

Determinação do pK_a do indicador ácido-base Azul de Bromotimol

João Carlos de Andrade*

andradej@unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações sobre o artigo

Resumo

Histórico

Submetido em 18 de junho de 2023

Aceito em 16 de julho de 2023

Palavras-chave:

Indicador ácido-base

Azul de bromotimol

Determinação do pK_a

Espectrofotometria UV-Visível

Métodos gráficos

Ajuste sigmodal.

As constantes de dissociação de ácidos fracos (ou seus valores de pK_a) são parâmetros físico-químicos amplamente utilizados em diversas áreas de pesquisa e de interesse em vários ramos da ciência. Eles indicam a extensão da ionização de grupos ácidos em moléculas em diferentes valores de pH e desempenham um papel particularmente fundamental em estudos de procedimentos analíticos. Eles também encontram aplicação em muitos processos químicos e bioquímicos e podem ser considerados um fator chave para entender (e quantificar) fenômenos químicos associados à atividade biológica. Vários métodos instrumentais já foram utilizados para determinar os valores de pK_a de ácidos fracos, mas a espectrofotometria UV-Visível, associada ou não a estratégias quimiométricas, é de longe a técnica mais simples, direta e que envolve os menores custos. A determinação espectrofotométrica do pK_a de um indicador ácido-base é um experimento amplamente utilizado em laboratórios de ensino, pois são empregadas apenas soluções de fácil preparo, vidrarias de uso geral e equipamentos básicos de laboratório (como balanças, medidores de pH e espectrofotômetros). Este artigo detalha um procedimento simples, frequentemente utilizado para a determinação espectrofotométrica do pK_a de indicadores ácido-base em laboratório de ensino, em que o indicador utilizado foi o azul de bromotimol e os dados experimentais foram obtidos por alunos de graduação durante uma aula de laboratório, sob a supervisão do autor. Os resultados concordam com os encontrados na literatura.



Introdução

As sulfonftaleínas são compostos halocrômicos (que mudam de cor em função do pH do meio) muito usados como indicadores em titulações ácido-base. O azul de bromotimol (3',3''-dibromotimolsulfonftaleína) é um ácido fraco e um dos indicadores mais usados para se verificar a acidez, a neutralidade ou a alcalinidade de uma solução aquosa. Sabe-se que esse composto confere uma coloração vermelha à solução aquosa em meio muito ácido (pH < 1), onde a escala de pH nem tem mais sentido [1]. Entretanto, em meios não tão ácidos, apresenta uma coloração amarela em meio ácido e, em meio alcalino (pH > 7,6), a solução adquire uma coloração azul. Em sua faixa de transição, que ocorre entre 6,0 < pH < 7,6, esse indicador confere à solução uma coloração esverdeada, resultado da mistura das cores amarela e azul [2-4].

Os dados experimentais foram obtidos por Arthur R. T. Macedo, Raquel Cristina Bacoquina e Raquel Fernanda Milani, alunos do Curso de Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas.

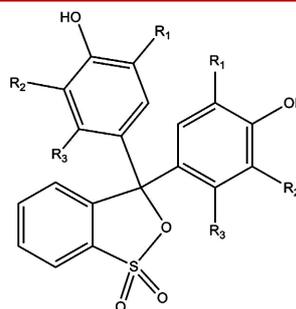


Figura 1. Estruturas básicas dos corantes sulfonftaleínas e seus radicais. Extraído de [5].

	R ₁	R ₂	R ₃
1- Vermelho de Fenol	H	H	H
2- Vermelho de Cresol	CH ₃	H	H
3- Púrpura de m-Cresol	H	H	CH ₃
4- Azul de Xilenol	CH ₃	H	CH ₃
5- Azul de Timol	i-Pr	H	CH ₃
6- Vermelho de Clorofenol	Cl	H	H
7- Azul de Bromofenol	Br	Br	H
8- Púrpura de Bromocresol	Br	CH ₃	H
9- Verde de Bromocresol	Br	Br	CH ₃
10-Azul de Bromotimol	i-Pr	Br	CH ₃

Apesar do uso generalizado do azul de bromotimol como indicador ácido-base, apenas recentemente, após estudos envolvendo a análise multivariada de espectros de absorção eletrônica obtidos experimentalmente e cálculos usando a química quântica, é que se pode estabelecer a relação entre suas estruturas químicas e as mudanças de cores na faixa de viragem (amarelo → verde → azul) [4]. Nesse trabalho [4], verificou-se também que, além da sua forma totalmente protonada (H_2In – que existe apenas em meios muito ácidos), este indicador apresenta um equilíbrio entre duas outras forma químicas em meios com valores de pH mais altos, como descrito na Figura 2.

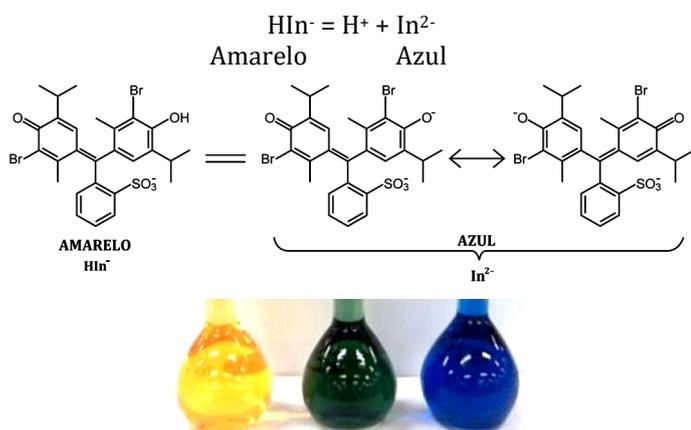


Figura 2. Representação esquemática da mudança estrutural do azul de bromotimol da sua forma de cor amarela para a sua forma de cor azul, em função da variação do pH, segundo a proposta de Shimada e Hasegawa [4]. São também mostradas as colorações que soluções aquosas do azul de bromotimol apresentam na faixa de pH entre 1,0 e 13,0. Amarelo: pH~1; Verde: pH~7,2 (tampão); Azul: pH~13.

Objetivos

Determinação do pK_a do indicador ácido-base de azul de bromotimol, utilizando a espectrofotometria no UV-Vis associada a dois métodos gráficos.

Experimental

A determinação espectrofotométrica do pK_a de um indicador ácido-base é um experimento muito utilizado em laboratórios de ensino [6]. Para tornar possível a execução do trabalho em quatro horas de atividades no laboratório, utilizou-se como base o roteiro proposto originalmente por Sawyer, Heineman e Beebe [7] segundo o qual, inicialmente, deve-se obter os espectros de absorção de soluções de azul de bromotimol em pH~1, pH~7 e em pH~13, que serão utilizados para os cálculos das absorvidades molares das formas iônicas do indicador nos meios ácido e alcalino. Usando-se então tampões fosfato [8], outras sete soluções do indicador são preparadas em valores bem definidos de pH, medidos com um pHmetro calibrado. Os espectros eletrônicos dessas sete soluções são então obtidos entre $\lambda=360$ e $\lambda=800$ nm e, a partir deles, se determinam precisamente os parâmetros espectrais do ponto isobéptico do sistema químico (A e λ), bem como as absorvâncias apresentadas por essas soluções nos pontos de máximo à esquerda e à direita do ponto isobéptico. O valor experimental do pK_a pode ser determinado a partir de gráficos A vs. pH construídos nos dois comprimentos

de onda dos pontos de máximo escolhidos. Em um outro procedimento, usando o mesmo conjunto de espectros, o valor do pK_a é determinado construindo-se um gráfico $\log (In^{2-}/HIn^-)$ vs. pH.

Materiais e equipamentos

- Neste experimento foi utilizado um espectrofotômetro Shimadzu de duplo feixe, equipado com cubetas espectrofotométricas de vidro de 10 mm (1 cm) de espessura, mas outras marcas e modelos de espectrofotômetros podem ser utilizadas. Os espectros foram obtidos entre 360 e 800 nm e transferidos para um computador (em formato ASCII) para análises posteriores. Os cálculos e gráficos foram realizados em planilhas do tipo Excel ou no programa Origin 8.1.
- Medidores de pH (pHmetros) com eletrodos de vidro e soluções tampão de calibração.
- Vidrarias comuns em laboratório, como béqueres, balões volumétricos e pipetas volumétricas (de 1,00 mL, de 5,00 mL e de 10,00 mL) e/ou micropipetas de volume variável (entre 100 e 1000 μ L).
- Papel absorvente macio, para a limpeza externa das cubetas.

Reagentes e soluções

- 25 mL de solução de Azul de bromotimol 0,1% m/v em etanol (20% v/v). O azul de bromotimol (Massa Molar = 642,39 g mol⁻¹) é instável em soluções ácidas por períodos prolongados.
- Solução de trabalho: 100 mL de solução de fosfato ácido de sódio ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) 0,1 mol L⁻¹ (Massa Molar $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ = 358,15 g mol⁻¹).
- Solução de trabalho: 100 mL de solução de fosfato de diácido de potássio (KH_2PO_4) 0,1 mol L⁻¹ (Massa Molar KH_2PO_4 = 136,09 g mol⁻¹).
- Soluções tampão (padrões) de pH 4,01 e de pH 6,98 para a calibração do pHmetro.

As soluções estoque devem ser preparadas como descrito na literatura [2,9] e as soluções de trabalho devem ser obtidas a partir delas, por diluição.



Atenção:

Em atividades de laboratório os alunos devem seguir rigorosamente as instruções do docente responsável. Também se recomenda fortemente que busquem todas as informações disponíveis sobre as características e periculosidade das substâncias utilizadas no experimento, consultando as Fichas de Informações de Segurança de Produtos Químicos, FISPQ, ou do *Material Safety Data Sheet*, MSDS. Os descartes devem ser efetuados de acordo com as Normas de Segurança elaboradas pela Instituição de Ensino.

Procedimento

Soluções para a obtenção dos espectros eletrônicos em meios de pH limítrofes.

Para isso, preparar as soluções como descrito abaixo:

pH~1. Pipetar 800 μL da solução estoque de indicador em um balão de 25 mL, adicionar alguns mililitros de água destilada e 3 gotas de ácido clorídrico concentrado. Completar o volume até o menisco com água destilada e homogeneizar a mistura.

pH~7,2. Pipetar 800 μL da solução estoque de indicador em um balão de 25 mL, adicionar 5 mL de Na_2HPO_4 0,1 mol L^{-1} e 5 mL de KH_2PO_4 0,1 mol L^{-1} . Diluir até o menisco com água destilada e homogeneizar a mistura. Esta é uma solução tampão com pH e capacidade de tamponamento definidos [8].

pH~13. Pipetar 800 μL da solução estoque de indicador em um balão de 25 mL, e adicionar 12 gotas de solução de NaOH 4,0 mol L^{-1} . Acertar o menisco com água destilada e homogeneizar a mistura.



Figura 3. As colorações mostradas pelas soluções de azul de bromotimol nos valores de pH 4,68; 6,24; 6,88; 7,14; 7,56; 7,67 e 8,71.

Em seguida, obter os espectros de absorção dessas soluções entre 360 e 800 nm. Eles serão posteriormente empregados para se determinar as absorvidades molares das espécies HIn^- (solução amarela) e In^{2-} (solução azul) em solução, nos comprimentos de onda de máximo observados antes e depois do Ponto Isobéstico. Veja as cores das soluções na Figura 2.

Espectros das soluções do indicador em outros valores de pH.

Preparar soluções do indicador em balões de 25 mL, como indicado na Tabela 1, a partir das soluções de Na_2HPO_4 e de KH_2PO_4 0,1 mol L^{-1} . Note que as soluções preparadas são tampões [8]. O valor do pH de cada solução deve ser precisamente medido com um pHmetro equipado com eletrodo de vidro e calibrado com soluções tampão de pH 4,01 e 6,98 [2,3]. A concentração do indicador pode ser considerada desprezível em relação às demais.

Tabela 1. Volumes das soluções de Na_2HPO_4 e de KH_2PO_4 0,1 mol L^{-1} utilizados no preparo das soluções tampão e os valores medidos de pH. O volume do indicador usado em cada balão volumétrico foi de 0,8 mL (800 μL). As cores das soluções podem ser visualizadas na Figura 3.

Solução	Vol. H_2PO_4^- / mL	Vol. HPO_4^{2-} / mL	pH
1	5	0	4,68
2	5	1	6,24
3	10	5	6,88
4	5	10	7,14
5	1	5	7,56
6	1	10	7,67
7	0	5	8,71

Pergunta:

Por que as soluções estoque e as soluções de trabalho indicadas na Tabela 1 não precisam ser preparadas com precisão analítica? Comente.

Resultados e discussão

Os espectros eletrônicos das sete soluções discriminadas na Tabela 1 foram obtidos entre $\lambda=360$ e $\lambda=800$ nm. Com esse conjunto de dados espectrais (mostrado na Figura 4), foi determinado que o Ponto Isobéstico (ponto onde as curvas espectrais se interceptam) ocorre em $\lambda=500,0$ nm

($A=0,2831$), e que os picos de máxima Absorbância, anterior e posterior a esse Ponto ocorrem respectivamente em $\lambda=432,5$ nm e $\lambda=616,5$ nm. Esses são os comprimentos de onda que, experimentalmente, melhor expressam a existência das diferentes formas químicas do indicador.

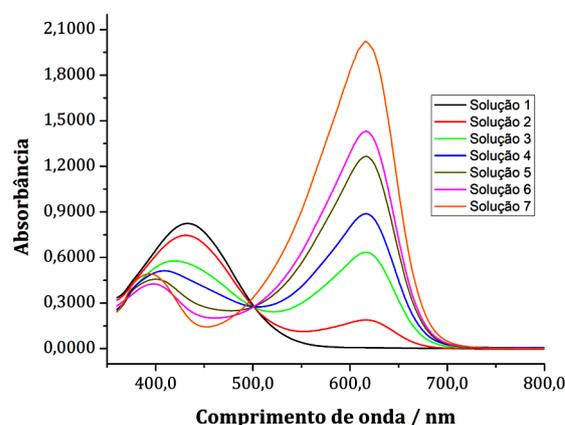


Figura 4. Espectros das soluções discriminadas na Tabela 1. A presença do Ponto Isobéstico foi observada em $\lambda=500,0$ nm ($A=0,2831$). O Ponto de Máximo anterior em $\lambda=432,5$ nm ($A=0,8253$) e o Ponto de Máximo posterior em $\lambda=616,5$ nm ($A=2,0210$) foram os escolhidos para serem utilizados nos gráficos e cálculos.

Tabela 2. Valores de absorvância nos pontos de máximo das sete soluções descritas na Tabela 1.

Solução	pH	A (em 432,5 nm)	A (em 616,5 nm)
1	4,68	0,8253	0,0083
2	6,24	0,7436	0,1879
3	6,88	0,5622	0,6350
4	7,14	0,4602	0,8867
5	7,56	0,3264	1,2658
6	7,67	0,2629	1,4291
7	8,71	0,2082	2,0210

Tratamento dos dados espectrais

Gráfico Absorbância vs pH

Construir os gráficos Absorbância vs. pH para os dois comprimentos de onda selecionados (em $\lambda=432,5$ nm e em $\lambda=616,5$ nm). Isso pode ser feito utilizando planilhas ele-

trônicas (tipo Excel) ou programas gráficos específicos, como o Origin 8.1. A forma da curva esperada é uma *Sigmoide*, que tem o mesmo formato de uma curva de titulação[10].

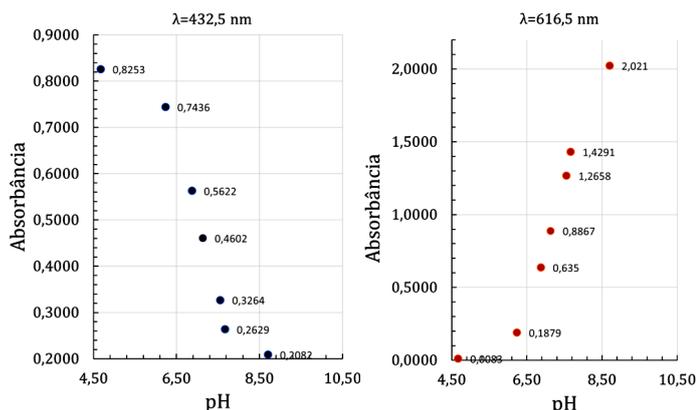


Figura 5. Pontos do perfil das curvas A vs. pH, obtidas usando uma planilha. Note que os perfis são de uma curva *Sigmoide*.

Como as planilhas não possuem recursos *built-in* para calcular regressões sigmoidais, preferiu-se apenas localizar os pontos nos gráficos, para mostrar claramente o perfil Sigmoide das curvas A vs. pH. O uso do recurso de “linha suavizada” existente nas planilhas não geram curvas suaves e contínuas, como as observadas ao se empregar o software Origin 8.1.

Quando isso acontece o problema pode ser resolvido do modo clássico, determinando os pontos de inflexão dessas curvas sigmoidais, onde as derivadas segunda das curvas A vs. pH (para os dois comprimentos de onda) são zero. Isso é mostrado na Figura 6, abaixo. Esses pontos de inflexão correspondem justamente aos valores onde ocorre a igualdade $\text{pH}=\text{pK}_a$, ou seja, indicam os valores de pH onde as concentrações das duas formas do indicador são iguais.

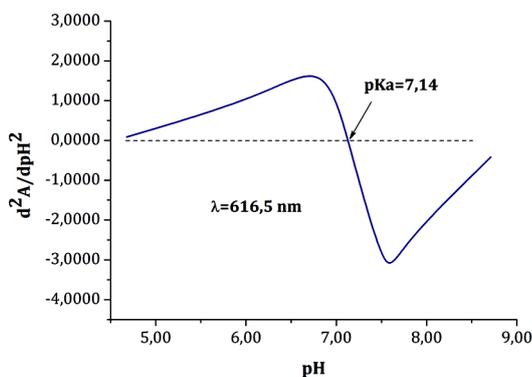


Figura 6. O valor de $\text{pK}_a=7,14$, determinado utilizando-se a derivadas segunda das curvas A vs. pH, em $\lambda=616,5$ nm. É possível realizar os cálculos e construir os gráficos em uma planilha, mas neste artigo preferiu-se utilizar os recursos do software Origin 8.1. Em $\lambda=432,5$ nm obtém-se $\text{pK}_a=7,24$, não mostrado na Figura.

A outra alternativa é realizar a Regressão Sigmoide (Boltzmann Fit ou DoseResp Fit) da curvas A vs. pH usando o software Origin 8.1, como mostra a Figura 7.

Os valores de A_1 e A_2 mostrados na Figura 7 (tabelados pelo software) indicam simplesmente os valores das Absorbâncias máximas e mínimas em função do pH (ver Tabela 2), enquanto x_0 e $\log x_0$ (variáveis das equações

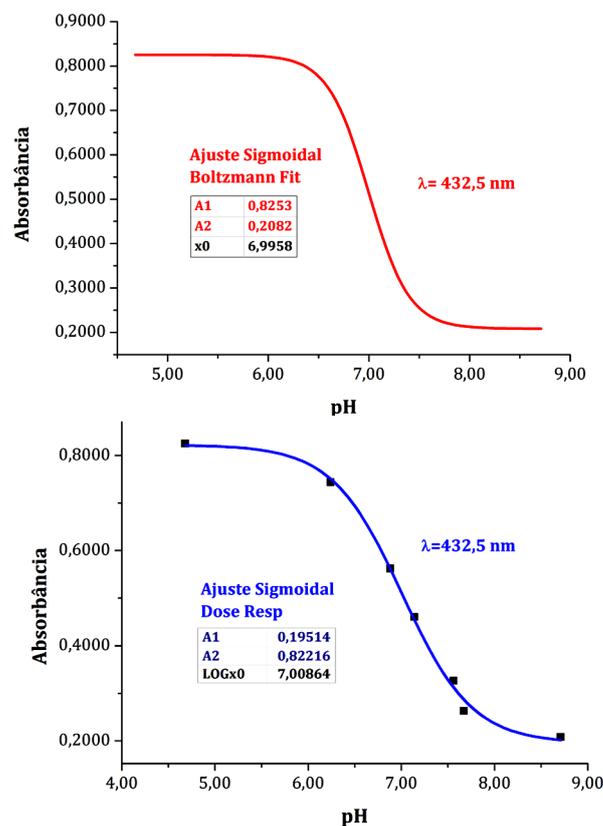


Figura 7. Ajuste Sigmoide (Boltzmann Fit, linha vermelha; Dose-Resp Fit, linha azul) da curva A vs. pH, usando o software Origin 8.1, obtido a partir dos dados espectrais coletados em $\lambda=432,5$ nm. O ajuste pelo método DoseResp Fit é o que apresenta melhores resultados.

que geram as curvas) mostram os valores do pK_a (ponto de inflexão das curva) obtidos no comprimento de onda indicado. Nota-se que em $\lambda=432,5$ nm os dois tipos de ajustes utilizados convergem para o mesmo valor de pK_a ($\text{pK}_a=7,00$). Em $\lambda=616,5$ nm o valor encontrado foi $\text{pK}_a=7,28$ (não mostrado na Figura 7).

Gráfico $\log([In^{2-}]/[HIn^-])$ vs. pH

As soluções de trabalho em $4,68 < \text{pH} < 8,71$ foram preparadas usando tampões fosfato. Assim, observando a equação de Henderson-Hasselbach [8]

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[In^{2-}]}{[HIn^-]}$$

se verifica que um gráfico $\log([In^{2-}]/[HIn^-])$ vs. pH resultará em uma reta, cujo intercepto (onde $[HIn^-]=[In^{2-}]$) corresponderá ao valor do pK_a do indicador, ou seja, quando a razão das concentrações das suas formas químicas se tornarem iguais, o valor do pH corresponderá ao pK_a do indicador. Então, basta calcular as concentrações (em mol L⁻¹) das espécies HIn^- e In^{2-} para cada solução de trabalho (com valores de precisos de pH), calcular os valores correspondentes de $\log [In^{2-}]/[HIn^-]$ para cada solução, tabelar os resultados encontrados e construir o gráfico desejado.

Mas antes é preciso calcular as concentrações do indicador nas soluções de trabalho. Conforme indicado inicialmente, a concentração da solução estoque do azul de bromotimol (ABT) é 0,1% m/v, ou seja, 1 g em 1000 mL. Como sua Mas-

sa Molar é $642,39 \text{ g mol}^{-1}$, a sua concentração na *solução estoque* equivale a $C_{\text{ABTTestoque}} = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A partir desse valor, as concentrações das soluções de trabalho do ABT podem ser facilmente calculadas, usando a equação

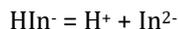
$$C_{\text{ABTTestoque}} \times V_{\text{ABT}} = C_{\text{ABTtrabalho}} \times V_{\text{ABTtrabalho}}$$

Empregando os valores indicados na Parte Experimental:

$$1,6 \cdot 10^{-3} \times 0,8 = C_{\text{ABTtrabalho}} \times 25$$

$$C_{\text{ABTtrabalho}} = 5,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Como em soluções aquosas muito ácidas (pH~1) ou muito alcalinas (pH~13) o indicador ABT se apresenta essencialmente nas suas duas formas iônicas



é possível admitir que nesses valores de pH as concentrações das espécies iônicas predominantes podem ser assumidas como muito próximas da $C_{\text{ABTtrabalho}}$, ou seja:

$$\text{Em pH} \sim 1: \dots [\text{In}^{2-}] \sim C_{\text{In}^{2-}} = 5,12 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{Em pH} \sim 13: \dots [\text{HIn}^-] \sim C_{\text{HIn}^-} = 5,12 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Em qualquer valor outro valor intermediário de pH (dentro da faixa de estudo), é válida a equação:

$$C_{\text{ABTtrabalho}} = [\text{HIn}^-] + [\text{In}^{2-}] = 5,12 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Levando-se em conta essas considerações, é possível calcular as Absortividades Molares das formas ácida e básica do indicador, a partir dos valores das absorvâncias medidas nos pontos de máximo em pH ~ 1 e em pH ~13. Para isso considere o equilíbrio existente entre as espécies iônicas do indicador ABT e os espectros mostrados na Figura 8.

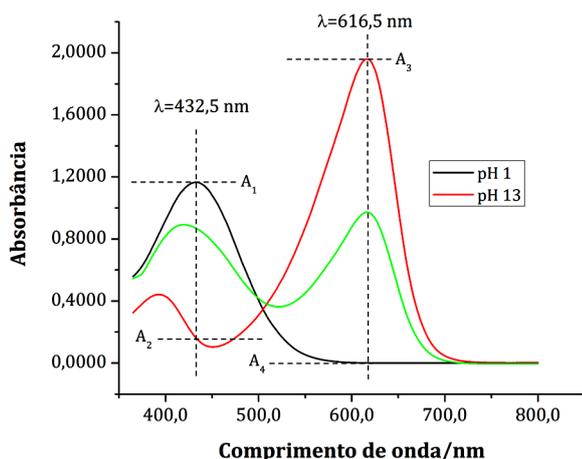


Figura 8. Os espectros eletrônicos de absorção obtidos na faixa de 360 a 800 nm para as três soluções de indicador em meios ácido (pH~1-linha preta), neutro (pH~7,2-linha verde) e alcalino (pH~13-linha vermelha). O azul de bromotimol existe na forma protonada em pHs ácidos (cor amarela) e na forma desprotonada em pHs alcalinos (cor azul). Veja as fotos mostradas na Figura 2.

Os valores experimentais (determinados usando o programa Origin 8.1) mostram que em $\lambda = 432,5 \text{ nm}$ a absorvância máxima medida (A_1) é $1,1649$ (pH~1) e que a mínima é

$A_2 = 0,1636$ (pH~13), enquanto em $\lambda = 616,5 \text{ nm}$, a absorvância máxima medida (A_3) é $1,9591$ (pH~13) e a mínima é medida $A_4 = 0,0012$ (pH~1). Note que a Absorvância no ponto de máximo em pH=8,71 ($\lambda = 616,5 \text{ nm}$) é praticamente igual à observada em pH~13, indicando que naquele pH praticamente todo o indicador já está na forma In^{2-} .

Considerando também que os espectros das soluções obedecem a Lei de Beer

$$A = \epsilon b C,$$

onde A =Absorvância medida, ϵ =Absortividade molar, b =Caminho óptico (1 cm) e C = Concentração, em mol L^{-1} , é possível determinar as Absortividades Molares (ϵ) das espécies iônicas do indicador[11]. Dessa forma:

$$\epsilon^{432}(\text{HIn}^-) = A_1/bC = 1,1649/5,12 \times 10^{-5} = 22752 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$$

$$\epsilon^{432}(\text{In}^{2-}) = A_2/bC = 0,1636/5,12 \times 10^{-5} = 3195 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$$

$$\epsilon^{616}(\text{In}^{2-}) = A_3/bC = 1,9591/5,12 \times 10^{-5} = 38264 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$$

$$\epsilon^{616}(\text{HIn}^-) = A_4/bC = 0,0012/5,12 \times 10^{-5} = 23 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$$

Conhecendo-se os valores das absortividades molares das espécies HIn^- e In^{2-} nos dois comprimentos de onda escolhidos, é possível montar um sistema simples de duas equações e duas incógnitas e calcular as suas concentrações nas demais soluções preparadas.

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda b C_{\text{ABTtrabalho}} = \epsilon_\lambda b ([\text{HIn}^-] + [\text{In}^{2-}])$$

$$\text{Como } b=1 \text{ cm, } A_\lambda = (\epsilon_\lambda \text{HIn}^- \times [\text{HIn}^-]) + (\epsilon_\lambda \text{In}^{2-} \times [\text{In}^{2-}])$$

Por exemplo, para pH=4,68, usando a equação da Lei de Beer e os dados da Tabela 2:

$$\text{Para } \lambda=432,5 \text{ nm: } 0,8253 = (22752 \times [\text{HIn}^-]) + (3195 \times [\text{In}^{2-}])$$

$$\text{Para } \lambda=616,5 \text{ nm: } 0,0083 = (23 \times [\text{HIn}^-]) + (38264 \times [\text{In}^{2-}])$$

Usando então os dados da Tabela 2 e o mesmo raciocínio para os demais valores de pH, calculam-se todos os valores necessários para se construir um gráfico

$$\log([\text{In}^{2-}]/[\text{HIn}^-]) \text{ vs. pH}$$

e obter o valor do pKa do indicador. Os cálculos efetuados estão indicados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores das concentrações das espécies iônicas do ABT e do logaritmo das razões dessas concentrações, calculados para os valores de pH indicados. Os cálculos foram realizados usando uma planilha.

pH	$[\text{In}^{2-}] / \text{mol L}^{-1}$	$[\text{HIn}^-] / \text{mol L}^{-1}$	$\log [\text{In}^{2-}] / [\text{HIn}^-]$
4,68	1,9513E-07	3,6246E-05	-2,2689E+00
6,24	4,8914E-06	3,1996E-05	-8,1566E-01
6,88	1,6582E-05	2,2381E-05	-1,3026E-01
7,14	2,3163E-05	1,6974E-05	1,3501E-01
7,56	3,3075E-05	9,7014E-06	5,3266E-01
7,67	3,7345E-05	6,3108E-06	7,7214E-01
8,71	5,2816E-05	1,7340E-06	1,4837E+00

Com esses dados obtém-se o gráfico mostrado na Figura 9.

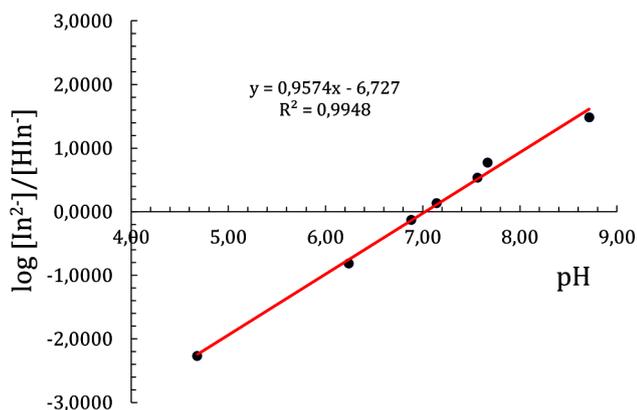


Figura 9. Gráfico log([In²⁻]/[HIn²⁻]) vs. pH. O ponto onde a reta cruza o eixo das abscissas (em Y = 0) corresponde ao pK_a do indicador [12].

Neste caso, usando a equação de regressão, pK_a=7,03.

Conclusões e sugestões

Nesse artigo foram apresentados, com detalhes, os procedimentos experimentais e os cálculos efetuados para a determinação espectrofotométrica do pK_a do indicador azul de bromotimol em solução aquosa, usando basicamente o roteiro proposto por Sawyer, Heineman e Beebe [7], muito usado em laboratórios de ensino. Os valores de pK_a encontrados variaram entre 7,00 e 7,28, dependendo da forma de cálculo. Esses valores de pK_a podem ser considerados bem razoáveis, levando-se em conta a simplicidade experimental. Não houve a preocupação em se preparar as soluções com precisão analítica, nem se manteve constante a força iônica das soluções de trabalho.

Para fins de comparação, o valor do pK_a do ABT geralmente informado em livros textos de referência é de 7,10 [2,3], mas podem variar de 6,76 a 7,50, como destacado por Shimada e Hasegawa [4]. Esses autores, nesse mesmo artigo, mostram que o valor da constante de acidez termodinâmica para o ABT é pK_a=7,50.

Para comparações, sugere-se aos leitores repetirem o procedimento aqui descrito usando soluções de trabalho preparadas com volumes mais precisos e com força iônica definida e constante, tanto para o ABT como para outras sulfonftaleínas (ver a Tabela 1) ou outros indicadores ácido-base. As referências suplementares mencionadas abaixo fornecem muitas informações e sugestões a serem consideradas.

Referências

- [1]- **Hammett LP.** The theory of acidity, J. Am. Chem. Soc. 1928, 50: 2666-2673.
- [2]- **Vogel AI.** Análise Química Quantitativa, ed.: Jeffery GH, Bassett J, Mendham J, Denney RC., Editora Guanabara Koogan, 5^a ed., Rio de Janeiro, 1992, p. 219.
- [3]- **Harris DC.** Análise Química Quantitativa, Editora LTC, Rio de Janeiro, 7^a edição, 2008, p.238.

[4]- **Shimada T, Hasegawa T.** Determination of equilibrium structures of bromothymol blue revealed by using quantum chemistry with an aid of multivariate analysis of electronic absorption spectra, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2017, 185: 104-110.

[5]- **De Meyer T, Hemelsoet K, Van Speybroeck V, De Clerck K.** Substituent effects on absorption spectra of pH indicators: An experimental and computational study of sulfonphthaleine dyes, Dyes and Pigments 2014, 102: 241-250.

[6]- **Patterson GS.** A Simplified Method for Finding the pK_a of an Acid-Base Indicator by Spectrophotometry, J. Chem. Educ. 1999, 76: 395-398.

[7]- **Sawyer DT, Heineman WR, Beebe JM.** Chemistry Experiments for Instrumental Methods, Wiley, New York, 1984, pp 193-198, APUD **Patterson GS.** A Simplified Method for Finding the pK_a of an Acid-Base Indicator by Spectrophotometry, J. Chem. Educ. 1999, 76: 395-398.

[8]- **Andrade JC de.** Química analítica básica: soluções tampão ácido-base - conceitos, teoria e prática. Rev. Chemkeys [Online]. v.2, e020001, 2020, 12p. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/13548> doi: 10.20396/chemkeys.v2i.13548

[9]- **Morita T, Assumpção RMV.** Manual de Soluções, Reagentes & Solventes, Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 2^a edição, 9^a reimpressão, 1995, p. 67-68.

[10]- **Andrade JC de.** Química Analítica básica: Volumetria de Neutralização - Conceitos e Curvas de Titulação, Revista Chemkeys [Online], v.2, e020002, 2020, 14pp. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/13737> doi: 10.20396/chemkeys.v2i.13737

[11]- **Custodio R, Kubota LT, Andrade JC de.** Lei dos processos de absorção da radiação. Revista Chemkeys [Online], 2020, 3:1-5. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9615> doi: 10.20396/chemkeys.v0i3.9615

[12]- **Custodio R, Andrade JC de, Augusto F.** O ajuste de curvas de calibração aos dados experimentais", Química Nova, 1997, 20: 219-225.

Referências suplementares

Cookson RF. The Determination of Acidity Constants, Chemical Reviews, 1974, 74: 5-28.

Reijenga J, van Hoof A, van Loon A, Teunissen B. Development of Methods for the Determination of pK_a Values (Review), Analytical Chemistry Insights 2013, 8: 53-71. Disponível em <https://la-press.org/development-of-methods-for-the-determination-of-pka-values-article-a3820> doi: [10.4137/ACIS12304](https://doi.org/10.4137/ACIS12304)

Pathare B, Tambe V, Patil V. A review on various analytical methods used in determination of dissociation constant (Review Article). *Int. J. Pharm. Sci.*, 2014, 6: 26-34.

De Meyer T, Hemelsoet K, Van der Schueren L, Pauwels E, De Clerck K, Van Speybroeck V. Investigating the Halochromic Properties of Azo Dyes in an Aqueous Environment by Using a Combined Experimental and Theoretical Approach, *Chem. Eur. J.* 2012, 18: 8120-8129. doi: 10.1002/chem.201103633

Meyer T, Ensing B, Rogge SMJ, De Clerck K, Meijer EJ, Van Speybroeck V. Acidity Constant (pKa) Calculation of Large Solvated Dye Molecules: Evaluation of Two Advanced Molecular Dynamics Methods, *ChemPhysChem* 2016, 17, 3447-3459. doi : 10.1002/cphc.201600734

Amador-Hernández J, Rojas-Hernández A, Colunga-Urbina EM, De La Garza-Rodríguez IM, Velázquez-Manzanares M, Medina-Vallejo LF. New chemometric strategies in the spectrophotometric determination of pKa. *European Journal of Chemistry* 2014, 5: 1-5. doi: 10.5155/eurjchem.5.1.1-5.901

Shalaby AA, Mohamed AA. Determination of acid dissociation constants of Alizarin Red S, Methyl Orange, Bromothymol Blue and Bromophenol Blue using a digital camera. *RSC Adv.*, 2020, 10: 11311-11316. doi: 10.1039/c9ra10568a

Samayoa-Oviedo HY, Mehnert SA, Espenship MF, Weigand MR, Laskin J. Measurement of the speciation diagram of Thymol Blue using spectrophotometry. *J. Chem. Educ.*, 2023, 100: 815-821. doi: 10.1021acs.jchemed.2c00746

Alonso M, Chapela SP, Cristaldo ML, Nievas I, Gamondi HIBO, Stella CA. Determination of the pKa value of Phenolphthalein by means of absorbance measurements. *Creative Education*, 2010, 2: 130-133 Disponível em: <https://www.scirp.org/journal/paperinformation.aspx?paperid=3018> doi:10.4236/ce.2010.12020

Balderas-Hernández P, Ramírez-Silva MT, Romero-Romo M, Palomar-Pardavé M, Roa-Morales, G. Barrera-Díaz C, Rojas-Hernández A. Experimental correlation between the pKa value of sulfonphthaleins with the nature of the substituents groups. *Spectrochimica Acta Part A*, 2008, 69: 1235-1245. doi: 10.1016/j.saa.2007.06.038

Díaz-Montaña EJ, Alcázar A, Jurado JM, Pablos F. A Practical Example on Uncertainty Evaluation: Spectrophotometric Determination of pKa. *International Journal of Advanced Research in Chemical Science (IJARCS)*, 2018, 5: 20-28. doi: 10.20431/2349-0403.0501004