

Determinação eletroquímica de pK_a do azul de bromofenol na presença de micelas e ciclodextrina.

Tiago A. Matias (IC)*, Carlos E. F. Menossi (IC), Noboru Hioka (PQ) e Vagner R. de Souza (PQ)

Departamento de Química – Universidade Estadual de Maringá. Av. Colombo, 5790. CEP 87020-900 – Maringá – PR. *e-mail:tiagoqui@hotmail.com

Palavras Chave: azul de bromofenol, micelas, ciclodextrina, pK_a .

Introdução

A inclusão ou encapsulamento de íons ou moléculas em micelas e ciclodextrinas é empregada em setores alimentícios, cosméticos, perfumarias e formulações de medicamentos, pois afeta as propriedades físicas e químicas das espécies inclusas, mantendo por mais tempo ou acentuando características, tais como brilho, cor, odor, sabor e ação terapêutica¹.

Neste trabalho reportamos a influência de micelas e ciclodextrina (CD) no comportamento eletroquímico e no equilíbrio ácido-base do corante azul de bromofenol (AB), o qual é utilizado como indicador ácido-base, bem como em alguns dispositivos fotoquímicos¹.

Resultados e Discussão

O comportamento eletroquímico do AB ($5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) foi investigado via voltametria cíclica em solução tampão McIlvaine no intervalo de pH 1,5 a 7,0, na ausência e presença dos tensoativos SDS ($8,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹), CTAB ($8,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹) e γ -CD ($1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹). Os eletrodos utilizados foram: carbono vítreo (trabalho), fio de platina (auxiliar) e Ag/AgCl (referência).

Nos voltamogramas cíclicos do corante em solução tampão sem micelas, observou-se apenas uma onda anódica irreversível, cujo valor de potencial de oxidação depende do pH. O valor de E_{pa} variou de +0,74 V em pH 6,7 para +0,98 V em pH 1,5 (Figura 1A). A partir do gráfico de E_{pa} em função do pH (Figura 1B) foi possível estimar o valor de pK_a do AB, que neste caso foi de 4,50. Este valor é coerente com o descrito na literatura².

Na presença de CTAB, o valor de E_{pa} variou de +1,13 V em pH 6,7 para +1,05 V em pH 1,5. No sistema contendo SDS a variação foi de +0,73 V para +0,84 V, para o mesmo intervalo de pH. Tais mudanças estão representadas nas Figuras 1C e 1D e estão relacionadas com as características catiônica (CTAB) e aniônica (SDS) das micelas.

Na presença γ -CD, o comportamento eletroquímico do corante foi semelhante ao observado no sistema sem micelas. Espectros de RMN de ¹H foram obtidos para comprovar a inclusão do AB na cavidade da γ -CD.

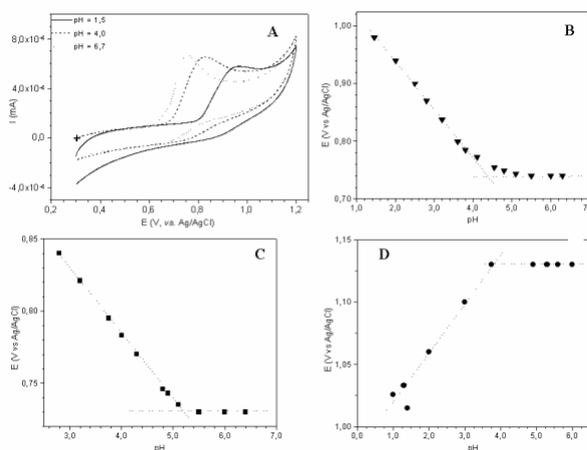


Figura 1. (A) Voltamogramas cíclicos do AB em solução aquosa sem micelas em função do pH. Diagramas de Pourbaix para sistema: (B) sem micelas; (C) com SDS; (D) com CTAB.

Com base na variação de E_{pa} em função do pH foi possível calcular os valores de pK_a para o corante nos diversos meios (Tabela 1).

Tabela 1. Valores de pK_a calculados

Sem micelas/CD	Micelas SDS	Micelas CTAB	γ -CD
4,50	5,90	3,70	4,60

Considerando o equilíbrio: $AB \leftrightarrow AB^- + H^+$ e os valores de pK_a , pode-se inferir que: (i) em SDS a diminuição na acidez do corante decorreu da maior estabilização da forma ácida AB. A forma AB^- é avessa à micela aniônica devido à repulsão de cargas; (ii) em CTAB ocorreu a formação de um par iônico $AB^-/CTAB^+$, o qual a micela conseguiu estabilizar eficientemente, pois não houve precipitação; (iii) a CD não interferiu no equilíbrio.

Conclusões

O encapsulamento do corante AB em micelas alterou significativamente o equilíbrio ácido-base, além do potencial de oxidação dessa espécie.

Agradecimentos

Fundação Araucária.

¹ Hall, N., The New Chemistry, Syndicate of the Press of the University of Cambridge, Inglaterra, 2000.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

² Harris, D.C., *Análise Química Quantitativa*, 5^a ed., LTC Ed., Rio de Janeiro, 2001.