

Determinação de pKa de corantes xantênicos em água e sistemas micelares aquosos utilizando-se de quimiometria.

Juliana Semensato¹ (IC), Diogo Silva Pellosi¹ (IC), Vagner Roberto Batistela¹ (PQ), Ieda Spacino Scarmínio² (PQ), Wilker Caetano¹ (PQ), Noboru Hioka^{1*} (PQ). **nhioka@uem.br*

¹ Universidade Estadual de Maringá – Depto. Química. ² Universidade Estadual de Londrina – Depto. Química.

Palavras Chave: pKa, micelas, xantenos.

Introdução

Corantes xantênicos (Fig 1) possuem complexo sistema protolítico tendo os grupos fenóis e carboxílico com valores de pKa próximos.

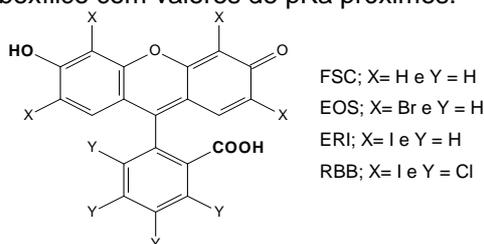
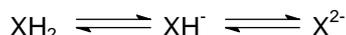


Figura 1. Corantes xantênicos: Fluoresceína (FSC), eosina (EOS), eritrosina (ERI) e rosa de bengala (RBB).

A determinação de pKa destes por metodologias tradicionais são difíceis e, assim, utilizamos absorção no visível e métodos quimiométricos multivariados¹. Os pKa foram obtidos para os corantes em água e em sistemas micelares aquosos.

Resultados e Discussão

Os valores de pKa obtidos por absorção Vis com a quimiometria foram para 30,0 °C, [NaCl] = 0,1 mol.L⁻¹ e [corantes] = 5,0x10⁻⁶ mol.L⁻¹. Utilizou-se o surfactante aniônico SDS (4,0x10⁻³ mol.L⁻¹) e catiônico CTABr (4,5x10⁻³ mol.L⁻¹), ambos acima da CMC. Têm-se os seguintes equilíbrios protolíticos:



Considerando-se a eq. de Henderson-Hasselbach, quando há favorecimento da forma ácida tem-se aumento do pKa e vice-versa. Mesmo sendo corantes relativamente hidrofílicos, os pKa dos xantenos foram sensíveis aos meios avaliados, ou seja, os corantes foram em geral incorporados às micelas e dependendo da maior estabilização da forma ácida ou básica na micela, tem-se variações no pKa. De uma forma geral, por efeitos eletrostáticos, a micela aniônica de dodecil sulfato (DS⁻) estabiliza as formas catiônicas dos corantes (formação de par iônico) ou estabiliza a espécie não carregada – neutra, efeito hidrofóbico. Já nas micelas catiônicas (CTA⁺) observa-se estabilização de espécies negativas e neutras. Adicionalmente, outro fator é que micelas de DS⁻ atraem prótons H⁺ tornando a superfície micelar mais ácida que a da região aquosa externa (“bulk”). Em CTA⁺ tem-se efeito oposto.

Tabela 1. pKa determinados para os xantenos, 30,0 °C e [NaCl]= 0,1 mol.L⁻¹. Os valores entre parênteses são os ΔpKa = pKa micela – pKa H₂O

pKa	H ₂ O		SDS		CTABr	
	COOH	OH	COOH	OH	COOH	OH
FSC	3,8	6,1	4,6 (0,8)	6,3 (0,2)	3,3 (-0,5)	5,8 (-0,3)
EOS	3,8	2,0	3,7 (-0,1)	2,5 (0,5)	4,3 (0,5)	0,1 (-1,9)
ERI	2,3	3,8	2,8 (0,5)	3,9 (0,1)	0,2 (-2,1)	4,4 (0,6)
RBB	1,9	3,9	2,2 (0,3)	3,8 (-0,1)	0,5 (-1,4)	2,7 (-1,2)

Além dos pKa acima, existe um adicional referente ao fenol mais ácido (pKa1) que para todos corantes situa-se abaixo da escala regular de pH, com exceção o FSC. Neste o pKa1 foi: [2,5 em água], [3,7 em SDS, ΔpKa= 1,2] e [1,2 em CTABr, ΔpKa= -1,3]. Para a FSC em SDS, o aumento do valor dos três pKa indica maior estabilização das formas ácida: para o pKa1 a forma XH₃⁺ é melhor estabilizada que a XH₂ devido ao par iônico (ΔpKa= 1,2); para o pKaCOOH (ΔpKa= 0,8) a estabilização preferencial ocorre para a XH₂ em detrimento a XH⁻ devido ao efeito hidrofóbico e, na segunda forma, a repulsão eletrostática. Para o pKaOH (ΔpKa= 0,2) não se tem estabilização preferencial devido a repulsão de cargas (duas espécies aniônicas). Em CTABr o mesmo tipo de análise justifica os resultados. Quanto aos xantenos halogenados, tem-se a inversão de acidez relativa entre carboxílico/fenol. De qualquer forma, nestes e em relação ao pKa de valor superior, tem-se o envolvimento de duas formas protolíticas negativas, ambas não estabilizadas em DS⁻ (ΔpKa~ 0) e pequeno efeito sobre o outro pKa devido a estabilização da forma XH₂. Em CTABr as variações foram acentuadas.

Conclusões

No geral as variações puderam ser justificadas pelas estabilizações preferenciais por par iônico e efeito hidrofóbico. Estas foram acentuadas em micelas.

Agradecimentos

Fundação Araucária – SETI/Pr & CNPq.

¹ Scarmínio, I. S.; Ishikawa, D. N.; Barreto, W. J.; Paczkowski, E.; Arruda, I. C. – *Quim.nova* **1998**, 21 (5), 590.