

## FRACTIONAMENTO DE POLIFOSFATO DE SÓDIO E CARACTERIZAÇÃO POR RMN DE $^{31}\text{P}$ : UM EXPERIMENTO PARA AULAS DE FÍSICO-QUÍMICA

Emília Celma de Oliveira Lima\*, Gláucia Braz Alcantara e Fernando Cruvinel Damasceno

Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, CP 131, 74001-970 Goiânia - GO, Brasil

José Machado Moita Neto

Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí, 64049-550 Teresina - PI, Brasil

Fernando Galembeck

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13083-970 Campinas - SP, Brasil

Recebido em 11/12/09; aceito em 10/5/10; publicado na web em 24/8/10

FRACTIONAL PRECIPITATION OF SODIUM POLYPHOSPHATE AND CHARACTERIZATION BY  $^{31}\text{P}$  NMR: AN EXPERIMENT FOR PHYSICAL CHEMISTRY CLASSES. This text describes an experiment on fractional precipitation of a polymer together with determination of average degree of polymerization by NMR. Commercial sodium polyphosphate was fractionated by precipitation from aqueous solution by adding increasing amounts of acetone. The polydisperse salt and nine fractions obtained from it were analyzed by  $^{31}\text{P}$  Nuclear Magnetic Resonance and the degree of polymerization of the salts and of the fractions were calculated. Long-chain sodium polyphosphate was also synthesized and analyzed. This experiment was tested in a PChem lab course but it can be used also to illustrate topics of inorganic polymers and analytical chemistry.

Keywords: sodium polyphosphate; fractional precipitation;  $^{31}\text{P}$  NMR.

### INTRODUÇÃO

A melhoria da infraestrutura de equipamentos para ensino e pesquisa nas universidades públicas brasileiras trouxe a possibilidade de exposição dos alunos a tópicos mais abrangentes e interdisciplinares, em um contexto contemporâneo. No estudo de materiais poliméricos, a determinação da massa molar média dos polímeros é de fundamental importância para todas as propriedades e, portanto, para suas aplicações tecnológicas.

A determinação de massa molar média de polímeros é um assunto normalmente tratado em disciplinas experimentais de físico-química. Nessas aulas, muito frequentemente, se utilizam medidas de viscosidade de soluções diluídas de polímeros orgânicos para a determinação de massa molar média.<sup>1,2</sup>

A técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) possibilita a identificação e quantificação de núcleos de elementos formadores de cadeias poliméricas em ambientes químicos diferentes permitindo, assim, distingui-los. Deste modo, a comparação entre os números de grupos terminais de uma macromolécula e de seus grupos intermediários pode fornecer a massa molar média numérica ( $M_n$ ) da mesma.<sup>3</sup> A técnica de RMN aplica-se à determinação de massa molecular de polímeros lineares de massa molar de até 20.000 g mol<sup>-1</sup>. Essa limitação se dá devido à dificuldade na detecção quantitativa dos grupos terminais nos polímeros de alta massa molar, que se encontram em quantidade muito inferior à dos grupos de meio de cadeias. Uma vantagem da RMN em comparação a outros métodos de determinação de massa molar de polímeros, como a cromatografia de permeação em gel, é que RMN é um método absoluto. A análise por RMN dispensa o uso de padrões de massa molar conhecida, uma vez que as concentrações dos grupos podem ser obtidas diretamente da integração dos respectivos picos, tornando-se desnecessário o uso de padrões de cada fração do material de interesse. Além disso, a técnica de RMN dispensa o controle de força iônica do meio, uma importante vantagem dessa técnica em comparação com outros

métodos convencionais de determinação de massa molar, como o espalhamento de luz e a viscosimetria.

O fracionamento do polifosfato de sódio, um polímero inorgânico produzido em grande escala e usado em diferentes setores industriais, bem como a determinação de massa molar média por análise de grupos terminais empregando RMN de  $^{31}\text{P}$  têm sido aplicados em uma disciplina de físico-química experimental com sucesso. Por essa razão, serão apresentados neste trabalho.

### Polifosfato de sódio: uma classe de polímeros inorgânicos

Vários polímeros inorgânicos solúveis pertencem à classe dos polieletrólitos e são o resultado de reações de polimerização por condensação.<sup>4</sup> Como qualquer outro polímero formado por condensação, seu grau de polimerização pode aumentar ou diminuir devido a mudanças de pH, concentração ou temperatura. Os silicatos de sódio são outros exemplos típicos de polímeros desse tipo. Silicato de sódio em solução polimeriza-se formando sílica hidratada (um polímero tridimensional de elevada massa molecular) mediante a adição de ácido e despolimeriza-se formando novamente ortossilicato (o ânion monomérico  $\text{SiO}_4^{4-}$ ), após adição de concentração elevada de base. Poliboratos de sódio também se despolimerizam em meio fortemente alcalino.

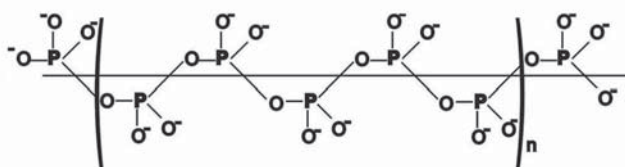
Os fosfatos condensados constituem uma classe de polímeros (destacando-se alguns oligômeros) inorgânicos cujo comportamento em solução difere completamente dos exemplos citados acima. Em soluções aquosas os fosfatos condensados apresentam-se como poli-íons estáveis cuja velocidade de hidrólise é baixa, comparável à degradação solvolítica de muitos polímeros orgânicos.

O polifosfato de sódio vítreo, uma mistura de cadeias lineares de diferentes tamanhos, é conhecido como sal de Graham, em homenagem a Thomas Graham, que o sintetizou pela primeira vez em 1833. Essa substância é obtida pelo resfriamento rápido de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ou uma mistura dos dois, fundidos entre 600 e 800 °C, e possui a fórmula geral  $\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ . O grau de polimerização,  $n$  (número médio de átomos de fósforo por cadeia),

\*e-mail: elima@quimica.ufg.br

é usado na caracterização deste vidro. O grau de polimerização do polifosfato de sódio depende das suas condições de obtenção: tempo e temperatura de aquecimento, além da pressão de vapor da água durante a fusão. Produtos comerciais apresentam comumente grau de polimerização entre 5 e 25, porém pode-se obter sais em laboratório com até 300 átomos de fósforo por cadeia. O produto comercial vendido por fornecedores nacionais (Synth, Nuclear) é conhecido como hexametáfosfato de sódio vítreo, porém esse termo é empregado incorretamente. O nome hexametáfosfato de sódio se aplica a uma cadeia cíclica com seis átomos de fósforo mas, o produto comercial consiste principalmente de cadeias lineares, contendo também fosfatos cíclicos, pirofosfato e ortofosfato, que somam menos de 3% da massa total.

Estudo realizado no início da década de 50 com soluções aquosas do sal de Graham por medidas de viscosidade intrínseca, espalhamento de luz e ultracentrifugação permitiu concluir que as soluções aquosas do sal são constituídas de poliânions lineares, representados na Figura 1. A figura, elaborada com base na ref. 4, representa o modelo de bastões, omitindo a representação dos íons sódio presentes na solução.



**Figura 1.** Representação de uma sequência de cadeia de polifosfato segundo o modelo de bastões:  $n$ , representa o número de unidades de ortofosfato do interior da cadeia, que pode ser variável dependendo do grau de polimerização. Nessa representação  $n$  é igual a 5

### Fracionamento de polímeros

A obtenção de polímeros com distribuição de massas molares definidas é frequentemente necessária, seja em trabalhos de pesquisa, seja em aplicações. O fracionamento de polímeros pode ser realizado por diversas metodologias, incluindo a cromatografia de exclusão e a precipitação fracionada, que se aplica em laboratório e na indústria. Nesse trabalho usamos o método de precipitação fracionada, que consiste na adição de um mau solvente a uma solução do polímero, em várias etapas. Inicialmente, precipitam as cadeias maiores, que são menos solúveis em presença de mau solvente. O polifosfato de sódio usado neste trabalho (o sal de Graham) é constituído de pequenos oligômeros. Nesse caso, a adição do mau solvente (acetona) induz a separação de duas fases líquidas. As cadeias de polifosfato de maior massa molar se acumulam na fase mais rica em água, enquanto as cadeias mais curtas se acumulam na fase mais rica em acetona.<sup>5</sup>

### Determinações de massas molares médias de polifosfatos por análise de grupos terminais

Algumas técnicas analíticas permitem distinguir qualitativamente e quantitativamente os átomos ou grupos localizados no meio de uma cadeia polimérica ou em suas terminações, tornando possível determinar a massa molar média do polímero. O uso da análise de grupos terminais conduz à massa média ponderada pelo número de cadeias ( $M_n$ ), pois independente do tamanho, todas as cadeias de um polímero linear têm duas terminações.

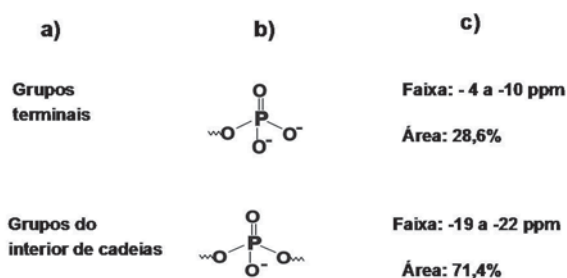
A utilização de RMN de  $^{31}\text{P}$  na análise de fosfatos data de mais de 30 anos. Estudos de fosfatos condensados realizados em 1955 mostravam a obtenção de espectros com deslocamentos químicos bem resolvidos para diferentes grupos de fosfatos: isolados, do interior

de cadeias e terminais.<sup>6,7</sup> Porém, a determinação quantitativa dessas espécies era ainda limitada pela baixa resolução dos equipamentos disponíveis naquela época. Com o desenvolvimento de equipamentos de alta resolução, o emprego de RMN de  $^{31}\text{P}$  na análise quantitativa de fosfatos já era viável no início da década de 90.<sup>8,9</sup> A vantagem do uso de RMN de  $^{31}\text{P}$  na análise quantitativa de fosfato comparada com técnicas mais simples, como a cromatografia de troca iônica, é que os espectros de RMN permitem a observação simultânea de todos os tipos de fosfato presentes na amostra.

No caso específico da análise de polifosfatos lineares os espectros RMN de  $^{31}\text{P}$  apresentam duas regiões distintas de deslocamento químico, que são atribuídas a grupos terminais (de -4 a -10 ppm) e a grupos do interior de cadeias lineares (-19 a -22 ppm).<sup>10</sup> Nos polifosfatos de cadeias longas, a análise não é feita exclusivamente se observando o deslocamento químico, uma vez que este independe do tamanho das cadeias quando o grau de polimerização excede a 5. Neste caso, usa-se a relação entre as áreas dos picos dos espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$ , tomando-se picos relativos a P no meio de cadeias e nos grupos terminais. Esta relação guarda uma proporção linear com o tamanho médio da cadeia. A partir das áreas destes picos ( $A$ ), o número médio de unidades monoméricas pode ser calculado pela Equação 1. A relação entre as áreas dos picos devidos aos grupos intermediários e terminais nos dá o número de grupos intermediários por grupo terminal. Como cada molécula possui dois grupos terminais, esse número deve ser multiplicado por dois, para se obter o número total de grupos intermediários. O número de grupos intermediários deve ser acrescido de dois para se obter o número total de grupos na cadeia.

$$\bar{X} = 2 \left( \frac{A_{\text{intermediários}}}{A_{\text{terminais}}} \right) + 2 \quad (1)$$

A Figura 2 apresenta as denominações dos picos e os dados obtidos do espectro, para a determinação do tamanho médio da molécula apresentada na Figura 1. O cálculo fornece o número médio de átomos de fósforo por cadeia, que neste caso é igual a 7. Multiplicando-se  $\bar{X}$  pela massa de uma unidade (mero) obtém-se a  $M_n$  do polímero. Portanto, a massa molar calculada é aproximadamente  $700 \text{ g mol}^{-1}$ , considerando que a massa molar de cada unidade de  $\text{NaPO}_3$ , é  $102 \text{ g mol}^{-1}$ .



**Figura 2.** Informações sobre a molécula representada na Figura 1: a) denominação dos grupos ortofosfato; b) representação dos grupos; c) dados de um espectro RMN de  $^{31}\text{P}$ : faixas de deslocamentos químicos em que os picos dos respectivos grupos aparecem no espectro e as respectivas áreas dos picos

### PARTE EXPERIMENTAL

A aula proposta foi aplicada no curso de Físico-Química Experimental II, que consta do elenco de disciplinas do Curso de Química do IQ-UFG. Essa disciplina é teórico-prática e faz parte do núcleo comum aos cursos de Bacharelado em Química e de Licenciatura em Química, com a carga horária de um encontro semanal de 4 h/aula.

No início do semestre, o curso é apresentado aos alunos, que recebem a programação das aulas. Esta aula foi apresentada após 2 aulas so-

bre polímeros: determinação de parâmetro de solubilidade de polímeros e determinação viscosimétrica da massa molar. Portanto, os conceitos básicos sobre polímeros já haviam sido discutidos, mas foi necessário fazer uma introdução sobre os princípios de RMN e da utilização de RMN de  $^{31}\text{P}$  para a determinação de massa molar. Essa etapa utilizou 1 h e 30 do tempo da aula, incluindo a visita ao laboratório de RMN. Em seguida, a turma retornou ao laboratório didático e deu-se início à execução do experimento, sendo que os alunos trabalharam em duplas.

### Fracionamento do polifosfato de sódio

O fracionamento do polifosfato de sódio foi realizado seguindo o procedimento descrito por van Wazer.<sup>5</sup> Cada dupla dissolveu 20 g do sal de Graham em 200 mL de água destilada contendo 20 mL de acetona. A solução foi adicionada uma alíquota de acetona conforme a Tabela 1. A solução turvou e foi mantida sob agitação por 5 min para que se aproximasse do estado de equilíbrio entre as fases. A suspensão foi transferida para um funil de decantação para facilitar a separação das duas fases líquidas. As cadeias de maior tamanho são menos solúveis na solução rica em acetona e se separaram na solução rica em água formando uma solução viscosa, que se acumula na parte inferior do funil, de onde é coletada, constituindo a primeira fração. Em seguida, procedeu-se à adição da segunda alíquota de acetona e daí por diante repetiu-se o procedimento, separando as fases viscosas densas e fazendo a adição das outras alíquotas de acetona, observando as quantidades especificadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Fracionamento do polifosfato de sódio: volumes de acetona adicionados à solução aquosa do sal para a coleta de cada fração

Número da fração	Volume de acetona adicionado (mL)
1	15
2	2
3	3
4	5
5	6
6	8
7	10
8	15
9	17
residual	-

Neste trabalho apresentaremos os espectros de todas as frações coletadas. Porém, na aula realizada, considerou-se que o total de amostras coletadas por todos os grupos de estudantes demandaria um grande tempo de ocupação do equipamento de RMN. Por essa razão, cada grupo enviou somente as duas primeiras e as duas últimas frações coletadas para a obtenção dos espectros.

### Síntese do polifosfato de sódio de cadeia longa

Foi realizado um único experimento para demonstração da síntese de polifosfato de sódio de cadeia longa, fundindo di-hidrogeno fosfato de sódio em um forno aquecido a  $800 \pm 5^\circ\text{C}$ , por 1 h. Foi utilizado cadinho de alumina e a massa fundida foi resfriada em um recipiente de aço inox. Ao final desse processo foi obtida uma lâmina de vidro, que foi fragmentada, pulverizada e dissolvida em água para a obtenção do espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ .

### Obtenção dos espectros de RMN de $^{31}\text{P}$

Foram obtidos espectros RMN de  $^{31}\text{P}$  de soluções aquosas do sal de Graham, da amostra de polifosfato de cadeia longa e das frações.

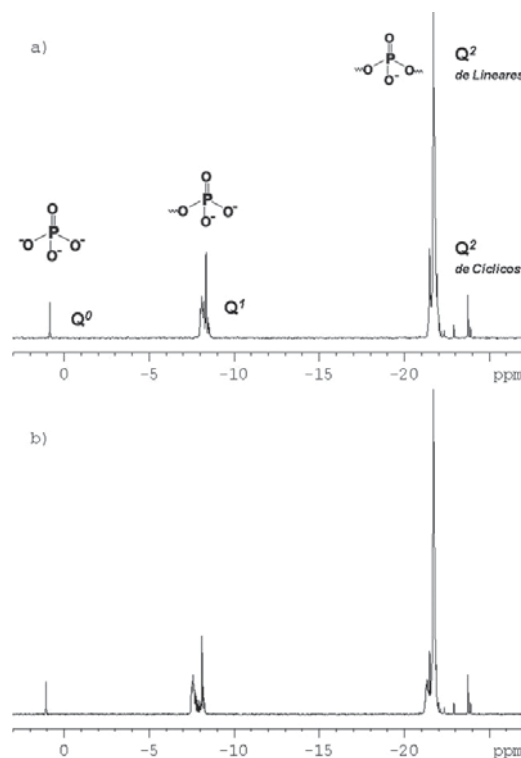
No preparo das amostras, foram adicionadas às soluções algumas gotas de  $\text{D}_2\text{O}$  para os ajustes do equipamento (*lock* e *shimming*).

Os espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  foram adquiridos no equipamento Avance III 500 Bruker, de 11,75 T (500 MHz para a frequência do  $^1\text{H}$ ), operando a 202,45 MHz na frequência do  $^{31}\text{P}$ , equipado com sonda multinuclear direta de 5 mm, com gradiente de campo na coordenada z. Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm relativos à solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%.

Para a elaboração do relatório os alunos receberam por e-mail os espectros das 4 frações, do sal de Graham e do polifosfato de sódio preparado no laboratório.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros RMN de  $^{31}\text{P}$  de soluções aquosas 3% (m/v) do sal de Graham utilizado estão apresentados na Figura 3. Os deslocamentos químicos de fósforo são indicados pela notação  $Q^n$ , onde  $n$  identifica o número de átomos de oxigênio que formam pontes em cada grupo  $\text{PO}_4$  tetraédrico.<sup>11</sup> A literatura mostra que os deslocamentos químicos dos picos assim como as separações entre os mesmos nos espectros RMN de  $^{31}\text{P}$  de fosfatos condensados variam com o pH. Assim, apresentamos os espectros do sal de Graham, obtidos de soluções em pHs 5,5 e 7,0.

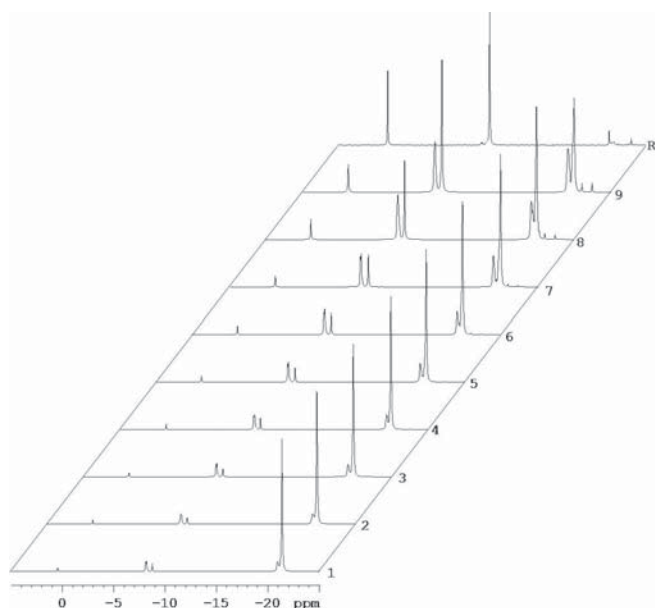


**Figura 3.** Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  das soluções aquosas do sal de Graham comercial. a) solução em pH 5,5 e b) solução em pH 7,0

O espectro do sal obtido em solução de pH 5,5 (Figura 3a) apresenta picos relativos a quatro tipos distintos de grupos fosfatos, que são: i)  $Q^0$ , atribuído a ortofosfato ou fosfato monomérico ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), que é um singlete situado em 1 ppm;<sup>8</sup> ii)  $Q^1$ , atribuído aos grupos terminais de cadeias ( $\text{PO}_3^{2-}$ ), que se apresentam como um pico largo centrado em -8 ppm atribuído aos terminais de cadeias longas e um singlete a -8,3 ppm atribuído a  $Q^1$  de pirofosfato;<sup>9</sup> (iii)  $Q^2$ , grupos do interior de cadeias lineares ( $\text{PO}_3^-$ ), que se apresentam como um pico intenso entre -21 e -22,2 ppm.<sup>10</sup> A estruturação desse pico é devida à superposição do deslocamen-

to químico desses grupos com os devidos a  $Q^2$  dos primeiros e segundos grupos ( $PO_3^-$ ) mais próximos aos grupos terminais; iv) os singletos entre -22 e -24 ppm são atribuídos a  $Q^2$  do interior de cadeias cíclicas (metafosfatos)<sup>11</sup> que estão presentes, em pequenas quantidades, no sal. O espectro obtido em pH 7,0 (Figura 3b) mostra a melhor separação entre os picos dos grupos terminais, conforme discutido na ref. 10.

Os espectros das soluções das diversas frações obtidas no fracionamento do sal de Graham são apresentados na Figura 4. As soluções das frações foram analisadas tal como obtidas e os pHs variaram de 5,5 a 5,7.



**Figura 4.** Espectros RMN de  $^{31}P$  das soluções aquosas das frações de polifosfato de sódio em pHs na faixa de 5,5-5,7. Os espectros estão deslocados vertical e horizontalmente para facilitar a comparação. As frações são indicadas pelos seus respectivos números e R se refere à fração residual

As frações de número 1 a 7 apresentam espectros bastante semelhantes. Eles exibem o pico largo centrado em -7 ppm atribuído aos grupos ( $PO_3^-$ ) de pontas de cadeias (grupos terminais de cadeias longas) e o singlete a -8 ppm atribuído a  $Q^1$  de pirofosfato. O pico de menor intensidade em -20,9 é atribuído aos primeiros e segundos grupos ( $PO_3^-$ ), ligados aos grupos terminais. O pico intenso a -21,3 é atribuído aos grupos ( $PO_3^-$ ) mais distantes dos grupos terminais (interior de cadeias lineares). O pequeno singlete em 1 ppm é atribuído a ( $PO_4^{3-}$ ), e os singletos de baixíssima intensidades que começam a aparecer no espectro das frações 6 e 7, entre -21 e -23 ppm, são atribuídos aos fosfatos cíclicos.

Os espectros das frações 8 e 9 diferenciam-se dos anteriores pelo aumento das intensidades dos picos atribuídos a ortofosfato, pirofosfato e fosfatos cíclicos, e à diminuição da intensidade do pico atribuído aos grupos de interior de cadeias. O espectro da fração residual apresenta basicamente os singletos atribuídos a  $Q^0$  (ortofosfato) e  $Q^1$  (pirofosfato), sendo o pico de pirofosfato o mais intenso. Os picos atribuídos a  $Q^1$  de ponta de cadeias longas e a  $Q^2$  de lineares e cíclicos apresentam baixíssimas intensidades, mostrando a diminuição significativa desses componentes nessa fração.

O grau médio de polimerização das frações do polifosfato foi calculado a partir das relações entre as integrais dos picos. A Tabela 2 apresenta os tamanhos médios de cadeias das frações obtidas. O número médio de átomos de fósforo por cadeia no sal polidisperso calculado diretamente do espectro (Figura 3a) é 9,8.

**Tabela 2.** Grau médio de polimerização (número de unidades de fosfato por cadeia) determinado para cada fração

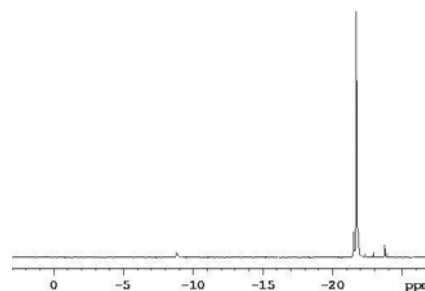
Número da fração	Grau médio de polimerização
1	16,5
2	15,7
3	14,9
4	13,0
5	11,3
6	9,6
7	7,9
8	6,0
9	4,4
residual	2,3

Os resultados obtidos estão de acordo com os obtidos por van Wazer.<sup>5</sup> Isto é, o sal de Graham ou polifosfato de sódio vítreo consiste de uma mistura de fosfatos predominantemente lineares, contendo uma pequena fração de fosfatos cíclicos.

É interessante comparar o tamanho médio de cadeias no sal com o tamanho calculado a partir da média ponderada dos tamanhos médios das frações. Para isso, é necessário determinar as massas de polifosfato coletadas em cada fração para se fazer a média ponderada.<sup>13,14</sup> A ref. 13 apresenta os dados quantitativos da distribuição de massa molar do sal de Graham obtida em um experimento semelhante. O cálculo do tamanho médio obtido com os dados do fracionamento teve excelente concordância com o tamanho médio calculado a partir do espectro do sal usado no fracionamento. Esse cálculo é interessante como um treinamento dos estudantes em balanços de massa.

### Síntese e caracterização de polifosfato de sódio de cadeia longa<sup>14,15</sup>

O espectro RMN de  $^{31}P$  do polifosfato obtido no laboratório, fundindo a mistura de hidrogenofosfatos, está apresentado na Figura 5. O espectro é mais simples que o espectro do sal comercial: 90,7% da área dos picos constituintes do espectro são atribuídos a  $Q^2$  do interior de cadeias lineares; 4,4% a  $Q^1$  e 4,7 a  $Q^2$  de fosfatos cíclicos. O tamanho médio de cadeia calculado a partir da relação entre as integrais dos picos relativos a P no interior de cadeias e P em pontas de cadeias foi  $n = 42,9$ . Sendo a massa molar média muito superior à do produto comercial, os fosfatos do tipo  $Q^2$  lineares predominam amplamente, o que justifica o aspecto mais simples do espectro. Por outro lado, não se pode fazer nenhuma afirmação a respeito da distribuição de tamanhos das cadeias lineares de polifosfato.



**Figura 5.** Espectro RMN de  $^{31}P$  da solução aquosa do polifosfato de sódio de cadeia longa sintetizado no laboratório (pH 5,5)

### Riscos e cuidados

O experimento proposto não comporta riscos superiores aos co-

muns de um laboratório de química com o manuseio de vidrarias e o uso de solventes (acetona). O descarte do material no meio ambiente tem risco semelhante ao de um detergente doméstico. A quantidade utilizada foi a mínima necessária para o fracionamento e o preparo das amostras para as análises por RMN. Portanto, o experimento segue os princípios da química verde.

## CONCLUSÃO

Pela análise dos relatórios apresentados e pelas discussões posteriores, verificou-se que os objetivos propostos na aula foram atingidos. Os alunos participantes adquiriram habilidade no procedimento de fracionamento de polímeros e competência para a interpretação quantitativa de espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  para determinação de massa molar de polímeros, por análise de grupos químicos intermediários e terminais.

Este experimento é adequado à formação de Licenciados e Bacharéis em Química que atuarão profissionalmente por mais de 30 anos. As técnicas analíticas tidas como sofisticadas vão gradualmente tornando-se corriqueiras, exigindo do estudante de hoje um grau elevado de compreensão e uma visão abrangente de suas aplicações.

## AGRADECIMENTOS

Aos alunos que participaram da aula e demonstraram entusiasmo pela aquisição dos novos conhecimentos. À FINEP/CT-INFRA-UFG, pela aquisição do equipamento de RMN.

## REFERÊNCIAS

1. van Holde, K. E.; *Bioquímica Física*, Edgard Blücher: São Paulo, 1975.
2. Signine, R.; Campana-Filho, S. P.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2003**, *13*, 242.
3. Billmeyer, J. R.; Fred, W.; *Textbook of Polymer Science*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley: New York, 1971.
4. Callis, C. F.; van Wazer, J. R.; Arvan, P. G.; *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 777.
5. van Wazer, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 647.
6. van Wazer, J. L.; Callis, C. F.; Shoolery, J. N.; *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 647.
7. Chuchfield, M. M.; Callis, C. F.; Irani, R. R.; Roth, G. C.; *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 813.
8. Gard, D. R.; Burguin, J. C.; Garg, J. K.; *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 557.
9. Gard, J. K.; Gard, D. R.; Callis, C. F. Em *Quantitative Analysis of Inorganic Phosphate Using  $^{31}\text{P}$  NMR Spectroscopy*; Walsh, E. N.; Griffith, E. J.; Quin, L. D.; Parry, R. W., eds.; American Chemical Society: New York, 1992, cap. 3.
10. Mac Donald, J. C.; Mazurek, M.; *J. Magn. Reson.* **1987**, *72*, 61.
11. Martin, S. W.; *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 163.
12. Gloneck, T.; van Wazer, J. R.; Mudgett, M.; Myers, T. C.; *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 567.
13. Lima, E. C. D.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1995.
14. Lima, E. C. D.; Galembeck F.; *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *166*, 309.
15. Mehrotra, R. C.; Gupta, V. S.; *J. Indian Chem. Soc.* **1962**, *39*, 97.
16. Toy, D. F.; *Phosphorus Compounds in Everyday Living*, American Chemical Society: Washington, 1976.