

Efeito de carga superficial micelar positiva na dissociação de ácidos hidrofóbicos

Janio Venturini Jr (IC)*, Aloisio J. Souza (IC), Haidi D. Fiedler (PQ) e Faruk Nome (PQ).
*janiovj@gmail.com

Departamento de Química, UFSC, Florianópolis, SC, 88040—900.

Palavras Chave: surfactantes, dissociação de ácidos

Introdução

Micelas são agregados dinâmicos que se formam em soluções de compostos anfífilos naturais e sintéticos, geralmente chamados surfactantes ou detergentes, com cadeias de hidrocarbonetos ligadas a um grupo iônico ou polar. Micelas e outras associações coloidais agem como microrreatores, compartimentalizando e concentrando ou separando e diluindo reagentes e desse modo alterando, por vezes dramaticamente, velocidade e constantes de equilíbrio de reações químicas. Como característica geral, todos têm regiões interfaciais separando a fase aquosa polar da região interna apolar.¹

No presente trabalho são estudadas as reações de desprotonação do ABH (ácido benzohidroxâmico) e do ALH (ácido lauril hidroxâmico) em solução de surfactante catiônico CTABr.

Resultados e Discussão

Por não ter hidrofobicidade muito elevada, o ABH tende a se distribuir entre a fase aquosa e a pseudofase micelar, ou seja, pode encontrar-se tanto na água quanto na “camada barreira” da micela, geralmente na região entre a cabeça hidrofílica e os dois ou três primeiros metilenos da cadeia parafínica. Como consequência, variações na concentração de CTABr na solução provocam uma considerável mudança na constante de dissociação ácida do ABH. O CTABr concentra íon hidróxido na superfície micelar, facilitando a desprotonação do ABH incorporado na micela. Após a perda do próton, o ânion benzohidroxamato permanece incorporado na micela como um contra-íon, por ter uma maior afinidade com o conjunto de surfactantes do que o íon brometo, que passa para a pseudofase aquosa.

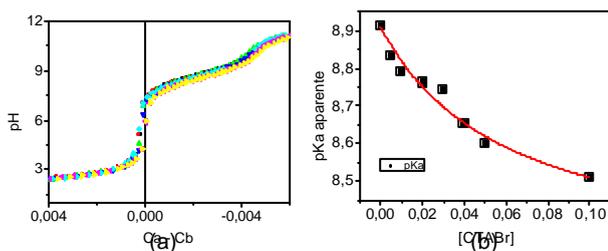


Figura 1. (a) Curvas de titulação do ABH em concentrações de CTABr de 5×10^{-3} a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. (b) Representação gráfica da variação do pKa aparente versus a concentração de CTABr.

Na Figura 1(a) percebe-se uma sensível mudança nas curvas de titulação do ABH com a variação da concentração do surfactante, que permitiu calcular os valores de pKa em função da concentração de CTABr (Figura 1(b)).

O ALH apresenta uma hidrofobicidade muito maior que a do ABH e, devido ao efeito hidrofóbico e ao tamanho de sua cadeia, forma uma micela mista com o CTABr. Quando essa mistura de surfactantes é titulada, o ânion lauril hidroxamato que permanece na micela funciona como um tensoativo aniônico, neutralizando significativamente a carga positiva da micela. Essa mudança de carga no decorrer da titulação deixa a micela cada vez menos propensa à aproximação dos íons hidróxido, modificando continuamente o pKa aparente (Figura 2). O ajuste deve ser realizado considerando a mudança da contribuição de cargas ao longo da titulação para evitar o erro que aumenta à medida em que aumenta a concentração da forma aniônica em solução.

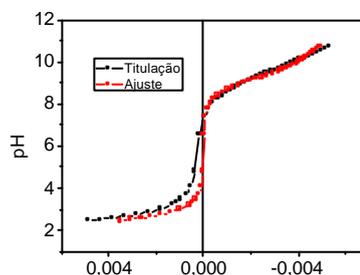


Figura 2. Curva de titulação do ALH e seu ajuste.

Conclusões

A concentração de surfactante faz a constante de dissociação aparente do ABH variar consideravelmente devido principalmente à mudança na distribuição do ABH entre a fase aquosa e a pseudofase micelar, com uma constante de incorporação de 16 M^{-1} .

A mudança do valor de pKa certamente indica que há uma correção eletrostática que deve ser considerada para uma descrição exata do sistema micelar com ABH ou com ALH.

Agradecimentos

A UFSC, CNPq e PRONEX.

¹ Bunton, C. A.; Nome, F.; Quina, F. H.; Romsted, L. S. *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 12.