

SÍNTESE, DETERMINAÇÃO DE pK_a E APLICAÇÃO DE UM CORANTE TIAZOLILAZO COMO INDICADOR ÁCIDO-BASE SYNTHESIS, DETERMINATION OF pK_a , AND APPLICATION OF A THIAZOLYLAZO DYE AS ACID-BASE INDICATOR

Vitor Hugo Miguês^{*a}; Hygor Rodrigues de Oliveira^a; Regina Terumi Yamaki^a

^a Departamento de Química e Exatas, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Av.

José Moreira Sobrinho, s/n, 45206-191, Jequié - BA, Brasil

Resumo

Os valores de pK_a de Br-TDB foram determinados a 25 °C, em 0,10 mol L⁻¹ de NaCl pelo método espectrofotométrico. O programa SQUAD foi usado para processar os dados experimentais no pH variando 2,28-10,82 e 250-800 nm. Os valores obtidos foram $pK_{a1} = 3,97 \pm 0,01$ e $pK_{a2} = 7,64 \pm 0,01$. O reagente Br-TDB foi aplicado como indicador na titulação de ácido-base e comparados com fenolftaleína, alaranjado de metila e de timolftaleína. Os testes estatísticos T e F produziram resultados semelhantes, sem diferenças significativas entre os indicadores, sugerindo que este corante pode ser usado como indicador ácido-base.

Palavras chave: Br-TDB, tiazolilazo, pK_a , indicador ácido-base

Abstract

The pK_a values of Br-TDB have been determined at 25 °C, in 0.10 mol L⁻¹ NaCl by spectrophotometric method. The SQUAD computer software was used to process experimental data in pH ranging from 2.28 to 10.82 and 250 to 800 nm. The pK_a values obtained were $pK_{a1} = 3.97 \pm 0.01$ and $pK_{a2} = 7.64 \pm 0.01$. The Br-TDB reagent was applied as indicator in acid-base titrations and compared to phenolphthalein, methyl orange and thymolphthalein. Statistical t and F tests produced similar results without significant differences among indicators, suggesting this dye can be used as acid-base indicator.

Keywords: Br-TDB, thiazolylazo; pK_a ; acid-base indicator.

Introdução

Compostos azocorantes são a maior e mais versátil classe de tinturas e contribuem com mais da metade do total dos corantes produzidos anualmente. Hoje, mais de 2.000 diferentes azocorantes estão sendo utilizados, para o tingimento de diversos materiais, nas indústrias de couro, têxteis, plásticos, cosméticos e alimentos.^{1,2} Por outro lado, corantes e seus complexos têm sido amplamente estudados para serem utilizados nas áreas da biomedicina, na agricultura biológica, áreas de alta tecnologia como laser, dispositivos eletro-ópticos, e impressoras jato de tinta.³ Além disso, esses compostos são explorados na química como reagentes analíticos. Devido ao fato de formarem complexos coloridos com vários íons metálicos, estas substâncias são utilizadas na quantificação de metais por métodos espectrofotométricos.⁴

Os compostos tiazolilazos formam complexos coloridos com muitos metais, formando quelatos estáveis, especialmente com alguns metais de transição. Os metais formam complexos com os ligantes na razão 1:1 ou uma mistura de complexos nas razões 1:1 e 1:2 quando estão em soluções ácidas ou levemente ácidas.⁵ Porém, quando em soluções alcalinas, o equilíbrio é frequentemente deslocado para o complexo na razão 1:2.⁶ A lenta reação complexante com alguns elementos de transição se deve a lenta substituição dos aquo-complexos desses metais. Os elementos menos eletropositivos tendem a formar complexos mais estáveis, devido às características covalentes da ligação.⁷ Apesar da grande utilização desses compostos como agentes complexantes, o estudo do equilíbrio ácido-base envolvendo estes compostos é pouco investigado.⁸⁻¹¹

Indicadores ácido-base utilizados na volumetria de neutralização são moléculas orgânicas cromóforas que absorvem na região do visível e apresentam mudanças de cor com a variação da atividade hidrogeniônica do meio, indicando o grau de acidez deste ambiente.¹² O uso dos indicadores ainda é considerado um método importante para o aprendizado de Química.¹³

O ácido 6-[2'-(5-bromotiazolilazo)]-1,2-diidrox-3,5-benzenodissulfônico (Br-TDB) (Figura 1) é um corante tiazolilazo que tem sido recentemente aplicado na determinação de íons metálicos. Esse composto foi utilizado na extração em ponto nuvem para pré-concentração de íons Cd(II) e Pb (II).¹⁴

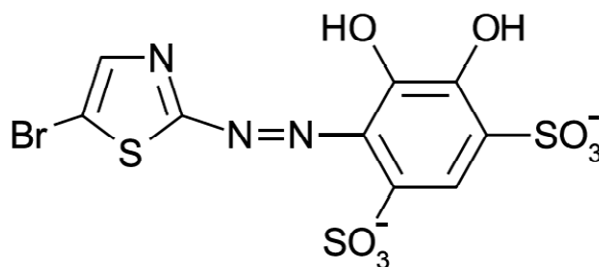


Figura 1: Estrutura do reagente Br-TDB (H_2L^{2-})

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reagentes e soluções

Todos os reagentes empregados no trabalho foram de grau e pureza analítica e as soluções foram preparadas com água ultrapura utilizando o purificador Millipore Simplicity.

2.2 Síntese do ácido Br-TDB

O ácido 6-[2'-(5-bromotiazolilazo)]-1,2-diidrox-3,5-benzenodissulfônico foi sintetizado a partir da reação de diazotação do 5-bromotiazol, e o sal de diazônio formado foi acoplado com o ácido 1,2-diidrox-3,5-benzenodissulfônico.¹⁵

2.3 Determinação das constantes de ionização ácida do Br-TDB

A solução do ácido Br-TDB foi preparada em água na concentração de $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Alíquotas desta solução foram diluídas com água desionizada, para volume final de 15,00 mL, obtendo-se soluções do ácido Me-BDBD nas concentrações de $1,500 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A força iônica e a temperatura foram mantidas constantes a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em NaCl e 25°C ,

respectivamente. Solução de NaOH de concentração $0,1015 \text{ mol.L}^{-1}$ foi utilizada como titulante

As medidas de pH foram realizadas utilizando o potenciômetro Digimed DM-20 equipado com eletrodo de vidro combinado com eletrodo de prata-cloreto de prata. O eletrodo foi calibrado com soluções tampão Merck pH 4,00 e 7,00. Medidas espectrofotométricas e de pH foram feitas após a adição de cada alíquota do titulante, utilizando o espectrofotômetro Varian Modelo Cary 50. A análise dos dados espectrofotométricos foi feita usando o programa SQUAD.¹⁶

2.4 Estudo do Br-TDB como indicador nas titulações de ácidos fortes com bases fortes, ácidos fracos com bases fortes e bases fracas com ácidos fortes

O erro da titulação, nas titulações de ácidos fortes com bases fortes, utilizando o corante Br-TDB como indicador ácido-base, foi determinado titulando-se alíquotas de 15,00 mL da solução de HCl na concentração igual a $0,0993 \text{ mol L}^{-1}$, com solução de NaOH $0,1015 \text{ mol L}^{-1}$, em presença deste indicador. Durante a titulação, foram feitas medidas de pH para cada alíquota da solução de NaOH adicionada. O controle foi realizado com fenolftaleína.

Nas titulações de ácidos fracos com bases fortes foram utilizadas 5 gotas da solução dos indicadores Br-TDB, alaranjado de metila e timolftaleína. As soluções desses indicadores foram preparadas em água e 50% de etanol, respectivamente, na concentração igual a $1,503 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (Br-TDB) e $1,50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (alaranjado de metila e timolftaleína). Alíquotas de 15,00 mL da solução de H_3PO_4 foram tituladas com solução de NaOH na concentração igual a $0,1015 \text{ mol L}^{-1}$. As análises foram realizadas em triplicata para cada indicador.

Nas titulações de bases fracas com ácidos fortes avaliou-se a sensibilidade e a precisão do reagente Br-TDB como indicador titulando-se com solução de HCl, soluções contendo cerca de 0,1800 g de Na_2CO_3 dissolvido em 25 mL de água desionizada e 5 gotas da solução de Br-TDB $1,503 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Foram realizadas, também, titulações das soluções de Na_2CO_3 com 5 gotas da solução do indicador verde de bromocresol na concentração de $7,43 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Durante as titulações, ao ocorrer a primeira mudança de cor aqueceu-se a solução para eliminar o CO_2 eventualmente presente. Foram realizadas três titulações para cada indicador.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Características espectrais do Br-TDB

A Figura 2 apresenta espectros de absorvância em função do comprimento de onda em vários valores de pH, da solução aquosa do Br-TDB na concentração de $1,503 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

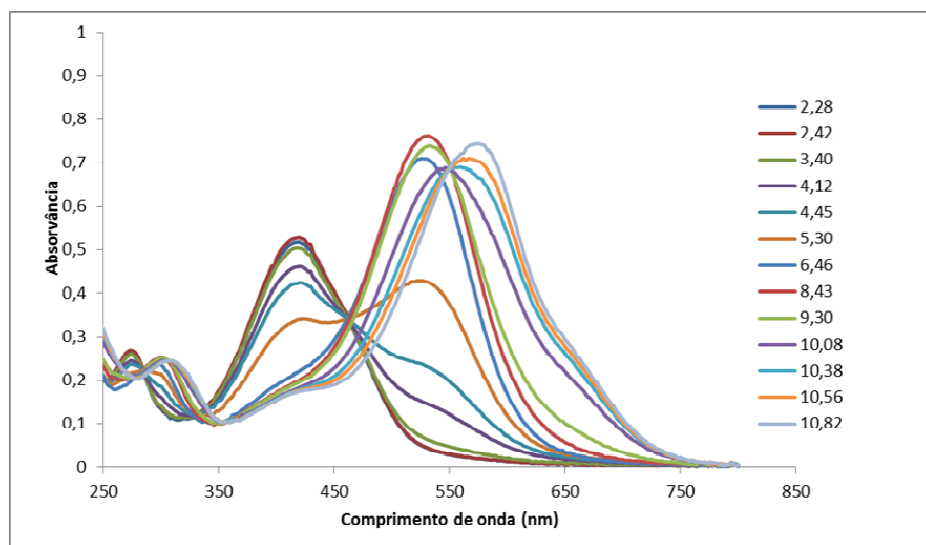


Figura 2: Espectro do reagente Br-TDB ($1,503 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em diversos valores de pH.

Observa-se que o reagente Br-TDB apresenta máximos de absorção em 422, 534 e 580 nm nos seguintes valores de pH 2,04; 7,04 e 11,02, respectivamente. Soluções de Br-TDB de concentração $1,503 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ apresentam coloração amarela (pH 2,02), rósea (pH 7,04) e azul (pH 11,22) (Figura 3). A Figura 4 apresenta as estruturas do Br-TDB em pH 2,02; 7,04 e 11,22.

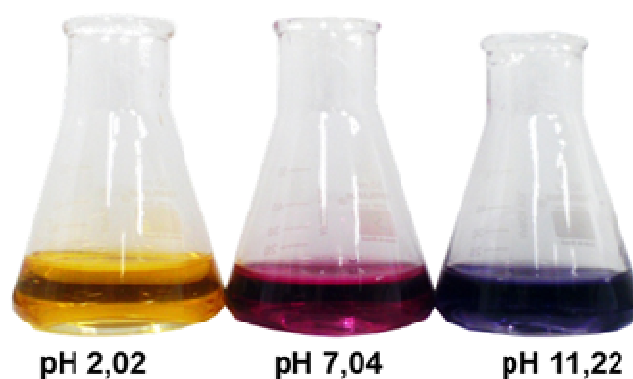


Figura 3: Coloração do reagente Br-TDB na concentração $1,503 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ meio ácido (a), neutro (b) e básico (c)

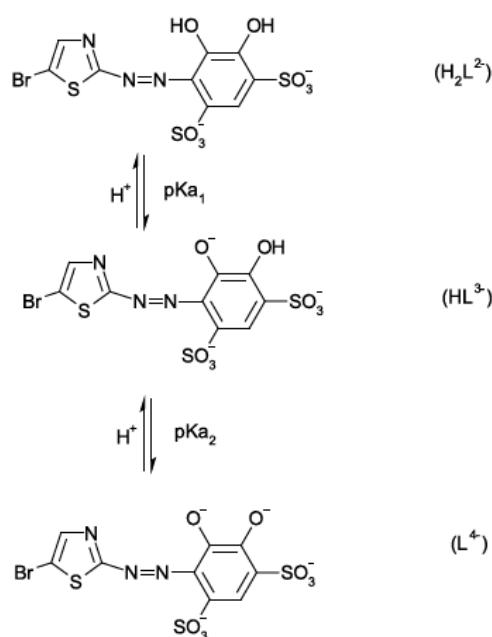


Figura 4: Estruturas das espécies do reagente Br-TDB: H_2L^{2-} (pH 2,02), HL^{3-} (pH 7,04) e L^{4-} (pH 11,22)

3.2 Tratamento dos dados

Os dados espectrofotométricos tratados com o programa SQUAD¹⁵ estão na faixa de pH de 2,28 a 10,82 e comprimento de onda entre 250 a 800 nm com intervalo de 8 nm. Para o ácido Br-TDB foram estimados dois valores de constante de ionização ácida, atribuídos aos grupos OH. Foram estimados dois valores para a constante de ionização ácida referente aos grupos OH em posição meta e em posição orto, respectivamente. Os valores de pK_a obtidos foram: $pK_{a1} = 3,97 \pm 0,01$ e $pK_{a2} = 7,64 \pm 0,01$, o desvio padrão da absorvância e a soma dos quadrados da diferença entre as absorvâncias experimentais e calculadas foram iguais a $6,85 \times 10^{-3}$ e $3,41 \times 10^{-3}$, respectivamente. Esses valores estão de acordo com os valores encontrados na literatura para compostos similares.¹²

As absorptividades molares das espécies de Br-TDB em 422, 532 e 572 nm foram iguais a 10.566, 15.244 e 14.870,8 $\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$, respectivamente. Esses dados são, aproximadamente dez vezes maiores quando se comparado ao reagente Me-BDBD.¹² A substituição do grupo metilbenzeno pelo bromo tornou o reagente Br-TDB (H_2L^{2-}) em relação ao reagente Me-BDBD mais solúvel em água. Além disso, os valores de pK_a encontrados para o reagente Br-TDB foram menores do que os valores encontrados para o Me-BDBD. Isso, pois, o bromo, por ser mais eletronegativo e ser um grupo retirador de elétrons, torna os hidrogênios da hidroxila mais ácidos em comparação como reagente Me-BDBD que possui grupos metilbenzeno que é um grupo doador de elétrons.

3.3 Indicador nas titulações de ácidos fortes com bases fortes, ácidos fracos com bases fortes e bases fracas com ácidos fortes

Como indicador ácido/base, este reagente pode apresentar dois intervalos de viragem. O primeiro intervalo ocorre no meio ácido em pH entre 2,97-4,97, com mudança de cor de

amarelo para rosa, e o segundo intervalo de viragem ocorre no meio básico em pH entre 6,64-8,64, com a variação da cor de rosa para azul.

Para calcular o erro da titulação, foi considerado como volume teórico o volume de NaOH gasto no pH igual a $7,00 \pm 0,01$. O intervalo de confiança obtido para o volume teórico, no nível de confiança de 95%, foi igual a $24,51 \pm 0,063$ mL. Os valores obtidos para o intervalo de confiança de volume da primeira e da segunda viragem foram iguais a $24,23 \pm 0,070$ e $24,92 \pm 0,045$ mL, respectivamente. Portanto, foi obtido o mesmo valor para o erro da titulação da primeira e da segunda viragem, que foi igual a 0,68%.

Para testar a eficiência do reagente Br-TDB como indicador, fez-se a comparação dos valores das concentrações das soluções de HCl e H_3PO_4 obtidos nas titulações utilizando a fenolftaleína e o Br-TDB como indicadores nas titulações de ácidos fortes com bases fortes e timolftaleína, alaranjado de metila e o Br-TDB nas titulações de ácidos fracos com bases fortes; a Tabela 1 apresenta esses valores.

Tabela 1: Valores da concentração da solução de HCl e H_3PO_4 obtidos utilizando fenolftaleína e Br-TDB como indicadores

Indicador	Ácido	Concentração (mol L^{-1})
Fenolftaleína	HCl	$0,1002 \pm 0,0016$
Br-TDB	HCl	$0,09990 \pm 0,0022^*$
		$0,1008 \pm 0,0014^{**}$
Alaranjado de Metila	H_3PO_4	$0,1005 \pm 0,0004$
Timolftaleína	H_3PO_4	$0,1008 \pm 0,0008$
Br-TDB	H_3PO_4	$0,1011 \pm 0,0008$

* primeira viragem, ** segunda viragem.

O teste t indicou que os resultados das titulações do HCl e H_3PO_4 utilizando os indicadores apresentados na Tabela 1 não apresentaram diferenças significativas para o nível de confiança de 95%.

Os resultados das titulações do Na_2CO_3 com HCl, utilizando o Br-TDB e o verde de bromocresol como indicadores, estão apresentados na Tabela 2. O teste t indicou que esses resultados também não apresentaram diferenças significativas para o nível de confiança de 95%.

Tabela 2: Valores da concentração da solução de HCl obtidos utilizando verde de bromocresol e Br-TDB como indicadores

Indicador	Ácido	Concentração (mol L^{-1})
Verde de bromocresol	HCl	$0,1007 \pm 0,0005$
Br-TDB	HCl	$0,1012 \pm 0,0007$

A precisão dos resultados obtidos em todas as titulações utilizando o Br-TDB como indicador foi também bastante satisfatória, sendo comprovada pelo teste F para o nível de confiança de 95%.

4 CONCLUSÕES

As constantes de ionização ácida do reagente Br-TDB foram determinadas com sucesso, utilizando o programa SQUAD. Os resultados obtidos do estudo da aplicação deste reagente como indicador ácido-base, para titulações de ácidos fortes com bases fortes, ácidos fracos com bases fortes e bases fracas com ácidos fortes comprovam a sua eficiência e a viragem é de fácil detecção.

5 AGRADECIMENTOS

À UESB, FAPESB e CAPES.

6 REFERÊNCIAS

1. Robinson, T. G.; McMullan, R.; Marchant, P. N.; *Bioresource Technol.* **2001**, 77, 247.
2. Barcellos, I. O.; Giovanella, R. F.; Chiarello, L. M.; Blossfeld, A. M.; *Dynamis* **2009**, 15, 1.
3. El-Shishtawy, R. M.; *Int. J. Photoenergy* (2009), doi: 10.1155/2009/434897
4. Lemos, V. A.; Santos, E. S.; Santos, M. S.; Yamaki, R. T.; *Microchim. Acta* **2007**, 158, 189.
5. Sommer, L.; Ivanov, V. M.; *Talanta*, **1967**, 14, 171.
6. Hnilicková, M.; Sommer, L.; *Talanta*, **1969**, 16, 83.
7. Kojima, I.; *Anal. Chim. Acta*, **1971**, 57, 460.
8. Sanchez, M. J.; Santana, B.; Pont, M. L. P.; Gonzalez, V.; Montelongo, F. G.; *Polyhedron* **1988**, 7, 495.
9. Sanchez, M. J.; Santana, B.; Jimenez, F.; Montelongo, F. G.; *Polyhedron* **1990**, 9, 501.
10. Ghasemi, J.; Niazi, A.; Kubista, M.; Elbergali, A.; *Anal. Chim. Acta* **2002**, 455, 335.
11. Ghasemi, J.; Niazi, A.; Maeder, M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, 18, 267.
12. Yamaki, R. T.; Vieira, D. R.; Novaes, C. G.; Oliveira, H. R.; Lemos, V. A.; Carvalho, S.; *Quim. Nova* **2009**, 32, 1943.
13. Terra, J.; Rossi, A. V. *Quim. Nova* **2005**, 28, 166.
14. Oliveira, H. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Brasil, 2010.
15. Lemos, V. A.; Vieira, D. R.; Novaes, C. G.; Rocha, M. E.; Santos, M. S.; Yamaki, R. T.; *Microchim. Acta* **2006**, 153, 193.
16. Leggett, D. J.; Kelly, S. L.; Shiue, L. R.; Wu, Y.; Chang, D.; Kadish, K. M.; *Talanta* **1983**, 30, 579.