

**A proposal for an experiment in instrumental analytical chemistry:
Spectrophotometric determination of the ionization
constant of alizarin red in micellar media**

**Uma proposta de experimento em química analítica instrumental:
Determinação espectrofotométrica da constante de
ionização do vermelho de alizarina em meios micelares**

Article Info:

Article history: Received 2023-08-08 / Accepted 2023-12-10 / Available online 2023-12-10

doi: 10.18540/jcecv19iss10pp17484



Maria Isabel Cristina Batista Mayrink

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7422-2066>

Faculdade Dinâmica do Vale do Piranga, Brasil

E-mail: crismayrink@yahoo.com.br

Gabriel Henrique Sperandio

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6532-1786>

Universidade Federal de Viçosa, Brasil

E-mail: gabriel.sperandio@ufv.br

Efraim Lázaro Reis

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4285-8892>

Universidade Federal de Viçosa, Brasil

E-mail: efraimreis@gmail.com

Resumo

Foram utilizados dois métodos para a determinação da constante de ionização condicional do indicador vermelho de alizarina S em diferentes soluções micelares a 25 °C, em força iônica constante. O primeiro método utilizado foi a derivação da curva do máximo de absorvância de cada espectro em função do pH das várias soluções. No segundo método utilizou-se a linearização de Handesson-Hasselbach, em que se utiliza também o máximo de absorvância de cada espectro em função do pH das várias soluções. Os resultados dos dois métodos mostram que a constante de ionização deste indicador é influenciada pela presença dos surfactantes neutro Triton X-100, catiônico SDS e aniônico CTAB. As técnicas potenciométrica e espectrofotométrica de uso comum em química analítica instrumental, aliadas a métodos matemáticos, mostraram-se eficientes nas determinações de parâmetros em sistemas em equilíbrio ácido-base.

Palavras-Chave: Vermelho de alizarina S. Derivação espectral. Linearização de Handesson-Hasselbach. Constante de ionização condicional. Surfactantes.

Abstract

Two methods were used to determine the conditional ionization constant of the alizarin red indicator S in different micellar solutions at 25 °C, at constant ionic strength. The first method used was the derivation of the maximum absorbance curve of each spectrum as a function of the pH of the various solutions. In the second method, Handesson-Hasselbach linearization was used, in which the maximum absorbance of each spectrum as a function of the pH of the various solutions is also used.

The results of both methods show that the ionization constant of this indicator is influenced by the presence of neutral surfactants Triton X-100, cationic SDS and anionic CTAB. The potentiometric and spectrophotometric techniques commonly used in instrumental analytical chemistry, combined with mathematical methods, proved to be efficient in determining parameters in systems in acid-base equilibrium.

Keywords: Alizarin Red S. Spectral derivation. Handesson-Hasselbach linearization. Conditional ionization constant. Surfactants.

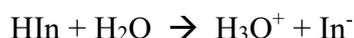
1. Introdução

As constantes de acidez de reagentes orgânicos, no caso o indicador vermelho de alizarina S (1,2-Dihidroxiantraquinona-3-sulfonato de sódio), desempenham um papel fundamental em muitos procedimentos analíticos, como titulação ácido-base, a extração de solvente, formação de complexos e transporte de íons, dentre outros. Vários métodos para a determinação de constantes de dissociação, tal como a titulação potenciométrica, determinação espectrofotométrica e condutimétrica são estabelecidos.

A interação entre indicadores ácido-base e surfactantes é um tema bastante investigado. Os surfactantes são moléculas de cadeia longa que podem formar estruturas organizadas como micelas, devido à presença de ambos os grupos hidrofóbicos e hidrofílicos dentro da mesma molécula. Os sistemas micelares podem alterar o equilíbrio ácido-base, o que afeta os parâmetros espectrais tais como intensidade de absorção e mudanças nas bandas de absorção. As micelas podem afetar os valores das constantes condicionais, devido a uma combinação de efeitos eletrostáticos e microambientais nas micelas (Niazi *et al.*, 2008; Ghasemi *et al.*, 2006; Mchedlov-Petrossyana *et al.*, 2019; Ahmadi *et al.*, 2007).

As medidas espectrofotométricas são muito sensíveis e são adequadas para o estudo de equilíbrios químicos em solução (Salgado & Vargas-Hernández, 2014). Em um dos métodos deriva-se a curva do máximo de absorvância de cada espectro em função do pH das várias soluções. No segundo método da linearização de Handesson-Hasselbach, utiliza-se também o máximo de absorvância de cada espectro em função do pH das várias soluções.

De acordo com a lei de Beer, a concentração da espécie absorvente é proporcional à sua absorvância (A) segundo a relação $A = \varepsilon \cdot b \cdot C$, onde ε é a absorvidade molar, C é a concentração da espécie (em mol L⁻¹) e b é o trajeto ótico (em cm). Portanto, considerando-se a equação simplificada da reação de ionização de um indicador como:



A constante de ionização do indicador pode ser expressa como:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

Como estabelecido pela lei de Beer, há uma relação direta entre a absorvância e a concentração das duas espécies HIn e In⁻ presentes no equilíbrio, desta forma, medindo-se a absorvância da amostra em um comprimento de onda específico em função do pH da solução, é possível determinar a constante de ionização condicional, conforme os métodos abaixo:

a) Derivadas do gráfico de absorvância no comprimento de onda máximo em função do pH: o formato gráfico de uma propriedade diretamente proporcional à concentração de uma das espécies em função do pH experimental tem o aspecto de uma curva sigmoide na qual o ponto de inflexão fornece o valor de pK_a.

Para a determinação do ponto de inflexão da curva sigmoide pode-se usar o método das derivadas em função do pH. Para a primeira derivada, o pK_a é obtido no ponto de máximo ou mínimo da curva, dependendo do máximo escolhido para uma das duas espécies presentes nos espectros originais. Na segunda derivada, o valor é encontrado pela mudança abrupta da região positiva para negativa (ou vice-versa) passando pelo valor zero, que fornece o valor do pK_a .

b) Gráfico de pH versus $\log [(A_i - A_{\text{ácida}})/(A_{\text{básica}} - A_i)]$: A expressão da constante de ionização pode ser colocada na forma de uma expressão logarítmica como:

$$pK_a = pH - \log \left[\frac{(A_i - A_{\text{ácida}})}{(A_{\text{básica}} - A_i)} \right]$$

Em que no comprimento de onda de máxima absorção, no caso 525 nm ou 550 nm, dependendo da presença de um ou outro surfactante, $A_{\text{ácida}}$ é a absorbância da forma ácida no menor valor de pH, $A_{\text{básica}}$ é a absorbância da forma básica no maior valor de pH e A_i é a absorbância total da mistura (formas ácida + básica) nos valores intermediários de pH.

O coeficiente linear da reta para a relação pH vs $\log[(A_i - A_{\text{ácida}})/(A_{\text{básica}} - A_i)]$ pode ser determinado. Isto é possível, uma vez que $(A_i - A_{\text{ácida}})/(A_{\text{básica}} - A_i)$ é igual a relação entre as espécies presentes, $[In^-]/[HIn]$ e na intersecção da reta com o eixo de pH o termo logarítmico igual a zero implica em $[In^-]/[HIn] = 1$; ou seja, neste ponto tem-se o coeficiente linear que é o pH correspondente ao pK_a .

Nos dois métodos determinou-se a constante de ionização condicional do indicador vermelho de alizarina S em água pura e em soluções micelares de água-TX-100 (surfactante não iônico), água-SDS (surfactante aniônico) e água-CTAB (surfactante catiônico), pelo tratamento dos espectros destas soluções nos vários valores de pH.

2. Material e Métodos

As soluções de surfactantes poli (oxi-etileno) (9.5) p-1,1,3,3-tetrametil (Triton X-100), o dodecil sulfato de sódio (SDS) e o brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) foram preparadas na concentração de 1% m/v. Para o controle do pH foram preparadas soluções-tampão baseadas em volumes variados de ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹, entre 2 e 98 mL e de fosfato ácido de sódio 0,2 mol L⁻¹, entre 98 e 2 mL, totalizando 100 mL, obtendo-se 20 soluções com valores de pH entre 2,00 e 8,00.

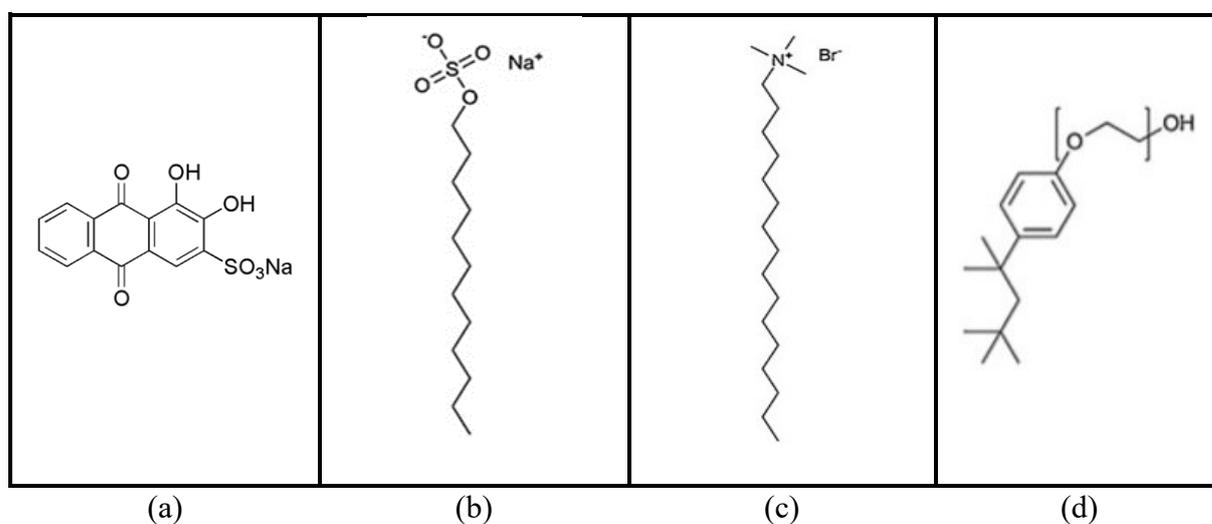


Figura 1. Estruturas do vermelho de alizarina S (a) e dos surfactantes SDS (b), CTAB (b) e TX-100 (d).

A solução do vermelho de alizarina S (1,2-Dihidroxi-antraquinona-3-sulfonato de sódio) foi preparada na concentração de 0,2 % m/v.

Todas as soluções foram preparadas em solução de nitrato de potássio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, mantendo-se assim a força iônica constante em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

O procedimento consistiu de tomar 100 mL das soluções-tampão, adicionar 4 mL de solução de vermelho de alizarina S e 10 mL de surfactante. Foram medidos os valores de pH, em pHmetro Orion 901, de cada uma das 20 soluções e em seguida foram feitas as varreduras espectrais, em espectrofotômetro U-2000, da Hitachi, entre 350 e 650 nm, com incremento de 1 nm, em celas de vidro de 10 mm de trajeto ótico.

Os dados obtidos foram 20 valores de pH por 300 valores de absorbância em água pura e em soluções micelares de água-TX-100, água-SDS e água-CTAB. Todos os tratamentos matemáticos para os métodos de derivação e de linearização foram feitos no software gráfico Origin 9.0 (Microcal, 2001).

3. Resultados e Discussão

Foram registrados os espectros de absorção do vermelho de alizarina S em solução aquosa e em misturas com os surfactantes não iônico Triton X-100, aniônico SDS e catiônico CTAB, a vários valores de pH, como registrado na figura 2.

Os espectros desse indicador a diferentes valores de pH na ausência e presença dos surfactantes são mostrados na figura 3.



(a)



(b)

Figura 2. Experimento sendo conduzido no laboratório. (a) As várias etapas conduzidas pelos alunos; (b) Os frascos prontos para as medidas.

Os espectros de absorção do vermelho de alizarina S mostram bandas de absorção com máximos em 415 nm e 525 nm em água pura, em soluções aquosas de Triton X-100 e de SDS. Já para soluções aquosas de CTAB ocorreu deslocamentos dos máximos de absorção, respectivamente para 435 nm e 550 nm.

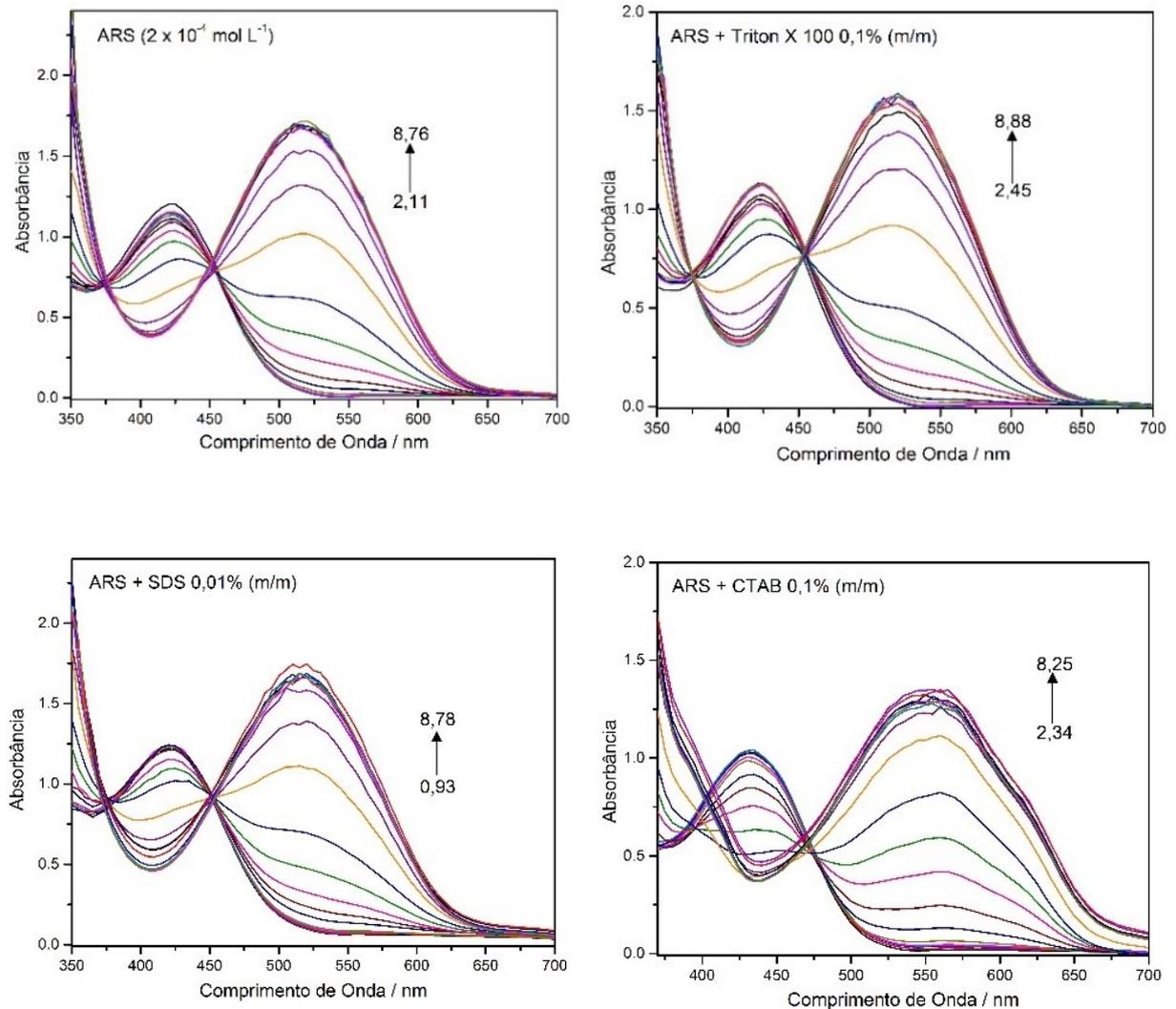


Figura 3. Espectros do indicador vermelho de alizarina S 2×10^{-4} mol L $^{-1}$ em vários meios micelares em função do pH.

Para as soluções do vermelho de alizarina S em água pura e nas soluções aquosas contendo os surfactantes Triton X-100 e SDS, a banda de absorção em 415 nm é atribuída à forma ácida aumentando com a diminuição do pH, enquanto a banda de absorção em 525 nm é atribuída à forma básica do indicador, aumentando com o aumento do pH, o mesmo se pode dizer com respeito às bandas em 435 nm e 550 nm para soluções aquosas de CTAB.

Um ponto isoabsortivo, que mostra um sistema em equilíbrio, é observado na figura 3, em 450 nm para as soluções aquosas do vermelho de alizarina S em água pura, em Triton X-100 e em SDS, enquanto para as soluções aquosas do vermelho de alizarina S em CTAB ocorreu um deslocamento do ponto isoabsortivo para 475 nm. Na determinação dos valores do pK_a pelo método da segunda derivada, foram obtidos os valores 5,67 para o vermelho de alizarina S, que diminuiu nas presenças de SDS (pK_a 5,16) e de CTAB (pK_a 5,19), aumentando na presença de Triton X-100 (pK_a 5,83). O CTAB diminui o pK_a do vermelho de alizarina S praticamente no mesmo percentual que o SDS, como pode ser observado na figura 4.

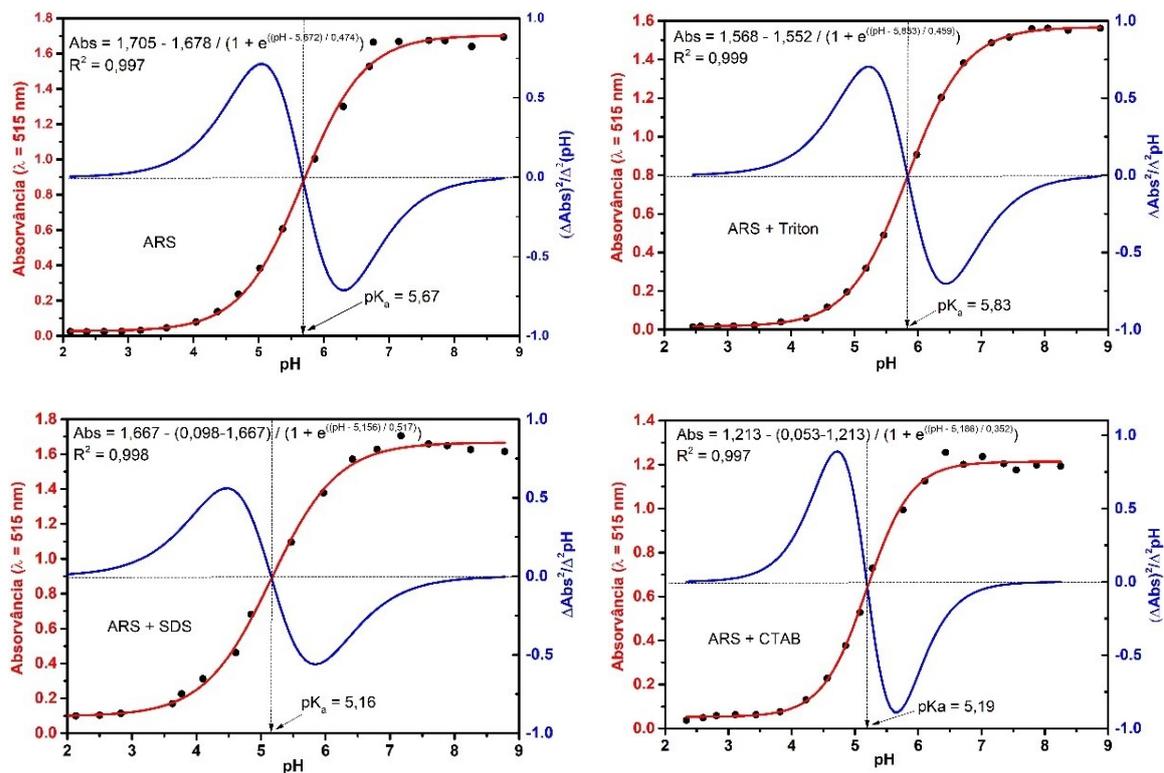


Figura 4. Determinação do pK_a do vermelho de alizarina S em vários meios micelares, por derivação da curva sigmoide obtida por regressão dos valores do máximo de absorção de cada espectro em função do pH.

Pela metodologia de Handesson-Hasselbach os valores encontrados foram próximos da metodologia anterior, de acordo com os resultados da figura 5.

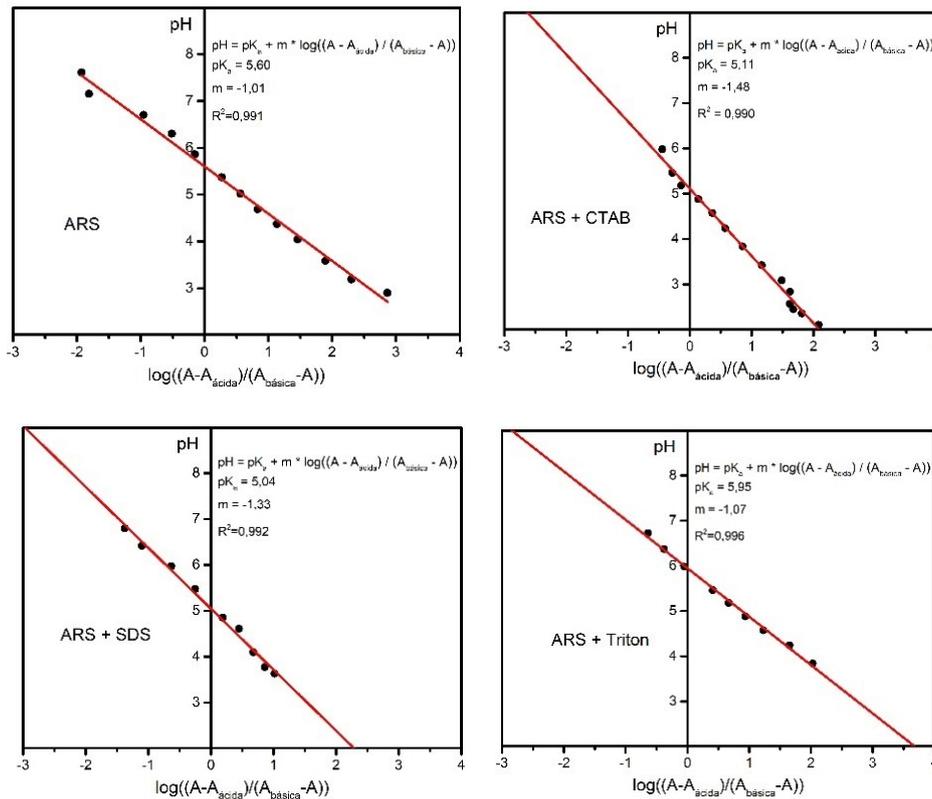


Figura 5. Determinação do pKa do vermelho de alizarina S, em vários meios micelares, pelo método de Handerson-Hasselbach, por linearização dos valores do máximo de absorção cada espectro em função do pH.

A tabela 1 mostra a comparação dos valores de pKa obtidos pelas duas metodologias, com os valores médios e os desvios, observando as proximidades entre os valores determinados.

Tabela 1. Comparação dos valores de pKa, do vermelho de alizarina S, obtidos pelos dois métodos.

	Água pura	CTAB	SDS	Triton X-100
Derivação	5,67	5,19	5,16	5,83
Handersson	5,61	5,11	5,04	5,95
Média	5,64±0,03	5,15±0,04	5,10±0,06	5,94±0,01

Sugere-se que as mudanças espectrais do vermelho de alizarina S na presença de Triton X-100, SDS e CTAB surgem principalmente devido à superfície das micelas carregadas eletricamente, que causam interações hidrofóbicas e eletrostáticas do indicador com os agregados micelares e consequentemente causam variações nos valores das constantes de ionização condicionais.

4. Conclusões

A constante de acidez do vermelho de alizarina S, foi determinada, em solução aquosa na ausência de surfactante e na presença dos surfactantes Triton100, SDS e CTAB a 25 °C, em força iônica de 0,5 mol L⁻¹, por medidas potenciométricas e espectrofotométricas.

As técnicas utilizadas são eficientes nestas determinações de parâmetros em sistemas em equilíbrio ácido-base por utilizar os dados espectrais e potenciométricos, sendo que os valores encontrados foram corroborados pelas duas técnicas.

As determinações pelos dois métodos mostram que em micelas de qualquer tipo, as localizações espectrais das formas molecular e ionizada do vermelho de alizarina são bastante semelhantes. Os resultados mostram que os valores de pK_a desse indicador sofrem pequenas modificações em função da adição destes agentes tensoativos neutro, aniônico e catiônico, mas apesar das semelhanças espectrais, essas pequenas mudanças que ocorrem nos valores da constante de ionização condicional, provavelmente são devidas às interações hidrofóbicas e eletrostáticas do indicador com os agregados micelares.

Referências

- Ahmadi, F.; Daneshmehr, M. A.; Rahimi, M. (2007). The effect of anionic and cationic surfactants on indicators and measurement of dissociation constants with two different methods. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 67(2), 412–419.
- Ghasemi, J.; Lotfi, S.; Safaeian, M.; Niazi, A.; Ardakani, M. M.; Noroozi, M. (2007). Spectrophotometric Determination of Acidity Constants of Alizarine Red S in Mixed Aqueous–Organic Solvents. *J. Chem. Eng. Data*. 51(5), 1530–1535.
- Mchedlov-Petrossyana, N. O.; Farafonov, V. S.; Cheipesh, T. A.; Shekhovtsov, S. V.; Nerukh, D. A.; Lebed, A. V. (2019). In search of an optimal acid-base indicator for examining surfactant micelles: Spectrophotometric studies and molecular dynamics simulations. *Colloids and Surface A*. 565, 97-107.
- Microcal. (2013). *Data analysis and technical graphics software*. Origin Professional. Version 9.0.0. Northampton, MA.
- Niazi, A.; Zolgharnein, J.; Davoodabadi, M. R. (2008). Spectrophotometric determination of acidity constant of some indicators in various micellar media solutions by rank annihilation factor analysis. *Spectrochimica Acta Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 70, 343-349.
- Salgado, L. E. V.; Vargas-Hernández, C. (2014). Spectrophotometric Determination of the pK_a, Isosbestic Point and Equation of Absorbance vs. pH for a Universal pH Indicator. *American Journal of Analytical Chemistry*. 5, 1290-1301.