Na^+ provenientes do precursor $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$ e do Cl^- adicionado na forma de MnCl_2 durante a síntese do PMn2. Devido ao uso de altas concentrações de ambos os precursores, verifica-se a formação de NaCl durante a síntese do PMn2. Este comportamento já foi reportado no trabalho de Silva e Franco (2010) na síntese de coacervatos de polifosfato de Co(II) e Mn(II).

Por outro lado, na presença de ureia, o PMn2 apresenta um comportamento estrutural diferente, tornando-se não-cristalino, conforme observado na Figura 9. A desordem estrutural pode ser explicada por algumas hipóteses, uma vez que a ureia pode estar interagindo quimicamente com as ligações terminais (P–O⁻) das longas cadeias polifosfáticas, ou se coordenando a íons Mn^{2+} formando ligações do tipo $-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{Mn}-\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. A formação de novas ligações químicas ou mesmo de forças intermoleculares pode impedir a formação de fases cristalinas derivadas de

fosfatos de manganês, porém permite a formação de um material híbrido inorgânico-orgânico. A presença de cadeias polifosfáticas mais conectadas na presença de ureia, resulta em uma maior desordem e na formação de uma rede tridimensional de baixa periodicidade. Esta hipótese será discutida a partir da interpretação dos dados de espectroscopia vibracional obtidos para os materiais PMn2 e PMn2 UR.

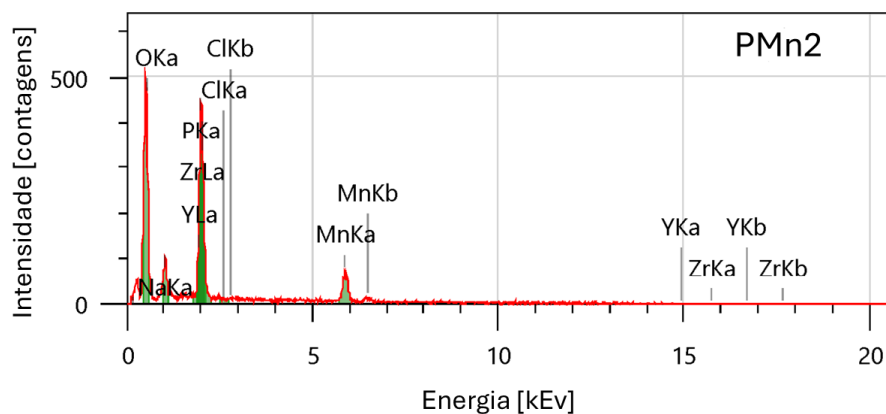
A Figura 9(a-b) mostra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras de PMn2 puro e PMn2 UR, respectivamente. Qualitativamente, a partir da interpretação da imagem MEV da amostra PMn2 não-dopada (Figura 9a), verifica-se a presença de uma estrutura com aspecto mais poroso e compacto quando comparada ao PMn2 UR, sugerindo a presença de uma estrutura mais cristalina, corroborando com os dados de DRX discutidos anteriormente.

Figura 9 – Micrografias obtidas por MEV para as amostras (a) PMn2 puro e (b) PMn2 UR.



Fonte: Autoria própria.

As Figuras 10 e 11 mostram os espectros EDS das amostras PMn2 e PMn2 UR, respectivamente, além das Tabelas 1 e 2 que apresentam os valores da composição elementar (em porcentagem em massa e atômica) para cada amostra.

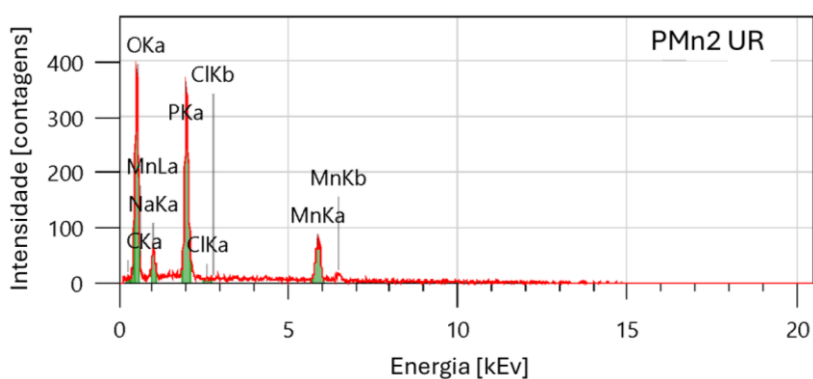
Figura 10 – Espectros de energia dispersiva de raios X (EDS) para a amostra PMn2.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 1 – Composição elementar em porcentagem de massa e atômica para amostra PMn2.

Elemento	Massa (%)	Átomos (%)
O	33,11 ± 1,23	60,42 ± 2,24
Na	3,20 ± 0,34	4,07 ± 0,43
P	16,96 ± 0,62	15,99 ± 0,58
Cl	0,04 ± 0,08	0,03 ± 0,07
Mn	21,19 ± 1,31	11,26 ± 0,70
Y	9,42 ± 0,85	3,09 ± 0,28
Zr	16,08 ± 0,99	5,15 ± 0,32
Total	100,00	100,00

Fonte: Autoria própria.

Figura 11 – Espectros de energia dispersiva de raios X (EDS) para a amostra PMn2 UR.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 2 – Composição elementar em porcentagem de massa e atômica para amostra PMn2 UR.

Elemento	Massa (%)	Átomos (%)
C	4,31 ± 0,55	9,56 ± 1,22
N	-	-
O	27,03 ± 1,24	44,97 ± 2,07
Na	3,33 ± 0,47	3,85 ± 0,54
P	26,39 ± 0,95	22,67 ± 0,82
Cl	0,36 ± 0,15	0,27 ± 0,11
Mn	38,58 ± 2,27	18,69 ± 1,10
Total	100,00	100,00

Fonte: Autoria própria.

A interpretação dos espectros EDS para ambas as amostras mostra a presença dos elementos manganês, fósforo e oxigênio, resultado condizente com a composição química da matriz de PMn. Os picos referentes aos elementos cloro (Cl) e sódio (Na) também foram detectados para as duas amostras, sendo provenientes dos reagentes precursores $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$ e MnCl_2 utilizados nas sínteses, conforme destacado nos resultados de DRX.

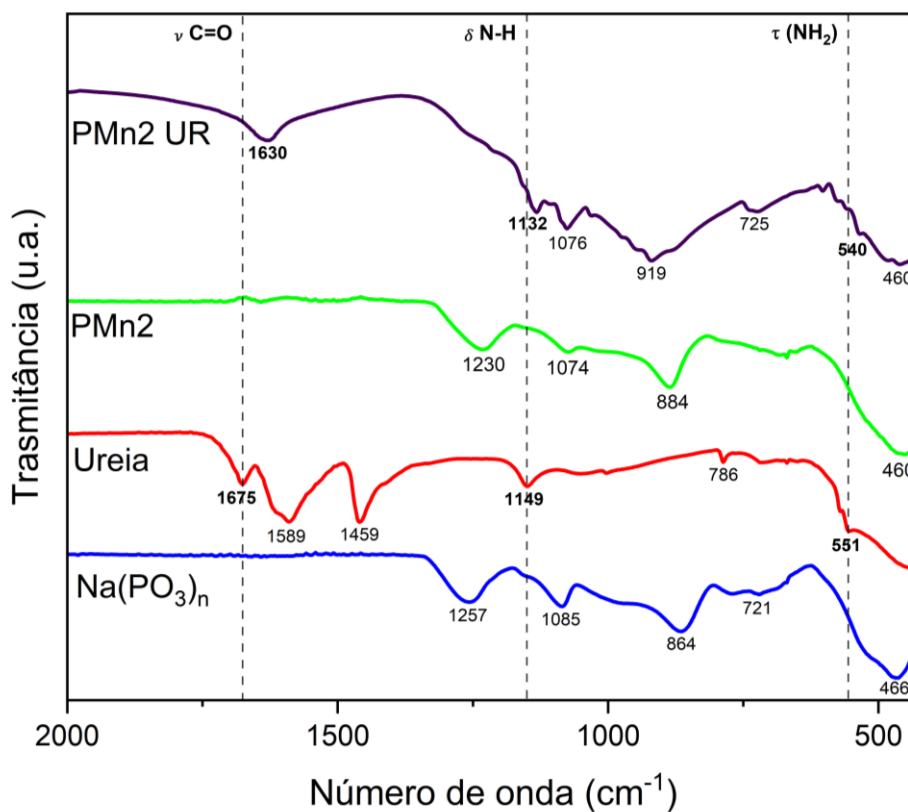
Para a amostra PMn não-dopada, foram detectados sinais significativos de zircônio (Zr) e ítrio (Y). A presença desses elementos foi interpretada como resultado de sobreposição de picos (*peak overlap*) (THOMPSON *et al.*, 2009, p. 9-10). Os sinais de zircônio (Zr- La_1 2.04 keV) e ítrio (Y- La_1 1.92 keV) resultam em um *peak overlap* com o sinal do fósforo (P- Ka_1 2.01 keV) (THOMPSON *et al.*, 2009, p. 9-10). A sobreposição de energias referentes aos picos entre os elementos Y, Zr e P se deve ao fato das amostras PMn apresentarem altas concentrações de fósforo. Em termos de sobreposição, isso dificulta a atribuição e análise dos espectros EDS pelo software do equipamento. Além disso, deve-se destacar a presença de um pico atribuído ao carbono referente no espectro EDS da amostra PMn2 UR, o que indica a incorporação da ureia (único reagente com carbono na composição) a matriz PMn.

4.3 Caracterização espectroscópica - Espectroscopia de Infravermelho Próximo por Transformada de Fourier com Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR-NIR)

A Figura 12 mostra os espectros FTIR dos coacervatos PMn não-dopado e PMn dopado com ureia (PMn2 UR), além dos precursores $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$ e ureia. A análise individual dos espectros FTIR dos precursores foi importante para a compreensão das interações ou formações de novas ligações químicas no material híbrido analisado. Resumidamente, a Tabela 3 apresenta todas as atribuições dos principais modos vibracionais de todos os compostos analisados. A atribuição de

todos os modos vibracionais foi realizada com base em artigos científicos que reportam a caracterização espectroscópica de coacervatos de cálcio, cobalto e níquel publicadas pelos grupos LAViE&LAMF (IQCar-Unesp) nos últimos anos (Silva et al. (2010); Santos et al. (2020) Paiva et al. (2021).

Figura 12 – Espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras PMn2, PMn2 UR, Ureia e $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 3 – Atribuição dos principais modos vibracionais do $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$, ureia, PMn2 e PMn2 UR.

Número de onda (cm^{-1})				Modos vibracionais	Referências
$\text{Na}(\text{PO}_3)_n$	Ureia	PMn2	PMn2 UR		
466	-	460	460	δ (PO_2)	[1]
-	551	-	540	τ (NH_2)	[4]
721	-	-	725	ν_s (P–O–P) ponte	[1]
-	786	-	-	ω NH_2 (Amida)	[3]
864	-	884	919	ν_{as} (P–O–P) ponte	[1]
1085	-	1074	1076	ν_{as} (P–O) ^-_t	[1]
-	1149	-	1132	δ N-H	[2]
1257	-	1230	-	ν_{as} (PO_2) $^-$	[1]
-	1459	-	-	ν C-N	[2]
-	1589	-	-	δ N-H	[2]
-	1675	-	1630	ν C=O	[2]

Legenda: ν , estiramento; ν_s , estiramento simétrico; ν_{as} , estiramento assimétrico; δ , deformação angular no plano (bending); ω deformação angular fora do plano (wagging); τ , torção (twisting); t, terminal.

Fonte: Elaborado pelo autor, com base em [1] Silva et al. (2010); [2] Manivannan; Rajendran (2011); [3] Haleem; Najam; Hameed (2013) e [4] Theophanides; Harvey, (1987).

O espectro FTIR do $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$ apresenta bandas centradas em 466, 721; 864, 1085 e 1257 cm^{-1} , referentes aos modos vibracionais $\delta(\text{PO}_2)$; $\nu_s(\text{P–O–P})$ (em ponte); $\nu_{as}(\text{P–O–P})$ (em ponte); $\nu_{as}(\text{P–O})^-$ (terminal) e $\nu_{as}(\text{PO}_2)^-$, respectivamente (Silva et al., 2010, p. 548, Tabela 1). Após a adição de Mn^{2+} a solução concentrada de $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$, ocorre a coordenação do íon metálico aos oxigênios terminais das ligações P–O $^-$ do polifosfato de sódio (Figura 1). Em termos de atribuições, o espectro FTIR do PMn não-dopado apresenta bandas em 460; 884; 1074 e 1230 cm^{-1} referentes aos modos $\delta(\text{PO}_4^{3-})$; $\nu_{as}(\text{P–O–P})$ (em ponte); $\nu_{as}(\text{P–O})^-$ (terminal) e $\nu_{as}(\text{PO}_2)^-$ (terminal), respectivamente. A comparação das frequências vibracionais da cadeia polisfosfática mostra que a adição de Mn^{2+} provoca deslocamentos dos modos $\nu_{as}(\text{P–O–P})$ (em ponte); $\nu_{as}(\text{P–O})^-$ e $\nu_{as}(\text{PO}_2)^-$. Como exemplo, para o $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$, as bandas referentes aos $\nu_{as}(\text{P–O})^-$ e $\nu_{as}(\text{PO}_2)^-$ estão centradas em 1085 e 1257 cm^{-1} , enquanto no PMn2 em 1074 e 1230 cm^{-1} . Por outro lado, observa-se que o $\nu_{as}(\text{P–O–P})$ (em ponte) se desloca de 864 para 884 cm^{-1} . Neste último caso, o deslocamento para regiões de maior número de onda indica um aumento da constante de força da ligação P–O–P, devido a deslocalização eletrônica gerada pela coordenação dos íons Mn^{2+} às ligações terminais do tipo P–O $^-$ (Silva et al., 2010, p. 548, Tabela 1).

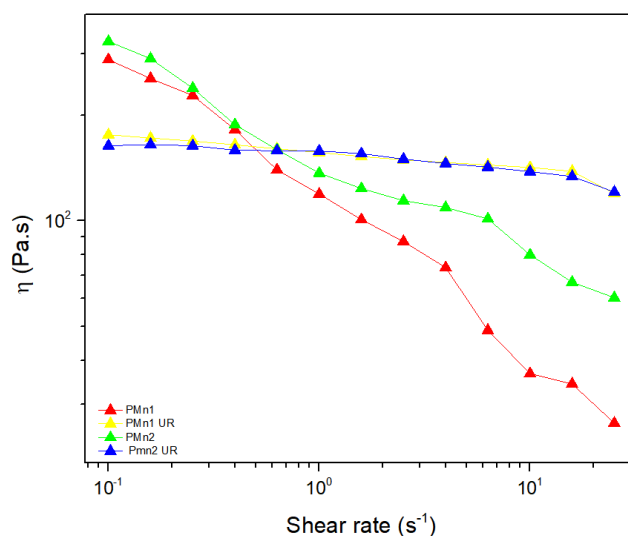
Os deslocamentos para regiões de menor número de onda para os modos $\nu_{as}(P-O)^-$ (terminal) e $\nu_{as}(PO_2)^-$ no PMn2 indica um comportamento contrário ao anterior, ou seja, quando os íons Mn^{2+} se coordenam aos oxigênios terminais das ligações ($P-O_t^-$), ocorre uma redução da densidade eletrônica da mesma pelo compartilhamento com o íon metálico, isso contribui para o enfraquecimento da ligação $P-O_t^-$. Em outras palavras, ocorre a redução da constante de força da ligação terminal.

No caso da síntese do material híbrido, a comparação entre os espectros do PMn2 não-dopado e do PMn2 UR revelou resultados significativos. A atribuição dos principais modos vibracionais da ureia está apresentada na Tabela 3. A partir da análise dos modos vibracionais da ureia no PMn2 UR, observam-se deslocamentos nas bandas associadas ao composto orgânico. Por exemplo, o estiramento simétrico $C=O$, localizado em 1675 cm^{-1} na ureia pura, desloca-se para 1630 cm^{-1} na presença do PMn2, indicando a coordenação do íon Mn^{2+} ao grupo carbonila ($-Mn-CO$). A coordenação do Mn^{2+} a ligação $C=O$ provoca a diminuição da densidade eletrônica, e a consequente redução da constante de força da ligação ($-C=O$).

Além disso, as deformações angulares τ e $\delta(N-H)$ da ureia, observadas em 551 e 1149 cm^{-1} , respectivamente, deslocam-se para 540 e 1132 cm^{-1} após a interação com o PMn2. Nesse caso, uma das hipóteses é que o efeito de deslocalização eletrônica induzido na estrutura da ureia pela coordenação do íon Mn^{2+} promove alterações nas frequências de vibração τ e $\delta(N-H)$. Por outro lado, a presença da vibração correspondente à ligação $Mn-O$, em baixos números de onda, foi dificultada pela forte contribuição das vibrações do $Na(PO_3)_n$ abaixo de 600 cm^{-1} . Como tentativa, a análise dos espectros vibracionais obtidos por espectroscopia Raman não forneceu informações adicionais que contribuíssem para a elucidação do mecanismo estrutural envolvido na formação do híbrido PMn2 UR. É importante destacar que o íon Mn^{2+} pode interagir simultaneamente com a cadeia polifosfática e com a ureia, por meio de ligações do tipo $-P-O-Mn-CO-$. Em relação às análises dos modos vibracionais da cadeia do PMn2, observa-se o $\nu_{as}(P-O-P)$ em 884 cm^{-1} e em 919 cm^{-1} no PMn2 UR. Esse deslocamento para maior número de onda, na presença de ureia, indica um aumento da constante de força da ligação $P-O-P$ na presença do composto orgânico.

4.4 Reologia: Curvas de fluxo e determinação da viscosidade aparente

A Figura 13 mostra as curvas de fluxo obtidas em função da variação da taxa de cisalhamento e obtenção da viscosidade aparente (η) de cada amostra analisada. Para esta análise, foram avaliados os materiais nas razões PMn1 e PMn2, com e sem dopagem de ureia.

Figura 13 – Viscosidade aparente (η) em função da taxa de cisalhamento (s^{-1})

Fonte: Autoria própria

As curvas demonstraram que a viscosidade das amostras de coacervato de polifosfato sem ureia (PMn1 e PMn2) foram altamente dependentes da variação da taxa de cisalhamento, com comportamento tipo shear-thinning (diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento), típico de fluidos pseudoplásticos, decorrente da orientação das estruturas do coacervato sob ação do cisalhamento.

Em contrapartida, a estabilidade estrutural das amostras tratadas com ureia (PMn1 UR e PMn2 UR) foi evidenciada nas curvas de fluxo, onde os valores de η das amostras em questão tiveram baixa influência da variação da taxa de cisalhamento, aproximando-se de regime quase newtoniano na faixa testada, o que indica maior estabilidade estrutural frente ao cisalhamento, indicando que a presença da ureia contribuiu para o aumento da conectividade adjacente e aumento do tamanho das cadeias de polifosfato, levando ao aumento da resistência ao fluxo (Franco et al., 2020, Ramli et al., 2022; Cavazzoli et al. 2025).

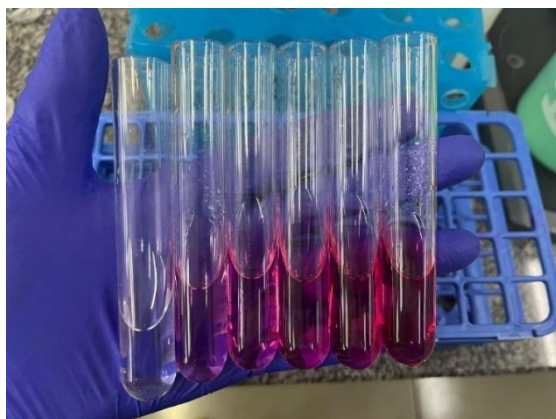
4.5 Determinação espectrofotométrica da cinética de liberação de Ureia em solução

4.5.1 Curva analítica para quantificação de ureia

A Figura 14 demonstra as soluções de reagentes e as concentrações de ureia preparadas para a obtenção da curva de calibração para ureia. Como afirmado na seção 3.3.2, após reação química com o mix de ácidos e a solução colorimétrica, as concentrações de ureia preparadas

apresentaram diferentes tonalidades de cor rósea.

Figura 14 – Soluções preparadas para a obtenção da curva de analítica para ureia.

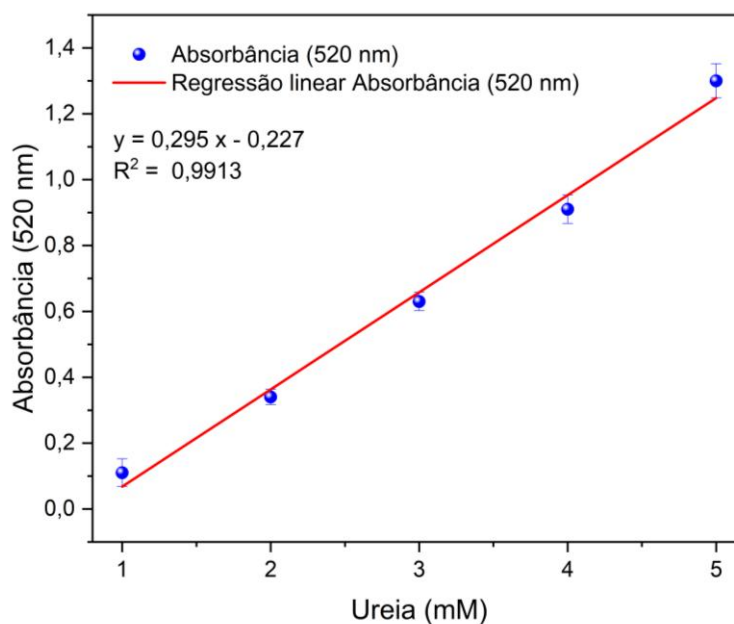


Da esquerda para a direita: branco (mix de ácidos, solução colorimétrica e água); ureia 1mM; ureia 2 mM; ureia 3 mM; ureia 4 mM e ureia 5mM.

Fonte: autoria própria.

Com os resultados das leituras de absorvância (520 nm) para as cinco concentrações de ureia preparadas, foi construída uma curva analítica para determinação de ureia, ilustrada na Figura 15.

Figura 15 – Curva analítica obtida para a determinação de ureia.



Fonte: Autoria própria.

O valor de R^2 igual a 0,9913 foi considerado satisfatório, permitindo seguir com o estudo

de liberação para a amostra PMn2 UR, dos quais os resultados serão discutidos a seguir.

4.5.2 Estudo de liberação da ureia incorporada ao PMn2 em solução

A Tabela 4 exibe a concentração de ureia liberada pela amostra PMn2 Ur em solução, calculada a partir das leituras de absorbância em 520 nm, nos diferentes intervalos especificados.

Tabela 4 – Leituras de absorbância e concentração de ureia liberada em relação ao tempo, para a amostra PMn2 UR.

Tempo (Min)	Absorbância (520 nm)	Concentração (mM)
5	0,0274	0,862
10	0,0332	0,882
20	0,0348	0,887
30	0,0427	0,914
60	0,0535	0,950
180	0,0622	0,980
240	0,0922	1,082

Fonte: Autoria própria.

Como demonstrado no item 3.3.1 (Figura 5 e 6), o processo completo de formação do cromóforo de diazina tem estequiometria 1:1 com a ureia, ou seja, cada molécula de ureia inicialmente presente no meio é convertida em uma molécula do cromóforo, assim, o número de moléculas de ureia presentes na amostra analisada é igual ao número de moléculas do cromóforo detectadas ao fim do procedimento. Com isso, é possível fazer uma estimativa da quantidade de uréia presente nos materiais sintetizados, comparando a massa dos materiais sintetizados com a massa que foi usada para análise.

Como o estudo foi realizado a partir de 1 g do material original, dissolvido em 200 mL de água destilada, temos que:

$$\begin{aligned} \text{Ureia (mols)} &= \text{concentração (M)} \times \text{volume (L)} = 1,082 \times 10^{-3} \text{ M} \times 0,2 \text{ L} \\ &= 2,164 \times 10^{-4} \text{ mols} \end{aligned}$$

Com o número de mols de ureia liberados pelo material, pode-se encontrar a massa de ureia liberada.

$$\begin{aligned} \text{Ureia (mg)} &= n (\text{mols}) \times \text{massa molar} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \times 1000 = 2,164 \times 10^{-4} \times 60,06 \times 1000 \\ &= 12,99 \text{ mg} \end{aligned}$$

Assim, a partir de 1 g do material, na razão PMn2 e dopado com 50 mg de ureia, 13 mg do fertilizante incorporado são liberados durante 4 horas de degradação em solução.

Com esse valor, é possível fazer uma estimativa da quantidade de ureia que seria liberada ao realizar o procedimento com a massa total do material sintetizado (3,6208 g).

$$1,0000 \times x = 3,6208 \times 12,99$$

$$x = 3,6208 \times 12,99$$

$$x = 47,03 \text{ mg}$$

Logo, estima-se que utilizando a massa total do material (3,6208 g) no procedimento de degradação, seriam liberadas 47,03 mg de ureia em 4 horas, um resultado muito satisfatório, indicando que, aproximadamente, 94% da ureia adicionada na síntese (50 mg) foi liberada pelo coacervato de manganês, o que evidencia a ótima compatibilidade entre o fertilizante incorporado e a matriz hospedeira, tanto na incorporação da ureia, quanto em sua liberação.

5. CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo principal a síntese e a caracterização estrutural, morfológica, espectroscópica e reológica de coacervatos de polifosfato de manganês(II) puros (PMn2) e dopados com ureia (PMn2 UR), visando a sua potencial aplicação como matrizes para a liberação controlada de fertilizantes. A metodologia de coacervação simples, realizada à temperatura ambiente, mostrou-se um método eficaz e de baixo custo energético para a obtenção dos materiais propostos, sendo uma das principais vantagens demonstradas pelo material de estudo.

As análises de difração de raios X (DRX) revelaram uma diferença estrutural entre os materiais sintetizados, visto que o PMn2 apresentou uma estrutura cristalina após a secagem, enquanto a amostra PMn2 UR um carácter não-cristalino. Este comportamento sugere que a ureia contribuiu ativamente no processo de organização e empacotamento das cadeias polifosfáticas.

Um dos indícios da incorporação da ureia na matriz foi confirmada pela Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), por meio da detecção do sinal de carbono, e detalhada pela Espectroscopia de Infravermelho (FTIR). A análise dos espectros FTIR foi crucial ao evidenciar que a incorporação não é meramente física, mas envolve uma interação química direta entre a ureia e a matriz PMn2. O deslocamento significativo do modo de estiramento C=O da ureia (de 1675 cm^{-1} para 1630 cm^{-1} no PMn2) indicou a coordenação do íon Mn^{2+} ao composto orgânico.

Essa nova organização estrutural, induzida pela ureia, teve um impacto direto e significativo nas propriedades reológicas do material, conforme identificado pela análise de viscosidade aparente. Os materiais puros (PMn) exibiram um comportamento mais dependente da taxa de cisalhamento, indicando uma estrutura menos conectada e menos resistente ao fluxo, ao passo que os materiais dopados (PMn UR) demonstraram uma viscosidade aparente menos dependente da variação da taxa de cisalhamento. Conclui-se, portanto, que a ureia atua como um agente de reticulação (cross-linking) na rede polimérica, aumentando a conectividade, a rigidez estrutural e a resistência ao fluxo.

O estudo de liberação *in vitro*, monitorado por espectrofotometria UV-Vis pelo método de reação com diacetil monoxima, validou o potencial de aplicação do material. A matriz PMn2 UR demonstrou uma alta eficiência no processo de incorporação e liberação, com um cálculo de liberação de 12,99 mg de ureia para 1 g de amostra em 4 horas. Isso corresponde a uma eficiência de incorporação e liberação de aproximadamente 94% da massa de ureia (50 mg) adicionada durante a síntese da massa total do material (3,6208 g).

Como conclusão, este trabalho alcançou o objetivo de sintetizar um material híbrido orgânico-inorgânico funcional. Foi demonstrado que os coacervatos de polifosfato de manganês(II) são matrizes hospedeiras eficazes para incorporação de ureia. Os resultados são promissores para o desenvolvimento de novos fertilizantes de liberação controlada (CRFs) que

podem fornecer simultaneamente o macronutriente nitrogênio (via ureia), o macronutriente fósforo (da matriz) e o micronutriente manganês.

Como perspectiva futura e para a validação agronômica, são imprescindíveis a realização de testes de liberação em solo, que avaliarão o comportamento do material sob condições ambientais reais, incluindo a influência do pH, da umidade e da atividade microbiana do solo na cinética de degradação da matriz e liberação dos nutrientes.

6. REFERÊNCIAS

BERNARDI, A. C. de C.; MACHADO, P. L. O. de A.; SILVA, C. A. Fertilidade do solo e demanda por nutrientes no Brasil. In: MANZATTO, C. V.; FREITAS JUNIOR, E. de; PERES, J. R. R. (Ed.). **Uso agrícola dos solos brasileiros**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2002. cap. 6, p. 61-77.

BOOIJ, H. L.; BUNGENBERG DE JONG, H. G. **Biocolloids and their Interactions: With Special Reference to Coacervates and Related Systems**. Vienna: Springer-Verlag, 1956.

CASAS, J. M. et al. ³¹P 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, 24 jul. 2009.

CAVAZZOLI, Chiara et al. Polyphosphate coacervate gels for manufacturing of manganese loaded glass powders and fibres: structural, cytocompatibility and surface bioactivity study. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 13, n. 30, p. 9153-9165, 2025.

DE JAGER, H.-J.; HEYNS, A. M. Study of the Hydrolysis of Sodium Polyphosphate in Water Using Raman Spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 52, n. 6, p. 808-814, jun. 1998.

DIAS DOS SANTOS, F. et al. Fatores que afetam a disponibilidade de micronutrientes no solo. **Tecno-Lógica**, v. 25, n. 2, p. 272-278, 5 jul. 2021.

DIAS FILHO, Francisco Audisio. **Preparação e caracterização de coacervatos e vidros a base de fosfato, dopados com európio**. 2003. 120 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Araraquara, 2003.

FRANCO, Douglas Faza. **Processo de preparação de vidros pela reação de coacervação de polifosfato em solução aquosa, em temperatura ambiente**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufjf.br/jspui/handle/ufjf/4306>. Acesso em: 7 ago. 2025.

FRANCO, D. F. et al. Preparation and structural characterization of sodium polyphosphate coacervate as a precursor for optical materials. **Materials Chemistry and Physics**, v. 180, p. 114-121, 2016. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.05.049.

FRANCO, Douglas 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.

HACCHOU, Y. et al. Inorganic Polyphosphate: a Possible Stimulant of Bone Formation. **Journal of Dental Research**, v. 86, n. 9, p. 893-897, 1 set. 2007.

HALEEM, A.; NAJAM, L. A.; HAMEED, A. K. The infrared absorption spectra of urea-hydrocarbon adduct. **International Journal of Advanced Scientific and Technical Research**, v. 3, n. 6, p. 74-82, 2013.

HAYDAR, M. S.; GHOSH, D.; ROY, S. Slow and controlled release nanofertilizers as an efficient tool for sustainable agriculture: Recent understanding and concerns. **Plant Nano Biology**, v. 7, p. 100058, 1 fev. 2024.

HENGLEIN, A. Non-metallic silver clusters in aqueous solution: stabilization and chemical reactions. **Chemical Physics Letters**, v. 154, n. 5, p. 473-476, 7 nov. 2001.

HENGLEIN, A.; LINNER, T.; MULVANEY, P. Reduction of Ag⁺ in Aqueous Polyanion Solution: Some Properties and Reactions of Long-Lived Oligomeric Silver Clusters and Metallic Silver Particles. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 94, n. 12, p. 1449-1457, dez. 1990.

HUFFMAN, D. L. et al. Influence of Polyphosphate on Storage Stability of Restructured Beef and Pork Nuggets. **Journal of Food Science**, v. 52, n. 2, p. 275-278, mar. 1987.

LAKATOS, K.; OLIVEIRA, Wanda de. Polifosfatos em detergentes em pó comerciais. **Química Nova**, v. 24, n. 5, p. 700-708, 1 out. 2001.

LAMBERT, D. F.; SHERWOOD, J. E.; FRANCIS, P. S. The determination of urea in soil extracts and related samples a review. **Soil Research**, v. 42, n. 7, p. 709-709, 1 jan. 2004.

LANGENFELD, N. J.; PAYNE, L. E.; BUGBEE, B. Colorimetric determination of urea using diacetyl monoxime with strong acids. **PLoS ONE**, v. 16, n. 11, p. e0259760, 2021. DOI: 10.1011/journal.pone.0259760.

LI, T. et al. Ammonia volatilization mitigation in crop farming: A review of fertilizer amendment technologies and mechanisms. **Chemosphere**, v. 303, p. 134944, set. 2022.

MANIVANNAN, Mani; RAJENDRAN, Susai. Investigation of inhibitive action of urea-Zn²⁺ system in the corrosion control of carbon steel in sea water. **International Journal of Engineering Science and Technology**, 2011.

MOMENI, A.; FILIAGGI, M. J. Degradation and hemostatic properties of polyphosphate coacervates. **Acta Biomaterialia**, v. 41, p. 328-341, set. 2016.

MORENO DE PAIVA, J. et al. The impact of P/Ca molar ratio on physicochemical and release properties of calcium polyphosphate coacervates. **Materials Chemistry and Physics**, v. 264, p. 124471, maio 2021.

MSE SUPPLIES. **Urea (BUN) Colorimetric Assay Kit (Diacetyl Oxime Method)**. [S.l.], [s.d.]. Disponível em: <https://www.msosupplies.com/products/urea-bun-colorimetric-assay-kit-diacetyl-oxime-method>. Acesso em: 6 ago. 2025.

OLIVEIRA, L. F. C. de; SILVA, M. A. P.; BRANDÃO, A. R.; et al. Amorphous manganese polyphosphates: preparation, characterization and incorporation of azo dyes. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 50, p. 158-163, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-009-1965-7>.

PICKUP, D. M. et al. Characterisation of phosphate coacervates for potential biomedical applications. **Journal of Biomaterials Applications**, v. 28, n. 8, p. 1226-1234, 2014. DOI: 10.1177/0885328213502586.

RAMLI, Hairunnisa et al. Basic principle and good practices of rheology for polymers for teachers and beginners. **Chemistry Teacher International**, v. 4, n. 4, p. 307-326, 2022.

SANTOS, P. B. et al. The coacervate route for polyphosphate glasses preparation. **SN Applied Sciences**, v. 2, n. 8, 1 jul. 2020.

SILVA, Marcelo Melarato. **Fontes e modos de aplicação de manganês na nutrição, produção e qualidade da soja, cultivada em solo de cerrado**. 2000. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000. doi:10.11606/T.11.2020.tde-20200111-141449. Acesso em: 11 out. 2025.

SILVA, Maurício A. P.; FRANCO, D. F.; OLIVEIRA, Luiz Fernando C. de. New Insight on the Structural Trends of Polyphosphate Coacervation Processes. **Journal of Physical Chemistry. A**, v. 112, p. 5385-5389, 2008.

SILVA, Maurício A. P. et al. Spectroscopic studies on glassy Ni(II) and Co(II) polyphosphate coacervates. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, p. 547-551, 2010. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2010.07.008.

SMITH, M. L.; BOWERS, J. A. Effects of a Polyphosphate Salt on Eating Quality of Precooked-Reheated and Freshly Cooked Turkey Roulades Stored 4 and 8 Weeks. **Poultry Science**, v. 51, n. 3, p. 998-1003, maio 1972.

THEOPHANIDES, Theophile; HARVEY, Pierre D. Structural and spectroscopic properties of metal-urea complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 76, p. 237-264, 1987. DOI:10.1016/0010-8545(87)80037-8.

THOMPSON, A. C. et al. **X-Ray Data Booklet**. 3. ed. Berkeley: Lawrence Berkeley National Laboratory, 2009. Disponível em: <https://xdb.lbl.gov/>. Acesso em: 19 out. 2025.

VAN DIJKEN, A.; VANMAEKELBERGH, D.; MEIJERINK, A. Size selective photoetching of nanocrystalline CdS particles. **Chemical Physics Letters**, v. 269, n. 5-6, p. 494-499, 1 maio 1997.

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, 1 dez. 2002.