

MARCUS VINÍCIUS CANGUSSU CARDOSO

**EFEITO DO CENTRO METÁLICO NAS INTERAÇÕES
INTERMOLECULARES DOS COMPLEXOS $[M(CN)_5NO]^{x-}$ COM O
POLI(ÓXIDO DE ETILENO) EM SISTEMAS AQUOSOS
BIFÁSICOS**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-graduação em
Agroquímica, para obtenção do título
de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2007**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

C268e
2007

Cardoso, Marcus Vinícius Cangussu, 1981-

Efeito do centro metálico nas interações intermoleculares dos complexos $[M(CN)_5NO]^{x-}$ com o poli(óxido de etileno) em sistemas aquosos bifásicos / Marcus Vinícius Cangussu Cardoso. – Viçosa, MG, 2007.

xx, 77f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Luis Henrique Mendes da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 73-77.

1. Termodinâmica. 2. Macromoléculas. 3. Partição de fases. 4. Íons metálicos. 5. Íons complexos. 6. Fases e equilíbrio de sistemas. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 541.369

MARCUS VINÍCIUS CANGUSSU CARDOSO

**EFEITO DO CENTRO METÁLICO NAS INTERAÇÕES
INTERMOLECULARES DOS COMPLEXOS $[M(CN)_5NO]^{x-}$ COM
O POLI(ÓXIDO DE ETILENO) EM SISTEMAS AQUOSOS
BIFÁSICOS**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-graduação em
Agroquímica, para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.

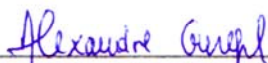
APROVADA: 15 de fevereiro de 2007.



Prof. Luis Antônio Minim
(Co-Orientador)



Prof. Luciano Sindra Virtuoso



Prof. Alexandre Gurgel



Prof. Hélio Anderson Duarte



Prof. Luis Henrique Mendes da Silva
(Orientador)

*A minha mãe
Lúcia, pelo seu amor, pelo
constante apoio e pelo
exemplo de vida*

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos, sem a qual este trabalho não teria sido realizado.

Ao professor Luiz Henrique Mendes da Silva, não apenas pela orientação e oportunidade de trabalho, mas pelo apoio, pela amizade, pela confiança e pelos ensinamentos que extrapolaram a formação acadêmica.

À professora Maria do Carmo Hespanhol da Silva pela co-orientação, pelas sugestões, esclarecimentos e apoio recebidos.

Ao professor Edilton de Souza Barcellos, pelas conversas descontraídas, e por todo apoio durante o mestrado.

Aos professores Jane Sélia dos Reis Coimbra e Luis Antônio Minim pela co-orientação e por deixarem as portas do laboratório de separação do DTA-UFV sempre abertas.

Ao professor Armin Franz Isenmann pela tradução do alemão para o português da referência [50] desta dissertação.

Aos professores do Departamento de Química em especial ao Paulo Gontijo Veloso de Almeida, pelas conversas e ensinamentos. “O Senhor vai bem?” Vou sim mestre Paulo...

À professora Elita Duarte, chefe do DEQ, por ter facilitado a realização deste trabalho.

Ao professor César Reis pela oportunidade de trabalho, ainda na iniciação científica, com certeza esta oportunidade contribuiu para a minha formação. E ai Camarada???

Aos colegas do laboratório de físico-química DEQ e do Laboratório de separação DTA, em especial a Kelly, Abney, Rosana e Regina pelo apoio e pelas conversas.

À Kelly, juntamente com o professor Watson Loh da Unicamp, sou grato pelas medidas calorimétricas.

Aos funcionários do DEQ, em especial ao Márcio e Onesina por sempre estarem prontos a ajudarem.

Ao Professor Edênio Detman e ao técnico Fernando, do Departamento de Zootecnia, pelo uso do fotômetro de chama.

Aos meus amigos e amigas da ACEAK (André e Andrezão, Ângelo e Majú, Camila e Camila, Deise, Diego, Érica, Larissa, Lincon, Marcelo, Marcelão, Rômulo, Tati). Rômulo valeu pelas conversas edificantes!!!

À Valéria, pela companhia, pelo apoio, pelo incentivo e pelo amor, sem os quais este trabalho teria sido mais árduo. Às minhas cunhadas, Alexsandra e Marcela, pelas conversas e momentos de descontração.

Aos meus pais Carlos Humberto e Lúcia Maria, pelos ensinamentos, apoio e amor recebidos, fonte provedora de energia para realização dos trabalhos. Aos meus irmãos Léo, André, Victor e ao meu primo Filipe, pelas conversas e pela amizade sempre.

Aos meus tios e tias pelas palavras de incentivo.

Ao tio Reginaldo e tio Zezinho, pelo apoio nos momentos de maior dificuldade.

Aos meus avós Celina, Iracy, João e Valter por todos os ensinamentos e pelo carinho recebidos.

Obrigado pelas pessoas que mostraram seus exemplos de ética, moral e humanidade para serem seguidos.

BIOGRAFIA

MARCUS VINÍCIUS CANGUSSU CARDOSO, filho de Carlos Humberto Alves Cardoso e Lúcia Maria Cangussu, nasceu aos 13 de Novembro de 1981 na Cidade de Espinosa, Minas Gerais.

Em fevereiro de 2000, ingressou no Curso de Química da Universidade Federal de Viçosa e em Julho de 2004 obteve os títulos de Licenciatura e Bacharelado em Química.

Entre agosto e dezembro de 2004 foi professor de química e física do ensino médio na Escola Estadual Effie Rolfs.

Em Janeiro de 2005 foi aprovado em 1º lugar no concurso público estadual para professor de química do Ensino Médio, na Superintendência Regional de Ensino de Ponte Nova, Minas Gerais.

Em março de 2005, iniciou o curso de pós-graduação em Agroquímica ao nível de mestrado com ênfase em Físico-química, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se a defesa de tese aos 15 de fevereiro de 2007.

Em Março de 2006, foi aprovado para o cargo de professor substituto do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa, tendo atuado como professor das disciplinas de química geral, Físico-química I e Instrumentação para o Ensino de Química.

SUMÁRIO

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	viii
ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
RESUMO	xvii
ABSTRACT.....	xix
1-INTRODUÇÃO	1
1.1-Sistemas Aquosos Bifásicos.....	1
1.2-Aplicação dos SAB's para partição de solutos.....	7
1.3-Modelos empregados na predição e explicação do fenômeno de partição em sistemas aquosos bifásicos.....	9
<i>1.3.1-Modelo desenvolvido por Haynes e colaboradores</i>	<i>9</i>
<i>1.3.2-Modelo desenvolvido por Rogers e colaboradores</i>	<i>11</i>
1.4-Aplicação dos SAB's na partição e pré-concentração de íons metálicos.	17
1.5-Partição de complexos do tipo $[M(CN)_5NO]^{x-}$	19
<i>1.5.1-Partição do Nitroprussiato, $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$.....</i>	<i>19</i>
<i>1.5.2-Partição do pentacianoanitosilcromato, $[Cr(CN)_5NO]^{3-}$</i>	<i>22</i>
2-OBJETIVOS	24
3-MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1-Materiais e Reagentes.....	25

3.1.1 Síntese dos Complexos: $K_3[Mn(CN)_5NO]$; $Na_3[Mn(CN)_5NO]$ e $Mn_3[Mn(CN)_5NO]_2$	25
3.2-Preparo dos Sistemas Aquosos Bifásicos.....	27
3.3-Determinação dos coeficientes de partição (K) dos complexos	27
3.4-Determinação dos coeficientes de partição para os íons K^+ e Na^+	28
3.5-Medidas de $\nu(Mn-NO)$ dos complexos $K_3[Mn(CN)_5NO]$, $Na_3[Mn(CN)_5NO]$ e $Mn_3[Mn(CN)_5NO]_2$ em soluções aquosas	28
3.6-Determinação de parâmetros termodinâmicos associados à partição dos complexos.....	28
3.7-Medidas Calorimétricas.....	29
4-RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1-Characterização dos SAB's PEO-Sais de sulfato	31
4.2-Estudo de Partição.....	33
4.2.1 O efeito da temperatura	42
4.2.2-O efeito do eletrólito	53
4.2.3-O efeito do centro metálico.....	58
5-CONCLUSÕES.....	71
6-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ELL- Extração Líquido-Líquido

SAB's-Sistemas Aquosos Bifásicos

LA- Linha de Amarração

CLA- Comprimento da Linha de Amarração

PC- Ponto Crítico

FS- Fase Superior

FI- Fase Inferior

G_{sist}- Energia Livre de Gibbs do Sistema

T- Temperatura termodinâmica (K)

p- Pressão

dG- Variação infinitesimal da Energia Livre de Gibbs

μ- Potencial Químico

i- componente genérico

PEO- Poli(óxido de etileno)

PEO2000- Poli(óxido de etileno) de massa molar média numérica 2000 g.mol⁻¹

PEO4000- Poli(óxido de etileno) de massa molar média numérica 4000 g.mol⁻¹

PPO- Poli(óxido de propileno)

Ig- lactoglobulina

n- grau de polimerização

EO- seguimento de óxido de Etileno

K- Coeficiente de partição

α - atividade

$\gamma_{i,\infty}$ - coeficiente de atividade em regime de diluição infinita

pH- potencial hidrogeniônico

$\Delta_{\text{mix}}S$ - variação da entropia do processo de mistura

N- número total de sítios reticulares no modelo de Flory_Huggins

Φ - fração volumétrica

X_i - grau de polimerização do polímero no modelo de Flory_Huggins

$\Delta_{\text{mix}}U$ - variação da energia interna do processo de mistura

$\Delta_{\text{mix}}H$ - variação de entalpia do processo de mistura

w_{ij} - par potencial de energia

ϵ - energia associada à interação intermolecular

R- Constante universal dos gases

ρ - densidade numérica de sítios reticulares

$\Delta_{\text{hyd}}H^\circ$ - variação de entalpia padrão de hidratação

$\Delta_{\text{hyd}}G^\circ$ - variação de energia livre padrão de hidratação

$\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ - variação de energia livre padrão de transferência

D- razão de distribuição

M^{n+} - íon metálico

TcO_4^- - pertecnetato

$[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^x-$ - pentacianonitrosilmetalatos

NP^{2-} -nitroprussiato

IV- infravermelho

$\nu(\text{NO})$ - frequência de estiramento do grupo nitrosil

$\Delta\nu(\text{NO})$ - variação da frequência de estiramento do grupo nitrosil

β - parâmetro que relaciona a energia cinética randômica com a energia interacional.

k - constante de Boltzmann

$[\text{H}_2\text{O}]$ - concentração de água % em massa

$\Delta[\text{H}_2\text{O}]$ - diferença de concentração de água entre as fases

[PEO]- concentração de PEO % em massa

Δ [PEO]- diferença de concentração de PEO entre as fases

inf- inferior

sup- superior

$\Delta_{A-B}H^{\circ}$ - variação de entalpia associado à quebra ou formação de interações entre os pares potenciais A e B.

r^2 - coeficiente de correlação

$\Delta_{tr}H_{cal}^{\circ}$ - variação de entalpia padrão associado ao processo de transferência obtido por calorimetria.

k- constante de força da ligação

eV- unidade de energia elétron volt.

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01. Diagrama de fase esquemático de um sistema aquoso bifásico. ...	2
Figura 02. Fórmula estrutural da unidade repetitiva óxido de etileno, n é o grau de polimerização definido por $n \equiv \frac{\langle M_{\text{macr}} \rangle}{\langle M_{\text{unimer}} \rangle}$, sendo M_{macr} a massa molar média numérica da macromolécula e M_{unimer} a massa molar da unidade monomérica.	6
Figura 03. Razão de distribuição do íon pertecnetato em função de $\Delta_{\text{hyd}}G^\circ$ da solução estoque do sal formador dos SAB's: PEO 2000 g.mol ⁻¹ 40% m/m.	12
Figura 04. Razão de partição do pertecnetato versus concentração molar de íons haleto na solução estoque 3,4 M (NH ₄) ₂ SO ₄ com solução estoque 40%(m/m) de PEO2000. Extraído da ref. [34].	13
Figura 05. Diferença de razão de partição dos íons pertecnetato no SAB 3,5 M 3,4 M (NH ₄) ₂ SO ₄ /PEO 2000 quando na presença de haleto (D _{TcX}) e sem os haleto (D _{Tco}) versus o negativo da energia livre de Gibbs molar de hidratação do haleto.	14
Figura 06. Gráfico da razão de partição versus a concentração molar de NaF, NaCl, e NaHCO ₃ na solução estoque 3,5 M (NH ₄) ₂ SO ₄ usada para preparar o SAB com 40% de PEO 2000.	15
Figura 07. Coeficiente de partição do [Fe(CN) ₅ NO] ²⁻ versus o comprimento da linha de amarração em SAB's formados por PEO 35000 e sulfatos [43].	20
Figura 08. Coeficiente de partição versus CLA para os complexos [Fe(CN) ₅ NO] ²⁻ (■) e [Cr(CN) ₅ NO] ³⁻ (●) a 25 °C no SAB formado por PEO4000/Na ₂ SO ₄ /H ₂ O [49].	23
Figura 09. Conjunto usado nas medidas de entalpia de solução: (A) ampola, (B) vaso calorimétrico, (C) termistor e (D) resitor.	29

Figura 10. Diagramas de fase para SAB's formados por: PEO4000/Li ₂ SO ₄ (▲); PEO 4000/Na ₂ SO ₄ (●) a 298 K.	30
Figura 11. Coeficiente de partição do ânion complexo [Mn(CN) ₅ NO] ³⁻ versus CLA em SAB's formados por PEO 4000/H ₂ O e sulfatos: Na ₂ SO ₄ (▲) e Li ₂ SO ₄ (△), a 25 °C.	32
Figura 12. Δ _{tr} G° em função do CLA para o ânion complexo [Mn(CN) ₅ NO] ³⁻ em SAB's formados por PEO4000/H ₂ O e sulfatos: Na ₂ SO ₄ (▲) e Li ₂ SO ₄ (△), a 25 °C.	35
Figura 13. Espectro de IV do ânion [Mn(CN) ₅ NO] ³⁻ em água (—) e em PEO 400 g.mol ⁻¹ (—) a 25 °C.	38
Figura 14. Efeito da concentração de PEO sobre a frequência de estiramento do NO do ânion [Mn(CN) ₅ NO] ³⁻ , a 25 °C.	39
Figura 15. Δ _{tr} G° (◆) e Δv(NO) (■) como uma função da diferença de concentração de PEO entre as fases superior e inferior para o SAB formado por PEO 4000/Li ₂ SO ₄ /H ₂ O a 25°C.	40
Figura 16. Coeficiente de partição para o ânion [Mn(CN) ₅ NO] ³⁻ em função do CLA. SAB PEO4000/Li ₂ SO ₄ /H ₂ O nas temperaturas: 278 K (■), 298 K (●), 308 K (▲) e 318 K (▼).	41
Figura 17. Coeficiente de partição para o [Mn(CN) ₅ NO] ³⁻ em função do CLA nos SAB's PEO4000/Na ₂ SO ₄ /H ₂ O nas temperaturas: 278 K (■), 298 K (●), 308 K (▲) e 318 K (▼).	42
Figura 18. lnK versus 1/T para o ânion complexo [Mn(CN) ₅ NO] ³⁻ em SAB's PEO4000/Li ₂ SO ₄ /H ₂ O em diferentes valores de CLA: (37) (■), (40) (●), (44) (▲), (48) (▼) e (52) (◆).	43
Figura 19. lnK versus 1/T para o ânion complexo [Mn(CN) ₅ NO] ³⁻ em SAB's PEO4000/Na ₂ SO ₄ /H ₂ O em diferentes valores de CLA: 30 (■), 32,5 (●), 35 (▲), 37,5 (▼) e 40 (◆).	43
Figura 20. Δ _{tr} H° versus CLA para o ânion complexo [Mn(CN) ₅ NO] ³⁻ em SAB's PEO4000/Li ₂ SO ₄ /H ₂ O em diferentes temperaturas: 278 K (■), 298 K (●), 308 K (▲) e 318 K (▼).	44

Figura 21. $\Delta_{tr}H^\circ$ versus CLA para o ânion complexo $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$ em SAB's PEO4000/ Na_2SO_4/H_2O em diferentes temperaturas: 278 K (■), 298 K (●), 308 K (▲) e 318 (▼).	45
Figura 22. $\Delta_{tr}S^\circ$ versus $\Delta_{tr}H^\circ$ para o complexo $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$ em SAB's PEO/ Li_2SO_4/H_2O nas temperaturas: 278 K (■), 298 K (●), 308 K (▲), 318 K (▼).	48
Figura 23. $\Delta_{tr}S^\circ$ versus $\Delta_{tr}H^\circ$ para o complexo $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$ em SAB's PEO/ Na_2SO_4/H_2O nas temperaturas: 278 K (■), 298 K (●), 308 K (▲), 318 K (▼).	48
Figura 24. Representação esquemática da interação do pseudo-polication com os ânions complexos octaédricos $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$ (em branco e magenta). (a) Os cátions Li^+ (azuis), que são mostrados em linha perpendicularmente ao plano da página, são complexados pelos segmentos EO das cadeias de PEO (uma verde e outra rosa). Nestas cadeias, segmentos em vermelho e verde escuro, representam os átomos de oxigênio de cada macromolécula de PEO. (b) Vista estrutural mostrando as posições relativas e as coordenações entre Li^+ e os átomos de oxigênio dos segmentos EO. Esta figura é uma adaptação da ref. [57].....	49
Figura 25. Coeficiente de partição para o ânion $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$ com diferentes contra-íons: Na^+ (▲), K^+ (■), Mn^{2+} (▼), em função do CLA nos SAB's PEO4000/ Na_2SO_4/H_2O a 25 °C.	55
Figura 26. Coeficiente de partição para o ânion $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$ com diferentes contra-íons: Na^+ (▲), K^+ (■), Mn^{2+} (▼), em função do CLA nos SAB's PEO4000/ Li_2SO_4/H_2O a 25 °C.	56
Figura 27. Coeficiente de partição do K^+ do complexo $K_3[Mn(CN)_5NO]$ no sistema PEO4000/ Na_2SO_4/H_2O a 25 °C.	57
Figura 28. Coeficiente de partição do Na^+ do complexo $Na_3[Mn(CN)_5NO]$ no sistema PEO4000/ Li_2SO_4/H_2O a 25 °C.	57
Figura 29. Coeficiente de partição versus CLA para os ânions complexos	

$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (■) [48] e $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (▲), no SAB formado por Li_2SO_4 e PEO 4000 na temperatura de 298 K.	59
Figura 30. Coeficiente de partição versus CLA para o ânion complexo $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (●) [48], no SAB formado por Li_2SO_4 e PEO 4000 na temperatura de 25 °C.	60
Figura 31. Diferença de concentração % (massa) de água nas fases inferior e superior em função do CLA nos SAB's: PEO4000/ Li_2SO_4 / H_2O (■) e PEO4000/ Na_2SO_4 / H_2O (●), a 25 °C.	61
Figura 32. Energia livre de Gibbs de transferência versus CLA para os ânions complexos: $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (●), $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (▲) e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (■), no SAB Li_2SO_4 / $\text{PEO}4000$ / H_2O a 25 °C.	63
Figura 33. Efeito da concentração de PEO sobre a frequência de estiramento do grupo NO, para os ânions $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (●), $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (■) e $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (▲), a 25 °C.	64
Figura 34. Variação da frequência de estiramento do grupo NO em função da concentração de PEO para os complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (■) e $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (▲) a 25 °C.	65
Figura 35. Representação esquemática da estrutura dos ânions complexos $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	66
Figura 36. Níveis relativos de energia de complexos pentacianonitrosilmetalatos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{4-}$ $[\text{V}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ e $[\text{V}(\text{CN})_5\text{NO}]^{5-}$. Fatores de escala de energia: (a) -7,00 eV, (b) -11,46 eV, (c) -6,50 eV, (d) -16,11 eV, (e) -20,37 eV, (f) -11,15 eV, (g) -10,61 eV. Extraído da ref. [58]. ...	67

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01. Alguns bio-solutos e os SAB's nos quais foram particionados.	5
Tabela 02. Coeficientes de partição, $K_{M^{n+}}$, para os metais ($M^{n+} = Na^+, Cs^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) em SAB's obtidos a partir de soluções-estoque de PEO 2000 40% m/m e de diferentes eletrólitos [31].	19
Tabela 03. Parâmetros obtidos para o ajuste exponencial de K versus CLA no SAB formado por PEO4000/H ₂ O e sulfato de lítio e sulfato de sódio, a 25 °C e CLA= 40.	35
Tabela 04. Diferença de concentração de H ₂ O, $\Delta[H_2O] = [H_2O]_{inf} - [H_2O]_{sup}$, entre as fases inferior e superior nos SAB's PEO/Li ₂ SO ₄ /H ₂ O e PEO/Na ₂ SO ₄ /H ₂ O, a 25 °C.	37
Tabela 05. $\Delta_{tr}H^\circ$ no valor de CLA = 40 nos sistemas PEO/Li ₂ SO ₄ /H ₂ O e PEO/Na ₂ SO ₄ /H ₂ O em diferentes temperaturas.	46
Tabela 06. Parâmetros termodinâmicos $\Delta_{tr}G^\circ$, $\Delta_{tr}H^\circ$ e $\Delta_{tr}S^\circ$ para o ânion complexo $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$ em diferentes temperaturas e valores de CLA, no sistema PEO/Li ₂ SO ₄ /H ₂ O.	50
Tabela 07. Parâmetros termodinâmicos $\Delta_{tr}G^\circ$, $\Delta_{tr}H^\circ$ e $\Delta_{tr}S^\circ$ para o ânion complexo $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$ em diferentes temperaturas e valores de CLA, no sistema PEO/Na ₂ SO ₄ /H ₂ O.	51
Tabela 08. $\Delta_{tr}H_{cal}^\circ$ para o ânion $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$ nos SAB's PEO4000/Na ₂ SO ₄ /H ₂ O e PEO4000/Li ₂ SO ₄ /H ₂ O a 25 °C, obtido pelo método de quebra de ampola.	52
Tabela 09. Razão entre os valores de K para os complexos particionados nos SAB's PEO/Li ₂ SO ₄ /H ₂ O e PEO/Na ₂ SO ₄ /H ₂ O, respectivamente.	54
Tabela 10. $\Delta_{tr}H_{cal}^\circ$ para os pentacianonitrosilmetalatos $[M(CN)_5NO]^{x-}$ nos SAB's PEO4000/Na ₂ SO ₄ /H ₂ O e PEO4000/Li ₂ SO ₄ /H ₂ O a 25 °C, obtido pelo	62

método de quebra de ampola.	
Tabela 11. Ocupação eletrônica dos orbitais dos complexos $[M(CN)_5NO]^{x-}$. Extraído da referência [58].	68
Tabela 12. Frequências de estiramento dos grupos NO e CN dos complexos pentacianonitrosilmetalatos. Dados extraídos da referência [58].	69

RESUMO

CARDOSO, Marcus Vinícius Cangussu, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2007. **Efeito do centro metálico nas interações intermoleculares dos complexos $[M(CN)_5NO]^{x-}$ com o poli(óxido de etileno) em Sistemas Aquosos Bifásicos.** Orientador: Luis Henrique Mendes da Silva. Co-Orientadores: Maria do Carmo Hespanhol da Silva, Jane Sélia dos Reis Coimbra, Luis Antônio Minim e Efraim Lázaro Reis.

Nesta tese foi estudado a influência do centro metálico de pentacianonitrosilmetalatos, $[M(CN)_5NO]^{x-}$, sobre o coeficiente de partição (K), destes ânions complexos em sistemas aquosos bifásicos (SAB's). Os SAB's foram obtidos pela mistura de soluções aquosas estoque de sais inorgânicos (Li_2SO_4 ou Na_2SO_4) com uma solução estoque de poli(óxido de etileno) de massa molar numérica $4000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Os estudos foram realizados em quatro diferentes temperaturas: 278, 298, 308 e 318 K. Aliquotas de $100\mu\text{L}$ de soluções aquosas de $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$, 5% em massa, com diferentes contra-íons (Na^+ , K^+ and Mn^{2+}) foram adicionadas aos sistemas e os valores de K foram determinados pela razão entre a concentração do ânion complexo na fase superior e a da fase inferior. O comportamento de partição foi avaliado com respeito às diferenças de concentração dos constituintes dos SAB's nas duas fases, expressa pelo parâmetro comprimento da linha de amarração (CLA). Foi observado que os valores de K aumentam com o aumento do CLA. Para o $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$, os valores de K foram da ordem de 390 no SAB PEO4000/ Li_2SO_4/H_2O a 278 K, enquanto o $[Cr(CN)_5NO]^{3-}$ se concentra na fase inferior. A ordem dos valores de K foi $[Cr(CN)_5NO]^{3-} < [Mn(CN)_5NO]^{3-} < [Fe(CN)_5NO]^{2-}$ em todos os sistemas e em todas temperaturas. O processo de transferência dos complexos $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$ e $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$, baseado no modelo de Haynes, ocorre com diminuição de ambos, entalpia e entropia. Medidas calorimétricas baseadas na aproximação não linear de van't Hoff, mostraram que a transferência do complexo $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$, da fase enriquecida em eletrólito para a fase rica em PEO, ocorre com diminuição de energia com já verificado para o $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$. Tal comportamento pôde ser atribuído a uma interação entálpica específica entre

o ânion complexo e os segmentos óxido de etileno (EO). Medidas espectroscópicas de infravermelho indicaram que as frequências de estiramento associadas ao grupo nitrosil, $\nu(\text{NO})$, dos complexos de Mn e Fe mudam quando estes complexos são dissolvidos em água ou em PEO, provavelmente envolvendo a interação dos grupos NO com os pares de elétrons livres dos átomos de oxigênio dos segmentos EO. Neste modelo interacional, o centro metálico exerce um papel chave, alterando os níveis de energia entre os orbitais 3d do metal e os orbitais $2\pi^*$ do NO. Mudando assim, as densidades eletrônicas sobre o grupo NO através do efeito de retro-doação, este fato explica a seqüência de interação $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{x-} \text{---PEO}$ ser $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-} < [\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-} < [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$.

ABSTRACT

CARDOSO, Marcus Vinícius Cangussu, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2007. **Center metallic effect on intermolecular interactions of complexes $[M(CN)_5NO]^{x-}$ with poly(ethylene oxide) in aqueous two-phase systems.** Adviser: Luis Henrique Mendes da Silva. Co-Advisers: Maria do Carmo Hespanhol da Silva, Jane Sélia dos Reis Coimbra, Luis Antônio Minim and Efraim Lázaro Reis.

In this thesis has been studied the metallic center influences of pentacyanonitrosylmetalates, $[M(CN)_5NO]^{x-}$, on the partition coefficient (K), of these complex anions in aqueous two-phase systems (ATPS). The ATPS were obtained by mixing stock aqueous solutions of an inorganic salt (Li_2SO_4 or Na_2SO_4) with a stock solution of poly(ethylene oxide) of average molar mass 4000 g.mol^{-1} . The studies were carried out at four different temperatures: 278, 298, 308 and 318 K. Aliquots of $100\mu\text{L}$ of 5% (in mass) aqueous solutions of $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$ with different counter-ions (Na^+ , K^+ and Mn^{2+}) were then added to the mixture and the K values were obtained as a ratio between the complex concentration in the upper phase and that in the bottom phase. The partition behavior was evaluated with respect to the differences in concentration of components between the two phases, expressed by the parameter tie line length (TLL). It was observed that the K values increase with increasing TLL. For $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$, values of K as high as 390 have been determined in the system PEO4000/ Li_2SO_4 / H_2O at 278 K, while the $[Cr(CN)_5NO]^{3-}$ concentrates in the bottom phase. The order of K values is $[Cr(CN)_5NO]^{3-} < [Mn(CN)_5NO]^{3-} < [Fe(CN)_5NO]^{2-}$ in all ATPS and at all temperatures. The transfer process of the complexes $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$ and $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$, based on the Haynes' model, occurs with a decrease in both, enthalpy and entropy. Calorimetric measurements and non-linear van't Hoff approximation, showed that the transfer of complexes $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$, from the salt rich phase to the PEO rich phase, release energy as already verified for $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$. Such behavior could be attributed to specific enthalpic interactions between the complex anion and ethylene oxide (EO) segments. Infrared spectroscopy (IR) measurements indicated that stretching

frequencies associated to nitrosil group, $\nu(\text{NO})$, of Mn and Fe complexes change when these complexes are dissolved in water or in PEO, probably involving interaction of NO groups with lone pairs electrons in the oxygen atom of the EO segments. In this interacting model, the metallic center plays a key role, altering the energy levels between the orbitals 3d of the metal and $2\pi^*$ orbitals of NO. This in turn changes the electronic density on the NO group through back-bonding effect, which explains why the sequence of interaction $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{x-}$ —PEO is $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-} < [\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-} < [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$.

1-INTRODUÇÃO

Os processos de extração e pré-concentração são amplamente empregados na determinação e purificação de inúmeras substâncias orgânicas e inorgânicas, geralmente encontradas em concentrações muito baixas. Esses processos baseiam-se na transferência espontânea de um dado soluto para uma das fases que se encontra em equilíbrio termodinâmico com a outra. Tradicionalmente, a técnica de extração líquido-líquido clássica (ELL), que emprega solventes orgânicos em equilíbrio com uma fase aquosa, é utilizada com enorme sucesso experimental. No entanto, este método apresenta o inconveniente de utilizar substâncias cancerígenas, inflamáveis, e altamente impactantes ao meio ambiente devido à alta toxicidade e periculosidade [1-4].

Procurando solucionar esses inconvenientes, tem-se buscado novas metodologias de extração e pré-concentração capazes de substituírem a ELL convencional e que, se possível, diminuam custos, toxicidade, periculosidade e os riscos ao meio ambiente. Os Sistemas Aquosos bifásicos (SAB's) vêm se mostrando uma alternativa viável para a substituição da ELL e até como uma nova ferramenta de extração quando os solutos de interesse não são compatíveis com a fase orgânica, tais como biopolímeros e íons metálicos [5, 6].

1.1-Sistemas Aquosos Bifásicos

Os SAB's são sistemas líquidos bifásicos formados pela mistura de soluções aquosas de dois polímeros quimicamente distintos, ou pela combinação de uma solução aquosa de um polímero e uma solução aquosa de certos tipos de eletrólitos [7]. Estes sistemas, em determinadas faixas de temperatura, pressão e composição, apresentam-se com duas fases, isto é, duas regiões com propriedades termodinâmicas intensivas distintas. A fase superior é enriquecida com polímero e a inferior com eletrólito, sendo a água, o componente presente em maior concentração nas duas fases, em geral, acima de 80% m/m.

O estado termodinâmico de um sistema aquoso bifásico pode ser representado graficamente por um diagrama de fase como o ilustrado na figura

01. As concentrações do polímero são representadas na ordenada e as do sal na abscissa.

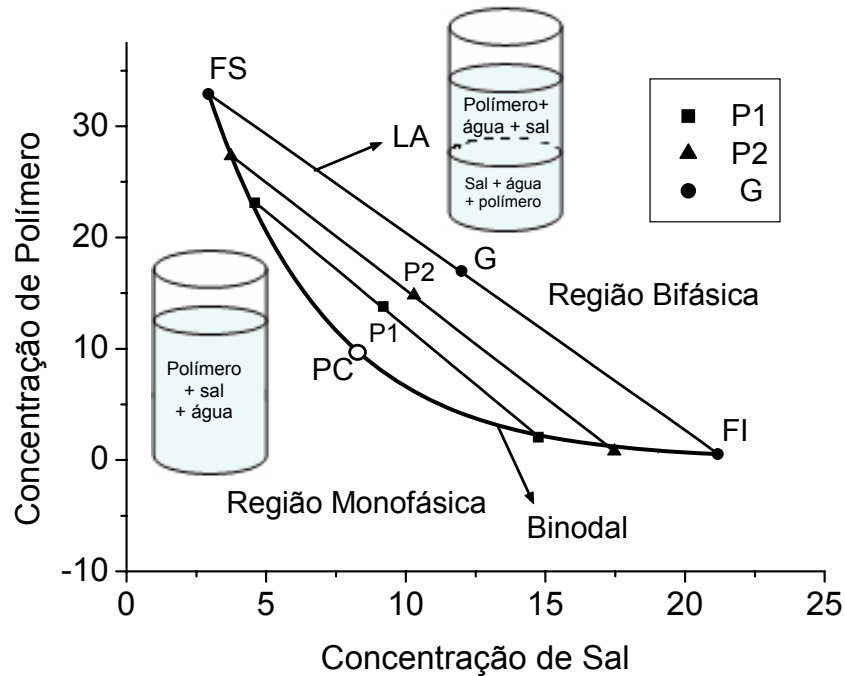


Figura 01. Diagrama de fase esquemático de um sistema aquoso bifásico.

Estas concentrações podem ser expressas em qualquer unidade, porém, geralmente elas são expressas em % mássica. A linha binodal (Figura 01) é formada por pontos cujas coordenadas são as mínimas concentrações de sal e de polímero nas quais o sistema apresenta-se como duas fases em equilíbrio termodinâmico. Abaixo da linha binodal tem-se a região formada por pontos representando concentrações que formam um sistema monofásico, e acima, a região formada por pontos que formam 2 fases. Uma mistura com a composição global representada pelo ponto G, como mostrado na figura 1, separa-se espontaneamente em duas fases, com composições representadas pelos pontos FS e FI, que expressam as composições das fases superior e inferior, respectivamente. A linha que une os pontos FS, G e FI é conhecida como linha de amarração, LA. Na figura 01 são mostrados três sistemas com composições globais diferentes P1, P2 e G, localizados em linhas de amarração diferentes.

Quando um SAB é gerado de maneira que sua composição global situe no ponto médio da LA, a propriedade termodinâmica extensiva, volume, das fases superior e inferior, serão os mesmos. No entanto, se um SAB for montado de maneira que sua composição global se encontre mais próxima à composição de uma das fases, haverá a formação de fases em equilíbrio, que terão volumes distintos. Para um sistema que tenha uma composição global mais próxima da concentração da fase superior, ocorrerá a formação de um SAB com uma fase superior tendo maior volume do que a fase inferior.

Os SAB's alcançarão o equilíbrio termodinâmico quando a energia livre de Gibbs do sistema, G_{sist} , alcançar um valor mínimo. Neste estado, a T e p constantes, $dG = 0$ e o potencial químico de cada componente terá um único valor em ambas as fases e também na interface [7].

$$\mu_{\text{pol}}^{\text{FS}} = \mu_{\text{pol}}^{\text{FI}} = \mu_{\text{pol}}^{\text{IF}} ; \quad \mu_{\text{sal}}^{\text{FS}} = \mu_{\text{sal}}^{\text{FI}} = \mu_{\text{sal}}^{\text{IF}} ; \quad \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{FS}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{FI}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{IF}} \quad (1)$$

em que, μ_i^{FS} , μ_i^{FI} e μ_i^{IF} são os potenciais químicos do componente “i” nas fases superior, inferior e na interface, respectivamente.

As propriedades termodinâmicas intensivas de cada fase em equilíbrio serão resultado das contribuições de cada componente e de suas interações intermoleculares. Além disso, essas propriedades dependerão da pressão e da temperatura. Estas últimas estando fixas, as propriedades termodinâmicas intensivas dependerão apenas da atividade, a_i , dos componentes formadores de cada fase. O comprimento da linha de amarração (CLA) é um parâmetro que define a diferença entre as composições das fases inferior e superior e, portanto, expressam a diferença entre as propriedades termodinâmicas intensivas das fases. A equação 1.2 representa a definição matemática do CLA.

$$\text{CLA} \equiv \left[\left(C_{\text{pol}}^{\text{FS}} - C_{\text{pol}}^{\text{FI}} \right)^2 + \left(C_{\text{sal}}^{\text{FS}} - C_{\text{sal}}^{\text{FI}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

em que, C_i^{FS} e C_i^{FI} são as concentrações de polímero e sal nas fases superior e inferior, respectivamente.

Quando composições globais diferentes de um SAB pertencerem a uma mesma linha de amarração, as concentrações das fases superior e inferior, em equilíbrio termodinâmico, serão sempre iguais e o CLA não se altera. Quanto menor for o CLA, menor será a diferença entre as propriedades intensivas das fases. No limite em que o CLA tende a zero, a composição das duas fases tende a um ponto, chamado de ponto crítico (PC), no qual existiriam, hipoteticamente, duas regiões distintas com propriedades termodinâmicas intensivas iguais.

Quanto mais distantes as composições globais de um SAB estão do PC, maiores serão os CLA's e, conseqüentemente, maiores serão as diferenças entre as propriedades termodinâmicas intensivas das fases.

Os sistemas aquosos bifásicos são conhecidos desde o final do século XIX. Em 1896 Beijerinck descobriu que ao misturar soluções aquosas de ágar e gelatina ou gelatina e amido solúvel, formava-se misturas bifásicas em determinadas faixas de temperatura e composição. O componente majoritário em ambas as fases líquidas em equilíbrio termodinâmico era a água. Sendo a fase mais densa enriquecida com amido ou ágar, e a fase superior com gelatina [8,9].

Estudos posteriores realizados por Ostwald e Hertel [10,11], sobre esses sistemas, mostraram que amidos oriundos de fontes distintas (arroz, milho, etc.), isto é, possuindo diferentes frações de amilose e amilopectina, produziam diferentes diagramas de fase. Esses estudos demonstraram a grande influência que pequenas variações nas interações intermoleculares produziam sobre as composições das fases em equilíbrio.

Como citado anteriormente, uma das características mais destacáveis dos SAB's é o fato de o componente majoritário em ambas as fases ser a água. Foi esta característica que possibilitou a primeira aplicação real dos sistemas aquosos bifásicos feita pelo sueco Per-Åke Albertsson em 1956 [12]. Este pesquisador visava uma metodologia de extrair e concentrar bio-partículas: proteínas, células, etc. O sucesso dos SAB's foi tamanho que este estudo tornou-se o foco de seu doutoramento. Desde então ficou evidenciado a potencialidade dos SAB's em extrair e concentrar bio-materiais. Este sucesso é devido ao fato da alta concentração de água em ambas as fases simular o ambiente natural dos

materiais biológicos, impedindo assim, que suas propriedades sejam alteradas no processo de transferência entre as fases.

A partir de 1950 os SAB's foram continuamente aplicados para a extração e a purificação de inúmeros materiais biológicos. A Tabela 01 relaciona alguns SAB's e os principais bio-materiais particionados neles.

Tabela 01. Alguns bio-solutos e os SAB's nos quais foram particionados.

Biossoluto	Sistema Aquoso Bifásico	
	Polímero 1	Polímero 2 (ou sal)
β -lg, antitripsina, caseína [13]	PEO ^a	K ₃ PO ₄ ou MgSO ₄
Amiloglucosidase [13]	PEO	Na ₂ SO ₄
Albumina bovina [14]	Dextrana	Ficoll, tampão fosfato
Albumina humana (HSA) [14]	Dextrana	Ficoll
Insulina [14]	PEO	Dextrana, tampão citrato-fosfato
Insulina [15]	PEO-PPO-PEO ^b	K ₂ HPO ₄ /KH ₂ PO ₄
Cisteína, fenilalanina, metionina e lisina [16]	PEO	K ₂ HPO ₄ /KH ₂ PO ₄
Proteínas anticorpos [17]	PEO	Na ₂ HPO ₄ /K ₂ HPO ₄
Morfina [18]	PEO	K ₂ HPO ₄
Protease de <i>Bacillus Subtilis</i> [19]	PEO	KH ₂ PO ₄ /K ₂ HPO ₄
Testosterona e Epitestosterona [20]	[C ₄ mim]Cl ^c	K ₂ HPO ₄ , K ₃ PO ₄ , K ₂ CO ₃ , KOH, Na ₂ HPO ₄ e NaOH.
Lisoenzima [21]	PEO	Na ₂ SO ₄
β -glucosidase [22]	PEO	K ₂ HPO ₄ / K ₂ HPO ₄
α -lg, β -lg e α -1 antitripsina [23]	PEO	Citrato de Sódio
Rotavírus [24]	PEO	NH ₄ SO ₄ ou K ₂ HPO ₄ /KH ₂ PO ₄

^a PEO (polióxido de etileno)

^b (polióxido de etileno)-(polióxido de propileno)-(polióxido de etileno)

^c Cloreto de 1-Butil-3-metilimidazólio

Os SAB's formados pela mistura de poli(óxido de etileno) + fosfato + água são os sistemas aquosos bifásicos do tipo polímero/eletrólito mais

utilizados. Já aqueles formados pela mistura de dois polímeros têm-se o exemplo do SAB formado por PEO + dextrana + água como sendo o mais aplicado. A vantagem do primeiro em relação ao segundo é o fato de ter uma menor viscosidade, um menor custo, e menor tempo de separação das fases [25].

Devido à vasta utilização do polímero poli(óxido de etileno), PEO, em SAB, torna-se útil uma breve apresentação de sua estrutura e de seu comportamento em solução aquosa. O PEO é formado pela repetição das unidades óxido de etileno (-CH₂-CH₂-O-). A Figura 02 mostra a fórmula estrutural desta macromolécula. O poli(óxido de etileno) também pode ser chamado de poli(etileno glicol), PEG, uma vez que este polímero pode ser produzido a partir do etilenoglicol. Não existe uma definição clara em relação ao emprego dos nomes poli(óxido de etileno) ou poli(etileno glicol), assim, o nome é dado de forma arbitrária. Geralmente o nome PEO é empregado para massas molares mais elevadas e PEG para menores.

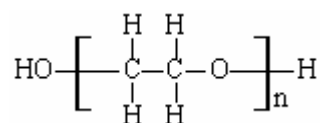


Figura 02. Fórmula estrutural da unidade repetitiva óxido de etileno, n é o grau de polimerização definido por $n \equiv \frac{\langle M_{\text{macr}} \rangle}{\langle M_{\text{unimer}} \rangle}$, sendo M_{macr} a massa molar média numérica da macromolécula e M_{unimer} a massa molar da unidade monomérica.

O oxigênio da cadeia do PEO age como um doador de elétrons, interagindo assim, fortemente com os átomos de hidrogênio das moléculas de água, fazendo com que as moléculas poliméricas sejam estabilizadas pelas moléculas de hidratação. As fortes interações intermoleculares entre os segmentos EO e as moléculas de água, fazem com que as macromoléculas não adquiram conformações, em solução, completamente aleatórias. Evidências experimentais, baseadas na solubilidade deste polímero em água e nos efeitos de hidratação, servem de suporte para esta proposta de forte interação [26].

Modelos termodinâmicos têm sido propostos no sentido de prever os diagramas de fase em função dos seus constituintes (polímero ou polímeros

formadores, e eletrólitos). Estas predições, no entanto, não suprem a demanda por novos SAB's com propriedades extrativas que se apliquem aos mais variados solutos orgânicos e inorgânicos. Os modelos mais conhecidos e utilizados baseiam-se no modelo de expansão osmótica do virial, fundamentados na teoria de McMillan-Mayer [27,28], no modelo da teoria de rede aplicada à polímeros em solução tais como a teoria de Flory-Huggins [29,30] e modelos baseados na correlação do coeficiente de partição com parâmetros termodinâmicos de hidratação [31].

1.2-Aplicação dos SAB's para partição de solutos.

Desde o trabalho pioneiro de Albertsson, um dos principais objetivos do estudo e desenvolvimento de novos SAB's é extrair e purificar materiais. Nesta pesquisa, um importante parâmetro termodinâmico é o coeficiente de partição (K), sendo definido pela razão entre as atividades, a_i , dos solutos de interesse nas fases superior e inferior, respectivamente. Geralmente o estudo de partição é feito com concentrações muito baixas de soluto, podendo ser considerado como sendo realizado em regime de diluição infinita, de maneira que, $\gamma_{i,\infty}$, tende a 1 e a atividade torna-se igual à concentração. Em tal situação, o K é definido matematicamente pela equação 3.

$$K \equiv \frac{[S]_i^{\text{Sup}}}{[S]_i^{\text{Inf}}} \quad (3)$$

em que, $[S]_i^{\text{Sup}}$ e $[S]_i^{\text{Inf}}$ são as concentrações do soluto "i" nas fases superior e inferior, respectivamente.

A partição de biossolutos nos sistemas aquosos bifásicos é afetada por vários fatores tais como, concentração e massa molar de polímero, tipo e concentração de co-solutos, pH, temperatura, CLA, natureza química do biossoluto. A avaliação do efeito isolado de cada parâmetro precisa ser feita com cuidado, pois existe sempre uma interdependência entre eles; por exemplo, ao variar a temperatura, a composição das fases pode alterar, deste modo, o efeito

sobre o valor do coeficiente de partição não é devido exclusivamente à mudança da temperatura.

Mesmo com os vários estudos sobre partição de solutos em SAB's, bem como sobre os fatores que afetam o comportamento de partição, ainda não se conhecem as forças motrizes responsáveis pela transferência preferencial para uma das fases. Por isso, a única maneira de saber se um dado soluto concentra-se preferencialmente na fase superior ou na inferior, num determinado SAB, é através da realização de experimentos.

Existem também esforços teóricos visando a compreensão das causas responsáveis pelo comportamento de partição nos SAB's. Como anteriormente citado, estes modelos baseiam-se na teoria de Flory-Huggins. Nesse modelo, considera-se uma macromolécula linear e flexível, formada por uma seqüência de segmentos. Cada segmento ocupa um único sítio numa rede tridimensional. Para isso é necessário que, pelo menos em tese, o volume dos segmentos seja o mesmo das moléculas do solvente. Nesse contexto foi deduzida uma equação que descreve a variação da entropia de mistura em função da fração de sítios ocupados e pelo grau de polimerização da macromolécula, como mostrada na equação 4.

$$\Delta_{\text{mix}}S = -NR \sum_{i=1}^m \frac{\Phi_i}{X_i} \ln \Phi_i \quad (4)$$

em que N é o número total de sítios do retículo, Φ_i e X_i são a fração volumétrica e o grau de polimerização do polímero, respectivamente.

Neste modelo são preditos apenas valores positivos de $\Delta_{\text{mix}}S$, indicando que na ausência de interações intermoleculares entálpicas, os componentes irão se misturar para formar uma única fase. A equação 4 ainda prevê que a magnitude de $\Delta_{\text{mix}}S$ será menor para valores maiores de X_i mantendo-se a fração volumétrica fixa.

No modelo de Flory, a contribuição entálpica para o processo de mistura é representada pela equação 5.

$$\Delta_{\text{mix}} U = N \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m \Phi_i \Phi_j w_{ij} = \Delta_{\text{mix}} H \quad (5)$$

Neste modelo assume-se que o retículo é incompressível, assim $\Delta_{\text{mix}} U$ é igual a $\Delta_{\text{mix}} H$, a variação de entalpia. O par potencial de energia que representa a ruptura e formação de novas interações intermoleculares, w_{ij} , é definido pela equação 6.

$$w_{ij} = z \left(\epsilon_{ij} - \frac{1}{2} (\epsilon_{ii} + \epsilon_{jj}) \right) \quad (6)$$

ϵ_{ii} e ϵ_{jj} são as energias necessárias para romper as interações intermoleculares entre as moléculas semelhantes do tipo “i” ou do tipo “j”, respectivamente. ϵ_{ij} representa a energia envolvida na formação da interação intermolecular entre as moléculas i e j. w_{ij} é igual à metade da energia necessária para trocar uma molécula do tipo i numa amostra pura de i, em que cada molécula interage com z vizinhos, e a molécula do tipo j numa amostra pura de j para formar 2z pares desiguais (i-j).

Também foram desenvolvidos modelos baseados na teoria de Flory-Huggins [29 e 30]. No modelo proposto por Haynes e colaboradores [29], um conjunto simples de equações analíticas foi encontrado. Estas equações prevêm o comportamento de partição de biomoléculas em SAB's possibilitando a identificação dos parâmetros entálpicos e entrópicos para a partição. Apesar das boas predições qualitativas acerca das forças motrizes que regem a partição, o modelo não consegue prever com muita fidelidade os valores de K.

1.3-Modelos empregados na predição e explicação do fenômeno de partição em sistemas aquosos bifásicos

1.3.1-Modelo desenvolvido por Haynes e colaboradores

No trabalho de Haynes e colaboradores, a força motriz da partição pode ser dividida em duas componentes, uma de natureza entrópica e outra de natureza entálpica. De acordo com a primeira, um soluto particiona-se para a fase em que

há uma maior densidade numérica de partículas, ou seja, para a fase em que a entropia configuracional é maior. Assim, num SAB do tipo polímero/eletrólito, os solutos tendem a se concentrarem na fase inferior, pois esta é a fase em que há maior número de partículas por unidade de volume. A equação 7 representa a contribuição entrópica para o coeficiente de partição considerando que as interações intermoleculares entálpicas encontram-se ausentes.

$$\ln K_s = \frac{M_s}{\rho} \left(\frac{n^{FS}}{V^{FS}} - \frac{n^{FI}}{V^{FI}} \right) \quad (7)$$

M_s é a massa molar do soluto particionado, n^{FS} e n^{FI} são os números de moléculas nas fases superior e inferior, respectivamente. V^{FS} e V^{FI} são os volumes das respectivas fases e ρ é o número de sítios reticulares por unidade de volume.

A maior quantidade numérica de partículas, por unidade de volume, na fase inferior é devida, principalmente, à maior concentração de água nesta fase em relação à da fase superior. Esta maior densidade numérica faz com que os solutos ao transferirem-se para esta fase, disponham de uma maior quantidade de formas distintas para se arranjam, contribuindo assim para uma maior minimização da energia livre de Gibbs do sistema.

Na ausência da contribuição entrópica, o coeficiente de partição de um soluto nos SAB's é predito pela equação 8.

$$\ln K_s = -\frac{M_s}{RT} \left[\sum_{i=1}^3 (\Phi_i^{FS} - \Phi_i^{FI}) w_{is} - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=2}^3 (\Phi_i^{FS} \Phi_j^{FS} - \Phi_i^{FI} \Phi_j^{FI}) w_{ij} \right] \quad (8)$$

em que, Φ_i^α é a fração volumétrica do componente “i” em cada uma das fases e w_{ij} é o par potencial de energia fornecido pela equação 6. O primeiro membro do lado direito de (8) representa a contribuição da interação direta do soluto particionante com os constituintes das fases. Quanto mais intensas forem as interações entálpicas do soluto com os componentes de uma fase, mais negativo será w_{is} e, portanto, maior será o valor de K.

O segundo termo do lado direito da equação 8 representa o conteúdo energético associado às interações intermoleculares dos componentes formadores

do sistema aquoso bifásico entre si. O termo, $\sum \Phi_i^\alpha \Phi_j^\alpha w_{ij}$, fornece a energia associada a todas as interações intermoleculares para os pares potenciais dos componentes da fase α , excetuando aquelas formadas com o soluto particionante. Este termo é chamado de auto-energia da fase, neste caso, fase α . A diferença entre os somatórios duplos de todos os pares potenciais da fase superior e inferior, fornece a diferença de energia entre elas. Essa diferença energética está associada à formação da cavidade onde o soluto se aloca. Quanto mais elevada for a auto-energia de uma fase (menos negativa, ou mais positiva), menos energia será despendida para a formação de uma cavidade em seu interior e mais fácil será a inserção do soluto a ser particionado. Se um SAB tiver a auto-energia da fase superior maior, ou menos negativa, do que a da fase inferior, o soluto se concentrará na fase superior, na ausência da contribuição entrópica e das interações intermoleculares diretas entre o soluto e os constituintes do SAB.

A combinação das contribuições entrópica e entálpica é representada pela equação 9.

$$\ln K_s = -\frac{M_s}{RT} \left[\sum_{i=1}^3 (\Phi_i^{FS} - \Phi_i^{FI}) w_{is} - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=2}^3 (\Phi_i^{FS} \Phi_j^{FS} - \Phi_i^{FI} \Phi_j^{FI}) w_{ij} \right] + \frac{M_s}{\rho} \left(\frac{n^{FS}}{V^{FS}} - \frac{n^{FI}}{V^{FI}} \right) \quad (9)$$

1.3.2-Modelo desenvolvido por Rogers e colaboradores

Rogers e colaboradores foram os primeiros a proporem um modelo que explicasse a partição de íons metálicos nos SAB's [31,32,35,38]. Neste modelo, é proposta uma relação linear entre propriedades termodinâmicas de hidratação ($\Delta_{hyd}H^\circ$ e $\Delta_{hyd}G^\circ$), tanto do sal formador do SAB quanto dos próprios íons que estão sendo particionados, com os valores do coeficiente de partição.

Eles também observam uma correlação linear entre o K dos cátions dos grupos I e II da tabela periódica e suas entalpias de hidratação [31]. Nos demais trabalhos, no entanto, o coeficiente de partição é avaliado em função da energia livre de Gibbs de hidratação ($\Delta_{hyd}G^\circ$) [40] do sal formador do sistema aquoso bifásico ($\Delta_{hyd}G^\circ$ do cátion + $\Delta_{hyd}G^\circ$ do ânion). Nesse modelo, assume-se que o

comportamento de partição é governado, principalmente, pelas interações intermoleculares que ocorrem entre as moléculas do soluto e as moléculas de água.

Deste modo, solutos que orientam as moléculas de água de tal forma que promovam um aumento das ligações de hidrogênio, aumentando assim, a estrutura de rede das moléculas de água, orientando não somente a primeira camada de solvatação como também as outras consecutivas, tendem a concentrarem-se na fase rica em sal. Por outro lado, solutos chamados caotrópicos, que não estruturam as moléculas de água, concentram-se na fase polimérica.

Quanto mais negativo for o valor da energia livre de Gibbs de hidratação ($\Delta_{\text{hyd}}G^\circ$) do sal formador do SAB, mais os solutos caotrópicos se concentrarão na fase polimérica. A figura 03 ilustra tal comportamento.

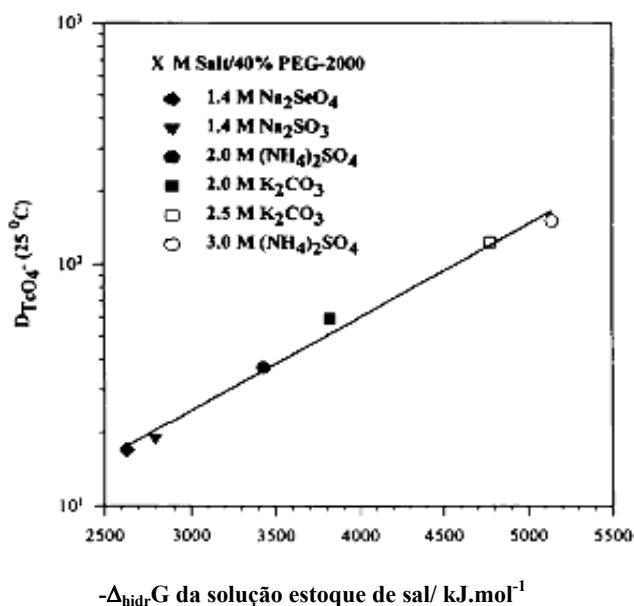
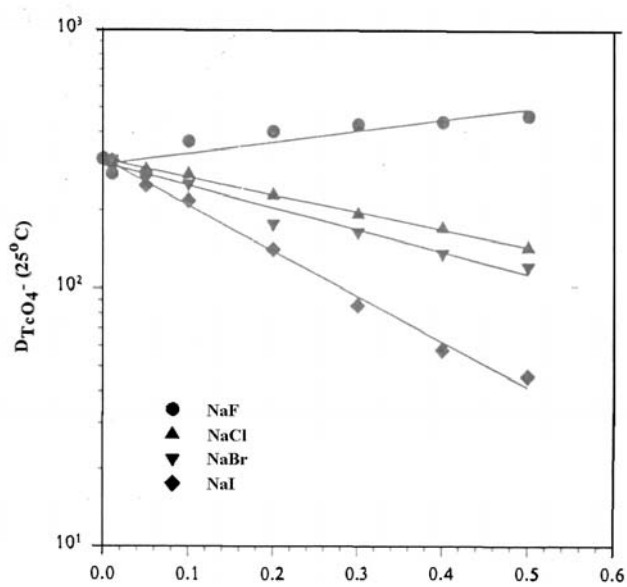


Figura 03. Razão de distribuição do íon pertecnetato em função de $\Delta_{\text{hyd}}G^\circ$ da solução estoque do sal formador dos SAB's: PEO 2000 g.mol⁻¹ 40% m/m. Extraído da ref. [40].

A figura 03 mostra que quanto mais negativa for a energia livre de Gibbs de hidratação do sal formador do SAB, mais o ânion TcO_4^- transfere-se para a fase polimérica seguindo uma tendência linear. Uma outra característica importante é o fato de, mesmo os sais sendo quimicamente distintos, a relação

linear entre $-\Delta_{\text{hyd}}G^\circ$ e a razão de distribuição é mantida. Os autores propõem que a incompatibilidade do ânion TcO_4^- com a fase salina, está associada à menor capacidade deste ânion em estruturar as moléculas de água comparada à capacidade do sal formador do SAB. Quanto maior a capacidade do eletrólito em estruturar as moléculas de água, mais o pertecnetato tende a se concentrar na fase polimérica.

O modelo de Rogers também avalia o efeito da adição de íons, que não o sal (cátion e ânion) formador do SAB sobre o comportamento de partição. Um exemplo é a ação de ânions caotrópicos nos SAB's causando uma diminuição da tendência dos íons pertecnetato em se concentrarem na fase polimérica. Este efeito é ilustrado pela figura 04, onde é mostrada a influência dos haletos sobre a partição do TcO_4^- [32].

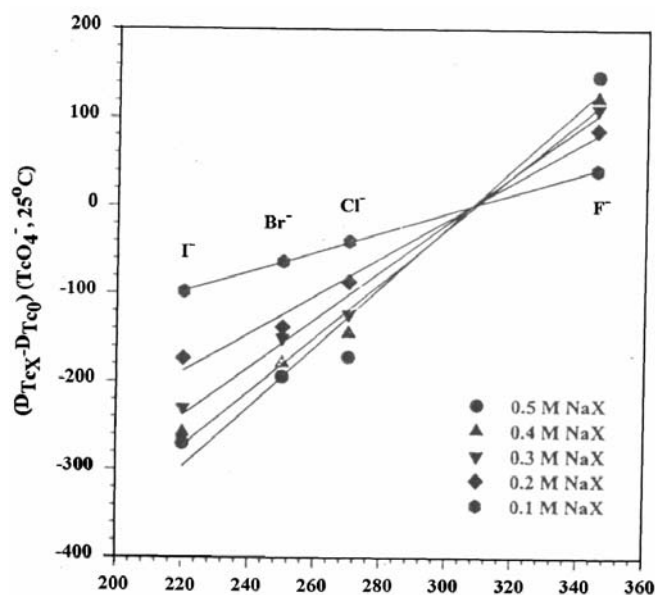


Concentração molar de NaX na solução estoque 3,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Figura 04. Razão de partição do pertecnetato versus concentração molar de íons haletos na solução estoque 3,4 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ com solução estoque 40% em massa de PEO 2000. Extraído da ref. [32].

A presença de haletos mais pesados nos SAB's provoca uma diminuição na razão de partição na seguinte ordem $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$. Além disso, quanto maior a concentração destes haletos, maior é a diminuição na partição do ânion TcO_4^- . Segundo os autores, o efeito negativo causado pelos haletos é o resultado da

competição com os íons pertecnetato pela fase polimérica, que se torna mais intensa à medida que mais íons haleto são acrescentados. Este comportamento de partição do ânion TcO_4^- é correlacionado com as energias livre de Gibbs de hidratação dos haleto [32]. A figura 05 apresenta a diferença entre as razões de distribuição do TcO_4^- na presença do haleto (D_{TcX^-}) e na ausência do haleto (D_{Tc0}), ($D_{\text{TcX}^-} - D_{\text{Tc0}}$).



-(Energia livre de Gibbs molar de hidratação para cada íon haleto) (kJ/mol)

Figura 05. Diferença de razão de partição dos íons pertecnetato no SAB 3,5 M 3,4 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{PEO}$ 2000 quando na presença de haleto (D_{TcX}) e sem os haleto (D_{Tc0}) versus o negativo da energia livre de Gibbs molar de hidratação do haleto. Extraído da ref. [32].

Quanto maior a concentração do haleto (I^- , Br^- , Cl^-) maior é a diminuição provocada na partição dos íons pertecnetato. Os valores negativos de $(D_{\text{TcX}^-} - D_{\text{Tc0}})$ indicam que o TcO_4^- , concentra-se mais na fase polimérica quando a partição é realizada na ausência de haleto. A única exceção é verificada para o F^- , o qual provoca um aumento na partição. A magnitude da influência dos haleto é linearmente relacionada com o negativo da energia livre de Gibbs de hidratação do haleto. O iodeto têm o valor menos negativo $-\Delta_{\text{hid}}G$ (-220 kJ/mol), seguido pelo Br^- (-250 kJ/mol) e Cl^- (-270 kJ/mol).

A seqüência linear da influência dos haletos e a presença de um ponto com um valor de $-\Delta_{\text{hid}}G$ em que a influência na razão de partição do pertecnetato é mínima ou inexistente, sugere que na presença de um ânion com um valor de $\Delta_{\text{hid}}G$ em torno de -310 kJ/mol, a razão de distribuição, D , do TcO_4^- não seria afetada. Esta suposição é confirmada na Figura 06.

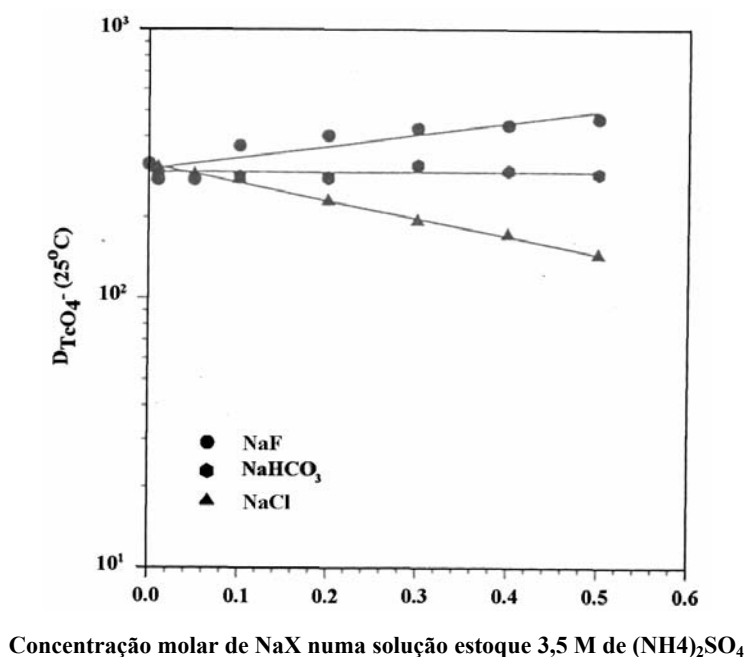


Figura 06. Gráfico da razão de partição versus a concentração molar de NaF, NaCl, e NaHCO₃ na solução estoque 3,5 M (NH₄)₂SO₄ usada para preparar o SAB com 40% de PEO 2000. Extraído da ref. [32].

Para sais com $-\Delta_{\text{hid}}G > 310 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ocorre um aumento na razão de partição, por outro lado, para valores de $-\Delta_{\text{hid}}G < 310 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a razão de partição é diminuída, e para valor de energia livre de hidratação em torno de -310 kJ.mol⁻¹, não ocorre alteração na razão de distribuição.

Apesar do modelo se ajustar bem ao comportamento de partição dos íons estudados, Rogers e colaboradores esclarecem que a energia livre de hidratação não é certamente um parâmetro universal para prever a razão de distribuição de solutos, mas é somente uma pequena contribuição para a verdadeira compreensão dos processos envolvidos.

O modelo proposto por Roger não pode ser tomado como um fenômeno geral, devido a algumas questões tais como:

(a) desprezam-se as interações intermoleculares do ânion TcO_4^- com os outros componentes constituintes dos SAB's (polímero e eletrólitos). Estas interações, segundo o modelo proposto por Haynes, podem contribuir fortemente para o processo de partição, ou até mesmo ser o fator responsável por tal comportamento;

(b) ele compara coeficientes de partição em SAB's formados por diferentes eletrólitos levando-se em consideração apenas as composições globais. Esta comparação pode fornecer conclusões errôneas porque um SAB pode conter diferentes composições globais e separar em fases superior e inferior idênticas, basta os pontos de composição global situarem numa mesma linha de amarração, como mostrado na figura 01. Além disso, quando são feitas comparações do comportamento de partição para SAB's formados por diferentes eletrólitos utilizando apenas as composições globais, pode-se estar avaliando não o efeito da natureza química do sal, e sim o efeito da concentração, visto os sais apresentarem tendências diferentes em induzir a separação das fases. Os solutos particionantes podem apresentar diferentes valores de coeficiente de partição num SAB formado por um único sal e polímero, variando apenas o CLA, isto é, a diferença entre as propriedades termodinâmicas intensivas das fases. Portanto, para que o modelo proposto por Roger e colaboradores forneça resultados mais aceitáveis, em seus estudos deveriam ser levados em conta os CLA's e não as composições globais.

Diante das inconsistências presentes no modelo proposto por Roger e colaboradores, deve-se ter cuidado em assumir as relações por eles encontradas como gerais. Estas relações podem ser meras coincidências que não podem ser explicadas por um modelo geral.

Apesar da contribuição dada por vários pesquisadores, a explicação para o fenômeno de partição ainda continua em aberto e precisa de mais trabalhos para a elucidação deste comportamento.

1.4-Aplicação dos SAB's na partição e pré-concentração de íons metálicos.

Desde o trabalho pioneiro de Albertsson, os SAB's têm sido empregados eficazmente na extração de biopartículas (vírus, ácidos nucleicos, proteínas, etc.) [33,34], compostos orgânicos e inorgânicos [35]. Porém, somente a partir do ano de 1984 é que os SAB's foram aplicados para extração de íons metálicos [36].

A principal motivação da aplicação dos SAB's para partição de íons metálicos é, como dito anteriormente, a eliminação de solventes orgânicos tóxicos, inflamáveis, reduzindo assim, a periculosidade da extração líquido-líquido, além de aumentar a seletividade e os limites de detecção. Além deste aspecto, o fato de a água ser o componente majoritário em ambas as fases, faz dos SAB's os sistemas mais adequados para extração de íons de meios de elevada força iônica. Quando íons metálicos são particionados nos SAB's, são necessárias pequenas mudanças na camada de solvatação, ao contrário da ELL, em que uma fase orgânica é empregada [36].

Assim como a partição de biossolutos, a partição de íons metálicos nos SAB's também é influenciada pelos fatores temperatura, pH, concentração dos componentes em cada fase (CLA), tipo de polímero e de eletrólitos, de aditivos e de agentes complexantes adicionados, e da natureza do soluto [37-39]. Os SAB's mais empregados para partição de íons são aqueles do tipo polímero + eletrólito + água, visto os coeficientes de partição serem maiores nestes sistemas do que nos SAB's formados por dois polímeros. Um exemplo deste comportamento é ilustrado pelo íon amerício que no sistema aquoso bifásico formado por PEO e dextrana, na presença do fosfotungstato de potássio, apresenta valores de razão de distribuição entre as fases (D_{Am}), entre 1,5-2,0. Quando o SAB é formado por PEO e $(NH_4)_2SO_4$ na presença do mesmo agente extrator, no entanto, os valores de D_{Am} situam-se na faixa de 100,0 a 137,4 [40].

Em relação à partição de íons metálicos nos SAB's, pode-se identificar três categorias de pesquisa:

- a) Partição de íons metálicos na presença de extratante solúvel em água
- b) Partição de íons utilizando um extratante ligado ao polímero

c) Partição de íons na ausência de qualquer extratante

É importante salientar que a maior parte dos trabalhos envolvendo partição de íons são realizados segundo os itens (a) e (b). Isto porque, mesmo em SAB's do tipo polímero/eletrólito, a maioria dos íons tendem a se concentrar na fase salina, quando particionados na ausência de agentes extratores. Estes agentes são espécies químicas que promovem uma maior transferência dos íons metálicos para a fase polimérica, podendo ser orgânicos ou inorgânicos. Quando os íons metálicos são alcalinos, alcalino-terrosos ou actinídios, os agentes complexantes são, geralmente, compostos orgânicos com grupos funcionais aromáticos ou sulfônicos, ou ainda, empregam-se éteres de coroa [7 e 39]. Por outro lado, empregam-se agentes extratores inorgânicos tais como Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , entre outros, para partição de íons metálicos de elementos de transição. Esses últimos extratantes formam complexos de carga negativa com os metais de transição e promovem, em algumas situações, a extração quantitativa dos íons para a fase polimérica. Um exemplo é a partição dos íons: Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , In^{3+} , Mo^{5+} e Fe^{3+} , que no sistema aquoso bifásico formado por 18,8 % (em massa) de PEO 2000 e 17,2 % (em massa) de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, são transferidos quantitativamente para a fase polimérica na presença do extratante NH_4SCN 1,0 M e H_2SO_4 2,0 M. Os coeficientes de partição destes íons se situam na faixa 100-500 estando o Fe^{3+} e o Co^{2+} nos respectivos extremos. Além disso, todos os íons apresentam a mesma característica: aumentam linearmente o coeficiente de partição para concentrações de NH_4SCN entre 0,1 e 1,0 M. O sal NH_4SCN também promove a partição de íons de metais de transição quando é o eletrólito formador do SAB atuando também como agente extrator. Para o sistema formado por 19,5% (em massa) de PEO e 40,5% (em massa) de NH_4SCN , os íons Co^{2+} e Fe^{3+} apresentam valores de coeficiente de partição iguais a 100 e 56, respectivamente [41].

Para os haletos, a eficiência na extração de metais apresenta a seguinte ordem decrescente no coeficiente de partição $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$. Para os íons Bi^{3+} e Pb^{2+} na presença de 0,5 M e 1,0M de NH_4I , respectivamente, os coeficientes de partição ultrapassam o valor de 100 [41]. A tabela 02 ilustra o comportamento de

partição de íons nos SAB's, na ausência de agente extrator, para metais alcalinos e alcalino-terrosos em sistema aquoso do tipo polímero/eletrólito.

Tabela 02. Coeficientes de partição, $K_{M^{n+}}$, para os metais ($M^{n+} = Na^+, Cs^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) em SAB's obtidos a partir de soluções-estoque de PEO 2000 40% m/m e de diferentes eletrólitos [31].

Eletrólito	Na ⁺	Cs ⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
K ₂ CO ₃	0,0170	0,0490	0,0022	0,0043	0,0035
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,0270	0,0510	0,0054	0,0074	0,0120
NaOH	0,0980	0,3300	0,0200	0,0220	0,0450

Todos os íons metálicos da tabela 02 concentram-se preferencialmente na fase inferior, porém, duas tendências de comportamento podem ser observadas. A primeira é a de que quanto maior o raio iônico do cátion, maior seu coeficiente de partição, para uma mesma família de metais da tabela periódica. A exceção a esta tendência aparece no SAB formado por PEO/K₂CO₃, para o íon metálico Sr²⁺. A outra tendência é a de que quanto maior a entalpia de hidratação, $\Delta_{hid}H^\circ$, do sal formador do sistema aquoso bifásico, maior o coeficiente de partição dos íons metálicos [31].

1.5-Partição de complexos do tipo $[M(CN)_5NO]^{x-}$

1.5.1-Partição do Nitroprussiato, $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$

Como descrito anteriormente, todos os íons já particionados nos SAB's, concentram-se preferencialmente na fase salina sempre que esta partição ocorre na ausência de agentes complexantes. Somente em 1995 foi descoberto o primeiro íon, o ânion pertecnetato, TcO_4^- , que se transferia muito intensamente para a fase polimérica mesmo na ausência de qualquer extrator [6,31,32,35,39]. A compreensão do processo de partição do TcO_4^- é muito importante uma vez que ele é eliminado em rejeitos radioativos e ainda pode ser usado na obtenção

do ^{99m}Tc , o qual é muito utilizado em medicina nuclear [42]. Além disso, o entendimento dos fatores que governam esta partição poderia ser estendido à compreensão da transferência de outras espécies particionadas nos SAB's. Rogers e colaboradores têm explicado a partição do pertecnetato em termos de parâmetros termodinâmicos de hidratação, tanto das espécies que estão sendo particionadas quanto dos eletrólitos que formam o sistema aquoso bifásico. Assim, estes pesquisadores desprezam os efeitos de interação intermolecular dos componentes constituintes dos SAB's entre si e também destes com os solutos particionantes. Com isso, os resultados e correlações encontradas não exprimem o que de fato acontece no processo de partição podendo ser mera coincidência.

Recentemente, foi descoberto por da Silva e colaboradores [43], que o ânion nitroprussiato, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, também particiona preferencialmente para a fase polimérica independentemente da presença de agentes complexantes. O comportamento de partição do ânion $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, NP^{2-} , nos SAB's formados por PEO 35000 e diferentes eletrólitos, é apresentado na figura 07. A concentração desigual do ânion NP^{2-} nos SAB's formados pelos sulfatos de Na^+ , Li^+ e Mg^{2+} , evidencia a forte afinidade do NP^{2-} pela fase polimérica e também a significativa influência que os cátions formadores dos SAB's exercem sobre a partição deste ânion.

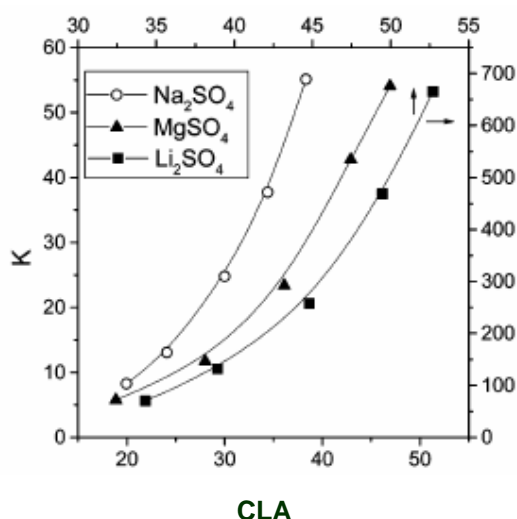


Figura 07. Coeficiente de partição do $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ versus o comprimento da linha de amarração em SAB's formados por PEO 35000 e sulfatos [43].

Os autores ainda discutem o comportamento de partição do NP^{2-} segundo o modelo proposto por Haynes [29], mostrando que o comportamento de partição não é regido por forças de natureza entrópica, pois, se assim fosse, o nitroprussiato se concentraria na fase salina. Eles, assim, atribuem a componente entálpica deste modelo, representada pela equação 8, como sendo a força motriz responsável pela partição do NP^{2-} para a fase polimérica.

A partir do comportamento de partição dos ânions complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, no SAB formado por PEO 35000 e Li_2SO_4 , foi demonstrado [43], que a energia associada à formação da cavidade, representado

por $\sum_{i=1}^2 \sum_{j=2}^3 (\Phi_i^{\text{FS}} \Phi_j^{\text{FS}} - \Phi_i^{\text{FI}} \Phi_j^{\text{FI}}) w_{ij}$, não é o fator determinante da transferência do

NP^{2-} para a fase polimérica. Se assim fosse, os dois ânions deste estudo apresentariam os mesmos valores de coeficiente de partição, pelo fato de eles possuírem aproximadamente o mesmo volume molar. Os autores argumentam que a transferência do nitroprussiato deve estar relacionada a uma interação entálpica específica entre o ânion e os segmentos EO, representada pelo primeiro termo do lado direito da equação 8 $\left[\sum_{i=1}^3 (\Phi_i^{\text{FS}} - \Phi_i^{\text{FI}}) w_{is} \right]$. Segundo este

termo, o nitroprussiato será transferido para a fase em que suas interações com os componentes forem mais energéticas, isto é, com $w_{\text{NP}^{2-}-i}$ mais negativo (ou menos positivo).

Esta hipótese de interação direta EO- $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ foi confirmada por medidas espectroscópicas de infravermelho (IV), que mostraram uma alteração na frequência de estiramento do grupo nitrosil, $\nu(\text{NO})$, do nitroprussiato quando em água pura e quando em PEO. Também foi mostrado que $\nu(\text{NO})$ era independente da massa molar do PEO e que, a variação da frequência de estiramento do grupo nitrosil, $\Delta\nu(\text{NO})$, pode ser correlacionada com o parâmetro termodinâmico energia livre de Gibbs de transferência, $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$. A relação de linearidade encontrada entre $\Delta\nu$ e $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ indicou que a interação específica EO- $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ é uma das principais componentes que regem o comportamento de partição do nitroprussiato.

Os elevados valores de coeficiente de partição encontrados no SAB formado pelo sal Li_2SO_4 , atingindo valores próximos a 1000, diferenciam significativamente dos valores obtidos para os outros sulfatos. Os autores deste trabalho sugerem que uma forte interação entre os íons Li^+ e os segmentos EO do polímero, já verificada por diferentes técnicas experimentais [44-46], seja uma das causas da maior preferência do nitroprussiato pela fase polimérica quando o Li_2SO_4 é o sal formador do SAB. A forte interação intermolecular Li^+ -EO transforma a macromolécula de PEO num pseudo-polication, e conseqüentemente uma interação eletrostática entre o NP^{2-} e o pseudo-polication é formada.

Este trabalho contribuiu para a compreensão do fenômeno de partição de solutos em sistemas aquosos bifásicos deixando clara a influência exercida pelo eletrólito formador do SAB para partição do $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, provavelmente envolvendo a formação de um pseudo-polication. Além disso, foi possível a identificação da interação entálpica específica NO-EO como sendo a principal força motriz responsável pela partição do nitroprussiato para a fase polimérica.

1.5.2-Partição do pentaciano nitrosilcromato, $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$

O trabalho realizado por da Silva e colaboradores [43] ajudou no entendimento do fenômeno da partição de solutos em SAB's. Entretanto esse estudo levanta dois questionamentos sobre o mecanismo de transferência. O primeiro deles é a respeito da influência do centro metálico na interação entálpica NO-EO, pois se a densidade eletrônica sobre o grupo NO determina esta interação, espera-se que a substituição do centro metálico alterará o comportamento de transferência de ânions do tipo $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{x-}$. O segundo é saber qual cátion migra preferencialmente para a fase polimérica, uma vez que o cátion formador do SAB influencia enormemente a partição do nitroprussiato.

Buscando responder a estas questões, Francisco [48] realizou experimentos de partição com os ânions $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ em SAB's formados por PEO 4000 e sulfatos de (sódio, lítio e zinco) em diferentes temperaturas. Mais uma vez foi verificado uma forte

tendência de o NP^{2-} se concentrar na fase rica em PEO, atingindo valores de K da ordem de 3750. O coeficiente de partição do NP^{2-} apresentou a seguinte ordem decrescente, em relação aos sais formadores do SAB: $\text{Li}_2\text{SO}_4 \gg \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{ZnSO}_4$.

Interessantemente, foi encontrada uma dependência da partição em relação ao centro metálico [48]. A figura 08 mostra a influência do centro metálico no processo de partição dos complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ e $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$.

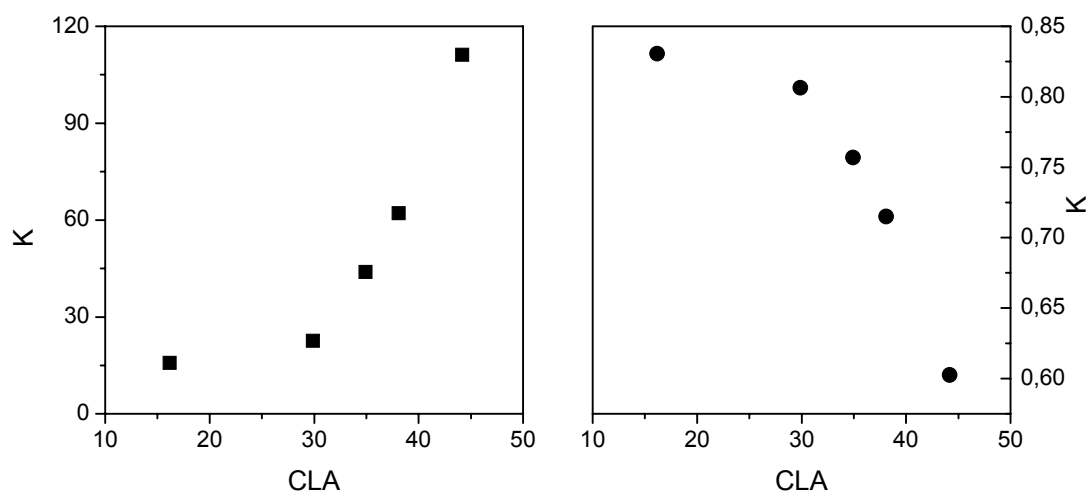


Figura 08. Coeficiente de partição versus CLA para os complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (■) e $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (●) à 25 °C no SAB formado por PEO4000/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$, ref. [49].

À medida que a diferença entre as propriedades intensivas das fases aumenta, os valores de K do NP^{2-} também aumentam, como consequência do aumento de interações $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ —EO. Porém, o pentacianonitrosilcromato apresenta comportamento oposto ao do nitroprussiato, transferindo-se mais intensamente para a fase inferior à medida que o CLA aumenta.

Baseando-se no modelo de Haynes, Francisco [48] concluiu, que o processo de partição do $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ é regido por forças de natureza entrópica, uma vez que esse ânion migra para a fase em que há uma maior densidade numérica de partículas. A troca do átomo de ferro pelo cromo fez com que o processo de partição do ânion complexo $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{x-}$ deixasse de ser entalpicamente dirigido. A autora[48] atribuiu o aumento da densidade eletrônica

sobre o grupo NO, ocasionado pela troca do átomo de ferro pelo cromo, como sendo a causa da diminuição da interação $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ —PEO.

Medidas espectrofotométricas de infravermelho foram realizadas para o complexo $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ em soluções aquosas de PEO 4000 g.mol^{-1} , e não foi verificada nenhuma alteração da banda associada à frequência de estiramento do grupo NO para o $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$. Este resultado sugere que a substituição do ferro pelo cromo alterou a interação específica NO-EO.

A partir dos trabalhos realizados [43 e 48], ficou evidente a enorme influência exercida pelo centro metálico dos complexos do tipo $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{x-}$, sobre a interação intermolecular $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{x-}$ —PEO e, conseqüentemente, sobre a partição desses complexos em SAB's. No entanto, com os resultados obtidos para os complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ e $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, ainda não se pode afirmar que a influência do centro metálico é um comportamento geral. Estes efeitos podem ter sido isolados, assim, o estudo da influência exercida pelo centro metálico deve prosseguir a fim de permitir a elucidação do mecanismo envolvido na interação $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{x-}$ -PEO, e se a influência exercida pelo centro metálico é um fator determinante para o processo de partição.

2-OBJETIVOS

Este trabalho tem o objetivo principal de avaliar como o centro metálico afeta as interações intermoleculares $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{x-}$ —PEO e como estas, influenciam o comportamento de partição de complexos $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{x-}$ em SAB's formados por PEO e eletrólitos. Será estudado a partição do ânion complexo $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ com o intuito de verificar como os seguintes parâmetros interferem na partição: (a) o cátion formador do SAB; (b) o contra-íon do complexo (Na^+ , K^+ e Mn^{2+}); (c) concentração dos constituintes do SAB e (d) temperatura.

O conhecimento destes fatores poderá contribuir para a compreensão do fenômeno de partição e ainda poderá fornecer subsídios para a criação de um modelo que represente este fenômeno. Deste modo, o conhecimento se um

determinado soluto particionará num SAB poderá deixar de ser uma tarefa de tentativa-e-erro.

3-MATERIAIS E MÉTODOS

3.1-Materiais e Reagentes

PEO de massa molar média numérica 4000 g.mol^{-1} (lote N° 690650) foi adquirido da ISO FAR (Brasil) e usado sem mais purificações. $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ PA (99%) e Na_2SO_4 PA (99%) foram obtidos da Vetec (Brasil). O nitroprussito de sódio, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, foi adquirido da Vetec (Brasil). Os complexos $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$, $\text{Na}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$ e $\text{Mn}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]_2$ foram sintetizados e purificados de acordo com o procedimento sugerido Cotton e co-autores [49]. O preparo do $\text{Na}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$ foi feito a partir da adaptação da etapa de troca catiônica acrescentando Na_2CO_3 em excesso de 10% (em massa) e seguindo os mesmos passos do procedimento original de Cotton *et al* [49]. Água destilada foi utilizada em todos os experimentos.

3.1.1 Síntese dos Complexos: $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$; $\text{Na}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$ e $\text{Mn}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]_2$

A primeira etapa da síntese consistiu na obtenção do $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ descrita por Meyer [50]. A 35g de KCN foram acrescentados aproximadamente 70 mL de água. A esta solução foram acrescentados 7,77 g de MnCO_3 em pó fino, lentamente num tempo mínimo de 15 min. A mistura reacional foi deixada em agitação por 30 minutos, a temperatura de 25 °C, depois foi filtrada e lavada com água e com éter. O precipitado cristalino azul, $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$, foi misturado sob agitação com 70 mL de solução 10% KCN e deixado por 24h com fluxo de ar borbulhante. Ao final do tempo houve aparecimento de uma coloração vermelha, característica do complexo $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$. A mistura foi filtrada, lavada com água, com álcool e por fim com éter.

A síntese do $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$ foi realizada de acordo com Cotton *et al*. [49]. 15 g de $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ foram adicionados a 50 mL de solução 10% de KCN

e deixados sob agitação por 10 minutos para evitar a formação de incrustações. 66 mL de solução 21% de cloridrato de hidroxilamina, preparada com solução básica de KOH ($\text{pH} \cong 13,0$), foram adicionados à mistura, a qual foi submetida a agitação por 15 minutos a uma temperatura aproximada de 70 °C em banho-maria. A mistura foi filtrada para remover excesso de Mn(OH)_3 e outros sólidos. Ácido acético glacial foi adicionado ao filtrado lentamente e sob constante agitação até que ficasse ácido ($\text{pH} \cong 4,5$). Foram adicionados 700 mL de uma solução saturada de $\text{Mn(CH}_3\text{COO)}_2$ ao filtrado, precipitando o $\text{Mn}_3[\text{Mn(CN)}_5\text{NO}]_2$. Após 30 minutos de agitação a mistura foi filtrada e dividida em três alíquotas. A primeira, contendo cerca de 2,5 gramas do precipitado, foi re-dissolvida em água e re-precipitada com etanol. A mistura foi filtrada e lavada com álcool e com éter, obtendo-se assim o complexo $\text{Mn}_3[\text{Mn(CN)}_5\text{NO}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A segunda alíquota, 15 g de $\text{Mn}_3[\text{Mn(CN)}_5\text{NO}]_2$, foi misturada com 30 g de solução 40 % (em massa) de K_2CO_3 e a mistura foi agitada por 45 minutos e depois filtrada. O precipitado foi lavado duas vezes com 20 mL de etanol 50 %. Os filtrados juntos, foram acidulados ($\text{pH} \cong 5,0$) com ácido acético glacial e foram adicionados 550 mL de etanol 95%. Esta mistura foi deixada por 12 horas em repouso para completa precipitação do $\text{K}_3[\text{Mn(CN)}_5\text{NO}]$ conforme descrito [49]. Depois foi filtrada e lavada com álcool etílico P.A. e com éter etílico P.A. obtendo-se uma massa de 8,66 g de $\text{K}_3[\text{Mn(CN)}_5\text{NO}]$.

A terceira alíquota, 6,03 g de $\text{Mn}_3[\text{Mn(CN)}_5\text{NO}]_2$, foi misturada com 9,08 g de solução 40 % (em massa) de Na_2CO_3 e deixada em agitação por 45 minutos. Em seguida a mistura foi filtrada e o precipitado lavado com 20 mL de etanol 55% (V/V). Os filtrados foram misturados e o pH foi ajustado em torno de 5 com ácido acético glacial. Ao filtrado foram acrescentados 280 mL de etanol 95% (V/V) e deixado em repouso por 12 horas. Ao término desse tempo a mistura foi filtrada, lavada com álcool P.A. e com éter etílico P.A. obtendo uma massa de $\text{Na}_3[\text{Mn(CN)}_5\text{NO}]$ igual a 1,91 g.

Os complexos foram caracterizados por espectroscopia UV-visível e por IV encontrando as bandas de estiramento CN e NO características de acordo com a literatura [49].

3.2-Preparo dos Sistemas Aquosos Bifásicos

Foram montados sistemas aquosos bifásicos contendo cinco diferentes comprimentos de linha de amarração (CLA). Os SAB's foram montados a partir de soluções estoque de PEO 4000 g.mol⁻¹ 55% (m/m) e sulfato de lítio 25% (m/m) ou sulfato de sódio 20% (m/m). As soluções estoque de polímero e sal e água foram misturadas em quantidades adequadas para formar 55g de SAB a fim de obter composições para cada CLA de acordo com os diagramas determinados por Carvalho *et al.* [51]. Os sistemas aquosos bifásicos foram preparados em frascos de centrífuga de capacidade 60 cm³ nas temperaturas (278, 298, 303 e 318) K, de maneira que as fases formadas apresentassem a mesma propriedade extensiva (volume). Os tubos foram deixados em repouso por 48 horas em cada temperatura até atingir o equilíbrio termodinâmico.

3.3-Determinação dos coeficientes de partição (K) dos complexos

Após os sistemas atingirem o equilíbrio termodinâmico as fases foram recolhidas e misturadas obtendo-se sistemas contendo 3g de cada fase. A estes sistemas particionantes, foram acrescentados, com pipeta automática, 100 µL de uma solução estoque 5% (em massa). Os tubos foram agitados no sentido de homogeneizar as fases superior e inferior contendo a solução estoque do complexo. Juntamente com os tubos das amostras, também foram preparados tubos, sem a presença dos complexos para servirem de branco. Em seguida os tubos foram cobertos com papel-alumínio para evitar a foto-degradação dos complexos e deixados por 48 h em “banho” termostaticado na temperatura desejada até atingir o equilíbrio termodinâmico. Alíquotas das fases superior e inferior foram recolhidas com seringas de 3 mL, uma seringa para cada fase, cautelosamente, de maneira que as agulhas das seringas somente entrassem em contato com uma única fase. Este procedimento garante a não contaminação de uma fase menos concentrada pela mais concentrada, fornecendo assim valores mais precisos e exatos das concentrações dos complexos. As fases foram diluídas a fim de que a absorvância de cada fase situasse na faixa da lei de Lambert-Bear. As concentrações dos complexos foram determinadas pela medida da

absorbância em 221 nm para os três complexos, no espectrofotômetro Cary 50 Probe (Varian Mulgrave, Victoria, Austrália). O coeficiente de partição, como definido pela equação 3, $K = \frac{[\text{complexo}]_{\text{FS}}}{[\text{complexo}]_{\text{FI}}}$, foi então determinado, sendo $[\text{complexo}]_{\text{FS}}$ e $[\text{complexo}]_{\text{FI}}$ as concentrações de complexo nas fases superior e inferior, respectivamente. Todos os experimentos de partição foram realizados em triplicata.

3.4-Determinação dos coeficientes de partição para os íons K^+ e Na^+

As fases recolhidas contendo os complexos $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$ e $\text{Na}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$, da mesma maneira como no procedimento 3.3, foram diluídas apropriadamente. As concentrações dos íons K^+ e Na^+ foram determinadas por fotometria de chama (Flame photometer 400-CORNIG-Brasil), empregando-se as fases sem os complexos como respectivos brancos. Os coeficientes de partição dos cátions foram assim determinados nos SAB's PEO 4000/ $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ e PEO4000/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$, na temperatura de 25 °C.

3.5-Medidas de $\nu(\text{Mn-NO})$ dos complexos $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$, $\text{Na}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$ e $\text{Mn}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]_2$ em soluções aquosas

Soluções aquosas dos complexos $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$, $\text{Na}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$ e $\text{Mn}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]_2$ 4,0% (em massa) foram preparadas com diferentes concentrações de PEO (5 a 55 % em massa) e Li_2SO_4 (5 a 25% em massa). Os espectros de infra-vermelho (IV) foram obtidos no espectrofotômetro 1000 Perkin Elmer, Inglaterra, utilizando celas de CaF_2 .

3.6-Determinação de parâmetros termodinâmicos associados à partição dos complexos

O coeficiente de partição foi determinado em quatro diferentes temperaturas (278 K, 298 K, 308 K e 318 K). A partir dos valores de K, foi

aplicada uma aproximação da equação não linear de van't Hoff (equação 10), relacionando $\ln K$ com $1/T$ através de uma expressão polinomial:

$$\ln K = a + b(1/T) + c(1/T)^2 + d(1/T)^3 + \dots + \ln \phi \quad (10)$$

em que a , b , c , d e $\ln \phi$ são constantes determináveis graficamente por ajuste polinomial do gráfico de $\ln K$ versus $1/T$. Assim, pôde-se determinar a variação de entalpia de transferência, $\Delta_{tr}H^0$, associada ao processo de partição pela equação 11:

$$\Delta_{tr}H^0 = -R[b + 2c(1/T) + 3d(1/T)^2 + \dots] \quad (11)$$

Para este fim, pôde-se truncar a equação 11 em seu segundo termo (entre colchete).

A variação da energia livre de Gibbs de transferência, $\Delta_{tr}G^0$, foi determinada a partir da equação 12:

$$\Delta_{tr}G^0 = -RT \ln K \quad (12)$$

Por fim, a entropia de transferência, $\Delta_{tr}S^0$, foi determinada a partir da equação 13:

$$\Delta_{tr}S^0 = \frac{(\Delta_{tr}H^0 - \Delta_{tr}G^0)}{T} \quad (13)$$

3.7-Medidas Calorimétricas

As entalpias de transferência baseadas em medidas calorimétricas, $\Delta_{tr}H_{cal}^0$, foram determinadas para os ânions complexos nas fases superior e inferior, respectivamente. As medidas de entalpia de solução foram realizadas num calorímetro de precisão, fabricado pela Thermometric AB, modelo 2227, utilizando-se a técnica de quebra de ampola. O procedimento consistia em colocar de 50,0 a 100,0 mg de cada ânion complexo ($[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$,

$[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$) numa ampola de vidro (figura 09-A), a qual era lacrada (fundindo-se o vidro do pescoço da ampola). Em seguida, a ampola contendo o ânion complexo era quebrada no interior do vaso calorimétrico (figura 09-b) onde continha 25 mL de solução (da fase superior ou da fase inferior) dos sistemas aquosos bifásicos. A temperatura do sistema era monitorada por um termistor (figura 09-C) e a variação de temperatura provocada pela dissolução era comparada pela variação de temperatura provocada pelo trabalho elétrico realizado pelo resistor (figura 09-D). Os valores de $\Delta_{\text{tr}}H_{\text{cal}}^0$ foram calculados a partir das entalpias de solução do pentacianonitrosilmetalatos nas fases superior e inferior, usando a equação $\Delta_{\text{tr}}H_{\text{cal}}^0 = \Delta_{\text{sol}}H^{\text{sup}} - \Delta_{\text{sol}}H^{\text{inf}}$.

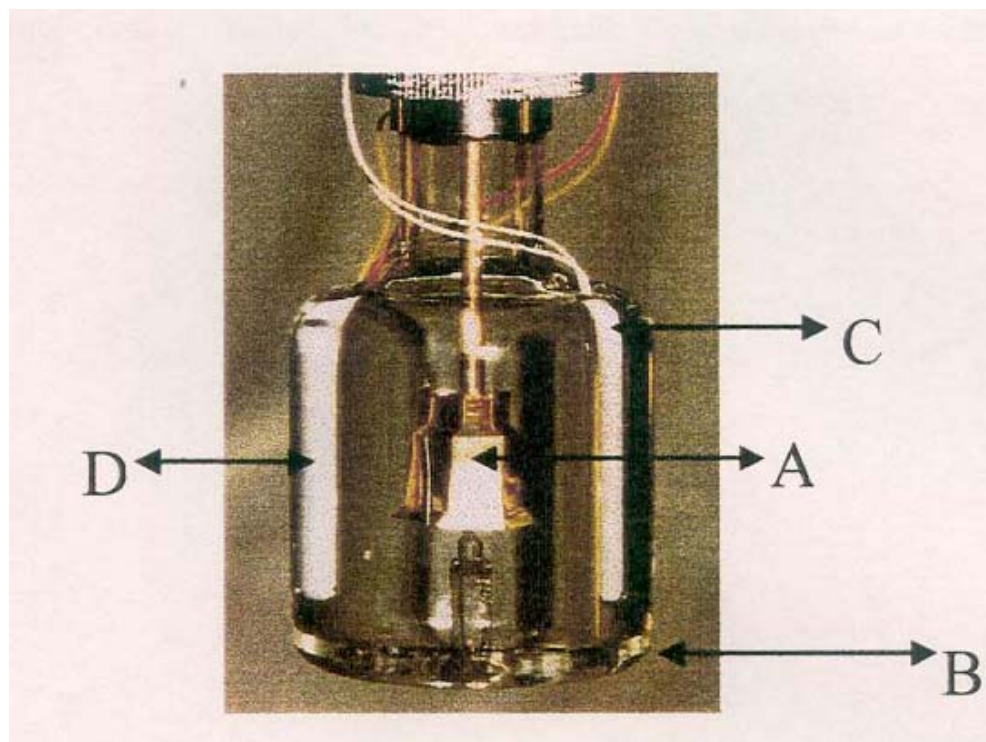


Figura 09. Conjunto usado nas medidas de entalpia de solução: (A) ampola, (B) vaso calorimétrico, (C) termistor e (D) resistor.

4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Caracterização dos SAB's PEO-Sais de sulfato

As composições de equilíbrio e as curvas binodais para os SAB's $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{PEO4000}/\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{PEO 4000}/\text{H}_2\text{O}$ a 25 °C foram obtidas a partir de dados da literatura [51]. Um típico exemplo destes diagramas é apresentado na figura 10. Com estes dados foi possível calcular o comprimento da linha de amarração e estabelecer uma relação entre este parâmetro termodinâmico e o comportamento de partição dos complexos.

Os diagramas da figura 10 evidenciam a diferença na capacidade de o sulfato de lítio e o sulfato de sódio, em formar sistemas aquosos bifásicos com PEO. A figura 10 mostra que o sulfato de sódio apresenta uma maior capacidade em formar SAB do que o sulfato de lítio.

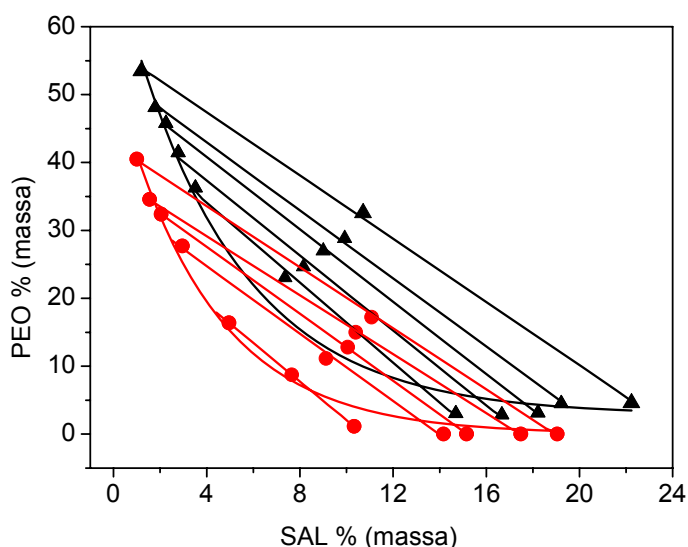


Figura 10. Diagramas de fase para SAB's formados por: PEO 4000/ Li_2SO_4 (\blacktriangle); PEO 4000/ Na_2SO_4 (\bullet) a 298 K.

Os dados de equilíbrio para estes SAB's, revelam que a formação dos sistemas aquosos bifásicos ocorre com a mútua exclusão do sal e do polímero e suas altas afinidades pelas moléculas de água. Com o aumento da concentração global, a intensidade da exclusão também aumenta.

Da Silva e Loh [52], baseando-se em medidas calorimétricas, têm atribuído a diferença de eficiência dos sulfatos em induzirem a formação dos SAB's, às interações específicas cátion-polímero. Neste modelo, quando PEO e sais são misturados, ocorre uma interação entre os íons e o polímero, liberando algumas moléculas de água pertencentes à camada de solvatação, do eletrólito e da macromolécula, aumentando, assim, a entropia de mistura. Esta ligação com o cátion continua ocorrendo quando mais eletrólito é adicionado, até um ponto de saturação, após o qual, nenhum ganho entrópico pode ser obtido e a separação de fases ocorre como processo mais favorável termodinamicamente. Portanto, a imagem que surge desta proposta é que a fase rica em polímero contém cátions ligados ao polímero formando, desta forma, um pseudo-policátion.

Outros dados encontrados na literatura [48, 51-53] estão em concordância com os dados mostrados na figura 10.

4.2-Estudo de Partição

Através dos experimentos de partição, realizados para o ânion complexo $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, foi possível calcular o coeficiente de partição, K , para os diferentes valores de CLA. A figura 11 mostra os valores de K em função do CLA, obtidos nos seguintes SAB's: PEO4000/ H_2O / Li_2SO_4 e PEO4000/ H_2O / Na_2SO_4 , a 25 °C.

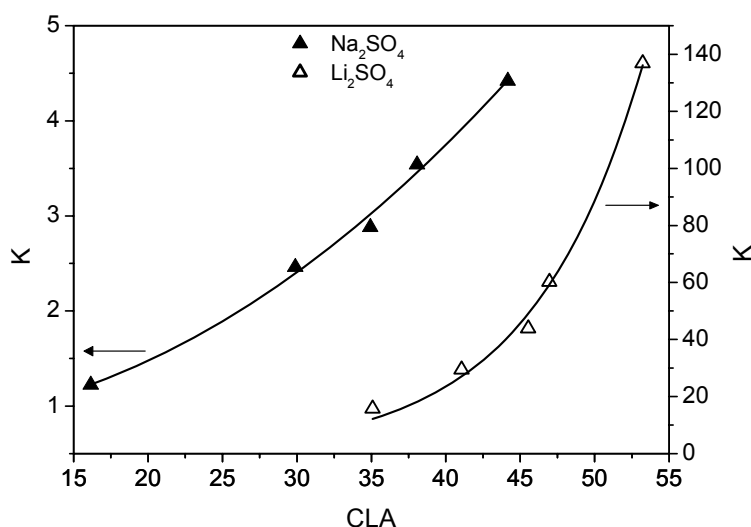


Figura 11. Coeficiente de partição do ânion complexo $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ versus CLA em SAB's formados por PEO 4000/ H_2O e sulfatos: Na_2SO_4 (▲) e Li_2SO_4 (△), a 25 °C.

Estes resultados mostram que o ânion complexo $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ concentra-se preferencialmente na fase enriquecida em polímero, apresentando valores de coeficiente de partição entre 20 e 140 quando o eletrólito formador do SAB é o Li_2SO_4 , e valores de K entre 1 e 5 quando o eletrólito indutor da separação de fase é o Na_2SO_4 . Estes resultados contrastam com dados da literatura relacionados à partição de íons, pois em geral, estes se concentram na fase salina quando a partição é realizada na ausência de agentes extratores [31,32]. Por outro lado, o comportamento de partição do ânion $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ apresenta as mesmas tendências gerais dos processos de transferência do $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ em SAB's formados por PEO e diferentes sulfatos [44,49].

Um dos possíveis ajustes paramétricos dos dados experimentais da figura 11 sugere que com o aumento do CLA, K cresce seguindo uma tendência exponencial, mostrando que, quanto maior a diferença entre propriedades termodinâmicas intensivas das fases, mais o complexo se distribui desigualmente entre elas. O coeficiente de partição pode ser descrito pela equação 14.

$$K = K_0 e^{\left(\frac{CLA}{\beta}\right)} \quad (14)$$

em que, K é o coeficiente de partição, K_0 e β são constantes ajustáveis, e CLA é o comprimento da linha de amarração. K_0 representa o valor do coeficiente de partição no ponto crítico, isto é, um ponto hipotético em que a composição e as propriedades termodinâmicas intensivas das duas fases são as mesmas ($CLA = 0$). Neste ponto, o soluto particionante se distribuiria igualmente entre as fases e o valor de K_0 deveria ser igual a 1. Este valor esperado para K_0 ocorreu apenas no sistema bifásico formado pelo eletrólito Na_2SO_4 , sendo, porém dez vezes menor para o sistema formado pelo sulfato de lítio, indicando assim, existir interações distintas nestes dois sistemas.

Ao comparar a equação 14 com a equação termodinâmica clássica $K = e^{-\frac{\Delta G^0}{kT}}$, notamos que o parâmetro β relaciona-se com a energia cinética média dos movimentos moleculares (kT), e como a energia interacional é uma função da composição das fases, podemos inferir que a razão $\frac{\Delta_{tr}G}{kT}$ é proporcional a $\frac{CLA}{\beta}$. Assim, quanto maior for a razão $\frac{CLA}{\beta}$, mais significativamente as interações de par potencial é que determinarão a transferência do ânion complexo. Como exemplo, alguns valores de K_0 e CLA/β são mostrados na tabela 3. Estes dados referem-se ao complexo $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$, particionados nos SAB's PEO4000/ H_2O/Li_2SO_4 e PEO4000/ H_2O/Na_2SO_4 , a 25 °C e $CLA = 40$.

Tabela 03. Parâmetros obtidos para o ajuste exponencial de K versus CLA nos SAB's formados por PEO4000/H₂O e sulfato de lítio ou sulfato de sódio, a 25 °C e CLA= 40.

Eletrólito	Parâmetros	
	$\frac{CLA}{\beta}$	K_0
Li₂SO₄	5,32 ± 0,24	0,115 ± 0,006
Na₂SO₄	1,416 ± 0,02	1,07 ± 0,01

O comportamento de partição dos solutos nos SAB's deve ser compreendido em termos das interações intermoleculares que ocorrem no processo de transferência. As interações polímero-polímero, polímero-solvente, polímero-íon e íon-íon são dependentes da estrutura polimérica, das concentrações de sal e do polímero, da hidratação das cadeias poliméricas e dos íons, e do tamanho e valência dos cátions e ânions. Além disso, as interações de todos os componentes dos SAB's com o soluto particionante também determinam o comportamento de transferência. Todas estas interações são expressas no parâmetro termodinâmico chamado de energia livre de Gibbs de transferência, $\Delta_{tr}G^\circ$, relacionado ao coeficiente de partição pela relação clássica, $\Delta_{tr}G^\circ = -RT \ln K$.

A figura 12 apresenta os valores de $\Delta_{tr}G^\circ$ em função do CLA para o ânion $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$ nos SAB's PEO4000/H₂O/Li₂SO₄ e PEO4000/H₂O/Na₂SO₄.

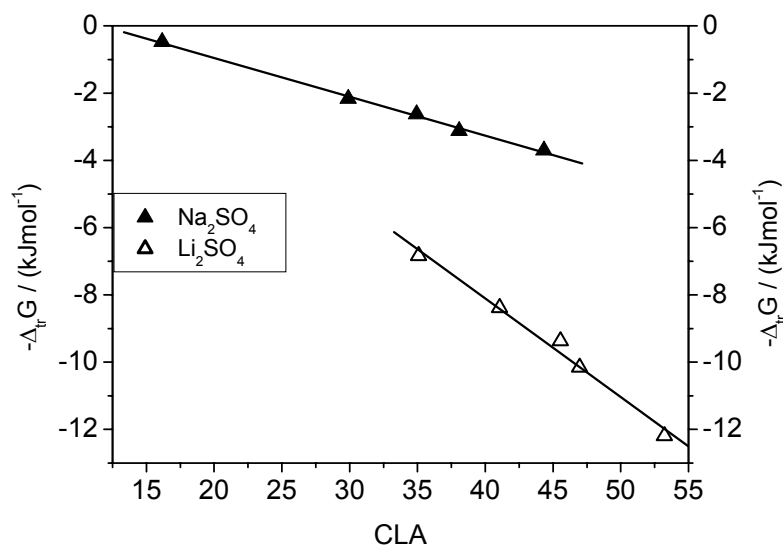


Figura 12. $\Delta_{tr}G^\circ$ em função do CLA para o ânion complexo $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ em SAB's formados por PEO4000/ H_2O e sulfatos: Na_2SO_4 (▲) e Li_2SO_4 (△), a 25 °C.

A figura 12 mostra que a transferência do pentacianonitrosilmanganato, da fase salina para a fase enriquecida em polímero, é um processo termodinamicamente favorável, ocorrendo com minimização da energia livre de Gibbs do sistema. Para ambos os SAB's, a energia liberada durante a partição do $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ é proporcional ao valor de CLA. Isto indica que o aumento da diferença entre as propriedades termodinâmicas intensivas das fases promove uma maior preferência do ânion complexo pela fase enriquecida em PEO. No entanto, quando o eletrólito formador do SAB é o Li_2SO_4 uma maior quantidade de energia é liberada. A partição no SAB com este eletrólito, além de apresentar $\Delta_{tr}G^\circ$ mais negativo em todo o intervalo de CLA, também apresenta uma maior taxa de variação desta propriedade. Assim, fica evidente que as interações intermoleculares dos componentes do SAB PEO4000/ H_2O / Li_2SO_4 são mais sensíveis às mudanças de composição.

A avaliação de $\Delta_{tr}G^\circ$ em termos de processos moleculares é uma tarefa bastante complexa, pois envolve parâmetros de interações intermoleculares, $\Delta_{tr}H^\circ$, e variáveis configuracionais, $\Delta_{tr}S^\circ$, ambos relacionados a $\Delta_{tr}G^\circ$ pela relação de Gibbs-Helmholtz, $\Delta_{tr}G^\circ = \Delta_{tr}H^\circ - T\Delta_{tr}S^\circ$.

O modelo termodinâmico proposto por Haynes [29], baseado na teoria de rede de Flory-Huggins, fornece um conjunto de equações simples, por meio das quais é possível inferir sobre a natureza das forças que regem o processo de partição de solutos nos SAB's. De acordo com a equação 15,

$$\ln K_s = \frac{M_s}{\rho} \left(\frac{n^{FS}}{V^{FS}} - \frac{n^{FI}}{V^{FI}} \right) \quad (15)$$

deduzida neste modelo, o processo de partição do ânion $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ não é regido por fatores de natureza entrópica. Se assim fosse, este ânion complexo se concentraria na fase inferior ($K < 1$), uma vez que esta fase rica em eletrólito possui maior densidade numérica de partículas (moléculas e íons). A densidade numérica das fases é determinada principalmente pelo número de moléculas de água e como pode ser visto na tabela 04, a fase inferior possui um maior número destas moléculas.

Tabela 04. Diferença de concentração de H_2O , $\Delta[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{inf}} - [\text{H}_2\text{O}]_{\text{sup}}$, entre as fases inferior e superior nos SAB's PEO/ $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ e PEO/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$, a 25 °C.

$\Delta[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{inf}} - [\text{H}_2\text{O}]_{\text{sup}}$			
Li_2SO_4		Na_2SO_4	
CLA	$\Delta[\text{H}_2\text{O}]$	CLA	$\Delta[\text{H}_2\text{O}]$
35,0856	22,09	16,1584	9,87
41,0607	24,75	29,8879	16,51
45,5419	26,78	34,9333	19,27
46,9642	26,18	38,0819	18,66
53,2212	27,86	44,3361	22,46

Assim, os fatores que governam a transferência do ânion $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ para a fase enriquecida em polímero são de natureza entálpica, e estão representados matematicamente pela equação 16.

$$\ln K_s = -\frac{M_s}{RT} \left[\sum_{i=1}^3 (\Phi_i^{FS} - \Phi_i^{FI}) w_{is} - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=2}^3 (\Phi_i^{FS} \Phi_j^{FS} - \Phi_i^{FI} \Phi_j^{FI}) w_{ij} \right] \quad (16)$$

O segundo termo do lado direito da equação 16, $\sum_{i=1}^2 \sum_{j=2}^3 (\Phi_i^{FS} \Phi_j^{FS} - \Phi_i^{FI} \Phi_j^{FI}) w_{ij}$, representa a contribuição das mútuas interações intermoleculares de todos os componentes constituintes dos SAB's. Este termo é chamado de diferença de auto-energia das fases e expressa a energia necessária para a abertura e fechamento de uma cavidade, provocada pela transferência do soluto para uma determinada fase. Quanto maior a auto-energia de uma fase, isto é, menor gasto energético para formação da cavidade, maior será a tendência do soluto de se transferir para esta região do sistema. Entretanto, ficou demonstrando por da Silva e colaboradores [43] que este termo relacionado à auto-energia das fases, não contribui para o comportamento de partição de ânions complexos do tipo $[M(CN)_5NO]^{x-}$. Estes pesquisadores mostraram que ânions com aproximadamente o mesmo volume molar, isto é, com o mesmo gasto energético para formação de uma cavidade, possuem comportamentos de partição muito distintos.

Deste modo, conclui-se que são as interações intermoleculares diretas do pentacianonitrosilmanganato com os diferentes componentes constituintes dos SAB's, a causa de sua transferência para a fase enriquecida em polímero. Esta componente de interação direta é representada no modelo de Haynes pelo termo $\left[\sum_{i=1}^3 (\Phi_i^{FS} - \Phi_i^{FI}) w_{is} \right]$. Este termo energético mostra que o soluto se concentrará na fase enriquecida no componente "i" com o qual o ânion complexo interagir mais fortemente, isto é, possuir a energia do par potencial mais negativa. Neste caso, pode ser proposto que a causa da concentração do ânion na fase superior é uma interação entálpica específica PEO- $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$.

A proposta da existência de uma interação entálpica que contribui para a transferência do ânion pentacianonitrosilmanganato da fase rica em sal para a fase enriquecida em polímero, é apoiada por medidas espectroscópicas de infravermelho (IV) do complexo $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$ dissolvido em água e em PEO, conforme mostrados na figura 13.

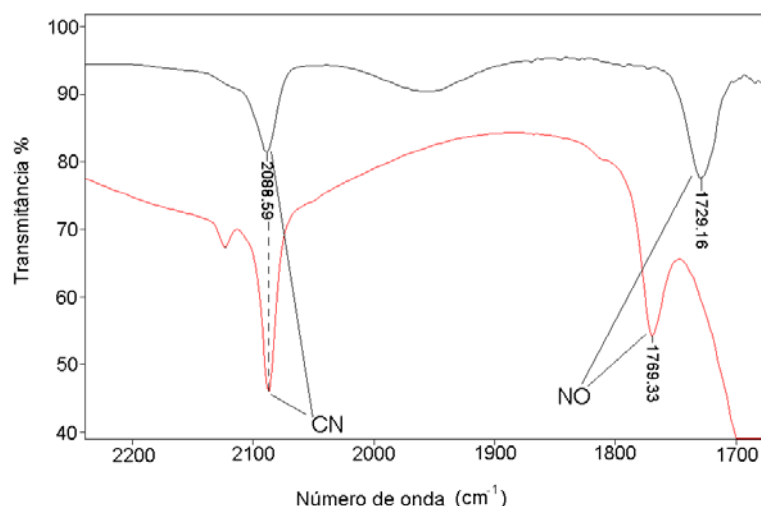


Figura 13. Espectro de IV do ânion $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ em água (—) e em PEO 400 g.mol^{-1} (—) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A figura 13 mostra que as frequências de estiramento do grupo CN permanecem com o mesmo valor ($\sim 2088 \text{ cm}^{-1}$), indiferentemente se o complexo está dissolvido em água ou em PEO líquido puro. No entanto, a frequência de estiramento do grupo NO, $\nu(\text{NO})$, muda de 1769 cm^{-1} quando dissolvido em H_2O , para 1729 cm^{-1} quando solubilizado em PEO 400 g.mol^{-1} , tendo assim, uma variação da frequência de estiramento, $\Delta\nu_{\text{NO}} = 40 \text{ cm}^{-1}$. Comportamento semelhante também foi verificado para o nitroprussiato [43], em que a frequência de estiramento do grupo CN se manteve inalterada em água e em PEO ($\sim 2150 \text{ cm}^{-1}$) e $\nu(\text{NO})$ mudou de 1936 cm^{-1} em H_2O para 1898 cm^{-1} em PEO. A frequência de estiramento NO do $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ é bastante sensível à concentração de PEO, como mostrado na figura 14.

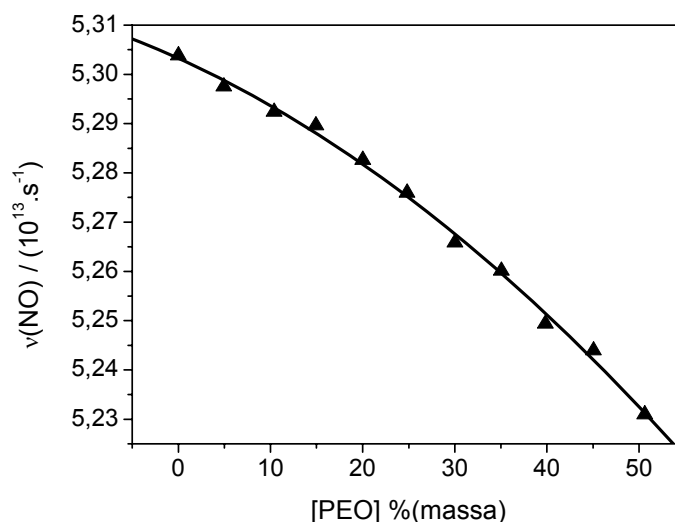


Figura 14. Efeito da concentração de PEO sobre a frequência de estiramento do NO do ânion $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, a 25 °C.

O deslocamento de ν_{NO} para regiões de menor frequência pode ser explicado considerando a solvatação preferencial do complexo $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$. Em solução aquosa de PEO, as moléculas de água e os segmentos EO formarão uma camada de solvatação ao redor do ânion, com uma distribuição radial que dependerá da fração molar de cada um dos componentes. O caráter aceitador da interação entre as espécies iônicas (principalmente no sítio NO^+) e as moléculas de solvatação (devido aos pares de elétrons livres presentes no átomo de oxigênio) mudam a densidade eletrônica sobre o grupo NO, alterando assim, a energia total de sua ligação interna.

Um parâmetro que poderia expressar a interação específica $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ —PEO é $\Delta\nu$, definida pela equação 17.

$$\Delta\nu = (\nu_{\text{PEO/solução}}^{\text{NO}} - \nu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{NO}}) \quad (17)$$

em que, $\nu_{\text{PEO/solução}}^{\text{NO}}$ e $\nu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{NO}}$ são as frequências de estiramento do NO em soluções aquosas de PEO e água pura, respectivamente.

Para avaliar a contribuição da interação específica PEO- $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ na transferência deste ânion, foram comparadas a variação da energia livre de Gibbs de transferência do $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ com $\Delta\nu$. As duas variáveis foram

analisadas como dependentes da diferença de concentração de PEO entre as fases superior e inferior, respectivamente ($\Delta[\text{PEO}]$). A figura 15 apresenta as curvas de Δv e $\Delta_{tr}G^\circ$ em função da diferença de concentração de PEO entre as fases, $\Delta[\text{PEO}] = [\text{PEO}]_{\text{sup}} - [\text{PEO}]_{\text{inf}}$, para o SAB formado por PEO 4000/ $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$.

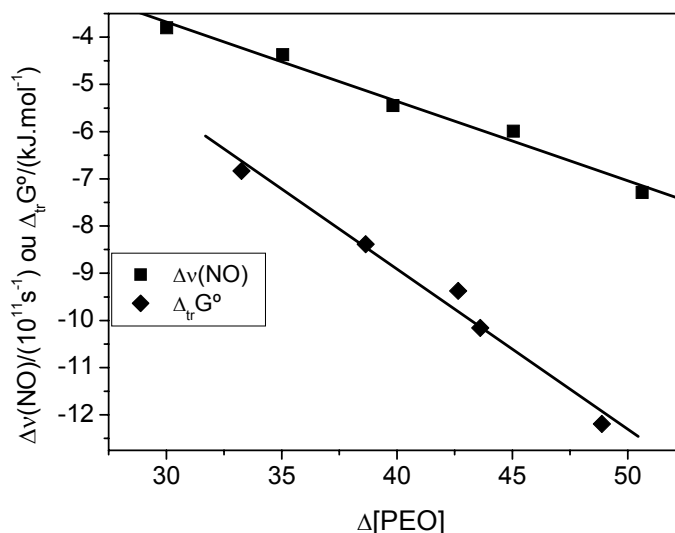


Figura 15. $\Delta_{tr}G^\circ$ (◆) e $\Delta v(\text{NO})$ (■) como uma função da diferença de concentração de PEO entre as fases superior e inferior para o SAB formado por PEO 4000/ $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ a 25°C.

Fica evidente que um aumento na concentração de PEO na fase superior, e um conseqüente aumento no número de pares potenciais $\text{PEO}-[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, causa a diminuição proporcional tanto da energia livre de Gibbs de transferência quanto da variação da freqüência de estiramento do grupo nitrosil.

Como os valores de $\Delta_{tr}G^\circ$ estão associados a todas as interações intermoleculares responsáveis pela concentração do ânion $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ na fase rica em PEO e Δv se relaciona apenas às interações $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}-\text{PEO}$, pode-se concluir que a interação ânion-polímero seria a principal força motriz para a concentração preferencial do pentacianonitrosilmanganato na fase superior.

4.2.1 O efeito da temperatura

O aumento da temperatura dos SAB's PEO/Li₂SO₄/H₂O provoca uma diminuição dos valores do coeficiente de partição do ânion [Mn(CN)₅NO]³⁻. Estes resultados estão apresentados na figura 16.

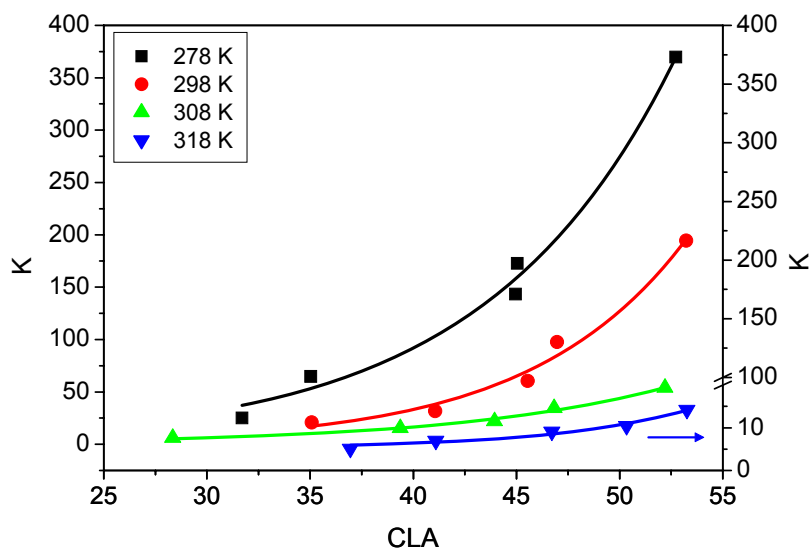


Figura 16. Coeficiente de partição para o ânion [Mn(CN)₅NO]³⁻ em função do CLA. SAB PEO4000/Li₂SO₄/H₂O nas temperaturas: 278 K (■), 298 K (●), 308 K (▲) e 318 K (▼).

A figura 16 mostra que o coeficiente de partição máximo muda de 370, na temperatura de 278 K, para um valor máximo de 15 em 318 K. O aumento de K provocado pela diminuição da temperatura ocorre para todos os valores de CLA, sendo esta variação maior quanto maiores forem os valores de CLA. O comportamento de partição do ânion [Mn(CN)₅NO]³⁻ em relação à temperatura indica que a transferência deste íon, da fase salina para a fase enriquecida em polímero, é um processo exotérmico.

O efeito da temperatura foi menos pronunciado para a partição do ânion [Mn(CN)₅NO]³⁻ no SAB PEO4000/Na₂SO₄/H₂O. Para um mesmo valor de CLA (40), o coeficiente de partição máximo muda de 8 na temperatura de 278 K, diminuindo para um valor inferior a 2 na temperatura de 318 K, como pode ser

verificado na figura 17. Entretanto, o comportamento de partição neste sistema também é exotérmico.

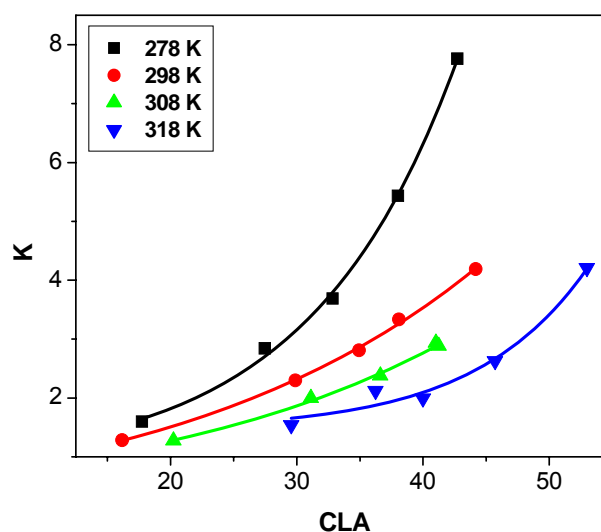


Figura 17. Coeficiente de partição para o $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ em função do CLA nos SAB's PEO4000/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ nas temperaturas: 278 K (■), 298 K (●), 308 K (▲) e 318 K (▼).

Os valores de entalpia de transferência podem ser obtidos a partir de dados de coeficiente de partição determinados em diferentes temperaturas e tratados pela aproximação de van't Hoff não linear [54]. As figuras 18 e 19 apresentam os gráficos de $\ln K$ versus $1/T$ para o ânion complexo $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ nos SAB's PEO4000/ $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ e PEO4000/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Os ajustes polinomiais do segundo grau forneceram coeficientes de correlação $0,993 < r^2 < 1,000$.

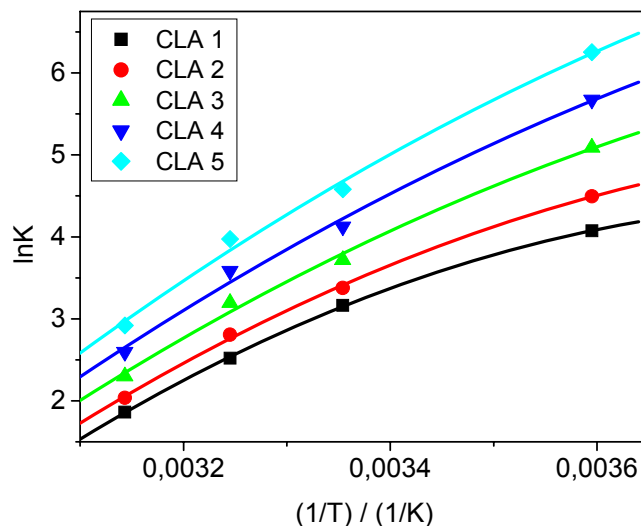


Figura 18. $\ln K$ versus $1/T$ para o ânion complexo $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ em SAB's PEO4000/ $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ em diferentes valores de CLA: 37 (■), 40 (●), 44 (▲), 48 (▼) e 52 (◆).

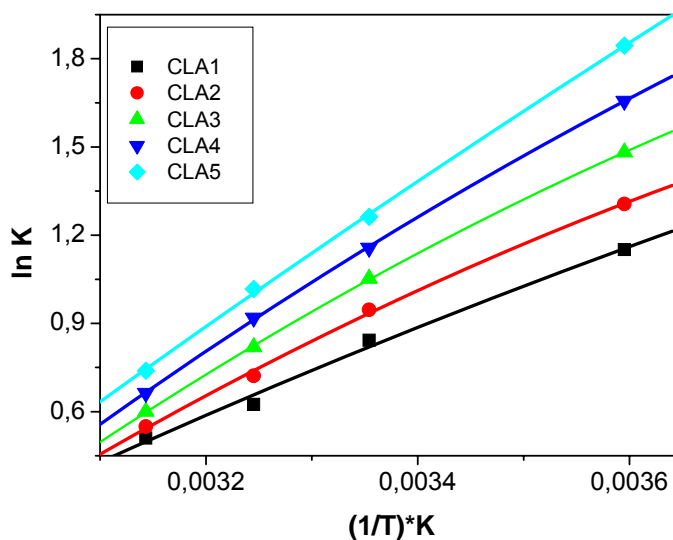


Figura 19. $\ln K$ versus $1/T$ para o ânion complexo $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ em SAB's PEO4000/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ em diferentes valores de CLA: 30 (■), 32,5 (●), 35 (▲), 37,5 (▼) e 40 (◆).

Todas as curvas obtidas foram não lineares, indicando que a entalpia de transferência varia com a temperatura e a variação da capacidade calorífica,

$\Delta C_p = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$, é diferente de zero. Para gráficos de $\ln K \times 1/T$ não lineares, a

inclinação da reta tangente num dado valor de temperatura, fornece o $\Delta_{tr}H^\circ$. Estudos recentes [55,56] sobre uma variedade de sistemas, têm mostrado que a suposição da relação linear de van't Hoff é frequentemente incorreta, mesmo em casos em que os ajustes baseados nos mínimos quadrados fornecem coeficiente de correlação próximo a um.

Os parâmetros entálpicos e entrópicos de transferência foram obtidos aplicando-se as equações 10, 11, 12 e 13. As figura 20 e 21 mostram as entalpias de transferência versus o CLA para o $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, particionado nos SAB's PEO/ $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ e PEO/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, em diferentes temperaturas.

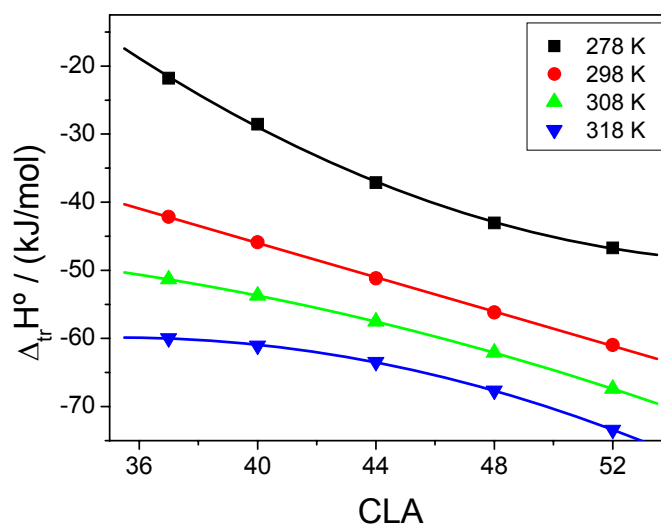


Figura 20. $\Delta_{tr}H^\circ$ versus CLA para o ânion complexo $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ em SAB's PEO4000/ $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ em diferentes temperaturas: 278 K (■), 298 K (●), 308 K (▲) e 318 K (▼).

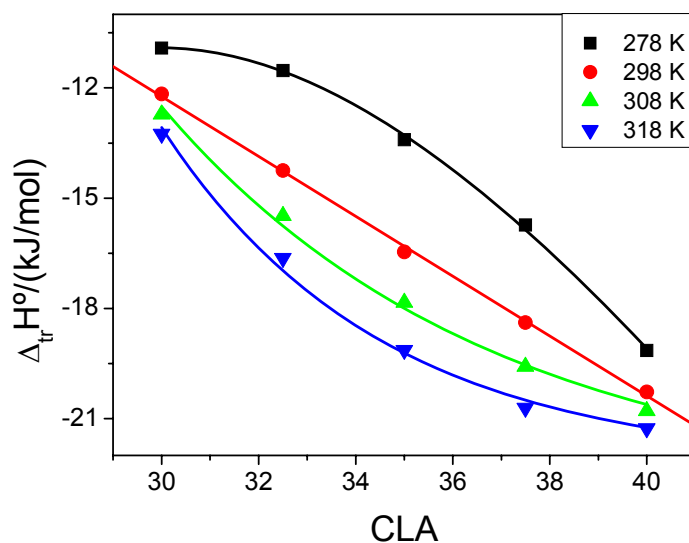


Figura 21. $\Delta_{tr}H^\circ$ versus CLA para o ânion complexo $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$ em SAB's PEO4000/Na₂SO₄/H₂O em diferentes temperaturas: 278 K (■), 298 K (●), 308 K (▲) e 318 K (▼).

As figuras 20 e 21 mostram que o processo de transferência do pentacianonitrosilmanganato da fase salina para a fase rica em PEO é exotérmico, e à medida que o CLA aumenta, este processo libera ainda mais energia. Este comportamento de $\Delta_{tr}H^\circ$ indica que, à medida que a concentração de PEO na fase superior aumenta, mais interações: $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$ —PEO, H₂O—sal são formadas; já as interações: $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$ —Sal, $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$ —H₂O, PEO—H₂O, PEO—Sal, são quebradas, e no somatório geral, a quantidade de energia liberada fica maior. Em todo o intervalo de CLA os valores de entalpia de transferência são mais negativos quando o eletrólito é o Li₂SO₄. Como exemplo, os valores de $\Delta_{tr}H^\circ$ no valor de CLA 40, são listados na tabela 05.

Tabela 05. $\Delta_{tr}H^\circ$ no valor de CLA = 40 nos sistemas PEO/Li₂SO₄/H₂O e PEO/Na₂SO₄/H₂O em diferentes temperaturas.

Eletrólito	$\Delta_{tr}H^\circ$ (kJmol ⁻¹)			
	278 K	298 K	308 K	318 K
Li ₂ SO ₄	-28,5	-45,91	-53,33	-61,14
Na ₂ SO ₄	-19,10	-20,31	-20,73	-21,73

A entalpia do processo de transferência do $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ envolve seis termos de pares interacionais, de acordo com a equação 18.

$$\Delta_{\text{tr}}\text{H}^\circ = \Delta_{\text{AC-H}_2\text{O}}\text{H}^\circ + \Delta_{\text{AC-S}}\text{H}^\circ + \Delta_{\text{H}_2\text{O-S}}\text{H}^\circ + \Delta_{\text{AC-M}}\text{H}^\circ + \Delta_{\text{H}_2\text{O-M}}\text{H}^\circ + \Delta_{\text{S-M}}\text{H}^\circ \quad (18)$$

em que, $\Delta_{i-j}\text{H}^\circ$ representa a entalpia de interação entre os componentes i e j . Estes componentes são: água (H_2O), sal (S), macromolécula (M), ânion complexo $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (AC).

Nos SAB's, a principal diferença de composição entre as fases é a elevada concentração de macromoléculas na fase superior e de íons na fase inferior. Assim, no processo de transferência são formadas interações entre os pares AC-M, $\text{H}_2\text{O-S}$ fazendo com que os termos $\Delta_{\text{H}_2\text{O-S}}\text{H}^\circ$ e $\Delta_{\text{AC-M}}\text{H}^\circ$ contribuam para uma entalpia favorável à partição. Já os termos $\Delta_{\text{AC-H}_2\text{O}}\text{H}^\circ$, $\Delta_{\text{AC-S}}\text{H}^\circ$, $\Delta_{\text{H}_2\text{O-M}}\text{H}^\circ$ e $\Delta_{\text{S-M}}\text{H}^\circ$ representam os pares interacionais que são rompidos. Estes quatro últimos termos ocorrem com absorção de energia e, assim, são desfavoráveis para o processo de transferência do ânion complexo para a fase polimérica.

Estes resultados fornecem suporte para uma interpretação molecular do processo de transferência. Supondo as magnitudes das interações AC- H_2O não sendo muito distintas nas fases superior e inferior, este termo não influencia os valores da entalpia de transferência. Assim, à medida que $\Delta_{\text{tr}}\text{H}^\circ$ torna-se mais negativa, $|\Delta_{\text{H}_2\text{O-M}}\text{H}^\circ + \Delta_{\text{sal-M}}\text{H}^\circ + \Delta_{\text{AC-sal}}\text{H}^\circ| < |\Delta_{\text{AC-M}}\text{H}^\circ + \Delta_{\text{sal-H}_2\text{O}}\text{H}^\circ|$.

Também foi verificado que nos dois SABs estudados e em todas as temperaturas, o critério termodinâmico de compensação entrópica-entálpica, é satisfeito, como mostrado nas figuras 22 e 23.

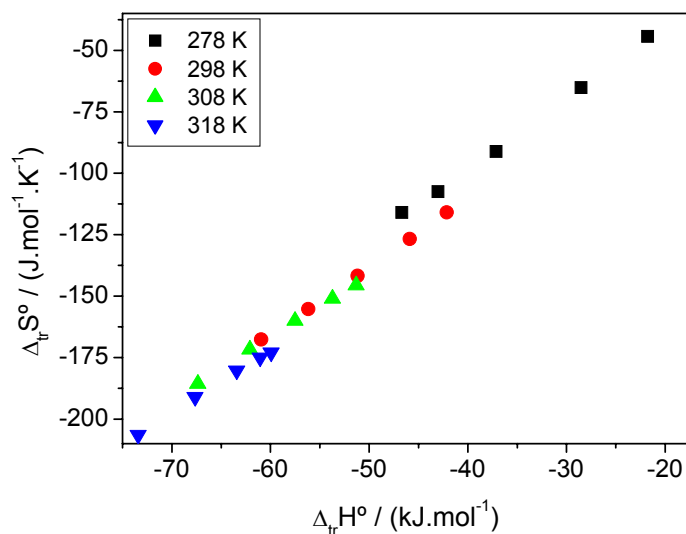


Figura 22. $\Delta_{tr}S^\circ$ versus $\Delta_{tr}H^\circ$ para o complexo $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ em SAB's PEO/ $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ nas temperaturas: 278 K (■), 298 K (●), 308 K (▲), 318 K (▼).

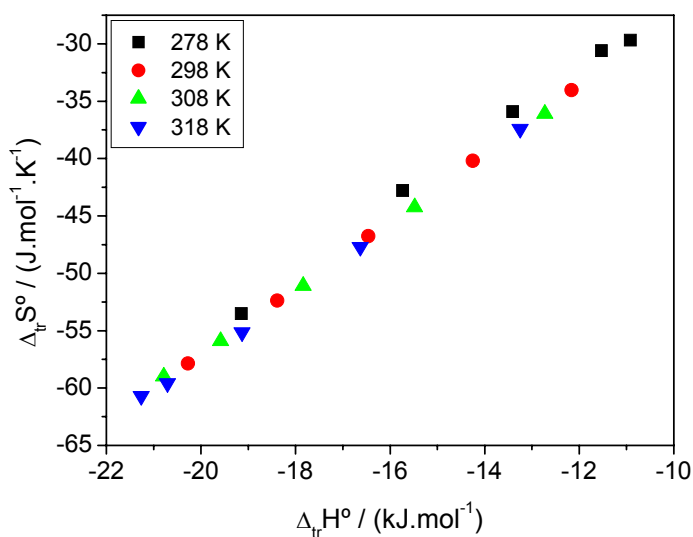


Figura 23. $\Delta_{tr}S^\circ$ versus $\Delta_{tr}H^\circ$ para o complexo $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ em SAB's PEO/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ nas temperaturas: 278 K (■), 298 K (●), 308 K (▲), 318 K (▼).

As relações lineares entre $\Delta_{tr}S^\circ$ e $\Delta_{tr}H^\circ$ apresentadas nas figuras 22 e 23, mostram a compensação entálpica-entrópica para a partição do $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$. Elevadas diminuições na entalpia de transferência estão associadas a fortes interações intermoleculares e conformações mais restritas, como consequência,

ocorrem grandes variações de entropia. No caso de partição em SAB's, a maior concentração do soluto particionante na fase superior implica num decréscimo de entropia de acordo com o modelo de Haynes [29].

A figura 24 mostra a representação esquemática proposta para a interação intermolecular entre o pseudo-policátion com as moléculas do ânion complexo. As fortes interações intermoleculares fazem com que macromoléculas e ânions complexos formem uma estrutura com conformação mais restrita, de menor entropia configuracional.

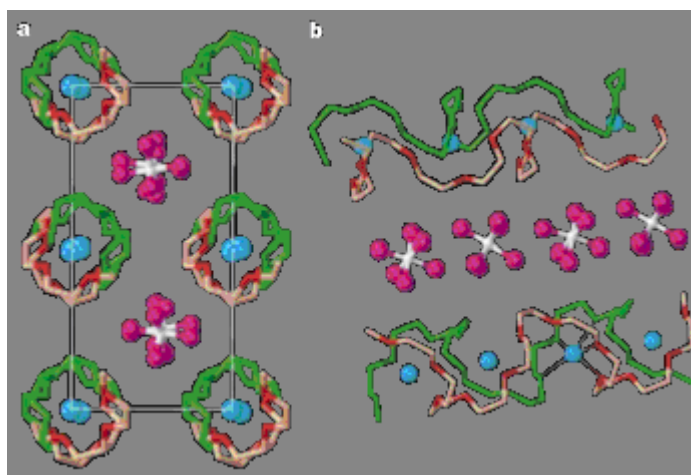


Figura 24. Representação esquemática da interação do pseudo-policátion com os ânions complexos octaédricos $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (em branco e magenta). (a) Os cátions Li^+ (azuis), que são mostrados em linha perpendicularmente ao plano da página, são complexados pelos segmentos EO das cadeias de PEO (uma verde e outra rosa). Nestas cadeias, segmentos em vermelho e verde escuro, representam os átomos de oxigênio de cada macromolécula de PEO. (b) Vista estrutural mostrando as posições relativas e as coordenações entre Li^+ e os átomos de oxigênio dos segmentos EO. Esta figura é uma adaptação da ref. [57].

Os complexos formados entre os cátions (Li^+) e os pares de elétrons livres dos átomos de oxigênio, contribuem para uma maior estabilização destes ânions complexos na fase superior enriquecida em PEO. Na figura 24 os cátions Li^+ são complexados pelas cadeias poliméricas de PEO enquanto que os ânions pentacinanonitossilmetalatos situam entre duas cadeias de pseudo-policátions sendo as moléculas do solvente omitidas.

O termo $\Delta_{tr}S^\circ$ inclui a contribuição da perda entrópica devido à migração dos ânions complexos para a fase polimérica, a qual possui uma menor quantidade de retículos, e por isto, um menor número de possibilidades de os ânions complexos se arranjam em relação ao ânion complexo na fase inferior.

Os parâmetros termodinâmicos $\Delta_{tr}G^\circ$ e $\Delta_{tr}S^\circ$, apresentam tendências semelhantes ao comportamento de $\Delta_{tr}H^\circ$, diminuindo seus valores associados ao processo de transferência, à medida que o CLA aumenta. As tabelas 06 e 07 apresentam parâmetros termodinâmicos de partição para o ânion em diferentes temperaturas e composições.

Tabela 06. Parâmetros termodinâmicos $\Delta_{tr}G^\circ$, $\Delta_{tr}H^\circ$ e $\Delta_{tr}S^\circ$ para o ânion complexo $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$ em diferentes, temperaturas e valores de CLA, no sistema PEO/Li₂SO₄/H₂O.

		278 K			298 K		
CLA %(massa)	$\Delta_{tr}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{tr}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{tr}S^\circ$ (J/mol.K)	$\Delta_{tr}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{tr}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{tr}S^\circ$ (J/mol.K)	
37	-9,423	-21,77	-44,39	-7,576	-42,14	-115,91	
40	-10,394	-28,52	-65,18	-8,090	-45,88	-126,74	
44	-11,766	-37,13	-91,19	-8,910	-51,17	-141,73	
48	-13,123	-43,03	-107,52	-9,883	-56,16	-155,23	
52	-14,460	-46,70	-115,91	-10,976	-60,95	-167,62	
		308 K			318 K		
CLA %(massa)	$\Delta_{tr}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{tr}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{tr}S^\circ$ (J/mol.K)	$\Delta_{tr}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{tr}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{tr}S^\circ$ (J/mol.K)	
37	-6,455	-51,33	-145,62	-4,927	-59,94	-172,92	
40	-7,190	-53,71	-150,96	-5,384	-61,05	-174,97	
44	-8,184	-57,50	-160,04	-6,082	-63,44	-180,28	
48	-9,185	-62,09	-171,69	-6,869	-67,65	-191,03	
52	-10,181	-67,38	-185,61	-7,722	-73,40	-206,45	

Tabela 07. Parâmetros termodinâmicos $\Delta_{tr}G^\circ$, $\Delta_{tr}H^\circ$ e $\Delta_{tr}S^\circ$ para o ânion complexo $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$ em diferentes, temperaturas e valores de CLA, no sistema PEO/ Na_2SO_4/H_2O .

		278 K			298 K		
CLA %(massa)	$\Delta_{tr}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{tr}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{tr}S^\circ$ (J/mol.K)	$\Delta_{tr}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{tr}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{tr}S^\circ$ (J/mol.K)	
37	-2,662	-10,92	-29,69	-2,018	-12,16	-34,03	
40	-3,021	-11,53	-30,60	-2,267	-14,25	-40,20	
44	-3,426	-13,41	-35,89	-2,521	-16,46	-46,76	
48	-3,831	-15,73	-42,78	-2,771	-18,39	-52,37	
52	-4,266	-19,15	-53,50	-3,023	-20,28	-57,87	
		308 K			318 K		
CLA %(massa)	$\Delta_{tr}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{tr}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{tr}S^\circ$ (J/mol.K)	$\Delta_{tr}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{tr}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{tr}S^\circ$ (J/mol.K)	
37	-1,599	-12,73	-36,11	-1,350	-13,25	-37,41	
40	-1,849	-15,48	-44,23	-1,453	-16,63	-47,70	
44	-2,098	-17,84	-51,08	-1,586	-19,13	-55,15	
48	-2,355	-19,58	-55,91	-1,754	-20,71	-59,57	
52	-2,605	-20,79	-59,00	-1,956	-21,26	-60,69	

Apesar das boas correlações obtidas para os ajustes polinomiais das curvas de $\ln K \times 1/T$, os métodos de determinação de entalpia baseados na aproximação de van't Hoff nem sempre são termodinamicamente exatos. A forma mais correta para a determinação da entalpia de inúmeros processos é a calorimetria. A tabela 08 apresenta os valores de entalpia do processo de transferência obtidos por medidas calorimétricas, $\Delta_{tr}H_{cal}^\circ$. Os valores foram calculados a partir das entalpias de solução do pentacianonitrosilmanganato nas fases superior e inferior, usando a equação $\Delta_{tr}H_{cal}^\circ = \Delta_{sol}H^{sup} - \Delta_{sol}H^{inf}$. O método empregado para estas medidas foi o de quebra de ampola.

Tabela 08. $\Delta_{tr}H_{cal}^{\circ}$ para o ânion $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ nos SAB's PEO4000/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ e PEO4000/ $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ a 25 °C, obtido pelo método de quebra de ampola.

CLA	$\Delta_{tr}H_{cal}^{\circ}$ (kJ/mol)	
	Eletrólito formador do SAB	
	Na_2SO_4	Li_2SO_4
1	-5,499	-14,681
5	-20,297	-23,642

Os dados termodinâmicos obtidos por calorimetria também confirmam que o processo de transferência do ânion $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ para a fase polimérica ocorre com liberação de energia nos SAB's formados por Na_2SO_4 e por Li_2SO_4 . Também confirmam outras duas tendências já observadas. Primeira, o processo de transferência libera mais energia à medida que as fases superior e inferior ficam termodinamicamente mais distintas. Segunda, quando o eletrólito formador do SAB é o Li_2SO_4 , a migração do ânion da fase salina para a fase enriquecida em PEO, libera uma maior quantidade de energia do que quando o eletrólito formador é o Na_2SO_4 .

Os valores das entalpias de transferência obtidas pela aproximação de van't Hoff são mais negativos, em todo o intervalo de temperatura, do que aqueles obtidos por calorimetria. Essa tendência vale para os SAB's formados para os dois eletrólitos. Os valores de $\Delta_{tr}H^{\circ}$ obtidos por van't Hoff levam em conta apenas o processo de migração do ânion. Porém, durante o processo de transferência da fase rica em eletrólito para a fase rica em PEO, ocorrem mudanças conformacionais das macromoléculas, efeitos de hidratação das espécies, rompimento e formação de interações intermoleculares. Assim, os dados obtidos por calorimetria englobam todos os fenômenos envolvidos na transferência e por isso são mais realísticos.

4.2.2-O efeito do eletrólito

Baseando-se nas discussões anteriores, e a partir das figuras 11 e 12, é fácil perceber a influência exercida pelo eletrólito formador do SAB no processo de partição do ânion $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$. Apesar das diferenças nos valores de K obtidos e também nos valores de $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$, os coeficientes de partição nos SAB's formados pelos dois eletrólitos dependem do CLA segundo uma função exponencial, assim como $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ decresce linearmente com o aumento do CLA. Estes resultados sugerem que a mudança do cátion do eletrólito formador do SAB altera a magnitude das interações intermoleculares $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ —PEO, $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ — M^+ , $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ — H_2O , $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ — SO_4^{2-} , PEO- H_2O , H_2O - H_2O , H_2O - M^+ , M^+ - SO_4^{2-} , e como consequência, os valores de coeficientes de partição. Como demonstrado anteriormente, a auto-energia das fases não influencia o comportamento de partição do ânion complexo e conseqüentemente as interações PEO- H_2O , H_2O - H_2O , H_2O - M^+ , H_2O - SO_4^{2-} , M^+ - SO_4^{2-} , não são as principais interações que determinam a diferença de influência do sal formador do SAB na partição do ânion pentacianonitrosilmanganato. Desta forma, conclui-se que as principais interações responsáveis pelo efeito distinto do sal M_2SO_4 ($\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+$) seriam: H_2O - $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, M^+ - $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, SO_4^{2-} - $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, PEO- $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$. Como as interações cátion-ânion são de natureza eletrostática, isto é, dominadas pela densidade de carga presente nos íons e suas distâncias relativas, é razoável supor que a interação Li^+ - $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ e Na^+ - $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ não podem ser tão diferentes para promover coeficientes de partição tão distintos. Como as interações H_2O - $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ são praticamente as mesmas nas duas fases, resta-nos apenas a atribuição da interação PEO- $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ como a fonte dos diferentes comportamentos de partição do $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ nos SAB's PEO/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ e PEO/ $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$. Entretanto, para que o cátion determine tão fortemente os valores de K , propõe-se que a interação do ânion com PEO seja intermediada pelo cátion, sendo na verdade: PEO- M^+ - $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$.

As interações intermoleculares de cátions do grupo dos metais alcalinos, com os segmentos EO do PEO, são reconhecidas na literatura [44-46] e elas

apresentam a seguinte ordem decrescente de intensidade: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$. Assim, a proposta feita por da Silva e Loh [52] de formação de um pseudo-polication em SAB's formados por PEO e sulfatos, pode justificar a maior preferência dos ânions complexos pela fase polimérica quando o eletrólito formador do SAB é o Li_2SO_4 . A formação de um pseudo-polication com o cátion do SAB contribui para uma maior minimização da energia através das interações eletrostáticas do ânion complexo com os segmentos EO. Esta minimização de energia é maior para o pseudo-polication formado com o cátion Li^+ do que com aquele formado pelo cátion Na^+ . Como consequência, o processo de transferência do ânion $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ no sistema $\text{PEO}/\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ libera uma maior quantidade de energia do que no sistema $\text{PEO}/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$, como foi mostrado nas tabelas 06, 07 e 08.

A formação de complexos de PEO com cátions de metais alcalinos é referenciada também em estado sólido em que estes cátions são complexados pelos oxigênios doadores de elétrons das cadeias de PEO [57]. Esta complexação envolve entre 3 e 6 átomos de oxigênio para cada cátion e, até mesmo mais do que uma cadeia polimérica, dependendo da proporção entre os cátions e as macromoléculas. Assim, em regimes de alta concentração de PEO, valores mais altos de CLA, é razoável supor a formação destes complexos também nos SAB's, porém com uma menor organização reticular como foi apresentado esquematicamente na figura 24.

Esta ordem de influência dos cátions dos eletrólitos formadores do SAB também foi encontrada em outros estudos de partição [43,48], deixando claro que esta influência trata-se de um comportamento geral na partição de complexos metálicos do tipo $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{x-}$ em SAB's $\text{PEO}/\text{sulfatos}/\text{H}_2\text{O}$. O efeito do cátion é devido principalmente às interações eletrostáticas. Desta forma, o efeito sobre a partição do ânion complexo $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ é maior do que sobre o ânion $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, pelo fato de o complexo de Mn ter uma carga líquida maior. Foi verificado que a mudança de cátion Na^+ para o Li^+ causa uma razão de aumento $K_{\text{Li}^+}/K_{\text{Na}^+}$, maior para o complexo $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, conforme apresentado na tabela 09.

Tabela 09. Razão entre os valores de K para os complexos particionados nos SAB's PEO/Li₂SO₄/H₂O e PEO/Na₂SO₄/H₂O, respectivamente.

CLA	K_{Li^+}/K_{Na^+}	
	[Mn(CN) ₅ NO] ³⁻	[Fe(CN) ₅ NO] ²⁻
35	7,35	6,08
40	9,07	9,56
45	9,73	8,51

Com os resultados da influência do eletrólito formador do SAB, surge o questionamento de qual cátion migra preferencialmente para a fase polimérica, ou seja, se o contra-íon do complexo também influencia os valores de coeficiente de partição do ânion [Mn(CN)₅NO]³⁻. As figuras 25 e 26 mostram o coeficiente de partição do pentacianonitrosilmanganato com diferentes contra-íons nos sistemas PEO/Na₂SO₄/H₂O e PEO/Li₂SO₄/H₂O, respectivamente, na temperatura de 25 °C.

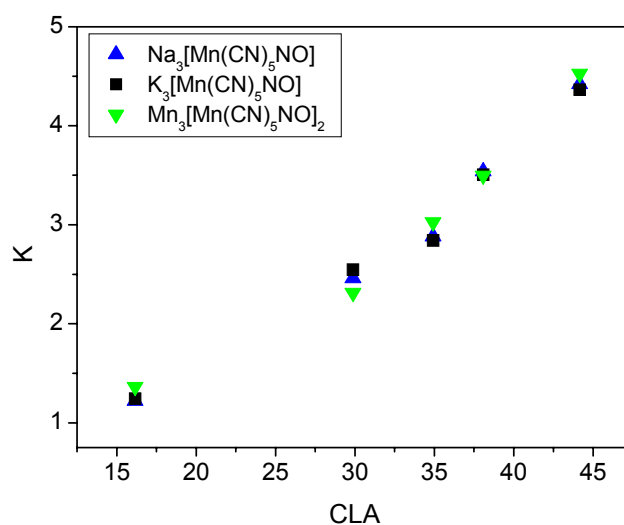


Figura 25. Coeficiente de partição para o ânion [Mn(CN)₅NO]³⁻ com diferentes contra-íons: Na⁺ (▲), K⁺ (■), Mn²⁺ (▼), em função do CLA nos SAB's PEO4000/Na₂SO₄/H₂O a 25 °C.

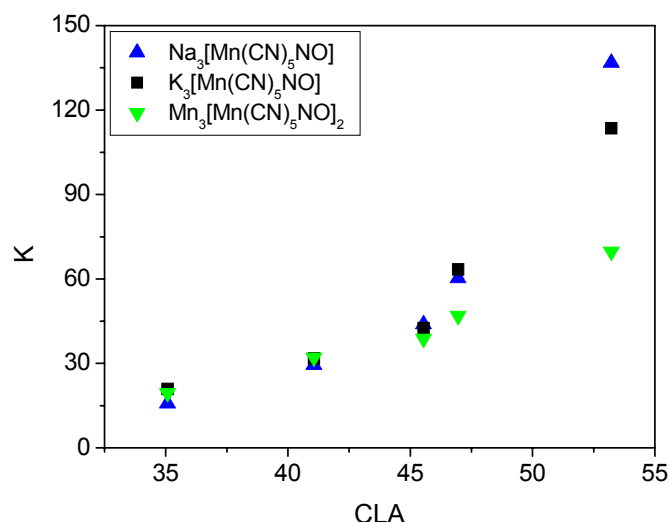


Figura 26. Coeficiente de partição para o ânion $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ com diferentes contra-íons: Na^+ (\blacktriangle), K^+ (\blacksquare), Mn^{2+} (\blacktriangledown), em função do CLA nos SAB's PEO4000/ $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ a 25 °C.

As figuras 25 e 26 mostram que o ânion complexo $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ segue a mesma tendência de partição independentemente de seu contra-íon, isto é, aumentando-se o CLA, K cresce seguindo uma tendência exponencial tanto no sistema bifásico PEO4000/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ quanto no sistema PEO4000/ $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$. Quando o Na_2SO_4 é o eletrólito formador do SAB, os valores de K para os complexos com diferentes contra-íons são essencialmente os mesmos em todos os valores de CLA. No entanto, quando o SAB é formado pelo Li_2SO_4 , os valores de K apresentam diferenças à medida que as fases ficam termodinamicamente mais distintas. A ordem crescente apresentada pelos valores de K , em função do contra-íon do complexo é: $\text{Mn}^{2+} < \text{K}^+ < \text{Na}^+$. Esta ordem apresentada coincide com a ordem de interações intermoleculares dos cátions de metais alcalinos com o PEO [44-46].

A figura 27 apresenta os valores de coeficiente de partição dos cátions K^+ no SAB formado por PEO/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ a 25 °C.

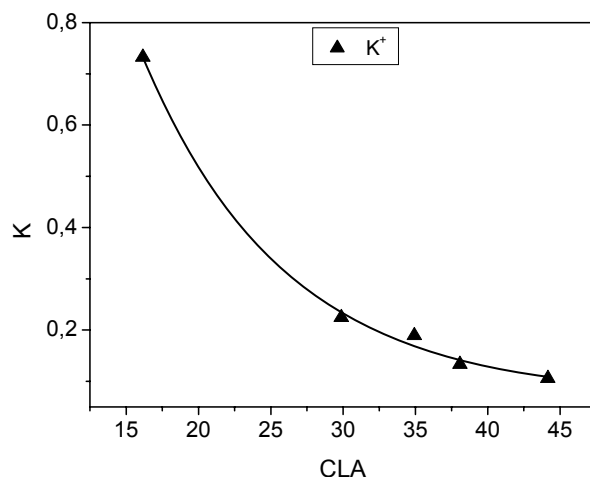


Figura 27. Coeficiente de partição do K^+ do complexo $K_3[Mn(CN)_5NO]$ no sistema PEO4000/ Na_2SO_4/H_2O a 25 °C.

A figura 27 mostra que o contra-íon potássio, do complexo $K_3[Mn(CN)_5NO]$, transfere-se preferencialmente para a fase inferior. À medida que o CLA aumenta, o íon K^+ concentra-se ainda mais na fase rica em eletrólito. Este resultado, contrasta bastante com aqueles da figura 25, em que o ânion complexo $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$ concentra-se na fase polimérica, sendo que os valores de K aumentam à medida que o CLA aumenta atingindo o valor de 4,5 no sistema PEO/ Na_2SO_4/H_2O . A figura 28 mostra os valores de K versus CLA para o íon sódio do complexo $Na_3[Mn(CN)_5NO]$ nos SAB PEO4000/ Li_2SO_4/H_2O .

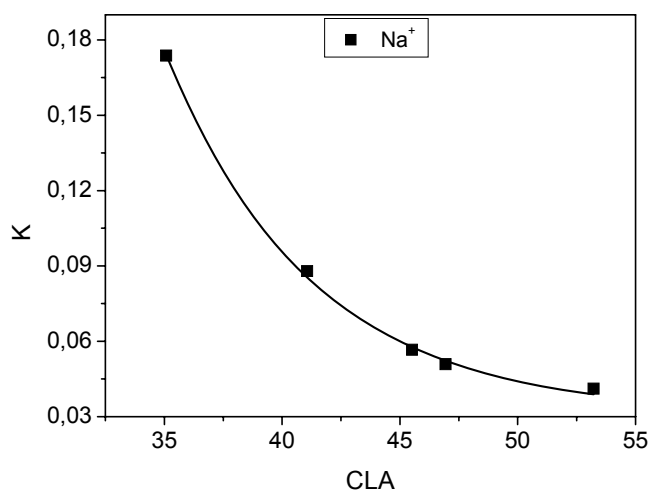


Figura 28. Coeficiente de partição do Na^+ do complexo $Na_3[Mn(CN)_5NO]$ no sistema PEO4000/ Li_2SO_4/H_2O a 25 °C.

Assim como o íon potássio no sistema PEO4000/Na₂SO₄/H₂O, a figura 28 mostra que o cátion Na⁺ do complexo Na₃[Mn(CN)₅NO] concentra-se na fase rica em eletrólito ($K \ll 1$) no sistema PEO4000/Li₂SO₄/H₂O. Esta tendência de o Na⁺ concentrar-se na fase inferior é intensificada pelo aumento do CLA. O comportamento oposto foi verificado para o ânion [Mn(CN)₅NO]³⁻ no mesmo SAB em que foi avaliada a partição do Na⁺ como pôde ser visto na figura 26. Enquanto o Na⁺ migra para a fase rica em eletrólito, o ânion complexo migra para a fase enriquecida em polímero.

Apesar de o ânion [Mn(CN)₅NO]³⁻ migrar para a fase polimérica, ele não carrega consigo o seu contra-íon, e sim o cátion que se encontra em maior concentração e que apresenta interações intermoleculares mais intensas com o PEO. Este efeito é ainda mais evidente quando o eletrólito formador do SAB é o Li₂SO₄ (figura 28). Este resultado corrobora com a hipótese de formação do pseudo-policátion contribuindo para a minimização da energia associado ao processo de partição dos ânions [M(CN)₅NO]^{x-}.

4.2.3-O efeito do centro metálico

Além da influencia exercida pelos parâmetros associados aos SAB's (CLA, eletrólito) e também da temperatura sobre o comportamento de partição de complexos metálicos, a estrutura interna destes complexos também exerce um papel determinante no comportamento de partição.

A figura 29 mostra o gráfico do coeficiente de partição para os ânions complexos [Fe(CN)₅NO]²⁻ e [Mn(CN)₅NO]³⁻, versus o CLA para o SAB Li₂SO₄/PEO 4000/H₂O a 25 °C.

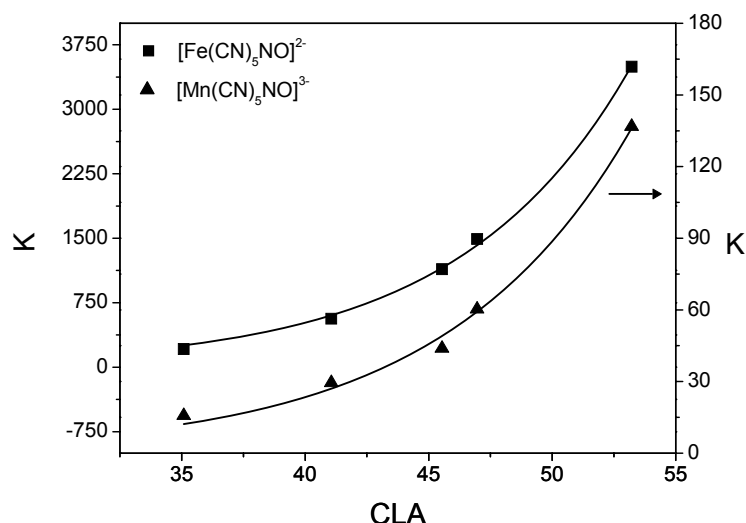


Figura 29. Coeficiente de partição versus CLA para os ânions complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (■) ref. [48] e $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (▲), no SAB formado por Li_2SO_4 e PEO 4000 na temperatura de 298 K.

Como mostrado na figura 29, os valores de K crescem exponencialmente para ambos os complexos, porém a magnitude de K é bem distinta. Esta diferença de magnitude é bem expressa pelos parâmetros obtidos através do ajuste para as duas curvas de K x CLA. Para o ânion $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, o coeficiente de partição é descrito como uma função do CLA segundo a equação

$K = 1,581e^{\left(\frac{\text{CLA}}{6,907}\right)}$ com $(r^2 = 0,999)$. Já o ajuste para o ânion complexo

$[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ forneceu $K = 0,115e^{\left(\frac{\text{CLA}}{7,5196}\right)}$ com $(r^2 = 0,995)$. O termo

exponencial das funções ajustadas revela que, para um mesmo aumento no CLA, o crescimento de K para o nitroprussiato é bem maior do que para o pentacianonitrosilmanganato. Além disso, quando o valor do CLA tende a zero, K tende a valores distintos: 1,58 para o nitroprussiato e 0,115 para o pentacianonitrosilmanganato. Este resultado mostra que, quando as composições das fases superior e inferior do SAB PEO4000/ Li_2SO_4 / H_2O são as mesmas, o ânion $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ tende a se concentrar preferencialmente na fase superior cerca de 10 vezes mais do que o complexo com átomo central de manganês.

Surpreendentemente, quando o centro metálico é substituído pelo átomo de Cr, o comportamento de partição é completamente diferente daqueles apresentados pelos ânions complexos com átomos centrais de Fe e Mn, como mostrado na figura 30.

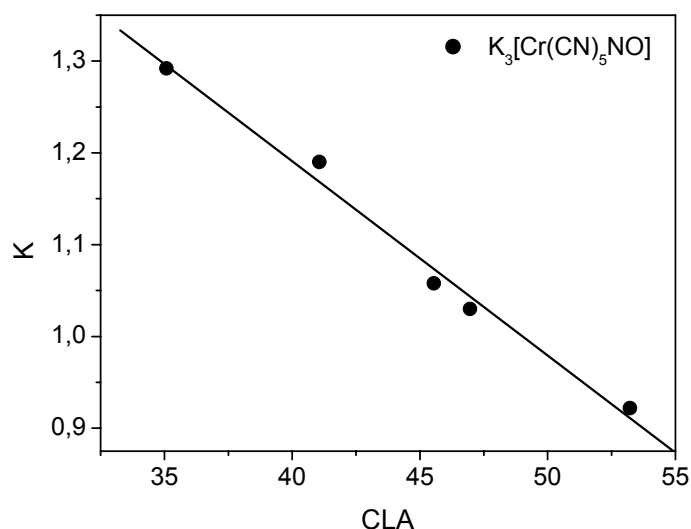


Figura 30. Coeficiente de partição versus CLA para o ânion complexo $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (●) ref. [48], no SAB formado por Li_2SO_4 e PEO4000 na temperatura de 25 °C.

O complexo $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ distribui-se de forma aproximadamente homogênea entre as fases. Porém, a tendência de partição é oposta à dos complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ e $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, apresentando diminuição do coeficiente de partição à medida que o CLA aumenta. Além disso, a carga do ânion complexo não determina o comportamento de partição, pois o ânion $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, mesmo tendo maior carga líquida do que o nitroprussiato e a mesma do $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, apresenta um comportamento partição oposto aos dos outros dois ânions complexos.

Assim, fica claro que o centro metálico dos complexos pentacianonitrosilmetalatos, $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^x$, influencia de forma determinante o comportamento de partição deles nos SAB's formados por PEO e sulfatos.

Como foi sugerido por da Silva e colaboradores [43], o comportamento de partição dos ânions complexos $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ e $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, também pode

ser explicado de acordo com o modelo proposto por Haynes [29]. Baseando-se na componente entrópica deste modelo (equação 15), fica evidente que na ausência de interações intermoleculares entálpicas, os complexos se concentrariam na fase salina devido à maior densidade numérica de partículas nesta fase. Assim, a partição do complexo $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, é guiada, predominantemente, por forças de natureza entrópica, uma vez que este complexo se concentra na fase enriquecida em eletrólito. Além disso, este comportamento é intensificado pelo aumento do CLA. Isto ocorre porque, com o aumento do CLA, aumenta-se a diferença de densidade numérica causada pela maior quantidade de água na fase inferior como pode ser verificado na figura 31.

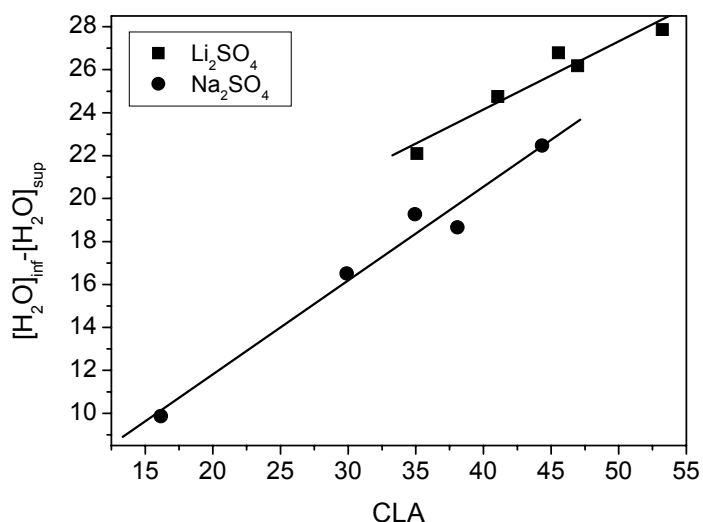


Figura 31. Diferença de concentração % (massa) de água nas fases inferior e superior em função do CLA nos SAB's: PEO4000/Li₂SO₄/H₂O (■) e PEO4000/Na₂SO₄/H₂O (●), a 25 °C.

No entanto, para os complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ e $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, a força motriz que promove a transferência deles da fase inferior para a fase enriquecida em PEO não é só de natureza entrópica. Como previamente discutido, a causa da partição preferencial destes ânions para fase enriquecida em polímero pode ser atribuída à contribuição entálpica do modelo proposto por Haynes, e representada pela equação 16.

As entalpias de transferência obtidas por calorimetria, $\Delta_{tr}H_{cal}^{\circ}$, para os pentacianonitrosilmetalatos, também confirmam que os comportamentos de partição dos ânions depende significativamente do centro metálico. Os dados apresentados na tabela 10 mostram as entalpias de transferência $\Delta_{tr}H_{cal}^{\circ}$ obtidos pelo método de quebra de ampola.

Tabela 10. $\Delta_{tr}H_{cal}^{\circ}$ para os pentacianonitrosilmetalatos $[M(CN)_5NO]^{x-}$ nos SAB's PEO4000/ Na_2SO_4/H_2O e PEO4000/ Li_2SO_4/H_2O a 25 °C, obtido pelo método de quebra de ampola.

		$\Delta_{tr}H_{cal}^{\circ}$ (kJ/mol)		
CLA		Na_2SO_4		
		$[Cr(CN)_5NO]^{3-}$	$[Mn(CN)_5NO]^{3-}$	$[Fe(CN)_5NO]^{2-}$
1		-3,315	-5,499	-10,198
5		-14,635	-20,277	-24,098
CLA		Li_2SO_4		
		$[Cr(CN)_5NO]^{3-}$	$[Mn(CN)_5NO]^{3-}$	$[Fe(CN)_5NO]^{2-}$
1		-11,698	-14,681	-20,780
5		-19,008	-23,642	-28,890

O centro metálico dos complexos altera a magnitude das interações PEO- $[M(CN)_5NO]^{x-}$ e como consequência os valores de $\Delta_{tr}H_{cal}^{\circ}$. O saldo das interações rompidas e formadas no processo de transferência é mais favorável a partição do $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$, seguido pelos ânions $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$ e $[Cr(CN)_5NO]^{3-}$. Além disso, os dados da tabela 10 mostram que as partições dos ânions $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ e $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$ são mais exotérmicas do que a do complexo com átomo central Cr, confirmando que para os complexos com átomos centrais Fe e Mn, a natureza da força motriz que dirige a partição é predominantemente de natureza entálpica.

Como apresentado anteriormente (figura 29), o complexo com o centro metálico de Fe, apresenta valores de K muito maiores do que os valores de K com centro metálico Mn, e consequentemente, os valores de $\Delta_{tr}G^{\circ}$ são bem mais negativos para o nitroprussiato. A figura 32 mostra os valores de $\Delta_{tr}G^{\circ}$ versus o

CLA para os ânions complexos $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ no SAB PEO4000/ $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$, a 25 °C.

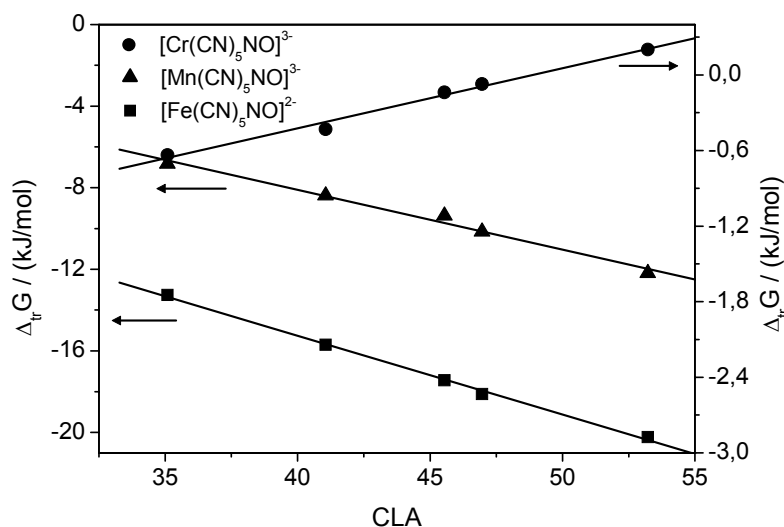


Figura 32. Energia livre de Gibbs de transferência versus CLA para os ânions complexos: $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (●), $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (▲) e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (■), no SAB $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{PEO4000}/\text{H}_2\text{O}$ a 25 °C.

De acordo com a figura 32, os ânions complexos nitroprussiato e pentacianonitrosilmanganato apresentam diminuição da energia livre de Gibbs de transferência à medida que o CLA aumenta, indicando que o processo de transferência para ambos os complexos, libera mais energia com o aumento do CLA. Entretanto, os valores de $\Delta_{tr}G^\circ$ para o $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ ficam próximos a zero em todo o intervalo de CLA, e à medida que este aumenta, o processo de transferência torna-se termodinamicamente desfavorável.

Os valores de $\Delta_{tr}G^\circ$ apresentados pelos ânions complexos $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, decrescem linearmente com o aumento do CLA, ficando cada vez mais negativos. Porém, em todo o intervalo de CLA os valores de $\Delta_{tr}G^\circ$ para o NP^{2-} são mais negativos do que os valores do $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, indicando que para o nitroprussiato, a transferência para a fase polimérica libera uma maior quantidade de energia. Contudo, a diferença entre os valores de $\Delta_{tr}G^\circ$ para estes dois ânions fica praticamente constante com o

aumento do CLA. Este último fato ilustra que o aumento da diferença entre as propriedades termodinâmicas intensivas das fases provoca o mesmo efeito (mesma diminuição de $\Delta_{tr}G^\circ$), sobre o processo de transferência dos ânions $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$. Logo, a diferença apresentada nos valores de K e $\Delta_{tr}G^\circ$ para os complexos pode estar associada unicamente às diferenças de magnitude das interações intermoleculares que os ânions complexos fazem com as moléculas de PEO. Como já discutido, a principal interação intermolecular que promove a transferência dos complexos pode ser acompanhada pela frequência de estiramento do grupo NO. A figura 33 mostra a comparação entre $\nu(\text{NO})$ para os complexos $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ versus a concentração de PEO.

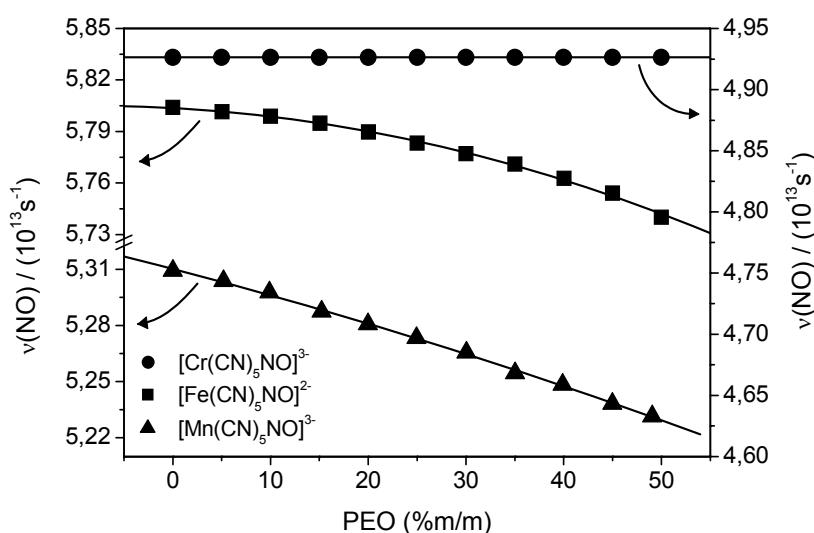


Figura 33. Efeito da concentração de PEO sobre a frequência de estiramento do grupo NO, para os ânions $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (●), $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (■) e $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (▲), a 25 °C.

As frequências de estiramento do grupo nitrosil são diferentes para os três complexos sendo os menores valores para o $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ ($\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$), seguido pelo $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ ($\sim 1730 \text{ cm}^{-1}$) e pelo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ ($\sim 1935 \text{ cm}^{-1}$). Para o nitroprussiato e para o pentacianonitrosilmanganato, o valor de $\nu(\text{NO})$, diminui com o aumento da concentração de PEO. Porém, a variação da

freqüência de estiramento, $\Delta\nu(\text{NO})$, definida pela equação 17, diminui com o aumento da concentração de PEO, e é ligeiramente mais negativa para o complexo com centro metálico Mn, conforme mostrado na figura 34.

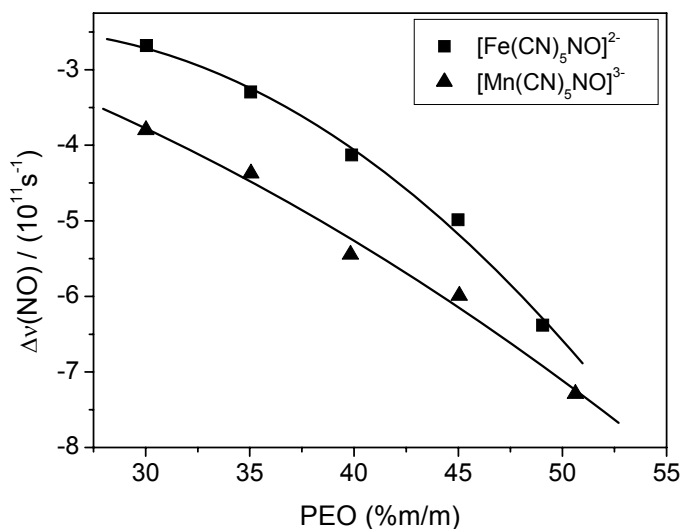


Figura 34. Variação da freqüência de estiramento do grupo NO em função da concentração de PEO para os complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (■) e $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (▲) a 25 °C.

De acordo com da Silva e colaboradores [43], o parâmetro $\Delta\nu$ pode expressar a magnitude da interação $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ —PEO. Baseando-se nesta proposição e também na figura 34, os complexos com centros metálicos Fe e Mn, interagem com o PEO com magnitudes próximas sendo mais intensa para o $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$. Porém, o gráfico da figura 32 e os dados da tabela 10, mostram que a transferência do NP^{2-} é acompanhada de uma maior liberação de energia, mostrando que o balanço de interações favoráveis à partição do nitroprussiato é maior. Apesar de os valores de $\Delta\nu$ dos complexos $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ serem praticamente os mesmos, estes valores não expressam diretamente a energia envolvida no processo interacional. Quanto maior for a constante de força da ligação NO do complexo, mais difícil fica provocar uma variação na freqüência de estiramento do grupo nitrosil. Assim, um valor de $\Delta\nu = 38 \text{ cm}^{-1}$ para NO do $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ com constante de ligação $k = 1650 \text{ N.m}$ envolve uma quantidade maior de energia, sendo necessário interações

intermoleculares mais intensas com o PEO, para sofrer a variação de 38 cm^{-1} , do que a energia envolvida na variação da frequência de estiramento de 40 cm^{-1} do grupo NO do $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, com constante de força $k = 1378\text{ N.m}$.

A proposta de interação é a de que o grupo nitrosil do ânion complexo interage com os oxigênios do PEO através do par de elétrons livres. Assim, quanto maior for a deficiência de elétrons do grupo nitrosil, mais intensas serão as interações intermoleculares $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{x-}\text{—EO}$. A intensidade desta interação específica pode ser acompanhada pela alteração na densidade eletrônica sobre a ligação NO, a qual é refletida pela frequência de estiramento do grupo nitrosil dos complexos quando solvatados por água ou por PEO. Como mostrado na figura 33, $\nu(\text{NO})$ muda com o aumento da concentração de PEO para os complexos com centro metálico Mn e Fe, enquanto que para o complexo $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ $\nu(\text{NO})$ se mostrou invariável. Assim, a mudança da esfera de solvatação da água para o PEO, não alterou a densidade eletrônica sobre o grupo NO do complexo de Cr. Opostamente, para os complexos com centros Mn e Fe, ocorreu mudança na densidade eletrônica do grupo nitrosil destes complexos.

A única diferença apresentada pelos complexos, e que pode resultar em diferentes comportamentos de partição, é o centro metálico, uma vez que a carga não se mostrou um fator relevante. A figura 35 mostra as fórmulas estruturais destes ânions complexos.

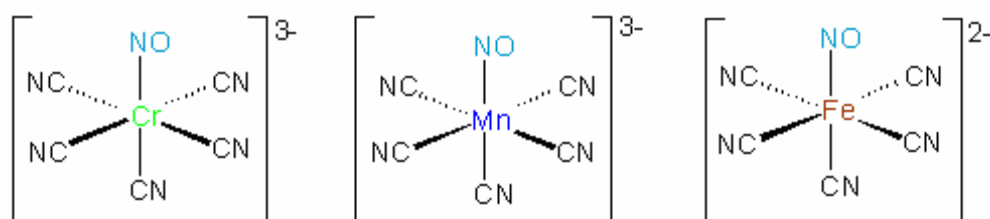


Figura 35. Representação esquemática da estrutura dos ânions complexos $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$.

A compreensão do comportamento da frequência de estiramento do grupo NO, para diferentes centros metálicos dos complexos $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{x-}$, pode ser facilitada a partir da análise dos diagramas de energia mostrados na figura 36.

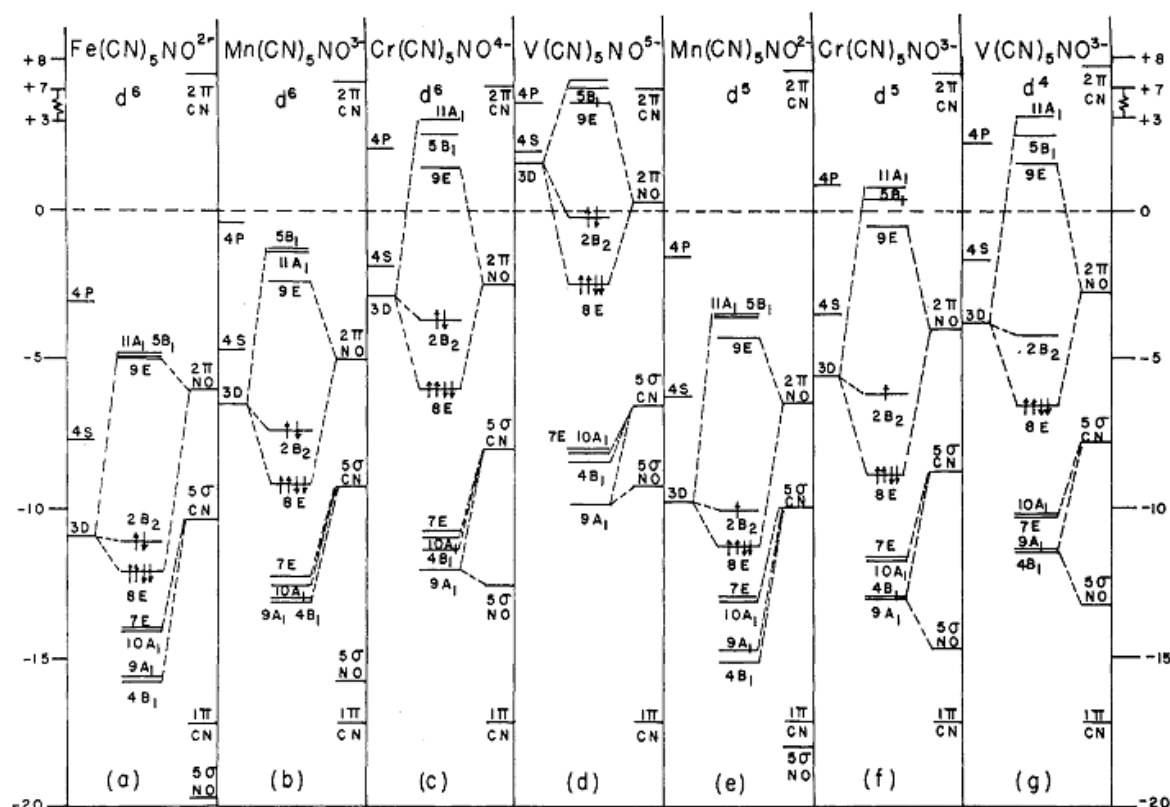


Figura 36. Níveis relativos de energia de complexos pentacianonitrosilmetalatos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{4-}$, $[\text{V}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ e $[\text{V}(\text{CN})_5\text{NO}]^{5-}$. Fatores de escala de energia: (a) -7,00 eV, (b) -11,46 eV, (c) -6,50 eV, (d) -16,11 eV, (e) -20,37 eV, (f) -11,15 eV e (g) -10,61 eV. Extraído da ref. [58].

Os esquemas (a), (b) e (f) da figura 36 mostram as separações energéticas entre os orbitais 3d dos metais e $2\pi^*$ dos grupos NO dos complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ e $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, respectivamente. Mesmo as escalas de energia não sendo as mesmas, é possível perceber as diferenças de energia entre os orbitais dos diferentes complexos. Assim, pode-se notar que a separação energética entre os orbitais $2\pi^*$ do NO e 3d do Fe, esquema (a), é maior do que as separações energéticas entre estes orbitais quando os metais são Mn e Cr, esquemas (b) e (f), respectivamente. Quanto maior a separação energética entre os orbitais 3d do metal e $2\pi^*$ do NO, menos o orbital $2\pi^*$ é capaz de “receber” elétrons do centro metálico oriundos dos grupos CN^- , num processo chamado de retro-doação de elétrons. Assim, a retro-doação de elétrons π para o grupo NO é mais acentuada no complexo $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, devido à

menor diferença energética entre os orbitais 3d e $2\pi^*$, fazendo com que a densidade eletrônica sobre o grupo NO seja maior neste complexo do que para o $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ e o $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$. A mudança de centro metálico altera o caráter receptor- π dos grupos NO, e com isso a densidade eletrônica no grupo nitrosil.

As diferenças de densidades eletrônicas apresentadas pelo grupo NO dos complexos com diferentes centros metálicos é mais facilmente percebida a partir dos dados de ocupação eletrônica dos orbitais mostrados na tabela 11.

Tabela 11. Ocupação eletrônica dos orbitais dos complexos $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{x-}$. Extraído da referência [58].

Ocupação eletrônica dos orbitais dos complexos $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{x-}$				
	M	Fe	Mn	Cr
	x	2	3	3
1CN	5 σ	1,19	1,22	1,29
	2 π_x	0,06	0,08	0,05
	2 π_y	0,05	0,06	0,05
5NO	5 σ	1,51	1,52	1,52
	2 π_x	0,56	0,78	0,83
	2 π_y	0,56	0,78	0,83
3d	3d (Total)	6,62	5,68	4,65

Como mostrado na tabela 11, as ocupações eletrônicas dos orbitais $2\pi_x$ e $2\pi_y$ dos grupos CN e dos orbitais 5σ dos grupos NO, são essencialmente as mesmas, independentemente do centro metálico do complexo. Por outro lado, as ocupações eletrônicas dos orbitais 2π do grupo NO são de 0,56 para o $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, 0,78 para o $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ e 0,86 para o $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$. Assim, qualitativamente, a diferença apresentada nas interações intermoleculares dos complexos $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{x-}$ com o poli(óxido de etileno) pode ser relacionada às densidades eletrônicas sobre o grupo nitrosil. A ordem crescente de ocupação eletrônica dos orbitais 2π do grupo NO para os complexos é: $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-} <$

$[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-} < [\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$. Logo, a ordem de deficiência de elétrons no grupo nitrosil e, por conseguinte, a ordem de intensidade das interações dos complexos com os pares de elétrons livres do oxigênio do PEO é: $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-} > [\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-} > [\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$. Esta ordem de deficiência de elétrons no grupo NO, e de interações $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{x-}$ —PEO, está em concordância, pelo menos qualitativamente, com os valores de K , $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ e $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ apresentadas pelos complexos nos SAB's PEO/sulfatos/ H_2O , confirmando, desta forma, que a proposta de o NO do complexo metálico interagir com os segmentos EO do PEO via pares de elétrons livres, é bastante plausível.

Outro fato que corrobora com este modelo interacional é a relação entre $\nu(\text{NO})$ e também $\Delta\nu(\text{NO})$ dos complexos, com os dados de ocupação eletrônica e diagrama de energia dos orbitais. A tabela 12 apresenta os valores das frequências de estiramento dos grupos CN e NO dos pentacianonitrosilmetalatos com diferentes centros metálicos.

Tabela 12. Frequências de estiramento dos grupos NO e CN dos complexos pentacianonitrosilmetalatos. Dados extraídos da referência [58].

Frequências de estiramento de infravermelho (cm^{-1})		
Complexo	$\nu(\text{NO})$	$\nu(\text{CN})$
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	1935	2158, 2142
$[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$	1725	2130, 2101
$[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$	1630	2120, 2073

As frequências de estiramento do grupo CN variam muito pouco com a mudança do centro metálico. Do mesmo modo, também não foram observadas mudanças significativas nas ocupações eletrônicas dos orbitais do grupo cianeto apresentadas anteriormente na tabela 11. No entanto, a mudança do centro metálico de Fe para Mn e deste para o Cr, provocou uma variação de $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ na frequência de estiramento do grupo nitrosil em cada troca de centro metálico. Quanto mais baixa a energia do orbital 3d do metal, menor é a densidade eletrônica sobre a ligação NO e maior é a constante de força da ligação. À medida que a densidade eletrônica da ligação NO aumenta, ocorre diminuição de

$\nu(\text{NO})$ e da constante de força da ligação. Como já dito, as variações de $\nu(\text{NO})$ foram de 38 cm^{-1} para o $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, 40 cm^{-1} para o $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, e não foi observado variação para o $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$. Em trabalho prévio [43], a variação da frequência de estiramento, $\Delta\nu(\text{NO})$, foi correlacionada com a energia livre de Gibbs de transferência encontrando-se uma relação de linearidade, o que fez os autores deste trabalho proporem que $\Delta\nu(\text{NO})$ poderia ser um balizador da interação específica $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{x-}\text{—EO}$. Quanto maior $\Delta\nu(\text{NO})$, maior a intensidade da interação entálpica específica. Para um único complexo esta última proposta pode ser válida, porém, quando é estendida para outros pentacianonitrosilmetalatos com centros metálicos diferentes, $\Delta\nu(\text{NO})$ não pode ser diretamente relacionada à magnitude da interação $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{x-}\text{—EO}$. Isto fica evidente para o complexo $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ que apresenta todos os parâmetros termodinâmicos associados ao processo de transferência, menos negativos do que o ânion $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, e mesmo assim a variação de $\nu(\text{NO})$ é maior do que para o complexo com centro metálico Fe. Quanto maior a constante de força da ligação NO, maior deverá ser a variação da densidade eletrônica, para alterar o valor da constante de força. Com isso, mesmo o grupo nitrosil do $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ apresentando $\Delta\nu(\text{NO})$ igual a 40 cm^{-1} , o aumento da densidade eletrônica sobre a ligação NO, devida à interação com o par de elétrons livres dos oxigênios do PEO, provavelmente foi menor do que o aumento da densidade eletrônica sobre o NO do nitroprussiato. Porém, o aumento na densidade eletrônica do grupo NO do $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ provocou uma maior variação relativa da constante de força da ligação NO. Esta suposição explica porque a variação da frequência de estiramento do grupo nitrosil é maior para o complexo com centro metálico Mn, e os parâmetros termodinâmicos relativos à partição ($\Delta_{\text{tr}}H_{\text{cal}}^{\circ}$ e $\Delta_{\text{tr}}G^{\circ}$) indicarem que o complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ interage mais fortemente com os segmentos EO. Outro fato concordante, é a predominância de fatores entrópicos regendo o comportamento de partição do $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ e a não alteração de $\nu(\text{NO})$ quando o ânion complexo é solvatado pela água ou por PEO. Como a densidade eletrônica da ligação NO do complexo de Cr já é alta, a

interação do grupo NO do complexo $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ com os pares de elétrons livres dos átomos de oxigênio do PEO são muito pouco intensas, propiciando a não dominância dos fatores entálpicos no processo de partição deste ânion.

5-CONCLUSÕES

Neste trabalho foi descoberto um terceiro ânion complexo que se concentra preferencialmente na fase enriquecida em polímero quando particionado em SAB's formados por PEO4000, sulfatos (Li_2SO_4 e Na_2SO_4) e água. O processo de partição do ânion complexo $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, à semelhança do $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ [43,49], ocorre com diminuição de entalpia e entropia, dependendo fortemente dos fatores natureza do eletrólito formador do SAB e temperatura.

A maior preferência dos ânions complexos supracitados pela fase enriquecida em PEO, está associada à interação específica destes complexos (principalmente no sítio NO) com os segmentos EO do PEO via pares de elétrons livres dos átomos de oxigênio da cadeia polimérica. Neste processo interacional, o centro metálico determina o comportamento de partição alterando a magnitude das interações $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{x-}$ —EO devido ao efeito de retro-doação associado ao metal e aos orbitais π anti-ligantes do grupo nitrosil. Neste modelo de interação, foi proposto que o eletrólito formador do SAB afeta as interações do ânion complexo com o PEO através da formação de um pseudo-policação, o qual exerce um caráter intensificador da interação EO-complexo metálico.

Baseado nestas conclusões, fica evidente a necessidade de estudos posteriores, teóricos e experimentais, que elucidem em maiores detalhes, os mecanismos interacionais responsáveis pela partição de complexos do tipo $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{x-}$ em sistemas aquosos bifásicos.

Por fim, concluí-se que as interações intermoleculares entre os constituintes dos SAB's e os solutos particionantes exercem um papel determinante sobre o comportamento de partição. O conhecimento dos mecanismos das interações intermoleculares poderá viabilizar a utilização de

sistemas aquosos bifásicos, juntamente com espécies químicas de comportamento semelhante ao do nitroprussiato, para extração e purificação de materiais que, isoladamente nos SAB's, não se concentram predominantemente na fase enriquecida em polímero.

6-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Shimizu, T.; Hiraoka, Y.; Kikuchi, M.; Uehara, N.; *Anal. Sci.* **21**, **2005**, 1.
- [2] Karami, H.; Mousavi, M. F.; Yamini, Y.; Shamsipur, M.; *Anal. Chim. Acta*, **509**, **2004**, 89.
- [3] Venkateswaran, P.; Palanivelu, K.; *Separation and Purification Technology*, **40**, **2004**, 279.
- [4] Oliva, A.; Molinari, A.; Zuñiga, F.; Ponce, P.; *Microchim. Acta*, **140**, **2002**, 201.
- [5] Albertsson, P. Å.; *Partition of Cell Particles and Macromolecules*, 3rd Edition, Wiley, New York, **1986**.
- [6] Rogers, R. D.; Bauer, C. B.; Bond, A. H.; Zhang, J.; Jezl, M. L.; Roden, D. M.; Rein, S. D.; Chomko, R.R.; *Em Aqueous Biphasic Separations: Biomolecules to Metal Ion*; Rogers, R. D.; Eitman, M. A., eds; Plenum Press: London, **1995**.
- [7] da Silva, L. H. M. e Loh, W.; *Química Nova*, Vol 29, **2006**, 6, 1345-1351.
- [8] Beijerinck, M. W.; *Zbl. Bakt.* **2**, 627, **1896**, 698.
- [9] Beijerinck, M. W.; *Kolloid-Z.* **2**, 7, **1910**, 16.
- [10] Ostwald, W.; Hertel, R. H.; *Kolloid-Z.* **2**, 47, **1929**, 258.
- [11] Ostwald, W.; Hertel, R. H.; *Kolloid-Z.* **2**, 47, **1929**, 357.
- [12] Albertsson, P. Å. *Nature*, **177** (4513), **1956**, 771-774.
- [13] Coimbra, J. S. C; Giraldo-Zuñinga, A. D.; Minim, L. A.; Meireles, A. J. A.; Caderno Didático 95, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, **2003**.
- [14] Zaslavsky, B. Y.; *Aqueous Two Phase Partitioning: Physical Chemistry and Bioanalytical Applications*, Marcel Dekker: New York, **1995**.

- [15] Haraguchi, L. H.; Mohamed, R. S.; Loh, W.; Pessôa Filho, P. A.; *Fluid Phase Equilibria*, **215**, **2004**, 1-15.
- [16] Shang, Q. K.; Li, W.; Jia, Q.; Li, D. Q.; *Fluid Phase Equilibria*, **219**, **2004**, 195–203.
- [17] Platis, D.; Labrou, N. E.; *J. Chrom. A*, **1128**, **2006**, 114-124.
- [18] Li, S.; He, C.; Gao, F.; Li, D.; Chen, Z.; Liu, H.; Li, K.; Liu, F.; *Talanta*, **71**(2), **2007**, 784-789.
- [19] Chouyyok, W.; Wongmongkol, N.; Siwarungson, P.; Seeroong, N.; *Process Biochemistry*, **40**(11), **2005**, 3514-3518.
- [20] He, C.; Li, S.; Liu, H.; Li, Liu, Kien, F.; *J. Chrom. A*, **1082**, **2005**, 143-149.
- [21] Su, C. K.; Chiang, B. H.; *Process Biochemistry*, **41**(2), **2006**, 257-263.
- [22] Gautam, S.; Simon, L.; *Biochemical Engineering Journal*, **30**, **2006**, 104-108.
- [23] Boaglio, A.; Bassani, G.; Picó, G.; Nerli, B.; *J. Chrom. B*, **837**, **2006**, 18–23.
- [24] Benavides, J.; Mena, J. A.; Cisneros-Ruiz, M.; Ramírez, O. T.; Palomares, L. A.; Rito-Palomares, M.; *J. Chrom. B*, **842**, **2006**, 48–57.
- [25] da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H.; Mesquita, A. F.; do Nascimento, K. S.; Coimbra, J. S. R.; Minim, L. A.; *J. Chem. Eng. Data*, **50**, **2005**, 1457-1461.
- [26] Kjellander, R.; Florin, E. *J. Chem Soc, Faraday Trans 1*, **77**, **1981**, 2053-2077.
- [27] Cabezas Jr., H.; *J. Chrom. B*, **680**, **1996**, 3-30.
- [28] Jiang, J.; Prausnitz, J. M.; *J. Phys. Chem. B*, **104**, **2000**, 7197.
- [29] Johansson, H. O.; Karlström, G.; Tjerneld, F.; Haynes; C. A.; *J. Chrom. B*, **711**, **1998**, 3-17.

- [30] Pessoa Filho, P.A.; Mohamed, R.S.; *Process Biochemistry*, 39, **2004**, 2075-2083.
- [31] Rogers, R. D.; Bauer, C. B.; Bond, A. H.; *Sep. Sci. Technol*, 30 (7-9), **1995**, 1203-1217.
- [32] Rogers, R. D.; Zhang, J.; Griffin, S.T.; *Sep. Sci. Technol.* 32, (1-4), **1997**, 669-707.
- [33] Zaslavsky, B. Y.; *Anal. Chem.* 64, **1992**, 765 A.
- [34] Liu, C. L.; Kamei, D. T.; King, J. A.; Wang, D. I.C.; Blankschtein, D.; *J. Chrom. B*, 711, **1998**, 127-138.
- [35] Rogers, R. D.; Willauer, H. D.; Griffin, S. T.; Huddleston, J. G.; *J. Chrom. B*, 711(1-2), **1998**, 225.
- [36] Zavarova, T. I.; Shkinev; V. M.; Vorobeva; G. A.; Spivakov; B. Ya.; Zolotov, Yu. A.; *Mikrochim. Acta III*, **1984**, 449.
- [37] Paggioli, F. J.; *Extração de metais utilizando o sistema aquoso bifásico formado por copolímero tribloco e Na₂SO₄ na presença de diferentes extratantes*. 2005, 51f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil, **2005**.
- [38] Rogers, R. D.; Bond, A. H.; Bauer, C. B.; *Sep. Sci. Technol.* 28, **1993**, 139.
- [39] Rogers, R. D.; Bauer, C. B.; *J. Chrom. B*, 680, **1996**, 237-241.
- [40] Shkinev, V. M.; Molochnikova, N. P.; Spivakov, B. Y.; Myasoedov, B. F. *Em Aqueous Biphasic Separations: Biomolecules to Metal Ion*; Rogers, R. D.; Eitman M. A., eds.; Plenum Press: London, **1995**.
- [41] Rogers, R. D.; Bond, A. H.; Bauer, C. B.; *Sep. Sci. Technol.*, 28(5), **1993**, 1091-1126.
- [42] Rogers, R. D.; Bond, A. H.; Zhang, J.; Bauer, C. B. *Appl. Radiat. Isot.*, 47, No. 5/6, **1996**, 497-499.

- [43] 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*, **110**, **2006**, 23540-23546.
- [44] Florin, E. *Macromolecules*, **18**, **1985**, 360.
- [45] Moody, G. J.; Sad, B. B.; Tomas, J. D. R.; Kohnke, F. H.; Stodar, J. F.; *Analyst*, **113**, **1988**, 1295.
- [46] Ferreira, B. A.; Santos, H. F.; Bernardes, A. T.; Silva, G. G.; de Almeida, W. B. *Chem. Phys. Lett.*, **307**, **1999**, 95.
- [47] de Oliveira, M. G.; Langley, G. J.; Rest, A. J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 2013.
- [48] Francisco, K. R. *Estudo das Forças Motrizes que Regem a Partição dos Complexos $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ e $[Cr(CN)_5NO]^{3-}$ em SAB's Formados por Poli(óxido de etileno) e Sulfatos*. 2006, 56f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil, **2006**.
- [49] Cotton, F. A.; Manchamp, R. R.; Henry, R. J. M.; Young, R. C.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **10**, **1959**, 28-38.
- [50] Meyer, J. Z. *anorg. Chem.*, **81**, **1913**, 390.
- [51] Carvalho, C. P.; Coimbra, J. S. R.; Costa, I. A. F.; Minim, L. A.; da Silva, L. H. M.; Maffia, M. C. *J. Chem. Eng. Data*, **52**, **2006**, 351.
- [52] da Silva, L.H.M; Loh, W.; *J. Phy. Chem. B*, **104**, **2000**, 10069.
- [53] de Oliveira, R. M. *Equilíbrio de Fases de Sistemas Aquosos Bifásicos Compostos por Polietilenoglicol, Sulfato de Zinco, Sulfato de Cobre e Citrato de Sódio sob Diferentes Temperaturas*. 2006, 73f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil, **2006**.
- [54] Philipsen, J. A.; Claessens, H. A.; Lind, H.; Klumpeman, B.; German, A. L. *J. Chom. B*, **790**, **1997**, 101.

- [55] Boysen, R. I.; Wang, Y.; Keah, H. H.; Hearn, M. T. W.; *Biophys.*, **77**, **1999**, 79.
- [56] Mizoue, L. S.; Tellingheusen, J.; *Biophys. Chem.*, **110**, **2004**, 15.
- [57] MacGlashan, G. S.; Andreev, Y. G.; Bruce, P. G. *Nature*, **398**, **1999**, 792-794.
- [58] Fenske, R. F.; DeKock, R. L. *Inorg. Chem.* **11**(3), **1972**, 437-444.