

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
RONDÔNIA**

CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

KLEYTON JUNIOR GOMES DE MORAIS

**DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DA CONSTANTE DE IONIZAÇÃO
ÁCIDA DE INDICADORES ÁCIDO-BASE: METODOLOGIAS PARA O ENSINO
SUPERIOR DE QUÍMICA**

JI-PARANÁ

2023

KLEYTON JUNIOR GOMES DE MORAIS

**DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DA CONSTANTE DE IONIZAÇÃO
ÁCIDA DE INDICADORES ÁCIDO-BASE: METODOLOGIAS PARA O ENSINO
SUPERIOR DE QUÍMICA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Rondônia, *Campus Ji-Paraná*, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Licenciado em Química

Orientador: Prof. Dr. Luiz Américo da Silva do Vale

JI-PARANÁ

2023

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Gerador de Ficha Catalográfica do IFRO,
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Morais, Kleyton Junior Gomes de.

Determinação espectrofotométrica da constante de ionização ácida de indicadores ácido-base: metodologias para o ensino superior de química / Kleyton Junior Gomes de Moraes, Ji-Paraná-RO, 2023.

26 f. : il.

Orientador(a): Prof. Dr. Luiz Américo da Silva do Vale.

Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Rondônia - IFRO, Ji-Paraná-RO, 2023.

1. Físico-Química. 2. pKa. 3. Repolho-roxo. I. Vale, Luiz Américo da Silva do (orient.). II. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Rondônia - IFRO. III. Título.

Bibliotecário(a) Responsável: Cleuza Diogo Antunes, CRB-11/864 (Campus Ji-Paraná)

KLEYTON JUNIOR GOMES DE MORAIS

**DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DA CONSTANTE DE IONIZAÇÃO
ÁCIDA DE INDICADORES ÁCIDO-BASE: METODOLOGIAS PARA O ENSINO
SUPERIOR DE QUÍMICA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao
Curso Licenciatura em Química do Instituto Federal
de Educação, Ciência e Tecnologia de Rondônia,
Campus Ji-Paraná, como parte dos requisitos
necessários para obtenção do título de Licenciado
em Química

BANCA EXAMINADORA

Prof. Me. Adalberto Alves da Silva
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Rondônia
IFRO-*Campus* Ji-Paraná

Prof. Dr. Jusinei Meireles Stropa
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Rondônia
IFRO-*Campus* Ji-Paraná

Prof. Dr. Luiz Américo da Silva do Vale
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Rondônia
IFRO-*Campus* Ji-Paraná

Aprovado pela Banca Examinadora em ____ de _____ de _____.

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DA CONSTANTE DE IONIZAÇÃO ÁCIDA DE INDICADORES ÁCIDO-BASE: METODOLOGIAS PARA O ENSINO SUPERIOR DE QUÍMICA

RESUMO

Um dos fenômenos mais fundamentais observados em soluções químicas é a ionização parcial de eletrólitos fracos. No estudo da físico-química os cálculos envolvendo a constante de equilíbrio, bem como a constante de ionização são indispensáveis, porém, esta prática acaba sendo esquecida. Este artigo objetivou a aplicação de diferentes metodologias para determinar espectrofotometricamente a constante de ionização ácida (pKa) de indicadores. Para a análise foram utilizados vermelho de metila, azul de bromotimol e antocianina de repolho roxo. Para determinação das concentrações foi utilizada a Lei de Lambert-Beer correlacionando a absorbância a uma concentração fracionária, utilizando um espectrofotômetro UV-Vis. Para determinar o valor de pKa foram adotadas três diferentes metodologias: aplicação em uma equação de Henderson-Hasselbalch; aplicação em gráfico de log vs pH; e utilização de gráfico de fração molar vs valores de pH. Os valores de pKa para o vermelho de metila estimados foram aproximadamente $5,05 \pm 0,02$, para o azul de bromotimol foram aproximadamente $7,10 \pm 0,02$ e para a antocianina do repolho roxo foram $3,80 \pm 0,02$ para pK_1 e $10,00 \pm 0,02$ para pK_2 . Os valores das constantes de ionização ácida estimadas para o vermelho de metila e o azul de bromotimol foram satisfatórios, pois estão muito próximos do valor teórico, ou mesmo coincidem exatamente com ele.

Palavras-chave: Físico-Química; pKa; Repolho-roxo.

ABSTRACT

One of the most fundamental phenomena observed in chemistry solutions is the partial ionization of weak electrolytes. In physical chemistry study the calculations involving the equilibrium constant as well as the ionization constant are indispensable, although, this practice ends up being forgotten. This article objectified the application of different methodologies to determine spectrophotometrically the acid ionization constant (pKa) of indicators. For the analysis were used methyl red, bromothymol blue and anthocyanin from red cabbage. To determinate the concentrations was used the Lambert-Beer Law, using a UV-Vis spectrophotometer. To determinate the pKa value were adopted three different methodologies: applying in a Henderson-Hasselbalch equation; applying in a graph of the log vs pH; and using a graph of the molar fraction vs pH. The values of pKa to methyl red estimated were about 5.05 ± 0.02 , to bromothymol blue were about 7.10 ± 0.02 and to the red cabbage anthocyanin was 3.80 ± 0.02 to pK_1 and 10.00 ± 0.02 to pK_2 . The values of the acid ionization constants estimated for methyl red and bromothymol blue were satisfactory, as they are very close to the theoretical value, or even coincided exactly with it.

Keywords: Physical Chemistry; pKa; Red Cabbage.

1 INTRODUÇÃO

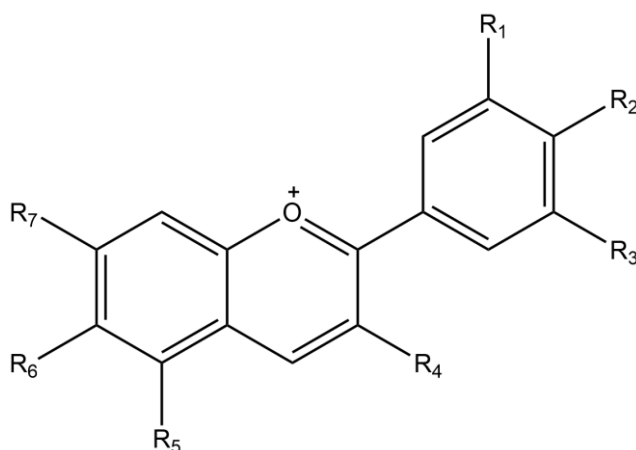
Um dos fenômenos mais fundamentais observados nas soluções químicas, segundo Tobey (1958) é a ionização parcial de eletrólitos fracos. Outrossim, quando se fala em equilíbrio homogêneo de uma solução, os cálculos envolvendo tanto a constante de equilíbrio quanto a constante de ionização são indispensáveis, porém, essa prática acaba sendo esquecida em muitos cursos de físico-química (Alonso, 2010; Tobey, 1958).

Ademais, diariamente nos deparamos com um monte de soluções em nossa rotina: na cozinha, no banheiro, no trabalho ou na piscina. Cada solução tem seu próprio pH que pode ser medido quantitativamente usando um potenciômetro (pHmetro) ou qualitativamente usando indicadores ácido-base (Yadigaroglu, Agyan & Demircioglu, 2021).

Os indicadores ácido-base são substâncias orgânicas que são fracamente ácidas ou básicas e têm a capacidade de mudar sua cor de acordo com o pH de uma solução (Almeida, Yamaguchi & Souza, 2020; Santos et al., 2012; Cuchinski, Caetano e Dragunski, 2010).

Os indicadores podem ser encontrados em produtos do dia a dia, principalmente alimentos. Este tipo de indicador ácido-base natural pode ser obtido a partir de algumas frutas coloridas, sementes e até mesmo algumas flores. Os mais comuns são o grupo das antocianinas (Harbone & Grayer, 1988).

Figura 1. Cátion Flavílio, base estrutural da antocianina. Os grupos R são normalmente substituídos por hidroxilas, com exceção dos grupos 4 e 5 que, na natureza, geralmente recebem um ligante glicosídeo (OGI).



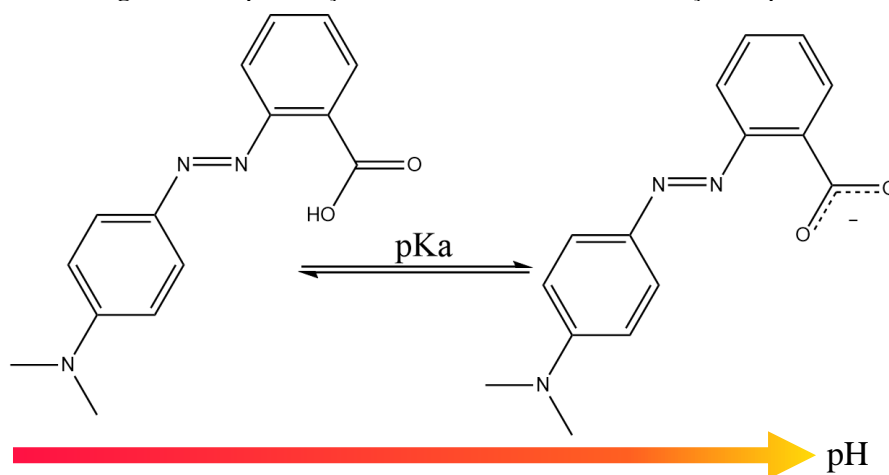
Fonte: (Morais, 2023)

Antocianina vem do grego *Anthos* que significa flor e *Kyanos* que significa azul. Esse grupo corresponde a uma das principais classes de pigmentos visíveis, pertencentes ao conjunto dos flavonoides e derivados do cátion flavílio (Albarici, Pessoa e Forim, 2006; Harbone & Grayer, 1988).

No laboratório, indicadores são amplamente utilizados para estimar o pH de uma solução ou indicar o equilíbrio de uma reação, como fenolftaleína, vermelho de metila, alaranjado de metila, azul de bromotimol, etc. (Sabnis, 2007).

As moléculas do indicador mudam sua estrutura de acordo com o pH da solução e podem produzir um cátion protonado em ambiente ácido, um ânion desprotonado em ambiente básico ou uma base neutra em um ambiente entre ácido e básico, que não necessariamente precisa ser neutro, $\text{pH}=7$ (Tobey, 1958). O vermelho de metila, por exemplo, quando entra em contato com uma solução ácida, deixa seu estado natural e adquire uma forma ácida de coloração magenta, já em meio alcalino apresenta coloração amarelada, isso ocorre devido à desprotonação da forma ácida, como mostra a Figura 2:

Figura 2. Desprotonação do vermelho de metila em função do pH.



Fonte: (Morais, 2023)

Enquanto ácidos ou bases fracas, e considerando a capacidade de mudar sua cor, os indicadores também podem ser usados em aulas experimentais de espectrofotometria (UV-Vis) ou colorimetria para determinar suas constantes de ionização ácida (Xu, *et al.*, 2012).

Visto que as aulas práticas laboratoriais são parte obrigatória do currículo no Ensino Superior de Química, Sato (2011) e Borges (2002) defendem que a aplicação prática deve envolver o aluno ativamente na construção de seus saberes correlacionando a prática com a teoria, não vinculando a prática como apenas uma consequência subordinada da teoria.

Este artigo objetivou a aplicação de diferentes metodologias para determinar espectrofotometricamente a constante de ionização ácida (pK_a) de indicadores para aplicação no ensino de Química.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 SOLUÇÕES PADRÃO

2.1.1 Solução-padrão de vermelho de metila $2,97 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

Uma solução estoque foi preparada dissolvendo 0,1000 g de vermelho de metila cristalino da VETEC em 30 mL de etanol 95% e diluindo para 50 mL com água destilada em um balão volumétrico. Em seguida, uma solução padrão foi produzida adicionando-se 4 mL da solução estoque a 50 mL de etanol 95% e diluindo-se para 100 mL com água destilada em balão volumétrico.

2.1.2 Solução padrão de Azul de Bromotimol

O procedimento é semelhante ao anterior, no entanto, a solução estoque foi preparada usando 0,2000 g de azul de bromotimol da VETEC.

2.1.3 Solução padrão de Antocianina

A solução foi preparada triturando 30 g de repolho roxo fresco em almofariz com um pistilo, adicionando gradualmente água destilada a aproximadamente 100 mL, em seguida, filtrando-se o líquido e ajustando o menisco até 100 mL, adicionando água se necessário.

2.1.4 Soluções ácidas, básicas, salina e tampão

2.1.4.1 Soluções de Ácido Clorídrico (HCl)

Foram preparadas duas soluções: 1 – 100 mL de HCl 0,1 M, para o preparo das soluções com pH ácido; 2 – 100 mL de HCl 0,01 M, para a diluição das soluções ácidas sem prejuízo nos valores de pH.

2.1.4.2 Soluções de Hidróxido de Sódio (NaOH)

Foram preparadas duas soluções: 1 – 100 mL de NaOH 0,1 M para o preparo das soluções alcalinas; 2 – 100 mL de NaOH 0,01 M, para a diluição das soluções alcalinas sem prejuízo nos valores de pH.

2.1.4.3 Solução de Acetato de Sódio (NaOAc)

Uma solução foi preparada seguindo a metodologia proposta por Tobey (1958), de 250 mL de NaOAc 0,04 M para o preparo das soluções com pH levemente alcalino. e das soluções tampão.

2.1.4.4 Solução de Ácido Acético (HOAc)

Uma solução de 100 mL de HOAc 0,02 M foi preparada para utilização no preparo das soluções padrão.

2.1.4.5 Solução salina de Cloreto de Sódio (KCl)

Uma solução salina foi preparada com concentração de 0,2g/mL para auxiliar na leitura da concentração efetiva de H^+ na solução. Em todas as soluções foram adicionados 4 mL desta solução salina, para obter uma concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$.

2.2 SOLUÇÕES PARA ANÁLISE

2.2.1 Soluções de bases protonadas, desprotonadas e neutras

Foi dada uma sigla às estruturas específicas de cada indicador para facilitar a identificação, como mostra a Tabela 1:

Tabela 1. Siglas das soluções de trabalho. HA/HA^+ representa a espécie ácida ou cátion protonado, respectivamente. A representa a espécie neutra e A^- representa a espécie aniônica completamente desprotonada.

<i>Indicador</i>	HA/HA^+	A	A^-
Vermelho de metila	HMR	-	MR ⁻
Azul de Bromotimol	HBB	-	BB ⁻
Antocianina (Repolho roxo)	HRC ⁺	NRC	RC ⁻

Fonte: (Morais, 2023)

A preparação das soluções ocorreu de acordo com a Tabela 2:

Tabela 2. Volumes das soluções utilizadas para o preparo das soluções de trabalho, em mL.

<i>Soluções</i>	<i>Padrão (mL)</i>	<i>HCl 0,1 M (mL)</i>	<i>NaOH 0,1 M (mL)</i>	<i>NaOAc 0,04 M (mL)</i>	<i>HOAc 0,02 M (mL)</i>
HMR	10	10	-	-	-
MR ⁻	10	-	-	10	-
HBB	10	10	-	-	-
BB ⁻	10	-	10	-	-
HRC	10	10	-	-	-
NRC	10	-	1	-	1,5
RC ⁻	10	-	50	-	-

Fonte: (Morais, 2023)

2.2.2 Soluções Intermediárias

Soluções que foram denominadas *Intermediárias* são soluções com diferentes valores de pH dentro da faixa de transição de cada indicador onde deve se encontrar o valor de pKa. Elas foram preparadas utilizando as soluções descritas no item 2.1.4.

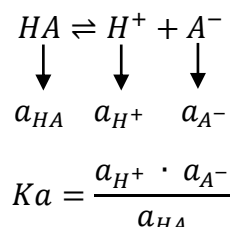
2.3 ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA E POTENCIOMÉTRICA

Todas as soluções foram analisadas em espectrofotômetro UV-Vis Agilent Cary 60 na faixa do visível (400 a 700 nm) para obter apenas os dados ilustrativos da curva de absorvância e determinar o comprimento de onda de máxima absorvância. Também foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis Tecnal ESPEC-UV-5100 para determinar os valores de máxima absorvância das soluções em cada comprimento de onda previamente determinados. Um potenciômetro (pHmetro) Icoterm pHb-500 foi usado para determinar o pH. Todas as análises foram realizadas em triplicata em uma temperatura padrão de 298 K.

2.4 DEDUÇÃO DAS EQUAÇÕES

2.4.1 Método das concentrações molares

A constante de ionização ácida pode ser calculada usando a equação de equilíbrio em função das atividades das espécies:



A atividade, representa a concentração efetiva, que considera o comportamento do soluto na solução (Harvey, 2000). A atividade de um soluto (a_x) pode ser dada em função de sua concentração molal (b_x), sendo que o valor é corrigido pelo coeficiente de atividade (γ_x), que é uma grandeza adimensional de proporcionalidade entre a concentração e atividade.

$$a_x = b_x \cdot \gamma_x$$

Dessa forma podemos reescrever a equação de equilíbrio:

$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{b_{H^+} \cdot b_{A^-}}{b_{HA}} \cdot \frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}$$

No entanto, para soluções diluídas, o valor do coeficiente de atividade do soluto tende à unidade ($\gamma_x \rightarrow 1$), sendo assim, toda a razão entre os coeficientes de atividade vai tender à unidade.

$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{b_{H^+} \cdot b_{A^-}}{b_{HA}} \cdot \frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}$$

Então, considera-se que a razão entre as atividades é aproximadamente igual à razão entre as concentrações molares.

$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} \cong \frac{b_{H^+} \cdot b_{A^-}}{b_{HA}}$$

A concentração molal, por sua vez, é calculada pela razão entre o número de mols do soluto dividido pela massa total da solução em kg.

$$b_x = \frac{n_x}{m_T}$$

Porém, se tratando de uma solução diluída, pode-se considerar que a massa total da solução é aproximadamente igual à massa do solvente. Para soluções aquosas, então, a massa total da solução é aproximadamente igual à massa de água. Considerando a densidade da água, que pode ser dada por 1 kg dm^{-3} , então a massa de água é igual ao volume de água, por isso, pode-se assumir que a concentração molal é aproximadamente igual à concentração molar.

$$b_x \cong [x]$$

Sendo assim, é possível reescrever a razão em função da concentração molar:

$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} \cong \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

O que nos permite reescrever a equação da constante de ionização, obtendo a equação (1):

$$Ka = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \quad (1)$$

Aplicando $-\log_{10}$ à equação (1):

$$-\log(Ka) = -\log\left(\frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}\right) \quad (2)$$

$$-\log(Ka) = -\log[H^+] - \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) \quad (3)$$

Então, deve-se obter uma equação derivada da equação de Henderson-Hasselbalch:

$$pKa = pH - \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) \quad (4)$$

Seguindo a lei de Lambert-Beer, a concentração tem uma correlação direta com a absorvância do composto, assim como a absorvância tem correlação direta com o caminho óptico pelo qual a luz precisa percorrer, como mostra a equação (5):

$$A = \varepsilon bC \quad (5)$$

em que ε representa a absorvância molar, b representa o comprimento do caminho óptico e C a concentração molar.

No entanto, à medida que o composto muda sua coloração e, conseqüentemente, de pico de absorvância, então o valor de absorvância corresponde à soma dos dados para a forma protonada e desprotonada, dessa forma a equação deve ser reescrita, obtendo-se a equação (6):

$$A = \varepsilon_{HMR} \cdot b \cdot [HA] + \varepsilon_{MR^-} \cdot b \cdot [A^-] \quad (6)$$

Foram utilizadas cubetas de quartzo de 1 cm, de modo que o comprimento do caminho óptico (b) é igual a 1, portanto, o valor pode ser omitido da fórmula. A absorvância molar pode ser determinada pela equação (7):

$$\varepsilon = \frac{A}{[MR]} \quad (7)$$

sendo A a absorvância e $[MR]$ a concentração molar total do indicador na solução.

2.4.2 Método das frações molares

A atividade de um soluto (a_x) em uma solução também pode ser dado em função da fração molar (X_x), sendo corrigido pelo coeficiente de atividade (γ_x).

$$a_x = X_x \cdot \gamma_x$$

Dessa forma podemos reescrever a equação de equilíbrio:

$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{X_{H^+} \cdot X_{A^-}}{X_{HA}} \cdot \frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}$$

Novamente, se tratando de uma solução diluída, o valor do coeficiente de atividade do soluto tende à unidade ($\gamma_x \rightarrow 1$), sendo assim, toda a razão entre os coeficientes de atividade vai tender à unidade.

$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{X_{H^+} \cdot X_{A^-}}{X_{HA}} \cdot \frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}$$

Então, considera-se que a razão entre as atividades é aproximadamente igual à razão entre as frações molares.

$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} \cong \frac{X_{H^+} \cdot X_{A^-}}{X_{HA}}$$

Sendo assim, a constante de ionização pode ser calculada em função das frações molares:

$$Ka = \frac{X_{H^+} \cdot X_{A^-}}{X_{HA}}$$

Uma nova metodologia foi proposta com base no conceito de frações molares, considerando que ao se plotar os dados das frações molares das espécies em função do pH de cada solução, o ponto em que as frações molares são equivalentes ($X_{HMR} = X_{MR^-} = 0,5$) é, conseqüentemente, o ponto em que o valor de pKa pode ser encontrado. Dessa forma, podemos reescrever a equação (4), em função das frações molares, obtendo a equação (8):

$$pKa = pH - \log\left(\frac{X_{MR^-}}{X_{HMR}}\right) \quad (8)$$

As frações molares podem ser calculadas seguindo a equação (9):

$$X_i = \frac{n_i}{n_{total}} \quad (9)$$

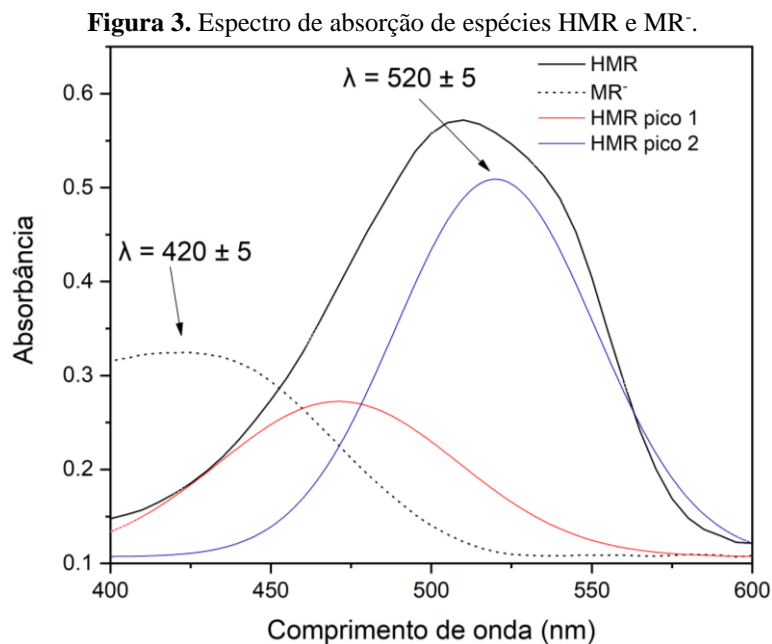
2.5 APLICAÇÃO EDUCACIONAL

As metodologias foram testadas com alunos do Ensino Superior, dentro da disciplina de Físico-Química Experimental para avaliar sua aplicabilidade enquanto conteúdo prático fundamental para o curso. Os resultados dos alunos foram avaliados e um pequeno formulário com a questão “Como foi sua experiência com a aplicação prática das metodologias e obtenção dos resultados?”, foi aplicado com os alunos. A disciplina contava com 4 (quatro) discentes. As alternativas para a questão foram: 0. Péssimo; 1. Ruim; 2. Regular; 3. Boa; 4. Ótimo; 5. Excelente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 VERMELHO DE METILA

Primeiramente, os picos de absorbância foram determinados por varredura com espectrofotômetro UV-Vis na faixa do visível (400 a 600 nm), mostrados na Figura 3:



Fonte: (Morais, 2023)

O pico de MR^- foi determinado num comprimento de onda de 420 nm, já o HMR mostrou uma curva com picos múltiplos, então foi necessário separar os picos com uma função gaussiana para picos múltiplos usando o OriginPro 2018 do Originlab, desta forma o comprimento de onda real foi determinado em 520 nm.

3.1.1 pKa de uma solução de concentração conhecida

As soluções de vermelho de metila preparadas anteriormente têm uma concentração de $\sim 2,97 \times 10^{-4}$ M, que pode ser calculada usando a massa de cristal usada para fazer a solução estoque, a massa molar de vermelho de metila (269,3 g/mol) e o volume, considerando diluições.

Nove soluções Intermediárias de vermelho de metila foram preparadas como tampões com ácido acético e acetato de sódio, adicionando 10 mL da solução padrão de vermelho de metila e padronizando todos os volumes em 100 mL com água destilada. As absorbâncias foram obtidas usando espectrofotômetro UV-Vis em 420 e 520 ± 2 nm. Os dados foram tabulados na Tabela 3:

Tabela 3. Dados das soluções Intermediárias do vermelho de metila. Na tabela estão representados os volumes de ácido acético e acetato de sódio em mL utilizados para o preparo das diferentes soluções tampão, as absorvâncias nos dois comprimentos de onda para cada tampão e o valor do pH.

<i>n.</i>	<i>HOAc</i> <i>0,02 M</i> <i>(mL)</i>	<i>NaOAc</i> <i>0,04 M</i> <i>(mL)</i>	<i>Absorvância em</i> <i>520 nm (λ_1)</i> $\pm 0,001$	<i>Absorvância em</i> <i>420 nm (λ_2)</i> $\pm 0,001$	<i>pH</i> $\pm 0,02$
1	2	0	0,455	0,161	3,90
2	50	10	0,436	0,166	4,30
3	30	10	0,446	0,217	4,60
4	15	10	0,307	0,205	4,90
5	8	10	0,265	0,233	5,20
6	5	15	0,449	0,505	5,50
7	5	25	0,252	0,379	5,70
8	5	35	0,169	0,289	5,90
9	3	50	0,126	0,245	6,30

Fonte: (Morais, 2023)

A absorvidade molar foi determinada para cada pico de absorção para ambas as formas do indicador, utilizando-se os dados da Tabela 4 e da equação (7):

Tabela 4. Dados de absorvâncias das espécies protonada e desprotonada do indicador vermelho de metila.

<i>Comprimento</i> <i>de onda</i>	<i>Absorvância</i> <i>de HMR</i>	<i>Absorvância</i> <i>de MR⁻</i>
520 (λ_1)	0,558	0,112
420 (λ_2)	0,174	0,324

Fonte: (Morais, 2023)

$$\varepsilon_{HMR,\lambda_1} = \frac{0,558}{2,97 \times 10^{-4}} \cong 1878,8$$

$$\varepsilon_{HMR,\lambda_2} = \frac{0,174}{2,97 \times 10^{-4}} \cong 585,8$$

$$\varepsilon_{MR^-, \lambda_1} = \frac{0,112}{2,97 \times 10^{-4}} \cong 377,1$$

$$\varepsilon_{MR^-, \lambda_2} = \frac{0,324}{2,97 \times 10^{-4}} \cong 1090,9$$

$$L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

A partir dessas informações, foi possível determinar a concentração de HMR e MR⁻ para cada solução Intermediária, utilizando as equações derivadas da equação (6):

$$A_{\lambda_1} = \varepsilon_{HMR,\lambda_1} [HMR] + \varepsilon_{MR^-, \lambda_1} [MR^-]$$

$$A_{\lambda_2} = \varepsilon_{HMR,\lambda_2} [HMR] + \varepsilon_{MR^-, \lambda_2} [MR^-]$$

As fórmulas acima podem ser convertidas nas equações (10) e (11):

$$[MR^-] = \frac{A_{\lambda_1} - \varepsilon_{HMR,\lambda_1} [HMR]}{\varepsilon_{MR^-, \lambda_1}} \quad (10)$$

$$A_{\lambda_2} = \varepsilon_{HMR,\lambda_2}[HMR] + \varepsilon_{MR^-, \lambda_2} \frac{A_{\lambda_1} - \varepsilon_{HMR,\lambda_1}[HMR]}{\varepsilon_{MR^-, \lambda_1}} \quad (11)$$

Com as concentrações obtidas, foi possível determinar o valor de pKa, como mostra a Tabela 5, utilizando a equação (4):

Tabela 5. Valores de pKa para o vermelho de metila. Os dados representam a razão entre as concentrações, o logaritmo negativo da razão entre as concentrações, o valor de pH das soluções tampão e o pKa estimado.

<i>n.</i>	$\frac{[MR^-]}{[HMR]}$	$-\text{Log} \frac{[MR^-]}{[HMR]}$	<i>pH</i> $\pm 0,02$	<i>pKa</i> $\pm 0,02$
1	0,0819	1,09	3,90	4,99
2	0,1766	0,75	4,30	5,05
3	0,6063	0,21	4,60	4,81*
4	0,8214	0,09	4,90	4,99
5	1,4495	-0,16	5,20	5,04
6	2,3067	-0,36	5,50	5,14
7	4,2916	-0,63	5,70	5,07
8	5,9413	-0,77	5,90	5,13
9	8,5020	-0,93	6,30	5,37*
			Media	5,058

Fonte: (Morais, 2023)

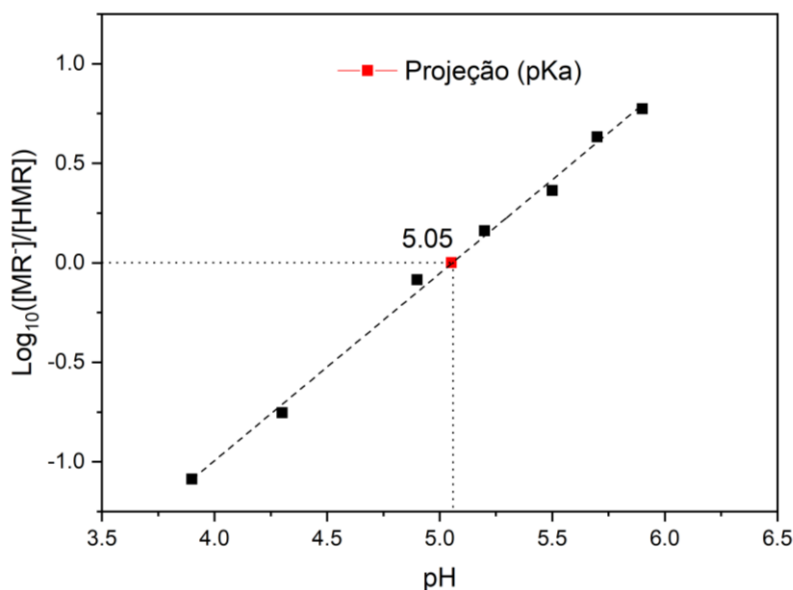
As soluções Intermediárias 3 e 9 foram desconsideradas devido ao erro residual. O valor obtido $5,058 \pm 0,020$ é bastante satisfatório, pois se aproxima muito do valor teórico $5,05 \pm 0,05$ descrito na literatura e obtido pela maioria dos pesquisadores (Xu, 2012; Tobey, 1958).

3.1.2 Métodos gráficos

3.1.2.1 Log vs pH

Outra metodologia encontrada na literatura (Andrade, 2023) considera a determinação de pKa a partir de um gráfico do $\text{Log}([MR^-]/[HMR])$ em função do seu pH. Isso deve gerar uma reta cuja regressão linear passa pelo valor de pKa, este ponto é exatamente o local onde a reta toca o eixo x, ou seja, quando y é igual a 0 e $[MR^-]=[HMR]$. Os dados da Tabela 5 foram plotados e podem ser vistos na Figura 4:

Figura 4. Gráfico do Log da razão das concentrações da espécie desprotonada pela espécie protonada (MR^- e HMR) em função do pH para o vermelho de metila. Os dados foram plotados e o intercepto foi determinado usando a equação de melhor ajuste linear.



Fonte: (Morais, 2023)

A equação de melhor ajuste linear obtida foi: $f(x) = 0,94094x - 4,75762$, o valor calculado está perfeitamente dentro do valor teórico mencionado anteriormente, demonstrando sua aplicabilidade.

3.1.2.2 Fração molar vs pH

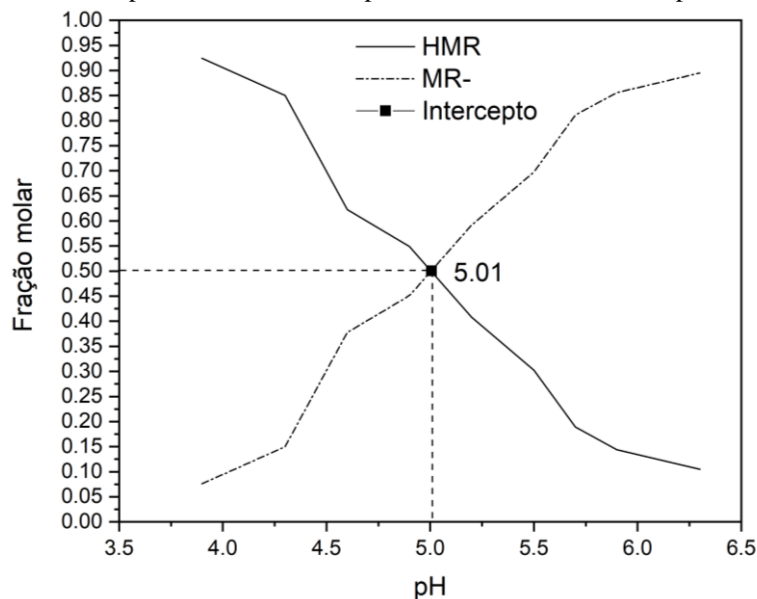
As frações molares foram calculadas utilizando-se a equação (9) e os dados foram registrados na tabela 6.

Tabela 6. Dados das frações molares para as soluções Intermediárias do vermelho de metila.

n.	pH $\pm 0,02$	n_{MR^-} (μmol)	n_{HMR} (μmol)	X_{MR^-}	X_{HMR}
1	3,90	0,195	2,38	0,075	0,924
2	4,30	0,302	1,71	0,150	0,850
3	4,60	1,34	2,21	0,377	0,623
4	4,90	1,15	1,40	0,451	0,549
5	5,20	1,58	1,09	0,592	0,408
6	5,50	3,76	1,63	0,698	0,302
7	5,70	3,09	0,72	0,811	0,189
8	5,90	2,43	0,41	0,856	0,144
9	6,30	2,10	0,25	0,895	0,105

Após a obtenção dos valores de X_{HMR} e X_{MR^-} , um gráfico foi plotado e pode ser visto na Figura 5:

Figura 5. Fração das espécies protonada e desprotonada para o vermelho de metila em função do pH. O intercepto das duas curvas representa o valor estimado de pKa.



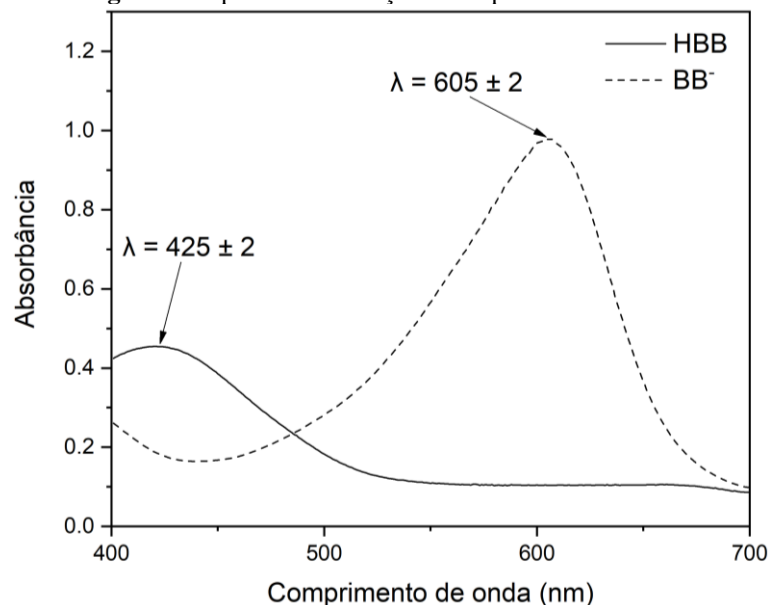
Fonte: (Morais, 2023)

O valor de pKa obtido com essa metodologia ($5,01 \pm 0,02$) é muito aproximado do valor teórico ($5,05 \pm 0,05$) e está dentro da faixa de erro aceitável.

3.2 AZUL DE BROMOTIMOL

Assim como para o Vermelho de Metila, inicialmente os picos de absorção foram determinados com varredura em espectrofotômetro para espécies protonadas e desprotonadas na faixa do visível (400 a 700 nm), como mostra a Figura 6:

Figura 6. Espectro de absorção das espécies HBB e BB^- .



Fonte: (Morais, 2023)

O pico de HBB foi determinado em 425 ± 2 nm, próximo ao valor usado para MR^- devido à cor amarelada das soluções. O pico de BB^- foi determinado em 605 ± 2 nm.

3.2.1 pKa de uma solução de concentração desconhecida

As soluções de Azul de Bromotimol poderiam ter suas concentrações calculadas, mas neste caso outra metodologia foi adotada. Utilizando a proposta de Tobey (1958) que dizia que, se a solução segue a lei de Lambert-Beer, é possível criar uma linha reta utilizando diferentes valores de frações conhecidas de uma solução padrão em função de sua absorvância ou vice-versa. Então, foram utilizadas as soluções HBB e BB^- nas frações de 0,25, 0,50, 0,75 e 1,00 com uma micropipeta de 500 μ L, adicionando 1, 2, 3 e 4 mL de cada solução e 3, 2, 1 e 0 mL de HCl 0,01 M e NaOH 0,01 M, respectivamente. As absorvâncias foram obtidas e plotadas na Tabela 7:

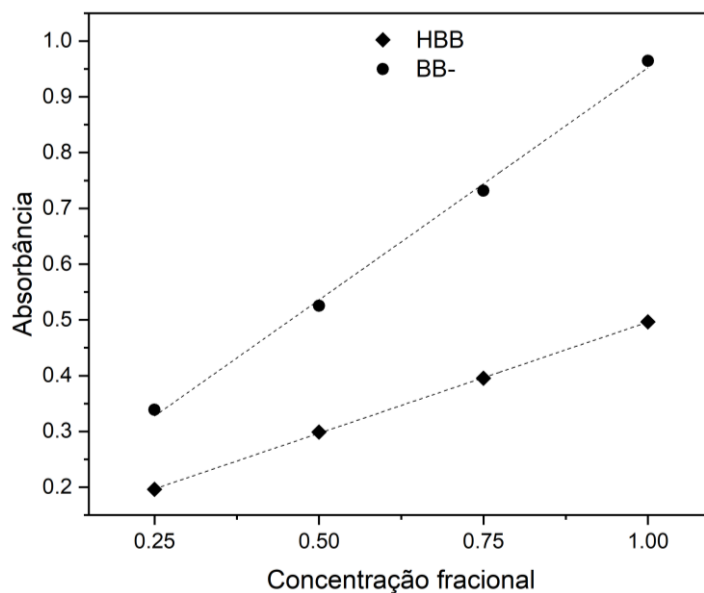
Tabela 7. Dados de absorvâncias de HBB e BB^- .

<i>Concentração fracional</i>	<i>HBB absorvância</i>	<i>BB^- absorvância</i>
0,25	0,19615	0,33888
0,50	0,29900	0,52550
0,75	0,39522	0,73155
1,00	0,49634	0,96431

Fonte: (Morais, 2023)

Com a função linear definida é possível determinar o valor da fração de cada espécie protonada e desprotonada nas soluções Intermediárias. Para isso as absorvâncias foram plotadas em um gráfico que pode ser visto na Figura 7:

Figura 7. Absorvâncias das espécies protonada e desprotonada de azul de bromotimol em função das concentrações fracionais.



Fonte: (Morais, 2023)

As duas regressões lineares, $f(BB^-) = 0,83294[BB^-] + 0,11948$ e $f(HBB) = 0,39872[HBB] - 0,09748$, permitiram obter a concentração fracionada das soluções Intermediárias de azul de bromotimol. As soluções Intermediárias foram preparadas adicionando 10 mL da solução padrão de azul de bromotimol, o volume específico de NaOH e padronizando todos os volumes em 100 mL com água destilada conforme mostra a Tabela 8:

Tabela 8. Dados das soluções Intermediárias de azul de bromotimol

<i>n.</i>	<i>NaOH</i> <i>0,1M (mL)</i>	<i>pH</i> $\pm 0,02$	<i>HBB</i> <i>absorbância</i>	<i>BB⁻</i> <i>absorbância</i>
1	1	6,26	0,305	0,183
2	2	6,71	0,289	0,282
3	3	6,87	0,264	0,322
4	10	7,48	0,193	0,594

Fonte: (Morais, 2023)

Os dados foram aplicados às equações obtidas no gráfico da Figura 7 e as concentrações foram plotadas na Tabela 9:

Tabela 9. Dados das concentrações das soluções Intermediárias de azul de bromotimol.

<i>n.</i>	<i>HBB</i> <i>abs.</i>	<i>[HBB]</i>	<i>BB⁻</i> <i>abs.</i>	<i>[BB⁻]</i>
1	0,305	0,520	0,183	0,076
2	0,289	0,480	0,282	0,195
3	0,264	0,418	0,322	0,243
4	0,193	0,240	0,594	0,570

Fonte: (Morais, 2023)

Os valores das concentrações fracionais foram aplicados à equação (4), em seguida o pKa foi mesurado, como mostra a Tabela 10:

Tabela 10. Valores estimados de pKa para o azul de bromotimol.

<i>n.</i>	<i>[HBB]</i>	<i>[BB⁻]</i>	$-\text{Log} \frac{[BB^-]}{[HBB]}$	<i>pH</i>	<i>pKa</i>
1	0,520	0,076	+0,834	6,26	7,094
2	0,480	0,195	+0,391	6,71	7,101
3	0,418	0,243	+0,235	6,87	7,105
4	0,240	0,570	-0,376	7,48	7,104
				Media	7,101

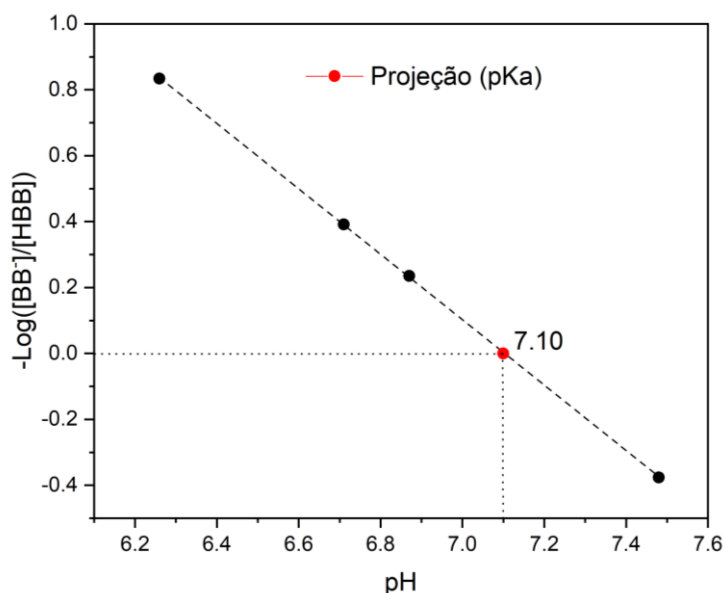
Fonte: (Morais, 2023)

O valor estimado $7,101 \pm 0,020$ é próximo do valor encontrado na literatura, $7,10 \pm 0,05$ (Andrade, 2023). No entanto, este não é o único método que pode ser usado para determinar o pKa de uma solução desconhecida.

3.2.2 Método gráfico: Log vs pH

Como visto acima para o Vermelho de Metila, é possível estimar o valor de pKa usando um gráfico do $-\text{Log}([\text{BB}^-]/[\text{HBB}])$ em função do respectivo pH de cada solução. Assim, os valores de pH e $-\text{Log}$ da Tabela 10 foram utilizados para plotar a Figura 8:

Figura 8. $-\text{Log}$ da razão das concentrações fracionais das espécies protonadas e desprotonadas do azul de bromotimol em função do pH.



Fonte: (Morais, 2023)

Utilizando a equação obtida pelo melhor ajuste dos mínimos quadrados, $f(x) = 0,99201x + 7,04642$, é possível estimar o pKa, considerando que quando $[\text{HBB}] = [\text{BB}^-]$, então $\text{Log}([\text{BB}^-]/[\text{HBB}])$ é igual a 0 e $\text{pKa} = \text{pH}$, assim, quando $f(x) = 0$ o valor de pH é o mesmo que o pKa. Dessa forma, o pKa estimado foi de $7,10 \pm 0,02$, exatamente o mesmo valor teórico estimado.

3.2.3 Método gráfico: Fração molar vs pH

Considerando que é possível correlacionar a concentração fracional com a fração molar de compostos em uma mesma mistura, ou seja, mesmo volume, então é possível aplicar o método da fração molar em função do pH para determinar o pKa de um eletrólito fraco mesmo desconhecendo sua concentração molar. Assim, as frações molares foram calculadas e inseridas na Tabela 11:

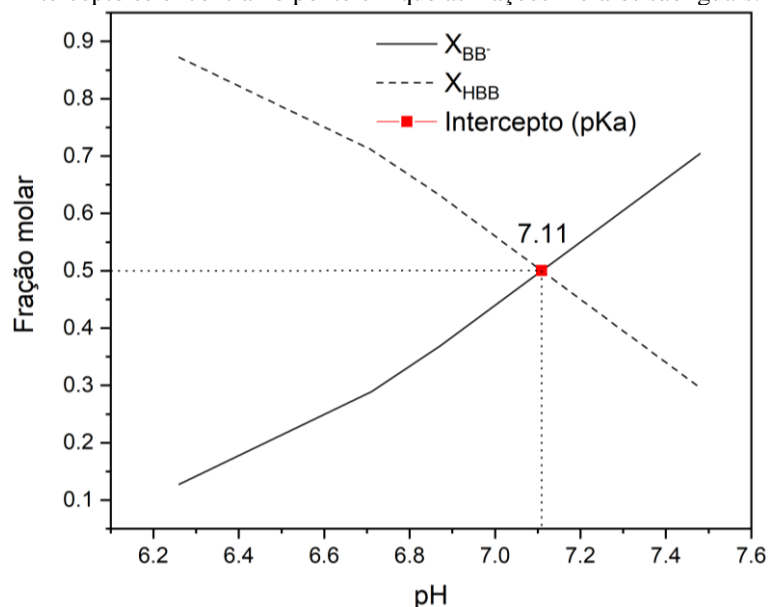
Tabela 11. Valores das frações molares das espécies protonada e desprotonada do azul de bromotimol.

n.	[HBB]	[BB ⁻]	X _{HBB}	X _{BB⁻}	pH
1	0,520	0,076	0,87223	0,12777	6,26
2	0,480	0,195	0,71114	0,28886	6,71
3	0,418	0,243	0,63204	0,36796	6,87
4	0,240	0,570	0,29600	0,70400	7,48

Fonte: (Morais, 2023)

Utilizando os dados da Tabela 11 foi possível plotar o gráfico das frações molares em função do pH, sendo o valor de pH no ponto em que as duas curvas se encontram equivalente ao valor de pKa, como mostra a Figura 9:

Figura 9. Frações molares das espécies protonada e desprotonada do azul de bromotimol em função do pH. O intercepto se encontra no ponto em que as frações molares são iguais.



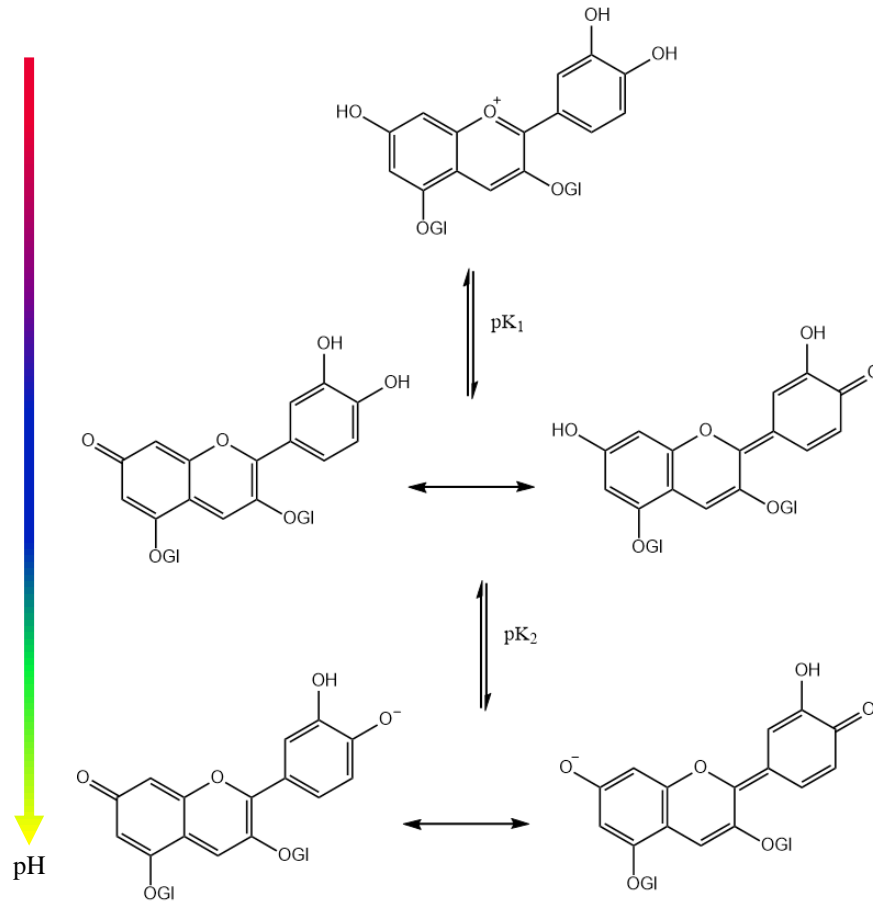
Fonte: (Morais, 2023)

O valor encontrado utilizando este método, $7,11 \pm 0,02$ é próximo do valor teórico citado anteriormente, o que corrobora com a validação do método.

3.3 ANTOCIANINA DO REPOLHO ROXO

As antocianinas do repolho roxo são características por apresentarem muitas cores em soluções com pH diferente. Em soluções fortemente ácidas, este composto apresenta uma cor rosada. À medida que o pH da solução aumenta, sua cor começa a transitar para um espectro roxo até atingir uma cor azul royal, em um pH aproximadamente neutro. Quando a solução começa a se tornar alcalina, a cor começa a variar em um espectro verde até que, quando é fortemente básica, a solução apresenta uma cor amarelada. Isso se deve ao fato de que a antocianina é uma base neutra que pode sofrer protonação adquirindo sua forma catiônica e desprotonação, adquirindo sua forma aniônica, apresentando dois pontos de ionização ácida, ou seja, dois valores de pK, como mostra a Figura 10:

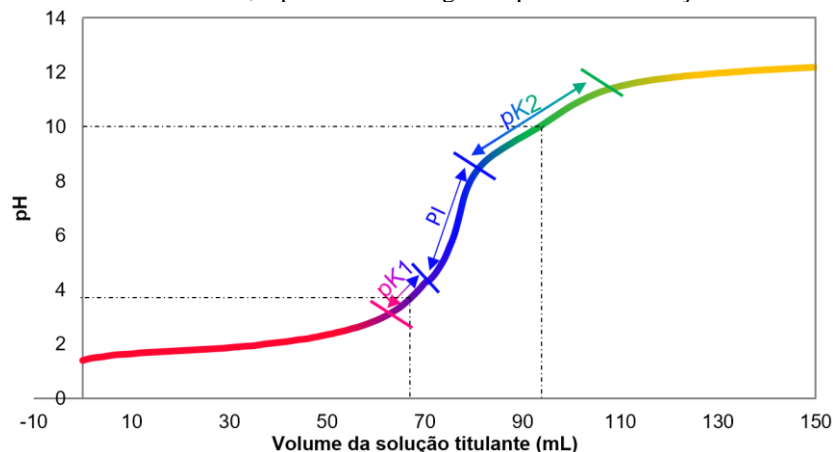
Figura 10. Desprotonação da antocianina. A antocianina de repolho roxo pode estar em três estados diferentes: cátion, base neutra e ânion.



Fonte: (Morais, 2023)

Nem todo indicador tem um pK_a linear e estável dentro de uma pequena faixa de variação. Ao contrário dos dois indicadores utilizados anteriormente, a antocianina possui uma faixa de pK que apresenta considerável variação numérica, como mostra a Figura 11:

Figura 11. Titulação da antocianina com HCl 0,1 M e NaOH 0,1 M. pK_1 indica o primeiro ponto de ionização, PI indica o ponto isoelétrico, que é onde a carga da espécie é nula, neste caso representa a espécie NRC da antocianina, e pK_2 indica o segundo ponto de ionização.



Fonte: (Morais, 2023)

No entanto, há apenas um ponto em que a concentração das duas espécies em cada faixa de cor é igual, desse modo, foi possível determinar o valor de pKa usando o método gráfico para uma solução de concentração desconhecida.

3.3.1 Determinação de pKa utilizando o método gráfico: Log vs pH

Em primeiro lugar, os picos de absorvância de cada forma da antocianina foram medidos usando um espectrofotômetro UV-Vis. O cátion ácido rosado (HRC) tem sua absorvância máxima em 524 ± 2 nm. A base neutra azulada (NRC) tem sua absorvância máxima em 603 ± 2 nm, e o ânion amarelado (RC^-) tem seu pico em 347 ± 2 nm. Posteriormente, as soluções foram medidas em diferentes concentrações fracionadas, utilizando-se uma micropipeta de 500 μ L, como mostra os dados da Tabela 12:

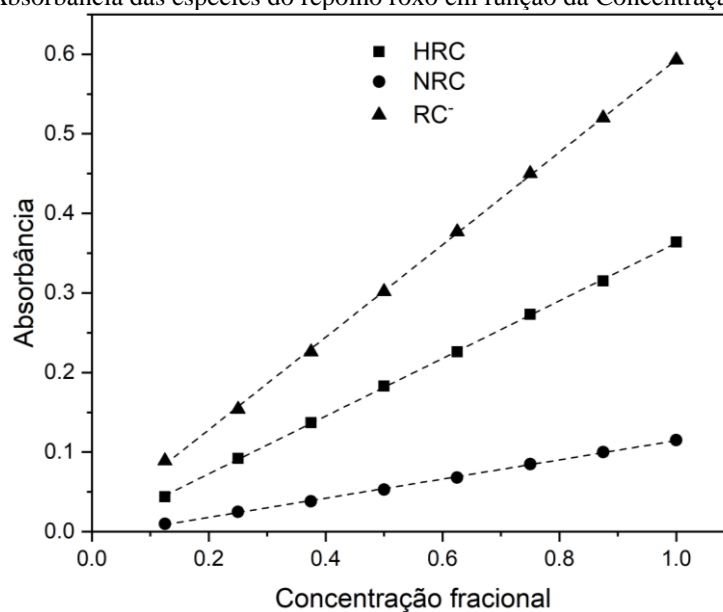
Tabela 12. Absorvância das concentrações fracionais

Concentração fracional	Volume das espécies (mL)	Volume de H ₂ O (mL)	HRC Abs.	NRC Abs.	RC ⁻ Abs.
0,125	0,5	3,5	0,044	0,010	0,089
0,250	1,0	3,0	0,092	0,025	0,154
0,375	1,5	2,5	0,137	0,038	0,226
0,500	2,0	2,0	0,183	0,053	0,302
0,625	2,5	1,5	0,226	0,068	0,377
0,750	3,0	1,0	0,273	0,085	0,450
0,875	3,5	0,5	0,315	0,100	0,520
1,000	4,0	0,0	0,364	0,115	0,593

Fonte: (Morais, 2023)

Com esses dados foi possível plotar o gráfico e obter as equações da regressão linear, como mostra a Figura 12:

Figura 12. Absorvância das espécies do repolho roxo em função da Concentração de Fracional.



Fonte: (Morais, 2023)

As equações obtidas para cada solução foram as equações (12), (13) e (14):

$$f(HRC) = 0,36248[HRC] + 3,57143 \cdot 10^{-4} \quad (12)$$

$$f(NRC) = 0,12057[NRC] - 0,00607 \quad (13)$$

$$f(RC^-) = 0,58143[RC^-] + 0,01182 \quad (14)$$

Em seguida, cinco soluções Intermediárias foram preparadas para ambas as faixas roxa e verde, sendo a análise realizada duas vezes, no entanto, algumas soluções estavam fora da faixa linear do pK, de modo que seis soluções foram usadas para a faixa roxa (pK₁) e oito soluções foram utilizadas para a faixa verde (pK₂). Sua preparação foi feita adicionando 10 mL da solução padrão de antocianina, o volume específico de NaOH ou HCl conforme descrito na Tabela 13 e padronizando todos os volumes em 100 mL com água destilada.

Tabela 13. Volumes de HCl 0,1 M e NaOH 0,1 M gastos para o preparo das soluções Intermediárias da antocianina.

n.	Roxo		Verde	
	HCl 0,1 M (mL)	pH ±0,02	NaOH 0,1 M (mL)	pH ±0,02
1	6,0	2,64	0,7	8,42
2	4,0	3,34	0,9	8,87
3	3,5	3,41	1,0	9,01
4	3,0	3,99	1,1	9,19
5	1,0	4,45	1,3	9,64
6	1,0	4,46	2,0	10,23
7			3,0	10,96
8			4,0	11,20

Fonte: (Morais, 2023)

Com as soluções, o passo seguinte foi medir a absorvância de cada solução em 603 e 524 nm para as soluções roxas e 603 e 347 nm para as soluções verdes. Os dados estão representados na Tabela 14:

Tabela 14. Absorbâncias das soluções Intermediárias da antocianina.

n.	Absorbância Roxo		Absorbância Verde	
	HRC	NRC	RC ⁻	NRC
1	0,012	0,119	0,247	0,219
2	0,014	0,079	0,352	0,214
3	0,043	0,182	0,196	0,092
4	0,047	0,145	0,412	0,195
5	0,019	0,048	0,465	0,137
6	0,051	0,119	0,220	0,024
7			0,226	0,012
8			0,241	0,008

Fonte: (Morais, 2023)

Com esses dados foi possível determinar as concentrações fracionárias, utilizando as equações (12), (13) e (14) mostradas anteriormente. Em seguida, as concentrações foram usadas para calcular o valor de Log para [NRC]/[HRC] e [RC⁻]/[NRC]. Os valores logarítmicos foram registrados na Tabela 15:

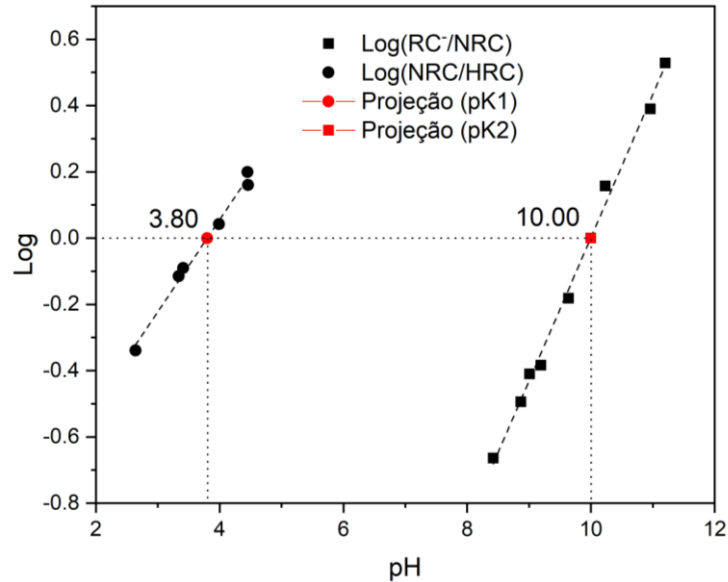
Tabela 15. Log das Soluções Intermediárias da antocianina.

n.	Roxo		Verde	
	pH	Log	pH	Log
1	2,64	-0,339	8,42	-0,664
2	3,34	-0,115	8,87	-0,494
3	3,41	-0,090	9,01	-0,410
4	3,99	0,042	9,19	-0,384
5	4,45	0,199	9,64	-0,182
6	4,46	0,160	10,23	0,157
7			10,96	0,390
8			11,2	0,528

Fonte: (Morais, 2023)

Utilizando os dados da tabela 15 foi possível criar uma regressão linear para cada faixa de cor, como mostra a Figura 13.

Figura 13. Log da razão das espécies protonada, neutra e ânion desprotonado da antocianina do repolho roxo em função dos valores de pH para as faixas roxa e verde.



Fonte: (Morais, 2023)

As regressões lineares retornaram duas equações distintas, (15) e (16), com as quais é possível determinar os valores de pK, assumindo que o valor de pK é encontrado no ponto exato em que as duas espécies que formam a cor predominante estão em igual concentração.

$$f(pK_1) = 0,27811(pK_1) - 1,05703 \quad (15)$$

$$f(pK_2) = 0,43225(pK_2) - 4,32086 \quad (16)$$

O valor obtido para o pK_1 é de aproximadamente $3,80 \pm 0,02$, e o valor obtido para o pK_2 é de aproximadamente $10,00 \pm 0,02$. Os dois valores são exatamente os mesmos estimados na titulação mostrada na Figura 11.

3.3.1 Determinação de pKa utilizando o método gráfico: Fração molar vs pH

Seguindo a mesma lógica aplicada para os indicadores anteriores, calculou-se as frações molares de cada espécie (cátion, base neutra e ânion) e seus dados podem ser vistos na Tabela 16:

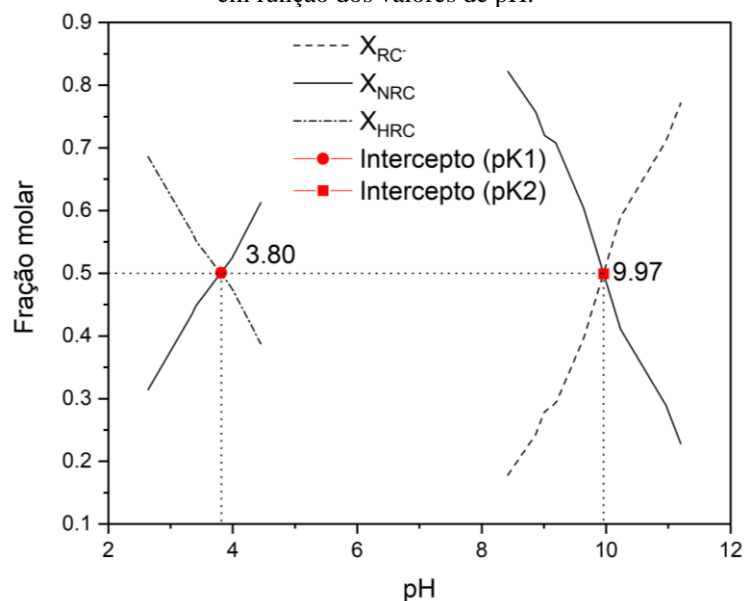
Tabela 16. Valores das frações molares das espécies protonada, base neutra e ânion desprotonado da antocianina.

n.	Roxo			Verde		
	pH	X _{HRC}	X _{NRC}	pH	X _{NRC}	X _{RC-}
1	2,64	0,314	0,686	8,42	0,178	0,821
2	3,34	0,434	0,566	8,87	0,242	0,757
3	3,41	0,448	0,552	9,01	0,280	0,719
4	3,99	0,525	0,475	9,19	0,292	0,707
5	4,45	0,613	0,387	9,64	0,396	0,603
6	4,46	0,591	0,409	10,23	0,589	0,410
7				10,96	0,710	0,289
8				11,2	0,771	0,228

Fonte: (Morais, 2023)

Os dados da Tabela 16 foram plotados e obteve-se o gráfico da Figura 14:

Figura 14. Frações molares das espécies protonada, neutra e ânion desprotonado da antocianina do repolho roxo em função dos valores de pH.



Fonte: (Morais, 2023)

Novamente, os valores obtidos, $3,80 \pm 0,02$ e $9,97 \pm 0,02$, para pK₁ e pK₂, respectivamente, estão muito próximos dos valores encontrados pelo método anterior, o que demonstra mais uma vez a aplicabilidade deste e da equação (8). No entanto os valores obtidos diferem do valor encontrado por Chigurapati *et al.* (2002), que o definiram como uma faixa entre 6,8 e 7,2, porém essa análise proposta pelos pesquisadores delimitaria a antocianina a apenas um valor de pKa, o que discorda da própria literatura que, claramente, indica duas ionizações ácidas possíveis para o composto derivado do cátion flavílio, como demonstrado na

Figura 11. Ademais a faixa indicada pelos pesquisadores corresponde exatamente à faixa em que está presente o PI (ponto isoelétrico), ou seja, o valor calculado, não corresponde ao pKa e sim à faixa de predominância da espécie NRC (a base de carga neutra) da antocianina.

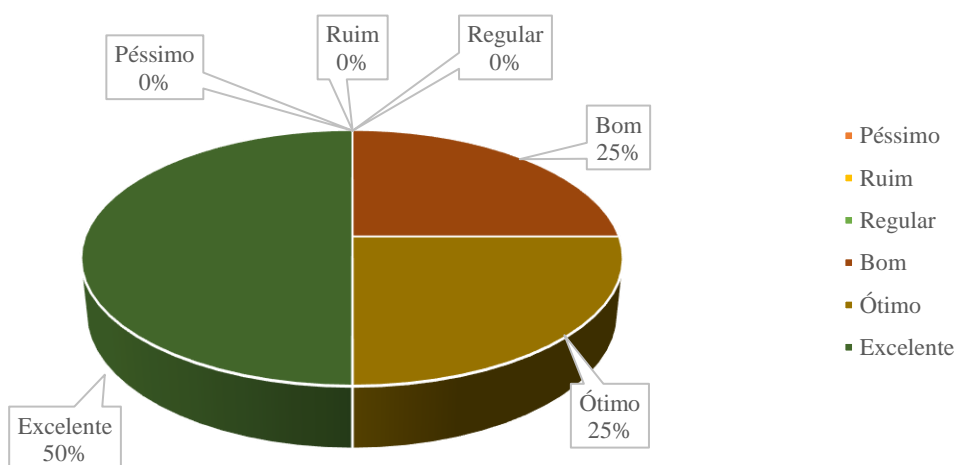
3.4 Aplicação educacional

As metodologias de determinação descritas neste documento foram trabalhadas junto aos alunos, que conseguiram obter resultados satisfatórios. Além disso, o protocolo adotado permitiu que os alunos realizassem a prática no período de uma aula experimental de físico-química (4 tempos de 45 minutos).

Outrossim, comprovou-se que, aplicando as metodologias trabalhadas, é possível determinar o pKa de qualquer eletrólito fraco que apresente características colorimétricas que variem em função do pH do meio. Ademais, segundo Alonso (2010), a utilização da metodologia espectrofotométrica, além de mais prática, facilita o desenvolvimento da atividade, principalmente porque o método potenciométrico demanda mais tempo para a realização a análise.

Os alunos também foram questionados quanto à satisfação da aplicação metodológica e a obtenção de resultados num pequeno formulário com as alternativas: Péssimo; Ruim; Regular; Bom; Ótimo; Excelente. As respostas obtidas foram plotadas no gráfico da Figura 15:

Figura 15. Opinião dos alunos quanto à replicação da metodologia.



Fonte: (Morais, 2023)

Os discentes aprovaram a aplicação metodológica, tiveram um bom desempenho prático e não apresentaram problemas quanto à obtenção dos resultados.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os valores das constantes de ionização ácida estimadas para o vermelho de metila e azul de bromotimol foram satisfatórios, pois estão muito próximos do valor teórico, ou mesmo coincidiram exatamente com ele.

Os valores encontrados para pK_1 e pK_2 da antocianina do repolho roxo ficaram muito próximos nas duas análises realizadas, no entanto se diferem do valor encontrado por Chigurapati et al. (2002), que corresponde à faixa do ponto isoelétrico, faixa na qual a fração molar de NRC tende a 1. Dessa forma recomenda-se que os valores obtidos no presente trabalho sejam os valores adotados para a antocianina.

Outrossim, as metodologias puderam ser aplicadas com os alunos e sua eficiência pode ser comprovada pela comparação dos resultados obtidos com os valores teóricos estimados por outros pesquisadores.

REFERÊNCIAS

- ALBARICI, T. R.; Pessoa, J. D. C.; FORIM, M. R. **Efeito das Variações de pH e Temperatura Sobre as Antocianinas na Polpa de Açaí - Estudos Espectrofotométricos e Cromatográficos**. Comunicado técnico Embrapa ISSN 1517-4786 São Carlos, 2006.
- ALMEIDA, C. S., YAMAGUCHI, K. K. L., SOUZA, A. O. The use of natural acid-base indicators in Chemistry teaching: a review. **Research, Society and Development**, 9(9), 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v9i9.7243>
- ALONSO, M.; *et al.* Determination of the pKa Value of Phenolphthalein by Means of Absorbance Measurements. **Creative Education**, 2, p. 130-133, 2010. DOI: 10.4236/ce.2010.12020
- ANDRADE, J. C. Determinação do pKa do indicador ácido-base Azul de Bromotimol. **Chemkeys**, 5(2), Campinas, SP, 2023. DOI: 10.20396/chamkeys.v5i00.18295
- BORGES, A. T. Novos rumos para o laboratório escolar de Ciências. **Caderno Brasileiro de Física**, 19(3), p. 291-313, 2002.
- CHIGURUPATI, N.; SAIKI, L.; GAYSER, C.; DASH, A.K. Evaluation of red cabbage dye as a potential natural color for pharmaceutical use. **Int. J. Pharm.** 2002, 241, 293–299. DOI: <https://doi.org/10.1016/S0378-517300246-6>.
- CUCHINSKI, A. S., CAETANO, J., & DRAGUNSKI, D. C. Extração do corante da beterraba (*Beta vulgaris*) para utilização como indicador ácido-base. **Revista Eclética Química**, 35(4), p. 17-23, 2010. DOI: 10.26850/1678-4618EQJ.V35.4.2010.P17-23
- HARBORNE, J. B.; GRAYER, R. J., The anthocyanins. *In: The flavonoids: advances in research since 1980*. Chapman & Hall, London, 1988, p. 1-20.
- Harvey, D. **Modern Analytical Chemistry**. 1ª ed, McGraw-Hill Higher Education, 2000.

SABNIS, R. W. **Handbook of Acid-Base Indicators**. CRC Press: San Francisco, 2007.

SANTOS, L. G. V., *et al.* Indicadores naturais ácido-base a partir de extração alcoólica dos pigmentos das flores *Hibiscus rosa-sinensis* e *Iroxa chinensi*, utilizando materiais alternativos. *In: Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação*, 7, p. 1-5, 2012. Recuperado de <http://propi.ifto.edu.br/ocs/index.php/connepi/vii/paper/viewFile/1352/1154>

SATO, M. S. **A aula de laboratório no ensino superior de Química**. 115 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011. DOI: <https://doi.org/10.11606/D.75.2012.tde-17042012-165501>

TOBEY, S. W. The acid dissociation constant of methyl red. A spectrophotometric measurement. **Journal of Chemistry Education**, 35(10), 1958. DOI: <https://doi.org/10.1021/ed035p514>

XU, C.; *et al.* Determination of Acid Dissociation Constant of Methyl Red by Multi-Peaks Gaussian Fitting Method Based on UV-Visible Absorption Spectrum. **Acta Physical-Chemistry Sinica**, 28(5), p. 1030-1036, 2012. DOI: 10.3866/KU.WHXB201203025

YADIGAROGLU, M.; AGYAN, Z.; DEMIRCIOGLU, G. High School Students' Levels of Relating the Chemistry Knowledge to Daily Life: Acid-Base Example. **Journal of Turkish Science Education**, 18(3), [online], p. 512-524, 2021. DOI: 10.36681/tused.2021.87

ANEXO I

DADOS COMPLEMENTARES PARA OBTENÇÃO DA FIGURA 10

Volume (mL)	pH	Volume (mL)	pH	Volume (mL)	pH	Volume (mL)	pH
0	1,40	42	2,10	84	8,98	126	11,92
1	1,45	43	2,13	85	9,10	127	11,94
2	1,49	44	2,16	86	9,22	128	11,96
3	1,51	45	2,18	87	9,33	129	11,97
4	1,53	46	2,20	88	9,44	130	11,99
5	1,56	47	2,24	89	9,55	131	12,00
6	1,59	48	2,27	90	9,65	132	12,01
7	1,61	49	2,31	91	9,75	133	12,03
8	1,62	50	2,35	92	9,86	134	12,04
9	1,63	51	2,38	93	9,96	135	12,05
10	1,64	52	2,43	94	10,08	136	12,07
11	1,66	53	2,47	95	10,20	137	12,08
12	1,68	54	2,51	96	10,32	138	12,09
13	1,69	55	2,57	97	10,44	139	12,10
14	1,70	56	2,61	98	10,56	140	12,11
15	1,71	57	2,67	99	10,68	141	12,12
16	1,72	58	2,73	100	10,79	142	12,13
17	1,73	59	2,80	101	10,89	143	12,14
18	1,74	60	2,87	102	10,98	144	12,15
19	1,75	61	2,95	103	11,07	145	12,16
20	1,76	62	3,04	104	11,15	146	12,17
21	1,77	63	3,14	105	11,23	147	12,18
22	1,78	64	3,25	106	11,30	148	12,19
23	1,79	65	3,37	107	11,36	149	12,20
24	1,80	66	3,52	108	11,41	150	12,20
25	1,81	67	3,68	109	11,46		
26	1,82	68	3,86	110	11,51		
27	1,83	69	4,05	111	11,55		
28	1,84	70	4,26	112	11,59		
29	1,85	71	4,37	113	11,63		
30	1,87	72	4,57	114	11,66		
31	1,89	73	4,84	115	11,69		
32	1,90	74	5,15	116	11,72		
33	1,92	75	5,57	117	11,75		
34	1,93	76	6,03	118	11,77		
35	1,94	77	6,69	119	11,79		
36	1,97	78	7,42	120	11,81		
37	2,00	79	7,90	121	11,84		
38	2,02	80	8,23	122	11,85		
39	2,04	81	8,48	123	11,88		
40	2,06	82	8,68	124	11,89		
41	2,08	83	8,84	125	11,91		

* A solução de antocianina foi preparada utilizando 100 g de repolho roxo fresco triturado com 200 mL de água destilada. Para a titulação com HCl foram utilizados 100 mL dessa solução e para a titulação com NaOH foram utilizados 100 mL dessa solução. Os volumes foram plotados de 0 a 150, sendo que 75 mL são da titulação com HCl 0,1 M e 75 da titulação com NaOH 0,1 M.