



XVIII SIBEE

# XVIII SIBEE

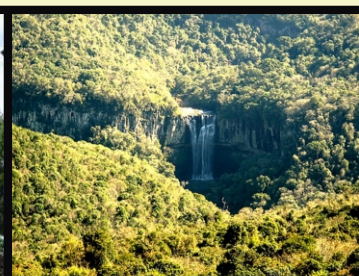
**SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA**

**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](mailto: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.**

# CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E RAIOS GEOMÉTRICOS DE MICROEMULSÕES

Wolmir José Böckel<sup>1</sup>, Carla R. B. Mendonça<sup>2</sup>, Clara I. D. Bica<sup>1</sup>, Clarisse M.S. Piatnicki<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química – UFRGS, Porto Alegre - RS - Brasil. <sup>2</sup>Centro de Ciências Químicas Farmacêuticas e de Alimentos - UFPel, Pelotas - RS - Brasil. [sidcar@ufpel.edu.br](mailto:sidcar@ufpel.edu.br)

**RESUMO:** Objetivou-se investigar o comportamento condutivo de um sistema microemulsionado simples em função do teor de água presente. Foi construído um diagrama de fases ternário empregando dodecilsulfato de sódio, pentanol e água de modo a definir a região de composições estáveis para cada sistema estudado. Assim, foram selecionadas sete composições, com teores de água que variaram de 20 até 70%, e realizadas medidas de condutividade elétrica e espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS). Observou-se uma tendência de correlação entre o raio da gotícula e a condutividade, porém o aumento destes parâmetros ocorreu com taxas de crescimento diferentes, especialmente na região de microemulsões de água em óleo. Avaliando-se a relação entre a derivada da curva relativa ao raio geométrico versus o teor de água na microemulsão, observou-se um ponto de inflexão, coerente com a região de inversão de fase (de A/O para O/A).

**Palavras-chave:** Microemulsões, Condutividade elétrica, Raios geométricos, SAXS, Diagrama de fases.

## INTRODUÇÃO

As microemulsões (ME) são líquidos micro-heterogêneos constituídos de óleo, água e surfactante, frequentemente em combinação com um cosurfactante, e apresentam características tais como transparência óptica, estabilidade termodinâmica e alto poder de solubilização [1]. Do ponto de vista micro estrutural, as ME podem ser do tipo água em óleo (A/O), bicontínua ou óleo em água (O/A). Estes sistemas apresentam uma ampla variedade de aplicações, entre outras nas indústrias farmacêutica [2,3] e de cosméticos [4]. O emprego destas para fins eletroanalíticos de amostras lipofílicas vem sendo estudado por pesquisadores deste grupo [5,6], especialmente pela possibilidade de aumento da condutividade elétrica destes meios em relação ao meio orgânico simples. A maior condutividade elétrica de microemulsões tem sido explicada pelo fato de gotículas nanométricas admitirem um excesso de carga, negativa ou positiva, as quais migram sob a ação de um campo elétrico. A magnitude da condutividade deve permanecer constante frente a diluições, porque está diretamente relacionada com o valor médio das cargas no interior da gotícula [7].

Este trabalho objetivou avaliar o comportamento condutivo de microemulsões e sua relação com a dimensão das gotículas que o compõem. Para tanto, preparou-se um sistema microemulsionado simples, constituído de dodecilsulfato de sódio (SDS), pentanol e água, construiu-se o diagrama de fases, e selecionaram-se composições com diferentes teores de água, desde 20 até 70 %, com a intenção de estudar o comportamento de sistemas A/O, bicontínuos e O/A.

## 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.

- *Construção do diagrama de fases:* A construção do diagrama de fases foi iniciada com uma solução de pequeno volume nas proporções de SDS/pentanol e água numa extremidade da região de limite de miscibilidade; com o auxílio de uma balança analítica de marca Sartorius e um agitador magnético de marca Metrohm, monitorou-se visualmente a miscibilidade das soluções com a adição de proporções previamente calculadas de cada componente do diagrama, registrando-se cada ponto num diagrama de fases.

- *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.

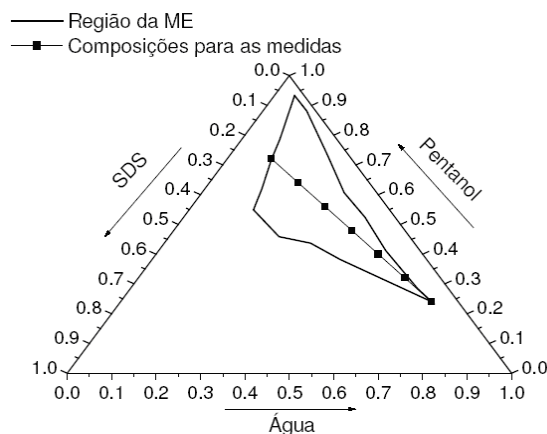
- *Condutividade elétrica das MEs:* As medidas foram realizadas em um condutivímetro da Metrohm, modelo 712 o qual foi aferido com uma solução de KCl 0,01 mol L<sup>-1</sup> de condutividade 1,413 mS a 25 °C.

- *Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS):* O raio geométrico das gotículas de água nas microemulsões foi determinado por espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) no Laboratório Nacional de Luz Sinchrotron em Campinas-SP, utilizando a linha D11A-SAXS1 com  $\lambda=1,608 \text{ \AA}$  e uma fenda de 732,5 mm.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

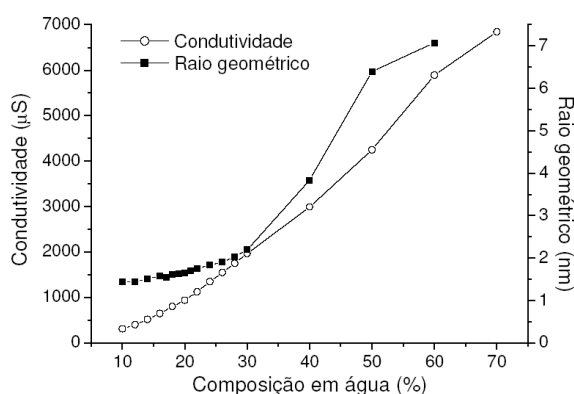
Foi construído um diagrama de fases ternário, de modo a definir a região de composições estáveis para cada sistema estudado. Para o estudo dos parâmetros físico-químicos do meio solvente, como condutividade elétrica, raio geométrico e carga das gotículas de MEs em um sistema ternário simples contendo SDS e pentanol na razão ponderal 1:4 e água, em diferentes proporções.

O diagrama de fases para o sistema SDS, pentanol e água mostrou a formação de MEs em uma ampla região, sendo selecionadas composições de MEs correspondentes aos pontos localizados sobre a reta indicada na Figura 1.



**Figura 1.** Diagrama de fases para o sistema ternário 1-pentanol, SDS e água; —●— reta abrangendo proporção constante de SDS/pentanol de 1:4 e teor de água variável.

A Figura 2 mostra a variação do raio geométrico, obtido por medidas de SAXS, e da condutividade elétrica das gotículas de MEs do sistema contendo SDS:1-pentanol na proporção de 1:4 em função do teor de água na ME. Observa-se uma tendência de correlação no comportamento entre o raio da gotícula e a condutividade, porém o aumento destes parâmetros apresenta taxas de crescimento diferentes. Na região entre 10 e 30 % em água, aproximadamente, verifica-se um pequeno aumento nos valores do raio geométrico das microemulsões. Este comportamento, frente à maior inclinação dos valores de condutividade, pode ser atribuído a um aumento do número de gotículas nas microemulsões com a adição de água. Observa-se uma tendência semelhante da ME a partir da região bicontínua. Entre 30 e 50 % de água, aproximadamente, os valores de condutividade tendem a seguir a mesma inclinação da curva correspondente ao raio geométrico. Como a condutividade é inversamente proporcional ao raio, este comportamento pode estar sendo governado essencialmente pelo aumento da permissividade relativa do meio, a qual é modificada gradualmente pela adição de água.



**Figura 2.** Variação do raio geométrico e da condutividade com relação ao percentual de água em misturas de água e 1:4 SDS/1-pentanol a  $25 \pm 1$  °C.

A relação entre a derivada da curva relativa ao raio geométrico *versus* o teor de água na microemulsão (Figura 3) mostra um ponto de inflexão no gráfico, que é atribuído à região de inversão da microemulsão, de A/O para O/A, em concordância com o aumento do teor de água expresso na Figura 1.

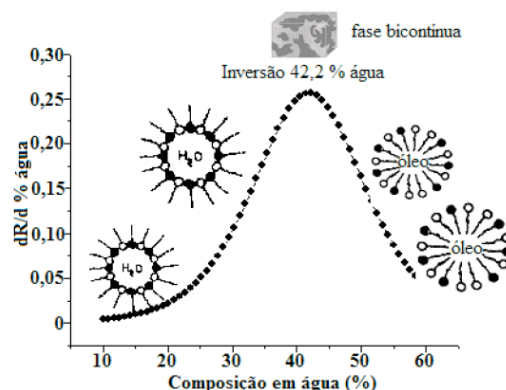


Figura 3. Relação entre a derivada da curva relativa ao raio geométrico *versus* teor de água para MEs constituídas de SDS/1-pentanol 1:4 e água, a  $25 \pm 1$  °C.

Na determinação do ponto de inversão, utilizando-se a derivada dos valores do ajuste sigmoideal, conforme Figura 3, os valores do raio geométrico e de condutividade são coerentes ao indicar para este ponto teores de água de 42,2 % e de 47,6 %, estes valores foram obtidos por métodos diferentes e a partir de um pequeno número de ensaios. Por outro lado, o ponto central da reta traçada no domínio de MEs da Figura 1 confirma esta mesma ordem de grandeza para o teor de água.

## CONCLUSÕES

O domínio de microemulsões para diversas composições do sistema pentanol, dodecilsulfato de sódio e água foi determinado através do diagrama de fases. Para algumas composições selecionadas no interior deste domínio observou-se uma tendência de correlação no comportamento entre a variação do raio das gotículas e da condutividade elétrica com o teor de água.

Ao aumentar o teor de água na microemulsão, tanto o raio das gotículas como a condutividade elétrica dos sistemas aumentou, ainda que, na região de microemulsão A/O os valores não cresceram na mesma proporção.

Avaliando-se a relação entre a derivada da curva relativa ao raio geométrico *versus* o teor de água na microemulsão, observou-se um ponto de inflexão, coerente com a região de inversão de fase (de A/O para O/A).

**AGRADECIMENTOS:** a CAPES e CNPq.

## REFERÊNCIAS

- [1] BOSO R.L., BELLIN M.S., MIKSYK I., DEYL Z. "Microemulsion electrokinetic chromatography with different organic modifiers: separation of water- and lipid-soluble vitamins", *J. Chromatogr. A.* 709(1):11-19, 1995.
- [2] MIOLA M. F., SNOWDEN M. J., ALTRIA K. D. "The use of microemulsion electrokinetic chromatography in pharmaceutical analysis", *J. Pharm. Biom. Anal.* 18:785-797, 1998.
- [3] FORMARIZ T. P., URBAN M. C. C., da SILVA JÚNIOR A. A., GREMIÃO M. P. D., de OLIVEIRA A. G.; Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos", *Rev. Bras. Ciênc. Farm.*, 41(3):301-313, 2005.
- [4] HUANG HY., LAI YC., CHIU CW., YEH JM.; Comparing micellar electrokinetic chromatography and microemulsion electrokinetic chromatography for the analysis of preservatives in pharmaceutical and cosmetic products. *J. Chromatogr. A.* 993(1-2):153-164, 2003.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] EICKE H.F., BORKOVEC M., DAS-GUPTA B.; "Conductivity of a Water-in-Oil Microemulsion: a Quantitative Charge Fluctuation Model", *J. Phys. Chem.* 93:314-317, 1988.