

Determinação das constantes de complexação dos complexos Cd-nanopartículas de sílica sob aspectos dinâmicos.

Danielle Goveia(PQ)^{1*}, Wander Gustavo Botero²(PQ), José Paulo Pinheiro(PQ)³, André Henrique Rosa(PQ)¹ *danigoveia@ibest.com.br

¹Departamento de Engenharia Ambiental – UNESP, Sorocaba-SP. ²Universidade Federal de Alagoas, Campus de Arapiraca, Arapiraca-Alagoas, ³IBB, Departamento de Química e Bioquímica, Universidade do Algarve, Faro-Portugal,

Palavras Chave: eletrodos de filme fino de mercúrio, cronopotenciometria de redissolução anódica, cádmio, sílica.

Introdução

As nanopartículas estão emergindo como objeto de pesquisa em todos os campos da química. Suas propriedades especiais, que as tornam tão valiosas, é também motivo de preocupação, uma parcela considerável será eliminada no meio ambiente. Podendo interagir com os outros componentes em águas naturais, em particular, com os íons metálicos. Nos últimos anos, vimos um notável desenvolvimento de métodos eletroanalíticos como a cronopotenciometria de redissolução anódica com varredura de potencial de deposição (scanned stripping chronopotentiometry, SSCP). Onde o sinal analítico sempre reflete a magnitude do fluxo da deposição original, independentemente da sua natureza¹. Permitindo a determinação de parâmetros de especiação, sob aspectos dinâmicos, sendo interessante, considerando que as espécies estão sujeitas à mudança de condições em sistemas aquáticos e praticamente nunca atingem o equilíbrio. O objetivo deste trabalho foi determinar as constantes dos complexos Cd-LUDOX (nanopartículas de sílica), usando eletrodos de filme fino de mercúrio (TMFE) e SSCP.

Resultados e Discussão

O filme de mercúrio é preparado diariamente segundo procedimento descrito por Rocha e colaboradores². Para a calibração medidas de cronopotenciometria foram feitas em soluções 0,01, 0,03 e 0,1M de NaNO₃ com 4x10⁻⁷ M Cd(II).

Considerando a formação de complexos M+L↔ML (1:1), onde M representa os íons Cd e L os ligantes na superfície das nanopartículas, a constante de complexação é definida por $K = c_{ML} / c_M \cdot c_L$. Sob condições de excesso de ligante pode-se definir $K' = kc_{L,t}^*$ ($c_{L,t}^*$ é a concentração total do ligante na solução). Utilizando a expressão, cuja descrição rigorosa pode ser verificada na Ref (2):

$$\ln(1 + K') = -(nF/RT)\Delta E_{d,1/2} - \ln(\tau_{M+L}^* / \tau_M^*)$$

determina-se os parâmetros característicos da onda de SSCP (a altura limitante da onda, τ^* , e o potencial de deposição de meia-onda, $\Delta E_{d,1/2}$). Parâmetros de especiação são verificados através da comparação entre os tempos de transição limite na presença

(τ_{M+L}^*) e ausência (τ_M^*) de ligantes. Para complexos com um baixo coeficiente de difusão, próximo ao do íon metálico livre, o valor de K' calculado pelo $\Delta E_{d,1/2}$ será relativamente igual ou próximo ao valor de K' calculado por τ^* indicando que o sistema é completamente lábil. Discrepâncias entre os valores de K' , derivado- $\Delta E_{d,1/2}$ e derivado- τ^* , indica que o sistema é quase ou não lábil (Tabela 1):

Tabela 1. Constantes de complexação para os sistemas Cd(II)-nanopartículas.

pH	7,0		7,5		8,0	
	K' $\Delta E_{d,1/2}/\tau^*$		K' $\Delta E_{d,1/2}/\tau^*$		K' $\Delta E_{d,1/2}/\tau^*$	
LUDOX LS30 (d≈8nm)						
0,01	2,8/2,18		4,58/4,45		10,17/10,78	
0,03	0,8/0,90		1,67/1,95		2,89/3,32	
0,10	0,32/0,39		0,84/0,88		1,51/1,49	
LUDOX TM40 (d≈17nm)						
0,01	6,00/5,53		18,63/9,31		45,90/19,02	
0,03	2,90/3,56		6,76/6,46		14,32/8,43	
0,10	1,46/1,80		3,56/3,56		7,05/5,12	
LUDOX TM50 (d≈31nm)						
0,01	10,73/23,12		27,49/44,96		74,62/128,7	
0,03	4,61/4,52		11,47/11,35		23,17/19,15	
0,10	1,77/1,79		4,19/4,87		9,86/9,42	

É possível observar que as discrepâncias aumentam com o aumento do diâmetro das partículas, com o pH e com a diminuição da força iônica. Desta forma o sistema mais lábil é aquele cuja força iônica é 0,1 mol L⁻¹, pH 7,0 e LUDOX LS30.

Conclusões

O uso de técnicas analíticas clássicas aliadas a um extenso tratamento matemático permitiu a obtenção de parâmetros de especiação sob aspectos dinâmicos, com a vantagem de ser uma técnica de baixo custo.

Agradecimentos

Cnpq e FAPESP por auxílio financeiro e bolsa concedida.

¹ van Leeuwen, H. P., Buffle, J. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 7175.

² Rocha, L. S.; Pinheiro, J. P.; Carapuça, H. M.; *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *610*, 37.