



XVIII SIBEE

XVIII SIBEE

SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA

28/Agosto a 01/Setembro de 2011

BENTO GONÇALVES - RS - BRASIL

(Dall'Onder Grande Hotel)

**Anais do XVIII Simpósio
Brasileiro de Eletroquímica e
Eletroanalítica - SIBEE**



Luís Frederico Pinheiro Dick et al. (Org.)

Anais do XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica SIBEE

1ª edição

 EDITORA
UNIVATES

Lajeado, agosto de 2011

S612a

Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (18. : 2011 :
Lajeado, RS)

Anais do XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e
Eletroanalítica/ Luís Frederico Pinheiro Dick et al. (Org.) – Lajeado : Ed.
da Univates, 2011.
1983 p.:

ISBN 978-85-98611-98-3

1. Eletroquímica 2. Eletroanalítica 3. Química física I. Título

CDU: 544:061.3

Ficha catalográfica elaborada por Maristela Hilgemann Mendel CRB-10/1459



Coordenação e Revisão Final: Ivete Maria Hammes
Editoração: Bruno Henrique Braun e Marlon Alceu Cristófoli

Avelino Tallini, 171 - Bairro Universitário - Cx. Postal 155 - CEP 95900-000,
Lajeado - RS, Brasil Fone: (51) 3714-7024 / Fone/Fax: (51) 3714-7000
E-mail editora@univates.br / <http://www.univates.br/editora>

**As opiniões e os conceitos emitidos no livro, bem como a exatidão,
adequação e procedência das citações e referências, são de exclusiva
responsabilidade dos seus autores.**

ESTUDO DE MICROEMULSÕES POR MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA

Wolmir J. Böckel¹, Carla R. B. Mendonça², Yara P. da Silva¹, Clarisse M.S. Piatnicki¹

¹Instituto de Química – UFRGS, Porto Alegre - RS - Brasil. ² Centro de Ciências Químicas Farmacêuticas e de Alimentos - UFPel, Pelotas - RS - Brasil. sidcar@ufpel.edu.br

RESUMO: Visando avaliar alternativas para realizar a eletroanálise de amostras lipofílicas preparadas na forma de microemulsão, investigou-se o comportamento de um sistema microemulsionado simples, constituído de água, dodecil sulfato de sódio e pentanol por medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. Foram preparadas microemulsões de água em óleo (A/O) e de óleo em água (O/A) contendo 20, 30, 40, 50, 60 ou 70 % de água. Além do comportamento do meio, investigou-se a variação da permissividade com o teor de água na microemulsão. Os valores de capacitância permitiram avaliar a linearidade da relação entre permissividade e os teores de água no sistema, indicando que a técnica pode determinar a concentração de água em meios hidroorgânicos.

Palavras-chave: Microemulsões, Meios hidroorgânicos, Eletroanálise, Impedância, Permissividade.

INTRODUÇÃO

Na análise de amostras oleosas, em geral, a questão essencial diante da qual se coloca o analista é saber se os modelos teóricos consagrados da Química Analítica são transponíveis a estes meios, e, se afirmativo, em que condições experimentais, em particular no que se refere aos métodos eletroanalíticos, em geral de menor custo e maior rapidez em razão de sua especificidade [1].

Com o aumento da cadeia carbônica, a solubilidade no meio solvente, bem como a condutividade da solução, diminui drasticamente, porém, a preparação de uma amostra lipofílica na forma de microemulsão supera estas limitações, ampliando as possibilidades de emprego de técnicas eletroanalíticas [2,3].

Microemulsões (MEs) são sistemas compostos por, no mínimo, três componentes: água, um composto hidrofóbico e um surfactante, sendo necessária, frequentemente, a adição de um cosurfactante, normalmente um álcool de cadeia média [4]. Os sistemas são estáveis, apresentam boas propriedades condutoras e dissolvem simultaneamente substâncias hidrofóbicas e hidrofílicas [5]. Para avaliar a viabilidade do emprego de microemulsões na determinação de analitos em matrizes lipofílicas, torna-se necessária a investigação de seu comportamento eletroquímico num sistema microemulsionado simples, constituído de dodecilsulfato de sódio (SDS), pentanol e água, desta forma, este estudo objetivou avaliar os referidos sistemas por meio de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para o preparo das microemulsões empregou-se dodecil sulfato de sódio (SDS) 99 % (ACROS, New Jersey, USA) como surfactante. O cosurfactante utilizado foi 1-pentanol de pureza 99 % (ACROS, New Jersey, USA) e água destilada e deionizada. Todas as soluções, salvo especificação, foram preparadas em proporções mássicas.

- *Preparação de misturas contendo SDS e pentanol na razão ponderal 1:4 e água, em diferentes proporções:* Inicialmente preparou-se uma quantidade maior de solução de SDS/pentanol 1:4 com 10 % em água, sob agitação magnética. Na sequência, retiraram-se alíquotas desta solução às quais foram adicionadas porções de água a fim de atingir as percentagens de 20, 30, 40, 50, 60 e 70 % em água.

- *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE):* O primeiro experimento foi realizado com uma célula eletroquímica com 3 eletrodos de Pt, um de quasi-referência, um auxiliar e um ultramicroeletrodo (ume) de disco com 10 µm de diâmetro como eletrodo de trabalho. No estudo da permissividade do meio, as medidas foram realizadas empregando uma célula construída em laboratório formada por 3 eletrodos de Pt, a saber, os eletrodos de trabalho e quasi-referência, paralelos, permitindo a variação da distância entre eles, respectivamente, com 2 mm de diâmetro cada um e um contra eletrodo. O potencial utilizado foi de 0,000 V, a fim de evitar a ocorrência de alguma reação química. A faixa de frequência foi de 100 kHz a 10 mHz numa amplitude de 10 mV, utilizando-se um potenciostato PGSTAT30 da Autolab.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O diagrama de Nyquist obtido (Figura 1 a) mostra um arco capacitivo que não se completa em baixas frequências. Este arco é atribuído a uma resistência, em altas frequências, associada em paralelo a uma capacitância. A resistência está relacionada com a condutividade do meio enquanto a capacitância é consequência do alinhamento de cargas na dupla camada elétrica, na interface ume/solução. Na região de baixas frequências, observa-se uma função linear no gráfico de Nyquist, provavelmente devido a uma impedância relacionada a processos de transporte de massa, do seio da solução até a superfície do microeletrodo. Quanto maior o teor de água, maior a inclinação observada na região

de baixas frequências. Este comportamento está relacionado com a dificuldade do transporte de massa das gotículas da microemulsão, bem como com mudanças nas propriedades físico-químicas da solução (constante dielétrica, viscosidade e coeficiente de difusão). Pelo gráfico de Bode (Figura 1b), ao variar o teor de água de 10 a 70 % observa-se uma diminuição nos valores de resistência da solução, em altas frequências, e conseqüentemente um aumento na contribuição capacitiva, (Figura 1c) um comportamento que está relacionado principalmente à variação da constante dielétrica do meio.

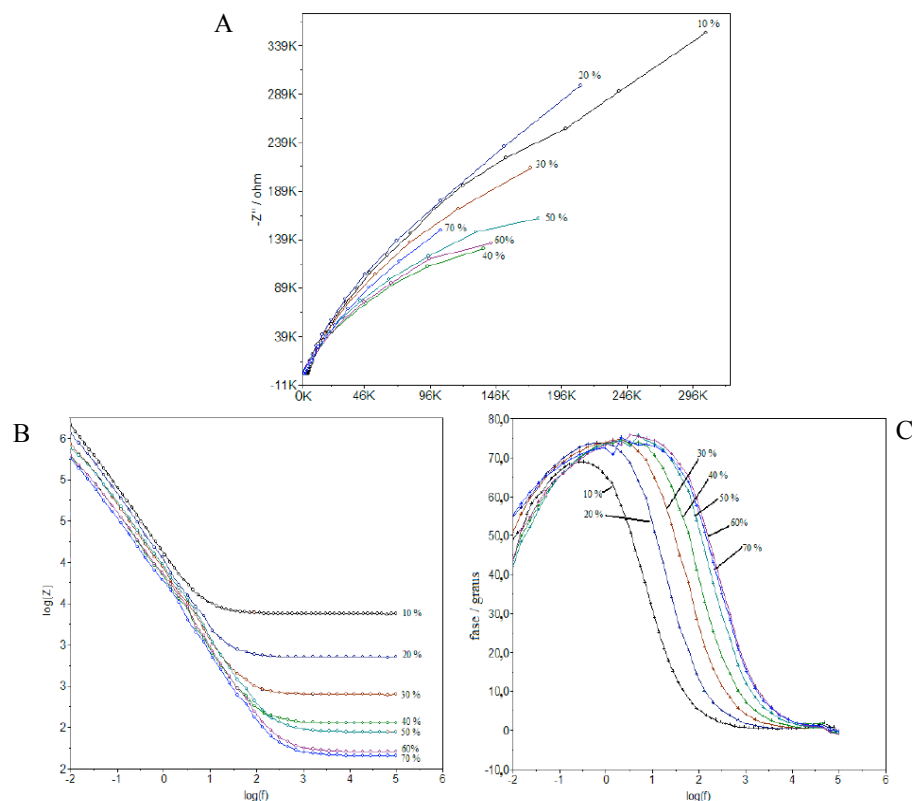


Figura 1. Diagramas de Nyquist (A) e Bode (B) e (C) de MEs de proporções constantes em SDS/1-pentanol 1:4, variando o teor de água entre 10 e 70%. Microeletrodo de trabalho de Pt com 10 μ m de diâmetro.

A fim de aprofundar o estudo do meio acima descrito, relativo à variação da permissividade com o teor de água, foi construída uma célula de três eletrodos de platina, dois eletrodos de disco com 2 mm de diâmetro, como trabalho e referência, respectivamente, paralelos, permitindo a variação da distância entre eles, e um contra-eletrodo. Uma representação esquemática desta célula pode ser visualizada na Figura 2. Os resultados são mostrados na Figura 3.

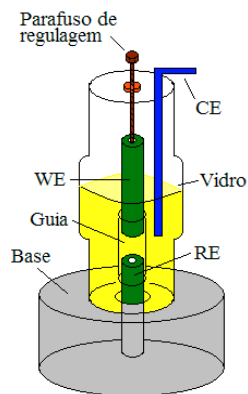


Figura 2. Representação esquemática da célula de três eletrodos de platina com distância variável entre o eletrodo de trabalho (WE) e o eletrodo de referência (RE). CE representa o contra eletrodo.

A equação que relaciona a permissividade com a capacitância é dada por:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r A / d \quad [\text{Eq. 1}]$$

Onde C, d e A representam respectivamente a capacitância, a distância entre as placas de um capacitor e a área das placas, onde ϵ_0 é a permissividade no vácuo e ϵ_r a permissividade relativa. A permissividade do meio é dada por:

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r \quad [\text{Eq. 2}]$$

Com as medidas de capacitância obtidas do gráfico de Bode para distâncias arbitrariamente escolhidas de 1; 2,5 e 4,5 mm entre os eletrodos de trabalho e referência verificou-se que a relação entre permissividade e o teor de água em microemulsões A/O é linear, e que os valores da permissividade relativa do meio aumentam com a distância entre os eletrodos para uma mesma composição em razão do aumento da capacitância.

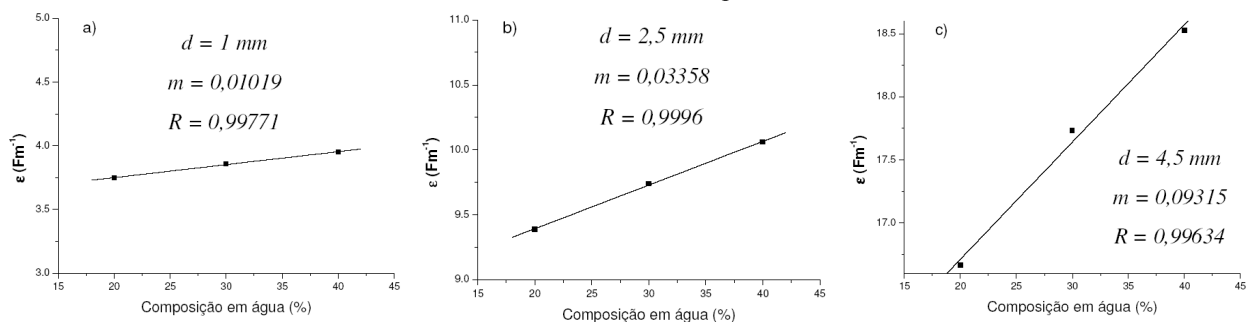


Figura 3. Variação da permissividade do meio com a composições das MEs A/O para diferentes distâncias (d) entre o eletrodos de disco de Pt de trabalho e o de referência, ambos com 2 mm de diâmetro, onde m e R representam a inclinação da reta e coeficiente de correlação, respectivamente. Distância entre os eletrodos de trabalho e referência a) 1 mm; b) 2,5 mm; c) 4,5 mm.

O aumento observado na inclinação da função permissividade do meio *versus* o teor de água com a distância entre os eletrodos indica a possibilidade de determinação de água em meios hidroorgânicos por medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

CONCLUSÕES

Empregando-se espectroscopia de impedância eletroquímica observou-se a diminuição nos valores de resistência e conseqüentemente o aumento na contribuição capacitiva dos sistemas com o aumento do teor de água no meio. O aumento observado na inclinação da função permissividade do meio *versus* teor de água, indica a possibilidade de determinação de água em meios hidro-orgânicos utilizando esta técnica.

AGRADECIMENTOS: a CAPES e CNPq.

REFERÊNCIAS

- [1] MENDONÇA, C.R.B.; SILVA, Y.P.; BÖCKEL, W.J.; SIMÓ-ALFONSO, E.F.; RAMIS-RAMOS, G.; PIATNICKI, C. M. S.; BICA, C. I. D. "Role of the co-surfactant nature in soybean w/o microemulsions", *J. Colloid and Interf. Sci.* 337:579 - 585, 2009.
- [2] MENDONÇA, C.R.B.; BICA, C. I. D.; SIMÓ-ALFONSO, E.F.; RAMIS-RAMOS, G.; PIATNICKI, C. M. S. "Physical chemical properties and kinetics of redox processes in water in soybean oil microemulsion", *J. Braz. Chem. Soc.* 19(4):775-781, 2008.
- [3] MENDONÇA, C.R.B., BICA, C. I. D., PIATNICKI, C. M. S., SIMÓ-ALFONSO, E.F., RAMIS-RAMOS, G. "Electrokinetic capillary chromatography in a polar continuous phase w/o microemulsion constituted by water, sodium dodecyl sulfate and n-pentanol", *Electrophoresis* 26:858 - 866, 2005.
- [4] SCHWUGER, M.J.; SCHOMÄCKER, R. "Microemulsions in Technical Processes", *Chem. Rev.* 95:849-864, 1995.
- [5] GULLÓN, J.S., MONTIEL, V.R., CLAVILIER, A., *J. Electroanal. Chem.* 273:554-555, 2003.