

O  $pK_a$  DE INDICADORES ÁCIDO-BASE E OS EFEITOS DE SISTEMAS COLOIDAIS

Bruno Alarcon Fernandes Previdello, Fernando Rodrigues de Carvalho, André Luiz Tessaro, Vagner Roberto de Souza e Noboru Hioka\*

Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900 Maringá - PR, Brasil

Recebido em 31/1/05; aceito em 12/8/05; publicado na web em 14/3/06

THE  $pK_a$  OF ACID-BASE INDICATORS AND THE INFLUENCE OF COLLOIDAL SYSTEMS. An experiment is proposed that can be included in undergraduate courses of chemistry. The subject is the acidity of organic compounds, which are employed as pH indicators, particularly in acid-base titrations. The indicators used are methyl orange, bromophenol blue and bromocresol green in aqueous medium. The influence of colloidal systems on the equilibrium is evaluated by the  $pK_a$ . The colloids employed are surfactants like sodium dodecyl sulfate, cetyl-trimethylammonium bromide and a polymeric non-ionic F127 (pluronic). The effect of stabilization promoted by the system on the acidic or basic structure of the indicator establishes the action mechanism of the colloid on the  $pK_a$  values.

Keywords:  $pK_a$ ; acid-base indicator; colloidal systems.

## INTRODUÇÃO

No âmbito universitário, pesquisa científica e ensino são áreas que devem estar em simbiose e, quanto mais próximas, maiores são os benefícios a ambas. Uma das ações nesta linha é apresentar e motivar discussões em salas de aulas, de pesquisas científicas avançadas conectadas aos conteúdos programáticos ministrados nas disciplinas. Em muitos casos, porém, não se tem esta associação devido, principalmente, à complexidade e especificidade da pesquisa, provocando o distanciamento desta em relação ao aluno. Tendo em mente este fato, nosso grupo tem trabalhado no desenvolvimento de práticas laboratoriais para disciplinas experimentais de físico-química, abordando sistemas usados em pesquisas científicas e apresentando-os em experimentos “relativamente” simples, visando correlacionar propriedades físico-químicas com conceitos contidos no programa curricular dos cursos de Química. Dessa forma, de maneira mais motivadora, focada e didática, procura-se clarificar conceitos e propriedades físico-químicas desses sistemas apresentando experimentos que possam ser incluídos nas disciplinas dos cursos de graduação. Neste trabalho abordamos temas que despertam o interesse devido à importância científica e no cotidiano/indústria: compostos ácido-base, particularmente, o conceito de  $pK_a$  e sua determinação; os sistemas coloidais. Mostra-se, aqui, a determinação de  $pK_a$  e, a partir da comparação dos valores obtidos em água e em sistemas coloidais, avalia-se a modificação micro-local do ambiente e do equilíbrio químico.

A classe de compostos investigada, quanto ao  $pK_a$ , é a de indicadores ácido-base utilizados em determinações de acidez através de curvas de titulação, os quais, em boa parte, propiciaram o desenvolvimento da química analítica quantitativa volumétrica moderna<sup>1</sup>. Estes compostos são moléculas orgânicas cromóforas que absorvem na região do visível (corantes), cuja sensibilidade à concentração de íons  $H^+$  permite indicar o grau de acidez do ambiente onde estão inseridos. Esta propriedade advém do fato deles próprios serem substâncias ácidas ou básicas fracas e que têm seu sistema cromóforo fortemente influenciado pelo grupamento ácido/básico, bem como podendo ser decorrente de modificações estruturais complexas<sup>2</sup>.

Uma descrição bastante completa acerca da química dos indicadores encontra-se disponível<sup>1-9</sup> e, por isso, optou-se por não reproduzir aqui uma exaustiva descrição geral desses compostos, devido à amplitude que assume tal assunto. Em vez disso, as propriedades dos corantes neste estudo serão introduzidas em caráter específico dentro dos tópicos relacionados, no desenvolvimento do texto.

Os indicadores utilizados neste trabalho são largamente empregados nos laboratórios de química: alaranjado de metila (AM), azul de bromofenol (AB) e verde de bromocresol (VB). Os sistemas coloidais, objetos do presente estudo, são os formados por micelas e provenientes de compostos tenso ativos, tais como dodecil sulfato de sódio (SDS), brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) e polímero pluronic F127.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA SOBRE  $pK_a$ 

O equilíbrio químico envolvendo ácidos e bases, principalmente em meio aquoso, é de fundamental importância, haja vista sua atuação em uma variedade de funções nos organismos vivos, como transporte de elétrons e respiração, e na construção de dispositivos eletrônicos<sup>6</sup>. Este equilíbrio pode ser representado como ilustrado na Equação 1, sendo HIn a forma ácida e In<sup>-</sup> a base conjugada, segundo a classificação de Bronsted-Lowry<sup>6,10,11</sup>.



A determinação da constante de dissociação para esse equilíbrio é realizada utilizando-se o coeficiente de atividade das espécies (constante de dissociação termodinâmica) ou, por simplicidade, suas concentrações (em mol L<sup>-1</sup>)<sup>7,10,11</sup>. Neste caso, utilizaremos a concentração das espécies, conforme a Equação 2.

$$K_a = \frac{[H_3O^+].[In^-]}{[HIn]} \quad (2)$$

Esta equação demonstra que a razão de concentrações da forma ácida pela básica pode ser controlada pela concentração de íons hidrogênio. Fazendo-se o logaritmo dos dois membros da igualdade nesta equação e sabendo-se que:

\*e-mail: nhioka@uem.br

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad (3)$$

$$pK_a = -\log K_a \quad (4)$$

pode-se reescrever a Equação 2 como:

$$pK_a = pH + \log \left[ \frac{[HIn]}{[In^-]} \right] \quad (5)$$

A Equação 4 mostra que, quanto mais ácida a substância (ou seja, quanto maior o  $K_a$ ), menor será o valor de seu  $pK_a$  e a Equação 5 é a Equação de Henderson-Hasselbalch. Desta Equação pode-se definir o  $pK_a$  como sendo o valor de pH de uma solução, na qual a concentração da espécie ácida é igual à da básica (ou seja,  $\{[HIn]/[In^-]\} = 1$ , portanto,  $\log \{[HIn]/[In^-]\} = 0$ ). Note-se que, mesmo não tendo esta igualdade, é possível determinar diretamente o  $pK_a$  com o uso da equação de Henderson-Hasselbalch, desde que o pH e as concentrações das formas ácida e básica sejam conhecidos<sup>6</sup>. Neste caso, as determinações podem ser realizadas adicionando-se quantidades fixas da substância em diversas soluções com diferentes pHs conhecidos e medindo-se a razão de concentração das formas ácida e básica em cada uma delas. Muitas vezes, esta razão é dada através de medidas analíticas de propriedades do sistema, que é facilitada quando a concentração total da substância é constante.

É importante salientar que o uso da Equação de Henderson-Hasselbalch com os termos em concentração deve ser feito sabendo-se que o coeficiente de atividade de cada espécie em solução depende da força iônica do meio<sup>12</sup>. No presente trabalho, a força iônica das soluções foi controlada<sup>13</sup>.

#### MICELAS<sup>14,15</sup>

O SDS e o CTABr são compostos que pertencem a uma classe de moléculas conhecidas como anfifílicas, que contêm tanto uma parte aquo-solúvel (hidrofílica) como uma parte aquo-insolúvel (hidrofóbica, geralmente lipossolúvel). Esses compostos, utilizados no dia-a-dia como detergentes e shampoos domésticos e industriais, são substâncias que alteram a tensão superficial e são comumente chamados de agentes surfactantes ou tenso ativos (forma abreviada para moléculas ativas com relação à superfície). Esse

efeito é devido à agregação desses compostos na interface entre água e óleo (ou solvente orgânico), com as caudas hidrocarbônicas mergulhadas no óleo e as cabeças polares na água.

Os anfifílicos formam uma variedade de estruturas moleculares não covalentes que protegem as caudas hidrofóbicas da água. Em concentrações baixas em água as moléculas de anfifílicos mantêm-se na forma de monômeros, usualmente estabelecendo-se na interface ar-água (superfície), Figura 1A. Todavia, ao se elevar a concentração, atingindo-se uma estreita faixa limite conhecida como concentração micelar crítica (c.m.c.), tem-se a formação de micelas. Esta entidade é um aglomerado de moléculas de anfifílicos (dimensões coloidais), na qual formam um feixe frouxo - fluido (sem rigidez) com as caudas hidrofóbicas apontando para dentro e as cabeças polares para fora, como ilustrado na Figura 1B. As micelas mantêm-se em equilíbrio com seus monômeros.

Micelas aquosas são entidades que dependendo da cabeça polar são classificadas em neutras, catiônicas, aniônicas e zwitteriônicas e são constituídas geralmente de 50-100 moléculas (número de agregação). As micelas não possuem forma bem definida, sendo geralmente representadas como esferóides; em concentrações maiores, elas podem coalescer em micelas cilíndricas e, se a concentração desses agregados for suficientemente alta, adquirem um nível ainda maior de ordem, empacotando-se em colunas, como uma 'pilha de troncos', formando os cristais líquidos liotrópicos<sup>14</sup>.

Micelas iônicas são estruturas dinâmicas, cuja cinética de formação-dissolução é da ordem de milissegundos e a troca (ou seja, entrada/saída) de monômeros com o meio é em escala de microssegundos<sup>14</sup>. Tais características permitem que esses sistemas sejam utilizados para mimetizar, mesmo que de uma maneira relativamente grosseira, a membrana celular (fosfolipídica), bem como eventos de reconhecimento de que participam proteínas e glicoproteínas na superfície de células, tais como a imunoresposta, neurotransmissão e o tráfego de célula para célula<sup>14,15</sup>.

Por outro lado, surfactantes não iônicos também formam micelas, porém estas apresentam características diferentes. Em geral, as moléculas que compõem esta classe são polímeros anfifílicos do tipo de co-polímeros em blocos, os quais apresentam extensas regiões de unidades repetitivas com características hidrofílicas e regiões de unidades repetitivas hidrofóbicas<sup>16,17</sup>. Os mais conhecidos são os polímeros di-bloco, entretanto tem cresci-

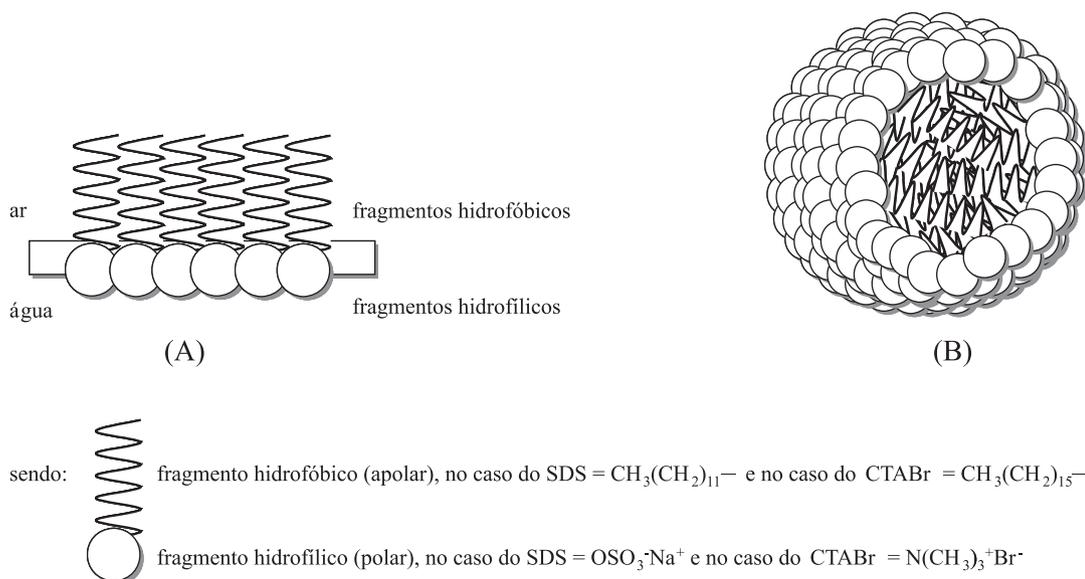


Figura 1. Ilustração do arranjo de moléculas de anfifílicos em água: (A) na interface água - ar e (B) no arranjo micelar

do o uso industrial dos polímeros tri-bloco, especialmente os formados por polióis<sup>17</sup> com unidades oxipropilênicas (PO) e oxietilênicas (EO), do tipo  $(EO)_a(PO)_b(EO)_a$  ou PEO-PPO-PEO onde  $a$  e  $b$  denotam as quantidades de unidades. Atualmente pode-se obter no mercado uma larga gama de polímeros com diferentes massas molares e diferentes tamanhos de PEO e PPO ( $a$  e  $b$ ), fatores estes que permitem modular características, tais como solubilidade, ação umectante, emulsificante, espumante, molhabilidade, etc.<sup>16,17</sup>. Estes polímeros macromoleculares surfactantes aquo-solúveis estão disponíveis comercialmente com os nomes de Poloxâmeros (Imperial Chemical Industries -ICI) ou Pluronic (BASF). O número de agregação é em torno de 50, mas é dependente de vários fatores (massa molar, temperatura, solvente, unidades  $a$  e  $b$ , concentração, etc). A cinética de formação da micela e o equilíbrio de inclusão/exclusão de monômeros são lentos, justificados pelo elevado tamanho das moléculas<sup>16-19</sup> sendo que, para este caso, é necessário aguardar sua estabilização em solução.

A inclusão ou encapsulamento de íons ou moléculas em micelas é empregada em setores alimentícios, cosméticos e de perfumarias, pois afeta as propriedades físicas e químicas das espécies inclusas (estabilidade, solubilidade, acidez, bio-disponibilidade, etc) mantendo por mais tempo ou acentuando características, tais como brilho, cor, odor, sabor, ação terapêutica, etc.<sup>14,20</sup>. Vale a pena apontar também o emprego de micelas nas formulações de medicamentos. O uso destes não se restringe à solubilização de princípios bio-ativos em meio aquoso, uma vez que podem ser utilizados como cápsulas para liberação seletiva e controlada de fármacos. As micelas, injetadas na corrente sanguínea, carregam os fármacos até as células alvo em um recipiente biocompatível, por ex., fármacos anti-câncer podem ser liberados junto a tumores sem os efeitos tóxicos que causam a morte de células saudáveis.

Outro aspecto interessante na química dos compostos de inclusão é a alteração das propriedades espectroscópicas, comportamento fotoquímico, fotofísico, eletroquímico e ácido-base das espécies incluídas. Em boa parte estes fenômenos ocorrem por modificações locais no ambiente promovidas pelos sistemas coloidais, citando entre outros diminuição da constante dielétrica em relação à água, mudanças de pH, de estruturação do solvente, de força iônica, etc na interface micelar.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiais

Todos os reagentes utilizados neste trabalho são de grau analítico e foram empregados sem purificação prévia. Os espectros UV-Vis dos indicadores utilizados, alaranjado de metila (AM, dimetilaminoazobenzenosulfonato de sódio, Vetec), azul de bromofenol (AB, 3',3'',5',5''-tetrabromofenolsulfonofaleína, Synth) e verde de bromocresol (VB, 3',3'',5',5''-tetrabromo-*m*-cresolsulfonofaleína, Synth), atestam a boa pureza destes. Os sistemas coloidais investigados em meio aquoso foram o dodecil (ou laril) sulfato de sódio ( $\text{Na}^+\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$ , SDS, Sigma), brometo de hexadecil (ou cetil) trimetilamônio ( $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}^+\text{Br}^-$ , CTABr, Sigma) e o polímero surfactante pluronic F127  $((\text{EO})_a(\text{PO})_b(\text{EO})_a)$ , onde  $a = 100$  unidades de óxidos etilênicos e  $b = 65$  unidades de óxidos propilênicos, Sigma). Os demais compostos utilizados nas soluções foram o cloreto de sódio (Merck), hidróxido de sódio (Merck), fosfato dissódico (Merck), ácido cítrico (Aldrich) e ácido bórico (Aldrich). *Enfatize-se que devem ser evitados compostos de íons potássio, uma vez que o grupamento dodecil sulfato (do SDS) forma precipitado com*

*estes íons*. A água foi destilada. Os cálculos via métodos gráficos foram realizados com os programas Excel Microsoft 2000 e Origin versão 6.1.

### Soluções de controle de pH e da força iônica

Nos experimentos utilizaram-se três soluções de manutenção de pH cujas soluções estoques são apresentadas a seguir<sup>21</sup>: (a) solução tampão de ácido bórico  $0,190 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{NaOH}$ ) para soluções com pH restrito à faixa de 8,0 a 10,0; (b) solução tampão de McIlvaine {fosfato dissódico  $0,004 \text{ mol L}^{-1}$ /ácido cítrico  $0,196 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ )} ampla faixa de pH, 2,0 a 8,0; (c) para soluções com pH final inferior a 2,0, o ajuste foi feito pela adição controlada de microvolumes de solução de ácido clorídrico previamente padronizada. O sal utilizado para efetuar o controle de força iônica foi NaCl, cuja solução estoque foi de  $1,69 \text{ mol L}^{-1}$ .

### Preparação de soluções dos corantes orgânicos em água e em sistemas coloidais

As soluções estoques dos corantes AM (MM = 327,3 g), AB (MM = 670,0 g) e VB (MM = 698,1 g) foram preparadas em balão volumétrico de 100,0 mL pela dissolução de 0,020 g dos indicadores em 1,0 mL de etanol (pré-dissolução) e, a seguir, completando-se o volume do balão com água (solução final com 1% de etanol). Observe-se que a concentração do corante não precisa ser exata, porém deve ser rigorosamente constante para cada série em uma medida de  $\text{pK}_a$ .

Na seqüência, em balão de 100,0 mL, juntou-se das soluções estoques 3,0 mL de alaranjado de metila (ou azul de bromofenol) e 7,0 mL de NaCl ( $1,69 \text{ mol L}^{-1}$ ). No caso do verde de bromocresol utilizou-se 15,0 mL. Antes de completar o volume do balão com água, era adicionado (ou não, conforme o caso) o SDS ( $0,5750 \text{ g}$ , MM = 288,4 g), o CTABr ( $0,7322 \text{ g}$ , MM = 364,5 g) ou o F127 ( $1,9010 \text{ g}$ , MM = 12600 g). Após a adição da água totalizando 100,0 mL, a solução era fortemente agitada e mantida no escuro. Para as medidas, tomavam-se 4,0 mL da solução prévia onde eram acrescentadas: *i*) solução tampão (0,5 mL) e água (0,5 mL) para pH superior a 2,0, ou *ii*) 1,0 mL de solução de HCl ( $0,301$  e  $0,101 \text{ mol L}^{-1}$ ) para pH inferior a 2,0. Ao final, a força iônica era controlada em todas as soluções com  $[\text{NaCl}] \sim 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Os corantes foram investigados na região de pH de 1,2 a 8,2. As soluções de F127 com os corantes e o NaCl foram mantidas por 7 dias (no escuro e em frascos hermeticamente fechados) para garantir completa estabilização micelar.

Ainda em relação aos tenso ativos utilizados, vale ressaltar que as concentrações micelares críticas destes em água a  $30^\circ\text{C}$  são: SDS<sup>22</sup>  $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , CTABr<sup>22</sup>  $0,94 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e F127<sup>18,19</sup>  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Neste trabalho as concentrações empregadas foram sempre maiores que as c.m.c., ou seja, tem-se micelas.

### Aparelhagem e medidas espectrofotométricas

As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro digital modelo PHM 240 da Meter Lab com um eletrodo, no qual houve a substituição da solução salina interna de KCl por NaCl, a fim de evitar a precipitação de íons  $\text{K}^+$  com ânions dodecil sulfato (do SDS). O controle de temperatura para as cubetas foi feito com termostatizador Tecnal, modelo TE-184 de água de circulação a  $30^\circ\text{C}$ . Os espectros eletrônicos das soluções aquosas dos corantes, na região de 300 a 800 nm, foram obtidos em um espectrofotômetro Varian, modelo CARY 50, acoplado a um microcom-

putador. Nas medidas, empregaram-se cubetas de poliestireno com caminho óptico de 1,0 cm. As concentrações dos corantes nas cubetas foram da ordem de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  mol  $L^{-1}$ , procurando-se ao máximo respeitar as regiões onde a Lei de Beer<sup>23,24</sup> é mantida. Em todos os casos, a leitura espectrofotométrica era efetuada em 10-15 min após a adição da solução de ajuste de pH, sendo este medido na seqüência. De forma geral, os corantes aderem muito às paredes das cubetas, assim, recomenda-se após o uso lavagem exaustiva com álcool.

### Metodologias de cálculo do valor de $pK_a$ através das intensidades de absorção

Para um equilíbrio ácido-base do tipo representado na Equação 1, a relação entre as concentrações das espécies para cada valor de pH varia de acordo com a expressão de Henderson-Hasselbalch (Equação 5).

De acordo com a lei de Beer<sup>23,24</sup>, a concentração da espécie absorvente é proporcional à sua absorbância ( $A$ ) segundo a relação  $A = \epsilon \cdot b \cdot C$ , onde  $\epsilon$  é a absorvidade (molar, quando  $C$  é a concentração da espécie em mol  $L^{-1}$ ) e  $b$  é o caminho óptico. Portanto, pode-se reescrever a Equação 5 em termos de absorbância, que após rearranjo resulta na expressão:

$$pK_a = pH - \log \left[ \frac{A_i - A_{ac}}{A_{bas} - A_i} \right] \quad (6)$$

onde:  $A_{ac}$  é a absorbância somente da forma ácida,  $A_{bas}$  é a absorbância somente da forma básica, e  $A_i$  é a absorbância total da mistura (formas ácida + básica) para um dado pH.

Assim, monitorando a absorbância de uma amostra em um comprimento de onda específico em função do pH da solução, é possível obter o valor de  $pK_a$  a partir dos seguintes métodos:

a) *uso da Equação 6 diretamente em cada uma das soluções:* uma vez conhecido o pH e o termo logarítmico, obtém-se algebricamente os valores de  $pK_a$  devendo-se, neste caso, tomar o valor médio.

b) *gráfico de absorbância em função do pH:* o formato gráfico de uma propriedade diretamente proporcional à razão de concentrações (ou a própria concentração de uma das espécies) em função do pH experimental tem o formato de 'S' (ou 'S' invertido) explicitado pela Equação 5. Assim, o ponto de inflexão da curva sigmoideal fornece o valor de  $pK_a$ .

c) *método das derivadas:* para determinação do ponto de inflexão em uma curva sigmoideal pode-se usar o método da primeira e segunda derivadas em função do pH. No caso da primeira derivada, o  $pK_a$  é obtido pelo ponto de máximo ou mínimo da curva. Na derivada segunda, o valor é encontrado pela mudança abrupta da região positiva para negativa (ou vice-versa) passando pelo valor zero<sup>6,10</sup>.

d) *gráfico de pH versus  $\log\{(A_i - A_{ac})/(A_{bas} - A_i)\}$ :* a partir do coeficiente linear da curva construída tomando-se a relação  $pH$  vs  $\log\{(A_i - A_{ac})/(A_{bas} - A_i)\}$ . Isto é possível, uma vez que  $\{(A_i - A_{ac})/(A_{bas} - A_i)\}$  é igual a  $[In^-]/[HIn]$  e junto ao coeficiente linear (ou intercepto) o termo logarítmico igual a zero implica em  $[In^-]/[HIn]=1$ ; ou seja, neste ponto tem-se que o pH correspondente ao  $pK_a$ . Assim, a resultante é uma reta cujo coeficiente linear fornece o valor de  $pK_a$ <sup>25</sup>.

É importante ressaltar que a escolha do comprimento de onda para determinação do  $pK_a$  deve corresponder a uma banda de alta intensidade da amostra e, preferencialmente, a com maior diferença de absorbância entre as formas ácida e básica.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme mencionado anteriormente, a inclusão de íons ou moléculas neutras em micelas pode provocar alteração das propriedades ácido-base das espécies incluídas. Essas modificações são causadas pela estabilização preferencial de espécies ácidas ou básicas com deslocamentos no equilíbrio, decorrentes da inclusão e do ambiente químico micro-local (pH interfacial, na superfície da micela). A escolha dos indicadores baseou-se nas características de carga do alaranjado de metila, do azul de bromofenol e verde de bromocresol, aliadas a diferenças estruturais dos mesmos. Com relação aos surfactantes, a escolha foi motivada pelas características aniônica, catiônica e neutra destes. Esta combinação de compostos (corantes mais surfactantes) tem como objetivo permitir ao professor optar pelo sistema mais adequado, em função da disponibilidade dos reagentes, do tempo reservado para execução do experimento e dos interesses específicos. Dessa forma, permite-se ao professor solicitar a execução do experimento com um dado sistema e questionar/discutir com o aluno sobre o comportamento que seria esperado em outro. Assim, permite-se instigar o aluno sobre o comportamento ácido-base de corantes orgânicos e as mudanças ocasionadas pela presença de micelas nestes.

Por razões didáticas a apresentação dos resultados será feita em dois tópicos. O primeiro deles envolve a determinação da constante de dissociação ácida do corante azul de bromofenol em água (tomado como exemplo para apreciação dos métodos analíticos de determinação de  $pK_a$ ), e o segundo descreve o comportamento dos corantes associados às micelas.

### 1. Determinação do $pK_a$ do azul de bromofenol (AB) em água

O corante AB possui duas formas estruturais no intervalo de pH estudado, cuja distribuição relativa obedece ao equilíbrio ácido-base mostrado na Figura 2.

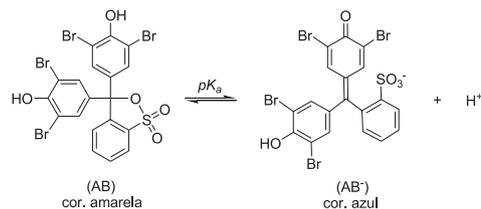


Figura 2. Equilíbrio ácido-base do corante azul de bromofenol

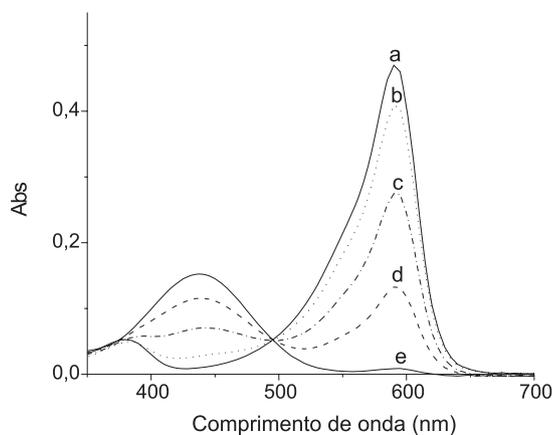
O valor de  $pK_a$  foi determinado a partir dos espectros eletrônicos obtidos em vários pHs. Estes espectros estão apresentados na Figura 3.

O espectro obtido em pH 6,7 apresenta uma banda em 590 nm ( $\epsilon \sim 7,0 \times 10^4$  mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup>), atribuída a transições internas  $\pi-\pi^*$  da espécie aniônica AB<sup>-</sup> (azul). À medida que o pH é diminuído, essa banda desaparece e surge uma banda em 440 nm ( $\epsilon \sim 2,1 \times 10^4$  mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup>) associada à formação da espécie neutra AB (amarela). A presença de um ponto isosbético em 496 nm corrobora a existência de um equilíbrio simples<sup>26</sup> entre as espécies, conforme proposto na Figura 2.

A partir dos dados de absorbância a cada pH, tomados em comprimentos de onda específicos, pode-se obter o valor da constante de dissociação do corante, conforme os métodos de cálculo mencionados anteriormente:

#### Método a

Substituindo-se os valores obtidos dos dados espectrofotomé-



**Figura 3.** Espectros de absorção na região do UV/Visível do corante azul de bromofenol em água.  $[AB] = 7,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (a)  $\text{pH} = 6,70$ ; (b)  $\text{pH} = 4,81$ ; (c)  $\text{pH} = 4,11$ ; (d)  $\text{pH} = 3,43$ ; (e)  $\text{pH} = 2,23$

tricos na Equação 6, obtém-se o valor de  $\text{pK}_a$  para cada solução do corante (Tabela 1) junto aos comprimentos de onda de 440 e 590 nm. Tomando-se a média entre os valores nas diversas soluções junto aos dois comprimentos de onda, o  $\text{pK}_a$  resultante foi de 3,98. Note-se que os valores de  $\text{pK}_a$  obtidos em  $\text{pH} < 3,00$  e  $\text{pH} > 5,00$  na Tabela 1 foram desconsiderados no cálculo do  $\text{pK}_a$  médio devido ao desvio absoluto, em relação à média, ser maior. Isto é ocasionado pela proximidade dos valores de absorbância próximos aos extremos.

**Tabela 1.** Absorbâncias junto aos picos ácido e básico do azul de bromofenol ( $7,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) em água, nos diversos meios, juntamente com os  $\text{pK}_a$  calculados.  $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $30 \text{ }^\circ\text{C}$

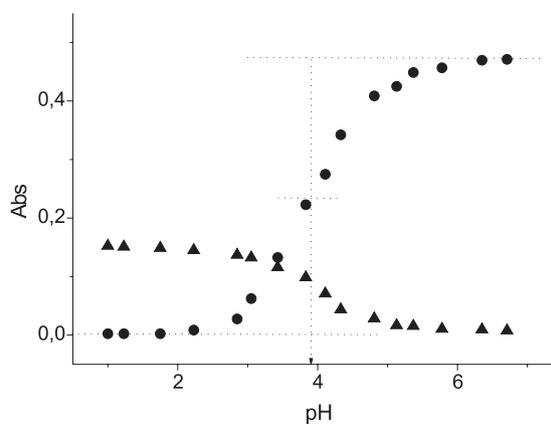
pH	A (440 nm)	A (590 nm)	$\text{pK}_a$ (440 nm)	$\text{pK}_a$ (590 nm)	$\text{pK}_a$ (média)
6,70	0,0022	0,4713			
6,35	0,0094	0,4698	4,49	3,85	
5,78	0,0104	0,4568	4,10	4,28	
5,37	0,0154	0,4488	4,14	4,07	
5,13	0,0166	0,4251	3,96	4,17	4,07
4,81	0,0282	0,4088	4,03	4,00	4,02
4,33	0,0436	0,3422	3,85	3,91	3,88
4,11	0,0707	0,2748	4,00	3,97	3,99
3,83	0,0983	0,2227	4,06	3,88	3,97
3,43	0,1157	0,1047	3,90	3,98	3,94
3,05	0,1322	0,0624	3,84	3,88	
2,85	0,1368	0,0276	3,77	3,09	
2,23	0,1449	0,0084	3,50	4,10	
1,00	0,1523	0,0074			

#### Método b

A partir dos dados espectrofotométricos construiu-se o gráfico de absorbância em função do pH, conforme ilustrado na Figura 4. A curva resultante tem uma forma de sigmóide e o ponto de inflexão forneceu o valor de  $\text{pK}_a$ , que neste caso foi de aproximadamente 3,94.

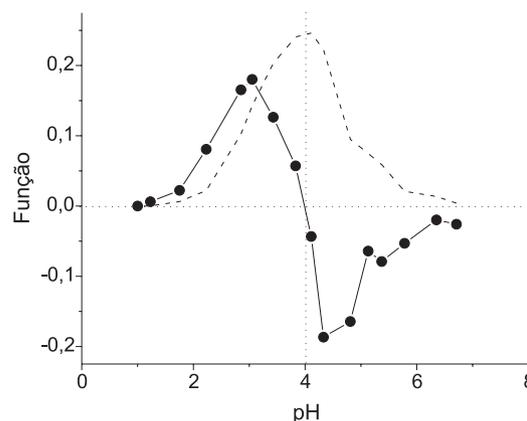
#### Método c

Através do método da primeira e segunda derivadas aplicado na curva de absorbância versus pH, pode-se determinar o valor da constante de dissociação ácida do corante, cujo valor de  $\text{pK}_a$  corresponde a 4,00 (Figura 5). É interessante salientar que, para este método, é necessário se ter vários pontos experi-



**Figura 4.** Perfil da intensidade de absorção do azul de bromofenol em função do pH; (●)  $\lambda = 590 \text{ nm}$  e (▲)  $\lambda = 440 \text{ nm}$ . A determinação gráfica está representada somente para os dados a  $590 \text{ nm}$

mentais próximos ao ponto de inflexão para boa visualização do valor de  $\text{pK}_a$ .



**Figura 5.** Curvas resultantes de primeira (linha tracejada) e segunda (linha contínua) derivadas versus pH do azul de bromofenol em água

#### Método d

Sabe-se que a cada valor de pH, a relação entre as concentrações das espécies AB e  $\text{AB}^-$  varia de acordo com a expressão de Henderson-Hasselbalch, a qual pode ser escrita em termos de absorbância (Equação 6).

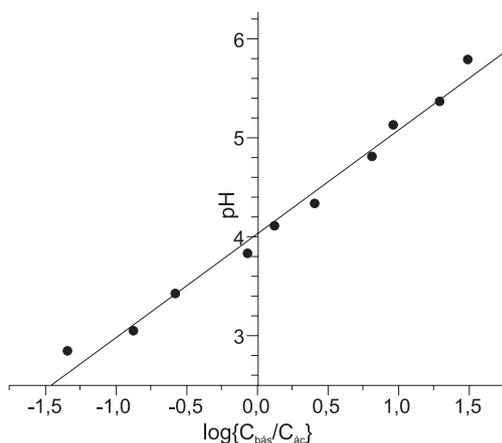
Dessa forma, a partir dos dados obtidos (Tabela 2) pode-se construir a curva de pH versus  $\log \{C_{\text{bás}} / C_{\text{ác}}\}$  (Figura 6), que resultou em uma reta cujo coeficiente linear forneceu o valor do  $\text{pK}_a$  igual a 4,03.

#### Análise geral a respeito dos métodos analíticos empregados

Observa-se que o método c, ou seja, o das derivadas, é um bom método para determinação do  $\text{pK}_a$  e que não necessita de valores limites exatos (extremos:  $A_{\text{ác}}$  e  $A_{\text{bás}}$ ). Neste caso, porém, é importante que, próximo ao ponto de inflexão da curva sigmóide, haja quantidade significativa de pontos experimentais, sob risco de chegar a valores distorcidos de  $\text{pK}_a$ . Em situações onde se tem poucos pontos nesta região, o método gráfico d é uma opção muito melhor. Por outro lado, é importante lembrar que no método d, bem como no método algébrico a, os valores obtidos de soluções cujos pHs são próximos aos limites ácido e básico podem resultar em distorções, devido às pequenas diferenças nas absorbâncias. Nestes casos os valores podem ser descartados. De qualquer forma, os resultados

**Tabela 2.** Valores do termo logarítmico da Equação 5 calculados a cada pH a partir das absorvâncias em 590 nm para o azul de bromofenol em água

pH	$\log(C_{\text{bás}}/C_{\text{ác}})$
5,78	1,49
5,37	1,29
5,13	0,96
4,81	0,81
4,33	0,41
4,11	0,13
3,83	- 0,06
3,43	- 0,58
3,05	- 0,87
2,85	- 1,34



**Figura 6.** Variações de pH em função do logaritmo da relação de concentrações entre as formas básica e ácida para o azul de bromofenol

apresentados por todos os métodos neste trabalho resultaram em valores muito próximos entre si, sendo no caso do corante azul de bromofenol, em água, de 4,0. Esse resultado mostra uma boa concordância com o valor de literatura<sup>13</sup>, que é de 4,1.

## 2. Determinações de $pK_a$ dos indicadores nos diversos meios

Os valores de  $pK_a$  dos indicadores em água e em meio aquoso coloidal foram determinados a partir dos espectros eletrônicos obtidos em vários pH e calculados pelo método das derivadas. Vale notar que os valores de  $pK_a$  experimentais dos indicadores em sistemas micelares são decorrentes de alterações ocasionadas pelo sistema coloidal devendo-se, portanto, referir-se a este como  $pK_a$  aparente.

Na Tabela 3 apresentam-se os comprimentos de onda relativos às bandas de absorção mais intensas das formas ácida e básica dos corantes e os pontos isobstéticos. Deve-se ressaltar que, dependendo do surfactante utilizado, ocorreram pequenas variações de comprimento de onda e absorvância junto aos limites ácido e básico.

**Tabela 3.** Comprimentos de ondas relativos aos picos das espécies envolvidas no equilíbrio, juntamente com os pontos isobstéticos

Indicador	$\lambda$ (nm) forma ácida	$\lambda$ (nm) forma básica	$\lambda$ (nm) ponto isobstético
AM	510	465	470
AB	435	590	496
VB	440	615	508

$\lambda$  = comprimento de onda

Os valores de  $pK_a$ s obtidos estão apresentados na Tabela 4. É interessante notar que os valores obtidos em água estão coerentes com os da literatura<sup>2,12,13</sup>. Essa boa concordância dos resultados dá uma indicação da qualidade da metodologia empregada. Deve-se apontar que pequenas diferenças nos valores de  $pK_a$  deste trabalho com os da literatura podem ser devidas à diferença de condições experimentais empregadas, tais como a força iônica das soluções<sup>11</sup>.

**Tabela 4.** Valores de  $pK_a$ s dos corantes obtidos em diferentes meios; Corantes: [AM] =  $1,5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>; [AB] =  $7,2 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>; [VB] =  $3,4 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Colóides: [SDS] =  $1,6 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>; [CTABr] =  $1,6 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>; [F127] =  $1,2 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. [NaCl] = 0,1 mol L<sup>-1</sup>; T = 30 °C

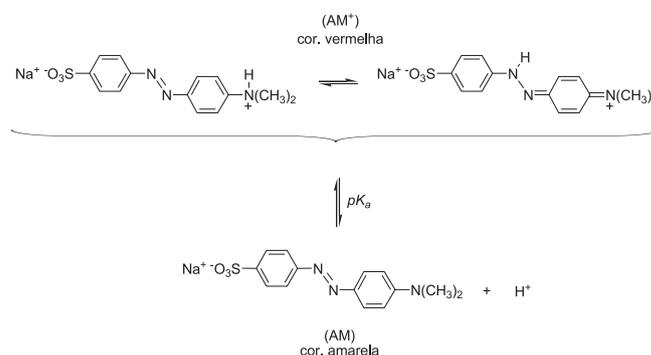
Indicador	$pK_a$			
	H <sub>2</sub> O	SDS	CTABr	F-127
AM				
$pK_a = 3,6$ <sup>(a)</sup>	3,5	3,6	ppt	2,6
AB				
$pK_a = 4,1$ <sup>(b)</sup>	4,0	5,0	2,9	4,5
VB				
$pK_a = 4,8$ <sup>(a)</sup>	4,5	5,9	3,9	5,9

(a) = ref. 10; (b) = ref. 11; ppt = precipitado

Uma avaliação sistemática dos fatores que influenciam a constante de dissociação dos corantes em solução aquosa para soluções aquosas coloidais é realizada a seguir.

### 2.1. Alaranjado de metila - AM

Este indicador em meio aquoso, no intervalo de pH estudado, apresenta o equilíbrio ácido-base demonstrado na Figura 7.



**Figura 7.** Equilíbrio ácido-base do corante alaranjado de metila

Independente do pH, o AM apresenta uma carga negativa correspondente ao grupo sulfonato. O grupamento ácido-base do corante é a amina  $\{HN^+(CH_3)_2\}$ , que está localizada do lado oposto ao  $SO_3^-$ .

Com o tenso ativo aniônico SDS, o  $pK_a$  resultante apresentou valor muito próximo ao do  $pK_a$  do corante em água, indicando que micelas deste não interferem no equilíbrio ácido-base do indicador devido, provavelmente, à forte repulsão eletrostática proveniente do grupo sulfonato do AM com as micelas aniônicas de dodecil sulfato (DS<sup>-</sup>).

Com o CTABr, houve o único caso de precipitação encontrado neste trabalho. Este fato é atribuído à formação de um par iônico sulfonato/CTA<sup>+</sup> insolúvel, sendo que mesmo com micelas não se conseguiu estabilização/solubilização no sistema. Este fenômeno inviabilizou a determinação do  $pK_a$ .

Em relação ao resultado com o F127, que forma micela não iônica, a diferença dos valores de  $pK_a$  ( $\Delta_{pKa} \sim -0,9$ ) indicou a estabilização

da forma básica (amarela) graças à sua incorporação na micela através da região da amina neutra; a estabilização da forma básica desloca o equilíbrio no sentido de aumento de acidez (menor  $pK_a$ ).

### 2.2. Azul de bromofenol - AB

Conforme ilustrado na Figura 2, o azul de bromofenol apresenta a forma ácida neutra (representada por AB), enquanto que a básica é iônica (carga -1, representada por AB<sup>-</sup>). Em SDS a diminuição na acidez do corante ( $\Delta_{pK_a} \sim +1,0$ ) mostra que ocorreu maior estabilização da forma ácida AB. A forma AB<sup>-</sup> é avessa à micela aniônica devido à repulsão de cargas. Um efeito adicional, que também leva à diminuição de acidez, é que micelas de tenso ativos aniônicos apresentam concentração local de prótons (pH interfacial) junto a sua superfície maior que a concentração analítica do meio, facilitando a protonação de espécies incorporadas a elas, diminuindo a acidez aparente.

Em CTABr, o  $pK_a$  menor que o determinado em água ( $\Delta_{pK_a} \sim -1,1$ ) sugere que ocorreu a formação de um par iônico AB<sup>-</sup>/CTA<sup>+</sup>, o qual a micela consegue estabilizar eficientemente pois não se observaram precipitados. Assim, teve-se deslocamento do equilíbrio em favor da espécie AB<sup>-</sup> levando ao aumento da acidez; note-se que a forma protonada do corante, AB neutra, também deve ser estabilizada pela micela, porém em menor proporção. Quanto ao efeito adicional, micelas catiônicas apresentam aumento de pH local na sua superfície devido à repulsão de cargas com os íons H<sup>+</sup>; este efeito dificulta a protonação de espécies alojadas na região próxima à superfície de micelas de CTA<sup>+</sup> tornando estas espécies aparentemente mais ácidas (diminui o  $pK_a$ ). Esta contribuição de mudança de pH local, entretanto, deve ser insignificante em micelas não iônicas como as de F127, nas quais verificou-se apenas a existência do efeito de estabilização da forma protonada AB, que é neutra de carga ( $\Delta_{pK_a} \sim +0,5$ ), similar ao que ocorre em soluções de SDS, porém em menor magnitude que neste último.

### 2.3. Verde de bromocresol - VB

Assim como o azul de bromofenol, o corante VB apresenta duas formas estruturais predominantes no intervalo de pH investigado, cuja distribuição relativa obedece ao equilíbrio ácido-base mostrado na Figura 8.

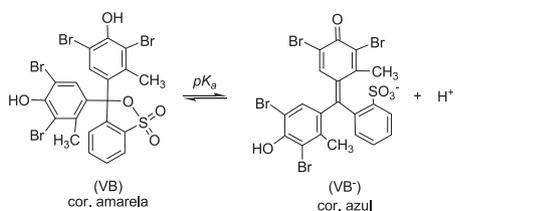


Figura 8. Equilíbrio ácido-base do corante verde de bromocresol

Neste caso, os resultados qualitativos dos  $pK_a$ , comparados ao valor em água, são iguais aos obtidos com o azul de bromofenol com variações de magnitude. As alterações mais intensas em SDS e F127 decorrem, possivelmente, da maior hidrofobicidade proporcionada pelas duas metilas adicionais na molécula de VB, fazendo com que o efeito de estabilização da forma protonada (neutra) seja mais acentuada nestes sistemas micelares.

Em CTABr, a menor queda relativa de  $pK_a$  de AB para VB (comparada aos valores em água) pode ser justificada por não se ter somente estabilização da forma desprotonada VB<sup>-</sup> (pela formação do par iônico), mas também da forma VB (maior estabilização comparada à forma AB – menos hidrofóbica), o que desfavorece uma diminuição mais acentuada da acidez do verde de bromocresol.

## CONCLUSÃO

Quatro métodos de cálculo de determinação de  $pK_a$  foram apresentados para dados obtidos por espectrofotometria de absorção na região do visível. Dos valores experimentais resultantes dos indicadores AM, AB e VB, em água ( $pK_a$ ) e nos diferentes meios coloidais ( $pK_a$  aparente), pode-se analisar a influência destes sistemas sobre o equilíbrio ácido-base. Este experimento, com as devidas simplificações e adaptações, pode ser incluído nas disciplinas práticas dos cursos de graduação em Química.

## AGRADECIMENTOS

B. A. F. Previdello agradece ao CNPq/PIBIC, F. R. de Carvalho ao MEC/PET e A. L. Tessaro ao CNPq/mestrado. Os autores agradecem também à Fundação Araucária (da Secretária de Estado de Ciência, Tecnologia e Ensino Superior - SETI/Paraná) pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

- Terra, J.; Rossi, A. V.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 166.
- Baccan, N.; Andrade, J. C.; Godinho, O. E. S.; Barone, J. S.; *Química Analítica Quantitativa Elementar*; 3ª ed., Ed. Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 2001.
- Maar, J. H.; *Pequena História da Química. Primeira parte: dos primórdios a Lavoisier*, Papa-Livro Ed.: Florianópolis, 1999.
- Ihde, A. J.; *The Development of Modern Chemistry*, Dover Publications, Inc., New York, 1970.
- de Levie, R.; *J. Chem. Educ.* **2003**, *80*, 146.
- Harris, D. C.; *Análise Química Quantitativa*, 5ª ed., LTC Ed.: Rio de Janeiro, 2001.
- Alexéev, V.; *Análise Quantitativa*, 1ª ed., Livraria Lopes da Silva Ed.: Lisboa, 1972.
- Santos, A. R.; Vidotti, E. C.; Silva, E. L.; Maionchi, F.; Hioka, N.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 844.
- Dias, M. V.; Guimarães, P. I. C.; Merçon, F.; *Quim. Nova na Escola* **2003**, n° 17, 27.
- Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 6ª ed., Saunders College Pub.: Fort Worth, 1992.
- Atkins, P. W.; *Físico-Química*, 6ª ed., LTC – Livros Técnicos e Científicos Ed. S.A.: Rio de Janeiro, 1999.
- Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; *Analytical Chemistry. An Introduction*, 6ª ed., Saunders College Pub.: Fort Worth, 1994.
- Vogel, A.; *Análise Química Quantitativa*, 6ª ed., LTC - Livros Técnicos e Científicos Ed. S.A.: Rio de Janeiro, 2002.
- Fendler, J. H.; *Membrane Mimetic Chemistry*, John Wiley & Sons Inc.: New York, 1982.
- Mazumdar, S. Em *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*; Nalwa, H. S., ed.; Academic Press, New York, 2001, vol. 5, cap. 3.
- Chu, B.; *The Langmuir Lectures* **1995**, *11*, 414.
- Schmolka, I. R. Em *Polymers of Controlled Drug Delivery*; Tarcha, P. J., ed.; CRC Press Inc.: New York, 1991, cap. 10.
- Alexandridis, P.; Hatton, T. A.; *Colloids Surf., A* **1995**, *96*, 1.
- Alexandridis, P.; Holzwarth, J. F.; Hatton, T. A.; *Macromolecules* **1994**, *27*, 2414.
- Del Valle, E. M. M.; *Proc. Biochem.* **2004**, *39*, 1033.
- Morita, T.; Assumpção, R. M. V.; *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*, 2ª ed., Ed. Edgard Blücher LTDA: São Paulo, 1972.
- Mukerjee, P.; Mysels, K. J.; *National Standard Reference Data System (NSRDS)*, Departamento de Comércio, New York, 1971.
- Atkins, P. W.; *General Chemistry*, Scientific American: New York, 1990.
- Willard, H. H.; Merritt Jr., L. L.; Dean, J. A.; Settle Jr., F. A.; *Instrumental Methods of Analysis*, 7ª ed.; Wadsworth Pu. Co.: California, 1988.
- Daniels, F.; Alberty, R. A.; Williams, J. W.; Cornwell, C. D.; Bender, P.; Hariman, J. E.; *Experimental Physical Chemistry*, 7ª ed., Mc Graw Hill Book Co.: Tóquio, 1970.
- Espenson, J.; *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, McGraw-Hill Book Co.: New York, 1981.