



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) (21) **PI 0503493-0 A**



(22) Data de Depósito: 02/08/2005  
(43) Data de Publicação: 20/03/2007  
(RPI 1889)

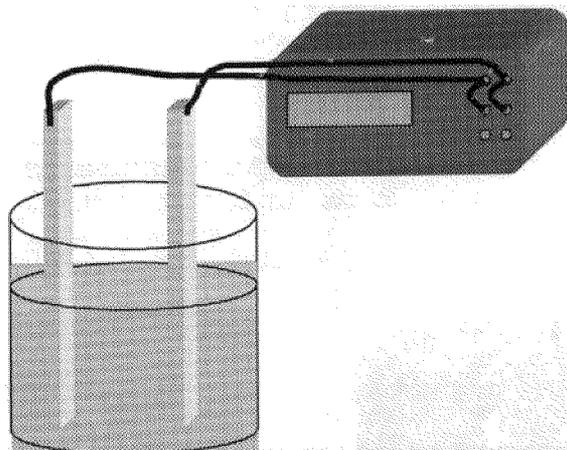
(51) Int. Cl<sup>7</sup>.:  
G01R 27/14

(54) Título: **USO DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA PARA A DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE MICELAR CRÍTICA**

(71) Depositante(s): Universidade Federal de Pernambuco  
(BR/PE)

(72) Inventor(es): Celso Pinto de Melo, Helinando Pequeno de Oliveira

(57) Resumo: "USO DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA PARA A DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE MICELAR CRÍTICA". 'DETERMINAÇÃO DA concentração micelar crítica PELO USO DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA'. A presente invenção se refere à aplicação da técnica de espectroscopia de impedância para a determinação da concentração micelar crítica de surfactantes iônicos e não-iônicos. O ajuste dos dados experimentais por um circuito contendo um elemento de fase constante em paralelo a um resistor permite que se tenham definidas duas regiões de comportamento linear distinto para a curva característica  $R_{CPE}$  versus concentração. O valor específico da concentração do surfactante em que ocorre a interseção entre essas duas diferentes derivadas (ou seja, a 'quebra' nas retas) coincide com a concentração micelar crítica e é também o ponto em que se tem um máximo no gradiente de variação na impedância medida (uma condição que se reconhece como necessária para a proposta de uma nova técnica na descrição do fenômeno de agregação). Esta técnica pode ser aplicada também ao estudo da concentração de agregação crítica (CAC), típica de corantes, além do estudo de agregação em sistemas compostos por moléculas anfífilas (como derivados de retina).





## **“USO DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA PARA A DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE MICELAR CRÍTICA”**

A patente de invenção consiste no levantamento do espectro de impedância de uma solução contendo quantidades crescentes do surfactante a ser analisado em um determinado volume de solvente padrão. Para tanto, em um béquer que contém uma quantidade inicial da solução de interesse, com a presença do surfactante em baixa concentração, são introduzidas duas lâminas de aço inoxidável que devem ser mantidas paralelas entre si a uma distância constante, como mostra a Fig. 1. Entre tais lâminas, é feita a aplicação de um potencial oscilante no tempo na forma senoidal, com freqüências que variam de maneira controlada na faixa de 1Hz a 1MHz . A partir do levantamento das partes real e imaginária da impedância tem-se o perfil da resposta das cargas livres e ligadas na solução sob teste.

Partindo de uma solução contendo apenas água deionizada, é feita a introdução de alíquotas de 100 $\mu$ L de uma solução-mãe do surfactante sob teste, com concentração bem superior à concentração micelar crítica. De tal forma é possível atingir a concentração micelar crítica na solução aquosa com um mínimo de solução-mãe dispersa na mesma. (A hipótese de que a introdução de alíquotas em solução poderia vir a afetar a própria medida da concentração micelar crítica foi eliminada pela realização de testes “em branco”, ou seja, usando-se volumes idênticos de água deionizada apenas - ao invés de uma dada quantidade de surfactante - que mostraram serem desprezíveis os efeitos do aumento no volume da solução original sobre o valor da concentração micelar crítica a ser determinado.)

A partir de cada alíquota dispersa da solução-mãe em água são determinados os valores das partes real ( $Z'$ ) e imaginária ( $Z''$ ) da impedância. Na Fig. 2 é apresentado um mapa tridimensional que relaciona o termo referente à polarização com a freqüência do campo

elétrico e a concentração do surfactante. Como podemos perceber, o mesmo apresenta uma zona de máximos para concentrações superiores à conhecida concentração micelar crítica para o dodecil sulfato de sódio (8mM). Montando um diagrama de Nyquist ( $Z''$  x  $Z'$ ) para cada concentração analisada, é feito o ajuste dos dados para um circuito em paralelo contendo um elemento resistivo e outro elemento genérico denominado elemento de fase constante, cuja impedância é dada por  $Z_{CPE} = A/(j\omega)^\alpha$ . A importância da utilização desse elemento advém do fato de que com isso se torna possível uma generalização dos parâmetros do modelo de Debye. Dessa forma, efeitos do tipo transporte de massa (caso especial em que  $\alpha=0,5$ ) podem ser identificados. Tais fenômenos, que são refletidos em deformações no semicírculo característico do diagrama de Nyquist, não poderiam ser identificados e seriam completamente ignorados caso a análise tivesse sido baseada no modelo de Debye (no qual o parâmetro  $\alpha$  é admitido como constante e igual a 1).

Temos que, com a utilização combinada da espectroscopia de impedância e de uma interpretação dos resultados baseada no modelo de CPE, a medida da concentração micelar crítica se torna mais precisa, o que se deve à maior riqueza de fenômenos associados à interação entre soluto e solvente que passam a ser levados em conta. Dessa maneira, ao traçarmos a curva característica da resistência  $R_{CPE}$  versus a concentração de surfactante, obtemos duas regiões de comportamento linear bem definido, mas que exibem uma perceptível quebra dessa linearidade na região da concentração micelar crítica, como mostram as Figs. 3 e 4, tanto no caso de um surfactante não-iônico quanto iônico, respectivamente. De fato, ao calcularmos a segunda derivada da grandeza medida como função da variação da concentração do surfactante, o gradiente passa por um mínimo (Fig. 5). Nessa figura temos na ordenada da esquerda o termo referente à

resistência  $R_{CPE}$  para a solução de dodecil sulfato de sódio e na ordenada da direita o resultado da segunda derivada desses dados com relação à concentração do surfactante (eixo x). Esse é um comportamento que é teoricamente reconhecido como o esperado para uma grandeza que possa vir a ser usada para a determinação da concentração micelar crítica.



## REINVIDICAÇÃO

### **“USO DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA PARA A DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE MICELAR CRÍTICA”**

- 5 1) “DETERMINAÇÃO da CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA PELO USO DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA”, através de um novo método baseado na aplicação da técnica de espectroscopia dielétrica (assim como o uso do modelo de elemento de fase constante) que pode não apenas ser usado para determinação da concentração micelar crítica de surfactantes iônicos e não-iônicos, mas também para o estudo dos processos de agregação nesses sistemas.
- 10 2) De acordo com a reivindicação (1), este método é aplicável a qualquer combinação de surfactantes e solventes, independentemente da natureza polar ou apolar de cada um deles.
- 15 3) O uso dos parâmetros do modelo CPE na reivindicação (1) refere-se a um tratamento teórico dos dados obtidos que resulta em uma curva característica de uma grandeza versus concentração cuja variação é definida como condição adequada para a determinação da concentração micelar crítica (identificação da máxima variação do gradiente da resistência no modelo de CPE).
- 20 4) O uso do modelo CPE na reivindicação (1) é válido também na determinação da concentração de agregação crítica (CAC) que ocorre para processos de agregação em corantes como o alaranjado de metila.
- 25

**DESENHOS**

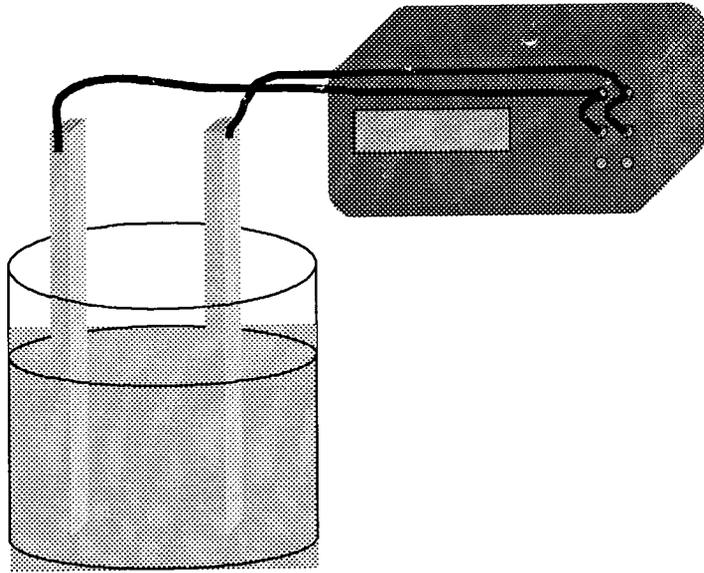


FIGURA 1

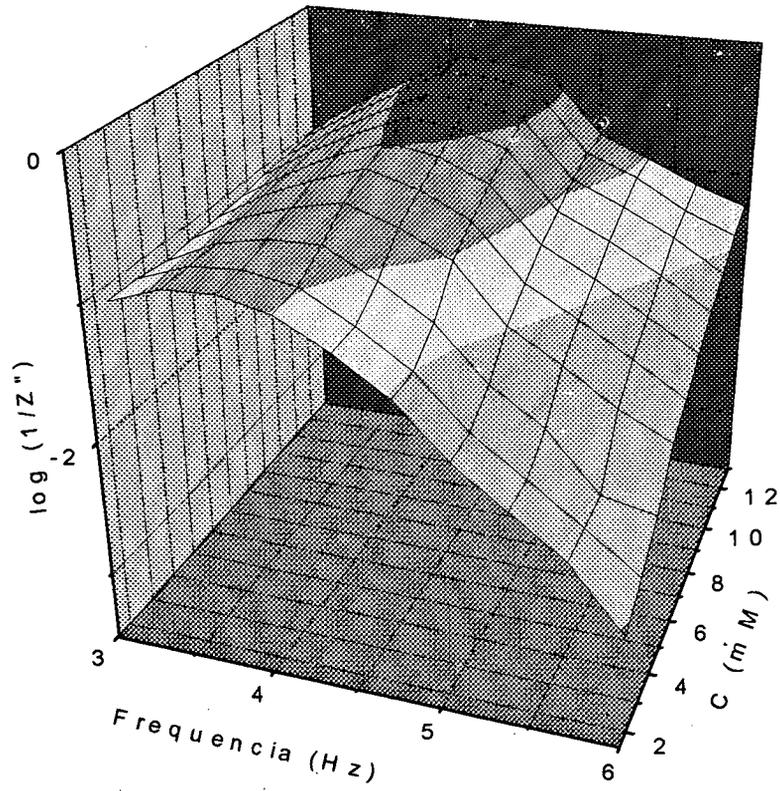


FIGURA 2

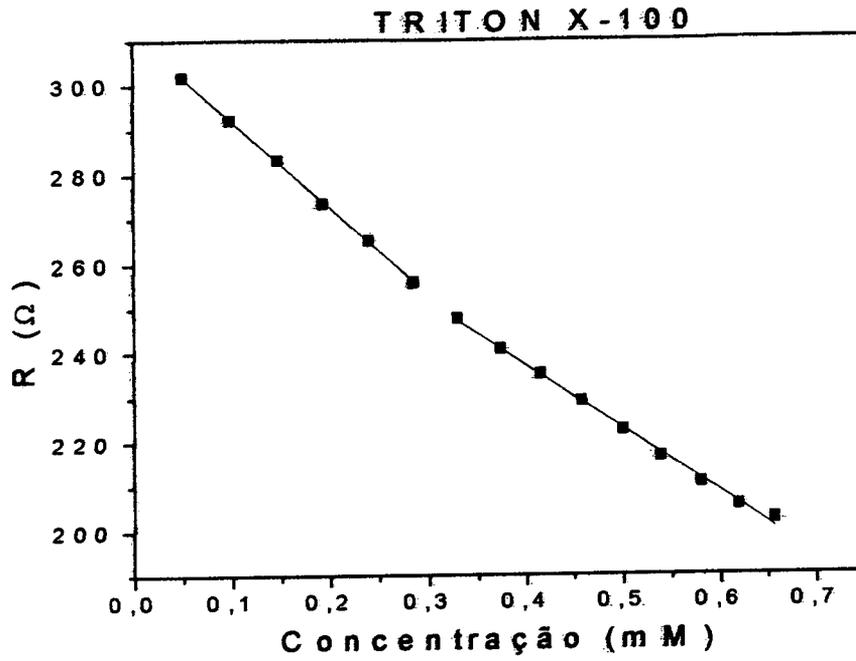


FIGURA 3

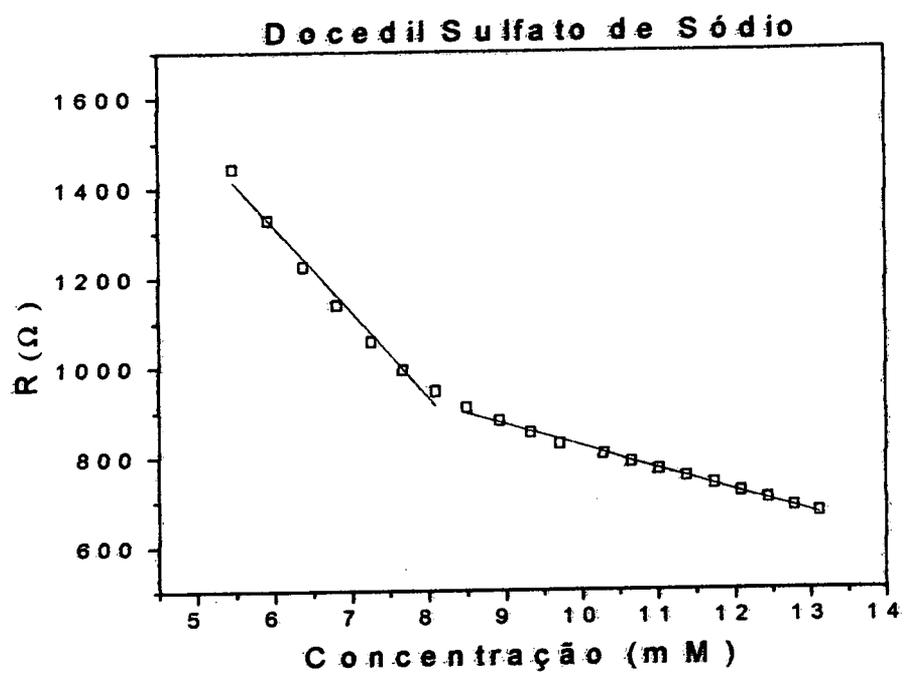


FIGURA 4

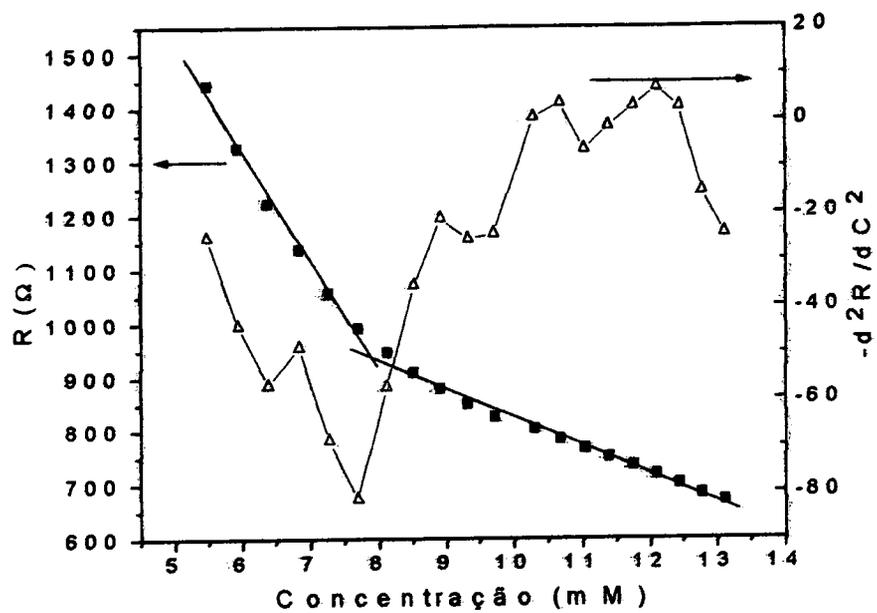
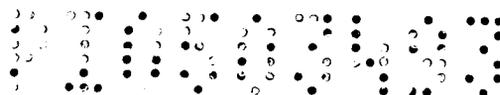


FIGURA 5.



## RESUMO

### **Patente de invenção: “USO DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA PARA A DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE MICELAR CRÍTICA”**

5           “DETERMINAÇÃO DA concentração micelar crítica PELO USO DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA”. A presente invenção se refere à aplicação da técnica de espectroscopia de impedância para a determinação da concentração micelar crítica de surfactantes iônicos e não-iônicos. O ajuste dos dados experimentais por um circuito contendo um elemento de fase constante  
10 em paralelo a um resistor permite que se tenham definidas duas regiões de comportamento linear distinto para a curva característica  $R_{CPE}$  versus concentração. O valor específico da concentração do surfactante em que ocorre a interseção entre essas duas diferentes derivadas (ou seja, a “quebra” nas retas) coincide com a concentração micelar crítica e é também o ponto em  
15 que se tem um máximo no gradiente de variação na impedância medida (uma condição que se reconhece como necessária para a proposta de uma nova técnica na descrição do fenômeno de agregação). Esta técnica pode ser aplicada também ao estudo da concentração de agregação crítica (CAC), típica de corantes, além do estudo de agregação em sistemas compostos por  
20 moléculas anfífilas (como derivados de retinal).