



FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

TRANSFERÊNCIA IÓNICA EM INTERFACES LÍQUIDO/LÍQUIDO MODIFICADAS

**MARIA CRISTINA ALEXANDRE
GIL SARAIVA MARTINS**

**DISSERTAÇÃO PARA DOUTORAMENTO EM QUÍMICA
NA FACULDADE DE CIÊNCIAS
DA UNIVERSIDADE DO PORTO**

Porto 2002



FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

TRANSFERÊNCIA IÓNICA EM INTERFACES LÍQUIDO/LÍQUIDO MODIFICADAS

**MARIA CRISTINA ALEXANDRE
GIL SARAIVA MARTINS**

**DISSERTAÇÃO PARA DOUTORAMENTO EM QUÍMICA
NA FACULDADE DE CIÊNCIAS
DA UNIVERSIDADE DO PORTO**

Porto 2002

Aos meus pais

i Agradecimentos

Aos que tornaram esta dissertação possível:

Ao Professor Doutor António Fernando Sousa da Silva, pela orientação e discussão crítica do trabalho e por todo o incentivo nos momentos mais difíceis.

Ao Prof. Doutor Hubert H. Girault por me ter proporcionado as melhores condições para a execução do trabalho efectuado no departamento de electroquímica da Escola Politécnica Federal de Lausanne.

Aos meus colegas do grupo de electroquímica, e a todos os outros meus amigos por toda a amizade e apoio facultado durante a execução deste trabalho. Um agradecimento especial cabe à Helena e ao Carlos pelos longos “brainstorming”.

À Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, pela bolsa concedida e por todas as facilidades que me proporcionaram para a realização do trabalho experimental.

Aos meus pais e restante família por toda a dedicação e amor que manifestaram em todos os momentos.

A todos os que contribuíram para este trabalho aqui deixo o meu sincero obrigado.

ii Resumo

A electroquímica das interfaces moleculares tem suscitado muito interesse nas últimas décadas devido aos rápidos avanços tanto nas teorias como na experimentação. As correntes da Química-Física moderna têm realçado o estabelecimento de modelos relacionados com a reactividade e estrutura das interfaces e de processos de modificação da interface como forma de elucidar detalhes na organização molecular ou nos mecanismos de reacções interfaciais de transferência de carga.

Neste âmbito, o trabalho realizado centrou-se no estudo de propriedades de interfaces electroquímicas líquido/líquido modificadas. Modificaram-se as interfaces referidas utilizando adsorção de fosfolípidos e de iões e alterando a viscosidade de uma das fases adicionado um gelificante.

A adsorção de fosfolípidos foi estudada avaliando os efeitos do pH da solução aquosa, da natureza do solvente orgânico, do catião do electrólito da solução aquosa e do tamanho da cadeia alifática do fosfolípido. Os resultados obtidos permitiram concluir que a adsorção pode ser descrita pela isotérmica de Frumkin e foi possível estabelecer os domínios de potencial em que se forma uma camada saturada de dilauroilfosfatidilcolina, DLPC (C_{12}) e de distearoilfosfatidilcolina, DSPC (C_{18}). No caso da camada de DSPC verificou-se a ocorrência de uma transição, na sua estrutura, de líquido expandido para líquido condensado. Verificou-se que a estrutura da camada líquida expandida envolve solvente que se encontra entre as cadeias alifáticas dos fosfolípidos. O carácter amfifílico do fosfolípido não se revelou de um modo claro nas propriedades da interface que foram medidas. A controvérsia existente na literatura relativa aos valores elevados de capacidade obtidos em potenciais mais positivos, foi esclarecida através do estudo do efeito do catião do electrólito de suporte da fase aquosa na adsorção, concluindo-se que se trata de um pico de adsorção/desorção do fosfolípido.

O efeito das modificações de estrutura interfacial na reactividade, e, em particular, na velocidade de transferência iónica entre as duas fases, foi estudado avaliando-se as constantes de velocidade de transferência de dois iões – tetrametilamónio e perclorato – através das camadas compactas de DLPC e DSPC, tendo-se obtido valores idênticos aos existentes na literatura. As camadas de fosfolípidos adsorvidas são transparentes à transferência das duas espécies ensaiadas, com excepção da transferência do ião tetrametilamónio através de uma camada de DSPC. A razão para este facto poderá ser o resultado de interacções hidrodinâmicas entre os fosfolípidos e os iões relacionadas com o tamanho e/ou a carga desses iões.

A modificação da interface por adsorção específica de cátions do electrólito de suporte da fase orgânica foi estudada utilizando um sistema de gota suspensa. A interface em forma de uma gota facilita a medição da tensão superficial, pois relaciona-se esta grandeza com as coordenadas do perfil da gota utilizando a equação de Laplace. Obtiveram-se as curvas electrocapilares que permitiram observar um aumento da adsorção específica de iões na interface água/1,2-DCE com a diminuição do tamanho do catião do electrólito da fase orgânica na ordem $\text{TOA}^+ < \text{THpA}^+ < \text{THA}^+ < \text{TBA}^+$. Estes resultados são consistentes com o modelo de adsorção, anteriormente proposto, construído utilizando as curvas de capacidade diferencial. Esta concordância suporta a validade do modelo da interface em que se considera a existência de uma zona interfacial de solvatação mista.

Modificou-se a viscosidade de uma das fases líquidas da interface adicionando-lhe um gelificante, o que tornou mecanicamente mais estável a interface e facilitou o seu suporte num conjunto de microfuros. As interfaces assim preparadas foram utilizadas no estudo de transferência simples de iões de metais preciosos, Rh(III), Pt(IV) e Au(III), e na transferência assistida do ião Zn(II) por 5,6-difenil-3-(2-piridil)-1,2,4-triazina, DPT. Do conjunto de resultados obtidos foi possível desenhar um processo de electroextracção dos iões de metais preciosos e verificar as condições operacionais do conceito de excesso de espécies em processos electroquímicos de transferência iónica. Utilizaram-se a espectroscopia de impedância electroquímica e a cronocoulometria para determinar velocidades de transferência iónica.

iii Abstract

The electrochemistry of the molecular interfaces has attracted a great deal of interest in the last decades due to the fast advances in theories as well as in the experimentation. The chains of modern Physical Chemistry have enhanced the establishment of models related to the reactivity and the structure of the interfaces and processes of interface modifications as form to elucidate details in the molecular organization or in the mechanisms of interfacial ionic transfer reactions.

In this scope, this work was directed to the study of properties of modified electrochemical liquid/liquid interfaces. The mentioned interfaces were modified by promoting the adsorption of phospholipids and ions and changing the viscosity of one of the phases adding a gellify.

The adsorption of phospholipids was studied evaluating the effect of pH of the aqueous solution, the nature of the organic solvent, the cation size of the aqueous phase

electrolyte and the length of the aliphatic chain of the phospholipid. The results obtained had allowed to conclude that the adsorption can be described by the Frumkin isotherm and was possible to establish the potential domains where a saturated layer of dilauroilfosfatidilcolina, DLPC (C12) and of distearoilfosfatidilcolina, DSPC (C18), were formed. In the case of the DSPC layer the transition of expanded liquid to condensed liquid was observed. It was verified that the structure of the expanded liquid layer involves solvent that was located between the aliphatic chains of the phospholipids. The phospholipid amphiphilic character was not shown clearly on the interface properties that were measured. The existing controversy in the literature to the high values of capacity obtained at more positive potentials, was clarified through the study of the effect of the cation size of the aqueous phase electrolyte on the adsorption, concluding that it was related to a peak of phospholipid adsorption/desorption.

The effect of the modifications of interfacial structure on the reactivity, and, in particular, on the rate of ionic transfer between two phases, was studied evaluating the constant rate of the transfer of two ions – tetramethylammonium and perchlorate – through the compact layers of DLPC and DSPC, which have identical values to the existing ones in literature. The adsorbed phospholipid layers are transparent to the transfer of the two assayed species, with exception of the transfer of the ion tetramethylammonium through a DSPC layer. The reason for this fact could be the result of hydrodynamic interactions between phospholipids and ions related to the size and/or the charge of these ions.

The modification of the interface with the specific adsorption of cations of the organic phase electrolyte was studied using a suspended drop system. The interface with a drop form facilitates the measurement of the superficial tension, as the Laplace equation relates this quantity to the coordinates of the drop profile. The electrocapillary curves obtained allowed to observe an increase of the specific ion adsorption in the interface water/1,2-DCE with the decrease of the cation size of the organic phase electrolyte in order $\text{TOA}^+ < \text{THpA}^+ < \text{THA}^+ < \text{TBA}^+$. These results are consistent with the constructed adsorption model previously proposed using the curves of differential capacity. This agreement supports the validity of the interface model where the existence of an interfacial mixing solvation zone is considered.

The viscosity of one of the interface liquid phases was modified by the addition of a gellify, which improves the mechanical stability of the interface and facilitates its support on an ensemble of microholes. These interfaces were used in the study of simple transfer of precious metal ions, Rh(III), Pt(IV) and Au(III), and in the assisted transfer of ion Zn(II) by 5,6-diphenyl-3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazine, DPT. With the set of the results obtained it was possible to draw a process of electroextraction of precious metals ions and to verify the operational conditions of the concept of excess of species in electrochemical ionic transfer processes. Electrochemical impedance spectroscopy and chronocoulometry were used to determine ionic transfer rates.

iv Résumé

L'électrochimie des interfaces moléculaires a suscité beaucoup d'intérêt dans les dernières décennies à cause des avancements rapides dans les théories et dans l'espérimentation. Les courants de la chimie-physique modernes ont mis en valeur l'établissement de modèles en rapport avec la réactivité et la structure des interfaces et de procédé de modification de l'interface comme forme de clarifier des détails dans l'organisation moléculaires ou dans les mécanismes de réaction interfaciales de transfert de charge.

Dans cette sphère d'activité, le travail réalisé s'est centré sur l'étude des propriétés des interfaces électrochimiques liquide/liquide modifiées. Les interfaces citées ont été modifiées en utilisant l'adsorption de phospholipides et d'ions et en modifiant la viscosité d'une des phases en ajoutant un gelifiant.

L'adsorption de phospholipides a été étudiée en évaluant les effets de la nature du solvant organique, du pH de la solution aqueuse, du cation de l'électrolyte de la solution aqueuse et le longueur de la chaîne hydrocarbonée du phospholipide. Les résultats obtenues permettent de conclure que l'adsorption peut être décrite par l'isothermique de Frumkin et ont permis d'établir des domaines de potentiel dans les quels une couche saturée de dilauroylphosphatidylcholine, DLPC (C_{12}) ou de distéarylphosphatidylcholine, DSPC (C_{18}) se contitue. Dans le cas de la couche de DSPC l'occurrence d'une transition de liquide expansé dans un liquide condensé, a été observée. On a vérifié que la structure de la couche dans la phase liquide expansé entoure le solvant qui se trouve entre les chaînes hydrocarbonée des phospholipides. Le caractère amphiphile du phospholipide ne se voit pas clairement dans les propriétés de l'interface qui ont été mesurées. La polémique existente dans la littérature, relative aux valeurs élevées de capacité obtenus dans des potentiels les plus positives, a été éclairée par l'étude de l'effet du cation de l'électrolyte de la solution aqueuse dans l'adsorption, concluant qu'il s'agit d'un pic d'adsorption/désorption du phospholipide.

L'effet des modifications de structure interfaciel dans la réactivité, et, particulièrement, dans la vitesse de transfert ionique entre les deux phases a été analysé en évaluant les constantes de vitesse de transfert de deux ions – le tetramethylammonium et le perchlorate – à travers les couches compactes de DLPC et DSPC, en obtenant des valeurs identiques à celles existentes dans la littérature. Les couches de phospholipides adsorbés sont transparentes au transfert des deux espèces essayées, à l'exception du transfert de tetramethylammonium à travers une couche de

DSPC. Le motif du fait peut être le résultat des interactions hydrodynamiques entre les phospholipides et les ions, en rapport avec la taille et/ou la charge de ces mêmes ions.

La modification de l'interface par adsorption spécifique de cations de l'électrolyte support de la phase organique a été étudiée en utilisant un système de goutte pendante. L'interface en forme de goutte facilite la mesure de la tension superficielle, puisque on peut mettre en rapport cette grandeur avec les coordonnées du profil de la goutte, en utilisant l'équation de Laplace. Ainsi on a obtenu les courbes électrocapillaires qui ont permis d'observer une augmentation de l'adsorption spécifique de ions dans l'interface eau/1,2-DCE avec la diminution de la taille du cation de l'électrolyte de la phase organique dans l'ordre $\text{TOA}^+ < \text{THpA}^+ < \text{THA}^+ < \text{TBA}^+$. Ces résultats sont d'accord avec le modèle d'adsorption construit en utilisant les courbes de capacité différentiel et proposé auparavant. Cet accord soutien la validité du modèle de l'interface dans lequel l'existence d'une zone interfacial de solvation mixte est considérée.

La viscosité de l'une des phases liquides de l'interface a été modifiée en ajoutant un gélifiant, ce qui a permis que l'interface devenue, au point de vue mécanique, plus stable et a facilité son soutien dans un ensemble de microtrous. Les interfaces ainsi préparées ont été utilisées dans l'étude du transfert simple de ions de métaux précieux, Rh(III), Pt(IV) e Au(III), et dans le transfert assisté de l'ion Zn(II) par 5,6-diphenyl-3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazine, DPT. De l'ensemble des résultats obtenus il a été possible de dessiner un procédé de électroextraction des ions de métaux précieux et d'obtenir les conditions opérationnelles du concept d'excès des espèces dans les processus électrochimiques de transfert ionique. La spectroscopie de impédance électrochimique et la chronocoulometrie ont été utilisées pour déterminer les vitesses de transfert ioniques.

v Índice

1º Capítulo. Teoria e princípios gerais.....	1
1.1.A interface.....	3
1.1.1.Polarizabilidade das interfaces líquido/líquido.....	3
1.1.1.1.Interfaces líquido/líquido idealmente polarizadas.....	5
1.1.1.2.A dupla camada eléctrica numa interface líquido/líquido.....	7
1.1.1.3.Estudo electroquímico da transferência iónica na interface líquido/líquido polarizada.....	12
1.1.2.Reacções electroquímicas na interface líquido/líquido.....	12
1.1.2.1 Transferência simples de um ião.....	14
1.1.2.2 Transferência assistida de um ião por um ligando neutro.....	20
1.1.3.As microinterfaces.....	22
1.2.Técnicas electroquímicas.....	25
1.2.1.Voltametria cíclica.....	26
1.2.1.1.Macrointerface.....	27
1.2.1.2.Microinterface.....	33
1.2.2.Técnicas de degrau.....	39
1.2.2.1.Macrointerface.....	40
1.2.2.2.Microinterface.....	41
1.2.2.3.Estudo de parâmetros cinéticos.....	42
1.2.3.Impedância electroquímica.....	50
1.2.3.1.Macrointerface.....	52
1.2.3.2.Microinterface.....	54
1.3.Referências.....	57
 2º Capítulo. Interfaces líquido/líquido modificadas por adsorção de fosfolípidos.....	 63
2.1.Introdução.....	65
2.1.1.Estrutura dos fosfolípidos.....	67
2.1.2.Adsorção.....	71
2.1.3.Adsorção em interfaces não polarizadas.....	72
2.1.4.Adsorção em interfaces polarizadas.....	76
2.2.Produutos químicos.....	80

2.3. Instrumentação e procedimento.....	81
2.4. Adsorção de DLPC.....	84
2.4.1. Efeito da natureza do solvente.....	99
2.4.2. Efeito do pH.....	108
2.5. Adsorção de DSPC.....	117
2.6. Conclusões.....	126
2.7. Referências.....	129

3º Capítulo. Transferência iônica através de interfaces L/L modificadas por adsorção de fosfolípidos.....	133
3.1. Introdução.....	135
3.2. Produtos químicos.....	139
3.3. Instrumentação e procedimento.....	139
3.4. Estudo da transferência de íons TEA^+ e ClO_4^-	140
3.4.1. Estudo da transferência de íons TEA^+ e ClO_4^- através da interface modificada com DLPC.....	143
3.4.2. Estudo da transferência de íons TEA^+ e ClO_4^- através da interface modificada com DSPC.....	152
3.5. Conclusões.....	163
3.6. Referências.....	165

4º Capítulo. Interface modificada por adsorção específica de íons.....	169
4.1. Introdução.....	171
4.1.1. Tensão interfacial em interfaces líquido/líquido.....	171
4.1.2. Técnicas de medição de tensão interfacial em interfaces líquido/líquido.....	174
4.2. Produtos químicos.....	177
4.3. Instrumentação.....	178
4.3.1. Equação de Laplace para a determinação da tensão interfacial.....	181
4.4. Procedimento.....	184
4.5. Adsorção específica de íons.....	190
4.6. Conclusões.....	197
4.7. Referências.....	198

5º Capítulo. A interface gel orgânico / solução aquosa.....	201
5.1. Introdução.....	203
5.1.1. Uso das fases gelificadas.....	204
5.2. Produtos químicos.....	206

5.3. Instrumentação.....	207
5.4. Procedimento.....	208
5.5. Transferência do ião zinco(II) assistida por DPT.....	210
5.5.1. Voltametria cíclica.....	210
5.5.1.1. Excesso analítico de ligando.....	213
5.5.1.2. Caracterização do complexo formado.....	216
5.5.2. Impedância electroquímica.....	222
5.5.3. Cronocoulometria.....	226
5.5.4. Conclusões.....	233
5.6. Transferência de iões de metais preciosos.....	234
5.6.1. Voltametria cíclica.....	234
5.6.1. Cronocoulometria.....	240
5.6.3. Conclusões.....	243
5.7. Referências.....	245
 6º Capítulo. Considerações Finais.....	 249

vi Lista de abreviaturas principais

1,2-DCE→1,2-dicloroetano
 ACT→mecanismo de complexação na fase aquosa seguido de transferência
 BTPPATPBCl→tetraquis(4-clorofenil-borato) de bis(trifenilfosforanilideno)amónio
 DLPC→dilauroilfosfatidilcolina
 DPT→5,6-difenil-3-(2-piridil)-1,2,4-triazina
 DSPC→disteroilfosfatidilcolina
 GC→modelo de Gouy-Chapman para a dupla camada eléctrica
 ITIES→interface entre duas soluções electrolíticas imiscíveis
 NB→nitrobenzeno
 NPOE→2-nitrofeniloctiléter
 TBATPB→tetrafenilborato de tetrabutilamónio
 TEA⁺→catião tetraetilamónio
 THATPB→tetrafenilborato de tetrahexilamónio
 THpATPB→tetrafenilborato de tetraheptilamónio
 TIC→mecanismo de transferência de formação interfacial de um complexo
 TID→mecanismo de transferência de destruição interfacial de um complexo
 TMA⁺→catião tetrametilamónio
 TOATPB→tetrafenilborato de tetraoctilamónio
 TOC→mecanismo de transferência seguido de complexação na fase orgânica
 TPAsTPB→tetrafenilborato de tetrafenilarsónio
 VN→modelo de Verney-Niessen para a dupla camada eléctrica

vii lista de símbolos principais

- A → área (da interface, por exemplo)
a → parâmetro de interacção
 a_i → actividade da espécie i
C → capacidade interfacial
 C_{aq} → capacidade interfacial sem espécies a adsorver
 C_{lip} → capacidade interfacial com uma monocamada saturada de fosfolípido
 c_i^α → concentração do ião i da fase α
d → espessura do filme em microinterfaces
 D_i^α → coeficiente de difusão do ião i na fase α
F → constante de Faraday
G → fase gasosa da monocamada de fosfolípidos
 g_α^b (dip) → contribuição dipolar para a diferença de potencial de Galvani
 g_α^b (ião) → contribuição iónica para a diferença de potencial de Galvani
I → intensidade de corrente
 I_L → intensidade de corrente limitada por difusão
 I_p^+ → intensidade de corrente de pico positivo
 I_p^- → intensidade de corrente de pico negativo
 $I_{ss,r}$ → intensidade de corrente do estado estacionário num microeléctrodo de disco rebaixado
 I_{ss} → intensidade de corrente do estado estacionário
 $k_{b,t}$ → constante de velocidade verdadeira da reacção inversa
 k_b → constante de velocidade aparente da reacção inversa
 $k_{f,t}$ → constante de velocidade verdadeira da reacção directa
 k_f → constante de velocidade aparente da reacção directa
 k^o → constante de velocidade padrão verdadeira
 K_{ML}^o → constante de formação do complexo ML
 k^s → constante de velocidade padrão aparente
L → ligando
 L_c → fase líquida condensada da monocamada de fosfolípidos
 L_e → fase líquida expandida da monocamada de fosfolípidos
M → catião metálico
 mX → 10^{-3} da grandeza X
 MX → 10^6 da grandeza X
n → número de electrões transferidos
 nX → 10^{-9} da grandeza X
 N_A → número de Avogadro
o → orgânica, sol. orgânica
Q → carga eléctrica
 Q_{dl} → carga capacitiva

R → constante dos gases
 r → raio (raio do furo, por exemplo)
 R_{nl} → resistência não linear
 R_{tc} → resistência de transferência de carga
 s → número estequiométrico de ligandos
 T → temperatura absoluta
 t → tempo
 $\tilde{u}_i$ → potencial electroquímico do ião i
 v → velocidade de varrimento
 w → água, sol. aquosa
 Z'' → parte imaginária da impedância
 Z' → parte real da impedância
 Z → impedância
 z_i → carga do ião i
 Z_w → impedância de Warburg
 ΔE → amplitude do degrau de potencial nas técnicas de transiente
 $\Delta^\alpha_\beta G^\circ_{ads}$ → energia de Gibbs padrão de adsorção
 $\Delta^\alpha_\beta G^\circ_{t,i}$ → energia de Gibbs padrão de transferência do ião i entre as fases α e β
 $\Delta^w_o \phi$ → diferença de potencial através da interface sol. orgânica/água
 $\Delta^\alpha_\beta \phi_{pzc}$ → potencial de carga zero através da interface α e β
 $\Delta \phi$ (max.elec) → potencial no máximo de tensão superficial_{1/2}
 $\Delta \phi$ (min.cap) → potencial no mínimo de capacidade
 $\Delta \phi_{1/2}$ → potencial de meia-onda
 $\Delta \phi^{o'}_i$ → potencial formal de transferência do ião i
 $\Delta \phi^+$ → potencial de pico positivo
 $\Delta \phi^-$ → potencial de pico negativo
 $\Delta \phi^\circ_i$ → potencial padrão de transferência do ião i
 Γ_o → excesso de superfície da espécie adsorvida
 Π → pressão superficial da camada lípidica adsorvida
 α → coeficiente de transferência de carga aparente
 α_t → coeficiente de transferência de carga verdadeiro
 β → coeficiente de adsorção
 β^α → constante de associação dos complexos na fase α
 δ_α → espessura da camada de difusão na fase α
 ϵ → constante dieléctrica
 ϵ_o → constante dieléctrica do vácuo
 ϕ^α → potencial de galvani da fase α
 μX → 10^{-6} da grandeza X
 γ → tensão superficial
 ι → espessura da monocamada
 θ → grau de cobertura superficial
 σ → carga interfacial

1

TEORIA E PRINCÍPIOS GERAIS

1.1	A interface
1.1.1	Polarizabilidade das interfaces líquido/líquido
1.1.1.1	Interfaces líquido/líquido idealmente polarizadas
1.1.1.2	A dupla camada eléctrica numa interface líquido/líquido
1.1.1.3	Estudo electroquímico da transferência iónica na interface líquido/líquido polarizada
1.1.2	Reacções electroquímicas na interface líquido/líquido
1.1.2.1	Transferência simples de um ião
1.1.2.2	Transferência assistida de um ião por um ligando neutro
1.1.3.	As microinterfaces
1.2	Técnicas electroquímicas
1.2.1	Voltametria cíclica
1.2.1.1	Macrointerface
1.2.1.2	Microinterface
1.2.2	Técnicas de degrau
1.2.2.1	Macrointerface
1.2.2.2	Microinterface
1.2.2.3	Estudo de parâmetros cinéticos
1.2.3	Impedância electroquímica
1.2.3.1	Macrointerface
1.2.3.2	Microinterface
1.3	Referências

C A P Í T U L O 1

1.1 A interface

A interface electrificada é um importante aspecto de todos os sistemas químicos heterogéneos, é uma característica vital para muitos sistemas bioquímicos e outros menos complexos como colóides, géis, membranas artificiais, e interfaces metal/soluções electrolíticas. Muito da linguagem utilizada e do entendimento de outros sistemas de interfaces electrificadas deriva de estudos experimentais em eléctrodos metálicos¹.

1.1.1 Polarizabilidade das interfaces líquido/líquido*

O interesse termodinâmico das interfaces electrificadas tem pouco mais de um século e acompanha o desenvolvimento da Química Física como uma disciplina científica individual². É em 1887 que Wilhelm Ostwald funda o primeiro jornal dedicado à disciplina, “Zeitschrift für Physikalische Chemie”, onde é divulgado o trabalho realizado entre 1888 e 1890 por Nernst e Plank, que representa um importante progresso no estudo do transporte de carga em soluções electrolíticas. Data de 1902 a primeira experiência original em interfaces líquido/líquido: o estudo do número de transporte de ião iodeto numa interface polarizada água/fenol; realizada por Nernst e Riesenfeld².

* No texto que se segue simplifica-se a linguagem designando ITIES (interfaces entre duas soluções electrolíticas imiscíveis) por interfaces líquido/líquido.

Até 1960 poucos foram os artigos científicos relacionados com as interfaces líquido/líquido. Esta tendência modificou-se em meados dos anos 70. Pode considerar-se que a grande causa do presente interesse no comportamento electroquímico da interface líquido/líquido é devida a Koryta *et al.*³ que, em 1976, publicaram um artigo expondo a ideia, comprovada experimentalmente, de que esta interface poderia servir como modelo simplificado de metade de uma membrana biológica. A similaridade com a superfície de uma membrana biológica já tinha sido notada muito antes, em 1848, por Du Bois-Reymond que sugeriu que as superfícies dos sistemas biológicos tinham propriedades similares às de um eléctrodo de uma célula galvânica².

De acordo com Vanysek² os tópicos mais relevantes no estudo de interfaces líquido/líquido são: partição de iões simples, estruturas da dupla camada, perfis de potencial da dupla camada e sua relação com a cinética de transferência de iões simples, propriedades de difusão nas camadas com misturas de solventes entre duas fases imiscíveis, cinética de transferência de carga, transferência electrónica através de interfaces líquido/líquido, transporte iónico facilitado por ligandos ou ionóforos, interfaces líquido/líquido relacionadas com transporte em bicamadas lipídicas ou a sua estrutura biológica, interfaces líquido/líquido relacionadas com o comportamento de microdomínios químicos, fenómenos de adsorção em interfaces líquido/líquido, desenho e construção de sensores químicos.

A investigação sistemática em interfaces líquido/líquido decorre em vários grupos por todo o mundo, como Argentina, China, Checoslováquia, Finlândia, Grã-Bretanha, Irlanda, Japão, Portugal, Rússia, Suíça e USA.

1.1.1.1. Interfaces líquido/líquido idealmente polarizadas

As interfaces electrificadas formam-se quando ocorre o contacto entre duas fases contendo espécies carregadas, levando à separação de cargas na região interfacial. Esta definição inclui o caso especial em que o conjunto de cargas de cada fase se reduz a zero. Se a interface for formada por dois líquidos imiscíveis, contendo sais dissolvidos (condutores electrolíticos), é designada por ITIES (*interface between two immiscible electrolyte solutions*).

Quando as espécies carregadas estão presentes nas duas fases, deve verificar-se a electroneutralidade, num tempo médio, em qualquer elemento de volume de cada fase. As espécies carregadas podem, ou não, atravessar a interface, e, assim, as interfaces podem ser divididas em dois tipos limites: polarizadas e não polarizadas. Interfaces idealmente não polarizadas são aquelas em que a troca de espécies carregadas comuns entre as fases é permitida, enquanto que nas interfaces idealmente polarizadas a troca destas espécies é impedida, ou não há espécies comuns às duas fases. As interfaces reais podem aproximar-se mais ou menos de cada um destes casos referidos⁴.

Considere-se uma interface entre uma fase orgânica que contém um electrólito altamente hidrofóbico C_1A_1 ou C_1^+ e A_1^- (por exemplo, tetrafenilborato de tetrabutílamónio, TBATPB) e uma fase aquosa que contém um electrólito altamente hidrofílico C_2A_2 ou C_2^+ e A_2^- (por exemplo, cloreto de lítio, $LiCl$)⁵. A interface pode ser estudada usando a célula electroquímica:



onde C_i^+ e A_i^- ($i = 1,2$) representam o catião e o anião, respectivamente, e R_i ($i = 1,2$) os eléctrodos de referência. O campo eléctrico é aplicado através da interface o/w e através dos dois eléctrodos de referência com uma fonte eléctrica externa. O potencial da célula, E , é definido como o potencial terminal do eléctrodo de referência da direita em relação ao potencial terminal do da esquerda, e está relacionado com a diferença de potencial através da interface,

$$\Delta\phi = \Delta^w_o \phi = \phi^w - \phi^o \quad e \quad (1.1.)$$

$$E = \Delta\phi + \Delta E_{ref}, \quad (1.2.)$$

onde ϕ^α é o potencial de Galvani da fase w ou o, e ΔE_{ref} depende da composição dos dois eléctrodos de referência. Desde que a diferença de potencial não exceda determinados valores positivos e negativos, a transferência dos iões C_1^+ e A_1^- da fase orgânica para a fase aquosa e a dos iões C_2^+ e A_2^- no sentido oposto pode ser desprezada. Sendo assim, a interface líquido/líquido comporta-se como uma interface idealmente polarizada neste intervalo de potencial, que é chamado “janela de potencial” da interface entre a fase orgânica e a fase aquosa (ver figura 1.1 onde está indicada a “janela de potencial”)⁵.

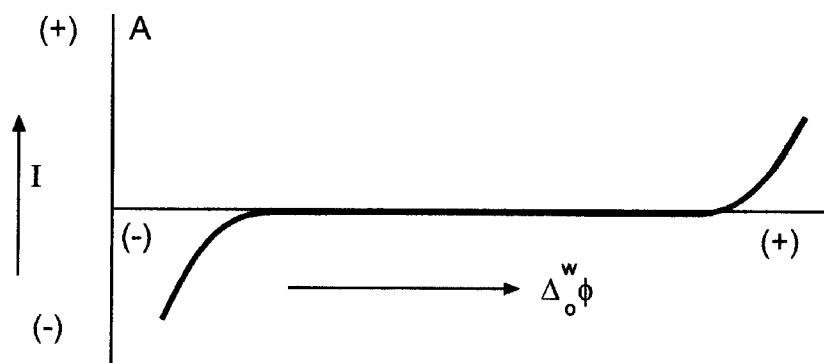


Figura 1.1

Voltamograma de polarização numa Interface líquido/líquido idealmente polarizada. Figura adaptada da referência [5].

1.1.1.2 A dupla camada eléctrica numa interface líquido/líquido

A designação de dupla camada eléctrica surgiu nos primeiros modelos que pretenderam descrever a região interfacial, ou seja, a zona de separação entre duas fases em que, pelo menos, uma delas é um condutor iónico ou electrónico. Estes modelos consideravam a existência de uma camada ordenada de cargas positivas ou negativas à superfície do eléctrodo e de outra camada na solução de igual quantidade de cargas opostas de maneira a verificar-se a electroneutralidade.

No início do século XX surgiu o modelo de Gouy e Chapman (GC) para a dupla camada eléctrica numa interface metal/electrólito que só podia ser aplicado a soluções diluídas⁶, pois os iões eram considerados como cargas pontuais e o solvente era apenas um contínuo dieléctrico. Com estas aproximações, Gouy e Chapman resolveram a equação de Poisson-Boltzmann para obter a relação entre o potencial e a densidade superficial de carga. O tratamento matemático era em tudo idêntico ao de Debye-Hückel, com a simplificação de ser unidimensional. Assim, a distribuição dos iões por acção do campo eléctrico pode ser descrita pela distribuição de Boltzmann a partir do eléctrodo para a solução. A natureza finita das dimensões dos iões solvatados limitava a distância do ião ao eléctrodo.

Mais tarde Stern reconheceu experimentalmente que este modelo não explicava situações observadas com alguns aniões, e, por isso, foram propostas modificações que consistiam em considerar que a interface do lado da solução era constituída por uma camada difusa separada do eléctrodo por uma outra camada de solvente que poderia conter outras espécies (aniões ou moléculas) que neste caso se diziam especificamente adsorvidas. O modelo descrito está ilustrado na figura 1.2.

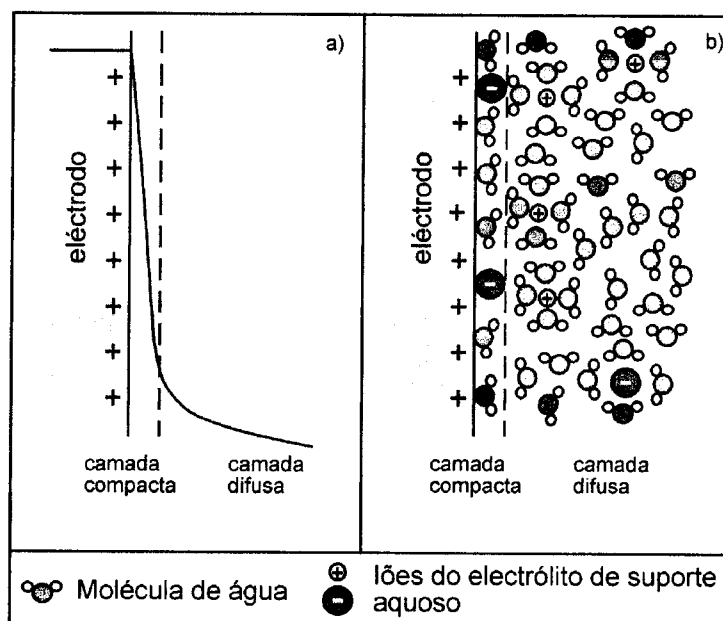


Figura 1.2

O modelo de Stern da dupla camada numa interface metal/solução aquosa de electrólito.

a) Queda de potencial através da dupla camada eléctrica (linha preta), b) representação esquemática da dupla camada eléctrica. Figura retirada da referência[7].

No caso da interface metal/solução, pode considerar-se que o metal tem uma permitividade relativa infinita, o que não acontece com nenhuma das fase no caso de uma interface líquido/líquido⁶.

O modelo da dupla camada na interface líquido/líquido proposto por Verwey e Niessen (VN) era essencialmente uma adaptação do modelo GC. Neste modelo a interface era representada por uma dupla camada difusa em que a interface era considerada um plano matemático⁶. As duas fases da camada eram consideradas independentes uma da outra e apenas a condição da continuidade do potencial na interface foi satisfeita. Uma fase continha um excesso de carga positiva e a outra um igual excesso de carga negativa⁸. As propriedades de cada fase foram calculadas a partir do modelo GC.

O principal resultado do modelo VN – modelo de duas camadas difusas adjacentes – foi relacionar proporcionalmente o potencial entre cada fase com o produto da concentração com a permissividade relativa⁶. Assim, a queda de potencial deveria ser mais significativa na fase orgânica que, usualmente, tem menor permissividade relativa. Contudo, quedas de potencial desproporcionadas não implicavam que as espessuras ou as cargas das duas camadas difusas fossem significativamente diferentes. As limitações do modelo GC aplicam-se também neste modelo VN. O conceito de interface como um plano não era aceitável do ponto de vista físico.

O modelo de VN foi modificado por Gavach *et al.*⁹, que sugeriram que as regiões carregadas eram separadas por uma camada interna de moléculas de solvente orientadas e livre de iões (camada compacta). Samec *et al.*⁸ alteraram este modelo com a inclusão de iões na camada interna e forças de imagem para corrigir a baixa permissividade relativa da fase orgânica no modelo GC. Contudo, as correcções introduzidas só são significativas em valores de densidade de carga relativamente elevadas, continuando a verificar-se desvios ao modelo de CG para valores de densidade de carga baixa onde o modelo deveria funcionar melhor. Das numerosas tentativas para determinar a queda de potencial através da camada interna obtiveram-se, geralmente, valores sem significado¹⁰.

Girault e Schiffrin^{11,12} apresentaram um modelo alternativo que contradizia a noção da camada interna de moléculas orientadas de solvente proposta por Samec e colaboradores. Girault e Schiffrin sugeriram que a região interfacial consistia numa região de solvatação mista onde havia uma gradual modificação das propriedades, particularmente da concentração de iões existentes em ambas as fases, e que separava duas camadas difusas (ver figura 1.3). Esta modificação considerava a penetração de iões de ambas as fases adjacentes na interface.

Girault e Schiffrin¹¹ basearam-se em medições de tensão superficial para corroborar o modelo da região interfacial de solvatação mista, demonstrando que o

excesso superficial de água na interface líquido/líquido diminuía com o aumento da polaridade do solvente orgânico. Eles mostraram que a queda de potencial interfacial na interface líquido/líquido era menos elevada que na interface Hg/solução aquosa, como seria esperado numa camada que varia gradualmente a sua composição de um meio para o outro, e concluíram, ainda, que as espécies carregadas estavam distribuídas praticamente nas duas camadas difusas.

A figura 1.3 esquematiza o modelo proposto por Girault e Schiffrin. A região de solvatação mista tem uma espessura de aproximadamente 1 nm sendo admitido que a variação de densidade entre uma e outra fase é contínua, ou seja, não haverá nenhuma transição súbita ou descontínua.

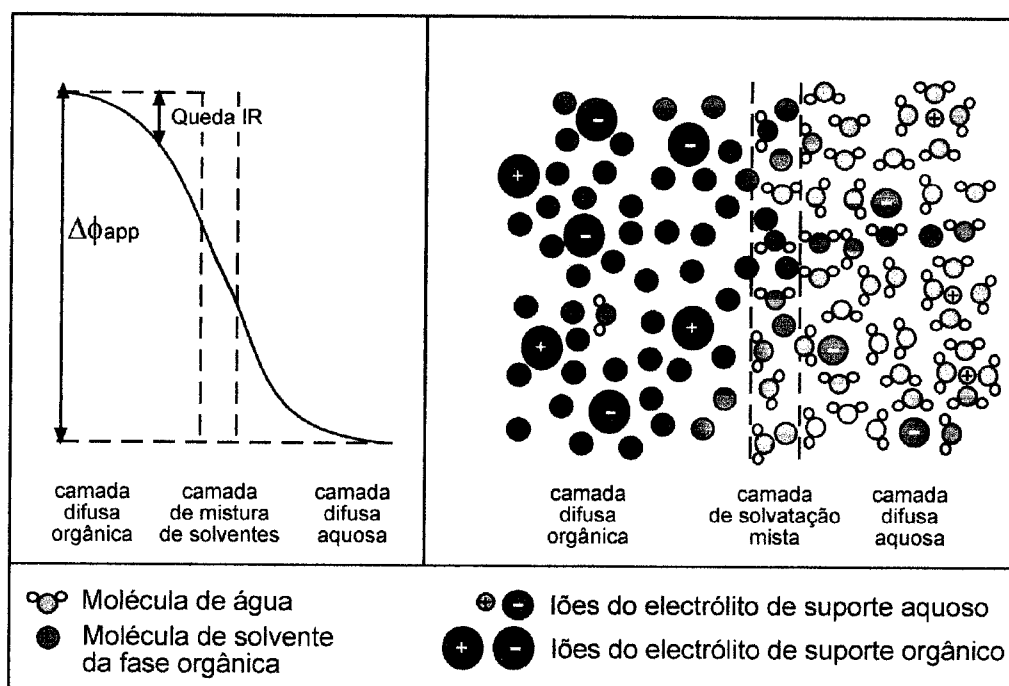


Figura 1.3

Modelo proposto por Girault e Schiffrin para a dupla camada eléctrica numa interface líquido – líquido. a) Queda de potencial através da dupla camada (linha preta), b) representação esquemática da dupla camada eléctrica. Figura retirada da referência [7].

Presentemente, a existência de adsorção específica nas interfaces líquido/líquido é motivo de discussão. Enquanto que Girault *et al*¹³, Koczorowski *et al*^{14,15}, Yufei *et al*¹⁶ e Silva *et al*¹⁰ usaram a formação de pares iónicos interfaciais para explicar alguns resultados experimentais, nomeadamente os desvios da capacidade interfacial ao modelo de VN; Kakiuchi *et al*^{17,18} e Samec *et al*^{19,20} concluíram não existir qualquer evidência da presença de pares iónicos adsorvidos na interface, baseados nos trabalhos que efectuaram.

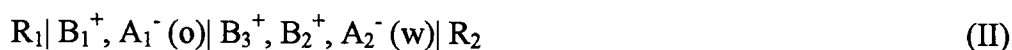
Os persistentes desvios da capacidade interfacial ao modelo das camadas difusas justapostas, nomeadamente variando o solvente ou os iões em solução, levou Schmickler e colaboradores²¹ a considerar a hipótese de haver uma interpenetração dos dois solventes numa camada mista. Estes autores desenvolveram um modelo teórico simples, baseado no modelo de uma “rede cristalina gasosa” em que admitem que a interpenetração da camada difusa existente em cada fase leva a um cancelamento parcial de cargas e, portanto, a um aumento da capacidade. Um resultado importante do cálculo teórico é o facto de ser demonstrado que a existência de uma camada mista de espessura variável com a concentração de iões pode explicar os desvios experimentais registados.

O mesmo modelo permite interpretar a variação da capacidade interfacial com a natureza dos iões assumindo a formação de pares iónicos interfaciais cuja constante de formação depende, obviamente, dos iões e dos solventes.

Aparentemente as diferenças entre os dois modelos básicos – existência de uma camada interna a separar duas camadas difusas ou uma camada mista a separar duas camadas difusas – não são tão contraditórias entre si como poderia parecer à primeira vista, havendo resultados experimentais que suportam um ou outro dos modelos. É, então, necessário obter mais informação experimental, em particular de excessos superficiais, utilizando medições directas de tensão superficial.

1.1.1.3 Estudo electroquímico da transferência iónica na interface líquido/líquido polarizada

Considere-se a célula electroquímica (II) onde os electrólitos A_1C_1 e A_2C_2 limitam o intervalo de polarização da interface (figura 1.4A) e C_3^+ é um catião presente na fase aquosa (por exemplo, o catião tetrametilamónio, TMA^+) cuja energia de Gibbs de transferência através da interface, ΔG_t , permite observar a sua transferência dentro da janela de potencial (figura 1.4B)⁵.



A curva de estado estacionário da figura 1.4B permite determinar o potencial de meia-onda, $\Delta\phi_{1/2}$, e a intensidade de corrente limite, I_l . Assim, as técnicas electroquímicas como polarografia ou voltametria podem ser aplicadas para investigar a transferência iónica através da interface que ocorre dentro da janela de potencial. Estas técnicas serão referidas posteriormente.

1.1.2 Reacções electroquímicas na interface líquido/líquido

Uma das características da electroquímica na interface líquido/líquido é a diversidade de reacções de transferência de carga que se podem estudar. Estas reacções de transferência de carga podem ser classificadas em três principais categorias: transferência iónica, transferência iónica facilitada e transferência electrónica. Como o

trabalho realizado se debruçou sobre o transporte iónico simples e facilitado, de seguida faz-se menção dos aspectos mais importantes destes processos.

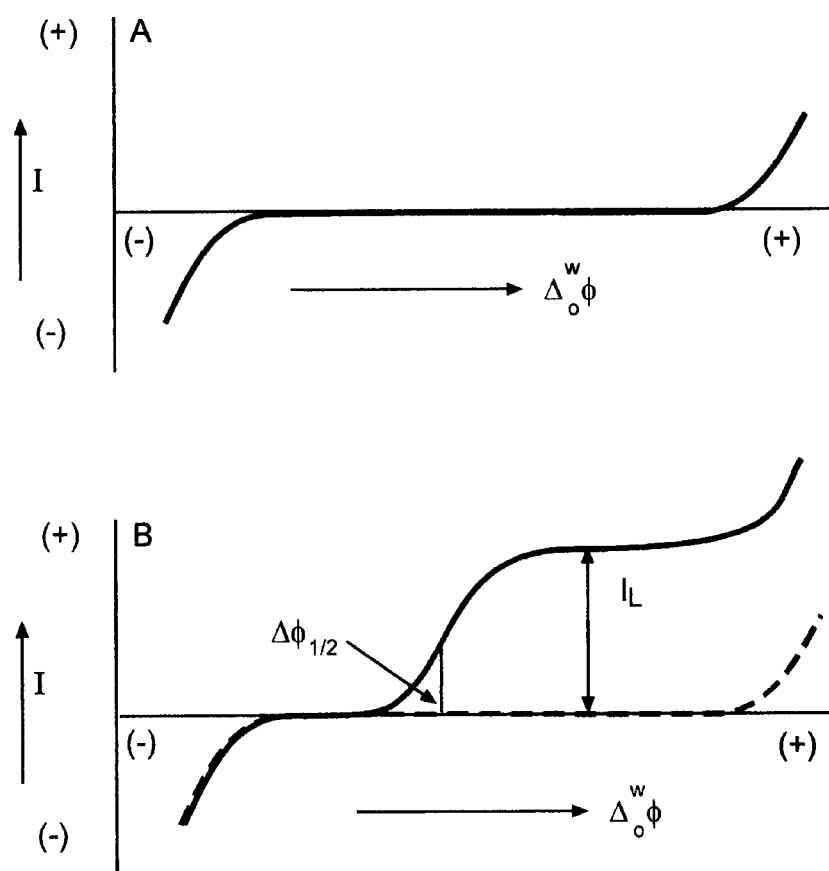


Figura 1.4

Voltamogramas de polarização numa interface líquido – líquido (A) idealmente polarizada. (B) de intensidade de corrente-potencial. Figura adaptada da referência [5].

1.1.2.1 Transferência simples de um ião

O potencial padrão de transferência do ião i , $\Delta\phi_i^\circ$, numa interface líquido/líquido, está relacionado com a energia de Gibbs padrão de transferência do ião da fase aquosa para a fase orgânica, $\Delta G_{t,i}^\circ$, por

$$\Delta\phi_i^\circ = - \Delta G_{t,i}^\circ / z_i F \quad (1.3.)$$

onde z_i é a carga e F , R e T têm o significado usual.

A energia de Gibbs de transferência é uma quantidade experimentalmente mensurável mas não teria significado sem uma escala de referência para os valores. Uma escala vulgarmente utilizada é a proposta por Grundwald *et al.*²² que sugerem que as energias de solvatação do anião e catião do sal tetrafenilborato de tetrafenilarsonio (TPAsTPB) são similares pois estes iões têm tamanhos e formas similares, e estipulam que estes iões têm valores de energia de Gibbs de transferência iguais num par arbitrário de solventes. Esta consideração, chamada convenção de Grundwald, origina uma escala de referência absoluta muito útil, já que se pode estimar a energia de Gibbs padrão de transferência de um determinado ião através da interface líquido/líquido quaisquer que sejam os electrólitos de suporte. Para isso, pode ser utilizado, em cada medição, um ião de referência como o ião tetrametilamónio, TMA^+ , cujo potencial padrão de transferência, num intervalo de polarização limitado pelas transferências dos iões tetrafenilborato e tetrafenilarsonio, é já conhecida na maioria dos solventes.

Cinética de transferência iônica

Para a transferência de um catião univalente da fase aquosa para a fase orgânica na presença de electrólito de suporte em excesso em ambas as fases e considerando uma lei de velocidade de 1ª ordem²³, o fluxo é dado por:

$$J = k_f c_o^w - k_b c_o^o \quad (1.4.)$$

onde as concentrações superficiais c_o (referentes aos planos x_o da figura 1.6) são obtidas resolvendo as equações apropriadas de transporte, e k_f e k_b são conhecidas como constantes de velocidade aparente e definidas através da equação de Butler-Volmer:

$$k_f = k^s \exp(\alpha f(\Delta^w_o \phi - \Delta^w_o \phi^o)) \quad (1.5.)$$

$$k_b = k^s \exp((\alpha-1)f(\Delta^w_o \phi - \Delta^w_o \phi^o)) \quad (1.6.)$$

onde k^s é a constante de velocidade padrão aparente, α é o coeficiente de transferência de carga, $f = F/RT$, e $\Delta^w_o \phi^o$ é o potencial padrão de transferência do ião.

Neste caso a força motriz da transferência iônica será proveniente da queda de potencial total entre as duas fases, $\Delta^w_o \phi$. No entanto se for considerada a existência de uma camada interna onde os iões podem ou não penetrar, a força motriz da transferência iônica será proveniente da queda de potencial através desta camada onde ocorrem as principais variações das funções dieléctricas. Assim, ao invés de c_o^w e c_o^o deverá considerar-se as concentrações nos planos x_2^w e x_2^o , de maneira a incluir na cinética de transferência iônica um modelo interfacial detalhado como o que se vê na figura 1.5.

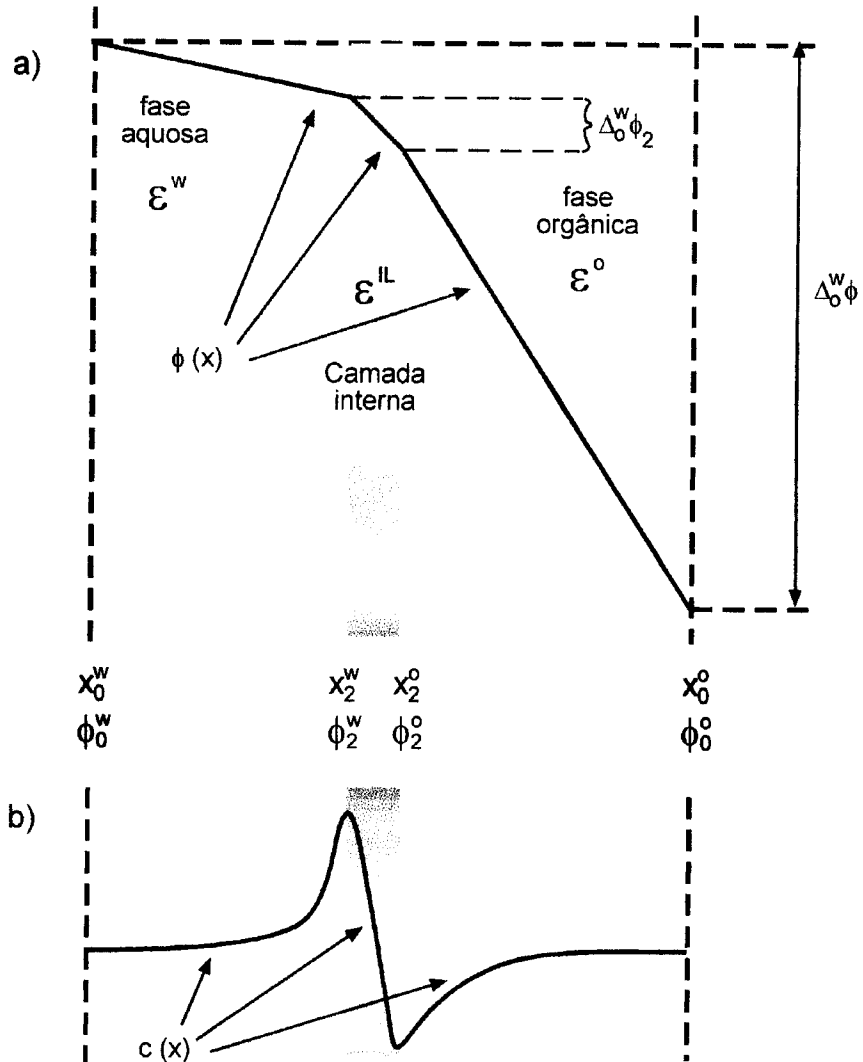


Figura 1.5

Ilustração esquemática de (a) perfil de potencial considerado e (b) perfil da concentração através da interface. Figura retirada da ref. 23.

Neste caso, em que se devem utilizar as concentrações das espécies que se transferem em ambos os planos que limitam a região intermediária, o fluxo é dado por:

$$J = k_{f,t}c_2^w - k_{b,t}c_2^o \quad (1.7.)$$

onde $k_{f,t}$ e $k_{b,t}$ são as constantes de velocidade verdadeiras, e as concentrações c_2^w e c_2^o estão definidas nas fronteiras da região intermediária (ver figura 1.5b).

Considerando, agora um passo de activação na transferência entre estes planos, as velocidades de transferência são definidas como:

$$k_{f,t} = k^0 \exp (\alpha_t f(\Delta^w_o \phi_2 - \Delta^w_o \phi^0)) \quad (1.8.)$$

$$k_{b,t} = k^0 \exp ((\alpha_t - 1) f(\Delta^w_o \phi_2 - \Delta^w_o \phi^0)) \quad (1.9.)$$

onde k^0 é a constante de velocidade padrão verdadeira e α_t é coeficiente de transferência de carga verdadeiro para a reacção de transferência iónica. As concentrações c_0 e c_2 podem ser relacionadas uma com a outra através da distribuição de Boltzmann, considerando que as fases não variam do ponto de vista químico até aos planos x_2^w e x_2^o :

$$c_2^j = c_0^j \exp (f(\phi_o^j - \phi_2^j)) \quad (1.10.)$$

onde j se refere tanto à fase orgânica como à fase aquosa. Este procedimento, quando aplicado, é conhecido como correcção de Frumkin. A relação entre k_f e $k_{f,t}$ e k_b e $k_{b,t}$ é dada por:

$$k_{f,t} = k_f \exp (f(\phi_2^w - \phi_0^w)) \quad (1.11.)$$

$$k_{b,t} = k_b \exp (f(\phi_2^o - \phi_0^o)) \quad (1.12.)$$

As relações correspondentes entre k^s e k^0 e entre α e α_t podem ser derivadas também.

O efeito da concentração do electrólito de suporte na velocidade de transferência iónica levantou algumas dúvidas quanto à validade da correcção de Frumkin. Além disso, a aplicabilidade da correcção de Frumkin depende do conhecimento do perfil de potencial dentro da dupla camada eléctrica, o que não é medido directamente mas obtido através de um determinado modelo. Usualmente a carga superficial é calculada pela integração da capacidade da dupla camada e é utilizado o modelo de Gouy-Chapman para determinar o perfil de potencial.

O facto de, experimentalmente, não se observar dependência linear de $\ln(k_{\text{f,t}})$ com $\Delta^w_{\phi_2}$ (eqs. 1.11 e 1.12) levantou a questão sobre se o passo elementar da transferência iónica poderia ser descrito por um processo de activação ou por electrodifusão; isto é, se está envolvido um passo activado no processo de transferência devido à reorganização de solvente ou toda a reacção de transferência pode ser analisada como um problema de electrodifusão através de um meio dieléctrico descontínuo, isto é, como um problema de transporte²⁴.

Nos primeiros desenvolvimentos teóricos para a transferência de iões baseada num modelo primitivo de mobilidade iónica em líquidos, Girault e Schiffrin²⁵ consideraram a presença de uma barreira de activação no processo da transferência iónica através de uma região interfacial de mistura de solventes. Estes autores mostraram que, apesar da presença de uma pequena queda de potencial através da região mista de solvente, a relação I-E poderia ainda ser descrita como uma relação de Butler-Volmer. Shao *et al*²⁶ investigaram o efeito da viscosidade na transferência da acetilcolina na interface polarizada água/1,2-dicloroetano e mostraram que a constante de velocidade era inversamente proporcional à viscosidade. Desta e de outras observações experimentais Shao *et al*²⁷ concluíram que a principal diferença entre a transferência iónica interfacial e o transporte iónico é um efeito entrópico; isto é, o aumento de desordem que um ião encontra quando entra na região interfacial leva a uma diminuição da entropia de activação e, como tal, a um aumento da energia de activação.

Os resultados do estudo com polarografia a.c. da cinética de transferência de iões tetraalquilamónio através da interface água/nitrobenzeno indicaram que, para pequenos iões, o passo de velocidade limitante é a de solvatação/re-solvatação enquanto que, para iões volumosos, é o efeito de fricção hidrodinâmica²⁸.

Shao *et al*²⁷ criticaram o uso das correcções de Frumkin afirmando que, assim, se corrigia a queda de potencial duas vezes. Posteriormente, Schmickler²⁹ calculou o potencial da força motriz sentido por um único ião na vizinhança de uma interface líquido/líquido e verificou que o potencial exibia um mínimo e um máximo e, como tal, considerou que a transferência iónica era um processo activado envolvendo a transferência através de uma barreira. Os cálculos do modelo mostraram que, na maioria das situações, a reacção seguia uma lei do tipo Butler-Volmer e que as correcções, devido à dupla camada, não eram apropriadas. A aplicabilidade aparente da equação de Butler-Volmer no tratamento dos resultados cinéticos tem apoiado os modelos que se baseiam no pressuposto de que a transferência iónica envolve um estado de activação.

Um modelo alternativo proposto considera a região interfacial como uma fase não homogénea através do qual o ião se transfere. Considera-se que as propriedades do solvente e a concentração de electrólito de suporte das fases em contacto variam continuamente através da região interfacial. Como principal resultado deste modelo, que foi considerado por Kakiuchi³⁰, Kontturi *et al*³¹, e Senda³², pode referir-se o facto de os resultados cinéticos experimentais poderem ser descritos pela equação de Nernst-Plank quando não se verifica a linearidade da relação log I-E.

Daqui resulta que a interpretação dos resultados cinéticos experimentais está dependente do modelo usado para descrever a interface e a transferência iónica através dessa interface. Enquanto o estudo das transferências de iões através da interface líquido/líquido é feito experimentalmente de um modo relativamente fácil, a análise dos resultados obtidos é ainda matéria de discussão.

1.1.2.2 Transferência assistida de um ião por um ligando neutro

Quando um ligando neutro, L (presente na fase orgânica e imiscível na fase aquosa) pode selectivamente combinar-se com um ião, M (presente na fase aquosa), formando um complexo hidrofóbico, ML, isto é, se ocorre a reacção descrita em 1.17⁵.



a transferência do ião M da fase aquosa para a fase orgânica diz-se facilitada, isto porque o potencial de transferência do ião é desviado de uma quantidade de:

$$\Delta(\Delta\phi) = \Delta\phi_M^\circ - \Delta\phi_{ML}^\circ + (RT/z_M F) \ln (K_{LM}^\circ c_L^\circ), \quad (1.14.)$$

onde z_M é a carga do ião metálico, K_{LM}° a constante de formação do complexo ML e c_L° a concentração de L na fase orgânica, considerando que $K_{ML}^\circ c_L^\circ \gg 1$. Este facto permite a observação da transferência de iões metálicos cujo potencial de transferência através da interface líquido/líquido está fora dos limites de polarização da interface (ver figura 1.6), e portanto, inacessíveis experimentalmente.

Assim, tal como na transferência de um ião simples, pode estudar-se a transferência de ião facilitada numa interface líquido/líquido usando praticamente todas as técnicas electroquímicas.

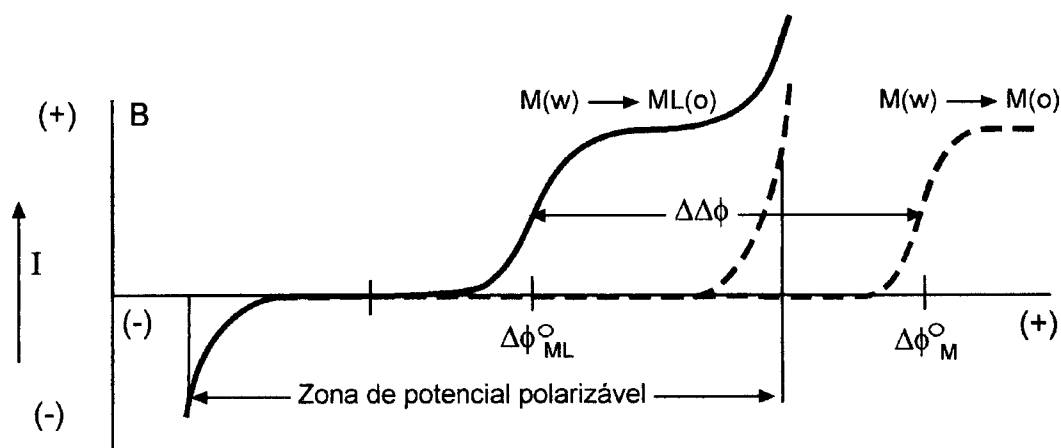


Figura 1.6

Voltamograma de polarização referente à transferência facilitada do ião M da solução aquosa para a solução orgânica pela presença de um ligando L na fase orgânica. Figura adaptada da referência [5].

Cinética de transferência

A transferência de iões assistida por ligandos pode ocorrer por diferentes mecanismos, sendo denominados:

- TIC – transferência com formação interfacial do complexo.
- TID – transferência com destruição interfacial do complexo.
- TOD – transferência seguido de complexação orgânica.
- ACT – complexação aquosa seguida de transferência.

Apenas alguns estudos mostram a evidência da complexação aquosa seguida da transferência (mecanismo ACT) porque grande parte dos ligandos usados em electroquímica são pouco solúveis em água, pelo que os complexos deverão ser formados na interface ou na fase orgânica. Na verdade, a maioria das reacções estudadas segue um mecanismo de transferência interfacial que envolve a formação ou destruição de complexos (mecanismo TIC/TID)⁷².

1.1.3 As microinterfaces

Um dos problemas que dificultam o trabalho experimental em interfaces líquido/líquido é a baixa condutividade da fase orgânica que provoca quedas óhmicas muito elevadas. Foram desenvolvidas várias técnicas para a redução do efeito da queda óhmica nomeadamente a utilização de um potenciostato de 4 eléctrodos³³. Todavia, a presença de compensação limita a precisão na aquisição de corrente e 100% de compensação nunca se verifica³⁴.

O uso de microeléctrodos é outro modo de reduzir a contribuição da queda óhmica. O uso de microeléctrodos em interfaces líquido/líquido é particularmente útil em soluções altamente resistivas como na situação em que se gelifica uma das fases líquidas.

De acordo com Montenegro³⁵, as grandes vantagens das microinterfaces, independentemente do sistema utilizado, são as várias possibilidades de:

- se poder obter altas velocidades de transporte de massa e, consequentemente, estudar reacções de transferência de carga rápidas sem se recorrer a técnicas de transiente com escalas de tempo muito curtas.
- se poder obter resultados de qualidade em sistemas altamente resistivos, pois o valor da queda óhmica é pequeno já que as intensidades de corrente que percorrem a célula são pequenas.
- redução da intensidade de corrente capacitiva e aumento da razão da intensidade de corrente faradaica e não -faradaica.

- reduzir a contribuição da formação de pares iónicos, por ser exequível diminuir a concentração de electrólito de suporte.

Foram Taylor e Girault³⁶ os primeiros a demonstrar que nas interfaces líquido/líquido suportadas na ponta de uma micropipeta haveria lugar a dois processos de difusão distintos: um esférico e outro linear, consoante a transferência de iões ocorresse de dentro para fora ou de fora para dentro da micropipeta.

Esta técnica de utilização da interface líquido/líquido suportada em micropipeta foi explorada por Girault *et al.*^{37,38} para estabelecer e demonstrar a relação entre a intensidade de corrente de estado estacionário e a concentração, bem como para avaliar o coeficiente de difusão, da espécie que se transfere simples ou por complexação. Em particular, mostraram que a técnica era útil para identificar se a espécie cuja transferência origina passagem de corrente é proveniente da fase orgânica, ou, pelo contrário, é proveniente da fase aquosa mas com carga oposta. Girault *et al.*³⁹, noutro artigo científico, mostraram a vantagem de se usar uma micropipeta para determinar as espécies iónicas que limitam a janela de potencial numa interface líquido/líquido.

Independentemente, Ohkouchi *et al.*⁴⁰ desenvolveram um microeléctrodo de um ião selectivo em que a interface polarizada nitrobenzeno/água era formada na ponta de uma micropipeta. A diferença, em relação ao sistema de Girault, estava no facto de que a fase orgânica e a de referência foram colocadas na micropipeta.

Contudo, o sistema de micropipetas envolve algumas dificuldades experimentais: as micropipetas são muito frágeis e com curto tempo de vida e sem a utilização de um sistema computadorizado sofisticado, os diâmetros das pontas da pipeta são pouco reprodutíveis⁴¹.

Como tentativa para ultrapassar estes problemas, vários autores tentaram utilizar microfuros para suportar a interface líquido/líquido. Vanysek e Hernandez⁴²

desenvolveram uma microinterface baseada na formação de um microfuro numa larga camada fina de vidro. Contudo, os furos produzidos não eram regulares e o tamanho não podia ser repetidamente o mesmo e, além disso, os diâmetros estavam no mais alto da escala micro (60 μm). Mais recentemente, Cunnane *et al.*⁴³, desenvolveram uma microinterface baseada na criação de uma microcavidade por dissolução química de um fio de prata encapsulado em vidro. Esta técnica, porém, apresentava problemas experimentais similares aos de Vanysek *et al.*⁴², já que a determinação da área da interface era difícil e, eventualmente, a interface formada era não-ideal porque o solvente podia deslocar-se pela superfície de vidro.

Campbell e Girault⁴⁴ criaram, com sucesso, uma microinterface suportada em microfuros formados por fotoablação laser num filme de poliéster muito fino, conseguindo-se, assim, furos de diâmetro variável e reproduzível. Propuseram que as interfaces de microfuros se comportam como microelectrodos de disco⁴⁵. Em tal situação a intensidade de corrente de estado estacionário seria expressa por:

$$I = 4 z_i F D_i c_i r \quad (1.15.)$$

em que z_i , D_i , c_i , r e F têm o significado habitual. Também mostraram que estes tipos de microinterfaces eram úteis no estudo de reacções de transferência de carga na ausência de electrólito, tanto na fase orgânica como na fase aquosa.

Em estudos posteriores utilizaram-se um conjunto de microfuros com igual dimensão, e pesquisou-se o efeito da separação entre os furos e variação do seu diâmetro⁴⁶. No entanto, continua a ser incerta a geometria exacta do microfuro verificando-se que as paredes não são totalmente horizontais, levando à variação de diâmetro da entrada e da saída do furo⁴⁷.

Um desenvolvimento natural destinado a estabilizar mecanicamente as interfaces líquido/líquido foi a gelificação de uma ou outra das fases, sendo particularmente útil a gelificação em microinterfaces suportadas por microfuros.

1.2 Técnicas electroquímicas

A metodologia associada a experiências de transferência iónica controlada por difusão é basicamente a mesma que a desenvolvida a partir da lei de difusão de Fick para eléctrodos metálicos, e estas técnicas podem ser usadas em interfaces líquido/líquido, pois as condições-fronteira são as mesmas que as referentes a experiências clássicas electroquímicas.

No estudo da transferência iónica têm sido utilizadas técnicas clássicas galvanostáticas⁴⁸ ou potenciostáticas, tais como cronopotenciometria^{49,50}, cronocoulometria²⁵, voltametria cíclica^{51,52}, convolução⁵³, voltametria a.c.⁵⁴ ou medições de impedância de equilíbrio^{55,56,57}, polarografia⁵⁸, voltametria diferencial de impulso de redissolução⁵⁹, entre outras técnicas. Estas técnicas têm sido aplicadas sobretudo em interfaces líquido/líquido em áreas de cerca de 0,1 cm². Mais recentemente, foram introduzidas e desenvolvidas estas técnicas em microinterfaces^{36,42,44,60}.

Apesar dos contínuos melhoramentos experimentais (potenciostato de 4 eléctrodos, uso de microinterfaces e outros) ainda existem dificuldades na comparação com confiança de parâmetros electroquímicos, nomeadamente devido à elevada resistência de solução não completamente compensada por conduzir a dúvidas sobre a validade dos processos de tratamento de resultados. As primeiras medições de parâmetros cinéticos foram efectuadas sem a compensação óhmica apropriada e

obtiveram-se valores de constantes de velocidade muito baixos 10^{-3} – 10^{-4} cm s⁻¹)^{26,28,61,62,63,64}.

Nas medições posteriores, a queda óhmica começou a ser eliminada ou por subtracção numérica⁴⁹ ou compensada experimentalmente^{25,53,54} com “feedback” positivo. Este ajuste de “feedback” era baseado na suposição de que a separação de potenciais de pico medidos a velocidade de varrimento baixa deveria ser de $59/z$ mV, ou no valor de resistência de solução obtido pela técnica de ponte de corrente alterna. Todavia, os ajustes referidos mostraram poder ser pouco sensíveis e a compensação insuficiente. Mas, mesmo com medições por polarografia a.c. que garantem um teste muito sensível para ajustar correctamente o feedback positivo²⁸, ou por medições de impedância^{65,66}, os valores das constantes de velocidade (10^{-2} a 5×10^{-1} cm s⁻¹) são possivelmente ainda baixos. Porém, estudos cinéticos mais recentes em microinterfaces líquido/líquido⁴¹ apontam para cinéticas de transferência iónica mais rápidas com $k^0 > 1$ cm s⁻¹. Os valores medidos das constantes de velocidade através da interface líquido/líquido parecem depender fortemente da técnica utilizada²⁴.

1.2.1 Voltametria cíclica

A técnica de varrimento de potencial em que a direcção de varrimento do potencial é revertido é chamada voltametria cíclica. Os vários parâmetros de interesse estão representados na figura 1.7 e são⁶⁷:

- potencial inicial, E_i
- direcção do varrimento inicial
- velocidade de varrimento, v
- potencial máximo, $E_{\max}$

- potencial mínimo, $E_{\min}$
- potencial final, E_f

A direcção do varrimento pode ser positiva ou negativa e, em princípio, a velocidade de varrimento pode ter qualquer valor. Na maior parte dos casos, os primeiros voltamogramas cíclicos são diferentes entre si e só se obtêm voltamogramas cíclicos idênticos depois de algum tempo, quando o sistema estabiliza, dependendo do eléctrodo e da reacção em questão⁶⁸.

A forma do sinal que se observa no voltamograma cíclico devido à transferência do ião, dentro da janela de potencial, depende da geometria de difusão pelo qual as espécies se movimentam até à interface.

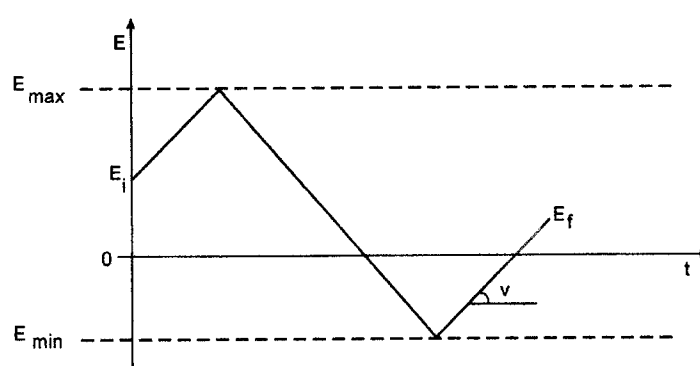


Figura 1.7

Variação do potencial aplicado com o tempo em voltametria cíclica, mostrando o potencial inicial, E_i , o potencial final, E_f , os potenciais máximo, $E_{\max}$, e mínimo, $E_{\min}$. A velocidade de varrimento $|dE/dt| = v$.

1.2.1.1 Macrointerfaces

As equações diferenciais e as condições fronteira para os processos de eléctrodo reversíveis estudados por varrimento de potencial foram desenvolvidas por Randles e Sevcik, por volta de 1950, e o seu tratamento, por Nicholson e Shain⁶⁹, em 1964. Num

processo reversível com difusão linear e semi-infinita para eléctrodos planos de área constante, a intensidade de corrente num determinado instante é dada pela equação de Randles-Sevcik:

$$I = nFAc (\pi D \underline{\sigma})^{1/2} \chi_{(\sigma t)} \quad (1.16.)$$

sendo $\underline{n}$ é o número de electrões envolvidos na reacção de eléctrodo, $\underline{A}$ a área do eléctrodo, o parâmetro $\underline{\sigma}$ função de $(n F/RT) v t$ onde $\underline{v}$ é a velocidade de varrimento, e F , c , e D têm o significado usual. $\chi_{(\sigma t)}$ em qualquer ponto é apenas um número e χ é a corrente normalizada para estas experiências.

A função $\pi^{1/2} \chi_{(\sigma t)}$, assim como a intensidade de corrente, atingem, a 25°C, um máximo a $n(E_p^+ - E_{1/2}) = - 28,50 \text{ mV}$ e $\pi^{1/2} \chi_{(\sigma t)} = 0,4463$. A intensidade de corrente de pico é, então:

$$I_p = 0,4463 n FAc (nF/RT)^{1/2} v^{1/2} D^{1/2} \quad (1.17.)$$

ou, a 25°C, para a intensidade de corrente I_p em A, a área em cm^2 , a concentração em mol cm^{-3} , o coeficiente de difusão em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, e a velocidade de varrimento em V s^{-1} :

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A v^{1/2} D^{1/2} c \quad (1.18.)$$

Esta equação é válida⁶⁹ para processos reversíveis em que a reacção de transferência de carga é de 1ª ordem ou pseudo-1ª ordem.

Para um processo de transferência iónica reversível com difusão linear que ocorra na interface líquido/líquido, a expressão que permite o cálculo da intensidade de corrente de pico é dada por equação do mesmo tipo da equação 1.17, sendo a única diferença a substituição do número de electrões transferidos n pela carga do ião, z :

$$I_p = 0,4463 z F A c (zF/RT)^{1/2} v^{1/2} D^{1/2} \quad (1.19.)$$

Os parâmetros medidos neste caso são os potenciais de pico positivo e negativo ($\Delta\phi^+$ e $\Delta\phi^-$), sendo os potenciais de pico correspondentes ao varrimento directo e inverso; e as intensidades de corrente de pico positivo e negativo (I_p^+ e I_p^-)⁷⁰, como pode ser observado na figura 1.8. As variáveis independentes são a velocidade de varrimento e o intervalo de potencial.

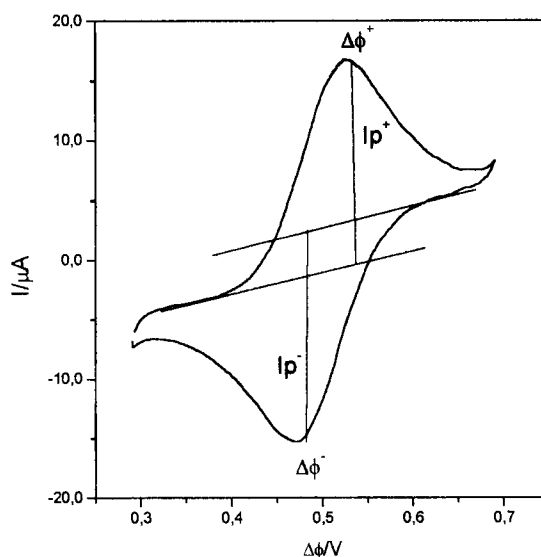


Figura 1.8

Voltamograma cíclico. Transferência do ião tetraetilamónio numa macrointerface 1,2-dicloroetano/água. Velocidade de varrimento: 50 mV/s.

Posteriormente foram desenvolvidas soluções para situações de transferência iónica assistida por ligando. Vários autores publicaram soluções para casos particulares⁷¹ e H. Girault *et al.*^{72,51} generalizaram para qualquer mecanismo que oriente a transferência, desenvolvendo uma metodologia computacional para modelar a voltametria cíclica experimental.

Estes autores apresentaram equações analíticas para reacções de complexação de estequiometria 1:s de ião para ligando, que se ajustam, quer a complexação ocorra na fase orgânica ou na fase aquosa, quer o ião metálico livre seja positivo ou negativo, quer o ião metálico esteja em excesso ou em defeito, e independentemente do sentido do varrimento de potencial. No entanto, limitam o ajuste para a situação em que o ião metálico, o ligando e o complexo formado têm o mesmo coeficiente de difusão e em que o solvente orgânico é 1,2-DCE, já que atribuem a ξ o valor de 1,12⁷³ baseados na regra de Walden. O valor de ξ é definido como:

$$\xi = (D^o / D^w)^{1/2} \quad (1.20.)$$

Admitem, também, que as reacções de formação ou de destruição do complexo são muito mais rápidas que os processos de difusão, de maneira que a associação e dissociação estão sempre em equilíbrio, as velocidades de transferência de todas as espécies através da interface são muito maiores que as correspondentes velocidades de difusão, e efeitos nas várias concentrações devidos a dissociações electrolíticas incompletas e formação de pares iónicos ou adsorção são insignificantes.

A intensidade de corrente medida em função de o parâmetro σt é dada por:

$$I(\sigma t) = zFA \sqrt{\pi D^w} \sqrt{\sigma} g(\sigma t) \quad (1.21.)$$

tendo os caracteres o mesmo significado que os da equação 1.16.

Assim, H. Girault e colaboradores encontraram valores para as funções $g(\sigma t)$ calculadas para a transferência de carga reversível e para várias razões estequiométricas de um complexo nos casos de excesso de ligando e defeito de ligando sumariados na tabela 1.1.

Razão de concentração inicial	Parâmetros	Estequiometria M:L			
		1:1	1:2	1:3	1:4
$c_L / c_M \gg 1$	$\Delta_o^w \phi_{\text{pico}} / \text{mV}$	59,09	59,09	59,09	59,09
	$\sqrt{\pi} g_p^+ / c_M$	0,4461	0,4458	0,4460	0,4460
	$\sqrt{\pi} g_p^- / c_M$	-0,3411	-0,3597	-0,3710	-0,3787
$c_L / c_M \ll 1$	$\Delta_o^w \phi_{\text{pico}} / \text{mV}$	59,09	86,07	110,48	133,60
	$\sqrt{\pi} g_p^+ / c_M$	0,4989	0,1975	0,1132	0,0757
	$\sqrt{\pi} g_p^- / c_M$	-0,3705	-0,1642	-0,1001	-0,0699

Tabela 1.1

Características da voltametria cíclica para a formação reversível de um único complexo de estequiometria 1:1 a 1:4 de ião para ligando.

As relações analíticas, traduzidas pela equação de Nernst modificada, também foram desenvolvidas por H.H. Girault *et al*⁷² para a voltametria cíclica numa macrointerface. Estas relações foram obtidas para os casos em que se verifica excesso de ligando (que se considera neutro) e excesso de ião metálico e para vários mecanismos.

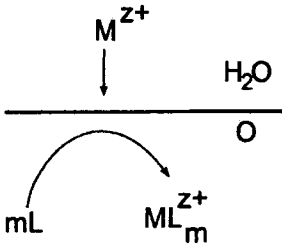
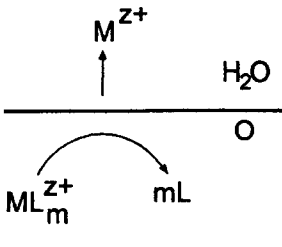
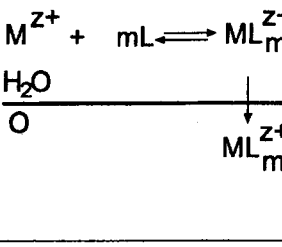
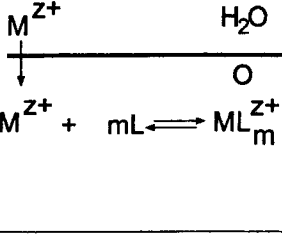
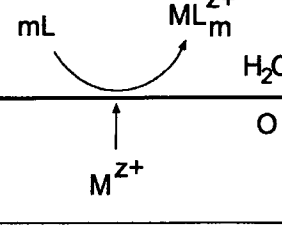
Mecanismo de reacção	$c_L \gg c_M$	$c_M \gg c_L$
	(1.22.a) $\Delta_o^w \phi_{M^{Z+}}^{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\sum_{j=0}^s \beta_j^o (c_L)^j \right)$	(1.22.b) $\Delta_o^w \phi_{M^{Z+}}^{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\sum_{j=0}^s j \beta_j^o c_M \left(\frac{c_L}{2} \right)^{(j-1)} \right)$
	(1.23.a) $\Delta_o^w \phi_{M^{Z+}}^{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\sum_{j=0}^s \beta_j^o (c_L)^j \right)$	(1.23.b) $\Delta_o^w \phi_{M^{Z+}}^{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\sum_{j=0}^s j \beta_j^o c_M \left(\frac{c_L}{2} \right)^{(j-1)} \right)$
	(1.24.a) $\Delta_o^w \phi_{M^{Z+}}^{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\beta_s^w}{\beta_s^o (P_L)^s} \right)$	(1.24.b) $\Delta_o^w \phi_{M^{Z+}}^{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\beta_s^w}{\beta_s^o (P_L)^s} \right)$
	(1.25.a) $\Delta_o^w \phi_{M^{Z+}}^{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\sum_{j=0}^s \beta_j^o (c_L)^j \right)$	(1.25.b) $\Delta_o^w \phi_{M^{Z+}}^{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\sum_{j=0}^s j \beta_j^o c_M \left(\frac{c_L}{2} \right)^{(j-1)} \right)$
	(1.26.a) $\Delta_o^w \phi_{M^{Z+}}^{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\sum_{j=0}^s \beta_j^o (c_L)^j \right)$	(1.26.b) $\Delta_o^w \phi_{M^{Z+}}^{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\sum_{j=0}^s j \beta_j^o c_M \left(\frac{c_L}{2} \right)^{(j-1)} \right)$

Tabela 1.2

Expressões para a dependência entre o potencial de meia-onda, $\Delta_o^w \phi_{ML_s^{Z+}}^{1/2}$, e as concentrações iniciais para os vários mecanismos de transferência iónica assistida, tanto para excesso como para defeito de ligando.

As várias expressões relacionam a dependência do potencial de meia onda com as concentrações iniciais nos dois casos de excesso e defeito de ligando. Nestas expressões figuram as constantes de associação dos diversos complexos β_i^α , a constante de partição do ligando, P , e s correspondente à proporção estequiométrica de metal:ligando que constitui o complexo. Estas expressões estão sumariadas na tabela 1.2.

Estas expressões só são, todavia, válidas para processos de transferência iónica electroquimicamente reversíveis, ou seja, quando se verificam as seguintes condições caracterizadas experimentalmente por⁶⁹:

- a) os potenciais de pico, $\Delta\phi^+$ e $\Delta\phi^-$ serem independentes da velocidade de varrimento;
- b) a separação entre os potenciais de pico corresponder a $59/z_i$ (mV);
- c) a representação de I_p^+ em função de $v^{1/2}$ originar uma recta;
- d) a razão de I_p^+ com I_p^- ser igual à unidade, em qualquer varrimento de potencial.

1.2.1.2 Microinterface

Reduzindo o diâmetro da interface a valores da ordem de 100 μm , o processo de difusão pode ser significativamente alterado e variar de difusão linear para difusão esférica, ou, mais apropriadamente, difusão convergente, o que origina um sinal voltamétrico sob a forma de um patamar. Este facto é ilustrado na figura 1.9 para a transferência simples do ião TEA^+ através da interface NPOE/água.

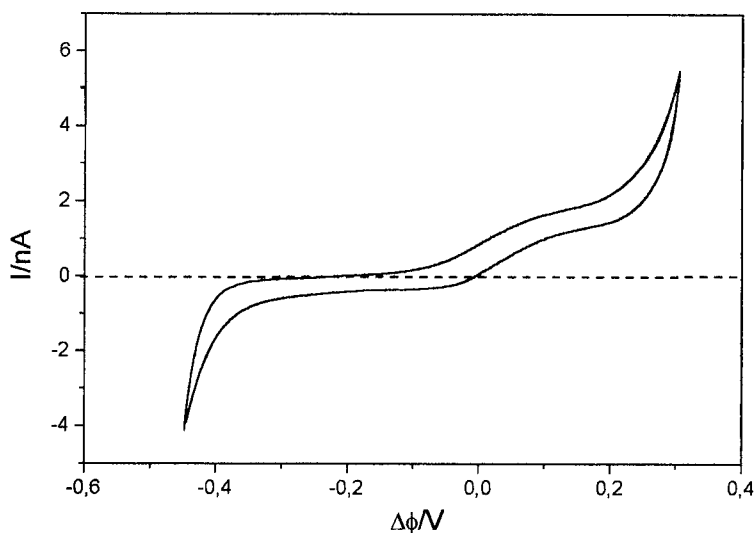


Figura 1.9

Voltamograma cíclico relativo à transferência do íão TEA^+ através de uma microinterface NPOE/água.

Bond e colaboradores⁷⁴ apresentaram em 1988 um estudo teórico e experimental sobre o comportamento de microelétrodos de disco embutido (*inlaid*) e disco rebaixado (*recessed*) em condições cronoamperométricas. Um microeléctrodo de disco embutido consiste num disco metálico circular rodeado por um meio isolante que prolonga a configuração geométrica de um eléctrodo plano, como se pode ver na figura 1.10a. A geometria de um eléctrodo de disco rebaixado observa-se na figura 1.10b.

Mais tarde, Girault e colaboradores⁷⁵ estudaram a influência de parâmetros como a profundidade do microfuro, posição da interface dentro do furo e razão de coeficientes de difusão na fase aquosa e fase orgânica nas respostas electroquímicas da reacção de transferência iónica em microinterfaces polarizadas líquido/líquido com geometrias assimétricas. Estes autores concluíram que o tipo de resposta voltamétrica obtido para a transferência iónica num estado estacionário era idêntico à de um

microeléctrodo de disco embutido ou de um rebaixado, dependendo da posição da interface.

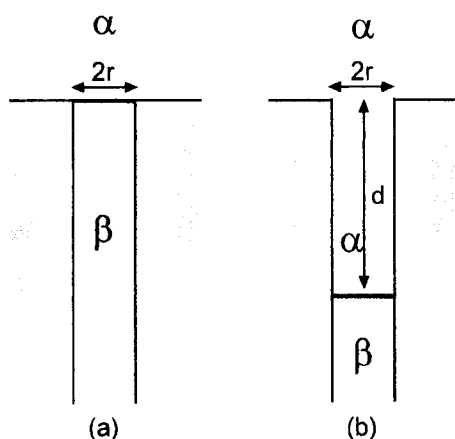


Figura 1.10

Esquema dos eléctrodos de disco a) embutido (inlaid) e b) rebaixado (recessed).

O comportamento da microinterface líquido/líquido suportada em microfuros depende das características geométricas desses furos. Girault e colaboradores concluíram que a variação do potencial de meia-onda durante a transferência de um ião da fase aquosa para a fase orgânica pode ser descrita por uma equação generalizada:

$$\Delta_0^w \phi_{1/2} = \Delta_o^w \phi^{o'} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{D_w \delta_o}{D_o \delta_w} \right) \quad (1.27.)$$

onde δ_o e δ_w representam a espessura das camadas de difusão em estado estacionário nas duas fases. Dependendo da geometria da microinterface e do tempo experimental, observam-se diferentes casos limites como se apresenta na figura 1.11.

O sistema genérico definido na figura 1.11a corresponde a uma interface localizada dentro do furo a uma distância d_o e d_w do interior das respectivas fases de tal maneira que a espessura d do filme é dado por:

$$d = d_o + d_w \quad (1.28.)$$

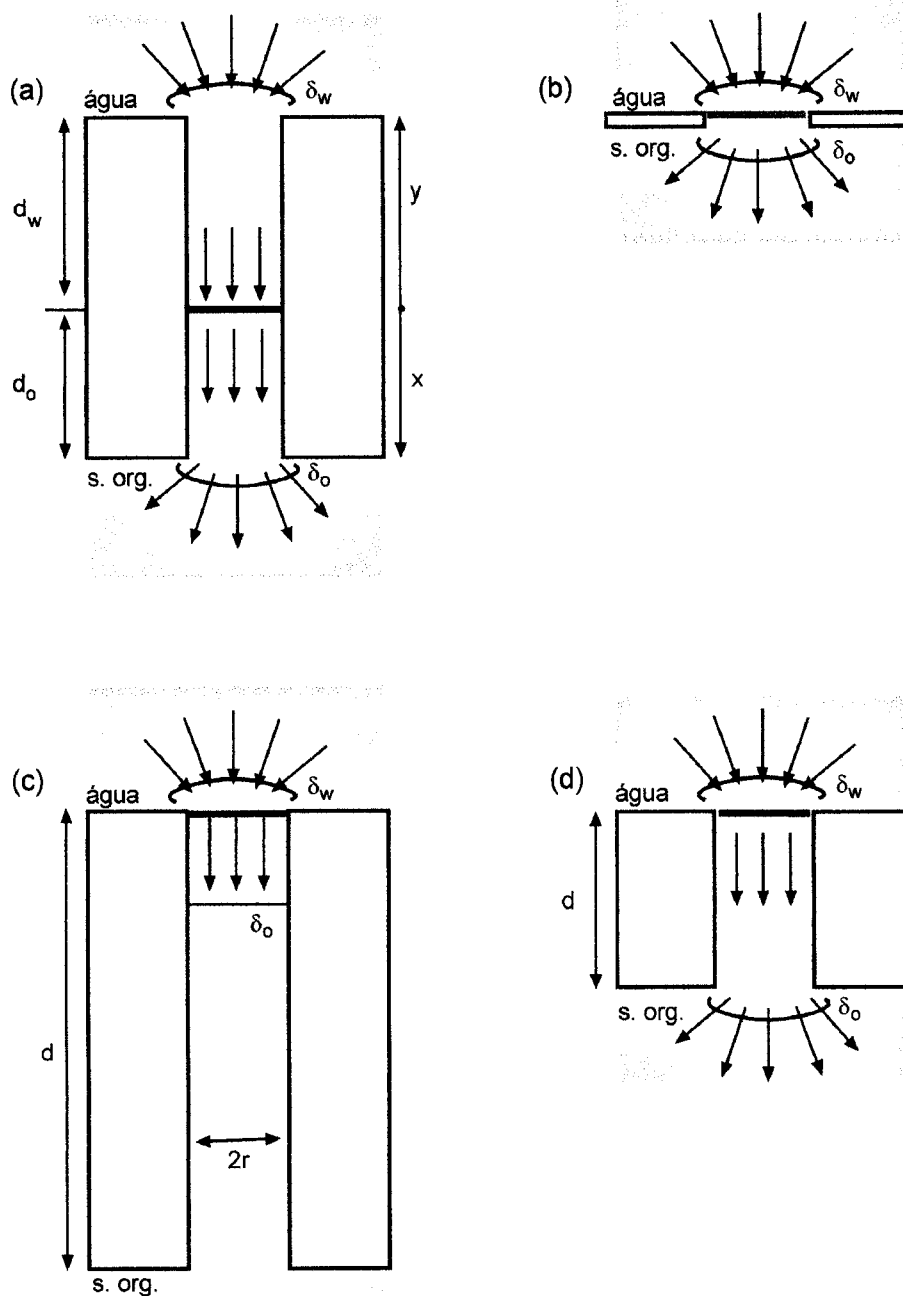
A geometria pode ser esquematicamente representada como dois microelctrodos de disco rebaixados de costas um para o outro. Nestas hipóteses, o potencial de meia-onda para a reacção de transferência do ião de carga z é descrito por:

$$\Delta_o^w \phi_{1/2} = \Delta_o^w \phi^{o'} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{D_w}{D_o} \cdot \frac{d_o + \pi r / 4}{d_w + \pi r / 4} \right) \quad (1.29.)$$

onde r é o raio do microfuro. A figura 1.11c apresenta um caso misto em que a interface é descrita como um microelctrodo de disco embutido na fase aquosa e rebaixado na fase orgânica.

Quando o filme é muito fino (figura 1.11b) as camadas esféricas simétricas δ_w e δ_o são iguais a $\pi r / 4$ quando se atinge o estado estacionário. Esta geometria pode ser descrita como dois microelctrodos de disco embutido de costas um para o outro. A expressão do potencial de meia – onda, 1.29, pode ser simplificada na equação 1.30.

$$\Delta_o^w \phi_{1/2} = \Delta_o^w \phi^{o'} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{D_w}{D_o} \right) \quad (1.30.)$$

**Figura 1.11**

Representação esquemática de diferentes geometrias. a) Interface de um microdisco rebaixado com difusão esférica-linear | linear-esférica. b) Interface de um microdisco quasi-embutido com difusão esférica | esférica. c) Microfuro longo ou tempo de difusão curto numa interface de um microdisco quasi-embutido com difusão esférica|linear d) Microfuro com uma interface rebaixada da fase orgânica com difusão esférica | linear-esférica.

Quando a profundidade da posição da interface na fase orgânica é bastante grande, comparada com o raio, ou quando o coeficiente de difusão da fase orgânica é muito baixo, então a espessura da camada de difusão na fase orgânica já não atinge um estado estacionário e é proporcional a $(D_o t)^{1/2}$ devido ao comportamento linear da difusão dentro do microcilindro. Este caso corresponde a uma geometria de micropipeta com paredes infinitamente grandes (figura 1.11c). A equação 1.29 pode ser reduzida para:

$$\Delta_0^w \phi_{1/2} = \Delta_0^w \phi^{o'} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{D_w}{\sqrt{D_o}} \frac{\sqrt{\pi t}}{d_w + \pi r / 4} \right) + \text{constante} \quad (1.31.)$$

O potencial de meia-onda desloca-se proporcionalmente para valores mais negativos com o aumento do valor $\ln(D_o)$ para velocidade de varrimento constante. A equação 1.31 também mostra que, quando a razão dos coeficientes de difusão e a geometria é constante, o potencial de meia-onda varia com a velocidade de varrimento. Numa primeira aproximação, o potencial de meia-onda deve ser proporcional à raiz quadrada da velocidade de varrimento (por ser proporcional à raiz quadrada do tempo).

A variação da intensidade de corrente para uma microinterface embutida (figura 1.11b) quando se atinge um estado estacionário com difusão esférica, é descrita pela equação:

$$I_{ss} = 4 z F c_w D_w r \quad (1.32.)$$

Para uma microinterface rebaixada (figura 1.11a) a intensidade de corrente de estado estacionário, $I_{ss,r}$, pode ser obtida pela expressão 1.33, correspondente à existência de difusão linear no furo e difusão esférica fora do furo.

$$I_{ss,r} = \frac{4 z F c_w D_w r}{\left(1 + \frac{4 d}{\pi r}\right)} \quad (1.33.)$$

A transferência do ião da fase orgânica para a fase aquosa pode ser controlada tanto pela difusão linear como pela esférica, dependendo da velocidade de varrimento e do coeficiente de difusão do ião na fase orgânica. Se a velocidade de varrimento for suficientemente alta, ou a difusão do ião na fase orgânica muito baixa, o ião não tem tempo suficiente para sair do furo e há domínio de difusão linear (figura 1.11c). Neste caso, o voltamograma resultante do varrimento inverso, resultante da transferência do ião da fase orgânica para a fase aquosa, exibe um pico pronunciado, e a intensidade de corrente de pico é directamente proporcional à raiz quadrada da velocidade de varrimento.

1.2.2 Técnicas de degrau

A aplicação de um degrau de potencial provoca uma alteração instantânea no sistema electroquímico. A análise da evolução temporal do sistema depois da perturbação permite obter informações diversas sobre as propriedades da interface e das reacções que nela possam ocorrer. De acordo com as propriedades medidas correspondentes à variação da intensidade de corrente ou da carga, assim o método se designa por cronoamperometria (figura 1.12a) ou cronocoulometria (figura 1.12b), respectivamente.

Na cronocoulometria integra-se a intensidade de corrente no tempo, o que pode oferecer algumas vantagens, particularmente quando a integração é feita analogicamente:

- O sinal aumenta usualmente com o tempo, facilitando as medições para o fim do transiente, quando a intensidade de corrente é quase zero.
- A integração é efectiva na redução do ruído do sinal.
- É relativamente fácil separar a carga capacitiva, Q_{dl} , da carga faradaica.

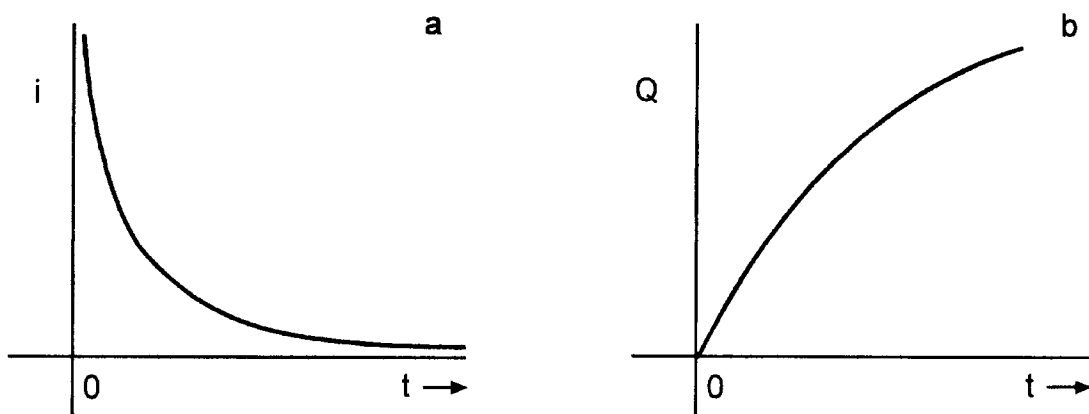


Figura 1.12

Esquema das respostas a) da intensidade de corrente na cronoamperometria e b) da carga na cronocoulometria.

1.2.2.1 Macrointerface

A equação que descreve a intensidade de corrente, para uma reacção de transferência electrónica do tipo $O + ne \rightarrow R$, numa interface plana com difusão linear, correspondente à aplicação de um degrau de potencial entre dois limites em que não há reacção ou esta ocorre limitada por difusão, é dada pela equação de Cottrell:

$$I = nFAD^{1/2} c / (\pi t)^{1/2} \quad (1.34.)$$

Integrando a expressão 1.34, obtém-se a seguinte equação:

$$Q = \frac{2nFAD^{1/2} c t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{dl} \quad (1.35.)$$

sendo Q_{dl} a carga capacitiva. Esta equação, válida para uma interface plana com difusão linear, mostra que Q aumenta com o tempo sendo o gráfico de Q vs. $t^{1/2}$ linear, sendo a intercepção com yy correspondente a uma carga capacitiva.

Nas interfaces líquido/líquido, para transferências iônicas, foram desenvolvidas e utilizadas equações idênticas²⁶ a 1.34 e 1.35 com as necessárias adaptações.

1.2.2.2 Microinterface

Para microinterfaces líquido/líquido, a dependência no tempo da intensidade de corrente originada pela aplicação de um degrau de potencial entre a zona em que não há reacção e em que esta ocorre controlada por difusão é dada por⁷⁶:

$$I = nFDc \left[\frac{r^2 \sqrt{\pi}}{\sqrt{Dt}} + 4r \right] \quad (1.36.)$$

Para tempos maiores que ≈ 10 s depois da aplicação do degrau de potencial, a intensidade de corrente atinge um valor estacionário, descrito pela equação 1.37.

$$I_{ss} = 4nFc_oD_o \quad (1.37.)$$

Integrando no tempo a equação 1.36, resulta a equação 1.38.

$$Q = \frac{2nAFD_o^{1/2}c_o}{\sqrt{\pi}}t^{1/2} + 4nrFD_o c_o t + Q_{dl} \quad (1.38.)$$

A equação resultante da transposição directa da equação 1.38 para o caso da transferência de um ião de entre duas fases líquidas imiscíveis é:

$$Q = \frac{2zAFD_i^{1/2}c_i}{\sqrt{\pi}}t^{1/2} + 4zrFD_i c_i t + Q_{dl} \quad (1.39.)$$

sendo z a carga do ião i e D_i o coeficiente de difusão do ião na fase aquosa ou orgânica.

1.2.2.3 Estudo de parâmetros cinéticos

Quando o processo não é reversível, o resultado experimental deve ser afectado pela cinética do processo de transferência. Têm sido derivadas expressões^{67,70,77} para descrever quantitativamente a resposta intensidade – tempo ou carga – tempo do sistema à aplicação de um degrau de potencial quando as reacções de transferência iónica são controladas por transporte de carga em diversos regimes de transporte de massa.

Apresentam-se, de seguida, soluções para o problema de transporte na transferência quasi-reversível de um ião, em duas situações: 1) difusão linear na transferência da fase orgânica para a fase aquosa e da fase aquosa para a fase orgânica (como numa macrointerface) e 2) difusão convergente na transferência da fase orgânica

para a fase aquosa e da fase aquosa para a fase orgânica. Não foi possível obter-se uma expressão matemática no caso em que se considera os dois tipos de difusão: difusão convergente na transferência da fase aquosa para a fase orgânica e difusão planar na transferência da fase orgânica para a fase aquosa, como se verá de seguida.

Considere-se, no geral, que a transferência simples de um ião da fase aquosa para a fase orgânica, quando o ião está presente inicialmente na fase aquosa, segue uma lei cinética de 1ª ordem ou pseudo-1ª ordem:

$$\frac{I(t)}{zFA} = k_f c_w^\sigma - k_b c_o^\sigma$$

onde $I(t)$ é a intensidade de corrente no tempo t , z é a carga do ião, c_w^σ e c_o^σ são as concentrações superficiais do ião na interface do lado da fase aquosa e orgânica, respectivamente, e k_f e k_b são as constantes de velocidade associadas com a transferência do ião da fase aquosa para a fase orgânica e da fase orgânica para a aquosa, respectivamente.

Difusão linear

A segunda lei de Fick para a difusão linear semi-infinita numa interface plana é dada por:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (1.40.)$$

As condições iniciais e fronteira apropriadas são:

$$\begin{array}{ll}
 c(x,0) = c^b & \text{condição inicial} \\
 \lim_{x \rightarrow \infty} c(x,t) = c^b & \text{condição-fronteira} \\
 \frac{I(t)}{zFA} = D \left[\frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} & t > 0 \quad \text{condição-fronteira}
 \end{array}$$

O degrau do potencial é aplicado em $t=0$ numa direcção positiva provocando a transferência do ião da fase aquosa para a fase orgânica, onde $c(x,0)$ é a concentração do ião no tempo zero à distância x da interface, c^b é a concentração do ião no interior da solução, D é o coeficiente de difusão do ião e $I(t)$ é a densidade de corrente no tempo t .

Combinando as condições e rearranjando obtém-se a seguinte equação que descreve a concentração superficial da fase aquosa do ião sob a forma de transformada de Laplace:

$$\frac{-\sigma}{c_w} = \frac{c_w^b}{s} + \frac{\bar{I}(s)}{zFA\sqrt{D^w}\sqrt{s}} \quad (1.41.)$$

Similarmente, pode ser demonstrado que a concentração superficial do ião na fase orgânica é expressa por:

$$\frac{-\sigma}{c_o} = \frac{c_o^b}{s} - \frac{\bar{I}(s)}{zFA\sqrt{D^o}\sqrt{s}} \quad (1.42.)$$

Admitindo que a cinética de transferência pode ser descrita pelo modelo de Butler-Volmer, na hipótese do ião, inicialmente, só se encontrar na fase aquosa, obtém-se a expressão 1.43 para o transiente I - t :

$$\frac{I(t)}{zFAk_f} = \exp(H_1^2 t) \operatorname{erfc}(H_1 t^{1/2}) \quad (1.43.)$$

onde $H_1 = \frac{k_f}{\sqrt{D^w}} + \frac{k_b}{\sqrt{D^o}}$, k_f e k_b são a constante de velocidade para a transferência do ião da solução aquosa para a solução orgânica e vice-versa e D^w e D^o correspondem ao coeficiente de difusão do ião na fase aquosa e na fase orgânica, respectivamente.

Para pequenos valores de $H_1 t^{1/2}$, o factor $\exp(H_1^2 t) \operatorname{erfc}(H_1 t^{1/2})$ pode ser linearizado de acordo com:

$$\exp(H_1^2 t) \operatorname{erfc}(H_1 t^{1/2}) \approx \left(1 - \frac{2H_1 t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \right) \quad (1.44.)$$

e então a expressão 1.43 transforma-se na equação 1.45.

$$I(t) = zFAk_f c \left(1 - \frac{2H_1 t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \right) \quad (1.45.)$$

Sendo assim, numa interface líquido/líquido com o ião a transferir apenas dissolvido numa das fases, pode aplicar-se um pequeno degrau de potencial e obter k_f através da análise do transiente $I-t$.

Integrando a expressão 1.43 obtém-se a resposta cronocoulométrica:

$$Q(t) = \frac{zFAk_f c}{H^2} \left[\exp(H_1^2 t) \operatorname{erfc}(H_1 t^{1/2}) + \frac{2H_1 t^{1/2}}{\pi^{1/2}} - 1 \right] \quad (1.46.)$$

Para $H_1 t^{1/2} > 5$, o primeiro termo em parênteses é insignificante comparado com os outros, assim a equação anterior fica com a forma:

$$Q(t) = zFAk_f c \left(\frac{2t^{1/2}}{H_1 \pi^{1/2}} - \frac{1}{H_1^2} \right) \quad (1.47.)$$

Esta equação prevê que haja uma relação linear entre a carga faradaica e $t^{1/2}$ cuja intercepção no eixo de $Q(t)$ é negativa ($-z F A k_f c / H_1^2$).

Difusão convergente

Considerando que o ião se transfere sob um regime de difusão que se aproxima da difusão esférica, a segunda lei de Fick é dada por:

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 c(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c(r,t)}{\partial r} \right] \quad (1.48.)$$

onde r é a distância radial até à interface.

As condições iniciais e fronteira neste caso são:

$c(r,0) = c^b$	$r > r_0$	condição inicial
$\lim_{r \rightarrow \infty} c(r,t) = c^b$		condição-fronteira
$\frac{I(t)}{zFA} = D \left(\frac{\partial c_w(r,t)}{\partial r} \right)_{r=0}$	$t > 0$	condição-fronteira

O problema é resolvido com a ajuda da transformação de $u(r,t) = r c(r,t)$. Considerando que $D^o \sim D^w \sim D$, a concentração superficial na zona orgânica e na aquosa é expressa por:

$$\frac{\bar{c}^o}{s} = \frac{c^b}{s} \pm \frac{\bar{I}(s)}{zFA\sqrt{D}(\sqrt{s} + \sqrt{D}/r_o)} \quad (1.49.)$$

Para o caso quasi-reversível:

$$\frac{\bar{I}(s)}{zFA} = k_f \bar{c}_w(0,s) - k_b \bar{c}_o(0,s) \quad (1.50.)$$

Substituindo a equação 1.49 na equação 1.50 e rearranjando a expressão resultante, obtém-se:

$$\frac{\bar{I}(s)}{zFAk_f c_w^b} = \frac{1}{\sqrt{s}(\sqrt{s} + H_2)} + \frac{a}{s(\sqrt{s} + H_2)} \quad (1.51.)$$

onde $a = \sqrt{D}/r_o$ e $H = a + (k_f + k_b)/\sqrt{D}$. A transformada de Laplace inversa é:

$$\frac{I(t)}{nFAk_f c} = \frac{a}{H_2} + \left(1 - \frac{a}{H_2}\right) \exp(H_2^2 t) \operatorname{erfc}(H_2 \sqrt{t}) \quad (1.52.)$$

Novamente, para pequenos valores de $H_2 t^{1/2}$, o factor $\exp(H_2^2 t) \operatorname{erfc}(H_2 \sqrt{t})$ pode ser linearizado, e então a expressão anterior pode tornar-se:

$$\frac{I(t)}{nFAk_f c} = \frac{a}{H_2} + \left(1 - \frac{a}{H_2}\right) \left(1 - \frac{2H_2 t^{1/2}}{\pi^{1/2}}\right) \quad (1.53.)$$

Para integrar a equação acima é necessário considerar que $H_2 t^{1/2} > 5$ e introduzir $b = a/H_2$, e assim obtém-se:

$$\frac{Q(t)}{nFAk_f C} = bt + \frac{2(1-b)}{H_2 \sqrt{\pi}} \sqrt{t} - \frac{1-b}{H_2^2} \quad (1.54.)$$

Esta equação pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$Q = n F A k_f c b t + \frac{2nFAk_f c(1-b)}{H_2 \sqrt{\pi}} \sqrt{t} - \frac{nFAk_f c(1-b)}{H_2^2} \quad (1.55.)$$

onde $H_2 = \frac{\sqrt{D}}{r} + \frac{k_f + k_b}{\sqrt{D}}$, $b = \frac{D}{(k_f + k_b) + D}$ e os outros termos têm o mesmo significado que os referidos anteriormente

Difusão convergente e linear

Considerando os dois tipos de difusão: difusão esférica na transferência da fase aquosa para a fase orgânica e difusão linear na transferência da fase orgânica para a fase aquosa, a equação que descreve a concentração superficial da fase aquosa do ião sob a forma de transformada de Laplace, quando $D^o \sim D^w \sim D$, é:

$$\frac{-\sigma}{c_w} = \frac{c_w^b}{s} + \frac{\bar{I}(s)}{zFA\sqrt{D^w}(\sqrt{s} + \sqrt{D^w}/r_0)} \quad (1.56.)$$

Similarmente, como foi referido, a concentração superficial do ião na fase orgânica é expressa por:

$$\frac{-\sigma}{c_o} = \frac{c_o^b}{s} - \frac{\bar{I}(s)}{zFA\sqrt{D^o}\sqrt{s}} \quad (1.57.)$$

A expressão da densidade de corrente no domínio de Laplace obtida depois de alguns rearranjos é a 1.58,

$$\frac{\bar{I}(s)}{zFAk_f c_b^w} = \frac{1}{s} \left(1 + \frac{k_b}{\sqrt{D^o}} + \frac{k_f}{\sqrt{D^w} \left(\sqrt{s} + \sqrt{D^w}/\tau_o \right)} \right)^{-1} \quad (1.58.)$$

a qual não tem uma forma com possibilidade de transformação inversa.

A tabela 1.3 resume as expressões obtidas para as duas situações transpostas para a interface líquido/líquido.

Tipos de difusão	Cronoamperometria	Cronocoulometria
linear	(1.59.a) $\frac{I(t)}{zFAk_f c} = \left(1 - \frac{2H_1\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}} \right)$	(1.59.b) $\frac{Q(t)}{zFAk_f c} = \left(\frac{2\sqrt{t}}{H_1\sqrt{\pi}} - \frac{1}{H_1^2} \right)$
convergente	(1.60.a) $\frac{I(t)}{zFAk_f c} = \frac{a}{H_2} + \left(1 - \frac{a}{H_2} \right) \left(1 - \frac{2H_2\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}} \right)$	(1.60.b) $\frac{Q(t)}{zFAk_f c} = bt + \frac{2(1-b)}{H_2\sqrt{\pi}}\sqrt{t} - \frac{1-b}{H_2^2}$

Tabela 1.3

Resumo das equações que descrevem a dependência no tempo da intensidade de corrente e da carga para transferência quasi-reversível de um ião numa interface líquido/líquido e considerando vários tipos de difusão. Os significados de a, b, H₁, e H₂ encontram-se descritos no texto.

1.2.3 Impedância electroquímica

A resposta $I(t)$ de um sistema linear a uma perturbação de potencial $E(t)$ é determinado pela equação diferencial de ordem n em $I(t)$:

$$b_0 \frac{d^n I(t)}{dt^n} + b_1 \frac{d^{n-1} I(t)}{dt^{n-1}} + \dots + b_n I(t) = a_0 \frac{d^m E(t)}{dt^m} + a_1 \frac{d^{m-1} E(t)}{dt^{m-1}} + \dots + a_m E(t) \quad (1.61.)$$

ou por um conjunto de equações diferenciais de 1ª ordem.

Assim se o potencial sinusoidal aplicado for expresso por:

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (1.62.)$$

em que $E(t)$ é o potencial aplicado, E_0 é a amplitude do potencial e ω é a frequência angular; a intensidade de corrente sinusoidal I resultante pode ser descrita como:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (1.63.)$$

sendo $I(t)$ a intensidade de corrente obtida no instante t e I_0 a amplitude da intensidade de corrente a.c. e ϕ representa o ângulo de fase da resposta. No estudo de estímulos sinusoidais, a propriedade do sistema resultante da razão entre a intensidade de corrente e o potencial aplicado é denominada a impedância do sistema, podendo ser definida pela razão:

$$Z = \frac{dE}{dI} \quad (1.64.)$$

Tipicamente a frequência ω da modulação varia num intervalo considerável²¹, obtendo-se o espectro de impedância $Z(\omega)$. A impedância electroquímica pode ser descrita usando o plano complexo como:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (1.65.)$$

em que $Z'(\omega)$ e $iZ''(\omega)$ são, respectivamente, as componentes real e imaginária da impedância. As relações entre estas quantidades são⁷⁸:

$$|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2 \quad (1.66.)$$

$$\phi = \arctan \frac{Z''}{Z'} \quad (1.67.)$$

$$(Z') = |Z| \cos \phi \text{ e} \quad (1.68.)$$

$$(Z'') = |Z| \sin \phi \quad (1.69.)$$

A explicitação dos componentes de impedância para um sistema electroquímico requer a definição das condições experimentais bem como a formulação dos fenómenos que possam ocorrer, o que é conseguido através da utilização de um circuito equivalente.

1.2.3.1 Macrointerface

Qualquer célula electroquímica pode ser representada em termos de um circuito eléctrico equivalente que inclui, geralmente, a combinação de resistências e capacidades⁶⁷. Este circuito deve conter, pelo menos, componentes para representar:

- ♦ A dupla camada eléctrica: um condensador de capacidade C_d .
- ♦ A impedância do processo faradaico Z_f .
- ♦ A resistência da solução entre eléctrodos de trabalho e de referência, R_s .

A figura 1.13 mostra uma possível combinação destes elementos de modo a que seja fisicamente aceitável, com Z_f e C_d associados em paralelo, mas em série com a resistência da solução.

Quando o processo de transferência iónica inclui transporte de massa e transporte de carga, a impedância Z_f pode ser subdividida numa resistência de transferência de carga, R_{tc} , e uma impedância associada ao transporte de massa de espécies intervenientes, chamada a impedância de Warburg, Z_w . Este circuito equivalente assim obtido designa-se por circuito de Randles⁶⁷, cujo diagrama de impedância resultante típico (diagrama de Argand) está ilustrado na fig. 1.14. Quando estão envolvidos outros passos no processo em estudo, para além da transferência, têm de ser utilizados circuitos mais complexos.

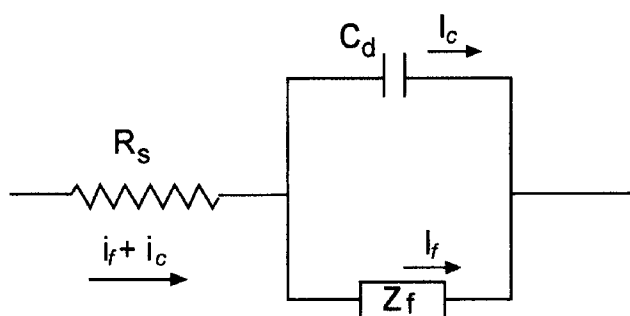


Figura 1.13

Circuito eléctrico equivalente de uma célula electroquímica para um processo de eléctrodo simples. R_s é a resistência da solução, C_d é a capacidade da dupla camada eléctrica e Z_f é a impedância do processo faradaico. Figura retirada da referência [67].

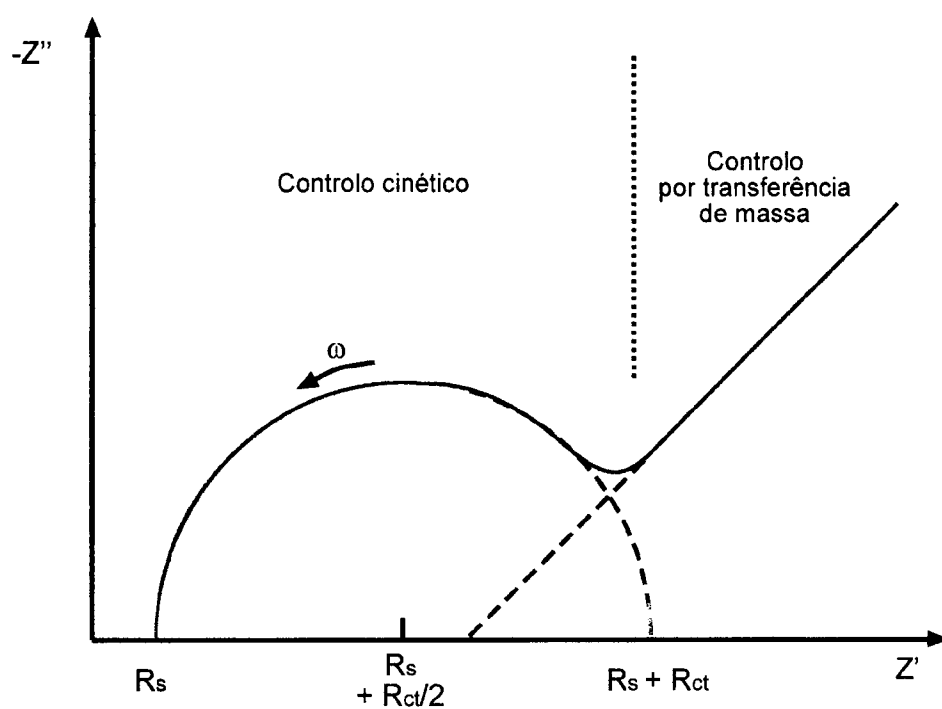


Figura 1.14

Diagrama de impedância de um sistema electroquímico simples.

O valor da impedância de Warburg, Z_w , é dado, de uma maneira simplificada, por:

$$Z_w = (1-i) \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \quad (1.70.)$$

Sendo o parâmetro σ definido por:

$$\sigma = \frac{RT}{z^2 F^2 A 2^{1/2} D^{1/2} c} \quad (1.71.)$$

onde o valor de c e D é relativo a uma das fases da interface líquido/líquido e tendo as variáveis o significado usual.

A resistência de transferência de carga, R_{tc} , está associada à cinética do processo de transferência de carga e o seu valor pode estar relacionado com a constante de velocidade do processo de transferência de uma reacção de 1ª ordem, k^s , segundo⁴⁷:

$$R_{tc} = \frac{RT}{z^2 F^2 A c k^s} \quad (1.72.)$$

em que as variáveis têm o significado usual.

1.2.3.2 Microinterface

Utilizando ultramicroelétrodo de disco, Bruce *et al.*⁷⁹ propuseram uma alteração com a introdução de um outro componente no circuito equivalente de Randles, a resistência não linear, R_{nl} , em paralelo com a resistência de Warburg, (ver figura 1.15),

que traduz o efeito da difusão não-linear de uma microinterface. A resistência não linear, R_{nl} , depende das características da interface segundo a equação 1.73, sendo r o raio do microdisco.

$$R_{nl} \cong \frac{0,54 R T}{z^2 F^2 D r c} \quad (1.73.)$$

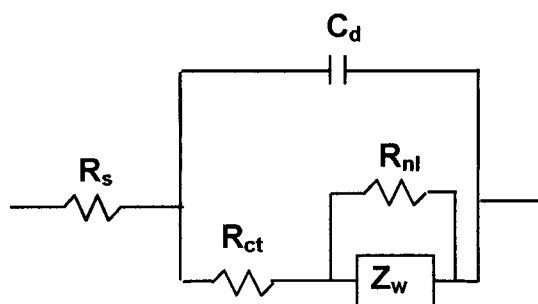


Figura 1.15

Circuito eléctrico equivalente de uma célula electroquímica com microeléctrodos. R_{ct} é a resistência de transporte de carga, R_{nl} é a resistência não linear e os outros símbolos têm o seu significado habitual.

Mais recentemente, P. D. Beattie *et al.*⁴⁷ propuseram um circuito equivalente representativo da célula electroquímica onde ocorre a transferência iónica numa interface líquido/líquido suportada por furos, tal como se indica na figura 1.16.

Neste modelo, C_{film} corresponde à capacidade de um filme de poliéster onde fizeram microfuros e à capacidade interfacial. Assim, como a capacidade do filme e a capacidade interfacial estão em paralelo, não é possível estimar o valor destas capacidades individualmente.

Z_{CPE} , correspondente a uma impedância de elemento de fase constante, é descrito como:

$$Z_{CPE} = Q (i\omega)^n \quad (1.74.)$$

em que Q é igual a σ^{-1} (σ é definido através da expressão 1.71) e n é $2\theta/\pi$, onde θ é o ângulo de fase. Se n tiver um valor perto de 0,5, então Z_{CPE} será uma impedância de Warburg, se n tiver um valor perto de 1, então Z_{CPE} actua como uma capacidade.

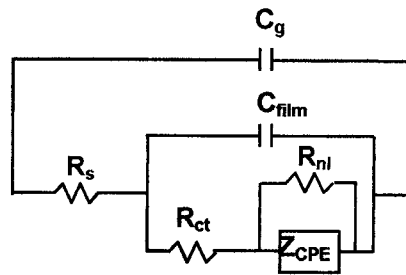


Figura 1.16

Circuito eléctrico equivalente de uma célula electroquímica para uma microinterface líquido/líquido. C_g representa a capacidade geométrica, C_{film} é a capacidade do filme de poliéster; R_s é a resistência da solução, R_{ct} é a resistência de transferência de carga e Z_{CPE} é a impedância de elemento de fase constante. Os outros símbolos têm o seu significado habitual.

A utilização de impedâncias electroquímicas com microinterfaces permite estudar a cinética de transferência de carga. Uma teoria simplificada para a impedância faradaica de uma microinterface líquido/líquido suportada num microfuro foi derivada por Murtomaki e colaboradores⁸⁰. Considerando um processo de transferência iónica de 1º ordem, o coeficiente de difusão da partícula transferida na fase aquosa igual ao da fase orgânica e o formalismo de Butler-Volmer, os autores chegaram a uma relação da resistência de transferência de carga idêntica à equação 1.72.

$$R_{tc} = \frac{RT}{z^2 F^2 A c k^s} \quad (1.72)$$

1.3 Referências

- 1- H. H. J. Girault e D. J. Schiffrin, "Electrochemistry of liquid-liquid interfaces", em *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*, Vol.15, A. J. Bard, Ed. Marcel Dekker, Nova York, 1989
- 2- P. Vanysek, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 2841
- 3- J. Koryta, P. Vanysek, M. Brezina, *J. Electroanal. Chem.*, 67 (1976) 263
- 4 - S. Trasatti, R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, 205 (1986) 359
- 5- D. Senda, T. Kakiuchi, T. Osakai, *Electrochim. Acta*, 36 (1991) 253
- 6- A. Watts e T. J. Vandernoot in A.G. Volkov e D.W. Deamer (ed.), "Liquid-liquid Interfaces, Theory and Methods", CRC Press, Boca Raton, 1996
- 7- G. Lager, "Tape electrodes for heavy-metal analysis", Laboratoire d'Electrochimie, EPFL, Lausanne, 1998
- 8- Z. Samec, V. Marecek, D. Homolka, *J. Electroanal. Chem.*, 187 (1985) 31
- 9- C. Gavach, P. Seta, B. d'Epenoux, *J. Electroanal. Chem.*, 83 (1977) 225
- 10 - C. M. Pereira, A. Martins, M. Rocha, C. J. Silva, F. Silva, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 90 (1994) 143
- 11- H. H. Girault, D. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, 150 (1983) 43
- 12- H. H. Girault, *Electrochim. Acta*, 32 (1987), 383
- 13- H. H. Girault, D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, 170 (1984) 127

- 14- Z. Koczorowski, I. Paleska, J. Kotowski, *J. Electroanal. Chem.*, 235 (1987) 287
- 15- I. Paleska, Z. Koczorowski, W. Wawrzynczak, *J. Electroanal. Chem.*, 280 (1990) 439
- 16- C. Yufei, V. Cunnane, D. J. Schiffrin, L. Murtomaki, K. Kontturi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 87 (1991) 107
- 17- T. Kakiuchi, M. Senda, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 56 (1983) 1753
- 18- T. Kakiuchi, M. Senda, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 56 (1983) 2912
- 19- Z. Samec, V. Marecek, K. Holub, S. Racinsky, P. Hajkova, *J. Electroanal. Chem.*, 225 (1987) 65
- 20- Z. Samec, A. Lhotsky, H. Janchenova, V. Marecek, *J. Electroanal. Chem.*, 483 (2000) 47
- 21- W. Schmickler, "Interfacial Electrochemistry", Oxford University Press, New York, 1996
- 22- E. Grundwald, G. Baughman, G. Kohnstam, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5801
- 23- L. Murtomaki, K. Kontturi, D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, 474 (1999) 89
- 24- J. A. Manzanares, R. Lahtinen, B. Quinn, K. Kontturi, D. J. Schiffrin, *Electrochimica Acta*, 44 (1998) 59
- 25 - H. Girault, D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, 195 (1985) 213
- 26- Y. Shao, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.*, 282 (1990) 59
- 27- Y. Shao, J. Campbell, H. Girault, *J. Electroanal. Chem.*, 300 (1991) 415

- 28- T. Kakiuchi, J. Noguchi, M. Kotani, M. Senda, *J. Electroanal. Chem.*, 296 (1990) 517
- 29- W. Schmickler, *J. Electroanal. Chem.*, 426 (1997) 5
- 30- T. Kakiuchi, *J. Electroanal. Chem.*, 322 (1992) 55
- 31 - K. Kontturi, J. A. Manzanares, L. Murtomaki, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 2979
- 32- M. Senda, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 2993
- 33- Z. Samec, V. Marecek, J. Koryta, M. W. Khalil, *J. Electroanal. Chem.*, 83 (1977) 393
- 34- T. Kakiuchi, J. Noguchi, M. Kotani, M. Senda, *J. Electroanal. Chem.*, 296 (1990) 517
- 35- M. I. Montenegro, Portugalæ *Electrochim. Acta*, 3 (1985) 165
- 36- G. Taylor, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.*, 208 (1986) 179
- 37- A. A. Stewart, G. Taylor, H. H. Girault, J. McAller, *J. Electroanal. Chem.*, 296 (1990) 491
- 38- Y. Shao, M. D. Osborne, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.*, 318 (1991) 101
- 39- A. A. Steward, Y. Shao, C. M. Pereira, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.*, 305 (1991) 135
- 40- T. Ohkouchi, T. Kakutani, T. Osakai, M. Senda, *Anal. Sci.*, 7 (1991) 371
- 41- P. Beattie, A. Delay, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.*, 380 (1995) 167
- 42- P. Vanysek, I. C. Hernandez, *Analytical Letters*, 23, (1991) 771

- 43- V. Cunnane, D. Schiffrin, D. Williams, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 2943
- 44- J. A. Campbell, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.*, 266 (1989) 465
- 45- C. Osborne, Y. Shao, C. M. Pereira, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.*, 364 (1994) 155
- 46- S. Wilke, M. D. Osborne, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.*, 436 (1997) 53
- 47- P. Beattie, A. Delay, H. H. Girault, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 2961
- 48- C. Gavach, F. Henry, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 54 (1974) 361
- 49- Z. Samec, V. Marecek, *J. Electroanal. Chem.*, 200 (1986) 17
- 50- C. Gavach, B. d'Epenoux, F. Henry, *J. Electroanal. Chem.*, 64 (1975) 107
- 51- G. Lager, L. Tomaszewski, M. D. Osborne, B. J. Seddon, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.*, 451 (1998) 29
- 52- T. Osakai, K. Muto, *Anal. Sciences*, 14 (1998) 157
- 53- Z. Samec, V. Marecek, J. Weber, D. Homolka, *J. Electroanal. Chem.*, 126 (1981) 105
- 54- T. Osakai, T. Kakutani, M. Senda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57 (1984) 370
- 55- T. Wandlowski, Z. Samec, V. Marecek, *J. Electroanal. Chem.*, 242 (1988) 291
- 56- Z. Samec, J. Langmaier, A. Trojánek, *J. Electroanal. Chem.*, 463 (1999) 232
- 57- A. Lhotsky, K. Holub, P. Neuzil, V. Marecek, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 92 (1996) 3851

- 58- Z. Samec, V. Marecek, J. Weber, D. Homolka, J. Electroanal. Chem., 99 (1979) 385
- 59- D. Homolka, V. Marecek, Z. Samec, K. Base, H. Wendt , J. Electroanal. Chem., 163 (1984) 159
- 60- V. Marecek, M. Gratzl, A. Pungor, J. Janata, J. Electroanal. Chem., 266 (1989) 239
- 61- Z. Samec, V. Marecek, J. Koryta, M. V. Khalil, J. Electroanal. Chem., 83 (1977) 393
- 62- R. P. Buck, W. E. Bronner, J. Electroanal. Chem., 197 (1986) 179
- 63- W. E. Bronner, O. R. Melroy, R. P. Buck, J. Electroanal. Chem., 162 (1984) 263
- 64- T. Osakai, T. Kakiuchi, M. Senda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 58 (1985) 2626
- 65- T. Wandlowski, V. Marecek, Z. Samec, R. Fuoco, J. Electroanal. Chem., 331 (1992) 765
- 66- T. Wandlowski, V. Marecek, K. Holub, Z. Samec, J. Phys. Chem., 93 (1989) 8204
- 67- A. M. Brett, C. M. A. Brett, "Electroquímica. Princípios, métodos e aplicações", Eds. Almedina, Coimbra, 1996
- 68- J. Plambeck, "Electro-Analytical Chemistry. Basic Principles and Applications", J. Wiley & Sons, Nova York, 1982
- 69- R. S. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem., 36 (1964) 706
- 70- A. J. Bard e L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications", J. Wiley & Sons, Nova York, 1980
- 71- D. Homolka, K. Holub, V. Marecek, J. Electroanal. Chem., 138 (1982) 29.

- 72- F. Reymond, G. Lager, P-F. Carrupt, H. H. Girault, J. Electroanal. Chem., 451 (1998) 59
- 73- M. D. Osborne, H. H. Girault, Electroanalysis, 7 (1995), 425
- 74- A. M. Bond, D. Luscombe, K. B. Oldham, C. G. Zoski, J. Electroanal. Chem., 249 (1988) 1
- 75- J. Josserand, J. Morandini, H. J. Lee, R. Ferrigno, H. H. Girault, J. Electroanal. Chem., 468 (1999) 42
- 76- K. B. Oldham, J. Electroanal. Chem., 122 (1981) 1
- 77 - A. Kontturi, K. Kontturi, L. Murtomaki, B. Quinn, V. J. Cunnane, J. Electroanal. Chem., 424, 69 (1997)
- 78 - C. Gabrielli, "Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis", CNRC, Universite P. et M. Curie, Paris, 1980
- 79- P. G. Bruce, A. Lisowska-Oleksiak, P. Los, C. A. Vincent, J. Electroanal. Chem., 367 (1994) 279
- 80- L. Murtomaki, K. Kontturi, J. Electroanal. Chem., 449 (1998) 225

2

INTERFACES LÍQUIDO/LÍQUIDO MODIFICADAS POR ADSORÇÃO DE FOSFOLÍPIDOS

2.1	Introdução
2.1.1	Estrutura dos fosfolípidos
2.1.2	Adsorção
2.1.3	Adsorção em interfaces não polarizadas
2.1.4	Adsorção em interfaces polarizadas
2.2	Produtos químicos
2.3	Instrumentação e procedimento
2.4	Adsorção de DLPC
2.4.1	Efeito da natureza do solvente
2.4.2	Efeito do pH
2.5	Adsorção de DSPC
2.6	Conclusões
2.7	Referências

C A P Í T U L O 2

2.1 Introdução

A necessidade de compreensão das estruturas das membranas biológicas tem fomentado o desenvolvimento de diversas áreas de investigação nas últimas décadas. Para se ter uma visão do funcionamento das membranas, é necessário o conhecimento da sua composição, estrutura e dinâmica.

As membranas são estruturas finas, medindo aproximadamente 8 nm de espessura e constituem a barreira principal da célula, separando o seu interior da parte externa, e permitindo que as células interajam selectivamente com seu ambiente¹. As membranas são altamente organizadas e dinâmicas, adaptando-se constantemente a novas condições ambientais. Todas as membranas contêm proteínas e lípidos².

Na tabela 2.1 pode observar-se a variedade da composição química de algumas membranas animais e vegetais.

Membrana	Proteínas	Lípidos	Hidratos de carbono
Mielina	18%	79%	3%
Membrana citoplasmática			
Eritrócito humano	49%	43%	8%
Fígado de rato	44%	52%	4%
Amiba	54%	42%	4%
Membrana interna mitocondrial	76%	24%	0%
Cloroplasma			
espinafre	70%	30%	0%

Tabela 2.1
Composição química de algumas membranas purificadas.. Retirada da ref. [2].

Por definição, lipídios são biomoléculas insolúveis em água mas muito solúveis em solventes orgânicos como o clorofórmio. A razão da proteína para lipídio varia enormemente (tabela 2.1); por exemplo, a membrana mitocondrial interna tem 76% de proteína, enquanto que a membrana da mielina tem 18%. Como se pode verificar na tabela 2.2, a composição de lipídios também varia grandemente entre as várias membranas.

Fonte	Colesterol	PC	SM	PE	PI	PS	PG	DPG	PA	Glicolipídios
FÍGADO DO RATO										
Membrana citoplasmática	30,0%	18%	14,0%	11%	4,0%	9,0%	—	—	1%	—
Retículo endoplasmático (rugoso)	6,0%	55%	3,0%	16%	8,0%	3,0%	—	—	—	—
Retículo endoplasmático (liso)	10,0%	55%	12,0%	21%	6,7%	—	—	1,9%	—	—
Mitocondria interna	3,0%	45%	2,5%	24%	6,0%	1,0%	2,0%	18,0%	0,7%	—
Mitocondria externa	5,0%	50%	5,0%	23%	13,0%	2,0%	2,5%	3,5%	1,3%	—
Membrana nuclear	10,0%	55%	3,0%	20%	7,0%	3,0%	—	—	1,0%	—
Golgi	7,5%	40%	10,0%	15%	6,0%	3,5%	—	—	—	—
Lisossomas	14,0%	25%	24,0%	13%	7,0%	—	—	5,0%	—	—
Mielina	22%	11%	6,0%	14%	—	7,0%	—	—	—	12%
ERITRÓCITO DO RATO	24%	31%	8,5%	15%	2,2%	7,0%	—	—	0,1%	3%
MEMBRANA CITOPLASMÁTICA DE E. COLI	0%	0%	—	80%	—	—	15,0%	5,0%	—	—

Tabela 2.2

Composição lipídica de preparações de membranas. Legenda: PC- fosfatidilcolina, SM- esfingomielina, PE- fosfatidiletanoamida, PI- fosfatidilinositol, PS- fosfatidilserina, PG- fosfatidilglicerol, DPG- difosfatidilglicerol, PA- ácido fosfatídico. Retirada da ref. [2].

Todas as membranas contêm uma proporção substancial de fosfolípidos, como a fosfatidilcolina, fosfatidilserina, fosfatidiletanoamida, esfingomiéline e fosfatidilinositol. Muitas membranas contêm colesterol e o difosfatidilglicerol apenas está numa quantidade significativa na membrana mitocondrial interna.

Qualquer que seja a sua composição, todas as membranas biológicas têm um padrão comum, isto é, todas contêm uma bicamada fosfolipídica como unidade estrutural básica. Por este motivo, bicamadas e monocamadas de fosfolípidos têm sido intensamente estudadas, dado que representam modelos simplificados das membranas biológicas. Em particular os estudos electroquímicos são mais fiáveis em monocamadas do que em bicamadas, porque a queda de potencial através da camada pode ser monitorizada.

2.1.1 Estrutura dos fosfolípidos

Os fosfolípidos podem ser derivados do glicerol à excepção da esfingomiéline, que é derivada de um álcool bastante complexo, a esfingosina. Os fosfolípidos contêm um grupo carregado ou polar unido a cadeias longas de ácidos gordos, como se mostra na fig. 2.1.

As fórmulas estruturais dos principais fosfolípidos derivados do glicerol são apresentados na tabela 2.3. Os fosfolípidos são diferentemente denominados de acordo com o tamanho das cadeias R apresentadas nas estruturas da tabela 2.3. Por exemplo as fosfatidilcolinas simétricas e saturadas são assim denominadas:

- ❖ 8 átomos de carbono (dioctanoil-PC ou DOPC)
- ❖ 10 átomos de carbono (didecanoil-PC ou DDPC)
- ❖ 12 átomos de carbono (dilauroil-PC ou DLPC)
- ❖ 14 átomos de carbono (dimiristoil-PC ou DMPC)
- ❖ 16 átomos de carbono (dipalmitoil-PC ou DPPC)
- ❖ 18 átomos de carbono (distearoil-PC ou DSPC)
- ❖ 20 átomos de carbono (diaraquidoil-PC ou DAPC)
- ❖ 22 átomos de carbono (dibeenoil-PC ou DBePC); etc.

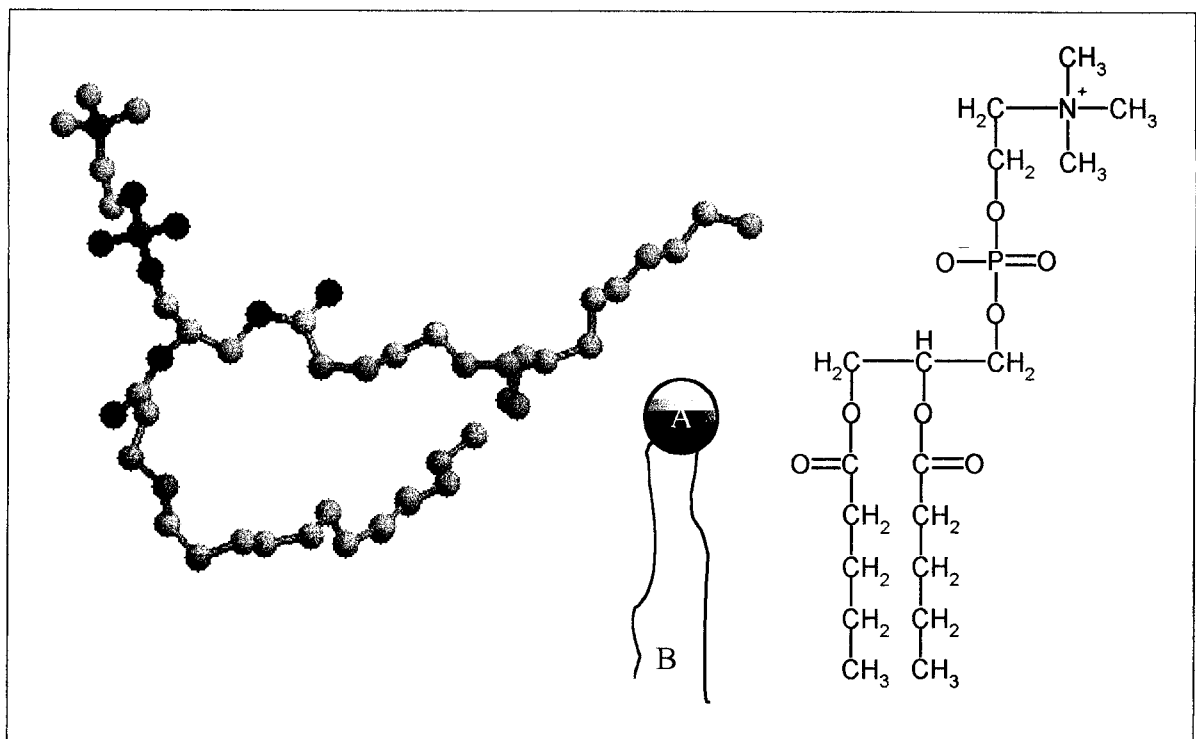
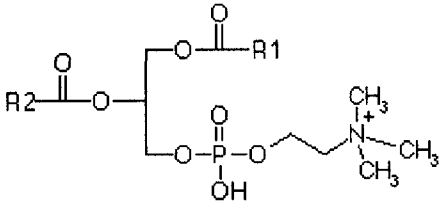
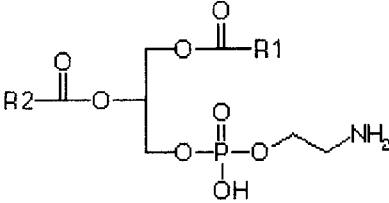
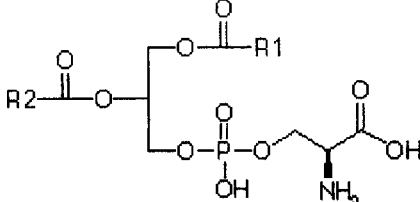
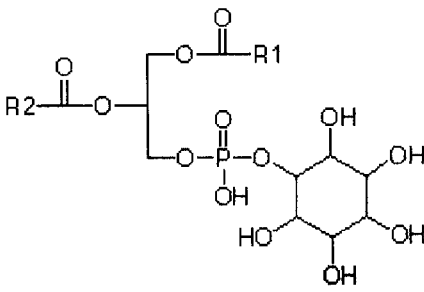
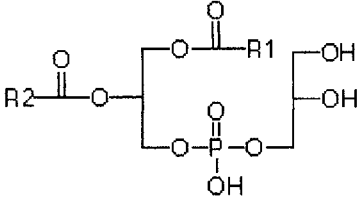


Figura 2.1

Estrutura das fosfatidilcolinas representada em vários modelos. Legenda: A- cabeça hidrofílica, B- caudas hidrofóbicas.

	Fosfatidilcolina ou lecitina (PC)
	Fosfatidiletanoamina (PE)
	Fosfatidilserina (PS)
	Fosfatidilinositol (PI)
	Fosfatidilglicerol (PG)

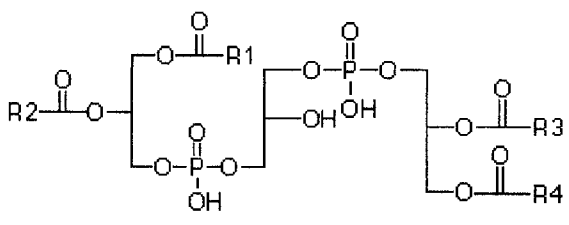
	Difosfatidilglicerol (DPG)
---	--

Tabela 2.3

Estrutura dos principais tipos de fosfolípidos

O grupo carregado da molécula é hidrofílico, enquanto que as cadeias carbonadas de ácidos gordos são hidrofóbicas. Assim o fosfolípido, quando colocado num meio aquoso, tem tendência a formar bicamadas de fosfolípidos ou micelas. Nas bicamadas de lípidos, as parcelas hidrofílicas juntam-se, espontaneamente, formando um arranjo como a da fig. 2.2.B. Estes arranjos, chamados vesículas, são muito estáveis e são usados para estudar experimentalmente propriedades de membranas. Uma micela está representada na figura 2.2 A e corresponde a uma única camada circular de fosfolípidos com as caudas a apontar para dentro, porque se encontra num meio aquoso. Este duplo carácter hidrofóbico/hidrofílico manifesta-se através do deslocamento dos fosfolípidos para a interface, nomeadamente quando esta se forma entre dois líquidos imiscíveis, formando uma monocamada como se observa na fig.2.2.C.

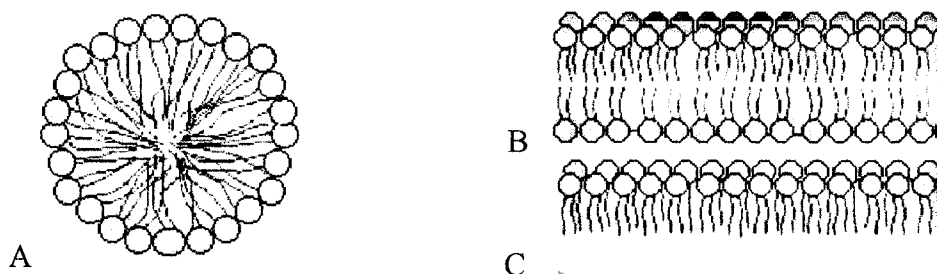


Figura 2.2

(A) Esquema de uma micela de fosfolípidos com água na parte exterior e solvente orgânico na parte interior. (B) Esquema de uma bicamada de fosfolípidos. (C) Esquema de uma monocamada de fosfolípidos.

2.1.2 Adsorção

Sempre que a concentração na interface de alguma espécie é maior do que seria de esperar pelas interações electrostáticas, pode falar-se de adsorção. Usualmente a sua concentração na superfície é dada em termos de grau de cobertura, θ , que é definido como a razão da área ocupada pela área total. No caso da camada compacta, a área total ocupada define $\theta = 1$.

A camada compacta de fosfolípidos adsorvidos pode existir em diferentes estados de agregação e transita de um estado para outro por transições de fase bem definidas. A literatura menciona a ocorrência de três estados principais – gasoso, líquido expandido e líquido condensado – que, apesar de condições especiais que se aplicam à matéria num ambiente a duas dimensões, são, de uma forma simplista, associados aos estados gasoso, líquido e sólido em matéria a três dimensões. A transição de fase gasosa para fase expandida e finalmente para condensada pode ser obtida por compressão (ver fig. 2.3, para monocamadas de fosfolípidos) e diminuindo a temperatura³. Se a compressão da monocamada continuar, a monocamada desorganiza-se completamente e colapsa. Supõe-se que, para o caso de fosfolípidos, as camadas moleculares sobrepõem-se e formam multicamadas desorganizadas. As transições de um estado para outro são atingidas, também, aumentando o tamanho das cadeias de hidrocarbonetos nas séries homólogas.

As interfaces líquido/líquido, porque estão mais directamente relacionadas com a realidade de sistemas biológicos e emulsões, são mais apropriadas para os seus estudos. Em particular, monocamadas lipídicas em interfaces líquido/líquido são mais vantajosas que as correspondentes em interfaces ar/água para modelar e estudar as características eléctricas de uma membrana biológica ou artificial. Acresce que, se as duas fases

líquidas forem condutoras, a interface líquido/líquido permite o estudo dessas monocamadas, controlando adequadamente a queda de potencial e observando o seu efeito no comportamento das monocamadas. Saliente-se que tal controlo de potencial permite ainda o estudo da transferência de iões ou electrões através da monocamada ou reacções enzimáticas dependentes do estado eléctrico numa interface lípido/solução.

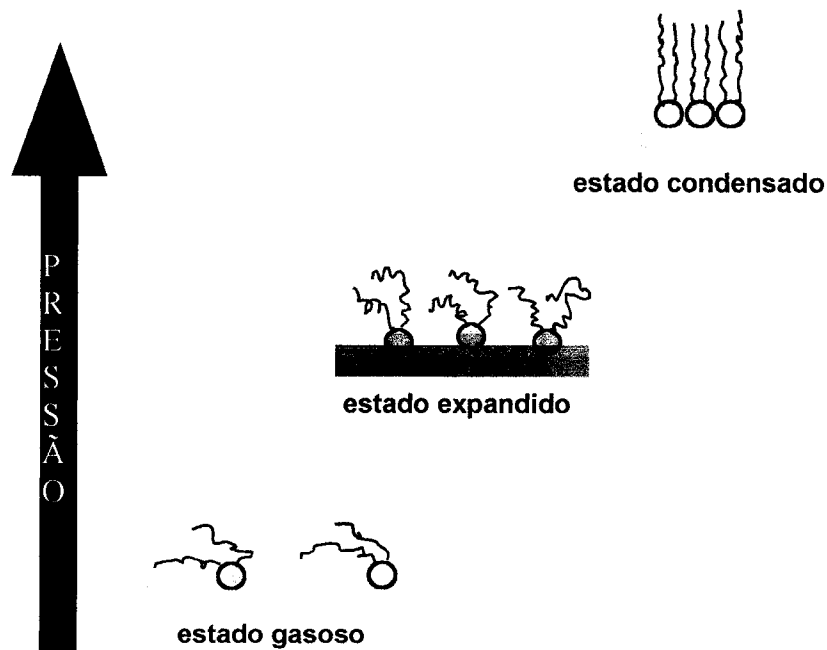


Figura 2.3

Representação esquemática dos estados das monocamadas de fosfolípidos com o aumento da pressão. Figura adaptada da referência [4].

2.1.3 Adsorção em interfaces não polarizadas

Grande parte dos estudos publicados sobre monocamadas foi realizada na interface ar/água devido à relativa simplicidade em termos experimentais e ao facto de nem todos os compostos poderem ser estudados nas interfaces líquido/líquido, já que

algumas monocamadas estáveis na interface ar/água são solúveis na fase orgânica. É necessário que as moléculas contenham um grupo fortemente polar, como os que são carregados electricamente, para as “agarrar” à interface.

O estudo de fosfolípidos em monocamadas, numa interface ar/água ou líquido/líquido não polarizada, tem sido extensivo em termos de propriedades, comportamento e transições de fase, podendo citar-se os trabalhos de Phillips e Chapman⁴, ou Pethica, Mingis e Taylor com colaboradores^{5,6}.

Phillips e Chapman⁴ obtiveram relações de pressão superficial-área para uma série homóloga de 1,2-diacilfosfatidilcolinas e 1,2-diacilfosfatidiletanoamidas saturadas na interface ar/água. Verificaram que as fosfatidilcolinas formavam filmes mais expandidos que as fosfatidiletanoaminas e este facto era interpretado em termos de diferença de tamanho e orientação dos grupos polares.

Pethica, Mingis e Taylor e colaboradores⁷ estudaram as isotérmicas de pressão superficial-área em função da temperatura, usando técnicas de compressão numa interface n-heptano/solução aquosa de NaCl e com 1,2-distearoilfosfatidilcolina (DSPC, C₁₈). Estes autores verificaram que as curvas de isotérmica e transição de fase não eram afectadas pela variação da concentração de electrólito de suporte na fase aquosa acima de 1 M, nem pela variação de pH de 2 para 5. Os referidos autores admitiram que haveria a presença de micelas ou agregados de fosfolípidos na região de transição, por a mudança de fase expandida para fase condensada não se verificar a pressão superficial estritamente constante. Assim o processo de transição para fase condensada consistiria na transferência de monómeros de micelas para uma camada condensada e completamente empacotada de moléculas de fosfolípidos.

Mais tarde Pethica, Mingis e Taylor fizeram o mesmo estudo para outras lecitinas (2ª parte⁵) com diferentes tamanhos de cadeias e em comparação com outro tipo de fosfolípidos (cefalinas). Verificaram, então, que as curvas de isotérmicas, para a zona

expandida, eram independentes da extensão das cadeias (de C_{14} a C_{22}), mas variavam com o tamanho do grupo polar do fosfolípido. Também verificaram que as lecitinas mais pequenas tinham pouca tendência a formar agregados ou micelas.

Na 3ª parte⁶ do trabalho, os mesmos autores estudaram o efeito do tamanho das cadeias na transição de fases com as lecitinas de C_{14} a C_{22} alargando o estudo para zonas de maior empacotamento. Através da figura 2.4 é possível verificar que na zona de menor empacotamento não há influência do tamanho da cadeia da lecitina, mas o mesmo não se verifica para a zona mais compacta.

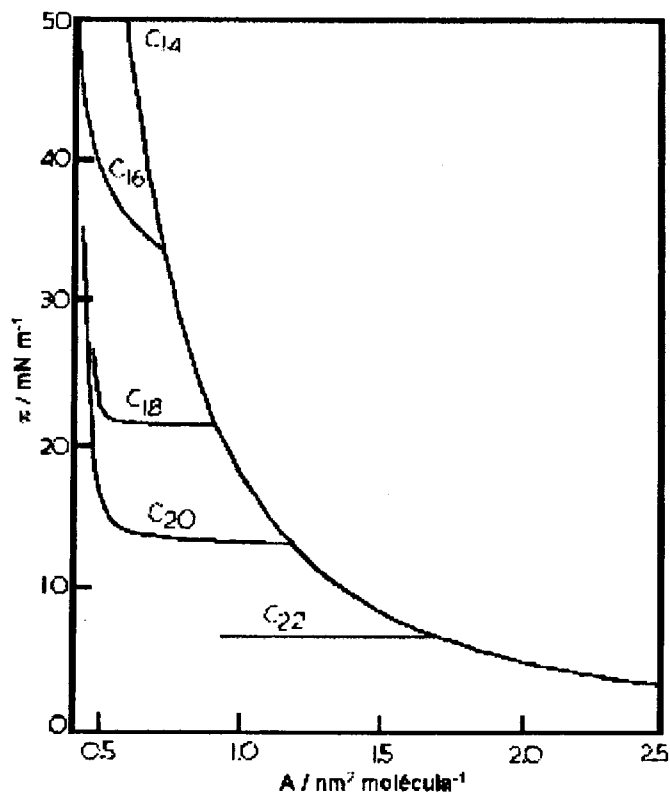


Figura 2.4

Gráfico esquemático das isotérmicas de pressão superficial em função da área para fosfatidilcolinas de diferentes tamanhos de cadeias, tipicamente a 20°C. Figura retirada da referência [6].

Estes resultados foram obtidos através de medições, utilizando a balança de Langmuir. Mais recentemente têm sido utilizados outros métodos para caracterizar as propriedades de conjunto de fosfolípidos, como as técnicas de espectroscopia de fluorescência⁸, raios X⁹, ou espectroscopia vibracional de frequência somada (VSFS) em conjugação com medições de pressão interfacial¹⁰.

C. McConligue e T. Vanderlick¹¹ obtiveram uma série de imagens representativas das formas dominantes das monocamadas de DPPC e DMPC adquiridas por microscopia de fluorescência. Um exemplo destas imagens pode observar-se na fig. 2.5 para o fosfolípido DPPC.

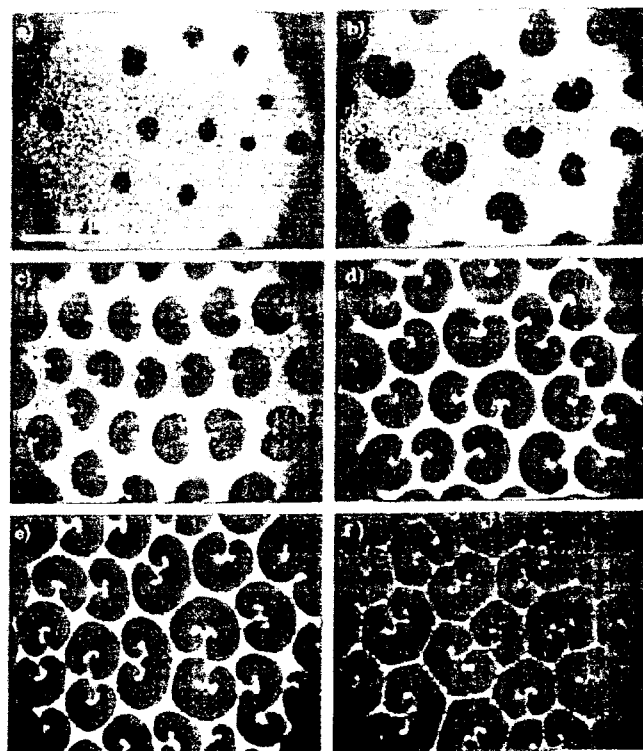


Figura 2.5

Domínios de DPPC formados a 20°C pela compressão a $0,86 \text{ \AA}^2 \text{ molécula}^{-1} \text{ min}^{-1}$. As pressões superficiais são a) 3,8; b) 3,9; c) 4,3; d) 4,5; e) 5,0 e f) 7,5 mN/m. Figura retirada da ref. [21].

Estes autores concluíram que a influência dominante na definição da forma dos fosfolípidos na monocamada provinha do grupo carregado dos fosfolípidos, sendo parecida a um feijão para as fosfatidilcolinas. O tamanho da cadeia, por outro lado, contribuía para os detalhes dentro da mesma forma, assegurando, assim, que cada fosfolípido exibisse um comportamento único.

2.1.4 Adsorção em interfaces polarizadas

Como se referiu, a adsorção de fosfolípidos em interfaces líquido/líquido polarizadas aumenta as perspectivas do seu estudo, utilizando técnicas electroquímicas e avaliando o efeito da queda de potencial.

A medição da capacidade de dupla camada eléctrica em interfaces líquido/líquido, C_{dl} , mostrou-se uma técnica bastante simples (e muito sensível) de estudar as propriedades de fosfolípidos adsorvidos, enquanto que a medição da tensão interfacial é particularmente útil para determinar o excesso superficial.

A técnica de processamento de vídeo para medir a tensão interfacial em sistemas líquido/líquido^{12,13} foi utilizada por H. Girault e D. Schiffrin¹⁴ para estudar a adsorção de fosfatidilcolinas e fosfatidiletanolaminas de gema de ovo cujo tamanho das cadeias alifáticas não era conhecido, numa interface 1,2-dicloroetano/água,. Estes autores verificaram que a adsorção dos fosfolípidos provocava uma variação acentuada da tensão interfacial com o potencial. Para o fosfolípido PC, a curva electrocapilar poderia ser dividida em duas regiões de potencial. Para valores de potencial positivos a variação da tensão interfacial era muito pequena com o potencial aplicado. Por contraste, para valores de potencial negativos, a tensão interfacial aumentava muito rapidamente com o aumento do potencial. Estes resultados foram considerados como indicativos de que a

potenciais positivos ocorria adsorção de uma monocamada estável de PC, portanto, baixando a tensão interfacial. Por cálculo H. Girault e D. Schiffrin estimaram que a espessura da monocamada era ~ 3 nm e a sua capacidade de $0,6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. O efeito que ocorria a potenciais negativos foi interpretado, por estes autores, como o resultado do comportamento de fosfolípido idêntico ao de um surfactante catiónico.

Kakiuchi e colaboradores estudaram, em interfaces nitrobenzeno/água, o comportamento de monocamadas de fosfatidilcolina (PC)¹⁵, de fosfatidiletanolamina (PE)¹⁶ e fosfatidilserina (PS)¹⁷ por medição de capacidades superficiais; e de fosfatidilcolina, por medição de tensão interfacial^{18,19}. De acordo com o resultado do trabalho de Kakiuchi *et al*¹⁵, o processo de adsorção é lento, sendo necessária cerca de 1 hora para se atingir um estado de equilíbrio. Estes autores verificaram a formação de uma monocamada saturada estável de fosfatidilcolina (DLPC), quando a concentração de DLPC na solução aquosa era maior que $10 \mu\text{M}$. Utilizando a curva de capacidade extraiu-se o grau de cobertura da superfície descrito pela isotérmica de Frumkin; e a área ocupada por cada molécula de DLPC foi calculada, obtendo-se $0,7 - 0,9 \text{ nm}^2$. Por comparação com a interface ar/água, este valor indica que a monocamada estava num estado líquido-expandido com as caudas de hidrocarbonetos orientadas para a fase orgânica e penetrando nas moléculas do solvente e iões em solução. O valor da energia de Gibbs padrão de adsorção encontrado era 31 e -37 kJ/mol a 25°C , dependendo da técnica utilizada. Como o valor do parâmetro de interacção foi 0,3, consideraram que as interacções entre as moléculas adsorvidas de DLPC eram fracas, como resultado da penetração de moléculas de nitrobenzeno, e, possivelmente, iões, entre as cadeias alifáticas de DLPC.

Convertendo a escala de potencial utilizada por H. Girault e D. Schiffrin¹⁴ na utilizada por Kakiuchi e colaboradores, os resultados destes autores eram idênticos aos encontrados por H. Girault e D. Schiffrin, nomeadamente nas medições de capacidade¹⁵ e tensão interfacial¹⁹ com o mesmo fosfolípido, pois também observaram duas regiões

de potencial. Kakiuchi *et al* chegaram à conclusão que a estrutura da monocamada, como era formada na região de potencial mais negativa, tornava-se instável ou descontínua na região mais positiva, já que a reprodutibilidade da tensão interfacial nesta região era pequena. Como o potencial de carga zero, medido através das curvas electrocapilares, se deslocava para potenciais mais negativos com o aumento de concentração de DLPC, estes autores sugeriram que ocorria adsorção específica de catião lítio (originário do electrólito de suporte aquoso) nos grupos carregados das moléculas de DLPC na fase aquosa da interface. Como tal, a explicação provável para o abrupto aumento da tensão interfacial, ou da capacidade, na zona mais positiva de potencial, era a desorção de DLPC da interface acompanhada pelo processo de transferência facilitada de iões lítio.

Wandlowski *et al*²⁰²¹ também estudaram a adsorção de algumas fosfatidilcolinas, (DLPC, DMPC e DPPC) na interface nitrobenzeno/água e observaram um deslocamento positivo do potencial de carga zero com o aumento da concentração de DLPC obtido pelo máximo das curvas electrocapilares calculadas através da segunda integração das curvas de capacidade em função do potencial.

Criticando o procedimento seguido por Kakiuchi ao usar a capacidade interfacial para calcular o grau de cobertura, Wandlowski *et al* usaram a capacidade da camada interna estimada de acordo com o modelo modificado de Verwey-Niessen para a interface líquido/líquido. Nestas condições, estes autores obtiveram, para a isotérmica de Frumkin ajustada, valores de energia de Gibbs padrão de adsorção a decrescer de -35,7 kJ/mol a -37,9 kJ/mol e parâmetro de interacção igual a -0.4. Estes valores apontavam para adsorção forte dos três fosfolípidos e interacções repulsivas fracas na camada adsorvida. Alguns destes resultados não são concordantes com os obtidos por Kakiuchi *et al*^{15,19}, mas os valores obtidos por estes autores - através da dupla integração das curvas de capacidade e utilizando um modelo da estrutura da interface inadequado - não são comparáveis e apresentam menor confiança que os obtidos por Kakiuchi e colaboradores.

Recentemente, foram referidos avanços na técnica de estudo e controlo de adsorção em interfaces líquido/líquido. Foi descrito por D. Williams *et al*²² um novo sistema de medição da corrente e tensão interfacial em interfaces líquido/líquido que simula a situação de interface ar/líquido com rápida contracção ou expansão da interface (ver fig. 2.6). Também se apresentou um novo sistema em que a densidade superficial de carga de um eléctrodo de mercúrio de gota suspensa²³ é medida com precisão na presença de fosfolípidos.

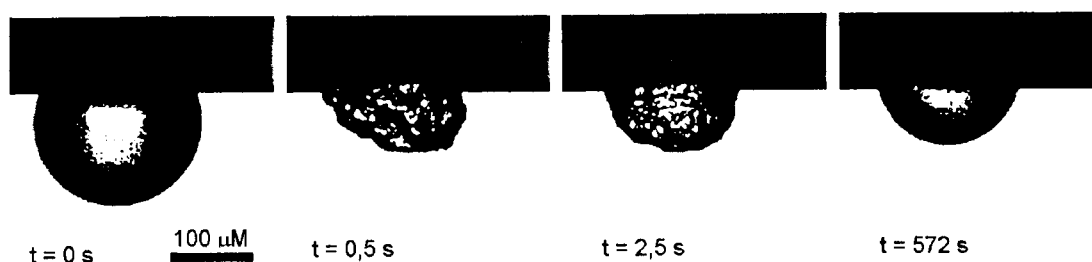


Figura 2.6

Sequência de imagens de vídeo onde se mostra a dependência da camada lipídica com o potencial²⁴. Figura retirada da referência [22].

Murtomaki *et al*^{25,26} apresentaram um sistema electroquímico que consiste numa balança de Langmuir adaptada a estudos com fosfolípidos adsorvidos em INTERFACES LÍQUIDO/LÍQUIDO, permitindo o controlo simultâneo da área ocupada e do potencial aplicado. Como consequência foram apresentados resultados de isotérmicas de fosfolípidos (DPPC e DSPC) nas interfaces ar/água e 1,2-dicloroetano/água em que as últimas isotérmicas não mostravam uma transição de fase bem definida, ao contrário das interfaces ar/água. Estes autores propuseram, como justificação para facto, o pequeno tamanho das moléculas de 1,2-dicloroetano que as torna muito móveis na interface. As curvas de electrocapilaridade derivadas das isotérmicas estavam próximas das medidas a equilíbrio termodinâmico. Estes autores

verificaram, também, para o caso da adsorção de DSPC, que a potenciais mais positivos a adsorção deste lípido parecia fraca, enquanto que a potenciais mais negativos se obtiveram monocamadas estáveis. Todavia as técnicas electroquímicas utilizadas não são as mais adequadas para estudarem as propriedades dieléctricas da monocamada, que são melhor avaliadas pela medição de impedância electroquímica.

Consegue-se atingir monocamadas mais comprimidas pela compressão lateral de fosfolípidos do que pelo método de área constante com sucessiva adição de lípidos; estes resultados podem, no entanto, não ser comparáveis, por o colapso das monocamadas ocorrer com os fosfolípidos em diferentes orientações²⁷. A velocidade de compressão dos dois métodos é muito diferente; e diferentes velocidades de compressão podem provocar diferentes formas dominantes nas monocamadas de fosfolípidos²⁸. Estes factos, juntamente com o pouco controlo das perdas de fosfolípido para a solução orgânica por dissolução ou formação de micelas²⁵, no método dinâmico de compressão, têm que ser tomados em consideração no estudo comparativo dos resultados.

2.2 Produtos químicos

Os solventes da fase aquosa e da fase orgânica foram, respectivamente, água (Milli-Q, Millipore) e 1,2.-dicloroetano (Aldrich), nitrofeniloctiléter, NPOE (Fluka), e 2-octanona (Aldrich), que foram utilizados sem qualquer purificação prévia.

O electrólito de suporte da fase aquosa foi LiCl (Riedel de Haen). O electrólito da fase orgânica foi o tetrafenilborato de tetraoctilamónio, TOATPB. O sal TOATPB foi preparado por precipitação de soluções equimolares de cloreto de tetraoctilamónio, TOACl (Aldrich) e tetrafenilborato de sódio, NaTPB (Aldrich), numa mistura água/metanol 1:1. Posteriormente, foi feita a recristalização com acetona.

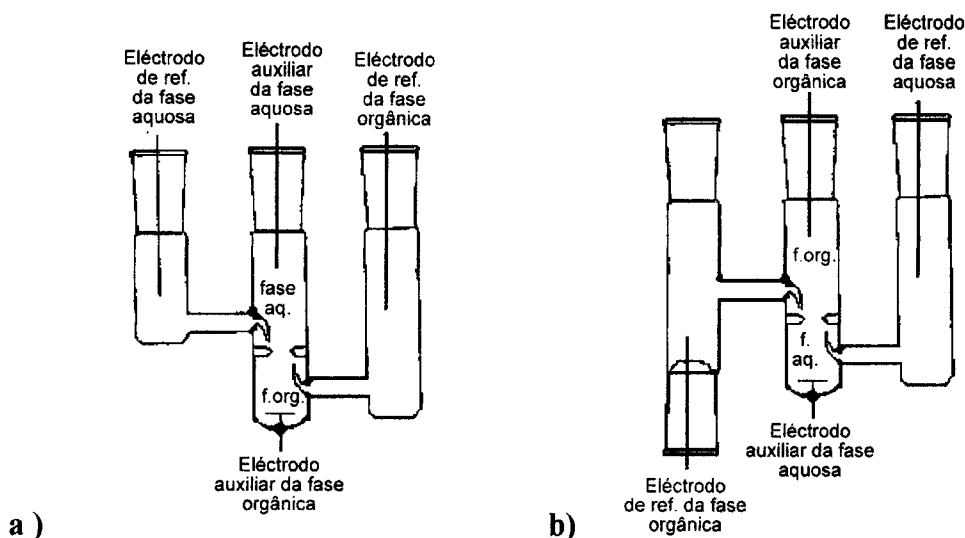
DLPC e DSPC foram fornecidos por Lipid Products, vindo dissolvidos em CHCl_3 e MeOH, e foram usados sem qualquer tratamento. Posteriormente utilizou-se DLPC em pó fornecidos por Fluka e dissolvido em CHCl_3 (Pronalab). As soluções de fosfolípidos foram preparadas em atmosfera de azoto e posteriormente guardadas à temperatura de -5°C .

2.3 Instrumentação e procedimento

Para controlar as variáveis experimentais e aquisição de dados na voltametria cíclica e na impedância electroquímica, utilizou-se um potenciostato SI 1287 da Solartron Instruments, e “Frequency Responce Analyser” 1250, também da Solartron Instruments. Para as medições de impedância, utilizou-se, como sinal de perturbação, um potencial a.c. com amplitude de 20 mV, sobreposto ao potencial d.c. constante aplicado. Realizaram-se as medições de impedância num intervalo de frequências de 1 a 500 Hz, com 15 pontos por década. Os dados obtidos nessas medições foram adquiridos e tratados num sistema computadorizado de aquisição de dados, com software desenvolvido por C. Pereira²⁹. Os espectros de impedância foram ajustados ao circuito equivalente, utilizando o programa EQUIVCRT, elaborado por Baukamp. Neste trabalho experimental utilizou-se uma interface com $\approx 0,28 \text{ cm}^2$ de área. As células electroquímicas utilizadas estão representadas na fig 2.7.

A diferença de potencial aplicada na célula, Vap, foi convertida numa escala de potencial de Galvani e é definida como a diferença de potencial entre o eléctrodo de referência da fase aquosa e o eléctrodo de referência da fase orgânica.

$$\text{Vap} = E(\text{aq}) - E(\text{org}) = \Delta_o^w\phi + \Delta E_{\text{ref}} \quad (2.1)$$

**Figura 2.7**

Esquema das células utilizadas quando o solvente orgânico era a) 1,2-DCE ou NPOE e b) 2-octanona.

O valor ΔE_{ref} foi determinado através da adição de TMA^+ e ClO_4^- , medindo o potencial de meia onda de transferência destes iões e calculando o potencial formal de transferência iónica, E°_i , depois da correcção do termo relativo aos coeficientes de difusão $(RT/F) \ln (D^{\circ}/D^w)^{1/2}$. Este termo é igual a 0,003 V, considerando $\xi = (D^{\circ}/D^w)^{1/2} = 1,12$ para a interface 1,2-DCE/água; a -0,034 V, com $\xi = (D^{\circ}/D^w)^{1/2} = 0,269$ para a interface NPOE/água e a -0,0003 V, com $\xi = (D^{\circ}/D^w)^{1/2} = 0,990$ para a interface 2-octanona/água. O valor da literatura para $\Delta\phi^{\circ}_{\text{TMA}^+}$ na escala de potencial de Galvani é 0,160 V³⁰ na interface 1,2-DCE/água; e é -0,110V³¹ na interface NPOE/água. Nos sistemas com 2-octanona/água utilizou-se o ião perclorato como ião de referência, cujo valor de $\Delta\phi^{\circ}_{\text{ClO}_4^-}$ nesta interface é -0,100 V³². Assim os valores de potencial $\Delta_o^w\phi$ são calculados da seguinte maneira:

$$\Delta_o^w\phi = V_{\text{ap}} + [\Delta\phi^{\circ}_i - E^{\circ}_i] \quad (2.1.)$$

Para preparar as soluções de DLPC ou DSPC a várias concentrações, adicionou-se a quantidade apropriada de fosfolípido (dissolvido em CHCl_3 ou $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$) à solução orgânica. A mistura era depois colocada num banho de ultra-sons para permitir a dissolução do fosfolípido. Depois da adição das soluções de fosfolípido na célula, aguardava-se 60 min antes de se iniciarem as medições de impedâncias, sendo este o tempo suficiente para se estabelecer o equilíbrio de adsorção dos fosfolípidos na interface, o que, além de ser referido por Kakiuchi¹⁵, foi verificado experimentalmente.

As medições de impedância foram efectuadas à temperatura ambiente e começando no potencial mais positivo e acabando no potencial mais negativo. Verificou-se que não havia diferenças significativas nas curvas de capacidades extraídas começando pelo potencial mais positivo ou mais negativo, como se pode observar na fig. 2.8. A repetição das medições permitiu estimar a média da incerteza da capacidade, que foi 7,6%. Os valores mais altos de incerteza percentual (10 %) foram obtidos nos potenciais correspondentes aos limites da janela de potencial e os valores mais baixos de incerteza percentual (entre 0,6 % e 1,5 %) na zona central da janela de potencial.

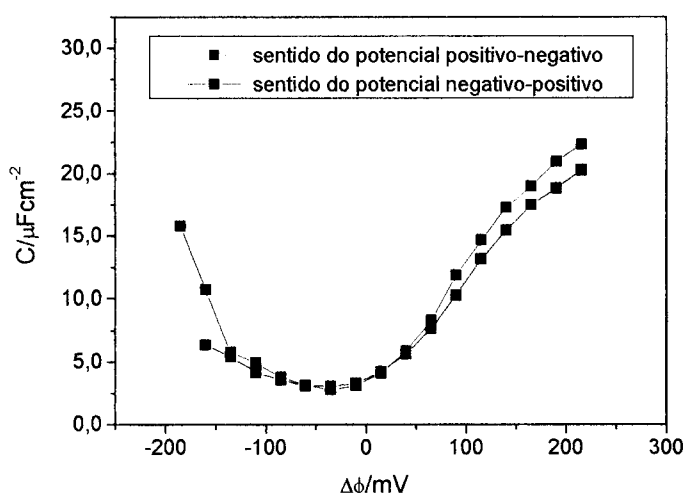
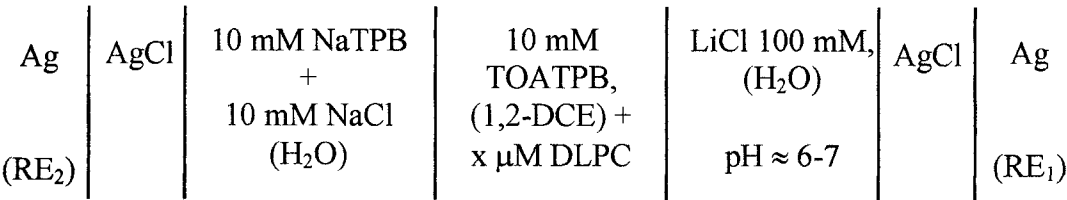


Figura 2.8

Curvas de capacidade para a interface 1,2-DCE/água na presença de 2 μM DLPC na fase orgânica a pH 6, começando as medições de impedâncias pelo potencial mais positivo ou mais negativo.

2.4. Adsorção de DLPC

A adsorção de DLPC numa interface líquido/líquido foi estudada utilizando uma célula electroquímica que pode ser representada do seguinte modo:



A fig. 2.9 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos utilizando a célula referida no sistema sem DLPC e contendo DLPC.

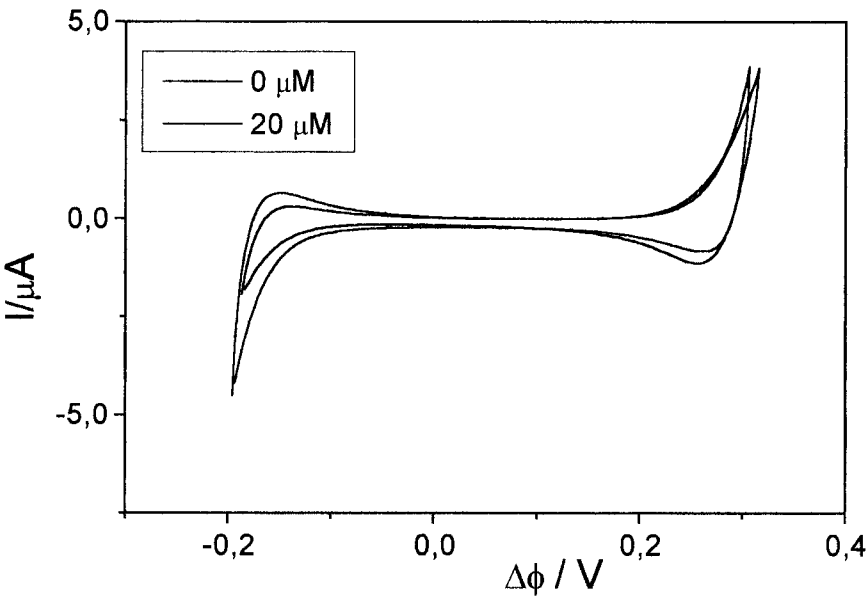


Figura 2.9
Voltamogramas cíclicos para a interface entre solução de TOATPB 10 mM em 1,2-DCE e solução aquosa de LiCl 100 mM na presença de x μM de DLPC na fase orgânica. Velocidade de varrimento: 10 mV/s.

Estes voltamogramas definem as janelas de potencial utilizadas para posteriores medições de impedância. A comparação dos voltamogramas cíclicos na ausência e presença de DLPC será feita posteriormente, mas pode afirmar-se que, de um modo geral, se verifica um ligeiro aumento da intensidade de corrente no limite da janela de potencial mais positivo e há redução da intensidade de corrente no limite da janela de potencial mais negativo, tanto nos voltamogramas obtidos a 10 mV/s como a 50 mV/s. Com concentrações mais altas que 20 μM , observam-se diferenças mais significativas, que serão referidas adiante.

De acordo com estes resultados, foram efectuadas medições de impedâncias na zona de potencial entre 300 mV e -200 mV com diferentes concentrações de DLPC, variando de 0,1 μM a 50 μM .

Um exemplo dos espectros de impedância obtidos a -110 mV pode ser observado na fig. 2.10, representado num diagrama de Nyquist ou de Argand. Os espectros de impedância não mostram qualquer semicírculo indicativo de existência de controlo cinético, excepto a potenciais perto dos limites da janela de potencial.

A análise destes espectros foi efectuada utilizando o circuito equivalente da fig. 2.11 proposto por Wandlowski *et al*²¹ para descrever o espectro de impedância de adsorção de fosfolípidos em nitrobenzeno/água.

Z_{ad} é uma impedância associada à adsorção na interface, que pode ser decomposta na seguinte soma:

$$Z_{ad} = R_{ad} + Z_{wad} + Z_{ca} \quad (2.2.)$$

sendo R_{ad} a resistência de adsorção, Z_{wad} a impedância de difusão (Warburg) e Z_{ca} a pseudo-capacidade de adsorção dada por:

$$Z_{ca} = (j\omega C_{ad})^{-1} \quad (2.3.)$$

onde $j = (-1)^{1/2}$, e ω a frequência angular da voltagem sinusoidal aplicada.

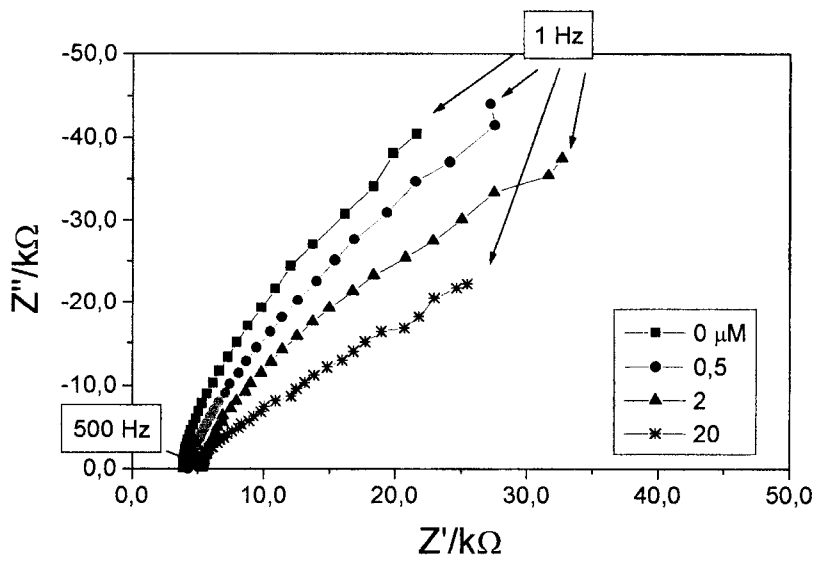


Figura 2.10

Espectros de impedância para a interface 1,2-DCE/ água na presença de x mM de DLPC na fase orgânica. $\Delta\phi^0 = -110$ mV.

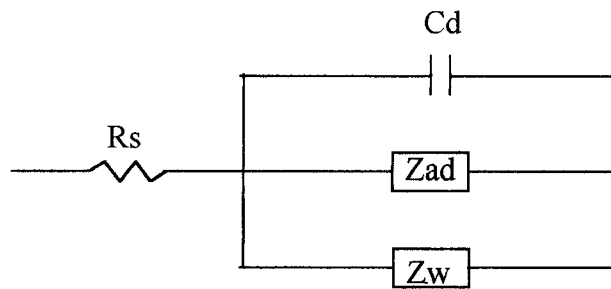


Figura 2.11

Circuito eléctrico equivalente: R_s = resistência da solução; C_d = capacidade da dupla camada; Z_{ad} = impedância de adsorção e Z_w = impedância de Warburg.

Ajustando os parâmetros deste circuito ao espectro de impedâncias utilizando o programa EQUICRT já referido, obtiveram-se as curvas de capacidade que se observam na fig. 2.12, para concentração de DLPC na fase orgânica não superior a 20 μM .

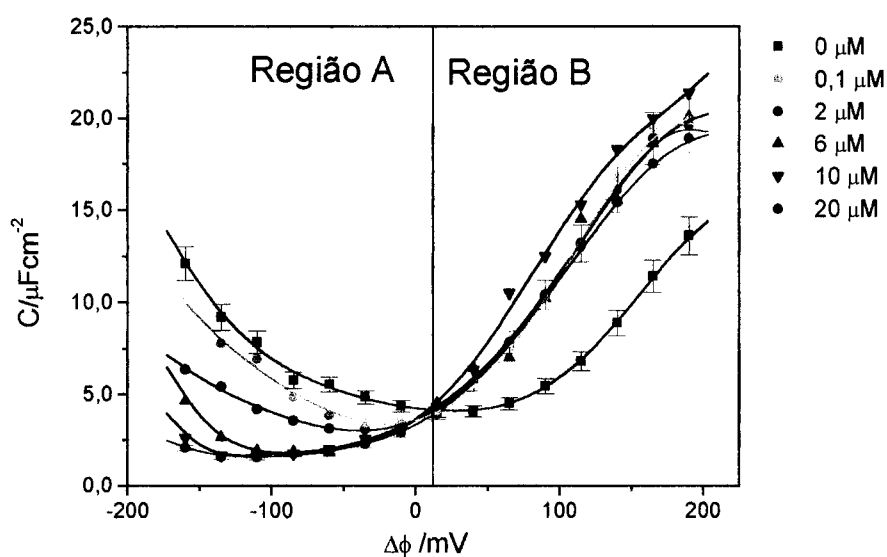


Figura 2.12

Curvas de capacidade para a interface 1,2-DCE/água na presença de $x \mu\text{M}$ DLPC na fase orgânica, sendo x não superior a 20.

Da observação da curva, são notados dois domínios de potencial contrastantes:

1. a potenciais positivos (região B), onde a capacidade aumenta com o aumento da concentração de DLPC na fase orgânica, sendo sempre maior que a correspondente à dos electrólitos;
2. a potenciais negativos (região A), onde a capacidade interfacial diminui com o aumento da concentração de DLPC, sendo sempre menor que a

correspondente à dos electrólitos, e atingindo um valor independente da concentração.

O comportamento da região A é típico da adsorção de componentes orgânicos em interfaces electrificadas. Representando graficamente o valor do potencial correspondente ao mínimo da capacidade, $\Delta\phi(\text{min.cap})$, em função de c_{DLPC} (fig. 2.13) pode concluir-se que este valor de potencial se desvia para valores mais negativos com o aumento da concentração de DLPC, atingindo $\Delta\phi(\text{min.cap})$ um valor constante de cerca de -110 mV.

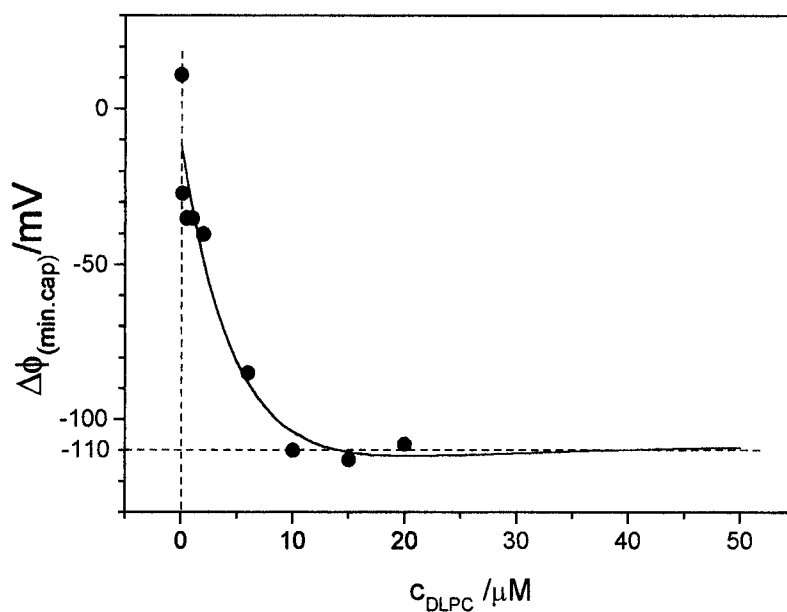


Figura 2.13

Deslocamento do potencial relativo ao mínimo de capacidade com o aumento da concentração de DLPC.

Como se referiu anteriormente, na região A da fig. 2.12 ocorre a adsorção de DLPC, provocando a diminuição dos valores da capacidade com o aumento da concentração de DLPC até cerca de 10 μM , como é visível na fig. 2.14, para o potencial

$\Delta_o^w\phi = -110$ mV. Este estudo foi efectuado a -110 mV (fig.2.14), por ser este o potencial que corresponde ao mínimo da capacidade nas curvas de capacidade com concentração de DLPC elevada, como se observa na fig. 2.13.

As figs. 2.12, 2.13 e 2.14 mostram claramente que a composição da interface se mantém invariável com a concentração de DLPC a concentrações mais elevadas deste fosfolípido na zona de potencial mais negativo.

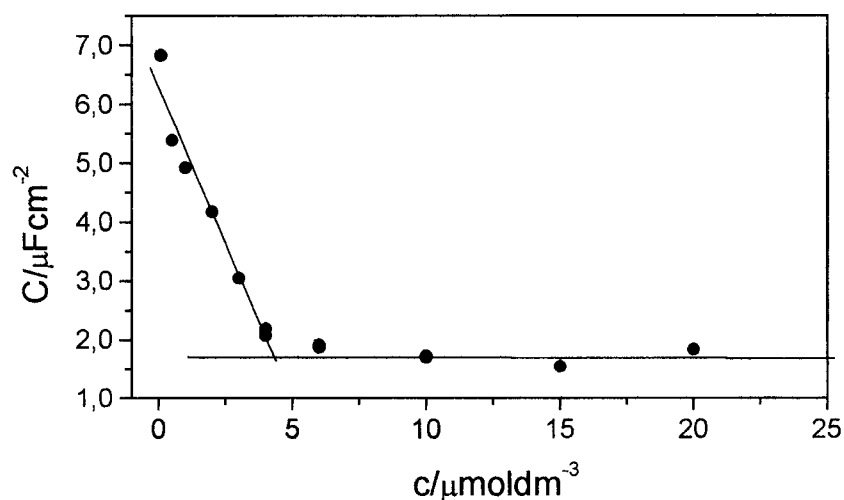


Figura 2.14

Variação da capacidade da dupla camada com a concentração de DLPC para $\Delta\phi^o = -110$ mV.

A relação entre as concentrações interfaciais de um dado surfactante e o grau de cobertura, a temperatura constante, é conhecida como isotérmica de adsorção. Conhece-se um número razoável de equações que descrevem as isotérmicas de adsorção. Para interfaces sólido/líquido tem sido largamente utilizada a equação de adsorção de Langmuir. Uma equação mais elaborada e derivada da de Langmuir é a equação de isotérmica de Frumkin, em que foi introduzido um parâmetro relativo às interacções

partícula-partícula e que é utilizada por Kakiuchi *et al*^{15,19} no estudo de adsorção de DLPC numa interface nitrobenzeno/água.

Os gráficos das fig. 2.13 e 2.14 sugerem que a adsorção de DLPC pode, em primeira aproximação, ser descrita pelo modelo de Frumkin, na zona de potencial de -110 mV. Na impossibilidade de determinar o excesso superficial procurou-se avaliar o valor de θ utilizando a relação de Frumkin:

$$C = (1-\theta) C_{aq} + \theta C_{lip} \quad (2.4.)$$

onde C é a capacidade interfacial, θ é o grau de cobertura superficial do fosfolípido, C_{aq} é a capacidade interfacial sem fosfolípido e C_{lip} é a capacidade interfacial considerando que se forma uma camada saturada na interface.

Da fig. 2.14 retira-se o valor da capacidade interfacial da camada saturada, $C_{lip} = 1,8 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, e o valor da capacidade interfacial sem fosfolípido obtido através da relação da capacidade interfacial com a concentração, $C_{aq} = 6,8 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Este último valor concorda com o valor da capacidade interfacial obtido experimentalmente através da curva de capacidade sem fosfolípido, $7,3 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, o que é indicativo da boa qualidade dos resultados.

O modelo da isotérmica de Frumkin é representado por:

$$\beta c = \theta / (1-\theta) e^{-2a\theta} \quad (2.5.)$$

onde β é o coeficiente de adsorção, c é a concentração de DLPC e a é o parâmetro de interacção. A equação 2.5 pode ser reescrita do seguinte modo:

$$\ln B = [(\theta/(c(1-\theta)))] - 2a\theta \quad (2.6.)$$

A fig. 2.15 apresenta a relação de $\ln[\theta/(c(1-\theta))]$ com o grau de cobertura, e mostra a boa linearidade obtida no ajuste o que suporta a hipótese de que a isotérmica de Frumkin pode descrever os resultados.

Os parâmetros termodinâmicos obtidos neste ajuste encontram-se na tabela 2.4, onde se apresentam dois valores de C_{aq} correspondentes aos calculados através do modelo teórico utilizado e aos obtidos através dos valores experimentais das curvas de capacidade

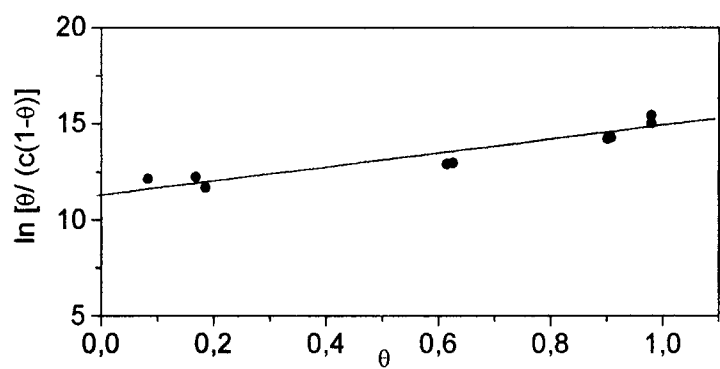


Figura 2.15
Teste da isotérmica de Frumkin para DLPC a -110 mV.

a	$\ln \beta$	$\Delta G^{\circ}_{ads} / \text{kJ}$	$C_{aq} / \mu\text{Fcm}^{-2}$ (experimental)	$C_{aq} / \mu\text{Fcm}^{-2}$ (calculado)	$C_{lip} / \mu\text{Fcm}^{-2}$
1,8	11	-28	7,3	6,8	1,8

Tabela 2.4
Parâmetros termodinâmicos da camada de DLPC numa macrointerface 1,2-DCE/água a pH 6-7, obtidos a partir dos resultados apresentados na fig. 2.12 e do ajuste da isotérmica de Frumkin

O valor do parâmetro *a* obtido é positivo, o que indica que as interacções entre as espécies interfaciais são atractivas. Kakiuchi *et al*¹⁵ obtiveram um valor de *a* = 0,3 no ajuste de isotérmica de Frumkin mais baixo que o obtido na interface 1,2-DCE/água

(1,8) e explicaram as fracas interacções entre as moléculas de DLPC adsorvidas na interface nitrobenzeno/água como sendo devidas à penetração das moléculas de nitrobenzeno e, possivelmente, iões do electrólito nas cadeias de hidrocarbonetos de DLPC. Explicaram também, deste modo, o valor relativamente alto da capacidade obtido na zona de adsorção (*ca* $11 \mu\text{Fcm}^{-2}$) para a monocamada saturada. O valor do parâmetro a maior e o valor da capacidade na camada saturada menor ($1,8 \mu\text{Fcm}^{-2}$) obtidos na interface 1,2-DCE/água sugerem que as interacções entre as moléculas do fosfolípido são mais intensas e com menor influência do solvente.

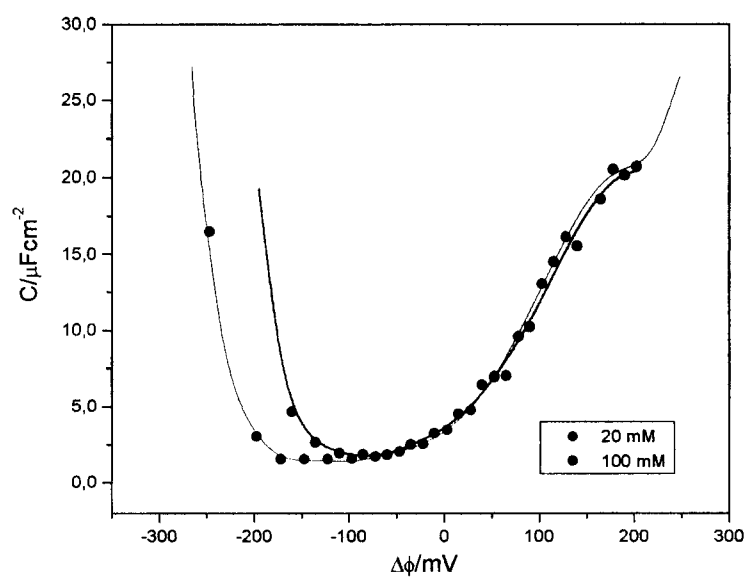
O deslocamento para valores negativos do $\Delta\phi(\text{min.cap})$, com o aumento da concentração de fosfolípido verificado na fig 2.13, indica que existe uma diferença de potencial de Galvani no $\Delta_o^w\phi_{\text{pzc}}$ de tal maneira que o potencial interno da fase aquosa se vai tornando mais negativo em relação ao potencial interno da fase orgânica até cerca de 120 mV. Este deslocamento poderá dever-se, fundamentalmente, a dois factores: à adsorção de iões que se colocam perto do grupo carregado das moléculas de fosfolípidos e tornam o seio da solução aquosa com excesso de cargas negativas ou o seio da solução orgânica com excesso de cargas positivas e/ou à variação da contribuição do momento dipolar com o aumento da concentração de fosfolípido na interface.

Na interface 1,2-DCE/água, a adsorção específica de iões do electrólito aquoso $\Delta\phi(\text{cap.min})$ não deverá ocorrer de uma forma expressiva. O estudo do efeito da concentração do electrólito na adsorção de DLPC na interface 1,2-DCE/água mostrou que o valor de $\Delta\phi(\text{cap.min})$ não varia com o aumento da concentração de LiCl ou de CdCl_2 na fase aquosa; como se observa na fig. 2.16.

As curvas de capacidade da figura 2.16 são limitadas, a potenciais mais negativos, pela transferência de cloreto, que transfere a potenciais mais positivos que o ião TOA^+ e, a

potenciais mais positivos pela transferência de TPB^+ , que transfere a potenciais menos positivos que o íon cádmio(II) e o íon lítio.

a)



b)

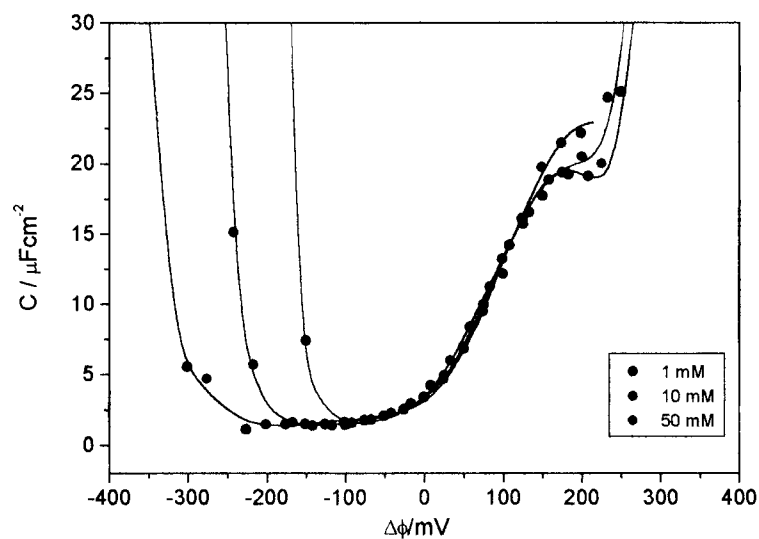


Figura 2.16

Curvas de capacidade para a interface 1,2-DCE/água na presença de 5 μM de DLPC e com x mM de LiCl (a) e CdCl_2 (b) na fase aquosa.

Como se vê na fig. 2.17, a natureza do catião do electrólito aquoso também não tem qualquer efeito nas curvas de capacidade obtidas numa interface 1,2-DCE/água quando o número de cargas positivas é o mesmo.

Quando o fosfolípido está sob a forma de um *zwitterion* a pH cerca de 7, com uma carga negativa no grupo fosfato e uma carga positiva no grupo amónio, as interacções electrostáticas são reduzidas a fracas repulsões dipolo-dipolo e não devem ter um importante papel na estrutura da camada adsorvida³³, porque se demonstrou, por estudos de difração de bicamadas de fosfolípidos, que se origina um arranjo coplanar do segmento do grupo colina, isto é, com o dipolo P-N aproximadamente paralelo ao plano da bicamada¹⁹.

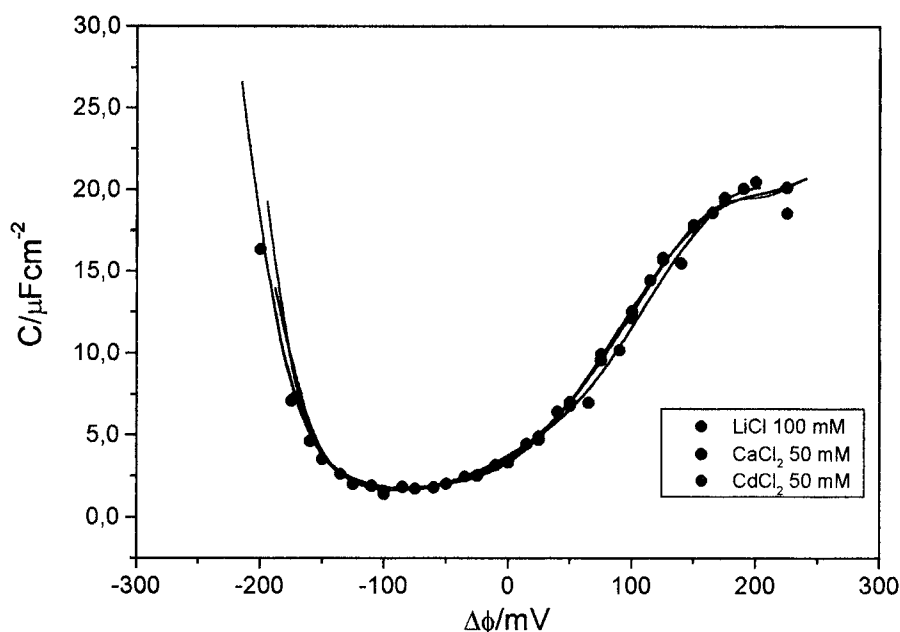


Figura 2.17

Curvas de capacidade para a interface 1,2-DCE/água na presença de 5 μM de DLPC e variando o electrólito de suporte da fase aquosa.

camada de moléculas de água ligadas por pontes de hidrogénio ao grupo P=O ou C=O está polarizada, não tendo a segunda preferência na orientação^{35,36}. Deverá ser esta primeira camada de moléculas a que contribuiu para o aumento do momento dipolar. Estão associadas a cada molécula de fosfatidilcolina na fase líquida expandida cerca de 18 a 25 moléculas de água. Todas estas contribuições devem justificar o deslocamento de $\Delta\phi$ (min.cap) de cerca de 120 mV.

O baixo valor da capacidade interfacial obtido na camada saturada sugere que a capacidade é controlada pela parte hidrofóbica da molécula do fosfolípido, pelo que, utilizando um modelo simples da interface, é possível estimar a espessura da camada orgânica obtida.

$$C_{lip} = \epsilon_r \epsilon_0 / \tau \quad (2.7.)$$

sendo C_{lip} a capacidade da interface, ϵ_0 a constante dielétrica relativa do vácuo, ϵ_r a constante dielétrica da região adsorvida e τ a espessura da camada orgânica. Admitindo que o fosfolípido forma uma camada compacta, Girault *et al*¹⁴ sugeriram que a constante dielétrica da região adsorvida era 2 por corresponder à constante dielétrica de um hidrocarboneto. Nestas condições, a espessura da camada seria 0,98 nm, sendo bastante mais pequena do que a espessura de uma monocamada compacta em estado líquido condensado ($\approx 3 \text{ nm}^{14}$). Na hipótese referida de que $\epsilon_r = 2$, este resultado indica que a camada saturada de DLPC está no estado líquido expandido. Na verdade este resultado parece ser razoável se a temperatura de transição da fase líquida condensada para líquida expandida do DLPC na interface ar/água (que é $-1 \text{ }^\circ\text{C}^{10}$), não for muito diferente do que na interface 1,2-DCE/água.

Na zona mais positiva de potencial (região B da fig. 2.12) verifica-se um aumento da capacidade com o aumento da concentração de DLPC. Este comportamento não pode ser atribuído à adsorção específica de iões provenientes do electrólito de suporte da fase

aquosa no grupo polar hidrofílico dos fosfolípidos, de acordo com o resultado dos estudos do efeito de electrólito aquoso na adsorção de fosfolípidos. O estudo da variação da concentração de electrólito (ver fig. 2.16) e da natureza do electrólito da fase aquosa (ver fig. 2.17) mostra que o aumento da capacidade não depende destes factores, pelo que não é influenciado pela quantidade de cargas existentes na interface nem pela natureza do catião do electrólito.

Sendo assim, este comportamento inesperado da capacidade na zona positiva do potencial poderá ser devido à adsorção dos iões da fase orgânica ou à existência de um pico de adsorção/desorção do fosfolípido.

A primeira hipótese terá que ser considerada, pois tanto o ião TPB^- como TOA^+ têm tendência a ser adsorvidos pelas moléculas de fosfolípido³⁷. Nesta zona de potencial será o ião TPB^- a ser adsorvido, mas este fenómeno deve ocorrer em pequena extensão, pois os grupos carregados da camada lípida encontram-se na fase aquosa. A segunda hipótese, a existência de um pico de adsorção/desorção do fosfolípido, parece, de facto, a mais provável.

A pH perto de 7, o fosfolípido não deverá estar ionizado, porque praticamente não ocorre a neutralização do grupo fosfato e o pH das soluções aquosas estudadas é, geralmente, de 6-7. Esta hipótese foi, contudo, proposta por Girault e Schiffrin¹⁴ na interface água/1,2-dicloroetano, quando estes autores observaram o mesmo comportamento da capacidade na zona positiva de potencial com o aumento da concentração de uma fosfatidilcolina.

Kakiuchi *et al*^{15,19} também obtiveram o mesmo tipo de curvas de capacidade na interface nitrobenzeno/água e atribuíram este comportamento à adsorção específica de iões Li^+ que, na interface nitrobenzeno/água, deverá ter maior extensão do que na interface 1,2-DCE/água, já que estes autores observaram um deslocamento do potencial de carga zero com o aumento da concentração de LiCl na fase aquosa, que

corresponderá a adsorção específica de Li^+ no potencial de carga zero. Estes autores consideraram que, na zona de potencial mais positiva, podem ocorrer também processos na interface relacionados com a desorção do DLPC e variação da diferença de potencial eléctrica através da interface, que permitem justificar o facto de não ser directamente proporcional, na região B da fig. 2.12, o aumento da capacidade com o aumento da concentração de fosfolípido.

Com concentrações acima de $20\text{ }\mu\text{M}$ de DLPC observou-se um comportamento diferente do sistema. Nos voltamogramas cíclicos apareceu um pico no varrimento inverso (e, por isso, irreversível), como se mostra na fig. 2.19a. Nas curvas de capacidade apareceu um pico na zona de potencial onde se observa o pico voltamétrico, a cerca de 50 mV (fig. 2.19b).

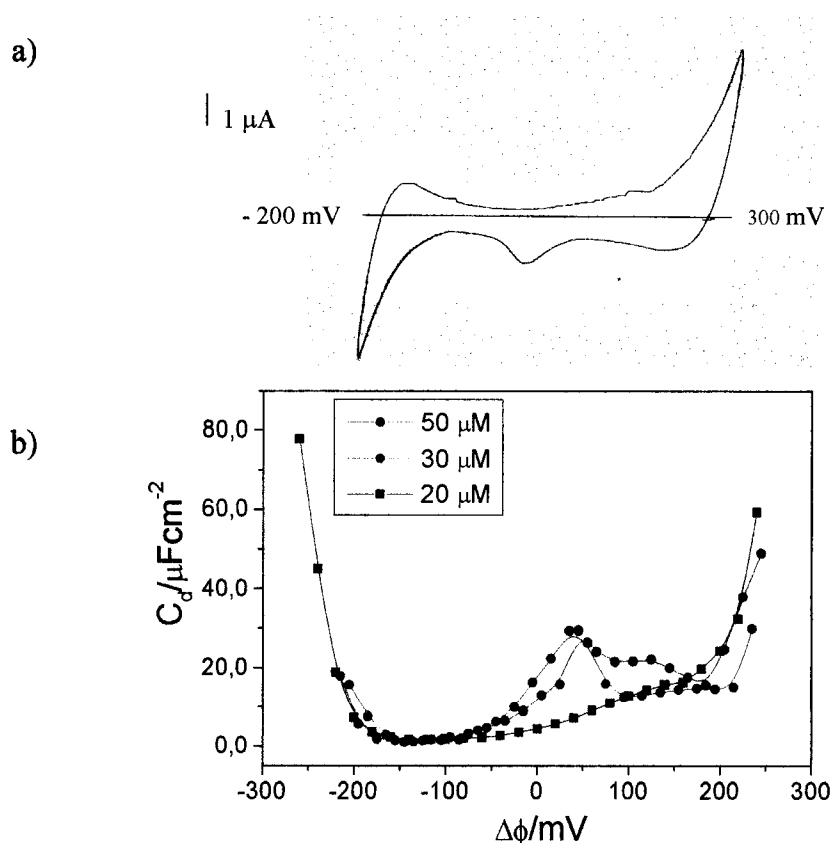


Figura 2.19

a) voltamograma cíclico para a interface 1,2-DCE/água na presença de $50\text{ }\mu\text{M}$ de DLPC na fase orgânica a 10 mV/s . b) Curvas de capacidade obtidas para o sistema com DLPC $\times\text{ }\mu\text{M}$ na fase orgânica.

Este efeito não desapareceu, nem diminuiu significativamente, por se aumentar o tempo de exposição a ultra-sons antes das medições de impedâncias. Os ultra-sons deveriam tornar mais pequenos os arranjos de fosfolípidos que existem na solução orgânica, de maneira a que o único arranjo de fosfolípidos na interface fosse a camada adsorvida.

Este fenómeno parece estar relacionado com a presença de estruturas auto-montadas na interface. Dado que DLPC não é solúvel em 1,2-DCE, a camada de fosfolípidos na interface é formada por micelas e outros arranjos que se encontravam dispersos na solução orgânica. Os modelos referidos na literatura incluem, no geral, difusão inicial das estruturas de fosfolípidos até perto da interface, seguida de subsequente desintegração destas estruturas para formar um filme interfacial³⁸. As micelas formadas na fase orgânica também se podem designar por “micelas invertidas” e, em contacto com moléculas de água, podem formar microemulsões w/o³⁹. Quando a quantidade de fosfolípido na solução orgânica é muito grande, acima de 20 μM , estas emulsões serão também em grande quantidade e podem transferir-se em avalanche juntamente com alguns iões através da interface, produzindo picos de corrente como os observados no voltamograma da fig. 2.19a. Um fenómeno idêntico foi referido por Nakagawa *et al* numa interface 1,2-DCE/água contendo Aerosol-OT na fase orgânica, em que se observavam picos de corrente que surgiam intermitentemente em vez de corrente eléctrica contínua⁴⁰.

2.4.1 Efeito da natureza do solvente

Com o objectivo de testar o modelo da estrutura proposto anteriormente, em que se considera que a camada de fosfolípidos contém moléculas de solvente, foi estudar-se a adsorção de DLPC utilizando outros dois solventes orgânicos: 2-octanona e NPOE.

Na tabela 2.5 é apresentada uma compilação das propriedades mais importantes dos solventes utilizados neste estudo; assim como nitrobenzeno utilizado por Kakiuchi *et al*^{15,19} e Wandloski *et al*^{20,21} no estudo de adsorção de DLPC.

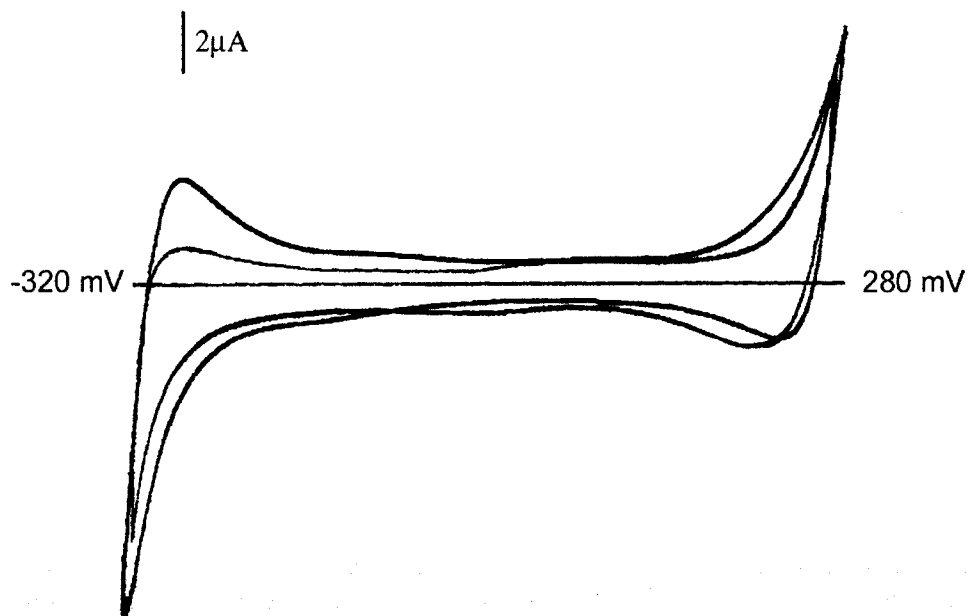
O esquema da célula electroquímica é igual à apresentada na secção 2.4, à excepção do solvente orgânico que se substituiu por NPOE ou 2-octanona. Os voltamogramas cíclicos obtidos encontram-se na fig. 2.20, observando-se um ligeiro aumento da intensidade de corrente no limite superior da janela dos voltamogramas cíclicos (a 10 e 50 mV/s) pela adição de DLPC nas interfaces 2-octanona/água e NPOE/água.

Não se observam diferenças significativas nos voltamogramas cíclicos com concentrações maiores que 20 mM, contrariamente ao que sucedia na interface 1,2-DCE/água.

Solvente orgânico	Constante dieléctrica, ϵ^{41}	Solubilidade ⁴¹		densidade, ρ^{41} g/ml	viscosidade, η^{41} /cP	Raio*/nm
		do solv em água	da água no solv.			
1,2-DCE	10,4	0,84	0,16	1,25	0,84	0,32
2-octanona	10,4	0,09	0,6	0,82	1,02	0,40
NPOE	24,2	2e-6	0,046	1,04	13,8	0,46
Nitrobenzeno	34,8	0,19	0,34	1,20	1,98	0,35

Tabela 2.5
 Algumas características físico-químicas de alguns solventes orgânicos. * $R=(3/(N_A \rho/M)/4\pi))^{1/3}$, sendo N_A o número de Avogadro e M a massa molar destes solventes.

a)



b)

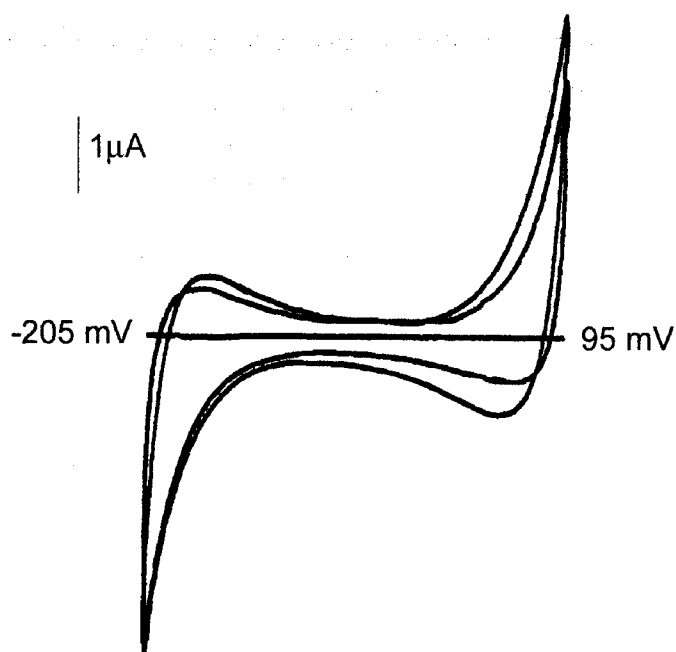


Figura 2.20

a) Voltamogramas cíclicos correspondentes ao sistema NPOE/água com 50 μM (linha vermelha) ou sem (linha preta) DLPC; e b) correspondentes ao sistema octanona/água com 20 μM (linha vermelha) ou sem (linha preta)DLPC. Velocidade de varrimento: 10 mV/s.

A capacidade interfacial foi obtida a partir das medições de impedâncias e utilizando o circuito equivalente apresentado na fig. 2.11. As medições de impedâncias foram efectuadas na zona de potencial entre 250 e -300 mV na interface NPOE/água e entre -200 e 100 mV na interface 2-octanona/água. A concentração de DLPC variou entre 0,5 e 30 mM.

Nas figs. 2.21a e 2.21b observam-se as curvas de capacidade obtidas e, tal como anteriormente, distingue-se duas zonas de potencial em que a capacidade interfacial tem comportamento diferente com o aumento da concentração de DLPC mas idêntico ao observado na interface 1,2-DCE/água e representado na figura 2.12.

Observa-se um deslocamento do potencial a que a capacidade é mínima para valores mais negativos, como se observou no sistema 1,2-DCE/água e que está representado na fig. 2.22. O mínimo de capacidade correspondente às camadas saturadas é -105 mV para o sistema NPOE/água e -110 mV para o sistema octanona/água, estando próximos, estes valores, do correspondente valor de potencial no sistema 1,2-DCE/água (cerca de -110 mV). Verifica-se que o deslocamento do potencial a que a capacidade é mínima com o aumento de concentração de DLPC não varia com o solvente orgânico, excepto para a interface octanona/água. Estes valores são apresentados na tabela 2.6.

Das curvas de capacidade obtiveram-se os valores da capacidade interfacial para as diferentes concentrações de DLPC na solução orgânica, ao potencial correspondente ao mínimo da curva de capacidade da camada saturada. Estes resultados estão expressos na fig.2.23 para os três solventes utilizados, assim como os obtidos por Kakiuchi *et al*^{15,19} na interface nitrobenzeno/água.

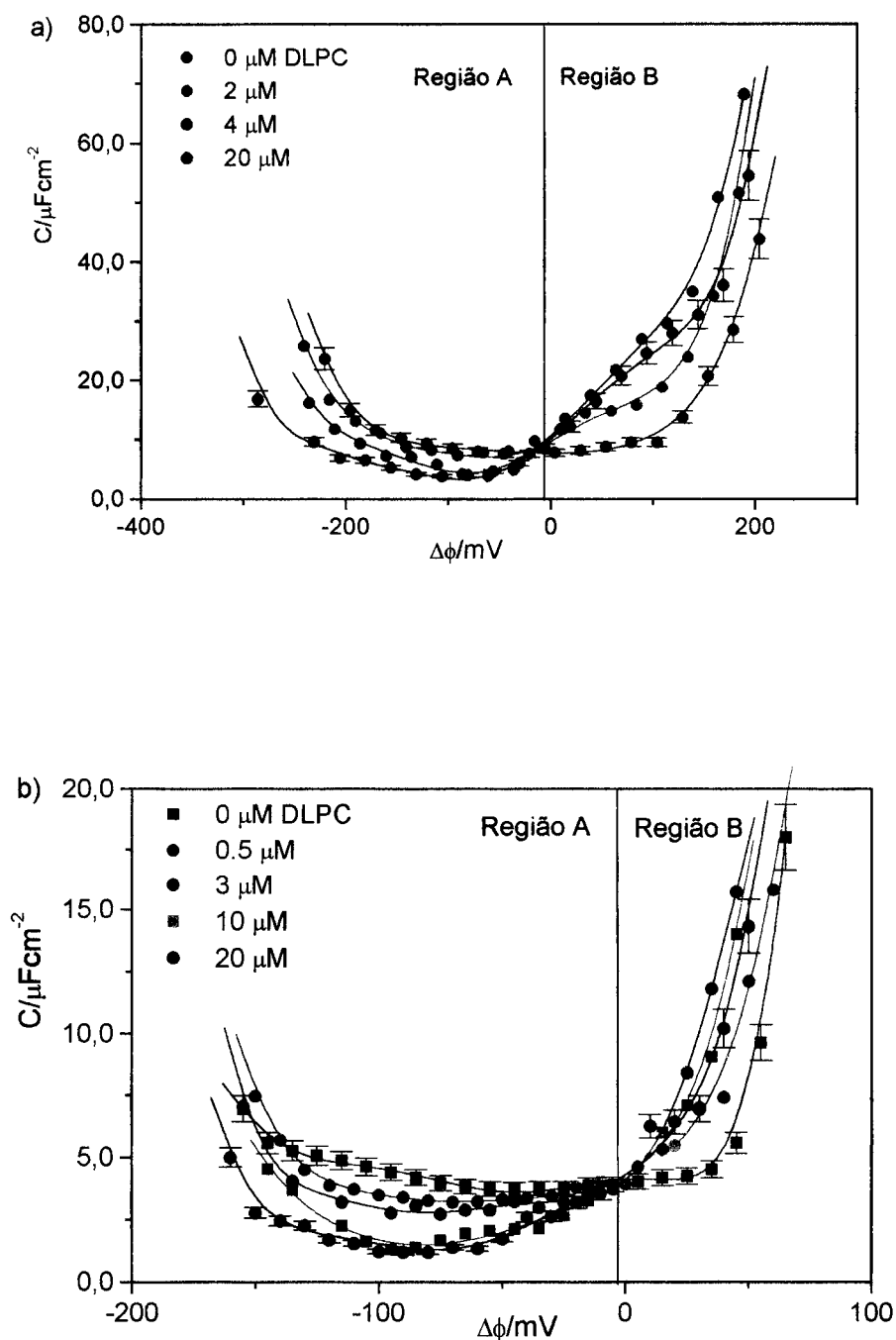


Figura 2.21

Curvas de capacidade interfacial em função do potencial aplicado na interface entre a) NPOE/água e b) octanona/água na presença de $x \mu\text{M}$ de DLPC na solução orgânica.

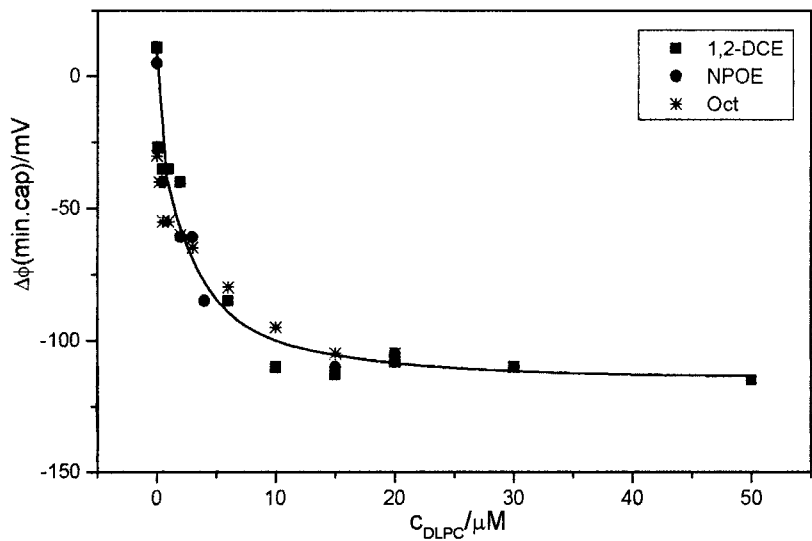


Figura 2.22
Efeito do aumento de concentração de DLPC no deslocamento do potencial a que a capacidade é mínima nas curvas de capacidade nos diversos solventes ensaiados.

Solvente orgânico	$\Delta\phi(\text{min.cap})$ sem DLPC /mV	$\Delta\phi(\text{min.cap})$ da camada saturada / mV	$\Delta(\Delta\phi(\text{min.cap}))/\text{mV}$
1,2-DCE	10	-110	120
NPOE	5	-105	110
Octanona	-30	-110	80

Tabela 2.6
Deslocamento do potencial de mínimo de capacidade para uma camada saturada nos solventes ensaiados.

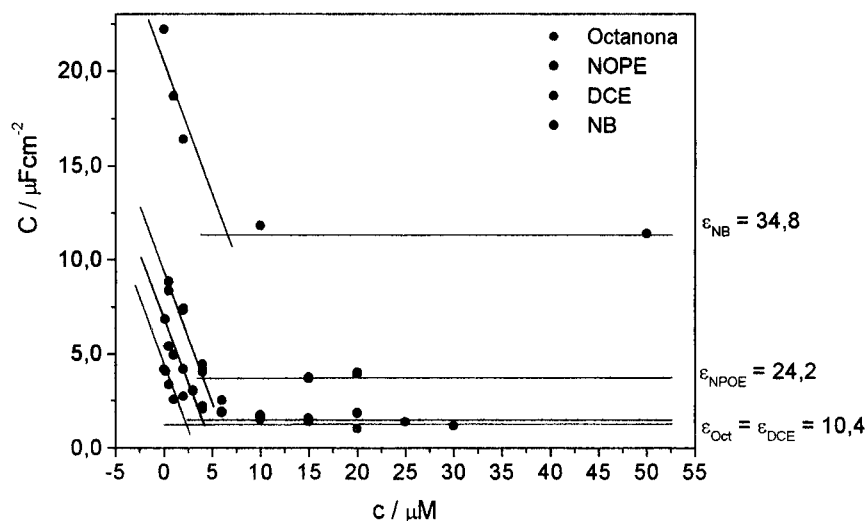


Figura 2.23

Capacidade interfacial em função da concentração de DLPC a potencial de mínimo $\Delta\phi^0 = -110$ mV para octanona/água, $\Delta\phi^0 = -105$ mV para NPOE/água e $\Delta\phi^0 = -110$ mV para 1,2-DCE/água. Os valores da capacidade na interface nitrobenzeno/água foram obtidos a -240 mV sem correção da escala de potencial e retirados da ref.15.

Da figura 2.23 retiram-se os valores da capacidade interfacial da camada saturada para as interfaces estudadas: $C_{\text{lip}} = 1,8 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ para interface 1,2-DCE/água; $4,0 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ para a interface NPOE/água; $1,2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ para a interface octanona/água e $11,4 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ para interface nitrobenzeno/água. Os valores da capacidade interfacial sem fosfolípido obtidos através da relação da capacidade interfacial com a concentração, são concordantes com os valores obtidos experimentalmente através da curva de capacidade sem fosfolípido para as interfaces líquido/líquido com os diferentes solventes orgânicos ensaiados. Este parâmetro experimental não é conhecido na interface nitrobenzeno/água. Das propriedades de solvente apresentadas na tabela 2.5, aquela que é directamente proporcional à capacidade atingida, quando a camada está saturada, é a constante dielétrica, o que parece indicar que a camada se forma envolvendo moléculas de solvente.

A análise dos resultados, utilizando o modelo de isotérmica de Frumkin, observa-se na fig. 2.24, resultando numa boa relação linear entre $\ln[\theta/(c(1-\theta))]$ e o grau da cobertura do fosfolípido nas interfaces 2-octanona/água e NPOE/água. Os resultados estão apresentados na tabela 2.7, assim como os resultados obtidos anteriormente para a interface 1,2-DCE/água, e os retirados dos estudos de Kakiuchi *et al*^{15,19} na interface nitrobenzeno/água.

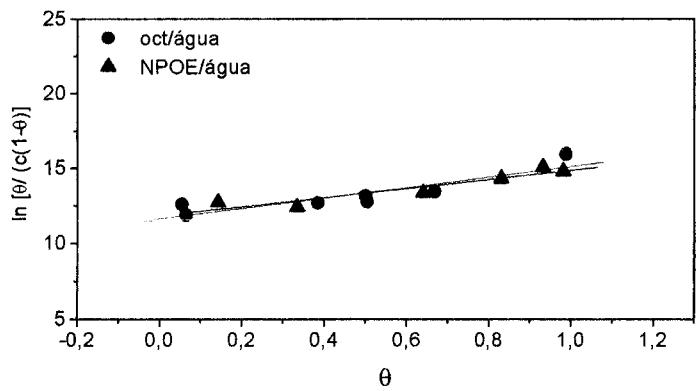


Figura 2.24
Teste para a isotérmica de Frumkin obtida para interface octanona/água e interface NPOE/água

Solvente	a	ln β	ΔG ^o _{ads} / /kJ	C _{aq} /μFcm ⁻² experimental	C _{aq} /μFcm ⁻² calculado	C _{lip} /μFcm ⁻²
1,2- DCE	1,8	11,3	-28	7,3	6,8	1,8
NPOE	1,8	11,8	-29	8,8	9,6	4,0
Octanona	1,5	11,6	-29	4,2	4,2	1,2
Nitrobenzeno	0,3	14,8 ^a (12,5) ^b	-37 ^a (-31) ^b	21,8	—	11,4

Tabela 2.7
Parâmetros termodinâmicos obtidos na formação de uma camada de DLPC numa interface a pH 6-7 com vários solventes orgânicos. Os resultados com nitrobenzeno foram obtidos por Kakiuchi *et al*^{15,19} em medições de impedância (a) e tensão interfacial(b).

O facto de o parâmetro a ser positivo em todas as interfaces reafirma a ideia de que as interacções entre as moléculas de DLPC são atractivas, colocando-se o solvente orgânico entre as moléculas de fosfolípido na camada saturada. A camada deverá ser mais compacta, contudo, nas interfaces NPOE/água, 2-octanona/água e 1,2-DCE/água do que na interface nitrobenzeno/água, já que os valores de a são maiores. O valor de ΔG_{ads}° nas várias interfaces líquido/líquido é similar, sugerindo que a formação da camada não é afectada pela natureza do solvente.

Tendo em atenção a equação simplificada da interface que relaciona a capacidade da camada saturada com a sua espessura,

$$C_{lip} = \epsilon_r \epsilon_0 / \tau \quad (2.7.)$$

pode-se verificar que, para um valor de ϵ_r constante, o valor da espessura da camada na interface 1,2-DCE/água é menor do que o mesmo na interface octanona/água e maior do que na interface NPOE/água.

Se for considerado que a constante dielétrica da região adsorvida, ϵ_r , varia, pois a camada saturada contém moléculas de solvente, a espessura da camada, à mesma temperatura, deverá ser sensivelmente igual e ϵ_r relaciona-se com a capacidade da camada saturada da seguinte forma:

$$\epsilon_r = \tau \cdot C_{lip} / \epsilon_0 \quad (2.8.)$$

Neste caso, a constante dielétrica da camada saturada na interface NPOE/água é maior do que o dobro da mesma na interface 1,2-DCE/água, tal como a constante dielétrica do solvente NPOE, que é maior que o dobro da constante dielétrica de 1,2-DCE. A constante dielétrica da camada saturada na interface octanona/água é menor do que a da mesma camada na interface 1,2-DCE/água, o que não se esperaria

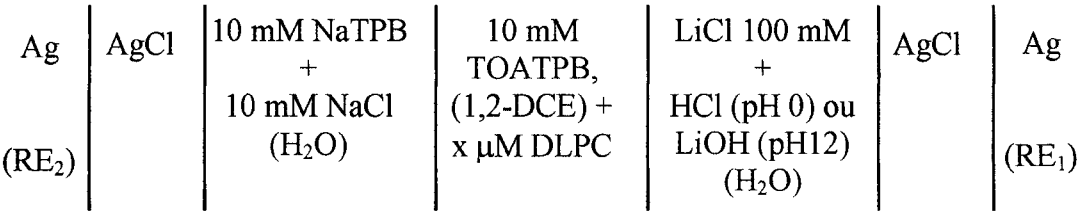
relacionando a constante dielétrica de octanona com a de 1,2-DCE, já que são iguais. Como tal, a espessura da membrana lipídica na interface 2-octanona/água deverá ser maior do que a da interface 1,2-DCE/água. Nesta hipótese, a camada formada na interface 2-octanona/água está mais compacta que a formada na interface 1,2-DCE/água, o que poderá provocar menor deslocamento do potencial a que a capacidade é mínima com o aumento da concentração de DLPC, por haver menor influência das interações dos solventes aquoso e orgânico. Na verdade, como se apresentou na tabela 2.6, o valor de $\Delta(\Delta\phi(\text{min.cap}))$ na interface octanona/água é menor do que o das outras interfaces.

As fig. 2.22 e 2.23 sugerem, de uma forma geral, que a contribuição na adsorção das moléculas adsorvidas é independente do solvente, pelo que é razoável admitir que na fase aquosa, sendo a orientação e o grau de ionização os mesmos, o número total de partículas adsorvidas seja independente do solvente.

Nas interfaces consideradas, como na interface 1,2-DCE/água, a camada saturada de DLPC estará líquida expandida. Este fenómeno está relacionado com a presença de solvente orgânico entre as moléculas de fosfolípido na camada saturada.

2.4.2 Efeito do pH

Estudou-se o efeito do pH da solução aquosa no processo de adsorção de DLPC na interface 1,2-DCE/água e o domínio de estabilidade da camada formada. A célula electroquímica utilizada pode ser representada do seguinte modo:



A molécula da fosfatidilcolina tem um grupo *zwitterion* quando a solução aquosa é neutra, sendo carregada a pH muito elevado e a pH muito baixo. Por estas razões, escolheram-se soluções aquosas com valores de pH 0, abaixo do valor de pKa da protonação do grupo fosfato (1,40) e soluções de pH 12, acima do valor de pKa do grupo amina (9,15). Convém, no entanto, referir que a fosfatidilcolina, ao contrário da fosfatidiletanolamina, não possui um grupo amónio, ou seja $-^+NH_3$, mas possui um grupo $-^+N(CH_3)_3$ quando *zwitterion* e, assim, o grupo carregado positivamente deste fosfolípido é desprotonado a pH mais alto que o valor de pKa do grupo amina.

Não se observaram diferenças nos voltamogramas cíclicos (a 10 e 50 mV/s) pela adição, nas células electroquímicas, de DLPC até concentrações elevadas com solução aquosa a pH 0 mas, com solução aquosa a pH 12, observou-se um ligeiro aumento da intensidade de corrente no limite superior da janela de potencial. (fig. 2.25 e fig. 2.26)

As medições de impedâncias foram realizadas na zona de potencial entre 200 e -200 mV quando a solução aquosa tinha pH 0 e entre 300 e -200 mV quando solução aquosa tinha pH 12. A concentração de DLPC variou entre 0,5 e 20 μM. A capacidade interfacial foi novamente obtida a partir das medições de impedâncias e com ajuste do circuito equivalente da fig. 2.11.

Para o sistema com solução aquosa alcalina (fig. 2.27a), observam-se os dois domínios de potencial característicos do estado de camada encontrado anteriormente e que foi proposto ser líquido expandido para a interface com solução aquosa neutra. Observa-se, nas curvas de capacidade correspondentes à adsorção de DLPC em solução

aquosa de pH 12, uma região a potenciais mais positivos, em que a capacidade é maior na presença de DLPC do que na sua ausência, e outra a potenciais mais negativos, em que a capacidade interfacial diminui com o aumento da concentração de DLPC para valores menores dos que os da linha de base.

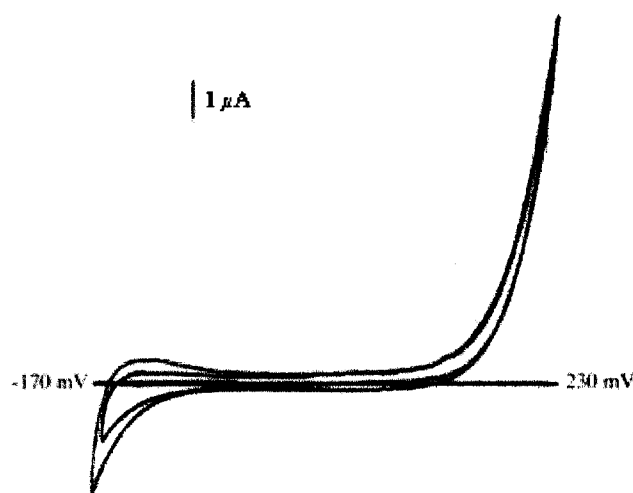


Figura 2.25

Voltamogramas cíclicos correspondentes ao sistema 1,2-DCE/água a pH = 0 com DLPC 20 μ M (linha vermelha) e sem DLPC (linha preta). Velocidade de varrimento: 10 mV/s.

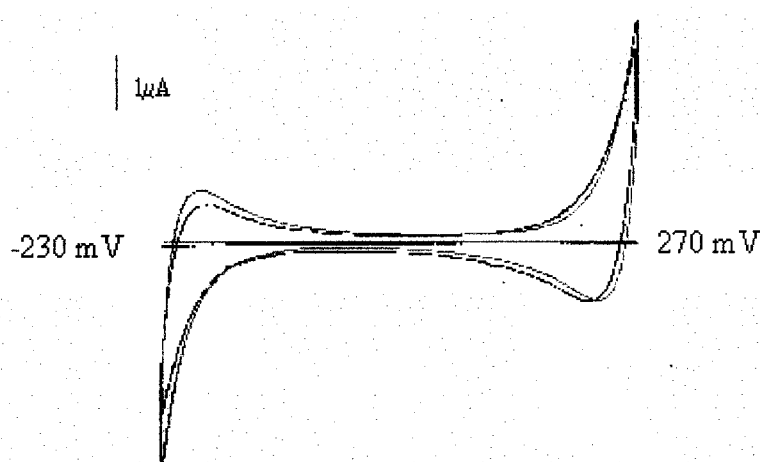


Figura 2.26

Voltamogramas cíclicos correspondentes ao sistema 1,2-DCE/água a pH = 12 com DLPC 20 μ M (linha rosa) e sem DLPC (linha preta). Velocidade de varrimento: 10 mV/s.

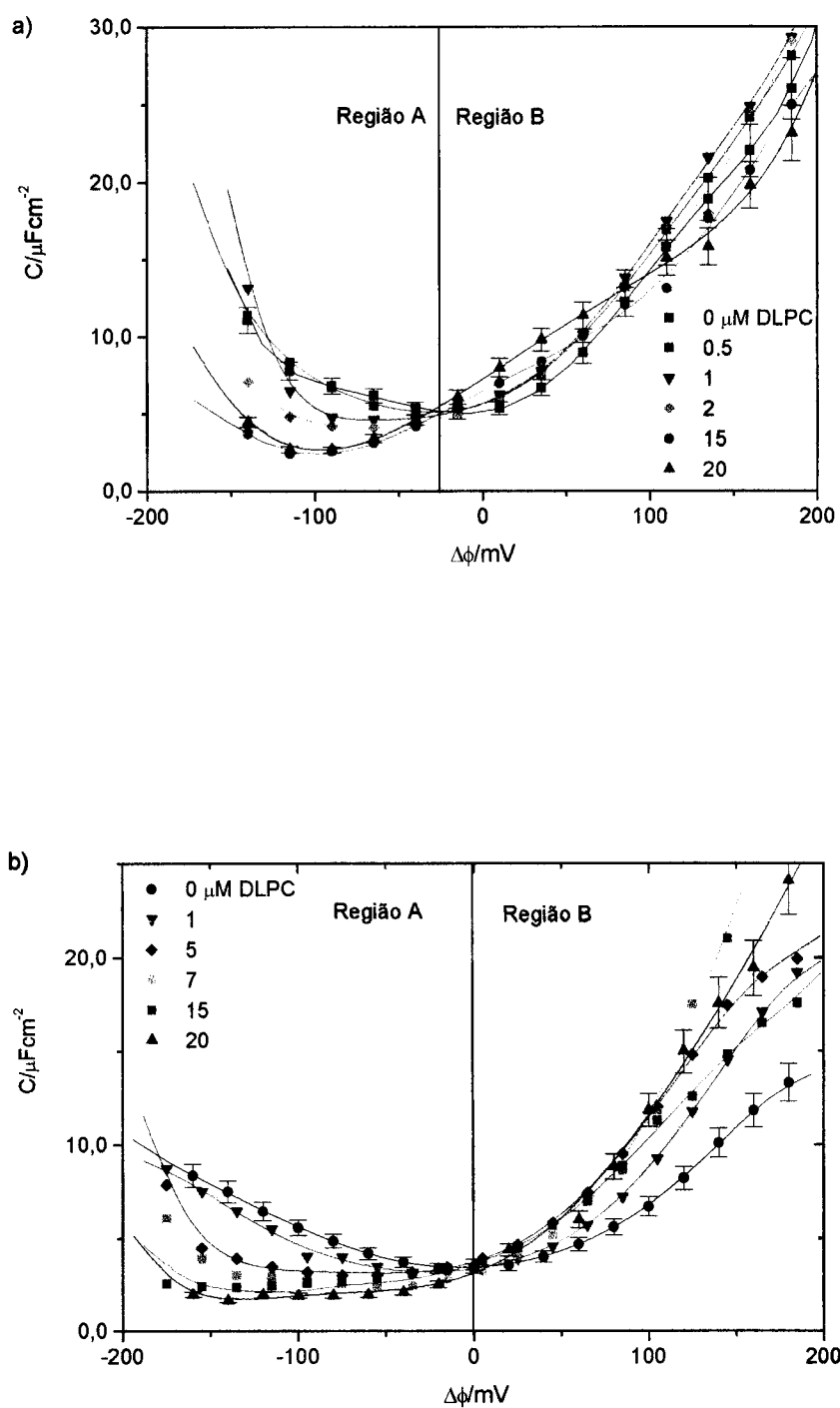


Figura 2.27

Curvas de capacidade interfacial em função do potencial aplicado na interface entre solução de 1,2-DCE com x μM de DLPC e solução aquosa de a) pH 0 ou b) pH 12.

Na fig. 2.27 pode observar-se o efeito da saturação da camada de DLPC na forma da curva de capacidade, nos diferentes sistemas. Quando o pH da solução aquosa é 12, os valores de capacidade interfacial não são diferentes dos obtidos quando a solução aquosa é 7. A região central, denominada região B, corresponde à região B que aparece nas curvas de capacidade para as interfaces em que a subfase aquosa é alcalina (pH = 12) ou praticamente neutra (pH $\approx$ 6-7), mas, a pH 0, o pico resultante da adsorção/desorção aparece a potenciais mais negativos, talvez por ocorrer transferência de próton, assistida ou não pelo fosfolípido.

Uma maneira de se observar mais claramente o efeito da presença de fosfolípido nestes sistemas com soluções aquosas a vários valores de pH, está representada na fig. 2.28.

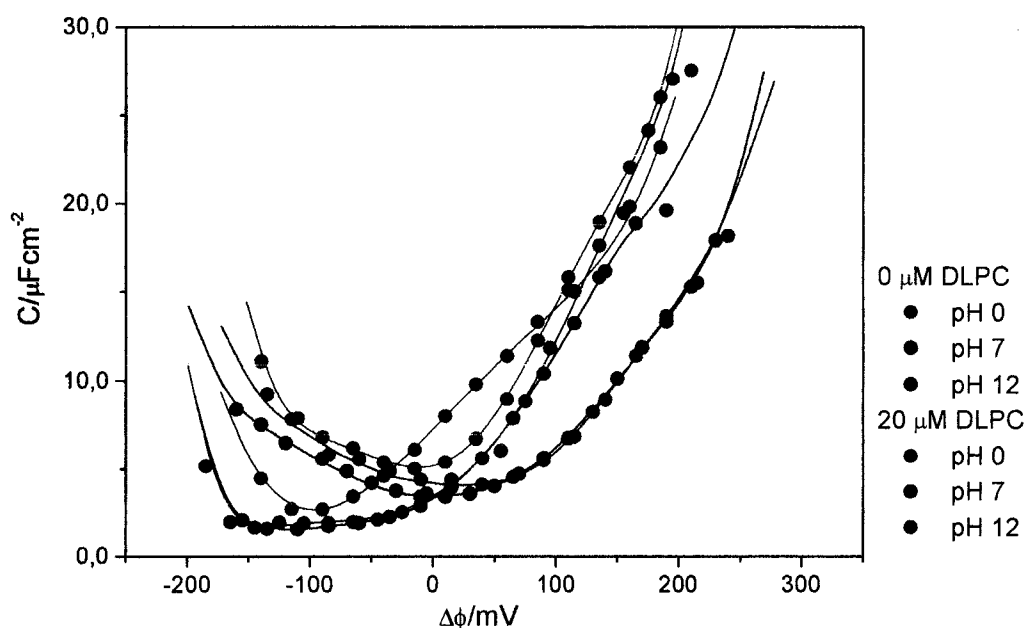


Figura 2.28

Curvas de capacidade obtidas para os sistemas com soluções aquosas a vários valores de pH, sem e com a formação de uma camada de DLPC na interface.

Procurou-se obter a relação da capacidade interfacial com o aumento de concentração de DLPC na solução orgânica nos casos em que o valor de pH da solução aquosa era 0 e 12, comparativamente à obtida anteriormente numa solução aquosa de pH 6-7 (ver fig. 2.29). Verificou-se que estas relações são praticamente iguais para os sistemas com pH 6-7 e pH 12, mas os valores das capacidades interfaciais são sempre mais altos quando o valor de pH da solução aquosa é 0. Esta diferença já se verifica sem fosfolípido e comprova-se que está relacionada com a capacidade da linha de base por se obterem, na subtracção da capacidade interfacial pela capacidade da interface sem DLPC, valores de capacidade semelhantes nos três casos com solução aquosa a pH diferente (ver fig. 2.30). Em todos os casos para concentrações maiores que cerca de 5 μM os valores das capacidades são relativamente constantes.

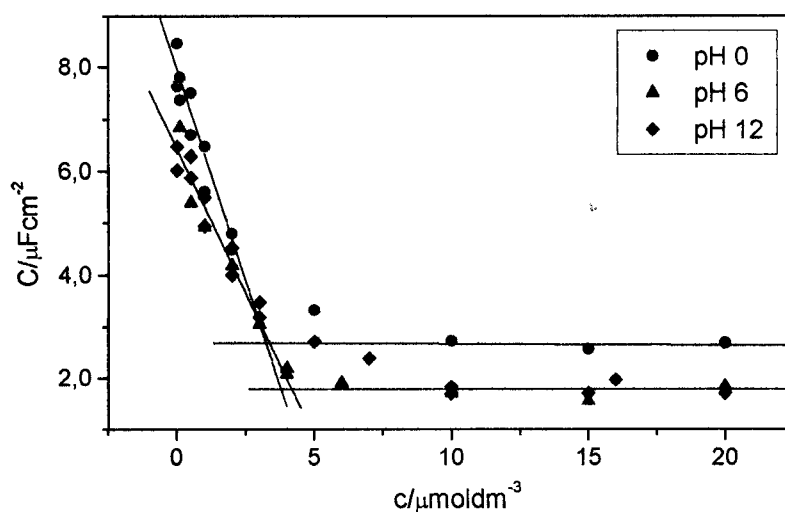


Figura 2.29

Capacidade interfacial em função da concentração de DLPC a potencial $\Delta\phi^0 = -110$ mV para solução aquosa a pH 0, a pH 6-7 e a pH12.

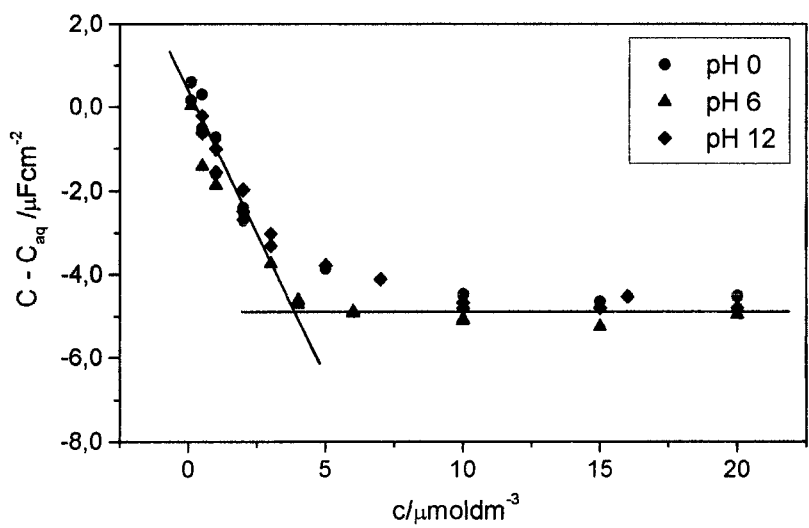


Figura 2.30
Diferença da capacidade interfacial em função da concentração de DLPC a potencial $\Delta\phi^0 = -110$ mV, para a solução aquosa a pH 0, a pH 6-7 e a pH12.

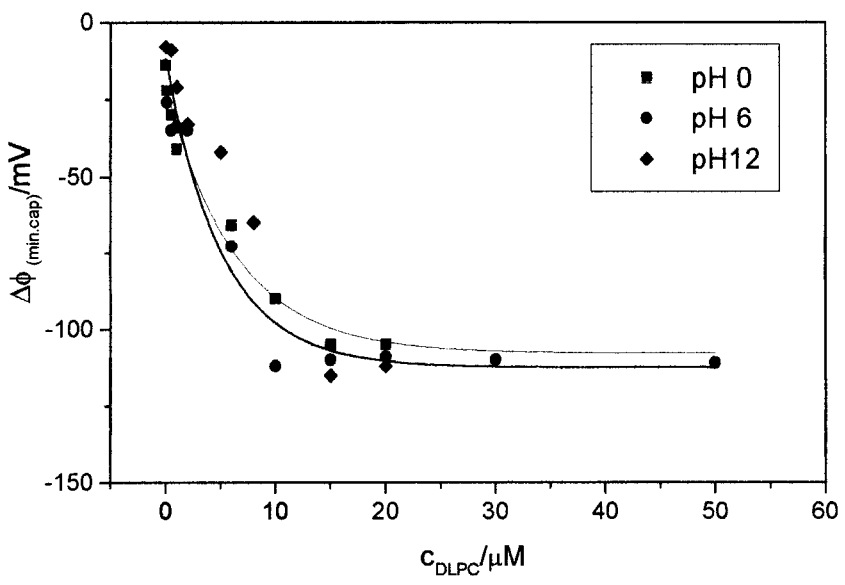


Figura 2.31
Efeito do aumento da concentração de DLPC no deslocamento do potencial a que a capacidade é mínima nas curvas de capacidade

O deslocamento do potencial a que a capacidade é mínima é praticamente igual para os sistemas com soluções aquosas neutras e alcalinas e segue o comportamento que se observou para a solução aquosa a pH 6-7 (fig. 2.31). A camada fica saturada nos dois casos a cerca de -110 mV.

No entanto, no sistema com solução aquosa ácida, os resultados diferem, como se mostra na tabela 2.8, tanto para o potencial a que a capacidade é mínima como no deslocamento do potencial com o aumento da concentração de DLPC.

pH da solução aquosa	$\Delta\phi(\text{min.cap})$ sem DLPC /mV	$\Delta\phi(\text{min.cap})$ da camada saturada / mV	$\Delta(\Delta\phi(\text{min.cap}))$ / mV
0	-14	-100	86
6-7	10	-110	120
12	2	-115	117

Tabela 2.8
Deslocamento do potencial de mínimo de capacidade para uma camada saturada numa interface 1,2-DCE/água, sendo a solução aquosa a diferentes valores de pH.

De acordo com a relação da capacidade da camada saturada com a sua espessura (eq. 2.7), e considerando que a constante dielétrica da região adsorvida é igual nos três casos, a espessura da camada em solução aquosa neutra é aproximadamente igual à da camada em solução aquosa a pH 12, mas maior do que a espessura da camada de DLPC com subfase aquosa a pH 0.

Ajustaram-se, novamente, os resultados dos valores das capacidades à isotérmica de Frumkin a -110 mV. Os resultados observam-se na fig. 2.32 e na tabela 2.9.

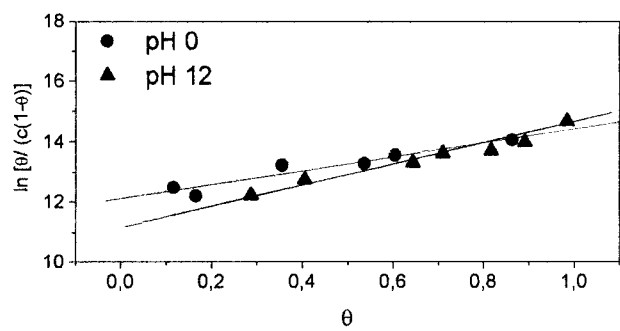
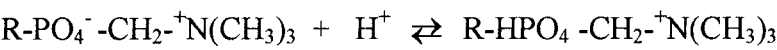


Figura 2.32
Teste para a isotérmica de Frumkin obtida através dos resultados apresentados na fig. 2.26 para pH 0 e pH 12.

A pH 0, o valor do deslocamento de potencial é menor do que nas soluções a outros valores de pH, e poderá estar relacionado com o facto do potencial dipolar ser menor, por ser resultado do fosfolípido deixar de ser um zwitterion e passar a ser um catião. A este valor de pH, o fosfolípido DLPC está adsorvido na forma de um surfactante catiónico, de acordo com a reacção:



pH	a	ln β	ΔG ^o _{ads} /kJ	C _{aq} /μFcm ⁻² experimental	C _{aq} /μFcm ⁻² calculado	C _{lip} /μFcm ⁻²
0	1,2	12,1	-30	7,6	7,2	2,7
6-7	1,8	11,3	-28	7,3	6,8	1,8
12	1,8	11,2	-28	6,4	6,3	1,9

Tabela 2.9
Parâmetros termodinâmicos obtidos na formação de uma camada de DLPC numa macrointerface 1,2-DCE/água a vários valores de pH, através do ajuste da isotérmica de Frumkin.

A reacção de formação do surfactante aniónico a pH 12 não se verifica, como era esperado, já que o grupo $^+N(CH_3)_3$ não tem características tão ácidas como o grupo $^+NH_3$ das fosfatidiletanolaminas. É necessário aumentar bastante a alcalinidade do meio para se verificar a reacção de ácido/base. Girault *et al*¹⁴ não observaram a desprotonação da lecitina do ovo a pH 9 quando estudaram a adsorção de fosfolípidos na interface 1,2-DCE/água, apesar de o domínio da estabilidade das fosfatidilcolinas ser entre pH 2,5 e 8 na interface ar/solução⁴². Com base nestes resultados a desprotonação do DLPC parece não ocorrer, também, pH 12.

Os valores obtidos para o parâmetro *a* no ajuste da isotérmica de Frumkin são semelhantes nas três diferentes soluções aquosas. O valor do parâmetro *a* para o sistema com solução aquosa a pH 0 é ligeiramente menor, mas, no entanto, é positivo. Aparentemente, apesar de aumentarem as repulsões electrostáticas entre as moléculas de DLPC, as forças dominantes ainda são atractivas. Também não se verificam grandes diferenças nos valores de ΔG° para os três casos, o que indica que a formação da camada não é afectada pelo carácter químico da subfase aquosa na interface 1,2-DCE/água, nem pela carga que as espécies adsorvidas têm à superfície. De acordo com a relação da capacidade da camada saturada com a sua espessura (eq. 2.7), todas as camadas estão líquidas expandidas, mas o sistema com solução aquosa ácida está com a camada menos compacta. O facto de a camada estar positivamente carregada deverá tornar a interface menos compacta, devido a repulsões electrostáticas entre as moléculas.

2.5 Adsorção de DSPC

O estudo anterior possibilitou a análise da adsorção de DLPC (C12) em função de vários parâmetros químicos experimentais, nomeadamente o potencial, concentração do

fosfolípido, pH e electrólito da fase aquosa e solvente orgânico. Todavia, outro factor que pode condicionar as características de adsorção é, para este tipo de fosfolípidos, o número de átomos de carbono na cadeia alifática.

Assim estudou-se a adsorção de DSPC que também é uma fosfatidilcolina com duas cadeias carbonadas, mas com 18 carbonos cada uma.

A célula electroquímica utilizada é idêntica à utilizada com o fosfolípido DLPC a pH ~6 e com 1,2-DCE.

A fig. 2.33 mostra o voltamograma cíclico obtido para o sistema com solução de DSPC 30 μM . Tal como se observou com DLPC (C12) os voltamogramas apresentam um pico no sentido negativo do varrimento para concentrações de fosfolípido DSPC superiores a 20 μM , como se ilustra na fig. 2.33 que é idêntica à fig. 2.12. Abaixo desta concentração o voltamograma apresenta-se similar aos da figura 2.9 correspondente à interface 1,2-DCE/água com o fosfolípido DLPC nas mesmas concentrações.

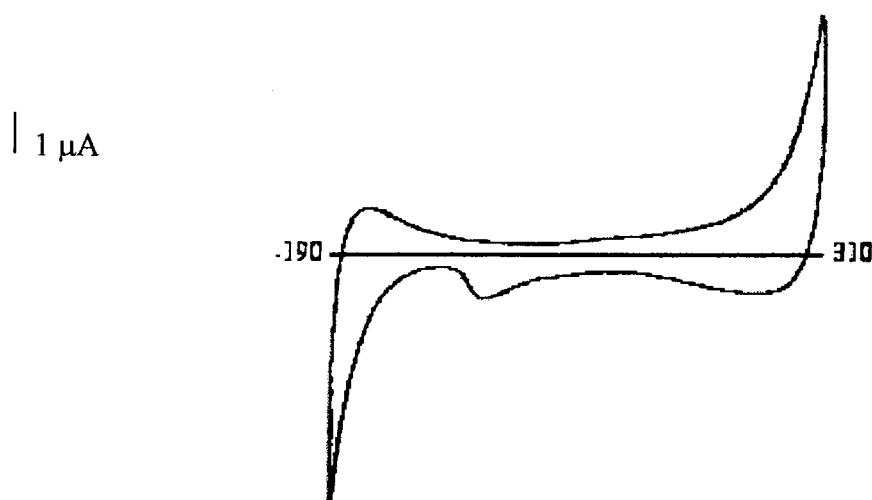


Figura 2.33

Voltamograma cíclico correspondente ao sistema 1,2-DCE/água a pH =6 com DSPC 30 μM . Velocidade de varrimento: 10 mV/s.

Tal como para DLPC, fizeram-se medições de impedâncias na zona de potencial entre 300 mV e -200 mV com diferentes concentrações de DSPC de 0,1 μM a 50 μM , das quais se obtiveram as respectivas curvas de capacidade, utilizando o mesmo procedimento e circuito equivalente da fig. 2.11. As curvas de capacidade obtidas observam-se na fig. 2.34. Convém salientar que, apesar de se observar um pico irreversível na voltametria cíclica com concentrações de DSPC altas, não se observou qualquer pico nas curvas de capacidade, ao contrário do referido no estudo do fosfolípido DLPC na interface 1,2-DCE/água.

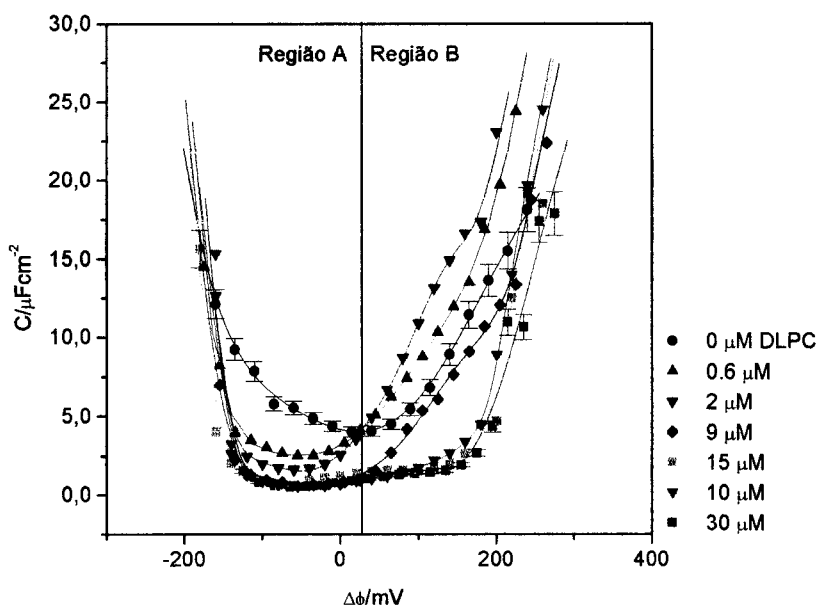


Figura 2.34

Curvas de capacidade para a interface 1,2-DCE/água na presença de $x \mu\text{M}$ de DSPC na fase orgânica.

No intervalo de concentrações de DSPC de 0,1 a cerca de 5 μM , o comportamento das curvas de capacidade é similar ao obtido para DLPC na interface 1,2-DCE/água a pH 7. Neste intervalo é possível observar-se também dois domínios de potencial designados A e B, com comportamento, em função da concentração, idêntico ao de

DLPC; isto é, a capacidade interfacial diminui com o aumento de concentração de fosfolípido na zona de potencial negativa, e aumenta com a concentração de fosfolípido para cima dos valores da linha de base, na zona de potencial positiva (ver fig. 3.35).

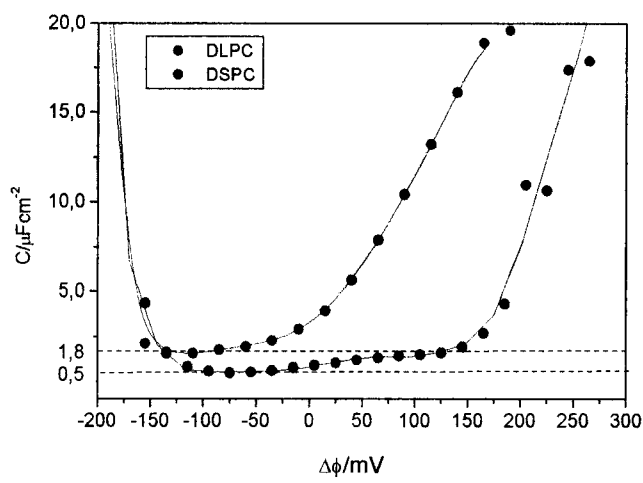


Figura 2.35
Comparação das curvas de capacidade das camadas de DSPC e DLPC.

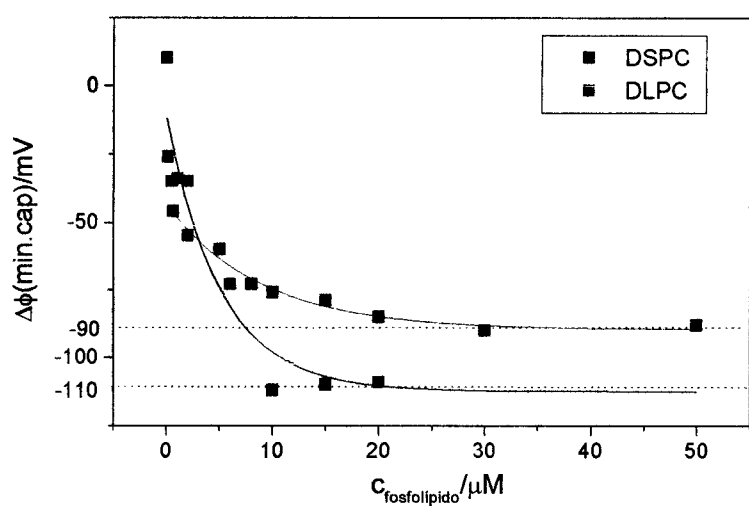
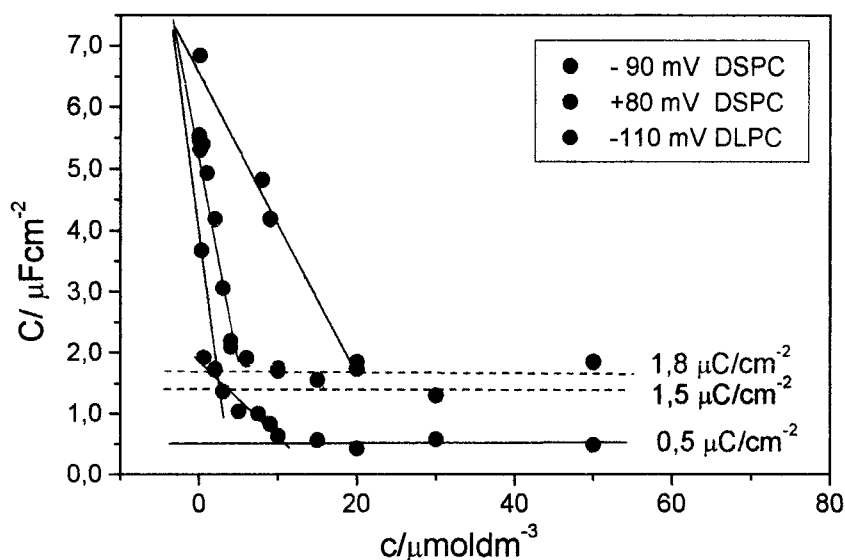


Figura 2.36
Comparação do efeito do aumento de concentração de fosfolípido no deslocamento do potencial a que a capacidade é mínima nas curvas de capacidade, numa interface 1,2-DCE/água a pH 7, contendo DLPC e DSPC.

Em contraste com DLPC, um aumento de concentração acima de 5 μM , provocou, para valores de potencial mais positivos, uma nova diminuição da capacidade, enquanto esta se mantém praticamente constante na zona A, ou seja, para valores de potencial negativos. Aparentemente a capacidade atinge um novo valor independente da concentração para valores desta superiores a 20 μM .

Este tipo de comportamento sugere que, acima de 5 μM e para valores de potencial negativos, a interface tem composição constante, possivelmente devido à formação de uma camada de fosfolípidos a que corresponde uma capacidade de 0,5 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Este valor é substancialmente menor que o valor observado para DLPC. Acresce que em contraste com DLPC, uma nova capacidade constante pode ser observada para concentrações superiores a 20 μM , a potenciais mais positivos. O valor limite desta capacidade é 1,5 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Estes valores limites foram obtidos através da representação da dependência de capacidade com a concentração que se observa na fig. 2.37. Para comparação na mesma figura reproduzem-se os resultados da fig. 2.14 para DLPC. Nesta figura vê-se claramente a diferença de capacidade para DSPC em dois valores de potencial e o valor anterior da capacidade de DLPC.

Os valores de potencial, a que foram retirados os valores de capacidade da fig. 2.37, foram previamente determinados utilizando os resultados da fig. 2.36, em que se representou a variação de potencial a que a capacidade é mínima em função da concentração. É claro que o valor limite da variação de $\Delta\phi(\text{min.cap})$ com a concentração é diferente para os dois fosfolípidos, sendo cerca de 20 mV menos negativo para DSPC do que para DLPC. Não parece que esta diferença possa ser atribuída a erro experimental ou de correcção, e o valor poderá ser devido à diferença na solvatação da camada de fosfolípido adsorvida.

**Figura 2.37**

Capacidade em função da concentração de DSPC a potencial $\Delta\phi^0 = 80\text{ mV}$ e $\Delta\phi^0 = -90\text{ mV}$ e de DLPC a $\Delta\phi^0 \approx -110\text{ mV}$.

A espessura da camada de DSPC foi estimada com o mesmo procedimento que foi referido anteriormente, através da equação 2.7. Com a capacidade da camada lípídica a $0,5\text{ }\mu\text{Fcm}^{-2}$ e ϵ_r igual a 2, obtém-se uma espessura de $3,5\text{ nm}$ correspondente à espessura de uma camada compacta¹⁴ a potenciais negativos. A potenciais positivos, a camada expandida de DSPC deveria ter maior espessura que a de DLPC, porque o fosfolípido DSPC tem mais 6 grupos $-\text{CH}_2$ nas cadeias alquílicas. A espessura que corresponde à capacidade de $1,5\text{ }\mu\text{Fcm}^{-2}$, de acordo com a eq. 2.7, é $1,2\text{ nm}$. Este valor é menor do que o estimado em proporção com o aumento da cadeia, já que ao passar de uma cadeia de C_{12} com espessura $0,98\text{ nm}$ para C_{18} , a espessura deveria ser $1,5\text{ nm}$. Este valor poderá, no entanto, ser atingido na zona de potencial mais negativa, pois não é possível medir com rigor o valor da capacidade no primeiro patamar.

Na fig. 2.38 observa-se a variação do grau de cobertura com a concentração de DSPC, nos potenciais -90 mV e 80 mV. A -90 mV, pode observar-se um patamar antes da cobertura ser completa, que corresponde a outra fase de transição, havendo uma zona de concentração em que as moléculas de DSPC nos dois estados coexistem na camada¹⁶. Como tal, o modelo de Frumkin para a interface será:

$$C = (1-\theta_1-\theta_2) C_{aq} + \theta_1 {}^1C_{lip} + \theta_2 {}^2C_{lip} \quad (2.9.)$$

onde C é a capacidade interfacial, θ_α e ${}^\alpha C_{lip}$ são o grau de cobertura superficial e a capacidade interfacial, considerando que se forma uma camada no estado α ($\alpha = 1$ ou 2) e C_{aq} é a capacidade interfacial sem fosfolípido.

Se ${}^1C_{lip}$ for considerada do mesmo valor da capacidade da camada saturada formada a 80 mV e ${}^2C_{lip}$ a capacidade da camada saturada, o valor do grau de cobertura aparente é igual a:

$$\theta_{ap} = \theta_2 + [(C_{aq} - {}^1C_{lip}) / (C_{aq} - {}^2C_{lip})] \theta_1 \quad (2.10.)$$

e obtém-se $\theta_{ap} = \theta_2 + 0,8 \theta_1$, indicando que, quando o grau de cobertura é maior de 0,8, começa a formar-se a camada noutra estado.

A isotérmica de Frumkin, foi ajustada aos valores de θ_{ap} superiores a 0,8 no potencial -90 mV. Os resultados obtidos para este ajuste e para o ajuste dos resultados a 80 mV, estão apresentados na tabela 2.10, assim como os resultados obtidos anteriormente para a interface 1,2-DCE/água com DLPC.

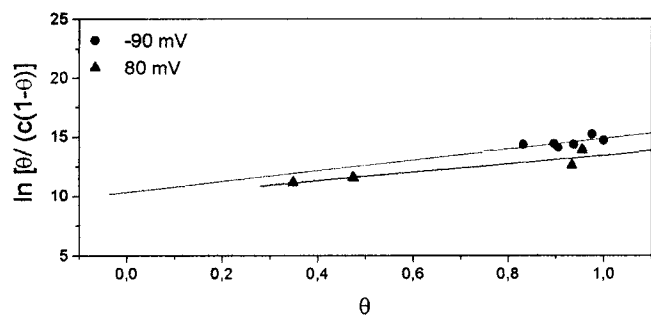


Figura 2.38
 Teste para a isotérmica de Frumkin obtida através dos resultados apresentados na fig. 2.34 a -90 mV e 80 mV.

DSPC						
$\Delta\phi/\text{mV}$	a	$\ln \beta$	$\Delta G^\circ_{\text{ads}}/\text{kJ}$	$C_{\text{aq}}/\mu\text{Fcm}^{-2}$ experimental	$C_{\text{aq}}/\mu\text{Fcm}^{-2}$ calculado	$C_{\text{lip}}/\mu\text{Fcm}^{-2}$
-90 mV	2,3	10,3	-26	5,5	5,6	0,5
+ 80 mV	1,8	9,8	-24	6,8	6,6	1,5
DLPC						
-110 mV	1,8	11,3	-28	7,3	6,8	1,8

Tabela 2.9
 Parâmetros termodinâmicos obtidos na formação de uma camada de DSPC e DLPC numa macrointerface 1,2-DCE/água a pH 7.

124 | Aparentemente, nas interfaces com DSPC há interações atractivas mais fortes entre as espécies adsorvidas, tanto a potenciais positivos como negativos, já que os valores de a são maiores para a camada formada com DSPC do que para DLPC. Este facto está em concordância com a literatura, que refere que, quando o tamanho da cadeia carbonada aumenta, aumenta o empacotamento da camada formada no mesmo

estado, pois as forças atractivas de Van der Waals são mais fortes entre cadeias de hidrocarbonetos longas do que entre cadeias de hidrocarbonetos curtas⁴³.

O valor da variação de energia de Gibbs de adsorção, ΔG°_{ads} , a potenciais negativos é um pouco mais baixo em DSPC do que em DLPC. B. Pethica⁷ e colaboradores verificaram, também, que a energia de Gibbs na compressão de camadas diminuía com o aumento do tamanho das cadeias alifáticas de fosfatidilcolinas, conjuntamente com o aumento da variação de entalpia e diminuição da variação do calor.

Nos gráficos da fig. 2.37, C vs c_{DSPC} , a potencial -90 mV observam-se dois patamares que podem indicar a formação de duas transições de estados da camada. O primeiro patamar atinge um valor de capacidade aproximadamente igual ao valor da capacidade do patamar formado a potenciais mais positivos (80 mV).

As camadas de DSPC estão na fase líquida condensada por a temperatura de transição de líquido condensado (Lc) – líquido expandido (Le) só ocorrer a temperaturas superiores à temperatura ambiente¹⁰. Assim a -90 mV ocorre uma transição de fase gasosa G para Le quando a concentração de DSPC é $\approx 2 \mu M$. Depois, com o aumento da concentração de DSPC, a capacidade diminui para cerca de $1/3$, o que indica que se transitou de Le para Lc. Em simultâneo a 80 mV a capacidade diminui até valores ligeiramente inferiores aos atingidos no sistema com DLPC quando se está na fase Le, o que indica uma desorção parcial do DSPC ou maior desordem na camada, já que, a potenciais mais positivos, está no estado Le. Estas conclusões contradizem Pallas el al⁴⁴ e D. Grandell el al²⁶ que referem ser improvável que um estado líquido condensado de uma camada lípida possa ser atingido por adsorção, sendo este estado atingido só por compressão lateral. No entanto, convém referir que T. Kakiuchi el al¹⁶ apresentaram resultados da adsorção de DLPE com evidente formação de uma camada líquida condensada.

O aparecimento de um pico irreversível nos voltamogramas cíclicos com DSPC a alta concentração – $C_{\text{DSPC}} > 20 \text{ mM}$ – não produz um pico na curva de capacidade, como aconteceu com DLPC. Sendo assim não se detectou a presença e transferência de microemulsões quando se dá o colapso da camada. Como DSPC é um fosfolípido maior que DLPC e se encontra noutro estado mais condensado, o colapso da camada deve originar a formação de multicamadas (lamelas de bicamadas) que não aumentam a capacidade interfacial. Forma-se um equilíbrio entre camadas e bicamadas que torna a interface mais estável⁴⁵. Este equilíbrio acontece com facilidade na camada de DSPC, porque forma bicamadas estáveis e bem organizadas, enquanto DLPC forma bicamadas compactadas desordenadamente. DLPC tem mais tendência a formar micelas^{40,45}.

2.6 Conclusões

Na tabela 2.11 resumem-se as condições que se verificaram neste estudo e algumas das grandezas obtidas, quer experimentalmente, quer utilizando os modelos referidos.

Interface	Fosfolípido	pH	$\Delta\phi(\text{min.cap})$ da camada saturada / mV	$\Delta(\Delta\phi(\text{min.cap}))$ / mV	$C_{\text{lip}} / \mu\text{Fcm}^{-2}$	Estado da mono-camada	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} / \text{kJ}$
1,2-DCE/água	C ₁₂ -PC	0	-100	86	2,7	Le	-30
		7	-110	120	1,8	Le	-28
		12	-115	117	1,9	Le	-28
	C ₁₈ -PC	7	-90	100	0,5	Lc	-26
NPOE/água	C ₁₂ -PC	7	-105	110	4,0	Le	-29
Octanona / água			-110	70	1,2	Le	-29

Tabela 2.11
Resultados gerais

Como primeira observação convém evidenciar a qualidade dos resultados obtidos com o modelo de adsorção usado, já que os valores de C_{aq} obtidos através do modelo teórico utilizado concordam com os valores experimentais obtidos nas curvas de capacidade com um erro relativo máximo de 8%.

Relativamente à camada de DLPC pode referir-se que:

- Em todas as condições se forma, por adsorção, uma camada líquida expandida a potenciais negativos. Os valores de a positivos obtidos indicam que as interações entre as espécies interfaciais são atractivas. A estrutura da interface poderá ser como se esquematiza na fig. 2.18.
- É possível dividir as curvas de capacidade em duas regiões. Na região a potenciais mais negativos observa-se a adsorção de fosfolípidos, e na região a potenciais mais positivos deverá ocorrer um pico de adsorção/desorção que é independente da natureza e da concentração do electrólito de suporte aquoso.
- Os valores de C_{lip} obtidos para o estudo do efeito do solvente sugerem que se forma um filme solvatado e não um filme compacto livre de solvente, já que estes valores estão relacionados com os valores da constante dielétrica do solvente. No entanto, admitindo que se forma uma camada com a mesma espessura nos três casos, a ordem crescente da constante dielétrica da camada saturada é octanona/água < NPOE/água < 1,2-DCE/água, pelo que a camada formada na interface 2-octanona/água é mais compacta que a formada na interface 1,2-DCE/água. Este facto poderá ser a razão por que o potencial dipolar da interface octanona/água é menor que o das outras interfaces (ver tabela 2.6). Estes resultados não contribuem para marcadas diferenças nos valores da variação de energia de Gibbs padrão de adsorção, ΔG_{ads}° .

- os valores de C_{lip} obtidos para o estudo do efeito do pH na solução aquosa mostram que, se a solução tem pH entre 6 e 12, não se verificam diferenças na estrutura da camada formada. Com soluções aquosas ácidas com pH abaixo do valor do pKa de protonação do grupo fosfato, formam-se camadas menos compactas, com espessura menor e C_{lip} maior. O valor do potencial dipolar é menor e é resultado de o fosfolípido deixar de ser um zwitterion e passar a ser um catião. Todavia estes resultados não contribuem para marcadas diferenças nos valores da variação de energia de Gibbs padrão de adsorção, ΔG°_{ads} .

Apesar de se terem estudado apenas duas fosfatidilcolinas e ser necessário aprofundar este estudo, pode, ainda assim, indicar-se que:

- ♦ O aumento das cadeias de hidrocarbonetos em seis átomos de carbono faz com que as camadas saturadas com as duas fosfatidilcolinas estejam em diferentes estados. A camada de DSPC, à temperatura ambiente, passa por duas transições com o aumento da concentração de fosfolípido:
 - 0 – 5 μM observa-se uma diminuição da capacidade com a concentração de DSPC a valores mais negativos de potencial (cerca de -90 mV) e transição do estado gasoso para o estado líquido expandido. Observam-se duas regiões nas curvas de capacidade e, na região a valores mais positivos de potencial, a formação de um pico de adsorção/desorção do fosfolípido, o que aumenta a capacidade interfacial. O valor da espessura da camada no estado Le é maior que o da camada de DLPC, mas é menor do que o estimado em proporção com o aumento da cadeia.
 - 5-15 μM observa-se uma diminuição da capacidade com a concentração de DSPC a valores mais negativos de potencial (cerca de -90 mV) e

transição do estado líquido expandido para o estado líquido condensado. Esta diminuição também se observa a valores mais positivos de potencial (cerca de + 80 mV), onde a camada está no estado líquido expandido devido a uma desorção parcial do DSPC ou maior desordem na camada.

- ◆ O potencial dipolar das monocamadas de DSPC é menor do que o das monocamadas de DLPC, podendo ser devido à diminuição da interação das moléculas de água e do solvente orgânico, que influenciam o momento dipolar da camada, por o empacotamento das moléculas ser maior.
- ◆ Os valores positivos de a indicam que as interações entre as espécies interfaciais são atractivas nos dois estados das camadas. O valor da variação de energia de Gibbs padrão de adsorção, ΔG_{ads}^0 , a potencial negativo, é um pouco menor do que o correspondente DLPC. O valor de ΔG_{ads}^0 correspondente à camada Le não pôde ser determinado no potencial de capacidade mínima, pelo que não se apresenta na tabela 2.11.
- ◆ Quando as camadas dos dois fosfolípidos colapsam, ocorrem fenómenos diferentes: na camada de DLPC, micro emulsões deverão transferir-se em avalanche juntamente com alguns iões através da interface, produzindo picos de corrente; na camada de DSPC devem formar-se multicamadas (lamelas de bicamadas) que não alteram significativamente a capacidade interfacial.

2.7 Referências

- 1 - Timothy Paustian, University of Wisconsin, Ed. Madison, USA, 1999

- 2 - J. Darnell, H. Lodish, D. Baltimore, "Molecular Cell Biology", Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1995
- 3 - F. MacRitchie, "Chemistry at Interfaces", Academic Press, San Diego, 1987
- 4 - M. C. Phillips, D. Chapman, *Biochim. Biophys. Acta*, 163 (1968) 301
- 5 - J. Taylor, J. Mingins, B. Pethica, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, (1978) 2694
- 6 - J. Mingins, J. Taylor, B. Pethica, C. Jackson, B. Yue, *J. Chem. Soc. Faraday Tans. I*, 78 (1982) 323
- 7 - J. Mingins, J. Taylor, B. Pethica, C. Jackson, B. Yue, *J. Chem. Soc. Faraday Tans. I*, 72 (1976) 2685
- 8 - J. Lahiri, G. Fate, S. Ungashe, J. Groves, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 2347
- 9 - C. Fradin, D. Luzet, A. Braslau, M. Alba, F. Muller, J. Daillant, J. Petit, F. Rieutord, *Langmuir*, 14 (1998) 7327
- 10 - R. Walker, J. Conboy, G. Richmond, *Langmuir*, 13 (1997) 3070
- 11 - C. McConlogue, T. Vanderlick, *Langmuir*, 15 (1999) 234
- 12 - H. H. Girault, D. J. Schiffrin, B. Smith, *J. Electroanal. Chem.*, 137 (1982) 207
- 13 - H. H. Girault, D. J. Schiffrin, B. Smith, *J. Colloid. Interface Sci.*, 101, 1 (1984) 257
- 14 - H. H. Girault, D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, 179 (1984) 277
- 15 - T. Kakiuchi, M. Yamane, T. Osakai, M. Senda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60 (1987) 4223
- 16 - T. Kakiuchi, T. Kondo, M. Kotani, M. Senda, *Langmuir*, 8 (1992) 169

- 17 - T. Kakiuchi, T. Kondo, M. Senda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 63 (1990) 3270
- 18 - T. Kakiuchi, M. Nakanishi, M. Senda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 61 (1988) 1845
- 19 - T. Kakiuchi, M. Nakanishi, M. Senda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62 (1989) 403
- 20 - T. Wandlowski, S. Racinsky, V. Marecek, Z. Samec, J. Electroanal. Chem., 227 (1987) 281
- 21 - T. Wandlowski, V. Marecek, Z. Samec, J. Electroanal. Chem., 242 (1988) 277
- 22 - R. M. Allen, D. E. Williams, Faraday Discuss., 102 (1996) 1
- 23 - L. Becucci, M. R. Moncelli, R. Guidelli, J. Electroanal. Chem., 413 (1996) 187
- 24 - R. Allen, K. Kontturi, D. Williams, apresentado em "Euroconference on Modern Trends in Electrochemistry of Molecular Interfaces", Finlândia, 1999
- 25 - D. Grandell, L. Murtomaki, Langmuir, 14 (1998) 556
- 26 - D. Grandell, L. Murtomaki, K. Kontturi, G. Sundholm, J. Electroanal. Chem., 463 (1999) 242
- 27 - V. Rosilio, M-M. Boissonade, J. Zhang, L. Jiang, A. Baszkin, Langmuir, 13 (1997) 4669
- 28 - A. Miller, H. J. Mohwald, J. Chem. Phys., 86 (1987) 4258
- 29 - C. M. Pereira, "Desenvolvimento de sensores voltamétricos com base em microinterfaces líquido/líquido suportadas em membranas", Faculdade de Ciências do Porto, Porto, 1997
- 30 - M. H. Abraham, A. F. Danil de Namor, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 72 (1976) 955

- 31 - Z. Samec, J. Langmaier, A. Trojánek, J. Electroanal. Chem., 409 (1996) 1
- 32 - Y. Cheng, D. J. Schiffrin, J. Electroanal. Chem., 409 (1996) 9
- 33 - N. Cuvillier, F. Millet, V. Petkova, M. Nedyalkov, J.-J. Benattar, Langmuir, 16 (2000) 5029
- 34 - S. Diaz, F. Amalfa, A. C. Biondi de Lopez, E. A. Disalvo, Langmuir, 15 (1999) 5179
- 35 - U. Essman, L. Perera, M. Berkowitz, Langmuir, 11 (1995) 4519
- 36 - S. Diaz, F. Lairi3n, J. Arroyo, A. C. Biondi de Lopez, E. A. Disalvo, Langmuir, 17 (2001) 852
- 37 - H. Matsumura, K. Furusawa, Adv. Colloid Interface Sci., 30 (1989) 71
- 38 - X. Wen, E. I. Franses, Langmuir, 17 (2001) 3194
- 39 - N. Maniasso, Quim. Nova, 24 (2001) 87
- 40 - M. Nakagwa, N. Sezaki, T. Kakiuchi, J. Electroanal. Chem., 501 (2001) 260
- 41 - V. Sedivec, J. Flek, "Handbook of Analysis of Organic Solvents", John Wiley & Sons, Chichester, 1976
- 42 - M. M. Standish, B. A. Pethica, Trans. Faraday Soc., 64 (1968) 1113
- 43 - J. F. Nagle, Ann. Rev. Phys. Chem., 31 (1980) 157
- 44 - N. R. Pallas; B. A. Pethica, Langmuir, 1 (1985) 509
- 45 - T. Handa, M. Nakagaki, Adv. Colloid Interface Sci., 38 (1992) 45

3 TRANSFERÊNCIA IÔNICA ATRAVÉS DE INTERFACES L/L MODIFICADAS POR ADSORÇÃO DE FOSFOLÍPIDOS

- 3.1** Introdução
- 3.2** Produtos químicos
- 3.3** Instrumentação e procedimento
- 3.4** Estudo da transferência dos íons TEA^+ e ClO_4^-
 - 3.4.1** Estudo da transferência íons TEA^+ e ClO_4^- através da interface modificada com DLPC
 - 3.4.2** Estudo da transferência íons TEA^+ e ClO_4^- através da interface modificada com DSPC
- 3.5** Conclusões
- 3.6** Referências

C A P Í T U L O 3

3.1 Introdução

Tem sido dada muita atenção ao estudo da cinética de transferência de iões através de monocamadas de fosfolípidos em interfaces líquido/líquido desde que, em 1982, Koryta *et al*¹ observaram o retardamento da transferência dos iões cézio, Cs^+ , e tetrametilamónio, TMA^+ , e da transferência assistida de iões sódio, Na^+ , por dibenzo-18-coroa-6, quando uma lecitina de composição e concentração não especificada foi adicionada à fase de nitrobenzeno numa interface NB/água.

Utilizando a técnica de voltametria de varrimento linear, Girault e Schiffrin² verificaram que a adsorção de lecitina do ovo tornava completamente irreversível o processo de transferência do catião tetrametilamónio, TEA^+ , através de uma interface 1,2-DCE/água. Cunnane *et al*³ estudaram, posteriormente, o efeito na transferência de TEA^+ da adição de lecitina do ovo numa concentração maior que a correspondente a uma monocamada saturada. A relação linear observada entre o logaritmo da velocidade de transferência iónica e a pressão superficial foi utilizada para deduzir o raio do furo formado na monocamada para a transferência de TEA^+ . O raio do furo foi estimado entre 0,39 e 0,53 nm, o que é maior que o raio do ião TEA^+ não hidratado de 0,31 nm. Todavia, estes resultados não foram, posteriormente, comprovados.

Kakiuchi *et al*⁴ estudaram a cinética de transferência dos iões TMA^+ e ClO_4^- em presença ou na ausência de uma monocamada de uma fosfatidilserina (DPPS) e variando o electrólito de suporte aquoso. Para isso, utilizaram espectroscopia de impedância a.c.. Estes autores verificaram que, nos sistemas com o electrólito aquoso LiCl , não se observava diferença no valor da constante de velocidade aparente, k^s , na transferência do ião TMA^+ , mas o valor de k^s diminuía na transferência do ião perclorato. Nos sistemas com o electrólito aquoso CaCl_2 verificava-se diminuição de k^s

na transferência de ambos os íões. Para explicar esta diferença de comportamentos foi proposta a ocorrência de uma transição de fase (de um estado líquido-expandido para um estado líquido-condensado) quando se substituiu Li^+ por Ca^{2+} na solução aquosa. Estes autores propuseram que as diferenças de valores de k^s na transferência dos dois íões (TMA^+ e ClO_4^-) no sistema com a formação de monocamada em estado líquido-expandido eram devidas ao facto de estes íões se transferirem em zonas de potencial muito diferentes.

Posteriormente, Kakiuchi *et al*⁵ apresentaram resultados para a transferência dos íões TEA^+ e TMA^+ através de monocamadas de várias fosfatidilcolinas com diferentes tamanhos de cadeias hidrofóbicas, e concluíram que o tamanho das cadeias hidrofóbicas influenciava a transferência dos íões estudados por formarem monocamadas em fases diferentes: líquida expandida e líquida condensada. Verificaram, ainda, que as monocamadas num estado líquido condensado reduziam a velocidade de transferência de íões TMA^+ e TEA^+ . Em contraste, as monocamadas líquidas expandidas não alteravam a transferência de ambos os íões. O aparente aumento de velocidade na presença duma monocamada líquida expandida foi interpretado em termos do efeito da dupla camada.

Kakiuchi *et al*⁶ apresentaram, também, resultados de estudos de transferência dos íões TMA^+ e ClO_4^- , utilizando uma fosfotidiletanolamina (DLPE) e variando o pH da solução aquosa, tendo verificado que havia efeito do pH na cinética de transferência destes íões por se verificar diferenças nos valores de k^s determinados experimentalmente. Este comportamento foi atribuído ao efeito do pH na carga total dos grupos carregados dos fosfolípidos. Se o fosfolípido estivesse carregado negativamente atraía catiões, possivelmente induzindo a transferência destes catiões, enquanto se o fosfolípido estivesse carregado positivamente repelia catiões e inibia a transferência.

No entanto, trabalhos mais recentes⁷ demonstraram uma aparente contradição: verificaram aumento da velocidade de transferência do íão como consequência da

adsorção de lípidos na interface líquido/líquido. A interpretação deste facto foi de que este efeito se deve à mudança do potencial da dupla camada induzido pela substância adsorvida carregada⁸. Chesniuk *et al.*^{9,10} estudaram a transferência de catiões alcalinos e alcalino-terrosos através de monocamadas de fosfolípidos em macrointerfaces 1,2-DCE/água por voltametria cíclica e observaram tanto um aumento da corrente por transferência de iões como um bloqueio do processo de transferência, dependendo da natureza do catião e da sua concentração.

Foi, também, proposto por Grandell *et al.*¹¹ que estes resultados divergentes de estudos da transferência de iões seriam devidos às diferenças no estado dos fosfolípidos, pelo que conhecer o estado das monocamadas adsorvidas se torna essencial. Estes autores utilizaram um novo procedimento experimental que permite controlar a pressão superficial, isto é, o estado do fosfolípido e o potencial através da interface e estudaram a transferência do catião formado a partir do sal de hidrocloreto de propranolol e do anião picrato, através da monocamada da fosfotidilcolina DSPC. Das medições das isotérmicas das monocamadas lípidicas e dos voltamogramas cíclicos obtidos com estes iões, a pressão superficial controlada, verificaram que o ião picrato estabilizava a monocamada e que a sua transferência através da interface requeria maior energia na presença do que na ausência de fosfolípidos. O catião formado a partir de hidrocloreto de propranolol, contudo, tinha uma influência destabilizadora na monocamada e acelerava a desorção dos fosfolípidos. A cinética de transferência de ambos os iões era muito rápida para ser seguida por voltametria cíclica. Não houve, contudo, controlo do potencial a que se media a pressão superficial na transferência destes iões, pelo que este aumento ou diminuição de pressão superficial pode dever-se, apenas, a variação de potencial.

Posteriormente, Kontturi *et al.*¹² estudaram a transferência de catião lítio através de uma interface hemisférica 1,2-DCE/água coberta de DSPC, e apresentaram um modelo teórico que explica o que experimentalmente observaram, e que correspondia ao facto de a presença da monocamada na interface favorecer a transferência do ião Li^+ . O

modelo teórico era baseado na correcção da dupla camada eléctrica na equação de Butler-Volmer, acompanhada com a solução da equação de Poisson-Boltzmann através da região interfacial.

Segundo Kontturi *et al*¹² não há contradição entre os estudos iniciais da transferência iónica através de monocamadas de fosfolípidos adsorvidos em interfaces líquido/líquido, onde se encontrou um efeito de retardamento, e os estudos mais recentes, onde se verificou que a velocidade de transferência iónica não diminuiu na presença de fosfolípidos; já que os autores destes estudos utilizaram fosfolípidos diferentes em monocamadas de estados diferentes. Na maior parte dos estudos onde se observa aumento da velocidade de transferência do ião, os autores usaram fosfatidilcolinas puras, nos estudos menos recentes utilizaram misturas de fosfolípidos (lecitinas do ovo).

Igualmente, e como já foi referido no 1º capítulo, os valores medidos das constantes de velocidade através da interface líquido/líquido parecem depender fortemente da técnica utilizada¹³, sendo efectuada a maioria dos estudos da transferência iónica através de monocamadas de fosfolípidos adsorvidos em interfaces líquido/líquido, inicialmente, em voltametria cíclica^{2,3,4} e, posteriormente, em espectroscopia de impedância⁶ e cronoamperometria⁷.

O facto de as monocamadas estarem mais ou menos compactadas também tem influência nos resultados do estudo cinético. Nos estudos onde não se controlou o estado da monocamada não se pode ter conhecimento se o afastamento dos fosfolípidos é tal que a transferência dos iões se dá sem qualquer interacção com o fosfolípido. Além disso a maneira como os fosfolípidos se organizam na monocamada também é importante, pois se estes formam estruturas organizadas como ilhas de monocamadas condensadas¹⁴, estas estarão muito compactadas mas separadas por zonas de densidade de lípido mais baixas, onde os iões podem transferir-se sem serem inibidos.

3.2 Produtos químicos

Os solventes da fase aquosa e orgânica foram água (Milli-Q, Millipore) e 1,2-dicloroetano (Merck), respectivamente. O electrólito de suporte da fase aquosa foi LiCl (Riedel de Haen). O electrólito da fase orgânica foi tetrafenilborato de tetraoctilamónio, TOATPB. O sal TOATPB foi preparado como descrito no capítulo anterior.

DLPC e DSPC foram fornecidos por Lipid Products, vindo dissolvidos em CHCl_3 e MeOH, e foram utilizados sem qualquer tratamento. Posteriores ensaios com DLPC foram executados com DLPC em pó fornecidos por Fluka e dissolvido em CHCl_3 (Pronalab). No estudo da transferência iónica utilizaram-se cloreto de tetraetilamónio-TEACl (Aldrich) – e perclorato de lítio (BDH).

3.3 Instrumentação e procedimento

Utilizou-se um potenciostato Autolab Instruments (Ecochemie), para fazer o controlo das variáveis experimentais e aquisição de dados na voltametria cíclica e na cronocoulometria, com ajuda de um software que corre em Windows. O aparelho Autolab tinha incorporado um integrador utilizado especificamente na cronocoulometria com degrau de potencial de duração menor que um segundo.

Neste trabalho experimental utilizou-se uma interface macroscópica de $\approx 0,28 \text{ cm}^2$ de área. A célula electroquímica já foi referida no capítulo anterior e apresentada na

fig. 2.7a. Os valores de potencial $\Delta_o^w\phi$ foram calculados do mesmo modo que o indicado no capítulo 2, com a adição de TEA^+ e ClO_4^- ($\Delta\phi_{\text{TEA}^+}^{o'} = 49 \text{ mV}^{15}$ e $\Delta\phi_{\text{ClO}_4^-}^{o'} = -154 \text{ mV}^{16}$ numa macrointerface 1,2-DCE/água).

Para preparar as soluções de fosfolípido a várias concentrações, adicionou-se a quantidade apropriada de fosfolípido (dissolvido em CHCl_3 ou $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$) à solução orgânica. A mistura foi depois colocada num banho de ultra-sons para permitir a dissolução do fosfolípido. Depois da adição das soluções de fosfolípido na célula, aguardou-se 60 min antes de se iniciarem as medições de voltametria cíclica ou cronocoulometria, como já foi justificado no capítulo anterior.

3.4 Estudo da transferência dos iões TEA^+ e ClO_4^-

O estudo da transferência de iões através de fosfolípidos adsorvidos foi efectuado utilizando os iões tetraetilamónio e perclorato. Estes iões já foram repetidas vezes utilizados por outros autores e os valores termodinâmicos são conhecidos para estes sistemas líquido/líquido. Além disso estes iões transferem em zonas de potencial muito afastadas correspondentes a diferentes potenciais no intervalo em que ocorre a adsorção, como é observado na figura 3.1.

Para estes iões foi encontrado na literatura grande número de valores de parâmetros cinéticos correspondentes ao processo de transferência na interface líquido/líquido. Verifica-se através do apresentado na tabela 3.1 que a amplitude dos valores das constantes de velocidade para a transferência do ião TEA^+ , por exemplo, é muito grande, e varia de acordo com o método e condições utilizados.

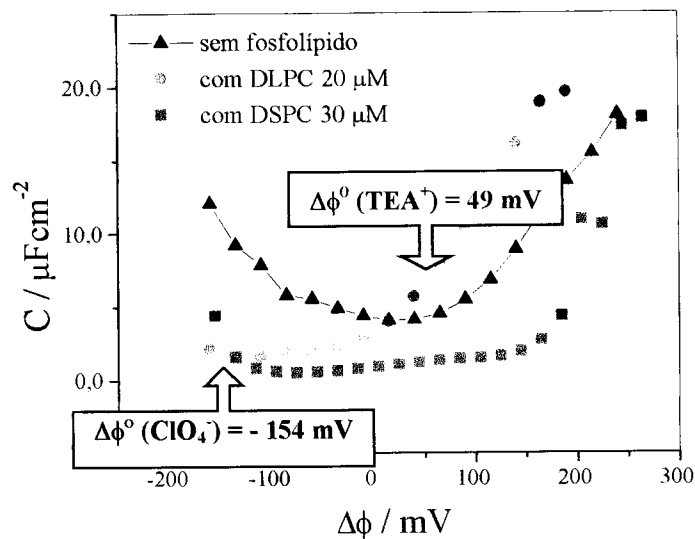


Figura 3.1
Curvas de capacidade relativas à formação de monocamadas de DLPC e DSPC onde se indicam os potenciais de transferência dos íons tetrametilamônio e perclorato.

Métodos / Condições	Ano	k^s / cms^{-1}	Ref.
cronopotenciometria / macrointerface NB/água	1975	0,0051	17
impedância ac / macrointerface NB/água	1992	0,05	6
impedância ac / macrointerface NB/água	1995	0,8	18
impedância ac / microinterface NB/água	1996	0,22	19
impedância ac / macrointerface NPOE/água	1997	0,018	20
voltametria cíclica / macrointerface DCE/água	1997	0,16	21
cronoamperometria / microinterface DCE/água	1997	0,044	7
impedância ac / macrointerface NPOE/água	1999	0,09	22

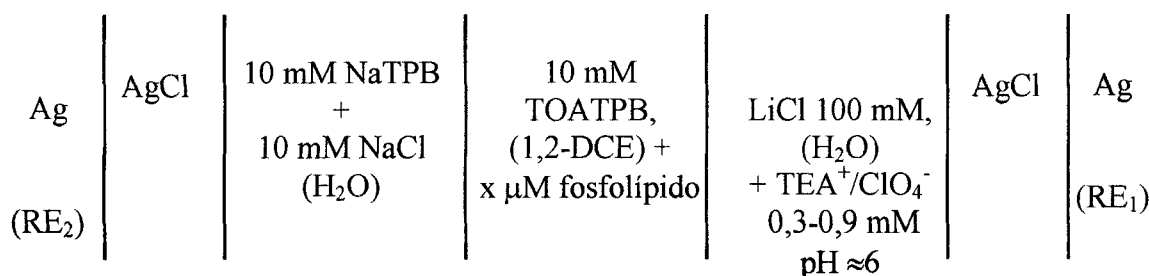
Tabela 3.1
Valores das constantes de velocidade encontrados na literatura correspondentes ao processo de transferência do íon TEA^+ .

A maior parte das experiências foi feita em sistemas NB/água e com medições de impedância. Enquanto que os primeiros valores de k^s , medidos para a transferência de um ião simples, eram muito baixos (10^{-3} a 10^{-4} cm s⁻¹), estudos mais recentes já apresentam valores na ordem de 0,5 cm s⁻¹, e apontam para uma cinética de transferência iônica mais rápida, com constantes de velocidade da ordem de $k^s > 1$ cm s⁻¹. Aparentemente, a velocidade de transferência dos iões depende, também, da viscosidade do solvente, η , apresentando valores bastante diversos para 1,2-DCE, NPOE ou NB²⁰.

No estudo da transferência de iões numa interface macroscópica é necessário, para se obterem resultados com significado, corrigir a queda óhmica da célula, que neste sistema e com a célula apresentada anteriormente, foi cerca de 5000 Ω . Na cronocoulometria, o intervalo de tempo utilizado foi de 500 ms e considerou-se que a transferência ocorria sob as seguintes condições:

- 1) A reacção de transferência iónica é de 1ª ordem e quasi-reversível, de acordo com a equação: Ião (w) $\rightleftharpoons$ Ião (o)
- 2) O potencial inicial do degrau corresponde a um valor de base onde a ocorrência de transferência iónica é pouco significativa e o potencial final é sucessivamente mais positivo (para a transferência de TEA⁺) ou negativo (para a transferência de ClO₄⁻) começando na base da onda de estado estacionário.

A célula utilizada é esquematizada do seguinte modo:



3.4.1 Estudo da transferência dos íons TEA^+ e ClO_4^- através da interface modificada com DLPC

Na fig. 3.2 observam-se os voltamogramas obtidos nas transferências dos íons tetraetilamônio e perclorato com e sem fosfolípido DLPC na fase orgânica.

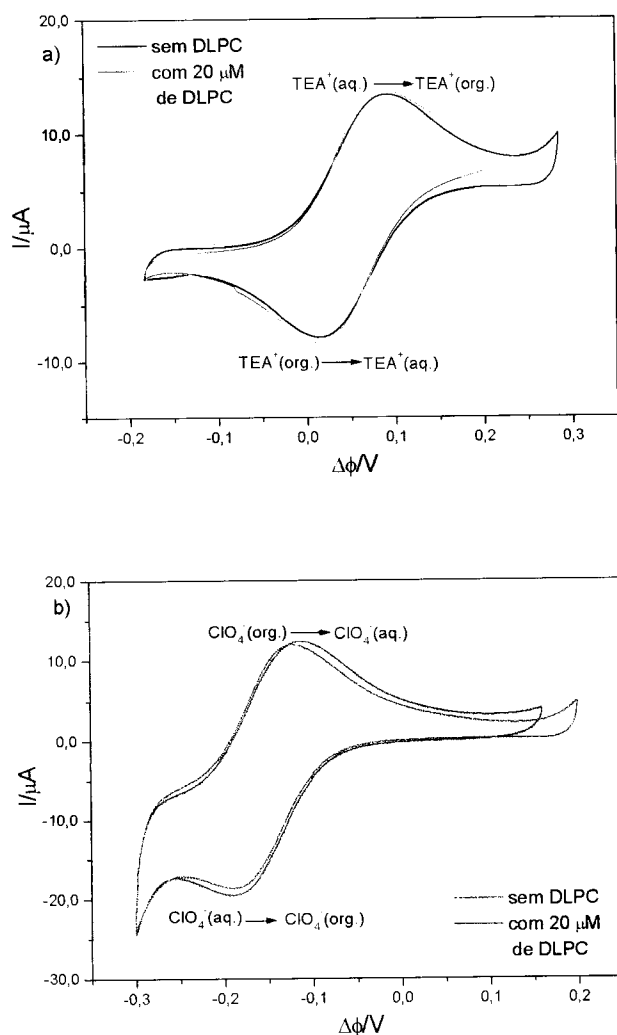


Figura 3.2

Voltamogramas cíclicos correspondentes à transferência dos íons (a) tetraetilamônio e (b) perclorato 0,3 mM sem e com DLPC na fase orgânica.

O efeito da variação da velocidade de varrimento nas transferências destes iões pode ser observado na fig. 3.3, juntamente com o gráfico de I vs. $v^{1/2}$. Na tabela 3.2 encontram-se os parâmetros electroquímicos retirados dos voltamogramas cíclicos nas transferência de TEA^+ e ClO_4^- 0,3 mM.

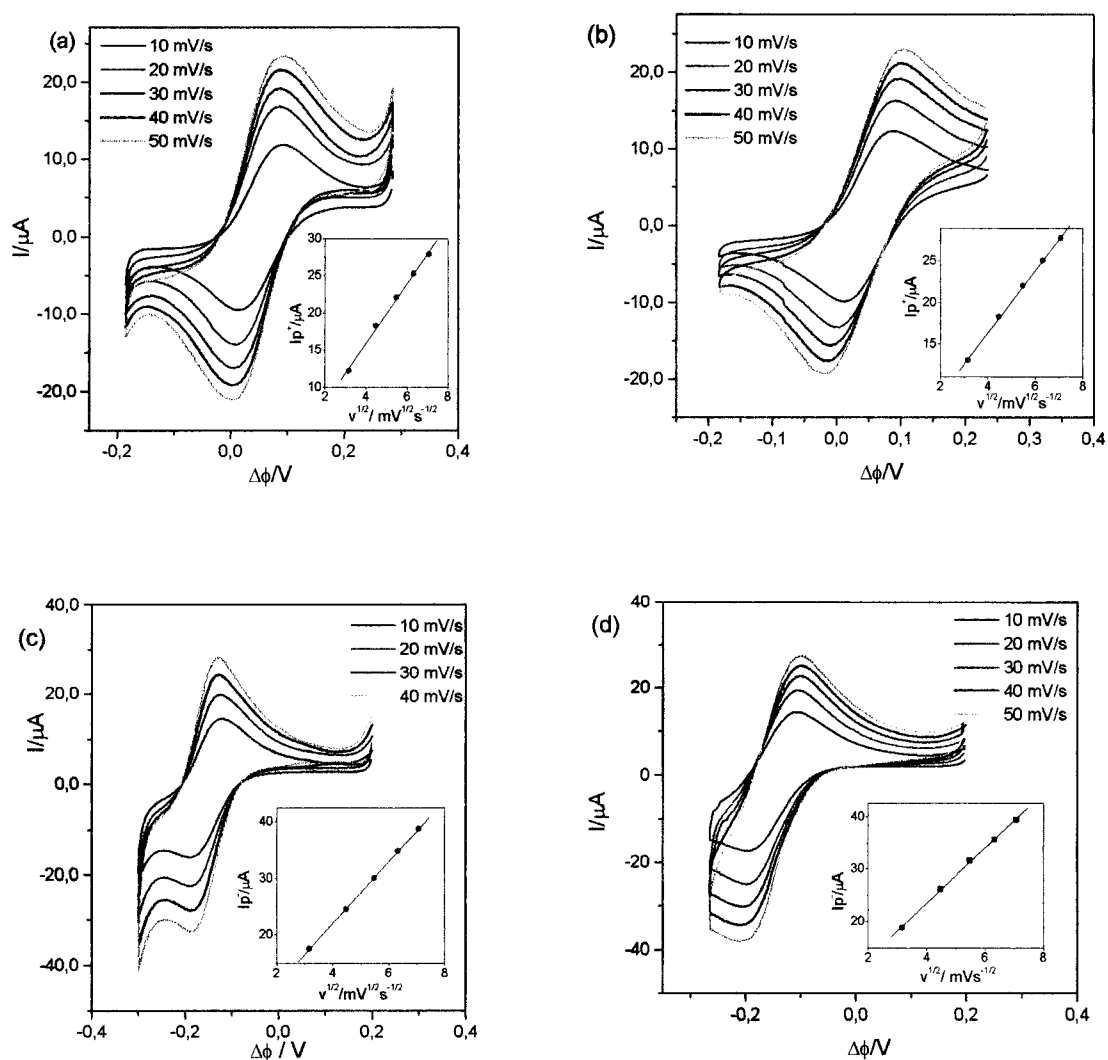


Figura 3.3

Efeito da velocidade de varrimento nos voltamogramas cíclicos correspondentes à transferência dos iões (a) tetraetilamônio 0,3 mM sem DLPC e (b) com DLPC 20 mM na fase orgânica e (c) perclorato 0,3 mM sem DLPC e (d) com DLPC 20 mM na fase orgânica.

A diferença de potencial dos picos nos sistemas sem e com DLPC é 64 mV e 59 mV, na transferência de TEA^+ , e 58 mV e 67 mV, na transferência de ClO_4^- , valores muito próximos de $59/z_i$ mV quando z_i é igual a 1, como é o caso destes iões. A razão das intensidades de corrente de pico nas transferências de TEA^+ e perclorato é, respectivamente, 1,01 (sem DLPC) e 1,10 (com DLPC); e 1,05 (sem DLPC) e 1,02 (com DLPC), por isso próximos de 1. A fig. 3.3 mostra que a diferença de potencial de pico positivo e negativo não varia com a velocidade de varrimento e a relação entre a intensidade de pico positivo (na transferência do ião TEA^+) e negativo (na transferência ião perclorato) e a velocidade de varrimento é linear, na presença de DLPC. Estas quatro observações indicam que se trata de uma reacção de transferência iónica reversível limitada pela difusão de TEA^+ .

Do declive das rectas representadas na fig. 3.3 foi possível estimar os coeficientes de difusão dos iões ensaiados através da equação 1.18 referida no 1º capítulo. O valor obtido do coeficiente de difusão do ião perclorato foi $1,5 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ na presença e na ausência de DLPC e os do ião tetrametilamónio foram $7,6 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$, na ausência de DLPC e $7,0 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ na presença de DLPC. Estes valores são idênticos entre si e próximos dos valores encontrados na literatura ($7,8 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ para TEA^{+23} e $1,53 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ para ClO_4^{-24}).

Verifica-se, então, que os voltamogramas correspondentes à transferência de TEA^+ e ClO_4^- não são afectados pela presença de uma monocamada de DLPC ($C_{\text{DLPC}} = 20 \text{ mM}$), sugerindo que a presença de DLPC não favorece nem retarda a transferência destes iões.

Kontturi *et al*¹² verificaram um aumento da intensidade de corrente no limite positivo da janela de potencial que atribuíram à transferência do ião Li^+ após adição de fosfolípidos. Um aumento idêntico também se observa nos voltamogramas cíclicos da fig. 3.2. Todavia, tal como já foi referido, o aumento da intensidade de corrente não

deverá ser devido à transferência electroassistida de Li^+ mas sim à ocorrência de desorção de fosfolípidos.

Foram estudadas por cronocoulometria as transferências dos iões da fase aquosa para a fase orgânica. Um esquema dos degraus de potencial utilizado para o registo dos cronocoulogramas é apresentado na fig. 3.4.

TEA ⁺						
C _{DLPC} /μM	Δφ ⁺ /mV	Δφ ⁻ /mV	Δ(Δφ)/mV	Δφ _{1/2} /mV	I _p ⁺ /I _p ⁻	I _p ⁺ /μA
0	81	18	64	49	1,01	12,2
20	79	20	59	49	1,10	13,0
ClO ₄ ⁻						
C _{DLPC} /μM	Δφ ⁺ /mV	Δφ ⁻ /mV	Δ(Δφ)/mV	Δφ _{1/2} /mV	I _p ⁻ /I _p ⁺	I _p ⁻ /μA
0	-126	-184	58	-155	1,05	17,5
20	-116	-183	67	-150	1,02	18,7

Tabela 3.2
Parâmetros electroquímicos retirados dos voltamogramas da fig. 3.2, relativos à transferência de TEA⁺ e ClO₄⁻ com concentrações de 0,3 mM.

Nesta técnica, para um degrau de potencial de pequena amplitude, a carga faradaica pode ser descrita por:

$$Q(t) = z F A k_f C_{i\infty} (2t^{1/2}/H\pi^{1/2} - 1/H^2) \tag{1.59b}$$

como já foi referido no subcapítulo 1.2.2.3. Na condição anteriormente referida a representação gráfica de Q(t) vs. $t^{1/2}$ deverá ser linear com intercepção negativa no eixo do tempo e positiva no eixo da carga, para a transferência catiónica e o oposto para a

transferência aniônica. Assim que $Q(t)$ se torna linear em $t^{1/2}$, a velocidade da reacção de transferência do ião é controlada pela difusão, mas ainda é possível determinar parâmetros cinéticos considerando a extrapolação de intercepção no eixo $t^{1/2}$ ($t_i^{1/2}$). Assim pela ordenada na origem obtém-se H :

$$H = 0,5 (\pi/t_i)^{1/2} \quad (3.1.)$$

e pelo declive é possível obter-se k_f :

$$\Delta Q / \Delta t^{1/2} = 2 z F A k_f C_{i\tilde{a}o} / H\pi^{1/2} \quad (3.2.)$$

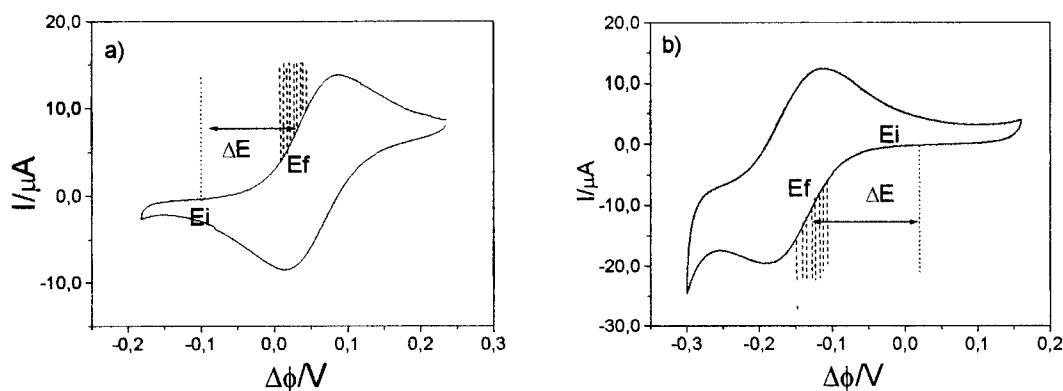


Figura 3.4

Voltamogramas cíclicos correspondentes à transferência (a) do ião tetrametilamónio e (b) do ião perclorato, onde foram esquematizados os degraus de potencial efectuados na cronocoulometria.

Os cronocoulogramas obtidos na transferência de TEA^+ e ClO_4^- 0,3 mM sem DLPC na fase orgânica e aumentando gradualmente o degrau de potencial estão apresentados na fig. 3.5. O aspecto dos cronocoulogramas obtidos no sistema com DLPC são idênticos aos da fig. 3.5

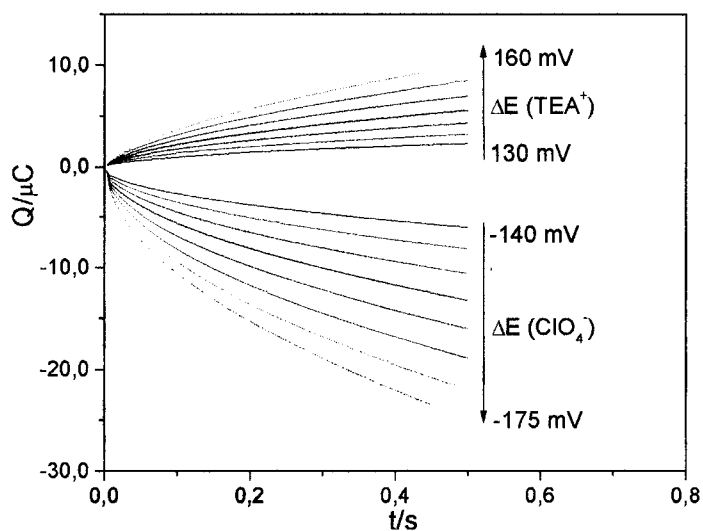


Figura 3.5

Cronocoulogramas obtidos na transferência de TEA^+ 0,3 mM e ClO_4^- 0,3 mM sem DLPC na fase orgânica e com aumento gradual do degrau de potencial aplicado com $E_i = -100$ mV e $E_{1/2} = 50$ mV (para TEA^+) e $E_i = 20$ mV e $E_{1/2} = -150$ mV (para ClO_4^-).

Um exemplo do conjunto de gráficos de $Q(t)$ vs. $t^{1/2}$ obtidos está representado na fig. 3.6 correspondente à transferência dos íons TEA^+ e ClO_4^- com concentração 0,3 mM. Os gráficos de $Q(t)$ vs. $t^{1/2}$ com concentração de TEA^+ e ClO_4^- 0,6 mM e 0,9 mM e com DLPC, na fase orgânica, são idênticos, e deles também foram retirados os valores de k_f correspondentes aos degraus de potencial utilizados.

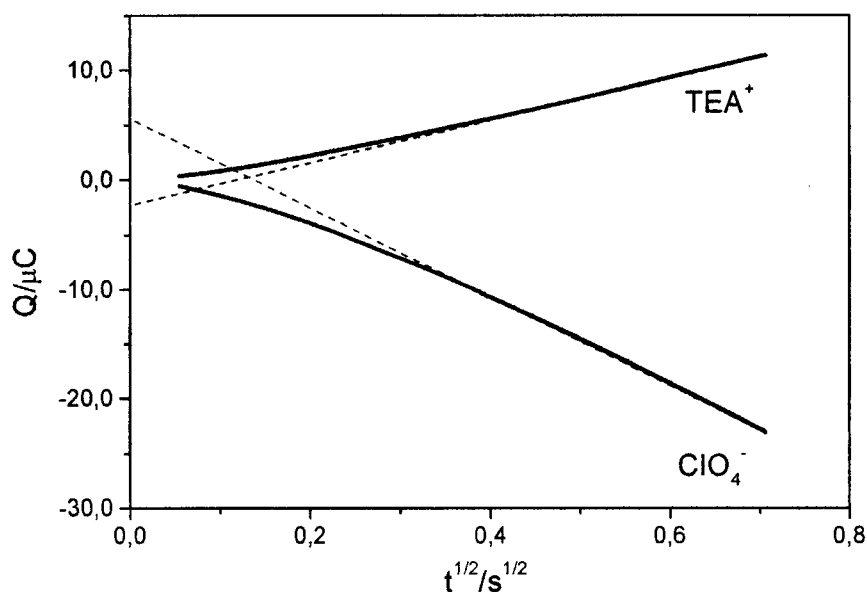


Figura 3.6

Q vs. $t^{1/2}$ para a transferência de TEA^+ 0,3 mM com $\Delta E = E_f - E_i = 150$ mV e ClO_4^- 0,3 mM com $\Delta E = E_f - E_i = -170$ mV sendo $E_f = E_{1/2}$.

A relação entre os valores obtidos de k_f e o potencial final do degrau aplicado é linear, pelo que se considerou que a transferência de iões ocorria por um processo cinético tipo Butler-Volmer de acordo com a equação 3.3:

$$k_f = k^s \exp [\alpha f (E_i - E^0)] \exp (\alpha f \Delta E) \quad (3.3.)$$

Esta equação resulta de um rearranjo da equação 1.8 considerando que $\Delta E = E_f - E_i$ é a amplitude do degrau do potencial e E_i é o potencial inicial e E_f é o potencial final da experiência. Na equação 3.3, k^s é a constante de velocidade padrão aparente, α é o coeficiente de carga aparente e E^0 é o potencial padrão de transferência iônica. A equação 3.3 permite concluir que deverá haver uma relação linear entre $\ln k_f$ e ΔE , com declive αf e ordenada na origem igual a $\ln (k^s \exp [\alpha f (E_i - E^0)])$. A fig. 3.7 mostra um

exemplo dos gráficos $\ln k_f$ vs. ΔE obtidos correspondentes à transferência de TEA^+ e ClO_4^- 0,3 mM. Das rectas ajustadas nos gráficos e considerando-se que E° correspondia ao potencial de meia-onda de transferência, obtiveram-se os valores médios da constante de velocidade padrão aparente, k^s , e coeficiente de transferência aparente, α , que estão tabelados na tabela 3.3.

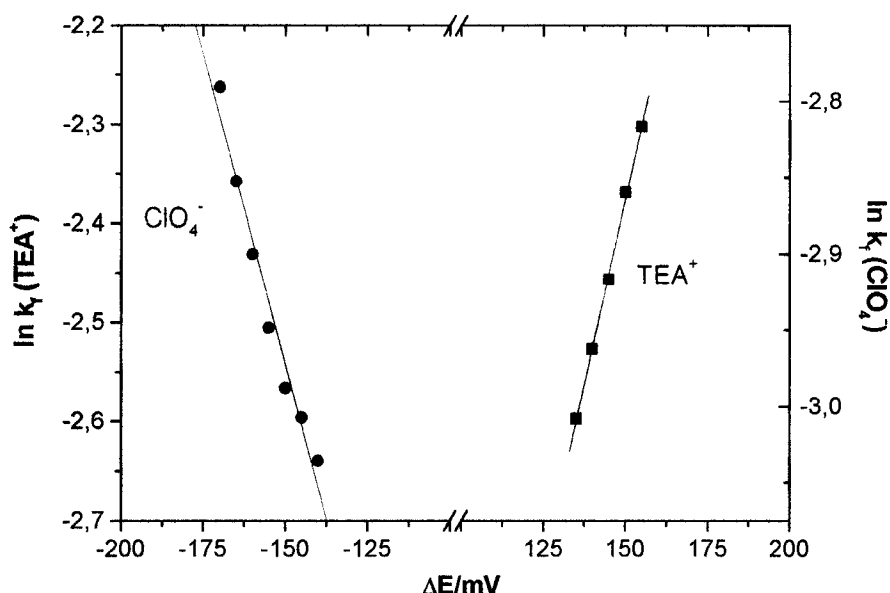


Figura 3.7

Dependência de $\ln k_f$ com ΔE para a transferência de TEA^+ e ClO_4^- 0,3 mM, com $E_i = -100$ mV e $E_{1/2} = 50$ mV (para TEA^+) e $E_i = 20$ mV e $E_{1/2} = -150$ mV (para ClO_4^-).

Os valores de k^s obtidos estão dentro dos valores encontrados na literatura para um sistema água/1,2-DCE utilizando a cronoamperometria⁷. No entanto, já foi referido que se encontram valores de constante de velocidade para a transferência de TEA^+ dentro de um intervalo muito amplo. Os resultados obtidos indicam que as constantes de velocidade na ausência de DLPC correspondentes à transferência de ClO_4^- e TEA^+ são da mesma ordem de grandeza das obtidas na presença de DLPC em concentração

necessária para se formar uma monocamada líquida expandida de fosfolípido. Assim não há evidência que a presença de fosfolípido numa monocamada líquida expandida afecte o processo de transferência dos iões estudados. Conclusão idêntica foi também obtida por R. Allen e colaboradores²⁵ para a transferência do mesmo ião através de uma camada lipídica adsorvida.

Ião	TEA ⁺		ClO ₄ ⁻	
C _{DLPC} /μM	α	k ^s / cms ⁻¹	α	k ^s / cms ⁻¹
0	0,36	0,050	0,28	0,055
20	0,33	0,049	0,26	0,040

Tabela 3.3
Parâmetros cinéticos relativos à transferência de TEA⁺ e ClO₄⁻ com concentrações de 0,3 mM a 0,9 mM.

Devido à forte polémica em torno da correcção da dupla camada eléctrica no valor da constante de velocidade e, consequentemente, ao significado dos resultados obtidos depois da correcção (ver subcapítulo 1.1.2.1), não se estimaram os valores verdadeiros das constantes de velocidade. Contudo, a monocamada, a pH utilizado, está sob a forma de um zwitterião, estando neutralizada, e o efeito da dupla camada não terá muita importância na velocidade de transferência de iões através da monocamada.

Uma das mais prováveis influências na transferência de ião, independentemente da carga do ião que transfere, é o transporte do ião através da parte alifática da monocamada⁴. Na fase líquida expandida, a contribuição da cadeia alifática da monocamada para o passo determinante da velocidade é, aparentemente, muito pequena, já que a presença de DLPC não altera o valor de k^s para a transferência de ClO₄⁻. Se o processo de transporte de ião através da monocamada fosse o passo determinante da velocidade, a fricção entre a cadeia hidrocarbonada e o ião ClO₄⁻ teria

influência nos parâmetros cinéticos e electroquímicos. Estes factos confirmam os resultados obtidos na adsorção de DLPC através dos quais se concluiu que a camada adsorvida estaria altamente solvatada (subcapítulo 2.4.1).

Quanto ao ião tetraetilamónio, não se esperava um efeito acentuado na velocidade da sua transferência, por este ião transferir na zona de potencial em que, como se referiu no capítulo anterior, ocorrer a desorção dos fosfolípidos.

Os valores do coeficiente de transferência de carga, α , são baixos quando comparados com o valor esperado teoricamente que é cerca de 0,5. Todavia, estes valores de α são concordantes com os encontrados na ref. 7 ($\alpha \approx 0,25$, em média), para a transferência de TEA^+ numa microinterface água/1,2-DCE.

3.4.2 Estudo da transferência dos iões TEA^+ e ClO_4^- através da interface modificada com DSPC

A fig. 3.8 mostra os voltamogramas obtidos para a transferência dos iões tetraetilamónio e perclorato sem fosfolípido e com DSPC 50 μM na fase orgânica. A concentração escolhida é a que corresponde à formação de uma monocamada saturada.

Em contraste com o descrito anteriormente para DLPC, os voltamogramas para a transferência de TEA^+ sem fosfolípido são diferentes dos obtidos quando a interface é modificada com DSPC.

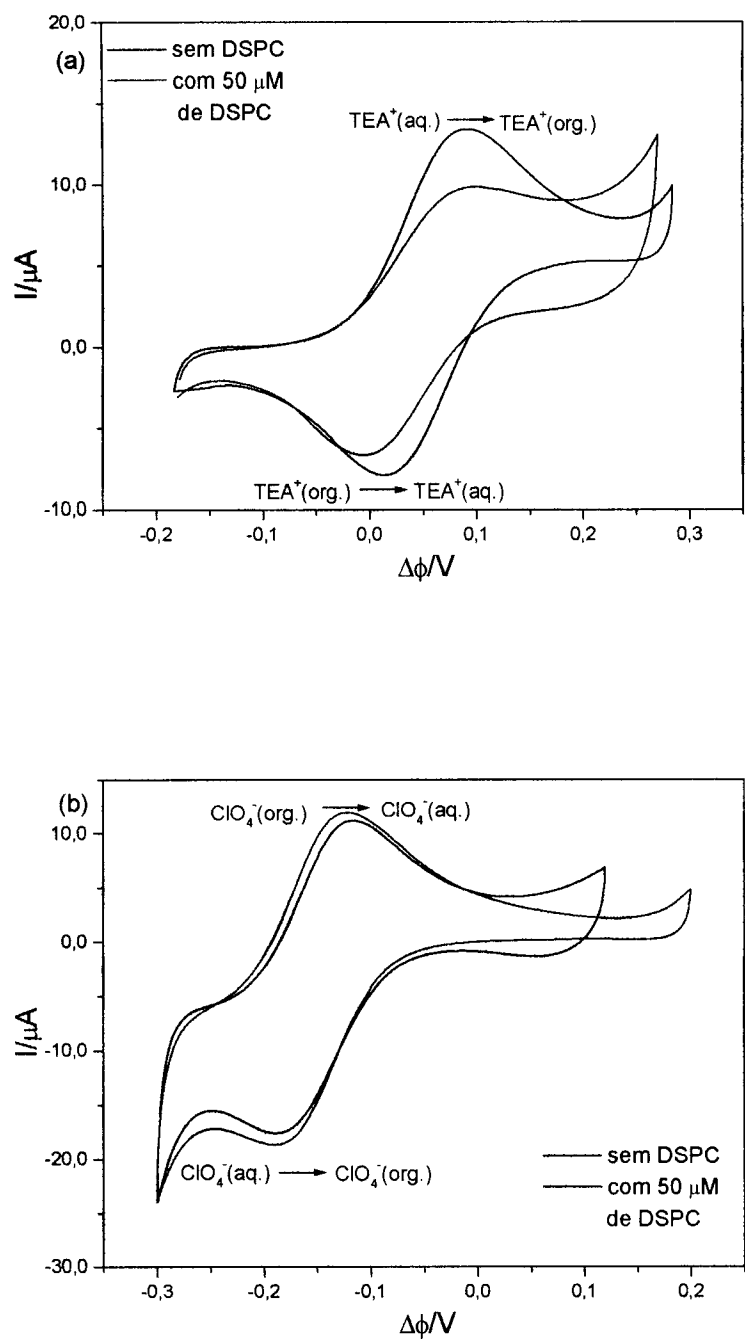


Figura 3.8
Voltamogramas cíclicos correspondentes à transferência dos iões (a) tetraetilamônio e (b) perclorato 0,3 mM na ausência e presença de DSPC na fase orgânica.

O efeito da velocidade de varrimento nas transferências destes iões está apresentado na fig. 3.9, juntamente com o gráfico de I vs. $v^{1/2}$. Na tabela 3.4 encontram-se os parâmetros electroquímicos retirados dos voltamogramas cíclicos nas transferência de TEA^+ e ClO_3^- 0,3 mM.

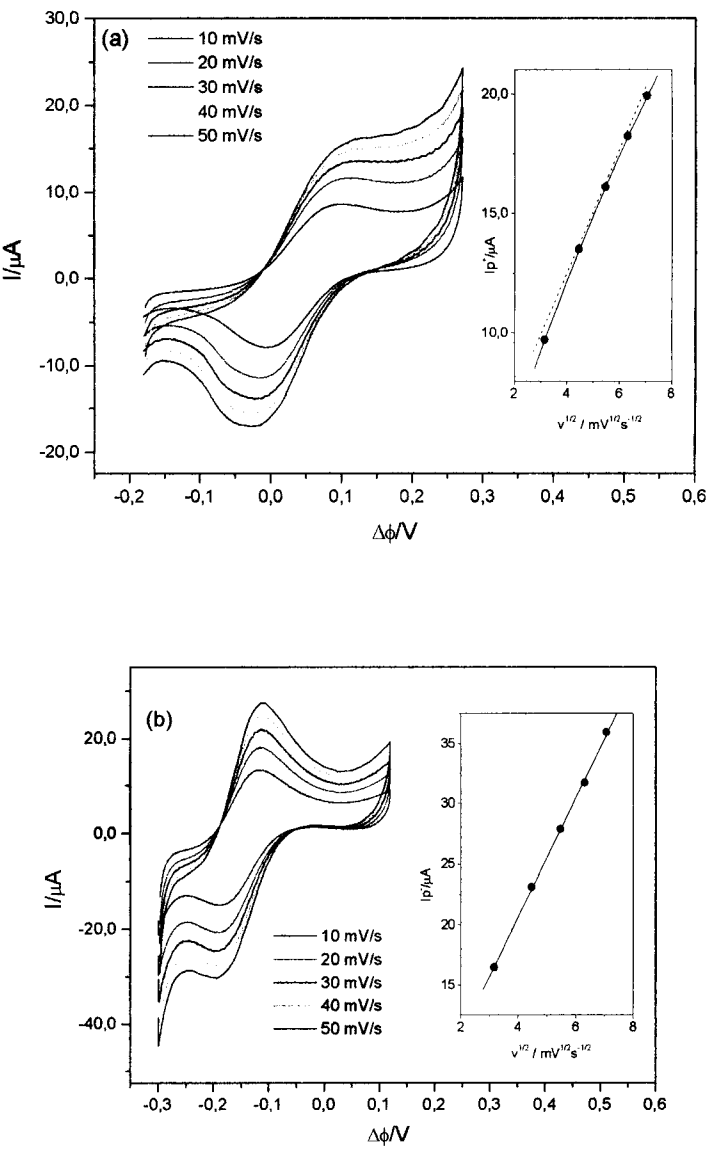


Figura 3.9

Efeito da velocidade de varrimento nos voltamogramas cíclicos correspondentes à transferência dos iões (a) tetraetilamónio 0,3 mM e (b) perclorato 0,3 mM com DSPC 50 mM na fase orgânica.

Na transferência do ião perclorato, a diferença de potencial dos picos nos sistemas sem e com DSPC é 58 mV e 66 mV, valores próximos de $59/z_i$ mV, quando z_i é igual a 1. A razão das intensidades de corrente de pico é próxima da unidade, 1,04 e 1,05. A fig. 3.9b mostra que o potencial de pico positivo e negativo não varia com a velocidade de varrimento e a relação I vs. $v^{1/2}$ é linear, na presença de DSPC, podendo-se estimar um coeficiente de difusão similar aos obtidos anteriormente, $1,5 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$. Estes resultados confirmam a transferência reversível limitada por difusão de ião perclorato, quer na ausência quer na presença de DSPC.

TEA ⁺						
C _{DSPC} /μM	Δφ ⁺ /mV	Δφ ⁻ /mV	Δ(Δφ)/mV	Δφ _{1/2} /mV	I _p ⁺ /I _p ⁻	I _p ⁺ /μA
0	81	18	64	49	1,01	12,2
50	92	-10	102	41	1,09	9,7
ClO ₄ ⁻						
C _{DSPC} /μM	Δφ ⁺ /mV	Δφ ⁻ /mV	Δ(Δφ)/mV	Δφ _{1/2} /mV	I _p ⁻ /I _p ⁺	I _p ⁻ /μA
0	-126	-184	58	-155	1,05	17,5
50	-118	-184	66	-151	1,04	16,8

Tabela 3.4

Parâmetros electroquímicos retirados dos voltamogramas da fig. 3.7, relativos à transferência de TEA⁺ e ClO₄⁻ com concentrações de 0,3 mM.

Na transferência de ião tetraetilamónio, com DSPC, observa-se uma separação de pico de cerca de 100 mV e o valor da intensidade de pico de transferência de TEA⁺ na presença de DSPC decresce cerca de 20% (ver fig. 3.8 e tabela 3.4). Além disso, observa-se que a relação I vs. $v^{1/2}$ não é linear, mas ligeiramente curvilínea e, com o aumento da velocidade de varrimento, o pico negativo da transferência, relativo à transferência iónica da fase aquosa para a fase orgânica, começa a alargar, havendo um

desvio das diferenças de potencial de pico (ver fig. 3.8a). Este comportamento indica que a transferência de TEA^+ não é reversível.

O aumento da intensidade de corrente no fim da janela de potencial, por adição de fosfolípido, pode, também, ser observado nos voltamogramas da figura 3.8. Este fenómeno é mais evidente nos voltamogramas com DSPC do que com DLPC, e deverá ser devido à ocorrência de um pico de adsorção/desorção de DSPC que se observava também nas curvas de capacidade (ver figura 2.34).

A determinação da constante de velocidade da transferência de ião tetraetilamónio e ião perclorato foi efectuada utilizando a cronocoulometria. Da extrapolação da parte linear dos gráficos de $Q(t)$ vs. $t^{1/2}$ obtiveram-se diferentes valores de k_f correspondentes a diferentes degraus de potencial, ΔE . Estes gráficos são similares aos obtidos na presença de DLPC. Observou-se que a dependência de $\ln k_f$ com ΔE era linear como se ilustra na fig. 3.10, relativo às transferência de TEA^+ e ClO_4^- 0,3 mM. Destes gráficos obtiveram-se os valores médios da constante de velocidade aparente, k^s , e coeficiente de carga aparente, α , que estão tabelados na tabela 3.5.

Iões $C_{\text{DLPC}}/\mu\text{M}$	TEA^+		ClO_4^-	
	α	k^s/cms^{-1}	α	k^s/cms^{-1}
0	0,36	0,050	0,28	0,055
5	0,27	0,053	-----	-----
30	0,47	0,016	-----	-----
50	0,42	0,018	0,24	0,050

Tabela 3.5

Parâmetros cinéticos relativos à transferência de TEA^+ e ClO_4^- com concentrações de 0,3 mM a 0,9 mM.

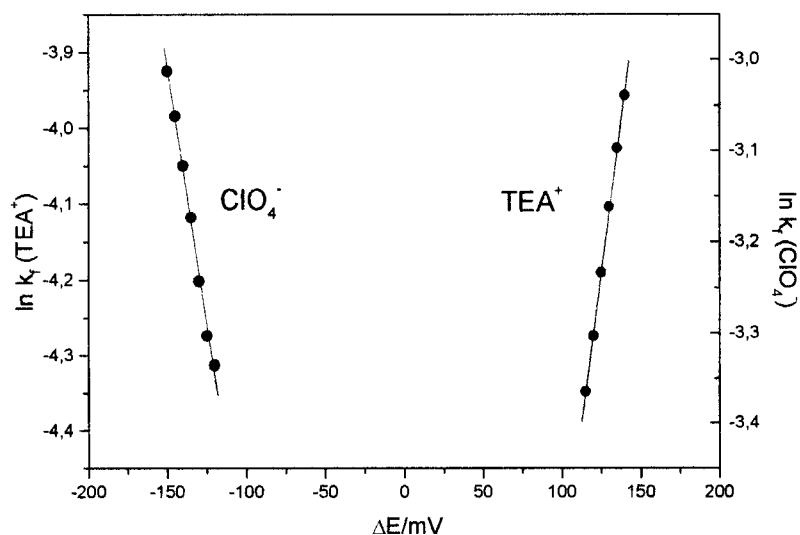


Figura 3.10

Dependência de $\ln k_f$ com ΔE para os sistemas de transferência de TEA^+ e ClO_4^- 0,3 mM, com $E_i = -90$ mV e $E_{1/2} = 50$ mV (para TEA^+) e $E_i = 0$ mV e $E_{1/2} = -150$ mV (para ClO_4^-).

Na transferência de TEA^+ , verifica-se que há uma diminuição significativa dos valores da constante de velocidade quando a interface é modificada pela adsorção de DSPC em concentração suficiente para formar uma monocamada saturada. Devido ao facto de se verificar um comportamento diferente na transferência de TEA^+ com a adição de DSPC, procedeu-se ao estudo do efeito da concentração de fosfolípido em solução, isto é, da extensão da modificação da interface. Os resultados também se encontram na tabela 3.5.

A transferência de ClO_4^- não parece ser afectada pela formação de uma monocamada de DLPC nem de DSPC, enquanto a transferência do ião TEA^+ é afectada pela formação de uma monocamda de DSPC. Este resultado parece ser, à primeira vista, estranho, já que a potenciais negativos, na zona de transferência de ClO_4^- , a monocamada de DSPC está líquida condensada, enquanto que, a potenciais positivos, na zona de transferência de TEA^+ , a monocamada de DSPC está líquida expandida.

Estas diferenças podem resultar ou de propriedades dos iões ou de propriedades interfaciais. Pode-se, então, considerar a influência no mecanismo de transferência, da estrutura da camada adsorvida ou de interacções hidrodinâmicas.

Grandell *et al*¹¹ sugeriram que a ausência de efeito da presença de monocamadas de fosfolípidos compactas na transferência iónica tinha a ver com a hipótese de, na camada de solvatação mista, os iões serem transferidos por electrodifusão (por difusão e migração do ião numa região interfacial) como descrito pela equação de Nernst-Planck. No entanto esta interpretação abrangeria a transferência de todos os iões e verifica-se um comportamento diferente no caso da transferência do ião tetraetilamónio.

A estrutura da camada também parece não ter influência sobre a transferência iónica através de repulsões hidrodinâmicas, já que os parâmetros cinéticos da transferência do ião perclorato não se alteram com o tamanho da cadeia alifática do fosfolípido, nem com o estado expandido ou condensado em que a camada está. Há a considerar, no entanto, a hipótese das monocamadas de fosfolípidos não serem uniformes, isto é, serem estruturas organizadas em ilhas muito compactadas e separadas por zonas de densidade de lípido mais baixas. Nesta situação, o ião perclorato não sentiria efeito hidrodinâmico porque passaria entre as estruturas organizadas.

Se houver influência de interacções hidrodinâmicas, estas só serão sobre o ião tetrametilamónio, o que pressupõe que estas estarão relacionadas com o tamanho ou a carga do ião.

Kakiuchi *et al*⁶ propuseram que as diferenças encontradas nos valores das constantes de velocidade da transferência do ião ClO_4^- e TEA^+ numa interface NB/água eram devidas ao facto de o raio do ião TEA^+ ser 2,1 maior do que o do ião perclorato. Estes autores basearam-se nos raios estimados a partir da lei de Stokes, mas esta razão

dos raios é menor se considerarmos os outros valores encontrados na literatura^{*26} nomeadamente em iões hidratados e, na verdade, resultados experimentais indicam que estes iões transferem-se mais ou menos hidratados para a fase orgânica^{27,28}.

A relação dos resultados obtidos com a carga do ião pode ter origem no facto de as moléculas de água na esfera de hidratação estarem orientadas nos catiões de maneira diferente dos aniões²⁹. No caso dos aniões, estes são capazes de aceitar ligações de hidrogénio com a primeira camada de hidratação (são bases de Lewis), enquanto que os catiões são capazes de formar ligações de hidrogénio, ou formar ligações coordenadas com a primeira camada de hidratação (são ácidos de Lewis)^{30,31}. Assim a posição das moléculas de água nestes iões (ver fig. 3.11) pode interferir nas interações entre fosfolípidos que estão, por sua vez, ligados a moléculas de água por ligações de hidrogénio e provocar um aumento ou diminuição da estabilidade da monocamada. Assim o ião TEA^+ terá um comportamento estabilizador na monocamada de DSPC, ao contrário do ião perclorato, que, quando transfere, destrói a estrutura organizada das camadas de fosfolípidos.

O balanço energético da transferência de TEA^+ na presença de uma camada de DSPC corresponde à diferença entre uma transferência inibida e o trabalho necessário para abrir um poro de raio r na monocamada lipídica³. Assim, a transferência iónica através da monocamada ocorrerá apenas quando o raio do poro for, pelo menos, do tamanho do ião que se transfere; neste caso do ião TEA^+ (ver. fig. 3.12).

* Na literatura encontraram-se vários valores relativos ao raio dos iões desidratados e hidratados, consoante o modelo teórico que têm por base. Assim para o raio do ião tetraetilamónio desidratado encontraram-se os valores 0,281 nm (estimado pela lei de Stokes), 0,310 nm e 0,337 nm; e para o TEA^+ hidratado os valores 0,345 nm e 0,41 nm. Este ião é um pouco maior do que o ião ClO_4^- que desidratado tem de raio 0,137 nm (estimado pela lei de Stokes), 0,245 nm ou 0,250 nm e hidratado tem 0,263 nm ou 0,269 nm.

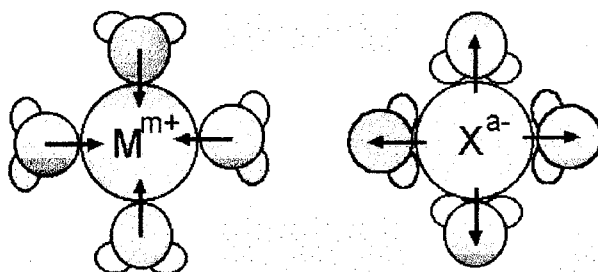


Figura 3.11

Representação esquemática da posição da primeira camada da esfera de hidratação em catiões e aniões. Figura adaptada da ref.31.

O trabalho necessário para abrir um poro de raio r , W_p , contrário à pressão superficial da monocamada adsorvida é dado por³:

$$W_p = \pi r^2 \Pi \quad (3.4.)$$

onde Π é a pressão superficial da camada lipídica adsorvida. W_p pode ser relacionado com a energia de Gibbs de activação para a transferência de iões na presença da monocamada de fosfolípidos ($\Delta G_T^\ddagger$), isto é:

$$\Delta G_T^\ddagger = \pi r^2 \Pi \quad (3.5.)$$

E o valor da constante de velocidade padrão aparente é dado por:

$$k^s = (\kappa T/h) \exp (-\Delta G_T^\ddagger / \kappa T) \quad (3.6.)$$

onde κ é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, e h é a constante de Plank. Das equações 3.5 e 3.6, obtém-se a equação 3.7:

$$k^s = (\kappa T/h) \exp (-\pi r^2 \Pi / \kappa T) \quad (3.7.)$$

Para uma espécie adsorvida fortemente, a equação de adsorção de Gibbs numa interface polarizada é dada por³:

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial \mu_i} \right)_T = \Gamma_s \quad (3.8.)$$

e assim,

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial \mu_i} \right)_T = \left(\frac{\partial (\gamma_0 - \gamma)}{RT \partial [\ln c]} \right)_T = \Gamma_s \quad (3.9.)$$

onde γ_0 é a tensão superficial na ausência de fosfolípidos, γ é a tensão superficial na presença de fosfolípidos, c é a concentração de DSPC e Γ_s é o excesso superficial do fosfolípido.

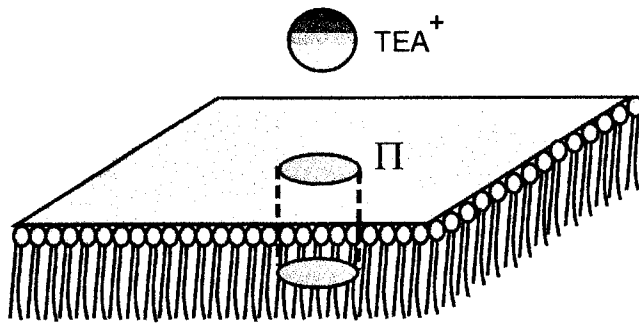


Figura 3.12

Representação esquemática da formação de um furo, na monocamada adsorvida de fosfolípido cuja pressão superficial para acomodar um íon TEA^+ da fase aquosa é Π . Fig. retirada da ref. 3.

Integrando a equação 3.9, obtém-se:

$$\Pi = \text{const.} + RT \Gamma_s \ln c \quad (3.10.)$$

Relacionando a eq. 3.10 com a eq. 3.7 obtém-se:

$$k^s = K \exp (-\pi r^2 \Gamma_s N_A \ln c) \quad (3.11.)$$

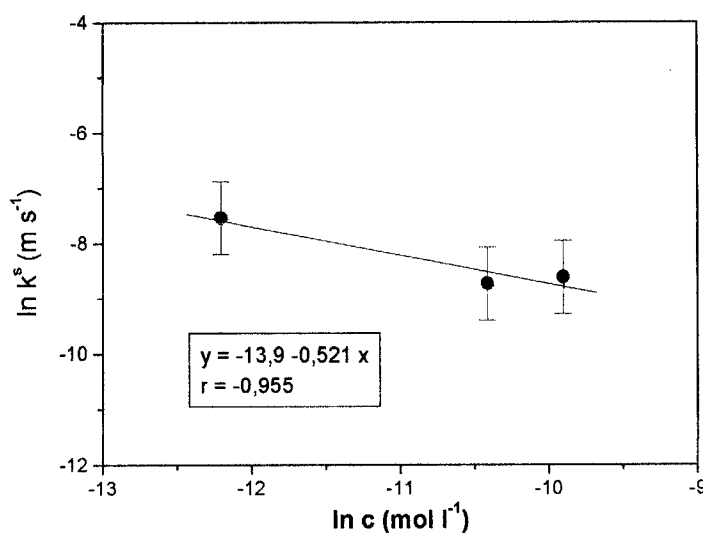
em que N_A é a constante de Avogadro e K é a constante da eq. 3.10. Assim, a constante de velocidade padrão aparente deve depender da concentração de fosfolípido através da seguinte equação:

$$\ln k^s = \ln K - (\pi r^2 \Gamma_s N_A) \ln c \quad (3.12.)$$

A equação 3.12 indica que há uma dependência linear de $\ln k^s$ com $\ln c$ e que do declive desta relação se pode obter a dimensão do poro desde que o valor de Γ_s seja conhecido. Esta relação está ilustrada na fig. 3.13 para a transferência de TEA^+ .

Apesar da correlação ser pobre e só corresponder a 3 pontos, é possível estimar o valor da dimensão do poro formado quando se dá a transferência do ião TEA^+ através da monocamada de DSPC. Pode considerar-se que Γ_s é cerca $2,3 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$, já que $2,24 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ foi o valor obtido por Pethica e colaboradores³² para DSPC numa monocamada insaturada na interface heptano/água, e $2,3 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ foi o valor obtido por Kakiuchi *et al*³³ na interface nitobenzeno/água com monocamada líquido expandida de DLPC. Assim, o valor do raio do poro estimado é $3,5 \times 10^{-10} \text{ m}$. Este valor é um pouco menor do que o obtido por V. J. Cunnane *et al*³ na monocamada com lecitina do ovo; $4,75 \times 10^{-10} \text{ m}$; mas ambos são maiores que o valor do raio do ião TEA^+ desidratado que se situa entre $2,81 \times 10^{-10} \text{ m}$ e $3,37 \times 10^{-10} \text{ m}$.

A razão para esta diferença foi proposta por V. J. Cunnane *et al*³ e consiste na natureza da espécie que está a ser transferida, TEA^+ , que, como já foi referido, retém parte da sua esfera de hidratação durante os passos elementares de transferência.

**Figura 3.13**

Logaritmo da constante de velocidade da transferência de TEA^+ em função do logaritmo da concentração de DSPC adicionada à solução orgânica.

Se a barreira cinética da monocamada de DSPC à transferência de íons TEA^+ for simplesmente atribuída ao aumento das interações entre a parte alifática da monocamada e o íon tetrametilamônio, o grau de retardamento da transferência iônica é independente do potencial.

3.5 Conclusões

- ♦ Não se verifica qualquer efeito, nem de retardamento, nem de favorecimento na transferência dos íons tetrametilamônio e perclorato quando se forma uma monocamada de DLPC numa interface 1,2-DCE/água. Os voltamogramas cíclicos com os picos de transferência apresentam as mesmas propriedades

electroquímicas com e sem DLPC na interface. A transferência dos iões tem um comportamento electroquimicamente reversível, quer se forme ou não uma monocamada de DLPC.

- ♦ Na transferência de ião perclorato, a modificação da interface com DSPC ou DLPC não tem qualquer efeito. No entanto, a transferência de TEA^+ não é reversível quando a interface contém uma monocamada de DSPC. Os valores das constantes de velocidade obtidos indicam um retardamento no processo de transferência, relativamente à ausência de monocamada.
- ♦ A razão para que a transferência do ião perclorato não seja influenciada pela presença de monocamadas adsorvidas na interface pode dever-se ao facto deste ião ser mais pequeno do que o ião TEA^+ . Hipoteticamente, também pode ser resultado de um comportamento destabilizador do ião derivado da orientação das moléculas de água na esfera de hidratação nos aniões.
- ♦ A transferência do ião tetraetilamónio é afectada pela presença de uma monocamada líquida expandida, que não favorece a sua transferência, contrariamente ao que se refere na literatura^{9,12} em relação à transferência de catiões lítio, mas ainda provoca um retardamento. Aparentemente, este retardamento é devido a interacções entre as cadeias alifáticas do DSPC e o ião TEA^+ , que se transfere com parte da sua esfera de hidratação.
- ♦ A possibilidade de os iões serem transferidos por electrodifusão, ou seja, por difusão e migração do ião numa região interfacial, como descrito pela equação de Nernst-Planck, parece pouco provável. Esta interpretação abrangeria a transferência de todos os iões e verifica-se um comportamento diferente no caso da transferência do ião tetraetilamónio.

- ♦ No quadro 3.6 estão resumidos as conclusões em termos dos resultados do estudo cinético.

Ião	Fosfolípido	Estado da monocamada	Efeito na transferência
TEA ⁺	DLPC	Há desorção parcial	não há
	DSPC	Le	retardamento
ClO ₄ ⁻	DLPC	Le	não há
	DSPC	Lc	não há

Tabela 3.6
Resultados do estudo cinético da transferência dos iões TEA⁺ e ClO₄⁻.

3.6 Referências

1 - J. Koryta, L. Hung, A. Hofmanova, *Studia Biophys.*, 90 (1982) 25

2 - H. H. Girault, D. J. Schiffrin, apresentado em the “International Symposium on Bioelectrochemistry and Bioenergetics”, 1983, Nottingham

3 - V. Cunnane, D. Schiffrin, M. Fleischmann, G. Geblewicz, D. Williams, *J. Electroanal. Chem.*, 243 (1988) 455

4 - T. Kakiuchi, T. Kondo, M. Senda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63 (1990) 3270

5 - T. Kakiuchi, M. Kotani, J. Noguchi, M. Nakanishi, M. Senda, *J. Colloid. Interface Sci.*, 149 (1992) 279

6 - T. Kakiuchi, T. Kondo, M. Kotani, M. Senda, *Langmuir*, 8 (1992) 169

- 7 - A-K. Konturri, K. Konturri, L. Murtimaki, B. Quinn, V. Cunnane, J. Electroanal. Chem., 424 (1997) 69
- 8 - J. Strutwolf, J. Manzanares, D. Williams, Electrochem. Commun., 1 (1999) 139
- 9 - S. G. Chestniuk, S. A. Dassie, L. M. Yudi, A. M. Baruzzi, Electrochim. Acta, 43 (1998) 2175
- 10 - S. G. Chestniuk, S. A. Dassie, L. M. Yudi, A. M. Baruzzi, Langmuir, 14 (1998) 5226
- 11 -D. Grandell, L. Murtomaki, G. Sundholm, J. Electroanal. Chem., 469 (1999) 72
- 12 - J. A. Manzanares, R. M. Allen, K. Kontturi, J. Electroanal. Chem., 483 (2000) 188
- 13- J. A. Manzanares, R. Lahtinen, B. Quinn, K. Kontturi, D. Schiffrin, Electrochim. Acta, 44 (1998) 59
- 14 - C. McConlogue, T. Vanderlick, Langmuir, 15 (1999) 234
- 15 - M. H. Abraham, A. F. Danil de Namor, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 72 (1976) 955
- 16 - B. Hundhammer, T. Solomon, J. Electroanal. Chem., 157 (1983) 19
- 17 - C. Gavach, B. D'Epenoux, F. Henry, J. Electroanal., 64 (1975) 107
- 18 - T. Kakiuchi, Y. Teranishi, J. Electroanal. Chem., 396 (1995) 401
- 19 -A. Lhotsky, K. Holub, P. Neuzil, V. Marecek, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 92 , (1996) 3851
- 20 - Z. Samec, J. Langmaier, A. Trojanek, J. Electroanal. Chem., 426 (1997) 37
- 21 - M. Rahman, H. Doe, J. Electroanal. Chem., 424 (1997) 159

- 22 - Z. Samec, J. Langmaier, A. Trojanek, J. Electroanal. Chem., 463 (1999) 232
- 23- T. Kakiuchi, J. Noguchi, M. Kotani, M. Senda, J. Electroanal. Chem., 296 (1990) 517
- 24 - T. Wandlowski, V. Marecek, Z. Samec, R. Fuoco, J. Electroanal. Chem., 331 (1992) 765
- 25 - R. M. Allen, D. E. Williams, Faraday Discuss., 102 (1996) 1
- 26- R. A. Robinson, R. H. Stokes, "Electrolyte Solutions", Butterworths, 1959, Londres; M. H. Abraham, J. Liszi, J. inorg. Nucl. Chem. 43, (1981) 143; Y. Marcus, J. Chem. Faraday Trans., 87 (1991) 2995; I. Prieto, L. Camacho, M. T. Martin; Langmuir, 14 (1998) 1853; Y. Marcus, Pure & Appl. Chem., 59 (1987) 1093
- 27 - S. Kusakabe, M. Shinoda, K. Kusafuka, Bull. Chem. Soc. Jpn, 62 (1989) 333
- 28 - S. Kusakabe, M. Arai, Bull. Chem. Soc. Jpn, 69 (1996) 581
- 29 - Y. Marcus, J. Chem. Faraday Trans., 87 (1991) 2995
- 30 - Y. Marcus, Pure & Appl. Chem., 59 (1987) 1093
- 31 - Y. Marcus, Thermochim. Acta, 104 (1986) 389
- 32 - J. G. Taylor, J. Mingins, B. A. Pethica, B. J. Tan, C. M. Jackson, Biochim. Biophys. Acta, 323 (1973) 157
- 33 - T. Kakiuchi, M. Yamane, T. Osakai, M. Senda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 60 (1987) 4223

C A P Í T U L O 3

4

INTERFACE MODIFICADA POR ADSORÇÃO ESPECÍFICA DE IÕES

4.1 Introdução

4.1.1 Tensão interfacial em interfaces líquido/líquido

4.1.2 Técnicas de medição de tensão interfacial em interfaces líquido/líquido

4.2 Produtos químicos

4.3 Instrumentação

4.3.1 Equação de Laplace para a determinação da tensão interfacial

4.4 Procedimento

4.5 Adsorção específica de iões

4.6 Conclusões

4.7 Referências

C A P Í T U L O 4

4.1 Introdução.

A dependência da tensão interfacial (γ) com o potencial (E), potencial químico (μ), pressão (P) e temperatura (T) é expressa pela equação electrocapilar cuja utilização apropriada permite obter informação muito relevante sobre a composição da interface electrificada. Em particular, as variações da tensão interfacial indiciam convenientemente a adsorção de espécies carregadas e não carregadas na interface¹.

4.1.1 Tensão interfacial em interfaces líquido/líquido

Na curva electrocapilar, a tensão interfacial é função do potencial², a T, P, μ constantes, e, de acordo com a derivação de F. Silva³, para um conjunto de dois solventes completamente imiscíveis na ausência de formação de pares iónicos, a equação electrocapilar é expressa por:

$$\begin{aligned} -d\gamma &= \Gamma_{C_1^+}^{(o,w)} d\mu_{C_1A_1} + \Gamma_{A_2^-}^{(o,w)} d\mu_{C_2A_2} + F \left[\Gamma_{A_1^-}^{(o,w)} - \Gamma_{C_1^+}^{(o,w)} \right] dE = \\ &= \Gamma_{C_1^+}^{(o,w)} d\mu_{C_1A_1} + \Gamma_{A_2^-}^{(o,w)} d\mu_{C_2A_2} + F \left[\Gamma_{A_2^-}^{(o,w)} - \Gamma_{C_2^+}^{(o,w)} \right] dE \end{aligned} \quad (4.1.)$$

onde $\mu_{C_1A_1}$ e $\mu_{C_2A_2}$ são os potenciais químicos dos sais dissolvidos em cada uma das fases e $F \left[\Gamma_{A_1^-}^{(o,w)} - \Gamma_{C_1^+}^{(o,w)} \right]$ e $F \left[\Gamma_{A_2^-}^{(o,w)} - \Gamma_{C_2^+}^{(o,w)} \right]$ são a carga em cada um dos lados da interface.

Girault e Schiffrin⁴ introduziram na equação o efeito da formação de pares iônicos na interface, facilitada em alguns solventes orgânicos com baixa constante dielétrica como o 1,2-dicloroetano. Nesta situação a equação electrocapilar é dada por:

$$\begin{aligned}
 -d\gamma = & \left[\Gamma_{C_1^+}^{(o,w)} + \Gamma_{C_1A_2}^{(o,w)} + \Gamma_{C_1A_1}^{(o,w)} \right] d\mu_{C_1A_1} + \\
 & + \left[\Gamma_{A_2^-}^{(o,w)} + \Gamma_{A_1C_2}^{(o,w)} + \Gamma_{A_2C_2}^{(o,w)} \right] d\mu_{C_2A_2} + \\
 & + F \left[\left(\Gamma_{A_1^-}^{(o,w)} - \Gamma_{C_1^+}^{(o,w)} \right) + \left(\Gamma_{C_2A_1}^{(o,w)} - \Gamma_{C_1A_2}^{(o,w)} \right) \right] dE
 \end{aligned} \tag{4.2.}$$

ou:

$$\begin{aligned}
 -d\gamma = & \left[\Gamma_{C_1^+}^{(o,w)} + \Gamma_{C_1A_2}^{(o,w)} + \Gamma_{C_1A_1}^{(o,w)} \right] d\mu_{C_1A_1} + \\
 & + \left[\Gamma_{A_2^-}^{(o,w)} + \Gamma_{A_1C_2}^{(o,w)} + \Gamma_{A_2C_2}^{(o,w)} \right] d\mu_{C_2A_2} + \\
 & + F \left[\left(\Gamma_{C_2^+}^{(o,w)} - \Gamma_{A_2^-}^{(o,w)} \right) + \left(\Gamma_{C_2A_1}^{(o,w)} - \Gamma_{C_1A_2}^{(o,w)} \right) \right] dE
 \end{aligned} \tag{4.3.}$$

Neste caso a carga interfacial é definida como:

$$Q = -F \left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_{\mu_{C_1A_1}, \mu_{C_2A_2}, T, P} = F \left[\left(\Gamma_{A_1^-}^{(o,w)} - \Gamma_{C_1^+}^{(o,w)} \right) + \left(\Gamma_{C_2A_1}^{(o,w)} - \Gamma_{C_1A_2}^{(o,w)} \right) \right] \tag{4.4.}$$

em que Q é a densidade de carga de excesso superficial termodinâmica, incluindo a existência de pares iônicos interfaciais, e expressa em relação aos iões da fase aquosa⁴.

A mesma grandeza expressa em relação aos iões da fase orgânica é dada pela equação 4.5.

$$Q = F \left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_{\mu_{C_1 A_1}, \mu_{C_2 A_2}, T, P} = -F \left[\left(\Gamma_{A_2^-}^{(o, w)} - \Gamma_{C_2^+}^{(o, w)} \right) + \left(\Gamma_{C_1 A_2}^{(o, w)} - \Gamma_{C_2 A_1}^{(o, w)} \right) \right] \quad (4.5.)$$

Similarmente ao que foi feito para interfaces Hg/solução define-se o potencial de carga zero através da condição:

$$Q = F \left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_{\mu_{C_1 A_1}, \mu_{C_2 A_2}, T, P} = 0 \quad (4.6.)$$

e a capacidade diferencial da interface é definida por:

$$C = \left(\frac{\partial Q}{\partial E} \right)_{\mu_{C_2 A_2}, \mu_{C_1 A_1}, T, P} \quad (4.7.)$$

A curva electrocapilar pode ser obtida por integração apropriada da relação 4.7 e da relação definida anteriormente²:

$$\gamma(E) - \gamma(E_{pzc}) = \int_{E_{pzc}}^E Q \, dE = \int_{E_{pzc}}^E \int_{E_{pzc}}^E C \, dE \, dE \quad (4.8.)$$

Girault *et al*⁴ mostraram que a curva electrocapilar para interfaces líquido/líquido tem a mesma forma esquemática que as obtidas para a interface Hg/solução tal como está representado na fig. 4.1a. As relações carga-potencial e capacidade-potencial (curva de capacidade) na ausência de adsorção têm o aspecto genérico da fig. 4.1b e 4.1c. Na mesma figura também se indica a localização do potencial de carga zero na curva electrocapilar e na curva de capacidade, sendo este último na ausência de adsorção.

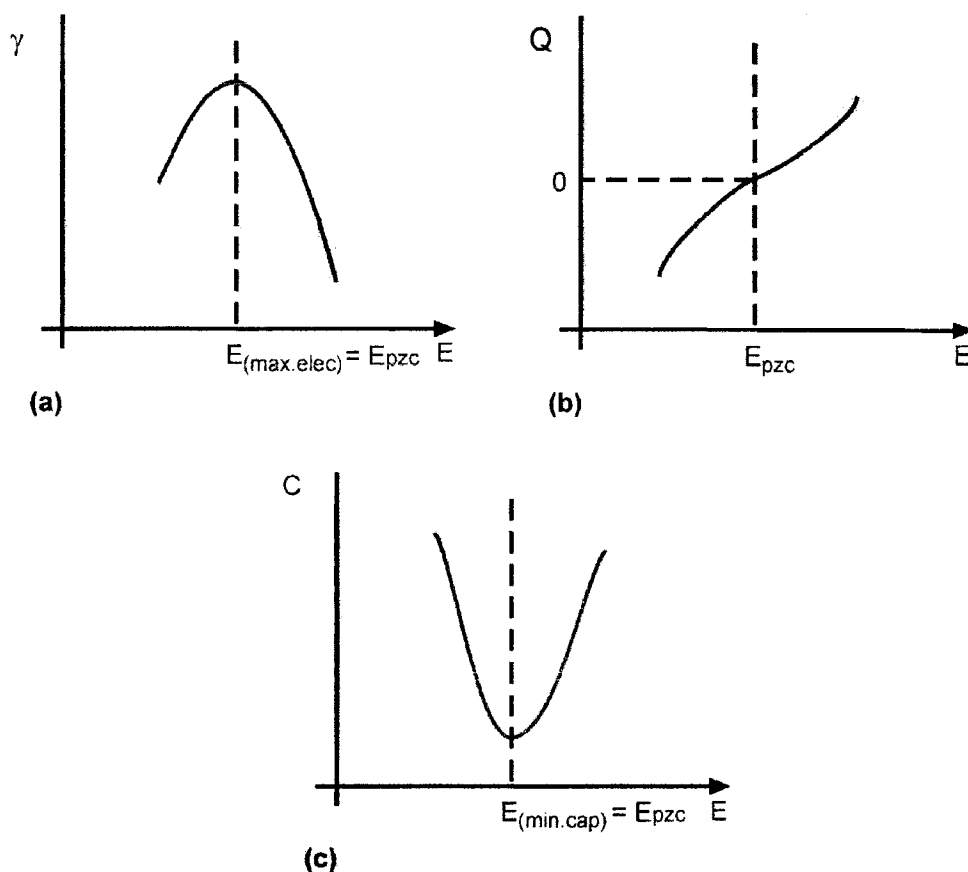


Figura 4.1

Gráficos esquemáticos de a) curva electrocapilar (tensão de superfície em função do potencial); b) densidade de carga em função do potencial c) capacidade diferencial em função do potencial, na ausência de adsorção. Figura retirada da ref. 1.

4.1.1 Técnicas de medição de tensão interfacial em interfaces líquido/líquido

❖ Prato de Wilhelmy e anel de DuNouy

A medição da tensão interfacial nestes métodos é baseada na medição de forças de interacção de um objecto de platina, prato de Wilhelmy ou anel de DuNouy, com a interface de duas fases. A tensão superficial na interface líquido/líquido é medida pela

força vertical aplicada no objecto⁵. A força – que pode ser directamente convertida nas unidades de tensão interfacial – é medida por balanças que seguram o objecto, sabendo as dimensões deste e calibrando a balança com uma massa conhecida. Estes métodos apenas resultam com uma cobertura perfeita, ou seja, o prato ou anel deve fazer um ângulo de contacto de zero graus com uma das fases (ver fig. 4.2). O tempo de medição e a geometria interfacial apenas permitem estudos em interfaces em equilíbrio⁶.

A descrição matemática das forças medidas depende da forma do objecto usado. A fig. 4.2 apresenta o esquema das forças com os dois objectos referidos: prato de Wilhelmy e anel de DuNouy.

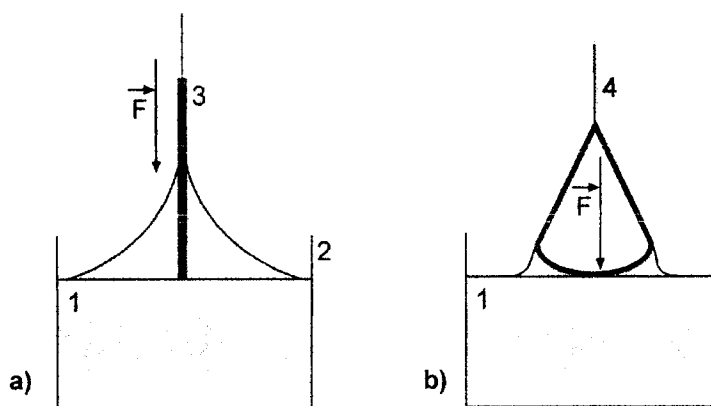


Figura 4.2

Medições da tensão interfacial com a) o prato de Wilhelmy, e b) anel de DuNouy, sendo 1- líquido em estudo, 2-recipiente, 3- prato de Wilhelmy, e 4-anel de DuNouy.

❖ Tempo de queda da gota e peso de gota.

A medição de tempo de queda de gota e do seu peso têm sido utilizados com sucesso na medição de tensão interfacial^{7,8}. Estes métodos baseiam-se no pressuposto da

gota ter geometria esférica e utilizando a relação do tempo da queda da gota ou do seu peso com a tensão interfacial. Estes métodos foram utilizados, também, em interface líquido/líquido polarizadas. O tempo de queda da gota pode ser medido com um cronómetro electrónico; e a massa do líquido da gota, com uma balança. Estes aparelhos, hoje em dia, podem ser controlados por computador, aumentando grandemente a sua precisão⁹. Todavia, estes métodos requerem uma calibração com líquidos de propriedades conhecidas⁶.

❖ Pressão máxima de bolha

Determinar a tensão interfacial, medindo a pressão necessária para formar bolhas na ponta de um tubo submerso num líquido, foi sugerido inicialmente por Simon¹⁰. Cantor desenvolveu a teoria relacionada com o método com apenas um tubo e Sugden melhorou o método com a introdução de dois tubos¹⁰. Neste último método é necessário formar bolhas de um líquido nas pontas de dois tubos; um com pequeno diâmetro e outro com grande diâmetro, enquanto estão submersos noutro líquido. Como as bolhas são formadas nos dois tubos, utiliza-se um manómetro para medir com precisão a correspondente pressão na linha do fluxo. A diferença das pressões está relacionada com a tensão interfacial¹⁰.

Com a ajuda de um sensor de pressão diferencial piezoresistivo é possível medir tensão interfacial em tubos capilares de $50\ \mu\text{m}$ ¹¹. Os resultados podem ser recolhidos por um software de aquisição ou, simplesmente, por um registador analógico.

❖ Perfil da gota

O método do perfil da gota para medições de tensão interfacial em interfaces líquido/líquido foi desenvolvida inicialmente por Andreas *et al*¹². Este método consistia em fotografar uma gota suspensa e, depois, determinar as coordenadas do perfil da gota num plano interseccional seleccionado. A localização desse plano correspondia à

distância, na direcção vertical, entre o ápex e o diâmetro máximo da gota. A relação entre estas coordenadas e a tensão interfacial foi derivada empiricamente por Andreas *et al*¹², ou por integração da correspondente equação diferencial, como efectuado por Stauffer¹³.

Este método foi, posteriormente, utilizado numa interface líquido/líquido polarizada por Girault e Schiffrin^{14,6}. Estes autores consideraram que este método era mais vantajoso para o estudo deste tipo de interfaces por uma série de razões:

- por ser um método absoluto;
- por a interface não ser perturbada durante as medições;
- por ser independente dos efeitos de ângulos de contacto;
- pela simplicidade do sistema experimental que se utiliza com o sistema de câmara digital;
- por ser rápido no tempo de aquisição e no tempo de cálculos;
- pela facilidade de guardar automaticamente e processar grande quantidade de resultados e
- pela possibilidade de estudar efeitos de tempo.

Este método tem sido utilizado com gradual aumento de precisão e de velocidade de gravação e tratamento de imagem, acompanhando o desenvolvimento na digitalização da imagem de vídeo e nas diversas possibilidades de escolha de microprocessadores^{15,16,17}.

4.2 Produtos químicos

Os solventes da fase aquosa e orgânica foram, respectivamente, água (Milli-Q, Millipore) e 1,2 –dicloroetano (Merck).

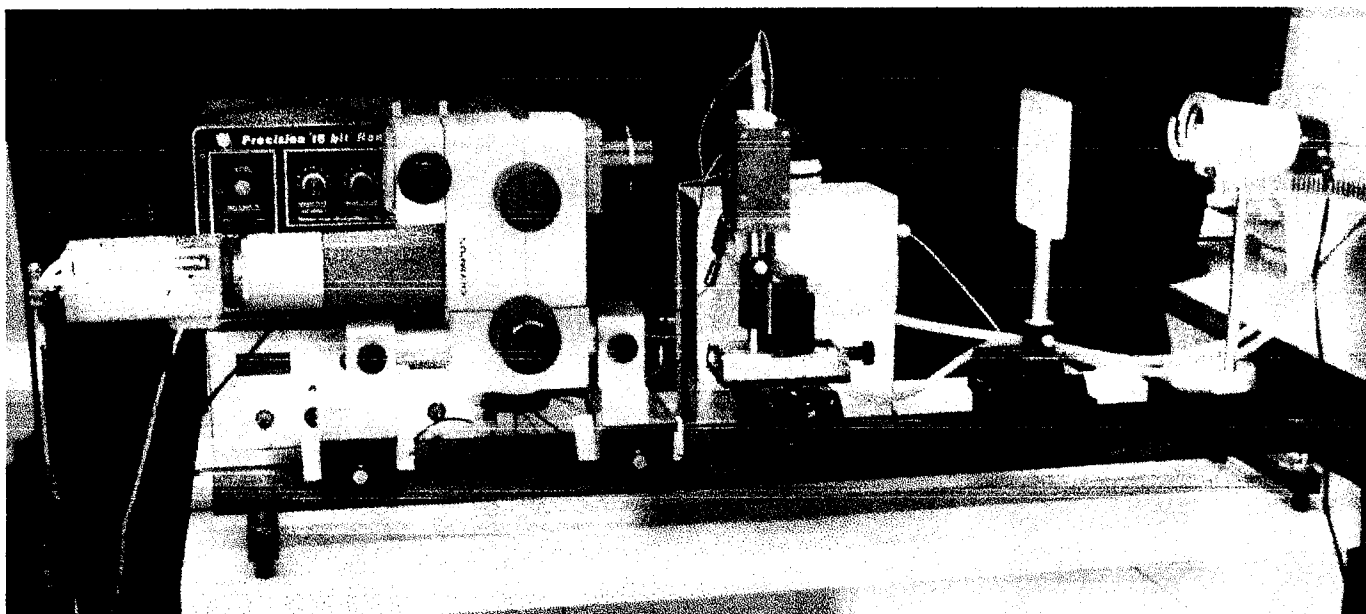
Vários electrólitos de suporte da fase orgânica foram utilizados como TOATPB, tetrafenilborato de tetraoctilamónio; THpATPB, tetrafenilborato de tetraheptilamónio; THATPB, tetrafenilborato de tetrahexilamónio; e TBATPB, tetrafenilborato de tetrabutylamónio. Estes sais foram preparados por precipitação de soluções equimolares dos sais de cloreto dos correspondentes catiões e dos sais de sódio dos correspondentes aniões; numa mistura água/metanol 1:1. De seguida, foi feita a recristalização com acetona. Todos estes sais foram inicialmente obtidos de Aldrich. Os electrólitos da fase aquosa, LiCl, e NaCl, foram fornecidos por Merck. O sal TMACl, cujo catião foi utilizado como ião de referência, foi obtido de Aldrich.

4.3 Instrumentação

O equipamento utilizado na medição da tensão interfacial compreendia um sistema de gravação da imagem da gota, como está apresentado na fig. 4.3a e esquematizado na fig. 4.3b; a câmara Panasonic WV BL200 estava ligada a um monitor onde se observava a imagem da gota, e este, por sua vez, estava ligado a um computador.

Para obter os contornos da gota e utilizar o software para calcular a tensão interfacial, dois monitores estavam ligados ao computador. A célula electroquímica continha quatro eléctrodos ligados a um potenciostato de quatro eléctrodos (1287 Electrochemical Interface Solartron), ao qual estava ligado um registador XY (PM 8141 Philips).

a)



b)

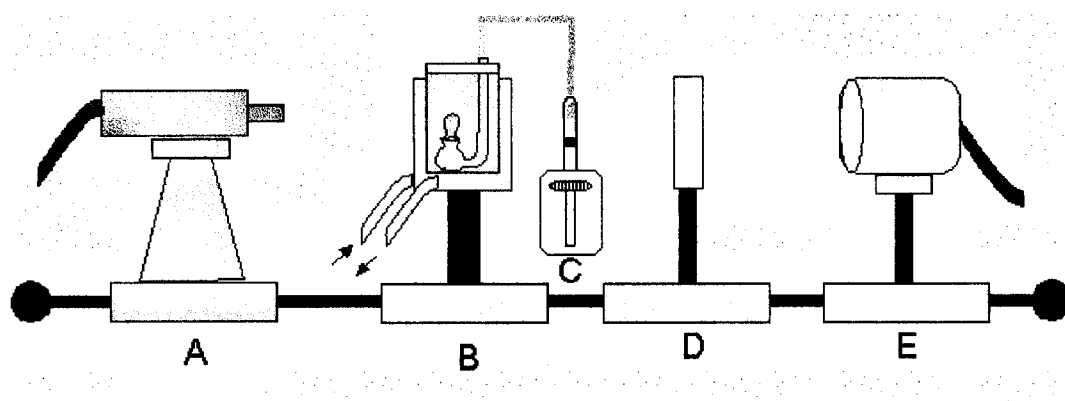


Figura 4.3

a) Fotografia e b) esquema do sistema de gravação do perfil da gota. A- Câmara de filmar; B- Suporte da célula com a gota; C- Bureta de pistão; D- Filtro; e E- Foco (fonte de luz).

Como se observa na fig. 4.3, a gravação da imagem da gota era possível porque esta era iluminada por um feixe de luz, emitido pelo foco (E) que se tornava difuso por atravessar um filtro (D) de papel vegetal. A câmara continha uma lente Olympus DF Plan 1x que ampliava a imagem e um sistema que provocava a rotação da câmara de maneira a que as imagens apresentavam sempre a base da gota na parte superior. A célula estava colocada dentro de um suporte que tinha paredes duplas, nas quais passava água de um banho termostatzado (Grant) para assegurar que todas as medições eram efectuadas a temperatura constante (25°C). A gota era formada por pressão da bureta de pistão Metrohm E274 (C). Todos estes componentes estavam fixos a um carril Ealing.

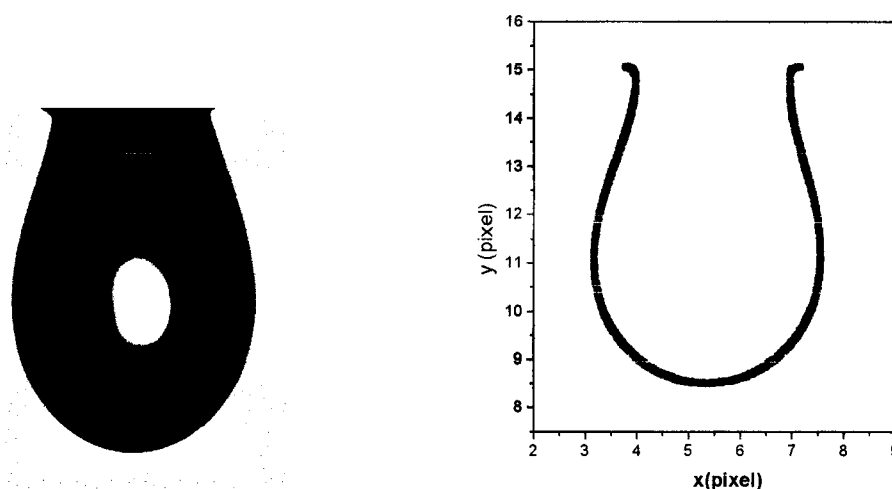


Figura 4.4

Imagem de uma gota numa interface água/1,2-dicloroetano e coordenadas X-Y do seu perfil.

Os programas de software utilizados foram Optimus V4.0.1 (BioScan Optimus), que digitalizava a imagem e retirava as coordenadas X-Y dos pontos que correspondiam ao perfil da gota e o programa Windrp V1.00a que calculava a tensão interfacial através da equação de Laplace utilizando o plano de inflexão da gota e que foi desenvolvido na Escola Politécnica Federal de Lausanne (EPFL). A base de cálculo do programa Windrp V1.00a está resumida sub-capítulo 4.3.1. Girault *et al*¹⁴ foram os primeiros autores a

utilizar este método de cálculo devido a dificuldades anteriores na determinação gráfica do plano de inflexão. A obtenção automática de um grande número de pontos torna o uso deste método atractivo, já que a forma da gota na região do plano de inflexão pode ser ajustada para um polinómio suficientemente preciso (ver subcapítulo 4.3.1). Uma imagem de uma gota obtida na interface água/1,2-dicloroetano e o seu perfil nas coordenadas X-Y são apresentados na fig. 4.4.

4.3.1 Equação de Laplace para a determinação da tensão interfacial (ref. 14)

Uma maneira de relacionar a tensão superficial com as coordenadas do perfil de uma gota axisimétrica como a gota suspensa, é baseada nas condições de equilíbrio mecânico da gota (ver fig. 4.5) em qualquer plano horizontal P:

$$F_1 + F_3 = F_{2y} \quad (4.9.)$$

onde F_1 representa a altura aparente do volume da gota sob o plano P, F_{2y} é a projecção vertical da tensão interfacial que actua paralela à interface no plano considerado, e F_3 é o componente vertical do excesso de pressão devido à curvatura da interface. Este excesso de pressão é dado pela equação de Laplace:

$$P = \gamma \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{R} \right) \quad (4.10.)$$

onde γ é a tensão superficial, R é o raio interno da curvatura dado por:

$$R = \frac{X}{\sin \phi} = \frac{X}{dY/ds} \quad (4.11.)$$

e X é o raio interseccional do plano P , localizado à distância Y do ápex tido como origem; ϕ é o ângulo entre a tangente e o eixo X e s é a distância do arco desde o ponto (X,Y) ao ápex da gota. O raio externo da curvatura, ρ , é dado por:

$$\rho = \frac{ds}{d\phi} = \frac{\left[1 + (dY/dX)^2\right]^{3/2}}{d^2Y/dX^2} \quad (4.12.)$$

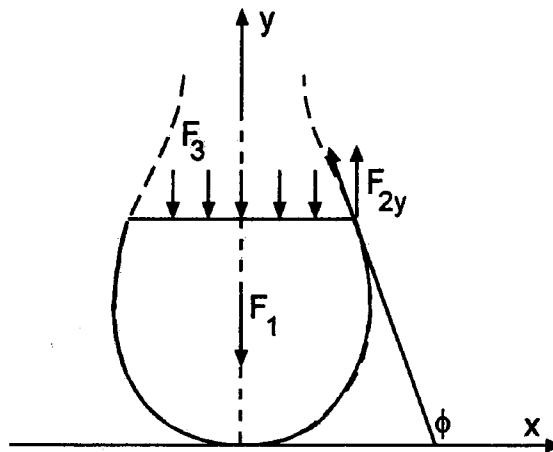


Figura 4.5

O balanço de forças numa gota suspensa em equilíbrio.

A equação 4.9 é então expressa por:

$$V \Delta \sigma g + \gamma \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{R} \right) \pi X^2 = 2 \pi X \gamma \sin \phi \quad (4.13.)$$

em que g é a constante gravitacional, $\Delta\sigma$ é a densidade efectiva da gota (i.e, $\Delta\sigma = \sigma$ (gota) $-\sigma$ (ambiente)) e V é o volume da gota no plano P.

Numa gota suspensa suficientemente longa, onde se observe uma curvatura entre a ponta do capilar onde a gota está suspensa e o plano equatorial, a equação 4.13 pode ser reduzida numa forma muito simples. No plano de inflexão:

$$\frac{1}{\rho} = 0 \quad (4.14.)$$

e das equações 4.11, 4.13 e 4.14 obtém-se a tensão interfacial dada por:

$$\gamma = \frac{V_{\text{inf}} \sigma g}{\pi X_{\text{inf}} \sin \phi_{\text{inf}}} \quad (4.15.)$$

Para o ajuste do polinómio, P_{Δ} , apenas as linhas de pontos entre o diâmetro equatorial da gota e a ponta do capilar são considerados, o que representa cerca de 200 linhas. O plano de inflexão pode ser localizado resolvendo a equação 4.16:

$$\frac{d^2 P_{\Delta}}{dY^2} = 0 \quad (4.16.)$$

Da solução da equação 4.16, calculam-se os parâmetros X_{inf} e ϕ_{inf} :

$$X_{\text{inf}} = \frac{1}{2} P_{\Delta}(Y_{\text{inf}}) \quad (4.17.)$$

$$\cot g \phi_{\text{inf}} = \frac{1}{2} \left(\frac{dP_{\Delta}}{dY} \right)_{Y=Y_{\text{inf}}} \quad (4.18.)$$

O volume da gota abaixo do ponto do plano de inflexão é definido por:

$$V = \int_{\text{apex}}^Y \pi X^2 dy \quad (4.19.)$$

A partir das equações de 4.17 a 4.19 pode calcular-se a tensão superficial na equação 4.15. O valor obtido vem expresso em $\text{N pixel}^2 \text{m}^{-3}$ e este valor é transformado em Nm^{-1} pela equação:

$$\gamma (\text{Nm}^{-1}) = \frac{\gamma (\text{Nm}^{-3} \text{pixel}^2)}{\text{factor de escala}^2} \quad (4.20.)$$

4.4 Procedimento

Na fig. 4.6 está esquematizada a célula electroquímica utilizada. A cuba exterior e a célula interior eram constituídas por vidro. A gota formada mantinha-se estável durante alguns minutos.

Como se observa na fig. 4.6 a solução orgânica era colocada na parte inferior da cuba (cor amarela) e por cima colocava-se um pouco de água para não evaporar solvente orgânico. Essa quantidade de água ia aumentando devido ao desprendimento das gotas. A solução aquosa (cor azul) contendo electrólito de suporte, LiCl , era colocado na bureta de pistão e, depois de retirar o ar dentro do tubo e da célula interior, ia formando as gotas por pressão. A solução aquosa auxiliar (cor branca) era colocada dentro do tubo que continha o eléctrodo de referência B de Ag/AgCl . A interface era formada na superfície da gota da solução aquosa em contacto com o solvente orgânico.

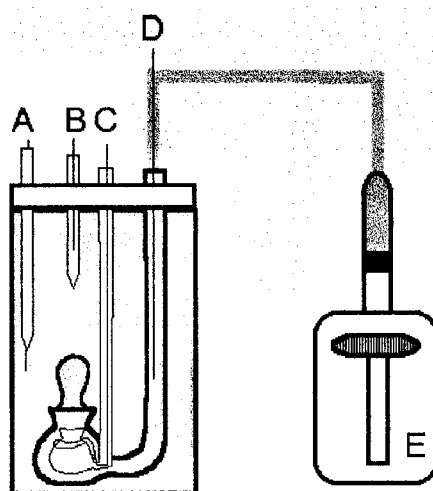


Figura 4.6

Esquema da célula sendo amarela a solução orgânica, azul a solução aquosa e branca a solução aquosa auxiliar (dentro do tubo que contém B). A- eléctrodo de platina da solução orgânica; B- eléctrodo de referência Ag/AgCl mergulhado na solução aquosa auxiliar; C- eléctrodo de platina da solução aquosa; D- eléctrodo de referência Ag/AgCl da solução aquosa; e E- bureta de pistão.

A célula interior foi silanizada da seguinte forma: a célula foi completamente preenchida com água e colocada num gobelé com silano; depois de algum tempo toda a superfície de vidro exterior continha silano. A silanização da célula torna a ponta do capilar (zona x da fig. 4.7 b) hidrofóbica levando à formação de gotas mais estreitas.

Para se obterem resultados reprodutíveis era necessário que a gota tivesse um tamanho razoável (volume superior a 55 μl), porque se verificou que a tensão interfacial aumentava com o volume da gota até determinado valor, e depois estabilizava. Este facto está descrito na fig. 4.8, onde se mostra a variação da tensão interfacial com o volume da gota medido na bureta de pistão (volume medido) ou calculado numericamente através do programa Windrp V1.00a (volume calculado). Os perfis das gotas apresentam-se na fig. 4.9.

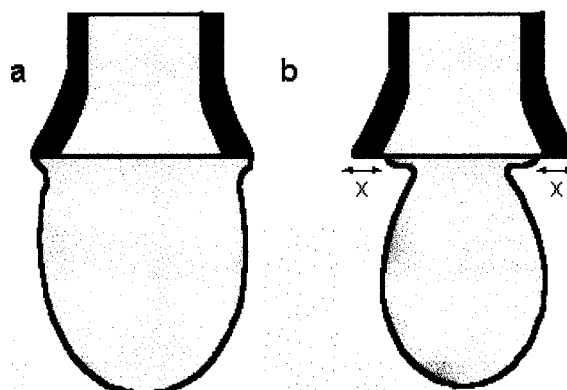


Figura 4.7
Esquema de gotas formadas na ponta de um capilar a) não silanizado e b) silanizado.

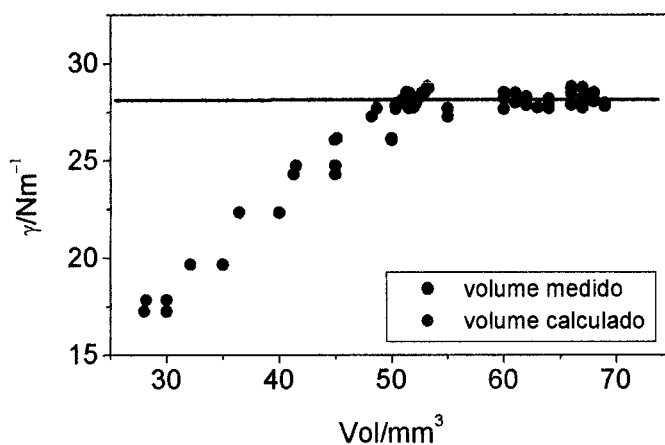


Figura 4.8
Dependência da tensão interfacial no volume medido na bureta e calculado pelo programa Windrp V1.00a.

Os valores dos volumes obtidos pelos dois métodos são diferentes, estando o volume obtido pelo cálculo numérico mais perto do valor verdadeiro porque, ao adicionar-se solução aquosa pela bureta, a gota comprime-se. Para comprovar este facto imprimiram-se todos os gráficos com os perfis das gotas em folhas diferentes e à mesma

escala, e cortaram-se as folhas pelos contornos da gota. Depois de se pesar todas estes recortes estudou-se a relação entre a massa dos recortes e os volumes obtidos pelos dois métodos.

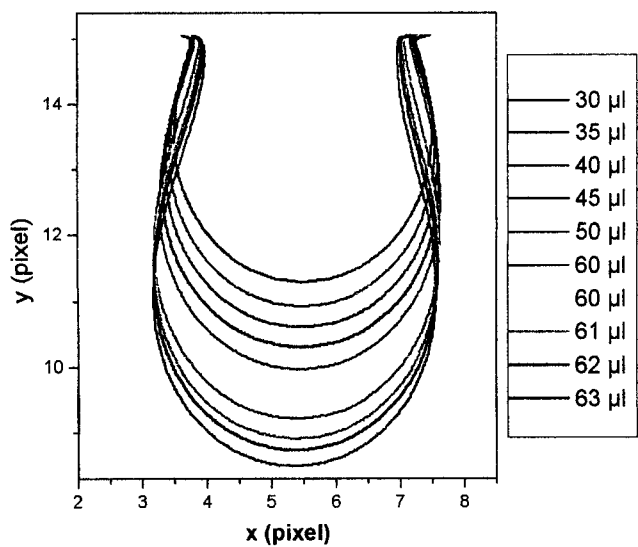


Figura 4.9
Perfis experimentais de gota na interface água/1,2-DCE com diferentes volumes.

Esta relação encontra-se na fig. 4.10, sendo o volume “pesado” determinado da seguinte forma:

$$\text{vol "pesado" (ref. vol. medido)} = \frac{\text{massa} \times \text{vol. inicial medido}}{\text{massa inicial}} \quad \text{e} \quad (4.21.)$$

$$\text{vol "pesado" (ref. vol. calculado)} = \frac{\text{massa} \times \text{vol. inicial calculado}}{\text{massa inicial}} \quad (4.22.)$$

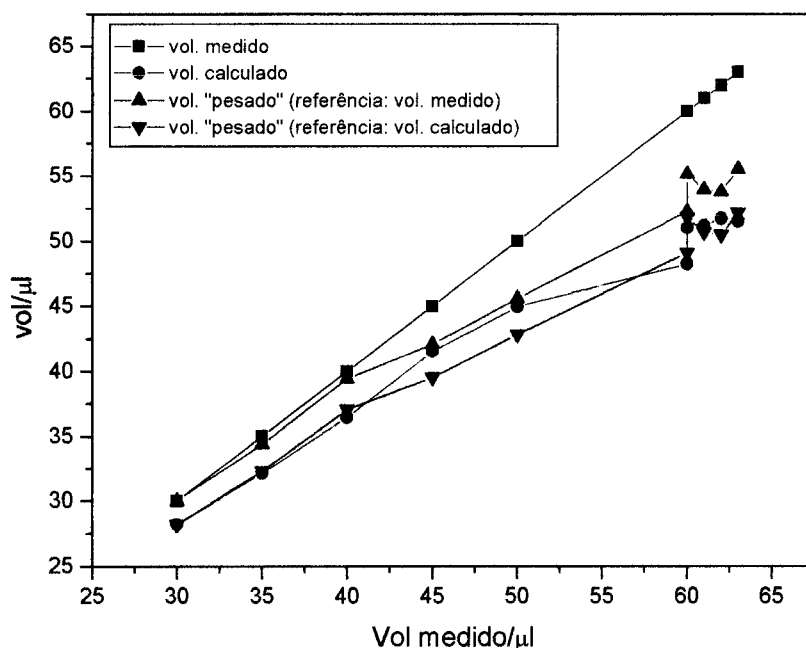


Figura 4.10

Relação entre os volumes obtidos por diferentes métodos e o volume adicionado pela bureta..

Como se verifica na fig. 4.10, os valores do volume calculado estão mais próximos dos valores do volume “pesado” com referência do volume calculado do que outro qualquer conjunto de valores. Este fenómeno também foi referido por Shi-Yow Lin *et al*¹⁸ que o observaram numa interface ar/água e que recomendaram, para melhorar a medição da tensão interfacial com a digitalização do perfil da gota, gerar uma gota estável que tenha a forma mais larga possível para um determinado raio de capilar.

As imagens da gota foram gravadas a vários potenciais, após esperar 15 s para permitir que se atinja o equilíbrio reconhecido pelo facto de a tensão interfacial ser constante no tempo, como se ilustra na fig. 4.11.

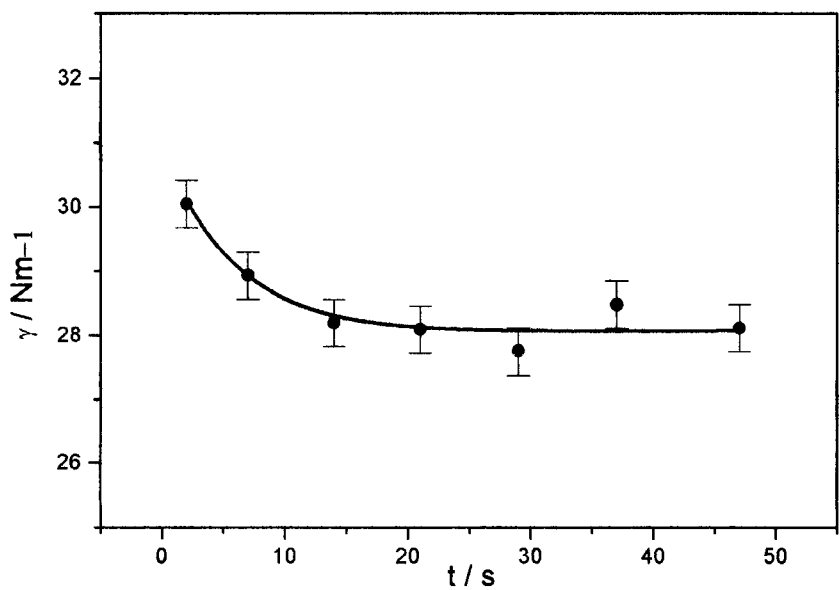


Figura 4.11
Variação da tensão interfacial com o tempo na interface água/1,2-DCE não polarizada.

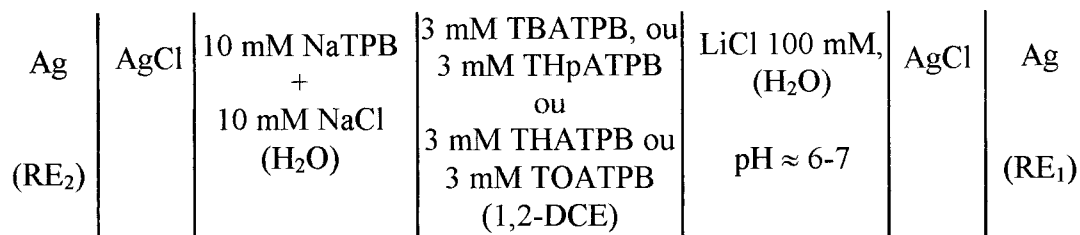
A incerteza do valor da tensão interfacial foi obtida através da medição desta grandeza em três gotas diferentes. O valor obtido para a interface 1,2-DCE/água não polarizada foi $28,12 \pm 0,26 \text{ Nm}^{-1}$, o que corresponde a uma incerteza relativa de 1%. Este valor de incerteza é comparável com outros obtidos nas medições de tensão interfacial utilizando a digitalização da imagem da gota^{14,17,19}.

Cada imagem demorava cerca de 2 a 3 s a ser gravada pela primeira vez, mas, quando se gravaram várias imagens seguidas, o tempo de gravação ia aumentando, sendo já de 10 s na gravação da sétima imagem. Por esta razão, só se gravaram imagens da gota depois da gota estabilizar num determinado potencial, visto que não era possível relacionar o tempo de gravação da imagem com a velocidade de varrimento.

Os valores de potencial $\Delta^{\circ}_w\phi$ foram calculados do mesmo modo que o indicado no subcapítulo 2.3, com adição de TMA^+ ($\Delta^{\circ}_w\phi^{\circ'}_{\text{TMA}^+} = 0,160 \text{ V}$).

4.5 Adsorção específica de iões

No esquema seguinte está representada a célula electroquímica utilizada:



Os voltamogramas cíclicos obtidos estão representados na fig. 4.12 mostrando os intervalos de polarização ideal da respectiva interface, os quais serviram para definir os valores de potencial utilizados na medição da tensão superficial: para o sistema com TBATPB mediram-se as tensões superficiais da gota de -170 mV a 300 mV e para os sistema com THATPB, THpATPB, e TOATPB foram medidas de -270 a 300 mV. Começaram por gravar-se as imagens a potenciais mais negativos e de 25 mV em 25 mV e observou-se que a gota aumentava de volume nos extremos da janela de potencial, por, nesta zona, a tensão interfacial diminuir. As imagens da gota foram gravadas três vezes a vários potenciais depois de se esperar 15 s. Destas três imagens obtiveram-se os valores da tensão interfacial média.

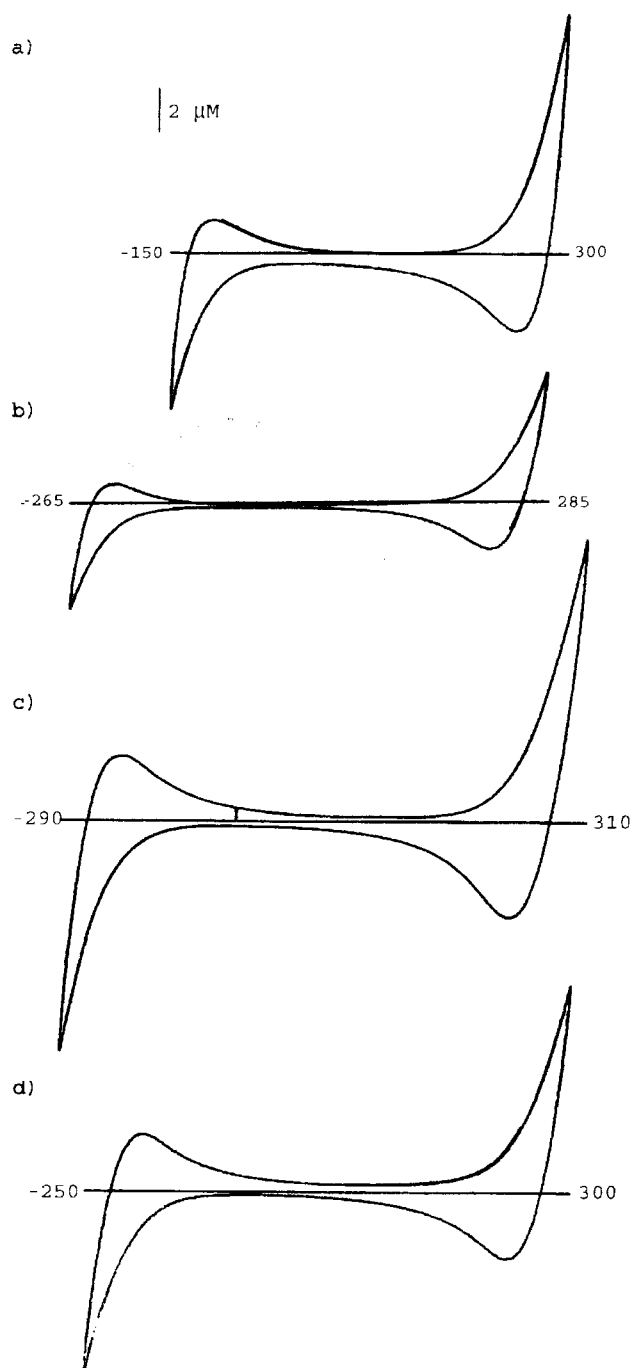


Figura 4.12

Voltamogramas cíclicos obtidos na interface água/1,2-DCE com a) TBATPB; b) THATPB; c) THpATPB e; d) TOATPB como electrólito de suporte da fase orgânica

A valores mais positivos e negativos de potencial dentro do intervalo de polarização anteriormente indicado, a gota desprendia-se do tubo capilar antes de se conseguir gravar uma imagem estável. As curvas electrocapilares obtidas para estes sistemas encontram-se na fig. 4.13.

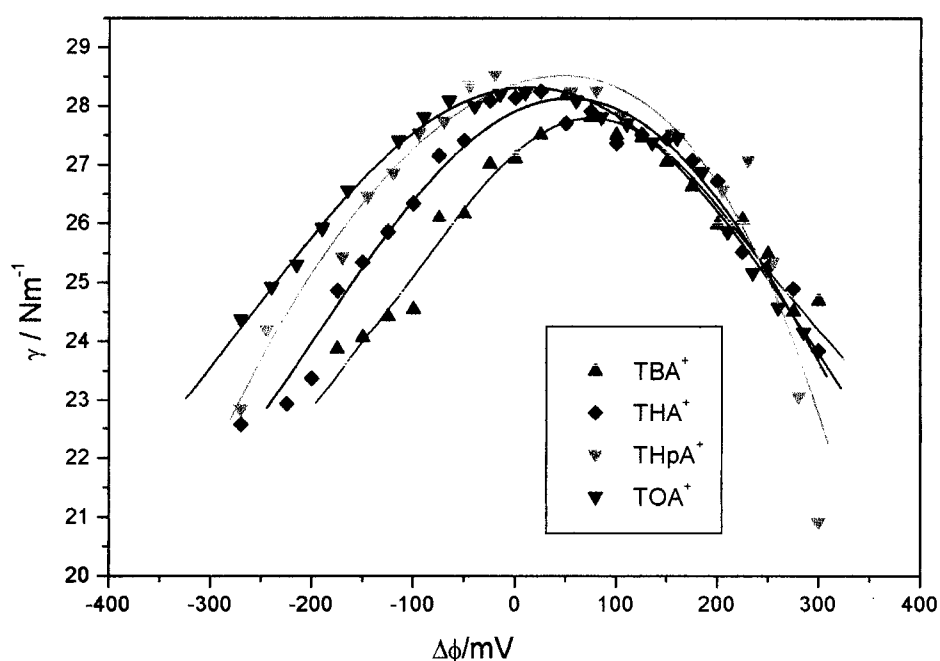


Figura 4.13

Curvas electrocapilares correspondentes aos sistemas na interface água/1,2-DCE na presença dos electrólitos de suporte da fase orgânica mencionados na figura.

De acordo com os dados apresentados na tabela 4.1, o aumento da intensidade de corrente nos voltamogramas cíclicos da fig. 4.12 e a diminuição da tensão interfacial da fig. 4.13 na zona de potenciais mais positivos devem-se à transferência do ião TPB^- , cujo potencial de transferência é 342 mV. Na zona de potenciais mais negativos, o aumento da intensidade de corrente nos voltamogramas cíclicos e a diminuição da tensão interfacial devem-se às transferências dos catiões tetralaquilamónio, à excepção do ião TOA^+ , cujo

potencial de transferência é menor que o correspondente à transferência do ião cloreto, sendo este anião que delimita o intervalo de polarização a valores de potencial mais negativos. Quanto ao catião THpA⁺, não se conhece o valor do potencial de transferência, mas parece ser o ião THpA⁺ a delimitar o intervalo de polazização a valores de potencial mais negativos e não o ião cloreto.

Das curvas electrocapilares da fig. 4.13 retiraram-se dois parâmetros que se encontram na tabela 4.2: o valor da tensão máxima e o potencial correspondente a essa tensão interfacial (potencial de carga zero).

Iões dos electrólitos de suporte	TBA ⁺	THA ⁺	TOA ⁺	Li ⁺	Cl ⁻	TPB ⁻
$\Delta^w_o\phi^o_{transf.}/mV$	-225 ²⁰	-494 ²¹	-800 ²⁴	591 ²²	-528 ²²	342 ²³

Tabela 4.1
Potenciais de Galvani padrão de transferência relativos aos iões dos electrólitos de suporte.

Electrólito	TBATPB	THATPB	THpTPB	TOATPB
$\Delta\phi_{pzc}/mV$	70	49	32	10
$\gamma_{m\acute{a}x}/Nm^{-1}$	27,8	28,1	28,5	28,3

Tabela 4.2
Parâmetros retirados das curvas electrocapilares ilustradas na fig. 4.13.

O valor máximo da tensão interfacial relativo ao sistema com TOATPB, $28,3 \pm 0,3 \text{ Nm}^{-1}$, está próximo do valor correspondente à tensão interfacial entre as fases líquidas, água e 1,2-DCE¹, $28,43 \pm 0,13 \text{ Nm}^{-1}$. No capítulo 2, o valor do potencial correspondente ao mínimo da capacidade retirado da curva de capacidade da interface água/1,2-DCE com TOATPB foi 10 mV, que coincide com o valor do potencial correspondente à tensão máxima da curva electrocapilar do mesmo sistema (ver tabela 2.6). Este facto demonstra que o mínimo de capacidade ocorre ao potencial de carga zero, isto é, não há adsorção específica de iões TOA^+ .

No gráfico da fig. 4.14 estão indicados os valores do potencial de carga zero obtidos pelo máximo das curvas electrocapilares apresentadas na fig. 4.13 e os valores dos potenciais correspondentes ao mínimo das curvas de capacidades da ref. 24, e convertidos à escala de potencial relativa a TOA^+ .

Observa-se, nos dois casos, o deslocamento de $\Delta_0^w \phi(\text{max.elec})$ ou $\Delta_0^w \phi(\text{min.cap})$ para valores mais positivos com a diminuição do raio do catião do electrólito da fase orgânica, sendo este fenómeno atribuído à adsorção específica dos catiões orgânicos que é tanto maior quanto menor for o raio do catião. Assim, com a diminuição do raio do catião orgânico verifica-se um aumento da adsorção específica que provoca o deslocamento $\Delta_0^w \phi(\text{max.elec})$ ou $\Delta_0^w \phi(\text{min.cap})$ para valores mais positivos, sendo este fenómeno mais acentuado nas curvas electrocapilares como se pode observar na fig. 4.14.

Este aumento da adsorção específica também provoca uma diminuição do valor da tensão interfacial, que é claramente observada na fig. 4.15. Na mesma zona de potencial²⁴, verifica-se um aumento da capacidade da dupla camada que se deve à adsorção de cargas positivas na interface.

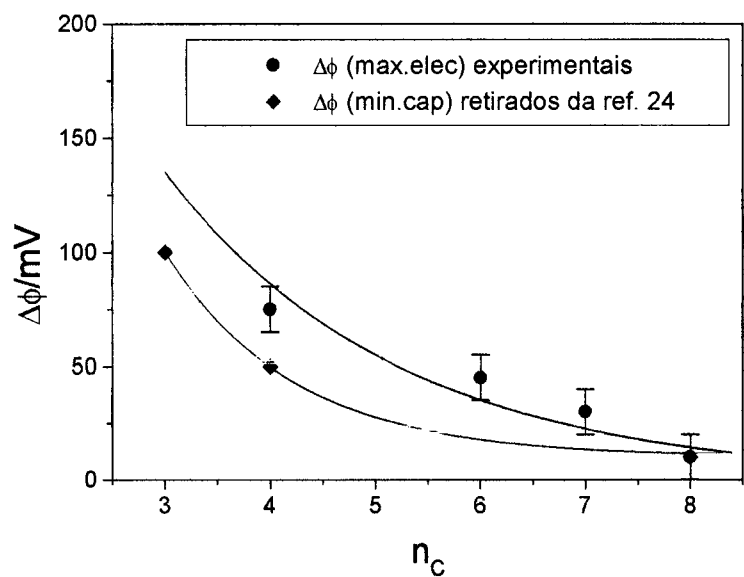


Figura 4.14
Relação entre o potencial de carga zero ou o potencial do mínimo da curva de capacidade e o número de átomos de carbono dos grupos alquila dos catiões dos electrólitos de suporte aquosos.

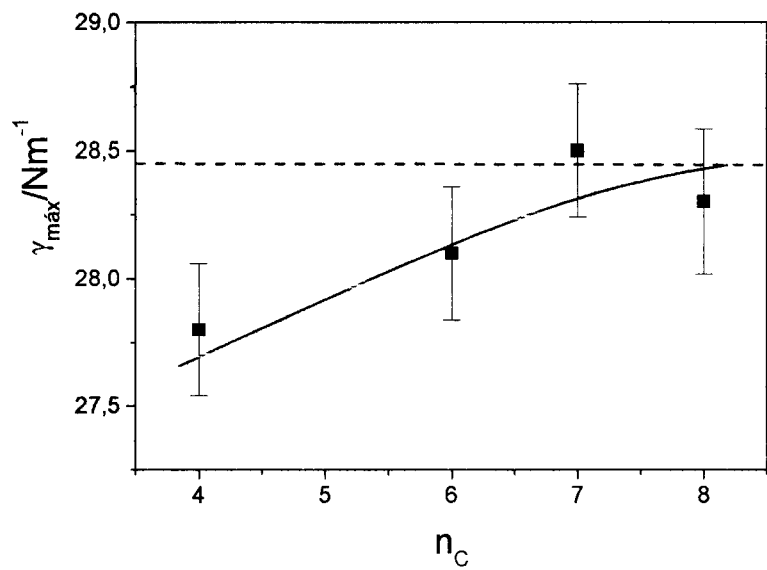


Figura 4.15
Relação entre a tensão interfacial máxima das curvas electrocapilares e o número de átomos de carbono dos grupos alquila do catião dos electrólitos de suporte aquosos. A linha a tracejado indica o valor correspondente à tensão interfacial entre as fases líquidas, água e 1,2-DCE¹, $28,43 \pm 0,13 \text{ Nm}^{-1}$.

Igual tendência na dependência entre a capacidade mínima, a tensão superficial máxima ou o potencial de carga zero e a variação do tamanho dos cátions do electrólito da solução aquosa foi observada no estudo da adsorção de soluções de sais de tetraalquilamónio em eléctrodos de mercúrio²⁵ e de ouro²⁶.

Samec *et al*²⁷ obtêm resultados diferentes numa interface água/nitrobenzeno onde o valor máximo da tensão interfacial é praticamente o mesmo nos sistemas com diferentes cátions do sal orgânico, indicando que, nesta interface, a presença de cátions tetraalquilamónio não tem efeito no valor da tensão interfacial, mas a capacidade interfacial pode aumentar significativamente. Estes autores sugerem, então, que este aumento seja devido a um artefacto vindo da representação inadequada da interface ou da célula electroquímica pelo circuito equivalente de Randles empregue para análises de valores de impedância. Estes autores concluem, pelos resultados que obtiveram, que não há adsorção específica de iões nas interfaces água/nitrobenzeno.

Os resultados da fig. 4.14 e 4.15 apontam no sentido da ocorrência de adsorção específica na interface 1,2-DCE/água. Pode sugerir-se que a principal causa para a diferença entre a interface 1,2-DCE/água e NB/água é a extensão da camada de solvatação mista onde os iões penetram, por a solubilidade mútua entre 1,2-DCE e água ser maior que a solubilidade entre os dois solventes que constituem outras interfaces utilizadas em interfaces líquido/líquido²⁸. Estes resultados são dificilmente explicados pelo modelo da interface constituída por duas camadas difusas unidas, mas, suportam a validade do modelo da interface em que se considera a existência de uma zona interfacial de solvatação mista como definido por Girault e Schiffrin²⁹.

4.6 Conclusões

O método da determinação da tensão interfacial através da digitalização da imagem de uma gota suspensa foi desenvolvido para aplicação num sistema interfacial polarizado. Os valores da tensão interfacial obtidos e o erro associado à medição são comparáveis aos encontrados na literatura¹⁴.

Variando o tamanho do catião do electrólito de suporte da fase orgânica verificou-se que:

- tal como o potencial de capacidade mínima, o potencial de tensão interfacial máxima varia com a natureza do electrólito de suporte da fase orgânica, deslocando-se para valores mais positivos com a diminuição do raio do catião do electrólito de suporte orgânico;
- o valor da tensão interfacial máxima diminui igualmente com a diminuição do raio do catião do electrólito de suporte orgânico.

Estes resultados sugerem que ocorre adsorção específica de iões na interface água/1,2-DCE, sendo mais significativa com a diminuição do raio do catião do sal orgânico. Este fenómeno é pouco notado ou praticamente inexistente na interface água/nitrobenzeno. Os resultados suportam a validade do modelo da interface em que se considera a existência de uma zona interfacial de solvatação mista como definido por Girault e Schiffrin²⁹

4.7 Referências

- 1- A. M. Brett, C. M. A. Brett, "Electroquímica. Princípios, métodos e aplicações", Eds. Almedina, Coimbra, 1996
- 2 - D. Grandell, L. Murtomaki, K. Kontturi, G. Sundholm, J. Electroanal. Chem., 463 (1999) 242
- 3 - F. Silva, Rev. Port. Quím., 26 (1984) 25
- 4- H. H. Girault, D. J. Schiffrin, J. Electroanal. Chem., 170 (1984) 127
- 5- F. MacRitchie, "Chemistry at interfaces", Academic Press, San Diego, 1987
- 6- H. H. Girault, D. Schiffrin, B. Smith, J. Electroanal. Chem., 137 (1982) 207
- 7- T. Kakiuchi, M. Senda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56 (1983) 1753
- 8- T. Kakiuchi, M. Senda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56 (1983) 1322
- 9- M. R. Moncelli, R. Guidelli, M. Carlá, J. Electroanal. Chem., 313 (1991) 313
- 10- Y. A. Shchipunov em A. G. Volkov, D. W. Deamer (Eds.), Liquid-liquid Interfaces: Theory and Methods, CRC Press, 1996, Boca Raton
- 11- V. V. Yaminsky, B. W. Ninham, A. M. Stewart, Langmuir, 12 (1996) 836
- 12 - J. M. Andreas, E. A. Hauser, W. B. Tucker, J. Phys. Chem., 42 (1938) 1001
- 13 - C. E. Stauffer, J. Phys. Chem., 69 (1965) 1933

- 14 - H. H. Girault, D. J. Schiffrin, B. V. Smith, *J. Colloid Interface Sci.*, 101, 1, (1984) 257
- 15 - S.-Y. Lin, L.-J. Chen, J.-W. Xyu, W.-J. Wang, *Langmuir*, 10 (1994) 4703
- 16 - R. M. Allen, D. E. Williams, *Faraday Discuss.*, 102 (1996) 1
- 17 - Z. Samec, A. Lhotsky, H. Janchenová, V. Marecek, *J. Electroanal. Chem.*, 483 (2000) 47
- 18 - S.-Y. Lin, H.-F. Hwang, *Langmuir*, 11 (1995) 4159
- 19 - T. Kakiuchi, M. Nakanishi, M. Senda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61 (1988) 1845
- 20 - T. Wandlowski, V. Marecek, Z. Samec, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1173
- 21 - J. Czapkiewicz, B. Czapkiewicz-Tutaj, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 76 (1980) 1663
- 22 - A. Sabela, V. Marecek, Z. Samec, R. Fuoco, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 231
- 23 - Y. Shao, A. A. Stewart, H. H. Girault, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (1991) 2593
- 24 - C. M. Pereira, A. Martins, M. Rocha, C. J. Silva, F. Silva, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90 (1994) 143
- 25 - J. Piro, R. Bennes, E. Bou Karam, *J. Electroanal. Chem.*, 57 (1974) 399
- 26 - A. Tymosiak-Zielinska, Z. Borkowska, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 3073
- 27 - Z. Samec, A. Lhotsky, H. Janchenova, V. Marecek, *J. Electroanal. Chem.*, 483 (2000) 47
- 28 - C. M. Pereira, F. Silva, M. J. Sousa, K. Kontturi, L. Murtomaki, *J. Electroanal. Chem.*, 509 (2001) 148

C A P Í T U L O 4

29 - H. H. Girault, D. Schiffrin, J. Electroanal. Chem., 150 (1983) 43

5

A INTERFACE GEL ORGÂNICO/SOLUÇÃO AQUOSA

5.1	Introdução
5.1.1	Uso de fases gelificadas
5.2	Produtos químicos
5.3	Instrumentação
5.4	Procedimento
5.5	Transferência do íon zinco(II) assistida por DPT
5.5.1	Voltametria cíclica
5.5.1.1	Excesso analítico de ligando
5.5.1.2	Caracterização do complexo formado
5.5.2	Impedância electroquímica
5.5.3	Cronocoulometria
5.5.4	Conclusões
5.6	Transferência de íões de metais preciosos
5.6.1	Voltametria cíclica
5.6.2	Cronocoulometria
5.6.3	Conclusões
5.7	Referências

C A P Í T U L O 5

5.1 Introdução

O estudo da transferência de iões metálicos simples ou assistida por ligandos através duma interface líquido/líquido tem originado muito interesse, devido às inúmeras aplicações que daí podem surgir, tais como modelar o transporte de iões em membranas biológicas, desenvolver novos métodos analíticos para iões, ou recuperar metais preciosos ou poluentes. A separação, recuperação e purificação destes metais nos desperdícios industriais é muito importante, tanto do ponto de vista económico como ambiental. Há, então, necessidade comercial e técnica de separar os metais não apenas dos outros metais que com eles coexistem, mas também de separar uns metais de outros, com pureza elevada e com grande percentagem de recuperação.

A variedade de espécies químicas que podem ser recuperadas por métodos de extracção por solvente é maior que as recuperadas por outros métodos, como precipitação ou permuta iónica¹. A vantagem dos métodos de extracção por solventes é realçada com metais de transição, pois os catiões metálicos formam facilmente numerosas espécies de complexos que são extraídas na fase orgânica com variados reagentes.

O custo elevado dos reagentes e da recuperação e armazenamento dos solventes orgânicos pode ser desprezado comparativamente ao valor dos metais assim obtidos, não só no caso de metais preciosos como também de metais poluentes, tendo em conta todo o impacto ambiental que estes metais podem provocar. Por estas razões, os métodos de extracção por solvente podem ser utilizados não apenas em experiências de pequena escala, como as amostras de análise química, mas também em produção de larga escala¹.

5.1.1 Uso de fases gelificadas

O uso de microinterfaces líquido/líquido tem mostrado a sua baixa estabilidade mecânica e, conseqüentemente, baixa reprodutibilidade. Um procedimento muito utilizado para contornar este problema tem sido a gelificação de uma, ou ambas as fases da interface. Osakai *et al*² foram os pioneiros na gelificação de uma das fases líquidas da interface, utilizando, para isso, cloreto de polivinilo (PVC) para gelificar a solução orgânica e ágar-ágar para gelificar a solução aquosa. Numa interface nitrobenzeno (PVC)/solução aquosa e interface nitrobenzeno/solução aquosa (ágar-ágar) estudaram a transferência de iões tetrametilamônio e picrato e mostraram que este sistema era adequado para aplicação na determinação electroanalítica de iões.

Posteriormente, estes autores³ desenvolveram um sensor amperométrico de ião amônio com a ajuda de uma interface nitrobenzeno (PVC)/sol. aquosa “coberta” com uma membrana de teflon permeável a gás.

No mesmo ano, Marecek e colaboradores⁴ desenvolveram uma célula electroquímica de fluxo, utilizando uma interface nitrobenzeno (PVC)/sol. aquosa (ágar-ágar). Dvorak e colaboradores⁵ estudaram a transferência de diversos iões, como tetralquilamónios em interfaces nitrobenzeno (PVC)/água e interfaces nitrobenzeno/água (ágar-ágar), utilizando voltametria cíclica e medições de impedância. Estes autores concluíram que a transferência iónica através desta interface é tão rápida como através de uma interface líquido/líquido.

Vanysek, Hernandez e Xu⁶ estudaram a transferência de alguns iões numa interface gelificada de dimensões microscópicas (50 a 300 μm). Estes autores verificaram que o comportamento voltamétrico observado numa microinterface gelificada era similar ao de

um microeléctrodo sólido com o mesmo raio e mostraram também que estas interfaces poderiam, igualmente, ser utilizadas como sensores potenciométricos. Marecek e colaboradores⁷ demonstraram a aplicabilidade destas interfaces gelificadas no estudo da transferência electroassistida de iões.

Também se procuraram alternativas para substituir os constituintes da solução orgânica gelificada. Utilizou-se nitrobenzeno, clorofórmio, tolueno e outros solventes gelificados com DBS (dibenzilidenosorbitol)⁸; ou misturas de carbonato de propileno e carbonato de etileno gelificadas com PAN (poliacrilonitrilo)⁹. Outros sensores foram desenvolvidos utilizando membranas de Nasicon¹⁰, que consiste num material cerâmico de constituição $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, membranas plastificadas contendo PVC e NPOE¹¹ ou enzimas imobilizadas em matrizes orgânicas modificadas de sílica-carbono¹².

H. H. Girault e colaboradores¹³ desenvolveram um sensor amperométrico baseado em membranas de um polímero formado por duas camadas; um filme electrolítico de NPOE contendo PVC colocado sobre um filme perfurado de um polímero (tereftalato de polietileno - PET). Com este sistema estes autores estudaram a transferência do ião colina¹³ e a transferência electroassistida de iões alcalinos por dibenzo-18-coroa-6¹⁴. Também foi desenvolvido um novo tipo de sistema de membranas líquidas suportadas confinadas em dois filmes perfurados de polímero PET¹⁵. Simultaneamente, estes autores desenvolveram modelos e métodos de simulação que se aplicam a microinterfaces líquido/gel, onde se verifica geometria assimétrica¹⁶ e onde se podem formar interfaces semelhantes a eléctrodos embutidos (*inlaid*), protuberantes (*protruding*) e rebaixados (*recessed*)¹⁷.

Silva *et al* apresentaram¹⁸ um estudo exaustivo das condições optimizadas para trabalhar numa microinterface NPOE(DBS)/água.

5.2 Produtos químicos

Os solventes da fase aquosa e orgânica foram água (Milli-Q, Millipore) e 2-nitrofeniloctiléter, NPOE (Fluka), respectivamente. Os electrólitos da fase orgânica foram tetrafenilborato de tetraoctilamónio, TOATPB, e tetraquis[4-clorofenilborato] de bis(trifenilfosforanilideno)amónio, BTPPATPBCl. Os compostos NaCl, ZnCl₂, RhCl₃, H(AuCl₄).3H₂O e K₂[PtCl₆] foram fornecidos por Merck.

O sal BTPPATPBCl foi preparado por precipitação de soluções equimolares de cloreto de bis(trifenilfosforanilideno)amónio, BTPPACl (Aldrich) e tetraquis[4-clorofenilborato] de sódio, NaTPBCl (Aldrich), numa mistura água/metanol 1:1. Posteriormente, foi feita a recristalização com acetona.

O agente gelificante utilizado foi 1,3,2,4-dibenzilidenosorbitol (DBS) fornecido por Milliken e o ligando foi 5,6-difenil-3-(2-piridil)-1,2,4-triazina, DPT, distribuído por Aldrich (ver fig. 5.1)

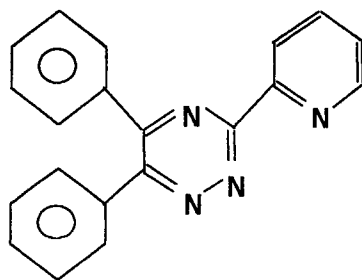


Figura 5.1

Estrutura do ligando DPT: 5,6-difenil-3-(2-piridil)-1,2,4-triazina.

O procedimento para a preparação das soluções gelificadas foi baseado nos resultados apresentados na ref.18. A solução orgânica gelificada foi preparada dissolvendo DBS (1,8 % p/p) numa solução de TOATPB (ou BTPPATPBCl) 10 mM em NPOE, e, por vezes, com o ligando DPT, a cerca de 180°C, com agitação. O gel quente foi, depois, vertido sob o filme perfurado, deixando-se a arrefecer até à temperatura ambiente. A espessura da camada de gel era da ordem dos 2 mm. A solução aquosa auxiliar foi preparada adicionando ágar-ágar (DIFCO) a uma solução aquosa de NaTPB (ou BTPPACl) 10 mM e NaCl 10 mM numa proporção de 1,5 % p/p. Aqueceu-se a mistura a cerca de 100 °C com agitação.

5.3 Instrumentação

Neste trabalho experimental a interface gel/líquido era suportada em 54 furos com um diâmetro individual de $\approx 14 \mu\text{m}$. A preparação dos furos foi efectuada na EPFL (Escola Politécnica Federal de Lausanne), utilizando-se como técnica de perfuração a fotoablação “laser excimer UV” de um filme de poliéster (Milinex) com 12 μm de espessura. A fotoablação consiste na destruição das ligações do polímero num determinado volume e consequente remoção do material orgânico dentro desse volume. Os pormenores técnicos da fotoablação são descritos por Seddon *et al* na ref. 19.

Utilizou-se um potenciostato Autolab Instruments da Ecochemie, para fazer o controlo das variáveis experimentais e aquisição de dados na voltametria cíclica e na cronocoulometria, com ajuda de um software que corre em Windows. Para as medições de impedância electroquímica utilizou-se um potenciostato SI 1287 e “frequency Responce Analyser” 1250, ambos da Solartron Instruments. Os dados obtidos nessas medições foram adquiridos e tratados num sistema computadorizado de aquisição de dados, com software desenvolvido por C. Pereira *et al*²⁰. Os espectros de impedância

foram ajustados aos circuitos equivalentes utilizando o programa EQUICRT, elaborado por Baukamp.

5.4 Procedimento

A fig. 5.2 ilustra a célula de quatro eléctrodos utilizada. A diferença de potencial aplicada à célula, entre os dois eléctrodos de referência, refere-se sempre à diferença de potencial entre o eléctrodo da fase aquosa e o eléctrodo da fase orgânica:

$$V_{ap} = E(aq) - E(org) = \Delta_o^w \phi + \Delta E_{ref} \quad (5.1.)$$

onde ΔE_{ref} depende dos eléctrodos de referência utilizados. V_{ap} refere-se apenas à célula utilizada e necessita de ser transposto para a escala de potencial de Galvani absoluta. Sendo o valor do potencial formal de transferência do ião tetrametilamónio (TMA^+) na interface NPOE/água conhecido e igual a $0,110 \text{ V}^{21}$ e considerando que as energias de Gibbs padrão de transferência do catião tetrafenilarsónio ($TPAs^+$) e anião tetrafenilborato (TPB^-) são iguais; o ião TMA^+ foi adicionado à fase aquosa depois de cada ensaio de maneira a converter todos os valores dos potenciais de meia-onda obtidos, $E_{1/2}$. Estes valores foram depois transpostos para a escala absoluta aplicando a seguinte relação:

$$E_{1/2} - \Delta_o^w \phi_{1/2} = E_{1/2 \text{ TMA}^+} - \Delta_o^w \phi_{1/2 \text{ TMA}^+} \quad (5.2.)$$

onde $\Delta_o^w \phi_{1/2 \text{ TMA}^+}$ está relacionado com $\Delta_o^w \phi_{1/2 \text{ TMA}^+}^{o'}$ através da equação 5.3 aplicada a um eléctrodo de microdisco embutido num sistema de difusão assimétrico¹⁴, como se verá posteriormente:

$$\Delta_o^w \phi_{1/2} = \Delta_o^w \phi^o + \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{D^w}{D^o} \right] + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{4d}{\pi r} + 1 \right) \quad (5.3.)$$

correspondente às situações definidas pelas equações 1.33 e 1.35 apresentadas no 1º capítulo.

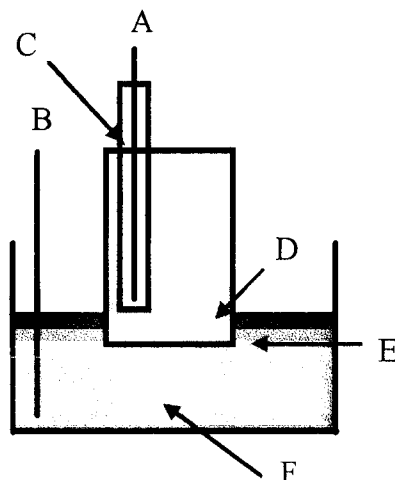


Figura 5.2

Esquema da célula utilizada. A e B são eléctrodos de referência (Ag/AgCl) na fase aquosa e orgânica, respectivamente. D refere-se à fase aquosa auxiliar, e C e F referem-se à fase orgânica e aquosa, respectivamente. E indica onde o filme foi colado.

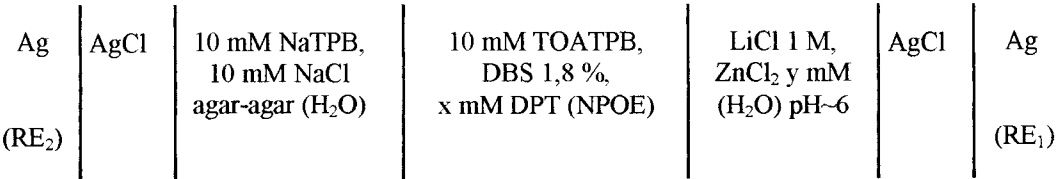
Nos ensaios de cronocoulometria aplicaram-se degraus de potencial cujo potencial inicial correspondia à base da onda de transferência, sem corrente faradaica, e o potencial final correspondia a diferentes potenciais na onda voltamétrica, até ao valor de potencial correspondente à intensidade de corrente máxima da onda voltamétrica. O período de cada um dos degraus foi de 10 s.

Para as medições de impedância, utilizou-se, como sinal de perturbação, um potencial a.c. com amplitude de 20 mV, sobreposto ao potencial d.c. constante aplicado. Realizaram-se as medições de impedância num intervalo de frequências de 0,1 a 20000 Hz, com 15 pontos por década. Cada medição, a um dado potencial, só era feita após 30 segundos do início da aplicação do respectivo potencial, por forma a permitir que o sistema estabilizasse.

5.5 Transferência do ião zinco (II) assistida por DPT

5.5.1 Voltametria cíclica

A célula química utilizada está representada no esquema abaixo:



Na ausência de DPT na fase orgânica e na presença de catião Zn(II), este ião não se transfere da fase aquosa para a fase orgânica, como se ilustra na da fig. 5.3a. Na ausência de catião zinco(II) e contendo DPT no gel, o voltamograma cíclico (fig. 5.3b) mostra um aumento da intensidade de corrente a valores mais positivos de potencial para uma solução ligeiramente ácida (pH ≈ 6), o que é atribuído à transferência assistida de protão pelo DPT da fase aquosa para a fase orgânica.

A neutralização da solução levou a uma diminuição da intensidade de corrente no extremo positivo do potencial. Sendo assim, a pH ≈ 8 não há evidência da transferência

do ligando protonado (fig. 5.3c). Já que esta subida de corrente é suficientemente afastada da correspondente à transferência assistida de Zn(II) por DPT, não interferindo na sua análise, não houve especial cuidado em tamponar as soluções aquosas.

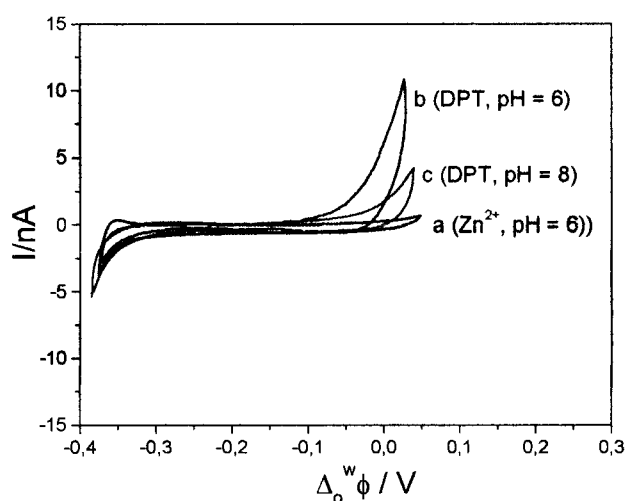
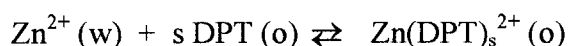


Figura 5.3

(a) Voltamograma cíclico obtido na presença de ZnCl_2 3,0 mM e na ausência de DPT; voltamogramas cíclicos obtidos na presença de DPT 60 mM e na ausência de ZnCl_2 a $\text{pH} \approx 6$ (b) e $\text{pH} \approx 8$ (c). Velocidade de varrimento: 10 mV/s.

A presença simultânea de DPT na fase orgânica e Zn(II) na fase aquosa originou os voltamogramas da figura 5.4a, que mostram haver transferência iônica e cuja forma indica que se obteve uma onda no varrimento para valores mais positivos de potencial e um pico voltamétrico no varrimento em sentido contrário.

A presença simultânea de Zn^{2+} e DPT sugere que o processo de transferência de carga da fase aquosa para a fase orgânica possa ser descrito por:



onde Zn^{2+} representa o íão metálico na fase aquosa, DPT é o ligando na fase orgânica e $\text{Zn}(\text{DPT})_s^{2+}$ é o complexo formado considerando ter s ligandos coordenados.

O facto de a intensidade de corrente na onda voltamétrica nos vários voltamogramas não variar com o aumento da velocidade de varrimento, à excepção da onda correspondente ao voltamograma a 5 mV/s, indica que a intensidade de corrente é praticamente independente da velocidade de varrimento. Por contraste, na figura 5.4b, verificou-se que a intensidade de corrente de pico, observada no sentido negativo do varrimento de potencial, é dependente da raiz quadrada da velocidade de varrimento para valores maiores do que 10 mV/s.

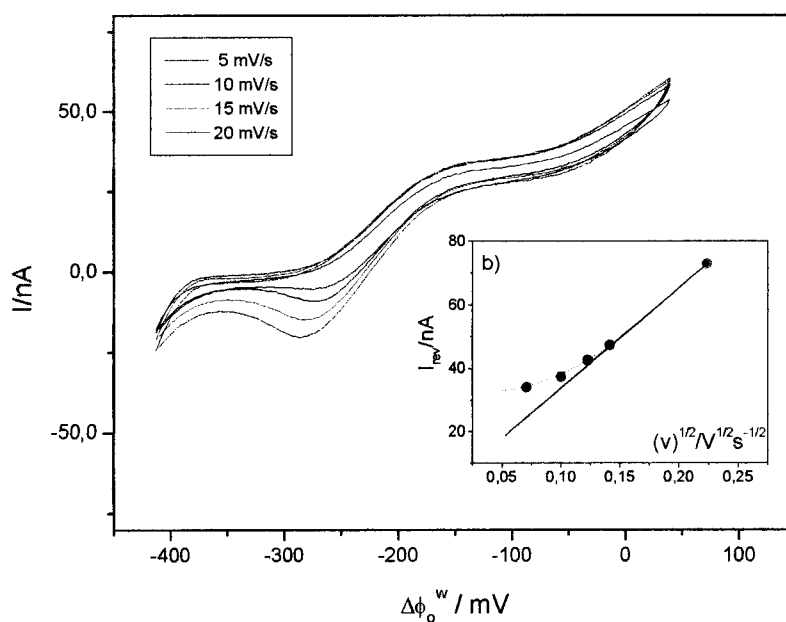


Figura 5.4

a) Voltamogramas cíclicos obtidos na transferência de íão $\text{Zn}(\text{II})$ 0,2 mM facilitada por DPT 60 mM, a várias velocidades de varrimento, (b) gráfico da corrente de pico no varrimento inverso em função do quadrado da velocidade de varrimento.

5.5.1.1 Excesso analítico de ligando

O estudo da transferência iônica facilitada por ligando é simplificado se for utilizado grande excesso de íon metálico ou de ligando. A influência do excesso analítico de agente complexante (DPT) na transferência de íon zinco(II) pode ser observada na fig. 5.5 e fig. 5.7 em que se representam os voltamogramas resultantes da variação da concentração de ligando DPT e catião metálico, respectivamente.

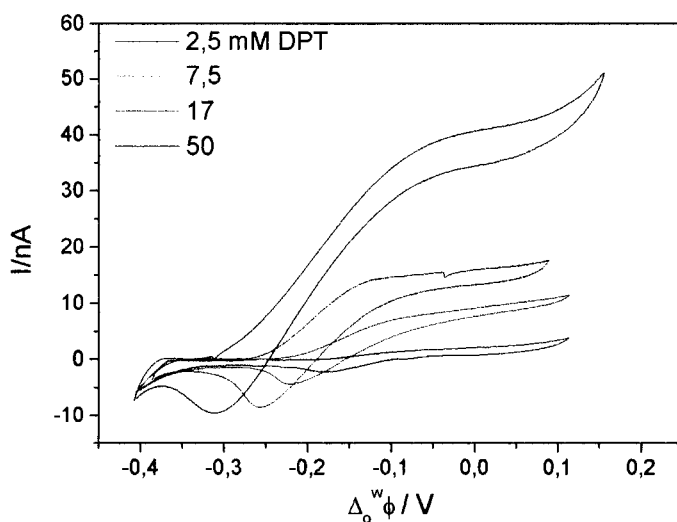


Figura 5.5

Voltamogramas cíclicos correspondentes à transferência de Zn(II) 0.2 mM facilitada por x mM de DPT dissolvido no gel orgânico. Velocidade de varrimento: 10 mV/s.

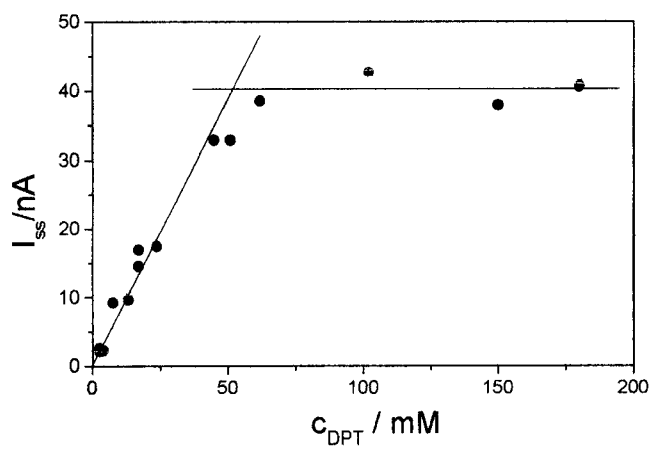


Figura 5.6
Dependência da intensidade de corrente limite da onda voltamétrica na concentração de DPT para a transferência de íon zinco(II) 0,2 mM.

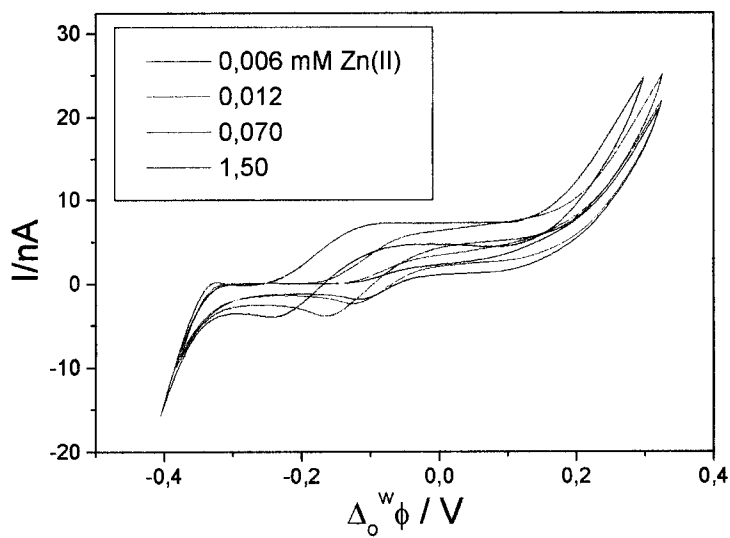
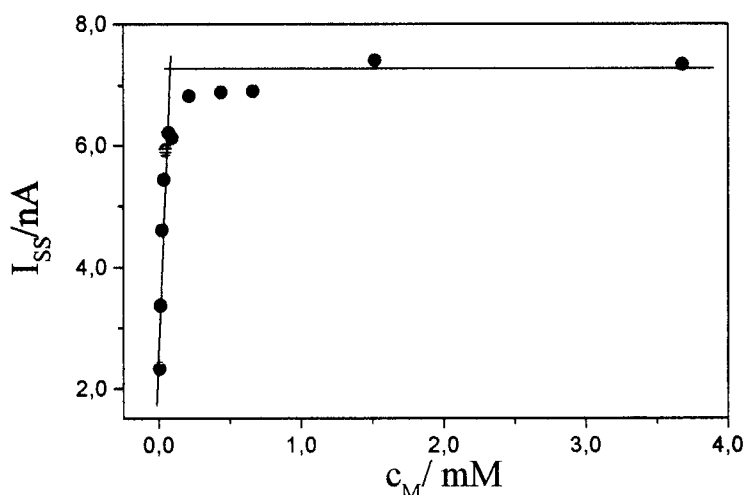


Figura 5.7
Voltamogramas cíclicos correspondentes à transferência de x mM de Zn(II) facilitada por 10 mM DPT. Velocidade de varrimento: 10 mV/s.

**Figura 5.8**

Dependência da intensidade de corrente limite da onda voltamétrica na concentração de íon metálico na transferência facilitada por DPT 10 mM

A dependência da intensidade de corrente limite na concentração de DPT está apresentada na fig. 5.6. Embora todos os pontos representados correspondam a excesso analítico de ligando, observam-se duas regiões de comportamento diferente da intensidade de corrente com a concentração. Os resultados indicam que só acima de um excesso de ≈ 300 de ligando, a intensidade de corrente limite se torna independente da concentração de ligando. Nestas condições verifica-se que a intensidade de corrente é limitada pela difusão de metal na fase aquosa. Resultados similares foram obtidos para a dependência de i_{ss} com c_M representado na figura 5.8 (de valores retirados da figura 5.7) onde, também, duas regiões com comportamento diferentes são visíveis.

As fig. 5.6 e 5.8 indicam que a intensidade de corrente só é independente da concentração de ligando com excesso analítico de cerca de 300, sendo este resultado importante para qualquer aplicação analítica posterior, pois a razão de concentrações mais alta que se pode utilizar é $c_L/c_M \approx 300$.

5.5.1.2 Caracterização do complexo formado

A forma dos voltamogramas na figura 5.4 permite sugerir que, no varrimento para potenciais mais positivos, o processo de transferência de massa corresponde a um fluxo convergente. A intensidade de corrente limite na onda está assim associada à difusão correspondente aos iões metálicos na fase aquosa, podendo-se, nesta situação, aplicar o formalismo de um microeléctrodo de disco embutido¹⁶.

No entanto, no varrimento para potenciais mais negativos, a intensidade de corrente está associada a difusão do ligando ou complexo na fase orgânica. A tempos curtos, a reacção de transferência iónica deverá ser principalmente controlada por fluxo linear do ligando no microfuro, o que explica o aparecimento de um pico voltamétrico no voltamograma; e a tempos mais longos (velocidade de varrimento < 10 mV/s) haverá um domínio do fluxo de difusão esférica fora do furo, o que permite atingir um estado estacionário¹⁶. Neste caso, é possível aplicar-se o formalismo de um microeléctrodo de disco rebaixado. (ver figura 1.11d do 1º capítulo).

No caso de grande excesso de ligando e a velocidade de varrimento baixa (10 mV/s), a relação entre o potencial de meia-onda da transferência de um complexo carregado, $\Delta_o^w \phi_{1/2}$, e a concentração de ligando, c_L , para um modelo de interface rebaixada, é descrita como ²²:

$$\Delta_o^w \phi_{1/2} = \Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^o + \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{D_{M^{z+}}}{D_{ML_s^{z+}}} \right] + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{4d}{\pi r} + 1 \right) - \frac{RT}{zF} \ln \left(\beta_s^o c_L^s \right) \quad (5.4.)$$

onde z é a carga do complexo, s é o numero estequiométrico de ligandos, $\Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^o$ é o potencial de transferência simples de $Zn(II)$ e $D_{M^{z+}}$ e $D_{ML_s^{z+}}$ são o coeficiente de difusão do ião metálico na fase aquosa e do complexo na fase orgânica, respectivamente. β_s^o é a constante de associação do complexo formado.

A relação entre os valores experimentais de $\Delta_o^w \phi_{1/2}$ e $\log c_L$ (ver fig. 5.9) pode ser razoavelmente descrita por uma recta com declive 88 mV/década que, na hipótese da eq. 5.4 ser aplicável, corresponde à razão s/z de 3/2. Estes resultados apontam para a transferência de $Zn(II)$ assistida por DPT através da formação de um complexo 1:3 duplamente carregado. A formação de um complexo $[Zn(DPT)_3]^{2+}$ é também referida no estudo da transferência do ião $Zn(II)$ assistida por DPT numa macrointerface nitrobenzeno/água²³.

A constante de associação β_3^o do complexo foi determinada através da representação gráfica da fig. 5.9 e recorrendo à equação 5.4. $\Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^o$ foi calculado por voltametria de onda quadrada sem o electrólito de suporte aquoso e adicionando $ZnCl_2$ e TEACl na fase aquosa. Utilizando o valor de $\Delta_o^w \phi_{TEA^+}^o = 36$ mV encontrado na literatura¹⁴ para a interface NPOE/água, o valor determinado para o potencial formal de transferência de ião $Zn(II)$ numa interface NPOE/água foi $\Delta_o^w \phi_{Zn^{2+}}^o = 489$ mV.

O valor de $\log \beta_3^o$ obtido ($\log \beta_3^o = 28$) é significativamente menor que o valor encontrado na literatura para o mesmo complexo numa macro/interface nitrobenzeno/água ($\log \beta_3^o = 36$ ²³). Esta diferença não deve ser exclusivamente atribuída à influência do solvente orgânico na constante de associação do complexo. No entanto encontraram-se na literatura valores de $\log \beta_3^o$ de outros complexos da mesma ordem de grandeza, nomeadamente na transferência electroassistida de ião cobre (II) por 6,7-dimetil-2,3-di(2-piridil)quinoxalina numa interface 1,2-DCE/água que forma um complexo 1:3 de carga +2 e cujo valor $\log \beta_3^o$ referido é 26,0²⁴.

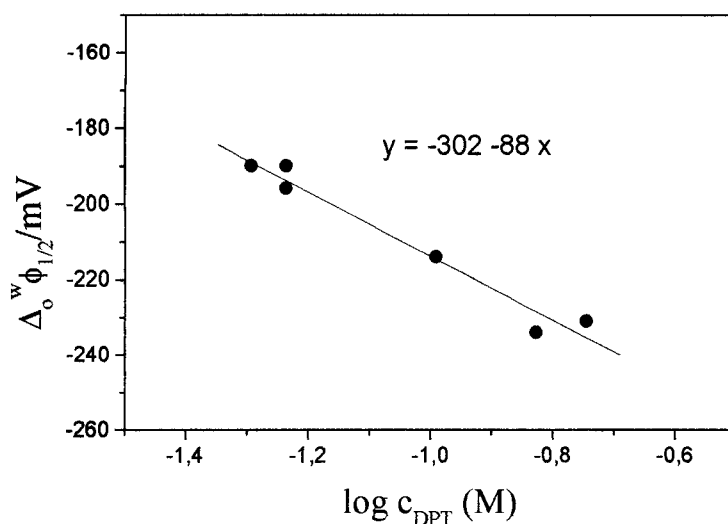


Figura 5.9

Dependência do potencial de meia-onda no log C_{DPT} , com excesso analítico de ligando acima de 300. $c_L > 50$ mM e $c_M = 0,2$ mM.

Quando $c_L < 50$ mM, os resultados são compatíveis com a situação de excesso de metal. De acordo com o modelo de transferência anteriormente referido a relação entre $\Delta_o^w \phi_{1/2}$ e a concentração das espécies envolvidas na complexação deve ser expressa pela equação 5.5 válida para o caso em há excesso de metal e com formação de um só complexo, ML_s^{z+} .

$$\Delta_o^w \phi_{1/2} = \Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \beta_s^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{D_L}{D_{ML_s^{z+}}} \right] - (s-1) \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{c_L}{2} \right] - \frac{RT}{zF} \ln (s|c_M|) \quad (5.5.)$$

A dependência dos valores experimentais de $\Delta_o^w \phi_{1/2}$ com o log c_L pode ser razoavelmente descrita por uma recta com declive negativo (apresentada na fig. 5.10) e

cujo valor (-60 mV/década) permite estimar $s=3$ e $z=+2$ já que $(s-1)/z \approx 1$, na hipótese da eq. 5.5 ser aplicável.

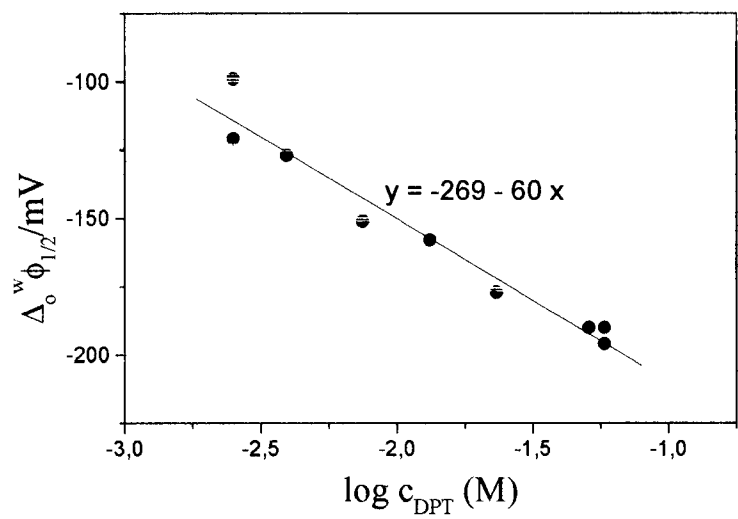


Figura 5.10
Dependência do potencial de meia-onda com $\log [DPT]$ em condições de excesso de metal. $c_L > 50$ mM e $c_M = 0,2$ mM.

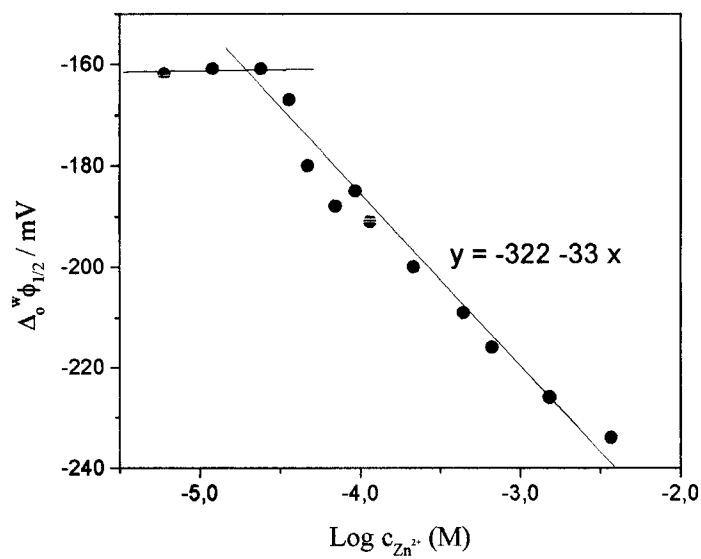


Figura 5.11
Dependência do potencial de meia-onda com $\log C_{Zn(II)}$. As mesmas condições da fig. 5.6. $C_{DPT} = 10$ mM.

Dois outros resultados comprovam que a carga do complexo é duplamente positiva: a representação de $\Delta_o^w \phi_{1/2}$ em função de c_M (equação 5.5) na fig. 5.11 apresenta, na condição de excesso de metal, uma recta com declive ≈ -30 mV/década correspondente a $-RT/zF$; e aplicando o critério de Tomes ($[E_{3/4} - E_{1/4}] = 59/z \text{ mV}^{25}$) às ondas voltamétricas da figura 5.5, ($c_L/c_M > 300$), os valores correspondentes de $E_{3/4} - E_{1/4}$ são cerca de 30 mV.

Na hipótese admissível de que a interface gelificada se comporta como um microelectrodo de disco embutido, no caso do sistema limitado pelo transporte de massa do ião zinco(II), onde há um domínio da difusão esférica, a intensidade de corrente de estado estacionário pode ser descrita pela equação 5.6.

$$I_{ss}^{w \rightarrow o} = 54 \left(4 r z F c_{Zn^{2+}} D_{Zn^{2+}} \right) \quad (5.6.)$$

em que I_{ss} é a intensidade de corrente de estado estacionário, 54 é o número de furos, $D_{Zn^{2+}}$ é o coeficiente de difusão do ião zinco(II) e r é o raio de cada furo.

O coeficiente de difusão de Zn^{2+} na fase aquosa foi calculado usando o declive da recta da figura 5.7 e equação 5.6, considerando a formação de um complexo duplamente carregado. O valor obtido para o coeficiente de difusão do ião metálico, usando a equação 5.6 sem qualquer correcção ($5,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), é mais baixo que o encontrado na literatura²⁶, $7,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ em 1M de KCl. Este facto pode ser explicado por a área real dos furos ser menor que a ajustada aquando da ablação, devido à irregularidade da forma dos furos.

De maneira a ultrapassar este problema foi feita uma correcção usando a equação 5.6 e utilizando TMA^+ como ião referência. O valor do coeficiente de difusão do ião TMA^+ foi encontrado na literatura²⁷. O valor do coeficiente de difusão obtido com esta correcção foi $8,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

O coeficiente de difusão de DPT no gel foi determinado através da eq.5.7 que foi expressa a partir da eq. 1.33 para um complexo de estequiometria 1:3 e carga +2, para o caso de sistema limitado pelo transporte de massa do ligando, considerando corrente de estado estacionário (velocidade de varrimento=10 mV/s) e profundidade de 12 µm no microfuro. A equação 5.7 é referida por H. J. Lee e colaboradores na transferência facilitada de metais alcalinos por éteres-coroa numa microinterface gelificada¹⁴.

$$I_{ss,r}^{o \rightarrow w} = 54 \left(\frac{4z}{s} F c_{DPT} D_{DPT} r \left(\frac{\pi r}{\pi r + 4d} \right) \right) \quad (5.7.)$$

onde d é a profundidade do microfuro (12 µm) e 54, o número de furos do filme. O coeficiente de difusão de DPT em DBS 1,8% - NPOE obtido foi $2,2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Este valor é da mesma ordem da grandeza do obtido pelos autores referidos anteriormente para o coeficiente de difusão do éter-coroa DB18C6 num gel PVC-NPOE que foi, aproximadamente, $2,7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Numa solução aquosa contendo ião cloreto, o ião Zn(II) pode coexistir na presença dos seus clorocomplexos. A eventual influência que estes clorocomplexos possam ter no processo global da transferência de ião zinco(II), nomeadamente dificultando a complexação com DPT ou alterando a estequiometria ou a carga do complexo formado, foi avaliada variando-se a concentração de LiCl entre 1000 mM e 0,7 mM.

A fig. 5.12 mostra alguns dos voltamogramas cíclicos obtidos, onde se observa o efeito da variação da concentração de ião cloreto no limite do intervalo de polarização para valores de potencial mais negativos. É visível que não há efeito na intensidade de corrente limitada por difusão ou no potencial de meia onda pela diminuição da concentração de ião cloreto na solução aquosa, indicando que os clorocomplexos de zinco que poderão existir em solução aquosa não afectam o processo de transferência do ião zinco(II) facilitada por DPT.

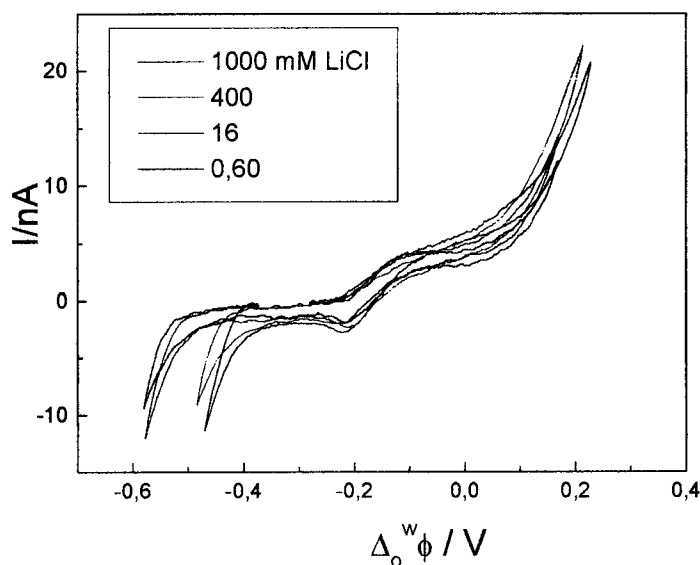


Figura 5.12

Voltamogramas cíclicos correspondentes à transferência de 0,006 mM de ZnCl_2 facilitada por 10 mM DPT, em diferentes concentração de LiCl (x mM). Velocidade de varrimento 10 mV/s.

5.5.2 Impedância electroquímica

Fizeram-se medições de impedância de 20000 Hz a 0,1 Hz a vários potenciais em volta do potencial de meia-onda de transferência do complexo $[\text{Zn}(\text{DPT})_3]^{2+}$ para concentrações de DPT de 7,5 mM a 150 mM mantendo a concentração do ião zinco(II) constante e igual a 0,2 mM.

A fig. 5.13 mostra os gráficos de Bode obtidos na transferência assistida de zinco(II) 0,2 mM por DPT 7,5 mM a vários potenciais. Nestas condições, e de acordo com o referido anteriormente, considera-se que o sistema se comporta como em excesso de ião metálico. Os espectros são constituídos por um semicírculo ligeiramente achatado e por uma zona que aparenta ser a parte inicial de outro semicírculo.

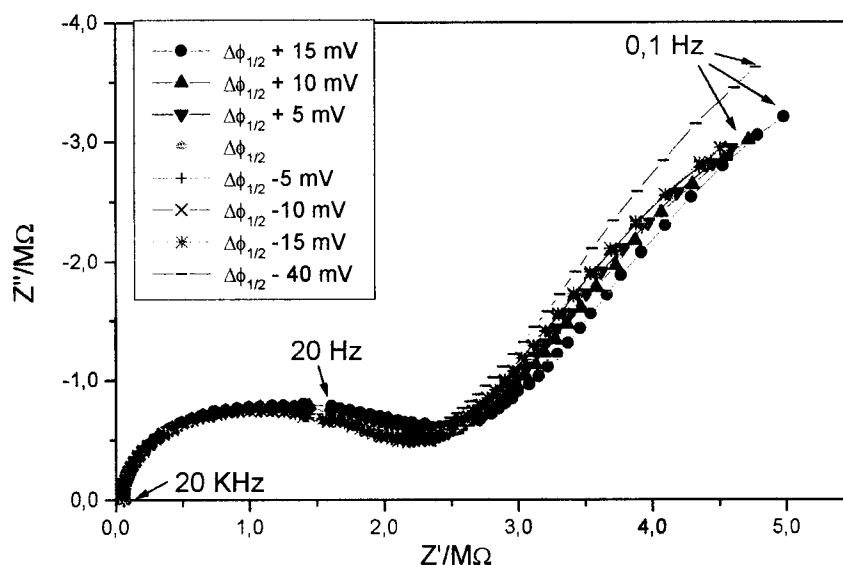


Figura 5.13

Espectros de impedância obtidos a vários potenciais na transferência de zinco(II) 0,2 mM assistida por DPT 7,5 mM.

Tal como se referiu no capítulo 1, P. D. Bettie *et al*²⁸ propuseram um circuito equivalente para este tipo de interfaces apresentado na fig. 1.16. Utilizando este circuito fizeram-se ajustes dos espectros experimentais de modo a obterem-se os parâmetros indicados. Não se conseguiu ajustar satisfatoriamente o circuito a todos os pontos experimentais, mas após várias tentativas verificou-se que este circuito se ajustava adequadamente aos pontos correspondentes aos valores de frequência entre 20 Hz e 0,1 Hz. A independência dos valores de impedância a frequências maiores que 20 Hz com o potencial e a concentração de DPT leva a admitir que se trata de um artefacto de medição, tal como foi sugerido por F. Silva *et al*²⁹.

Fizeram-se ajustes aos espectros obtidos em condições de razão metal/ligando correspondentes a excesso de metal e excesso de ligando. Apresentam-se, na tabela 5.1, os valores dos parâmetros obtidos no ajuste dos espectros obtidos em diferentes

concentrações de DPT e na zona de potencial de meia-onda correspondentes à transferência do complexo formado.

C_{DPT}/mM	C_g/Fcm^{-2} $\times 10^{10}$	$R_s/M\Omega$	C_{film}/Fcm^{-2} $\times 10^8$	R_{tc}/Ω $\times 10^{-5}$	R_{nl}/Ω $\times 10^{-6}$	Q/Ω^{-1} $\times 10^7$	n
7,5	7,8	1,5	3,4	6,0	17	3,4	0,71
17	6,4	1,7	1,7	6,2	10	2,8	0,55
23	6,5	2,4	4,4	4,2	17	6,9	0,62
45	5,2	2,3	4,0	2,8	46	8,3	0,48
60	6,0	2,3	3,3	3,3	11	7,7	0,49
$1,5 \times 10^2$	4,2	2,4	0,60	3,8	10	5,1	0,56

Tabela 5.1

Parâmetros obtidos no ajuste dos espectros de impedâncias no potencial de meia-onda da transferência do ião zinco facilitada por DPT, pelo circuito equivalente da fig. 1.16.

As oscilações de alguns destes resultados poderão ser devidos à eventual diferença de rugosidade da superfície do gel que altera o valor da sua área. C_g , que corresponde à capacidade geométrica associada à configuração da célula, é aproximadamente igual para todos os resultados, o que não é surpreendente dado que o arranjo experimental foi o mesmo. À excepção de dois valores, a resistência da solução, R_s , é praticamente constante, devido ao facto de a composição electrolítica do gel ser a mesma. C_{film} , correspondente à capacidade do filme, está em paralelo com a capacidade da dupla camada, pelo que esta última não se consegue determinar separadamente. O valor de n, que está associado a Z_{cpe} , é aproximadamente 0,5, sendo Z_{cpe} uma impedância de Warburg.

A relação da resistência de transferência de carga com a concentração de DPT está representada na fig. 5.14. Verifica-se que, de uma maneira geral, o valor de R_{tc} diminui

com o aumento de concentração de DPT, ficando praticamente constante a $c_{DPT} > 50$ mM, Este resultado indica que, quando a relação metal/ligando corresponde a situação de excesso de metal, a lei de velocidade está dependente da concentração de DPT, por uma ordem maior que um, enquanto que, quando a relação metal/ligando corresponde a situação de excesso de ligando, a lei de velocidade é independente da concentração de DPT, de acordo com uma lei cinética de pseudo-1ª ordem dependente da concentração do ião zinco(II).

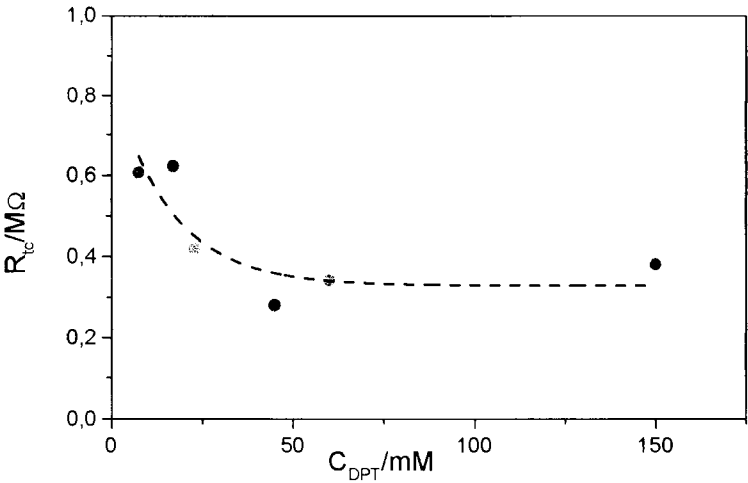


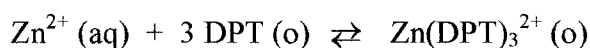
Figura 5.14
Gráfico de resistência de transferência de carga em função da concentração de DPT na fase orgânica. A concentração de Zn^{2+} é 0,2 mM. Valores obtidos no potencial de meia-onda.

De acordo com o exposto no capítulo 1, pode calcular-se a constante de velocidade do passo de transferência de carga através de uma microinterface, utilizando a relação desenvolvida por Murtomaki, eq. 1.72:

$$R_{tc} = \frac{RT}{z^2 F^2 A c_{Zn^{2+}} k^s} \quad (1.72)$$

A relação expressa na eq. 1.72 é adequada nas seguintes condições:

- 1) A reacção de transferência iónica ser interfacial, isto é, descrita pela seguinte equação.



- 2) Haver grande excesso de ligando, de modo a que a lei cinética seja de pseudo-1º ordem
- 3) A transferência ocorra através da formação de um só complexo, neste caso de estequiometria 1:3 e carga +2.

Os valores no gráfico da fig. 5.14 mostram claramente que, quando a concentração de DPT é superior a 50 mM, estas condições são verificadas, pelo que se optou por calcular um valor médio de R_{tc} do qual se obteve o valor de k^s de $0,059 \text{ cm s}^{-1}$, aplicando a equação 1.72 anteriormente referida e sendo a concentração do ião zinco(II) igual a 0,2 mM.

5.5.3 Cronocoulometria

Na sequência do estudo de transferência iónica em macrointerfaces, também se utilizou a técnica da cronocoulometria para estudar a transferência de iões em microinterfaces. Na cronocoulometria as hipóteses admitidas quanto à reacção de transferência são obviamente as mesmas que as referidas na medição de impedâncias; e a

selecção dos parâmetros experimentais foi feita de modo a haver um grande excesso de DPT, assegurando uma lei de velocidade de pseudo-1ª ordem.

As condições experimentais resumem-se de acordo com o esquema seguinte:

Ag (RE ₂)	AgCl	10 mM NaTPB, 10 mM NaCl, agar-agar (H ₂ O).	10 mM TOATPB, DBS 1,8 %, 10 mM DPT (NPOE)	LiCl 1 M DPT 150 mM, ZnCl ₂ 0,1 a 0,4 mM (H ₂ O) pH~6	AgCl	Ag (RE ₁)
--------------------------	------	--	--	--	------	--------------------------

Escolheu-se um potencial inicial do degrau correspondente a um valor de base onde a ocorrência de transferência iónica era desprezável e o potencial final era sucessivamente mais positivo, começando na base da onda volumétrica.

Na figura 5.15 representa-se o gráfico da carga Q em função do tempo t correspondente a vários degraus para potenciais da onda de transferência, relacionado com a experiência de transferência de Zn(II) 0,097 mM facilitada por DPT 150 mM.

Como foi referido no subcapítulo 1.2.2.3, a equação do transiente de carga para um regime de difusão misto (convergente na fase aquosa e linear na fase orgânica) não pode ser obtida por transformada de Laplace. Para se estudar o processo de transferência de carga considerou-se que a transferência facilitada do ião zinco(II) podia ocorrer por

1. um regime de difusão linear nas duas fases;
2. um regime de difusão convergente nas duas fases.

No caso em que o processo envolve difusão linear, a relação da carga com o tempo é descrita pela equação 1.59b que, reajustada, corresponde à equação 5.8.

$$Q = m \sqrt{t} - b \quad (5.8.)$$

$$\text{sendo } m = \frac{2zAk_f c}{H_1 \sqrt{\pi}} \text{ e } b = \frac{zAk_f c}{H_1^2} \quad (5.9.)$$

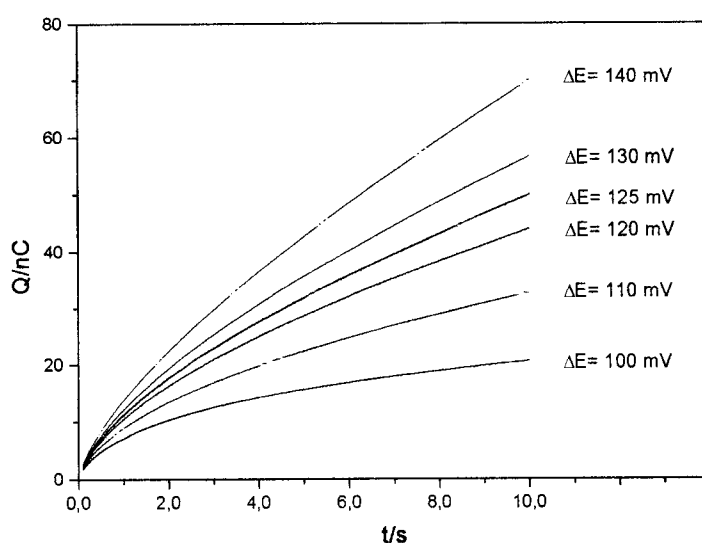


Figura 5.15

Cronocoulograma correspondente a vários degraus de potencial, no sistema com ZnCl_2 0,097 mM e DPT 150 mM. O degrau até ao potencial de meia-onda da transferência corresponde a $\Delta E = 140$ mV.

A equação 5.8 mostra que, nas condições consideradas, deverá existir uma relação linear entre a carga transferida e a raiz quadrada do tempo. Esta relação linear verifica-se nos tempos mais curtos dos resultados experimentais apresentados na fig. 5.15 (correspondentes aos primeiros 7 pontos), e que se mostram na fig.5.16. Do declive e ordenada na origem destas representações gráficas retiraram-se os valores da constante de velocidade electroquímica aparente, correspondente à reacção directa, k_f .

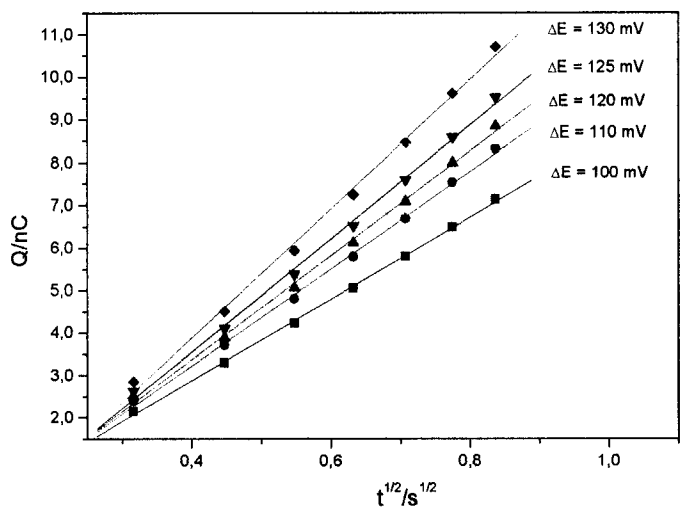


Figura 5.16
Representação gráfica de Q em função de $t^{1/2}$ para a transferência facilitada de íon zinco(II), a vários degraus de potencial, no sistema com ZnCl_2 0,097 mM e DPT 150 mM.

Os valores de k_f calculados dependem linearmente do potencial final do degrau aplicado (fig. 5.17), sugerindo que a transferência do íon metálico ocorre por um processo cinético tipo Butler-Volmer, de acordo com o referido nos capítulos 1 e 3:

$$k_f = k^s \exp [\alpha z f (E_i - E^{o'})] \exp (\alpha z f \Delta E) \tag{5.10.}$$

A equação 5.10 traduz a relação linear entre $\ln k_f$ e ΔE com declive de $\alpha z f$ e ordenada na origem igual a $\ln (k_s \exp[\alpha z f (E_i - E^{o'})])$, sendo $\Delta E = E_f - E_i$ a amplitude do degrau de potencial, E_i e E_f o potencial inicial e final da experiência, $E^{o'}$ o potencial formal de transferência iônica, k_s a constante de velocidade padrão aparente, z a carga do íon zinco(II) e α o coeficiente de carga aparente.

Os valores de k_s e α obtidos foram $16,8 \text{ cms}^{-1}$ e 0,07, respectivamente. O valor obtido da constante de velocidade é significativamente maior que os encontrados para

transferência de outros íons através de microinterfaces, apesar de, como foi referido no capítulo 3, estes valores variarem muito com o método e as condições experimentais.

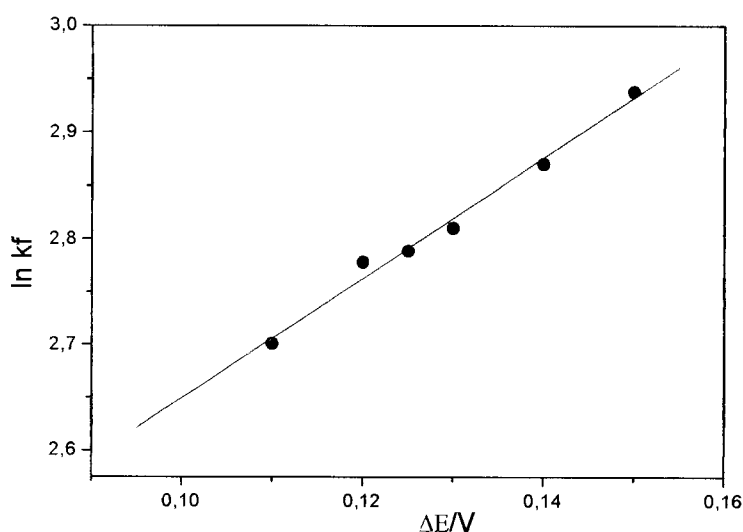


Figura 5.17

Dependência de $\ln k_f$ em ΔE para a transferência de íon $Zn(II)$ 0,097 mM assistido por DPT 150 mM, se esta ocorrer por um regime de difusão linear

Sendo assim, analisaram-se os resultados na hipótese de que a transferência facilitada do íon zinco(II) ocorria por um regime de difusão convergente.

Para obter o valor da constante de velocidade electroquímica aparente, k_f , aplicou-se, desta vez, a equação 1.60b que considera apenas a difusão convergente. Os valores da dependência de Q em t representados na fig. 5.15 foram ajustados a esta equação e corresponderam a coeficientes de correlação entre 0,999 e 0,999999. Um destes exemplos está apresentado na fig. 5.18, correspondente ao degrau de potencial para o potencial de meia-onda, na transferência de zinco 0,097 mM facilitada por DPT 150 mM. Com todos estes ajustes foi possível determinar valores de k_f para os valores do potencial final dos degraus.

A relação entre os valores obtidos de k_f e o potencial final do degrau aplicado apresentou-se sempre linear de acordo com a equação 5.10 e como se apresenta na fig. 5.19 para a transferência assistida de Zn^{2+} 0,097 mM. Esta linearidade foi obtida para todos os valores da concentração de Zn^{2+} utilizados. Os valores de k_s e α assim obtidos foram $0,053 \text{ cm s}^{-1}$ e 0,14, respectivamente.

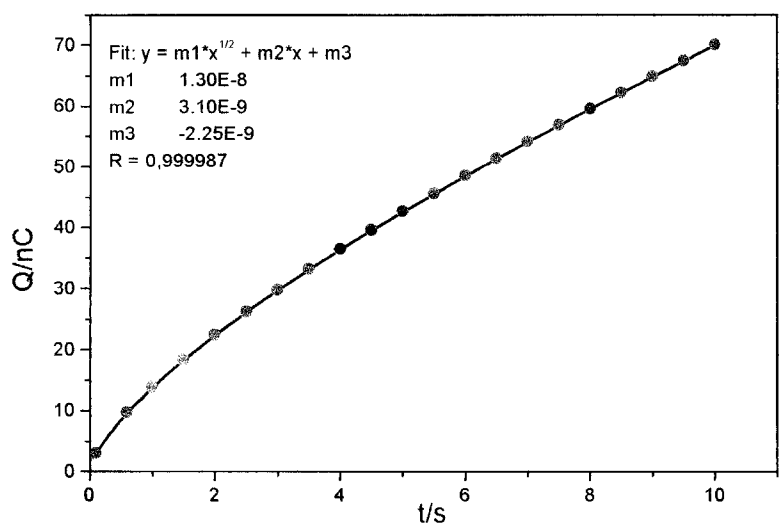


Figura 5.18
Cronocoulograma correspondente ao degrau para o potencial de meia-onda da transferência de zinco(II) 0.097 mM facilitada por DPT 150 mM, e linha de ajuste.

Como já foi referido no capítulo 3, onde se apresentou a tabela 3.1 com os valores das constantes de velocidade encontrados na literatura correspondentes ao processo de transferência do ião TEA^+ , tanto em macro como em microinterfaces, a amplitude dos valores das constantes de velocidade de transferência de um mesmo ião é muito grande e varia de acordo com o método utilizado. No entanto, apesar dos estudos apontarem para uma cinética de transferência iónica mais rápida ($k_s > 1 \text{ cm s}^{-1}$), os estudos mais recentes apresentam valores na ordem de $0,5 \text{ cm s}^{-1}$. Assim, o valor da constante de velocidade obtido na cronocoulometria, considerando que o regime de difusão da espécie carregada é linear, $16,8 \text{ cm s}^{-1}$, foi bastante mais alto que os encontrados na literatura.

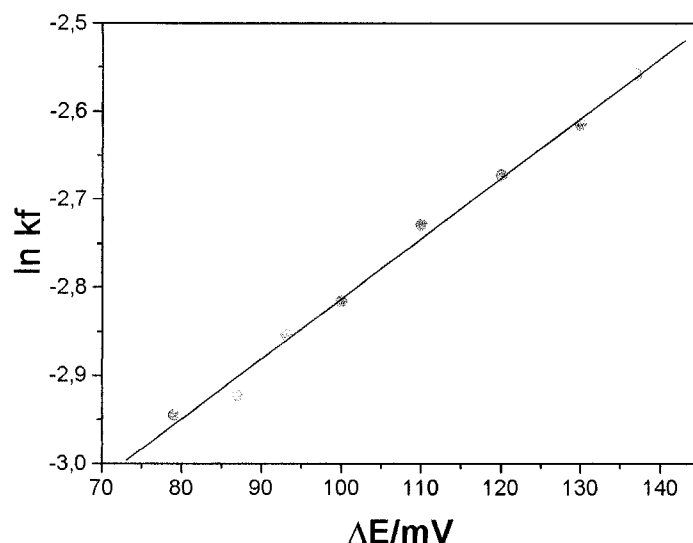


Figura 5.19

Dependência de $\ln k_f$ em ΔE para a transferência de íão Zn(II) 0,097 mM assistido por DPT 150 mM, se esta ocorrer por um regime de difusão convergente

Os valores obtidos, tanto por espectroscopia de impedância como por cronocoulometria, considerando que o regime de difusão da espécie carregada é convergente, 0,059 e 0,053 cm s^{-1} , foram semelhantes entre si e cerca de metade da constante de velocidade obtida por Samec *et al*³⁰ na transferência de TEA^+ numa interface NPOE/água, 0,09 cm s^{-1} , utilizando espectroscopia de impedâncias. Este facto parece indicar que a transferência electroassistida é mais lenta que a transferência simples.

Como não existe solução analítica para a situação que envolve difusão mista (linear e convergente) não é possível comentar com profundidade os resultados encontrados.

5.5.4 Conclusões

Neste estudo demonstrou-se que:

- ✓ Quando a fase orgânica é gelificada, a observação do processo limitado por difusão da espécie iónica em solução requer que o excesso de ligando na fase orgânica seja bastante elevado (cerca de 300). Este facto deve-se ao baixo coeficiente de difusão do ligando na fase gelificada ($D_{DPT} = 2,2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).
- ✓ A transferência assistida de ião Zn(II) por DPT ocorre com a formação de um complexo 1:3 de carga +2, sem efeito significativo dos clorocomplexos de zinco(II) no processo de transferência.
- ✓ Na impossibilidade de se utilizar um tratamento analítico adequado à situação em causa, por não haver possibilidade de reverter a transformada de Laplace, analisaram-se os resultados cronocoulométricos com duas hipóteses: considerando-se um regime de difusão linear e um regime de difusão convergente. Dos cálculos efectuados obtiveram-se valores de constante de velocidade iguais a $16,8 \text{ cm s}^{-1}$, na primeira hipótese, $0,053 \text{ cm s}^{-1}$, na segunda. Este último valor é semelhante ao obtido por espectroscopia de impedância ($0,059 \text{ cm s}^{-1}$).

5.6 Transferência de iões metálicos preciosos

5.6.1 Voltametria cíclica

A transferência de iões de metais preciosos foi estudada por voltametria cíclica de acordo com o esquema seguinte:

Ag (RE2)	AgCl	1 mM BTTPACl, 10 mM LiCl (H ₂ O)	5 mM BTTPATPBCl, DBS 1,8 %, (NPOE)	LiCl 100 mM, ião metálico x mM (H ₂ O) pH ~3	AgCl	Ag (RE1)
-------------	------	---	--	---	------	-------------

Para valores de pH de solução aquosa ácida observa-se, na ausência de outra espécie que transfira, um pequeno pico que se atribui à transferência de NPOE protonado. Todavia este facto não afecta o estudo da transferência de iões de metais preciosos.

Ensaíram-se as transferência simples dos iões metálicos preciosos, Rh(III), Pt(IV) e Au(III), em meio fortemente clorídrico.

Em solução aquosa, a pH $\approx$ 3, o composto RhCl₃ sofre uma dissociação incompleta originando os iões RhCl₂⁺ e RhCl₄⁻ ³¹. Na presença de RhCl₃ na fase aquosa, o voltamograma cíclico não apresenta um pico de transferência de nenhum dos iões formados, sendo semelhante ao obtido na ausência de RhCl₃ (ver fig. 5.20).

O composto H(AuCl₄) dissocia-se em solução clorídrica formando o ião AuCl₄⁻ e o composto K₂(PtCl₆) origina o ião PtCl₆²⁻. A fig. 5.21 mostra os voltamogramas cíclicos

obtidos para a transferência de ião AuCl_4^- directamente da fase aquosa para a fase orgânica, com diferentes valores de concentração.

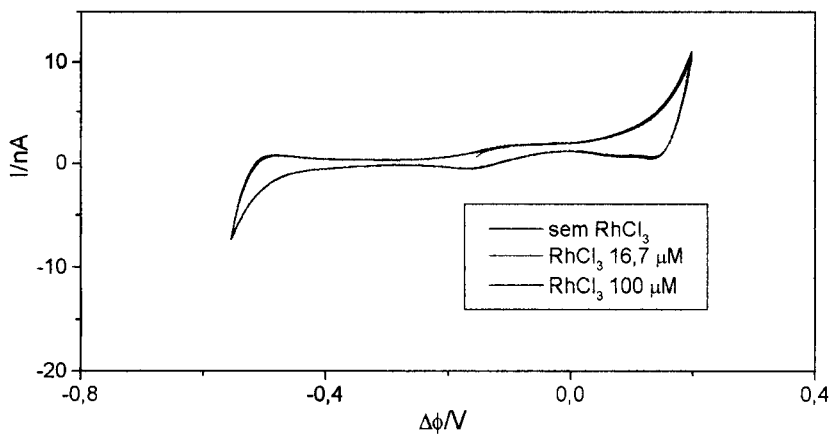


Figura 5.20
Voltamogramas cíclicos obtidos na ausência e presença de Rh(III) na fase aquosa. $v = 10 \text{ mV/s}$.

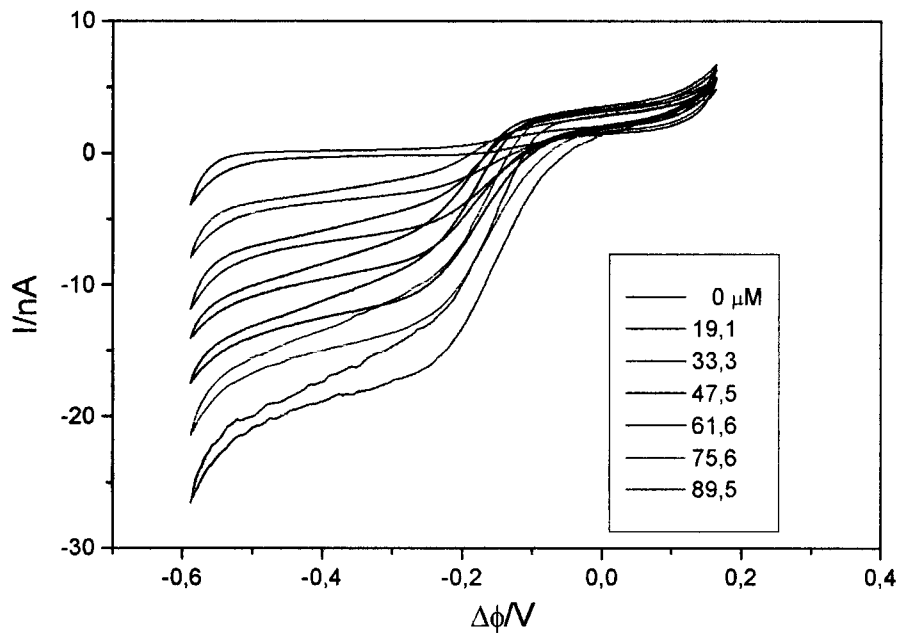


Figura 5.21
Voltamogramas cíclicos obtidos pela adição de ião AuCl_4^- à solução aquosa. $v = 10 \text{ mV/s}$.

No varrimento no sentido dos potenciais mais negativos, a ausência de pico nos voltamogramas, bem como o pequeno efeito da velocidade de varrimento na intensidade de corrente limitada por difusão, são indicativos da ocorrência de um processo de transporte por difusão convergente da fase aquosa para a fase orgânica.

Por contraste, o varrimento no sentido dos potenciais mais positivos mostra um voltamograma com um pico que cresce linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varrimento para valores de velocidade de varrimento razoavelmente altas, correspondentes a uma reacção de transferência iónica controlada por fluxo linear do ligando no microfuro. Tal como observado na transferência de Zn(II) assistida por DPT, a tempos mais longos (velocidade de varrimento $< 10 \text{ mV/s}$) há domínio do fluxo de difusão convergente fora do furo, o que permite atingir um estado estacionário¹⁶ (ver fig. 5.22).

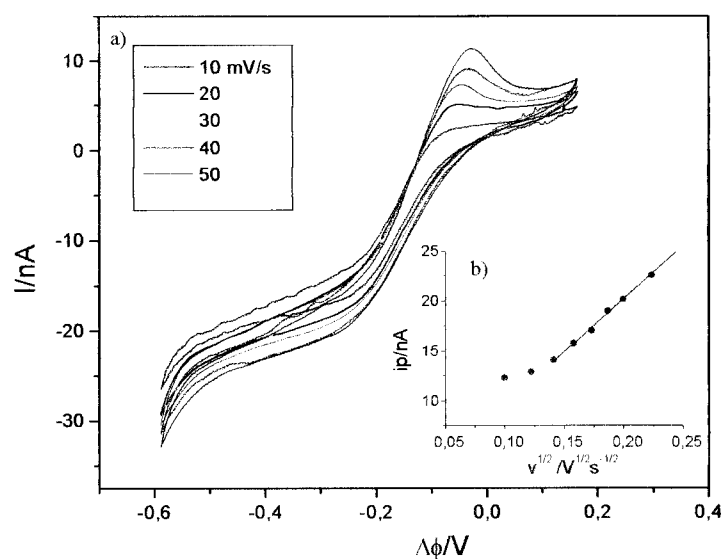


Figura 5.22

(a) Voltamogramas cíclicos da transferência do ião AuCl_4^- 90 mM a várias velocidades de varrimento; (b) gráfico da corrente de pico no varrimento directo em função do quadrado da velocidade de varrimento.

A relação entre a intensidade de corrente do estado estacionário medida no sentido dos potenciais mais negativos e a concentração de AuCl_4^- é linear como se mostra na fig. 5.23. Esta relação pode ser descrita pela equação 1.32, ou, para o caso da transferência simples do ião AuCl_4^- , pela equação 5.11.

$$I_{ss}^{w \rightarrow o} = 54 \left(4rzF c_{\text{AuCl}_4^-} D_{\text{AuCl}_4^-} \right) \quad (5.11.)$$

Através desta equação e utilizando o declive da recta do gráfico da fig. 5.23, determinou-se o valor do coeficiente de difusão do anião AuCl_4^- . Novamente se fez a correcção da área referida anteriormente (sub.capítulo 5.5.1.2) para a transferência de ião zinco assistida por DPT e utilizando TMA^+ como ião referência. O valor do coeficiente de difusão obtido foi $7,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, e não foi possível encontrar, na literatura, o valor de coeficiente de difusão de AuCl_4^- para servir de comparação.

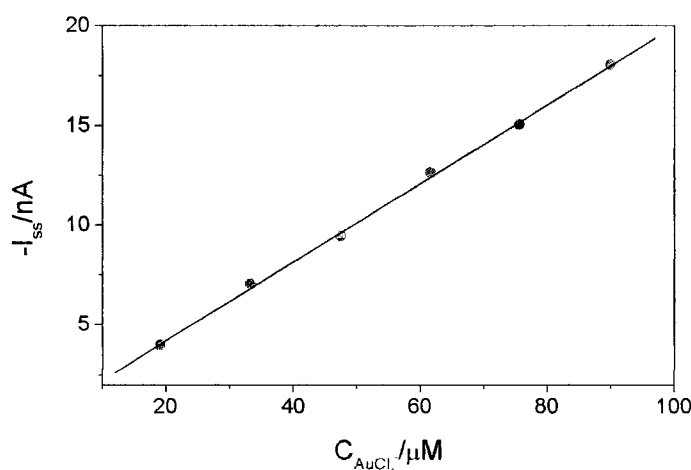


Figura 5.23

Dependência da intensidade de corrente do estado estacionário com a concentração do ião AuCl_4^- na solução aquosa.

O mesmo procedimento foi efectuado para o ião PtCl_6^{2-} . A fig. 5.24 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para a transferência simples do ião PtCl_6^{2-} . A transferência deste ião origina voltamogramas com características idênticas aos obtidos para a transferência de AuCl_4^- (ver figs. 5.24 e 5.25). Todavia, a transferência do ião PtCl_6^{2-} ocorre a um potencial mais próximo do extremo da janela de potencial.

A dependência da intensidade do estado estacionário com a concentração de PtCl_6^{2-} observa-se na figura 5.26 e pode ser razoavelmente descrita pela equação 5.12:

$$I_{ss}^{w \rightarrow o} = 54 \left(4r_z F c_{\text{PtCl}_6^{2-}} D_{\text{PtCl}_6^{2-}} \right) \quad (5.12.)$$

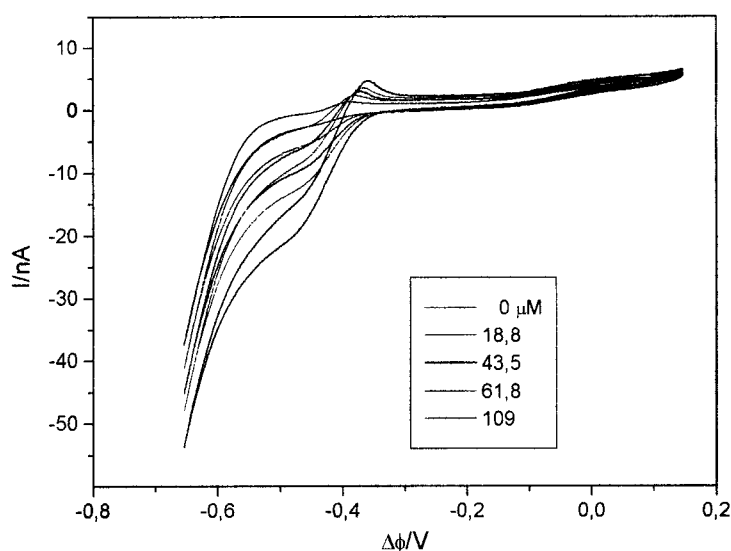


Figura 5.24

Voltamogramas cíclicos obtidos para a transferência de PtCl_6^{2-} a várias concentrações. $v = 10 \text{ mV/s}$.

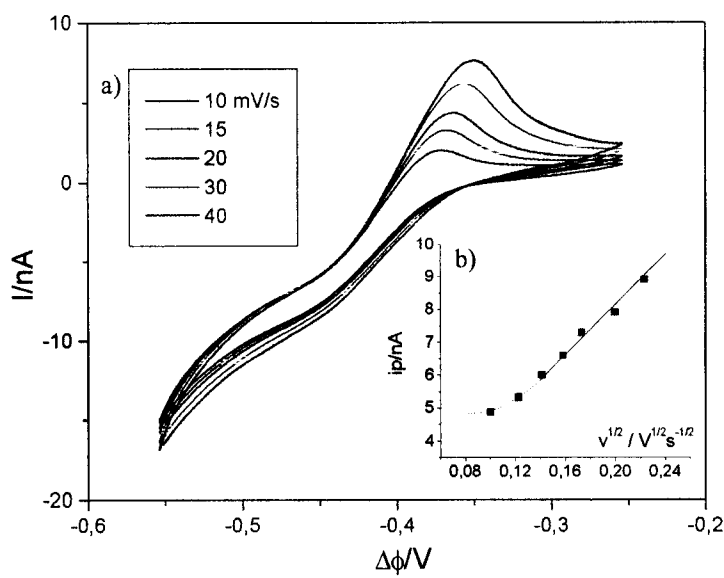


Figura 5.25
(a) Voltamogramas cíclicos da transferência do ião PtCl_6^{2-} $6,3 \mu\text{M}$ a várias velocidades de varrimento; (b) gráfico da corrente de pico no varrimento directo em função do quadrado da velocidade de varrimento.

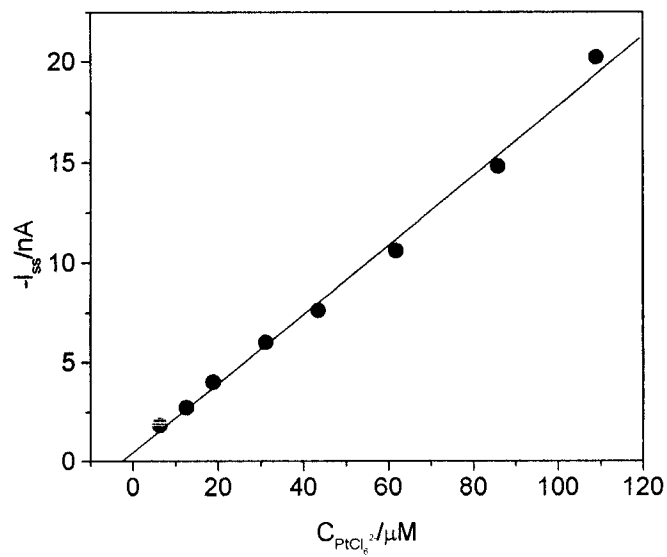


Figura 5.26
Dependência da intensidade de corrente do estado estacionário com a concentração do ião PtCl_6^{2-} na solução aquosa.

Por ajuste linear dos pontos na fig. 5.26 estimou-se o valor do coeficiente de difusão do anião PtCl_6^{2-} que foi $3,9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Não foi possível encontrar, na literatura, o valor de coeficiente de difusão de PtCl_6^{2-} para servir de comparação. No entanto, este valor é da mesma ordem de grandeza de outros complexos do mesmo tipo nomeadamente $D_{\text{PtBr}_6^{2-}}$ que é $3,42 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ numa solução de NaNO_3 0,1 M, de acordo com a ref. 32.

Os resultados obtidos no estudo electroquímico para estes dois iões foram compilados na tabela 5.2, onde os valores das energias de Gibbs formais de transferência estão na escala proposta por Grundwald, ou seja, considerando que as energias de transferência de Gibbs padrão do catião tetrafenilarsónio (TPAs^+) e anião tetrafenilborato (TPB^-) são iguais.

Ião	$\Delta\phi_w^\circ / \text{mV}$	$\Delta G_{\text{tr}}^{\circ, w \text{Igel}} / \text{kJmol}^{-1}$	$D_w (10^6/\text{cm}^2\text{s}^{-1})$
$[\text{AuCl}_4]^-$	-165	16	7,7
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	-430	83	3,9

Tabela 5.2
Resultados termodinâmicos obtidos para os iões AuCl_4^- e PtCl_6^{2-} .

5.6.2 Cronocoulometria

Neste trabalho utilizou-se a técnica de cronocoulometria para obter os valores da constante de velocidade aparente de transferência dos iões que transferem directamente para a fase orgânica, por ter dado resultados satisfatórios no estudo da transferência de

ção Zn(II) assistida por DPT, se esta transferência for considerada quasi-reversível e de 1º ordem e a difusão dominantemente convergente.

Os cronocoulogramas obtidos (ver exemplos na fig.5.26) foram ajustados através da equação 1.60b, apresentadas no capítulo 1, de onde se obtiveram os valores de k_f . Os ajustes com esta equação foram bons, com coeficientes de correlação entre 0,999 e 0,999999, mostrando-se um exemplo na fig. 5.28, correspondente ao degrau para o potencial de meia-onda da transferência de $PtCl_6^{2-}$ 38 mM.

Com base na cinética de Butler-Volmer traçaram-se os gráficos de $\ln k_f$ em função do potencial final do degrau aplicado. A figura 5.27 apresenta, como exemplo, o gráfico de k_f em função da variação de potencial cujos resultados provêm de cronocoulogramas obtidos na transferência de $AuCl_4^-$ 19,1 μM , do qual se obteve o valor de k^s . A relação linear observada nesta figura verifica-se, igualmente, para a transferência de $PtCl_6^{2-}$ a diferentes concentrações. Os resultados obtidos estão resumidos na tabela 5.3.

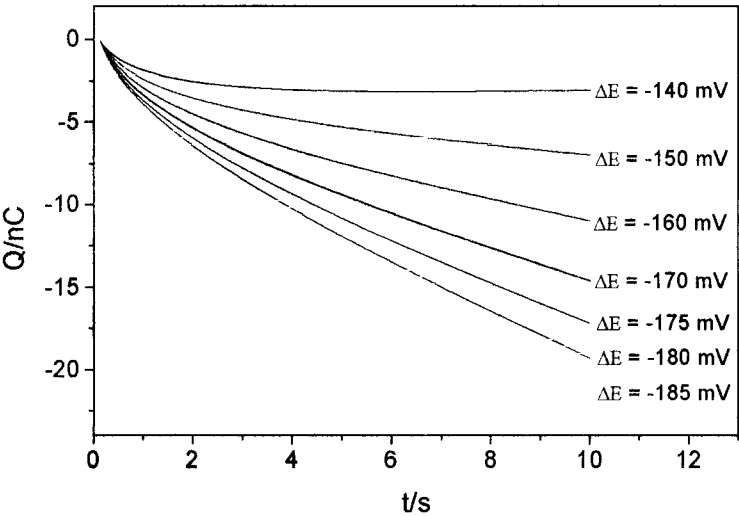


Figura 5.27
Cronocoulogramas relativos à transferência de $AuCl_4^-$ 19,1 μM . O degrau até ao potencial de meia-onda corresponde a $\Delta E = -180$ mV.

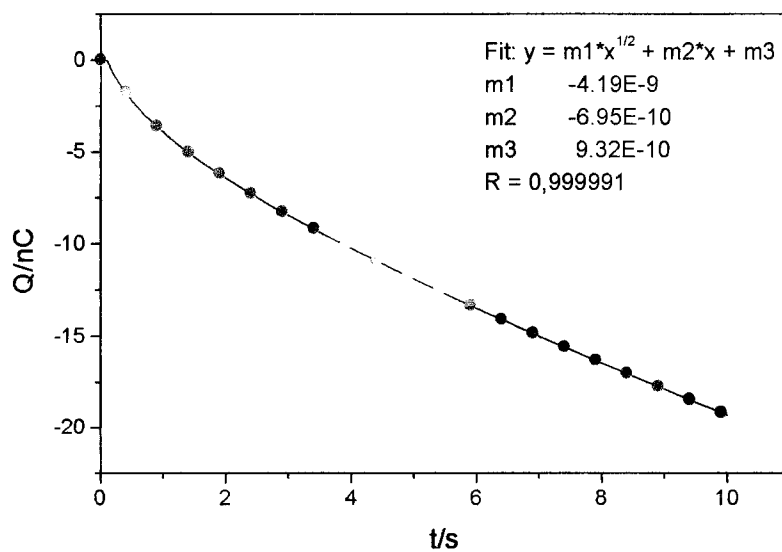


Figura 5.28

Cronocoulograma correspondente ao degrau para o potencial de meia-onda da transferência AuCl_4^- 19,1 μM , e linha de ajuste.

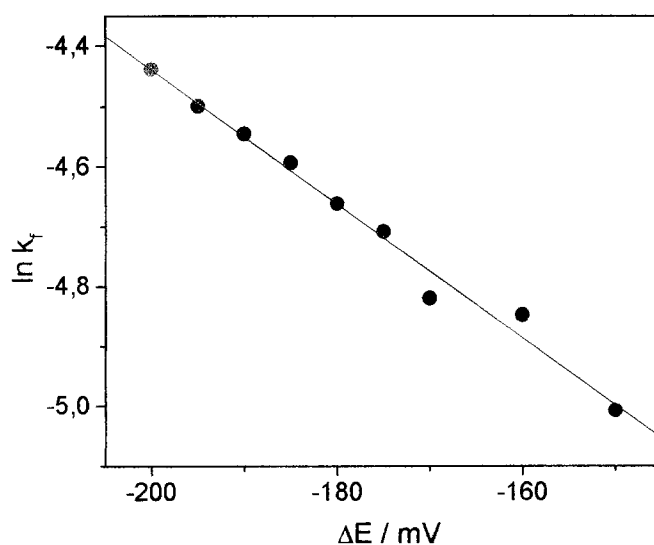


Figura 5.29

Gráfico de $\ln k_f$ em função da variação de potencial relativo à transferência de AuCl_4^- 19,1 μM .

Iões	α	k^s/cms^{-1}
AuCl_4^-	0,32	0,010
PtCl_6^{2-}	0,31	0,013

Tabela 5.3
Parâmetros cinéticos obtidos para os iões AuCl_4^- e PtCl_6^{2-} .

Apesar de os valores obtidos para a constante de velocidade serem uma estimativa do valor real, por se considerar que a transferência destes iões envolve difusão convergente nas duas fases, pode verificar-se que estes valores são idênticos.

5.6.3 Conclusões

Deste trabalho verificou-se que:

- ✓ Os iões formados pela dissociação de RhCl_3 em solução ácida ($\text{pH} \approx 3$) não transferem na janela de potencial obtida quando se utiliza uma microinterface NPOE(gel)/água com LiCl e TOATPB como electrólitos de suporte.
- ✓ Ocorre a transferência dos iões PtCl_6^{2-} e AuCl_4^- com valores de potencial de transferência afastados, mas com velocidade de transferência similares.

A utilidade destes resultados é possível de ser demonstrada através de um diagrama sugerindo a separação por electroextracção sucessiva dos iões PtCl_6^{2-} , AuCl_4^- e RhCl_4^- .

Os resultados electroquímicos obtidos permitem concluir que, utilizando um sistema de microinterface gel(NPOE)/água, podem extrair-se os iões PtCl_6^{2-} e AuCl_4^-

separadamente, aplicando diferentes valores de diferença de potencial. Como o íon RhCl_4^- não transfere para a solução orgânica, pode ser separado dos outros por ser o único a ficar na solução aquosa. Este esquema está ilustrado na fig. 5.30.

Os parâmetros cinéticos mostram que praticamente não há diferença na velocidade de transferência dos íons PtCl_6^{2-} e AuCl_4^- , pelo que não vão influenciar o esquema referido anteriormente.

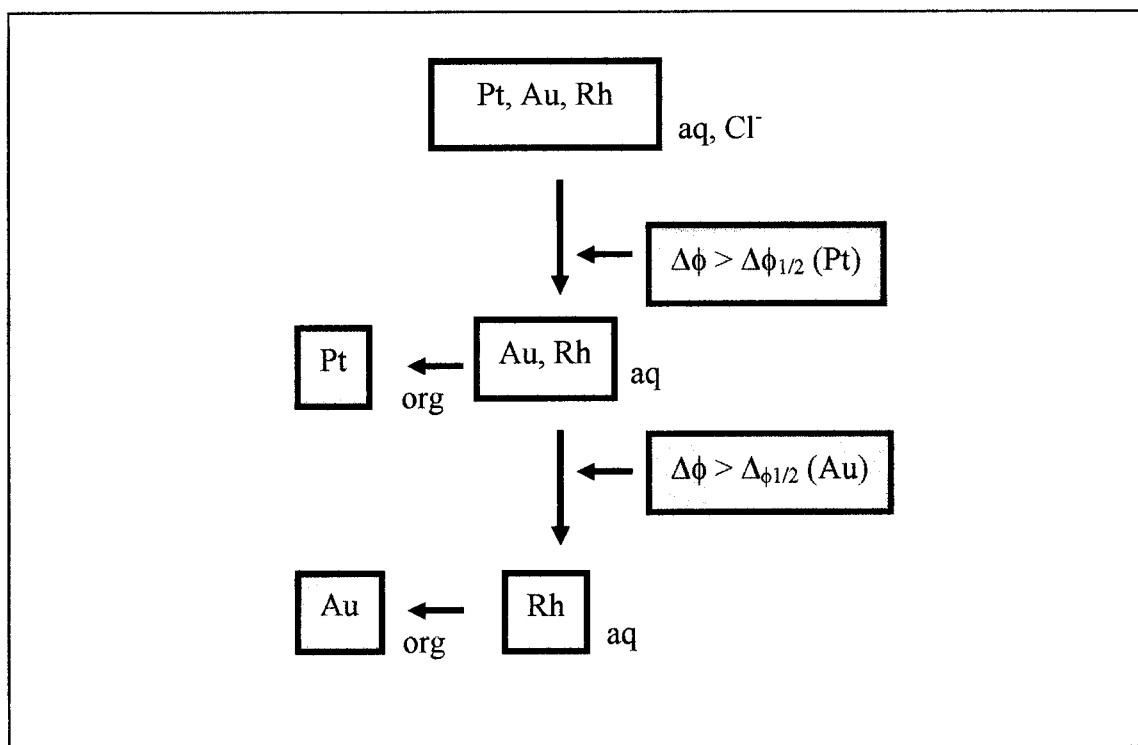


Figura 5.30

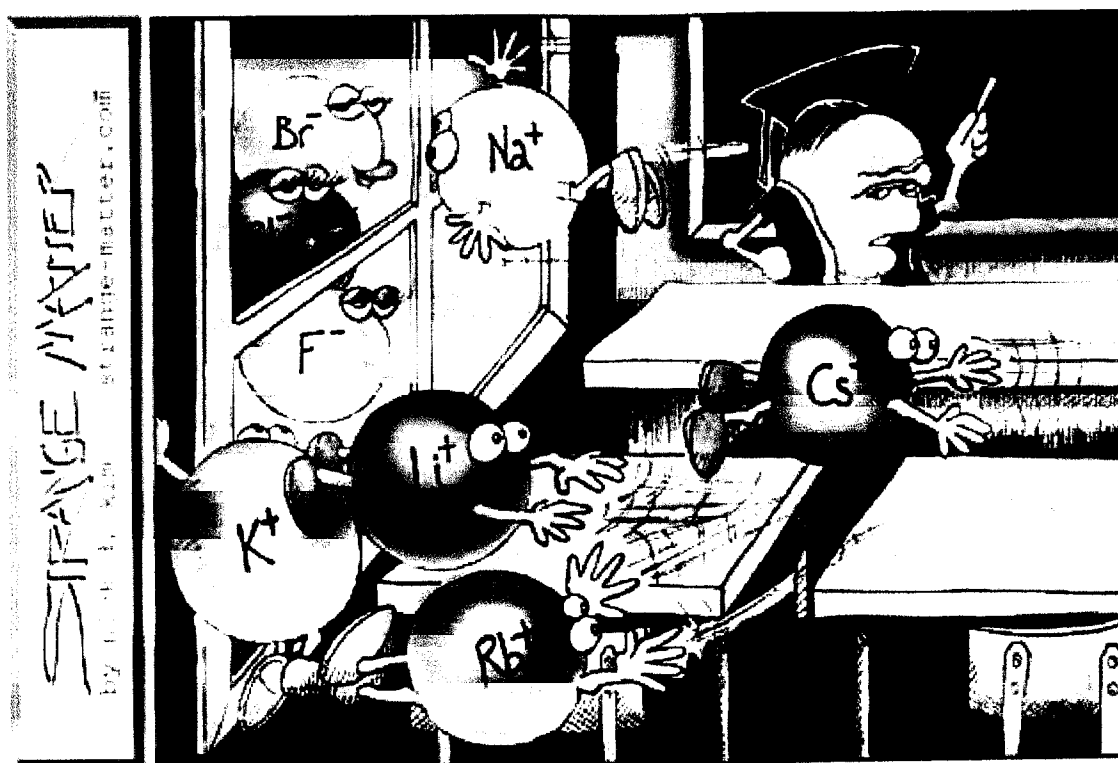
Esquema da separação dos íons Rh(III) , Pt(IV) e Au(III) por extracção gel/líquido.

5.7 Referência

- 1- L. Benner, T. Suzuki, K. Meguro, S. Tanaka, Ed., "Precious Metals. Science and Technology.", International Precious Metals Institute, 1991
- 2- T. Osakai, T. Kakutani, M. Senda, *Bunseki Kagaku*, 33 (1984) E371
- 3- T. Osakai, T. Kakutani, M. Senda, *Analytical Sciences*, 1 (1987) 521
- 4- V. Marecek, H. Janchenova, M. P. Colombini, P. Papoff, *J. Electroanal. Chem.*, 217 (1987) 213
- 5- O. Dvorak, V. Marecek, Z. Samec, *J. Electroanal. Chem.*, 284 (1990) 205
- 6- P. Vanysek, I. C. Hernandez, J. Xu, *Microchemical Journal*, 41 (1990) 327
- 7- V. Marecek, H. Janchenova, M. Brezina, *Anal. Chim. Acta*, 244 (1991) 15
- 8- T. M. Nahir, Y-J. Oiu, J. L. Williams, *Electroanalysis*, 6 (1994) 972
- 9- F. Croce, F. Gerace, G. Dautzemberg, S. Passerini, G. B. Appetecchi, B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, 39, 14 (1994) 2187
- 10- A. Caneiro, P. Fabry, H. Khireddine, E. Siebert, *Anal. Chem.*, 63 (1991) 2550
- 11- V. Horvath, G. Horvai, *Anal. Chim. Acta*, 273 (1993) 145
- 12- I. Pankratov, O. Lev, *J. Electroanal. Chem.*, 393 (1995) 35

- 13- H. J. Lee, P. D. Beattie, B. J. Seddon, M. D. Osborne, H. H. Girault, J. Electroanal. Chem., 440 (1997) 73
- 14- H. J. Lee, C. Beriet, H. H. Girault, J. Electroanal. Chem., 453 (1998) 211
- 15- C. Beriet, H. H. Girault, J. Electroanal. Chem., 444 (1998) 219
- 16- J. Josserand, J. Morandini, H. J. Lee, R. Ferrigno, H. H. Girault, J. Electroanal. Chem., 468 (1999) 42
- 17- R. Ferrigno, P-F. Brevet, H. H. Girault, J. Electroanal. Chem., 430 (1997) 235
- 18- F. Silva, M. J. Sousa, C. M. Pereira, Electrochim. Acta, 42, (1997) 3095
- 19- B. J. Seddon, Y. Shao, J. Fost, H. H. Girault, Electrochim. Acta, 399 (1994) 783
- 20- C. M. Pereira, "Desenvolvimento de sensores voltamétricos com base em microinterfaces líquido/líquido suportadas em membranas", Faculdade de Ciências do Porto, Porto, 1997
- 21- Z. Samec, J. Langmeier, A. Trojanek, J. Electroanal. Chem., 409 (1996) 1
- 22- S. Wilke, H. Wang, J. Electroanal. Chem., 475, (1999) 9
- 23- H. Katano, H. Kuboyama, M. Senda, J. Electroanal. Chem., 483, (2000) 117
- 24 -L. Tomaszewski, Z. Ding, D. Fermin, H. Caçote, C. Pereira, F. Silva , H. Girault, J. Electroanal. Chem., 453, (1998) 171
- 25- A. J. Bard, L. R. Faillner, "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications", J. Wiley, N. York, 1980

- 26-A. J. Bard, "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", Vol. V, Marcel Dekker Inc., N. York (1976)
- 27- T. Kakiuchi, J. Noguchi, M. Kotani, M. Senda, J. Electroanal. Chem., 296 (1990) 517
- 28- P. Beattie, A. Delay, H. H. Girault, Electrochim. Acta, 40 (1995) 2961
- 29 - F. Silva, C. Moura, J. Electroanal. Chem., 177 (1984) 317
- 30 - Z. Samec, J. Langmaier, A. Trojanek, J. Electroanal. Chem., 463 (1999) 232
- 31- H. Caçote, A. Silva, em preparação
- 32- A. J. Bard, "Encyclopedia of electrochemistry of the elements", Marcel Dekker, New York, 1976



"Perhaps one of you gentlemen would mind telling me just what it is outside the window that you find so attractive...?"

O estudo da reactividade e estrutura da interface pode compreender uma enorme variedade de modificações a nível da interface e das fases subjacentes, possibilitando a compreensão de alguns fenómenos químicos que são, actualmente, de grande interesse e que se referem de seguida.

1- Modificou-se a estrutura da interface através da adsorção de fosfolípidos conseguindo-se, desta forma, simular uma parte da membrana biológica. No presente trabalho, alargou-se significativamente o conhecimento da estrutura das monocamadas formadas de DLPC e DSPC e dos efeitos das várias condições do meio envolvente. Todavia, este estudo ficaria mais completo se houvesse a possibilidade de se utilizar fosfatidilcolinas com tamanhos da cadeia alifática diferentes e fosfolípidos com outros grupos carregados, como fosfatidiletanoaminas ou fosfatidilserinas.

A conjugação de técnicas vocacionadas para o estudo da adsorção, como a balança de Langmuir-Blogett, com técnicas electroquímicas poderá ampliar grandemente a compreensão de todo processo electroquímico de adsorção de fosfolípidos e consequente formação de membranas biológicas e artificiais.

O estudo da transferência iónica através de uma camada adsorvida de fosfolípidos permite elucidar o processo de absorção de fármacos a nível celular pois estes são na sua maioria administrados na forma hidrofílica, ou seja, protonada. Neste trabalho, estudou-se o processo de transferência de dois iões simples e relativamente pequenos. Torna-se necessário complementar este estudo, com a utilização de outros iões maiores, preferencialmente, fármacos.

O estudo cinético em interfaces líquido/líquido ainda provoca muita controvérsia sendo necessário estudar mais profundamente a estrutura da interface e todo o mecanismo de transferência iônica através desta interface. No entanto, neste trabalho, demonstrou-se que é possível obter parâmetros cinéticos da mesma ordem de grandeza de outros encontrados na literatura, através da cronocoulometria.

2- Modificou-se a estrutura da interface através da adsorção específica de catiões do electrólito de suporte da fase orgânica. Para o estudo destes sistemas, optimizou-se a técnica de medição da tensão superficial de uma interface polarizada utilizando a digitalização da imagem da gota e relacionando esta grandeza com as coordenadas do perfil da gota através da equação de Laplace.

Com a interface assim modificada aprofundou-se o conhecimento da adsorção específica de catiões do electrólito de suporte, e comprovou-se o modelo da interface em que se considera a existência de uma zona interfacial de solvatação mista.

A interface em forma de gota poderá ser um complemento ao estudo da adsorção de fosfolípidos pois a contracção e expansão da gota, quando existe fosfolípido na fase orgânica, pode facilmente provocar o aumento e diminuição do empacotamento da camada de fosfolípido formada. Para este fim, esta técnica deverá ser modificada experimentalmente pois com adição de fosfolípidos a tensão superficial baixa significativamente provocando o desprendimento da gota antes de se conseguir adquirir a imagem desta. Uma possibilidade em estudo será a substituição do capilar que suporta a gota por capilares de raios diferentes de modo a obterem-se gotas maiores ou mais pequenas.

3- Modificou-se a viscosidade da fase orgânica formando um gel. Com a interface assim preparada estudou-se a transferência simples dos iões Rh(III), Pt(IV) e Au(III). Propôs-se um esquema de separação destes iões de metais preciosos por extracção gel/líquido, aplicando diferentes valores de diferença de potencial. A aplicabilidade

C O N S I D E R A Ç Õ E S F I N A I S

deste esquema num processo industrial requereria o estudo de outros iões de metais preciosos que coexistem com estes nos resíduos industriais.

A interface gel/líquido também permitiu caracterizar o processo de transferência de zinco(II) assistida por DPT, obtendo-se parâmetros cinéticos através da técnica de espectroscopia de impedâncias e da cronocoulometria, apesar de, para esta última, ser necessário desenvolver equações teóricas que se relacionem com processos de transferência envolvendo difusão linear e convergente nas duas fases. Recorrer a simulações destes processos de transferência pode vir a ser um modo proveitoso de se obterem informações cinéticas.