

Uso da Difusão Molecular para Investigar a Interação PEO- [M(CN)₅NO]^{x-}

Lívia Carvalho Santos (IC), Maria do Carmo Hespanhol da Silva (PQ), Luis Henrique Mendes da Silva* (PQ), Abiney Lemos Cardoso (PG)

*luhen@ufv.br; Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de Viçosa

Palavras Chave: difusão molecular, interação intermolecular, PEO

Introdução

O estudo da difusão de íons em sistemas líquidos contendo polímero é importante para a compreensão de inúmeros processos: permeação em membranas, polimerização controlada por difusão e, principalmente, para caracterizar a interação íon-polímero. Resultados¹ do comportamento de partição dos ânions complexos, [Fe(CN)₅NO]²⁻ (CoFe) e [Cr(CN)₅NO]³⁻ (CoCr), em sistemas aquoso bifásicos (SABs), foram explicados em termos da existência de uma interação PEO-(CoFe). Porém para o complexo de cromo esta interação foi descartada. Este modelo de interação ânion-PEO precisa ser comprovado por outras técnicas experimentais. Assim, neste trabalho medimos o coeficiente de difusão, em regime de diluição infinita, D_{∞} , dos íons [Fe(CN)₅NO]²⁻ ou [Cr(CN)₅NO]³⁻, em soluções aquosas de poli(óxido de etileno) e/ou Li₂SO₄ e determinamos a dependência de D_{∞} em relação às concentrações destes solutos. O objetivo principal deste trabalho é determinar a existência ou não de interações PEO-Ânion. Os coeficientes de difusão foram determinados a partir da técnica Taylor-Aris que se baseia na dispersão de um soluto em um líquido que está realizando um fluxo laminar.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra um típico sinal de saída ($\lambda_{Fe}=260\text{nm}$ e $\lambda_{Cr}=270\text{ nm}$) obtido nas medidas de dispersão de Taylor-Aris.

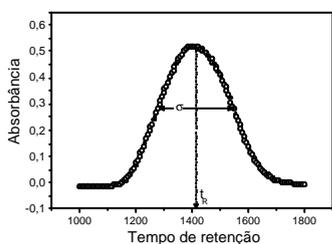


Figura 1. Sinal típico da dispersão de Taylor-Aris.

As curvas obtidas foram ajustadas, por regressão não linear, à uma gaussiana e os valores de D_{∞} foram calculados a partir da equação 1.

$$D_{\infty} = \frac{t_R r^2}{24\sigma^2} \quad (1)$$

29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Onde t_R : tempo de retenção; r : raio interno da coluna; σ^2 variância.

Os coeficientes de difusão medidos para os dois complexos, em água pura e a 25 °C, foram: $D_{Fe} = 11,31 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e $D_{Cr} = 15,19 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Para todos os sistemas investigados, estes valores representam uma média dos coeficientes de difusão dos íons $\text{Na}^+ / [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ ou $\text{K}^+ / [\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$. A interação eletrostática entre o cátion e o ânion influencia mutuamente a difusão das espécies carregadas. Para investigar o efeito da carga elétrica iônica sobre a difusão dos complexos, obtivemos D_{∞} em diferentes concentrações de Li₂SO₄ (Figura 2).

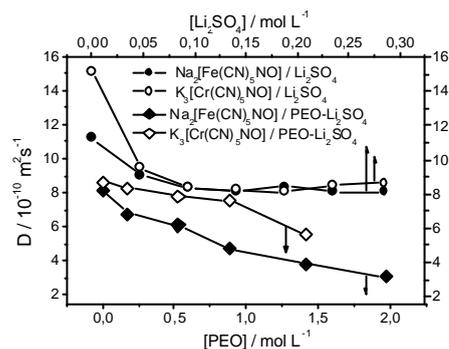


Figura 2. Efeito da concentração de polímero e de Li₂SO₄ sobre o coeficiente de difusão dos ânions complexos.

Como esperado, o aumento da força iônica diminuiu moderadamente a difusão de espécies carregadas. Esta redução é dependente da magnitude das interações presentes no sistema. A Figura 2 também apresenta o efeito da concentração do polímero, dissolvido em uma solução aquosa de Li₂SO₄, sobre o movimento browniano das espécies iônicas. Para o [Fe(CN)₅NO]²⁻, o aumento da concentração de PEO promove uma acentuada diminuição de D_{∞} , caracterizando assim uma interação PEO-[Fe(CN)₅NO]²⁻. Já para o ânion [Cr(CN)₅NO]³⁻ a pequena redução de D_{∞} não pode ser atribuído à uma interação forte do ânion com o PEO, mas apenas a efeitos hidrodinâmicos relacionados à microviscosidade do meio.

Conclusões

Medidas de difusão molecular evidenciaram que o ânion [Fe(CN)₅NO]²⁻ interage com o PEO enquanto o

íon $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ não, o que está de acordo com o comportamento de partição destes íons em SABs.

Agradecimentos

FAPEMIG, CNPq

¹ da Silva, L.H.M.; da Silva, M.C.H.; de Aquino, R.A.N.; Francisco, K.R.; Cardoso, M.V.C.; Minim, L.A.; Coimbra, J.S.R. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23540.