

Estudo Espectroscópico e Estrutural de Coacervatos de Co (II) e Ni (II)

Douglas F. Franco* (IC), Luiz F. C. de Oliveira (PQ), Maurício A. P. Silva (PQ).

Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular – Departamento de Química - ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora – MG, 36036-330.

fazafranco@yahoo.com.br

Palavras Chave: Coacervatos, RAMAN, EXAFS

Introdução

Os coacervatos são sistemas coloidais muito utilizados em química de materiais, principalmente na obtenção de vidros híbridos¹. Um estudo recente² demonstrou que estes materiais atuam como precursores de sistemas que possuem aspectos vítreos e que podem funcionar como filtros de absorção na região do visível. Neste trabalho foi proposta a obtenção e caracterização espectroscópica de materiais vítreos a partir da matriz de polifosfato de sódio; foram produzidos coacervatos de Co (II) e Ni (II) em diferentes proporções P/M²⁺, sendo discutidos resultados da caracterização espectroscópica (Raman e Absorção de Raios-X) dos respectivos materiais, visando obter informações que possam descrever detalhadamente as estruturas dos mesmos, bem como o papel desempenhado pelos íons metálicos no processo de coacervação.

Resultados e Discussão

Os coacervatos foram obtidos a partir de soluções de (NaPO₃)_n (4,0M) e sais de CoCl₂ e NiCl₂ em diferentes proporções P/M²⁺, variando de 0.5 a 10. Após algum tempo da mistura, ocorre a formação de vesículas coloidais que posteriormente se separam em duas fases; uma rica em partículas coloidais (coacervato) e outra compreendendo o sobrenadante.

Os dados de espectroscopia Raman para o coacervato de cobalto mostram uma diminuição do número de onda, principalmente para o modo vibracional $\tilde{\nu}(\text{PO}_2)$ em proporções P/Co²⁺ > 2. Verifica-se que para P/Co²⁺ = 2 $\tilde{\nu}(\text{PO}_2)$ em 317 cm⁻¹ e para P/Co²⁺ = 10 em 305 cm⁻¹; isso implica que o mesmo modo apresenta sensibilidade considerável à medida que se varia a concentração de CoCl₂. Por outro lado, o $\nu_{\text{as}} \text{PO}_2$ sofre um aumento do número de onda; $\nu_{\text{as}} \text{PO}_2$ 1248 cm⁻¹ em P/Co²⁺ = 2 e 1264 cm⁻¹ em P/Co²⁺ = 8. Estes resultados estão coerentes com o quadro de formação do coacervato: à medida que mais íons metálicos estão presentes, os mesmos se “ligam” à cadeia polifosfática externamente, tornando

assim menos permitidos os modos de deformação angular O-P-O.

As medidas EXAFS (efetuadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron-LNLS), nas bordas K do Ni e Co, mostram que a primeira esfera de coordenação dos íons metálicos é composta pelos átomos de oxigênio do complexo hexaaquo. Além disso, uma contribuição em torno de 3.2 Å do átomo central é atribuída à presença de átomos de fósforo. Uma análise dos fatores de Debye-Waller em função das razões P/M, para os pares M-O e M-P, revelaram importantes características do processo de coacervação³. Fatores de Debye-Waller mais baixos foram encontrados nos coacervatos com baixas concentrações de metal (P/M > 6). Nessa faixa de concentração, os íons metálicos apresentam-se presos em gaiolas formadas pelas cadeias polifosfáticas “enroladas” em torno do íon. Na região de concentração 2 < P/M < 6, os aumentos bruscos dos fatores de Debye-Waller podem ser atribuídos à saturação das gaiolas, quando os íons metálicos passam a ocupar sítios externos nas cadeias polifosfáticas, ligando cadeias adjacentes, dando origem ao processo de coacervação. Após a saturação desses sítios, em P/M < 2, os íons metálicos adicionais apresentam-se principalmente como complexos hidratados, e os fatores de Debye-Waller apresentam valores constantes com a concentração. Além disso, nas esferas M-O, os coacervatos de Co²⁺ apresentam valores do fator de Debye-Waller maiores que aqueles de Ni²⁺, refletindo a maior tendência higroscópica dos primeiros, em relação aos segundos.

Conclusões

Os resultados de espectroscopia Raman e os valores de Debye-Waller apresentam comportamento coerente: quanto maior a relação P/M, mais íons metálicos ocupam posições externas nas cadeias polifosfáticas, contribuindo assim para uma perturbação das características físicas e químicas do material.

Agradecimentos

[1] Brandão, A.R; Stephani, R; de Oliveira, L.F.C, Livro de Resumos da 29 Reunião Anual SBQ, 2006, QM-022.

[2] de Oliveira, C.I. R.; de Oliveira, L.F.C; Dias, F. A.; Messadeq, Y. e Ribeiro, S.J.L. Spectrochim. Acta Part A, 2005, 61, 2023

[3] F.A. Dias Filho, L.D. Carlos, Y. Messadeq, S.J.L. Ribeiro, Langmuir, 21 1776 (2005).