

Soluções tampão de pH

MARIA FILOMENA CAMÕES*

Uma solução tampão de pH é uma solução cujo pH se mantém aproximadamente constante quando lhe são adicionadas pequenas quantidades de ácidos ou de bases fortes.

De entre as várias situações em que o controlo de processos químicos depende da manutenção de pH do meio em que ocorrem, são exemplos de sistemas tamponados que a Natureza nos apresenta, o sangue humano, outros fluidos fisiológicos, ou a água do mar, com valores de pH garantidos pelas respectivas composições químicas. Também muitas experiências laboratoriais e processos industriais requerem que o meio em que se desenrolam se mantenha a pH constante, o que é conseguido pela acção tampão de algumas substâncias químicas adicionadas. São exemplos dessas situações, a precipitação selectiva de sulfuretos de diferente solubilidade em que a abundância de hidrogénio controla a ionização de ácido sulfídrico, H_2S , logo a concentração de ião sulfureto, S^{2-} ; a formação selectiva de complexos entre metais vários e EDTA (ácido etilenodiamina tetracético, H_4Y) em que a acidez do meio controla a concentração de agente quelante; ou a actividade enzimática no fabrico da cerveja.

São tampões de pH típicos,

- Soluções moderadamente concentradas de ácidos ou de bases fortes, para $pH < 3$ ou $pH > 11$,
- Misturas de ácidos fracos (ou de bases fracas) com os seus respecti-

vos sais de bases fortes (ou de ácidos fortes), ou seja, com as respectivas bases conjugadas (ou ácidos conjugados), para $3 < pH < 11$.

Podem ocorrer situações de tamponamento de pH a diferentes valores de pH, desde valores mais baixos, de grande acidez com elevada concentração hidrogeniónica, $[H_3O^+]$, até valores mais altos, de elevada alcalinidade com altas concentrações de ião hidroxilo, $[OH^-]$, passando por situações de acidez intermédia. As substâncias a que se recorre para o efeito, serão diferentes consoante o valor de pH a que se pretende tamponar o meio e o mecanismo de actuação é diferente, em conformidade com o sistema tampão escolhido.

Tamponar a pH baixo requer recurso a ácidos fortes, por exemplo HCl. Quanto mais elevada for a concentração de H_3O^+ , menor a sua variação relativa, logo menor a alteração do valor de pH do meio produzida por eventuais pequenas adições de ácidos ou de bases.

Tamponar a pH alto requer bases fortes, por exemplo KOH. Quanto mais elevada

for a concentração de OH^- , menor a sua variação relativa, logo menor a alteração do valor de pH do meio produzida por eventuais pequenas adições de ácidos ou de bases.

A elevada acção tampão de ácidos ou de bases fortes é facilmente verificada pelo cálculo das variações de pH produzidas pela adição de 1 gota (0,05 mL) de KOH $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ a 10 mL de HCl $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ e, de modo análogo, pela adição de 1 gota (0,05 mL) de HCl $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ a 10 mL de KOH $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ (ver Tabela 1). Estas soluções têm concentrações de tal modo elevadas de H_3O^+ ou de OH^- que qualquer pequena adição de base ou de ácido apenas lhes provoca uma pequena variação das concentrações destes iões, logo de pH ($\Delta pH = 0,004$). Adições análogas a 10 mL de $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl (ou de KOH), já mais diluído, provocariam variações de pH superiores ($\Delta pH = 0,024$), o que faz destas soluções menos bons tampões. Repetindo ainda cálculo idêntico para água, H_2O , ressalta que, com variações de pH de 3,998, a água não tem propriedades de tampão.

Tabela 1 Variações de pH de 10 mL de soluções de ácidos ou de bases fortes provocadas por adição de uma gota de base ou ácido, respectivamente.

	Concentração inicial mol dm^{-3}	pH inicial	Adição de 1 gota de HCl $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$		Adição de 1 gota de KOH $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$	
			pH final	Variação de pH	pH final	Variação de pH
HCl	0,2	0,699	-----	-----	0,703	0,004
	0,02	1,699	-----	-----	1,723	0,024
KOH	0,2	13,301	13,297	0,004	-----	-----
	0,02	12,301	12,276	0,024	-----	-----
H_2O		7,000	3,002	3,998	10,697	3,998

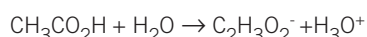
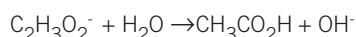
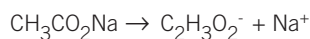
*CECUL – Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade Ciências da Universidade de Lisboa (fcamoes@fc.ul.pt)

As familiares curvas de titulação ácido forte-base forte, figura 1, evidenciam esta propriedade, nos dois patamares de pH aproximadamente constante, um na zona ácida, outro na zona básica.

Sendo mais frequentes as situações de tamponamento a pH intermédio, essa situação requer outro procedimento, já que não é possível a utilização de ácidos ou de bases fortes, pelo valor de pH diferente que imprimiriam ao meio, nem por ácidos ou bases fracas, que pela pequena quantidade de H_3O^+ ou OH^- que a sua ionização permite, não seriam tampões satisfatórios. Embora geralmente menos eficazes em termos de manterem o pH aproximadamente constante, nestas situações recorre-se a misturas de ácido (base) fraco (a) e de um sal desse ácido (base) com uma base (ácido) forte, podendo ser preparadas ou pela adição de ácido (base) e de sal, ou pela adição de base (ácido) forte a excesso de ácido (base) fraco (a), que neutralizando parte do ácido (base) produz quantidade equivalente de sal. São exemplos,

- Ácido acético, CH_3CO_2H , e acetato de sódio, CH_3CO_2Na

O sal acetato de sódio, CH_3CO_2Na , com a concentração analítica c_{sal} , dissocia-se nos seus iões, pelo que a concentração de ião acetato, $C_2H_3O_2^-$, base conjugada ($K_b = 5,71 \times 10^{-10} / T=25^\circ C$) do ácido acético, CH_3CO_2H ($K_a = 1,75 \times 10^{-5} / T=25^\circ C$), surge em concentração igual à concentração inicial em sal, $c_{sal} = [C_2H_3O_2^-]$, reprimindo a, já de si fraca, ionização do ácido cuja concentração, $c_{ácido}$, se mantém, $c_{ácido} = [CH_3CO_2H]$,



$$K_a = \frac{[C_2H_3O_2^-][H_3O^+]}{[CH_3CO_2H]}$$

$$pK_a = pH - \log \left(\frac{[C_2H_3O_2^-]}{[CH_3CO_2H]} \right)$$

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{c_{sal}}{c_{ácido}} \right) = pK_a - \log \left(\frac{c_{ácido}}{c_{sal}} \right)$$

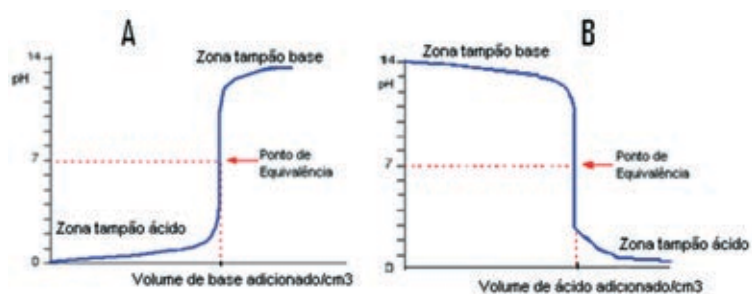
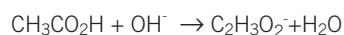
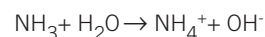
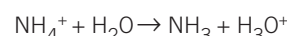
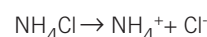


Figura 1 Curvas de titulação ácido forte-base forte, A, e base forte-ácido forte, B.

Uma adição de pequenas quantidades de base não provoca grandes alterações de pH, pois que os iões hidroxilo são consumidos pelo ácido.



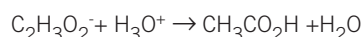
$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$pK_b = pOH - \log \left(\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} \right)$$

$$pOH = pK_b + \log \left(\frac{c_{sal}}{c_{base}} \right)$$

$$pH = pK_w - pK_b - \log \left(\frac{c_{sal}}{c_{base}} \right)$$

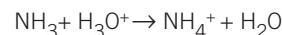
Uma adição de pequenas quantidades de ácido também é tamponada pela conversão de anião em ácido



- Amoníaco, NH_3 , e cloreto de amónio, NH_4Cl

De forma análoga ao que acontece para o tampão ácido acético-acetato, também é explicada a acção tampão da mistura amoníaco (base fraca, $K_b = 1,75 \times 10^{-5} / T=25^\circ C$) e sal de amónio ($K_a = 5,71 \times 10^{-10} / T=25^\circ C$), ácido conjugado do amoníaco

Uma adição de ácido é contrariada pela reacção com o amoníaco



Uma adição de base é contrariada pela reacção dos iões hidroxilo com os iões amónio

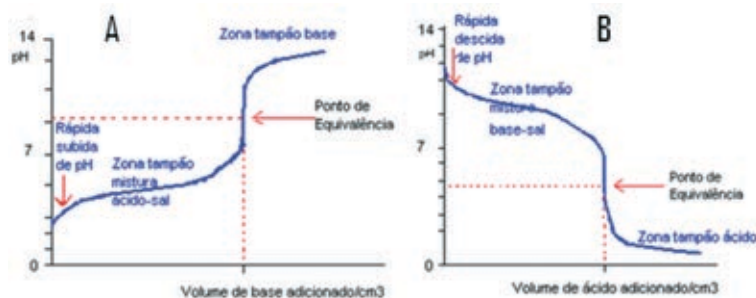
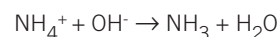


Figura 2 Curvas de titulação ácido fraco-base forte, A, e base fraca-ácido forte, B.

Tabela 2 Variação de pH de 10 mL de soluções tampão de ácido acético-acetato de sódio resultantes da adição de uma gota de uma base forte.

Concentração inicial	pH inicial	Adição de 1 gota de KOH 0,2 mol dm ⁻³	
		pH final	Varição de pH
CH ₃ CO ₂ H 0,2 mol dm ⁻³ + CH ₃ CO ₂ Na 0,2 mol dm ⁻³	4,757 ⁱ	4,794 ⁱ	0,007 ⁱ
CH ₃ CO ₂ H 0,02 mol dm ⁻³ + CH ₃ CO ₂ Na 0,02 mol dm ⁻³	4,757 ⁱ	5,281 ⁱ	0,534 ⁱ
CH ₃ CO ₂ H 0,39 mol dm ⁻³ + CH ₃ CO ₂ Na 0,01 mol dm ⁻³	3,166 ⁱ	3,208 ⁱ	0,042 ⁱ

As situações descritas são claramente ilustradas pela evolução de pH ao longo de curvas de titulação de ácidos fracos com bases fortes, figura 2 A, e de bases fracas com ácidos fortes, figura 2 B.

A eficácia de um tampão de pH depende das concentrações de ácido (base) e sal, bem como da respectiva razão; é tanto maior quanto mais altas forem essas concentrações, sendo máxima para concentrações iguais de ambos, como se pode verificar pelos valores de pH calculados, a título de exemplo, para o sistema tampão ácido acético-acetato, quando a 10 cm³ da solução é adicionada 1 gota de KOH 0,2 mol dm⁻³ (ver Tabela 2).

Consoante o valor de pH a que se pretende tamponar uma dada solução, assim se procederá à escolha do sistema tampão a utilizar, já que os valores de pH possíveis oscilam em torno de pK_a ou de pK_b, em função dos valores da razão tampão c_{sal}/c_{ácido} ou c_{sal}/c_{base} respectivamente.

Embora a definição de capacidade tampão tenha sido introduzida [1] como

sendo a quantidade de ácido ou de base que adicionada a um tampão lhe provoca variação unitária de pH, isto é $\beta = \Delta b / \Delta \text{pH}$, ela foi substituída pela definição em termos de valores infinitesimais, $\beta = \delta b / \delta \text{pH}$, pois uma variação $\Delta \text{pH} = 1$, é uma variação significativa, contrariando a definição de tampão, figura 3.

Para os tampões do tipo mistura, as variações de pH provocadas pela adição de uma dada quantidade de base são iguais e simétricas em relação às provocadas por quantidade equivalente de ácido. Quanto menor for a variação do valor de pH, δpH , provocada por adição de uma certa quantidade de base, δb , ou de ácido, $\delta a = -\delta b$, mais eficaz é a actuação do sistema tampão, isto é, maior é a sua capacidade, $\beta = \delta b / \delta \text{pH}$. Um tampão de maior capacidade tampão suporta maior quantidade de ácido ou de base que um de menor, para igual variação de pH. Adição de base ($\delta b > 0$) provoca subida de pH ($\delta \text{pH} > 0$). Adição de ácido ($\delta a > 0$, ou seja $\delta b < 0$), provoca diminuição de pH (δpH

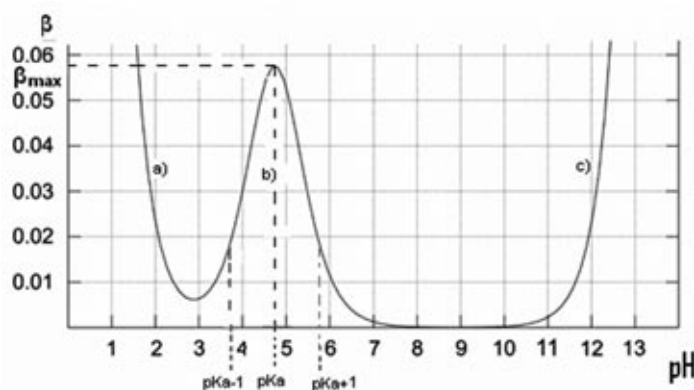


Figura 3 Capacidade tampão, β , em função de pH, para: a) zona H₃O⁺; b) sistema tampão acetato 0,1 equimolar (0,1 mol dm⁻³ CH₃CO₂H + 0,1 mol dm⁻³ C₂H₃O₂⁻); c) zona OH⁻.

<0). Assim definida, em termos de base adicionada, a capacidade tampão é sempre positiva, o que facilita a comparação de valores. Para melhor compreensão do efeito tampão e das melhores condições para o seu funcionamento, apresenta-se uma dedução detalhada do cálculo da capacidade tampão, β , tomando como exemplo o sistema tampão acetato, que funciona a valores de pH em torno de 4,757ⁱ (pH=pK_a, para razão tampão c_{sal}/c_{ácido} = 1)

$$K_a = [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$$

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] c_{\text{sal}} / c_{\text{ácido}}$$

Introduza-se a grandeza concentração tampão, c_{tampão}

$$c_{\text{tampão}} = c_{\text{sal}} + c_{\text{ácido}} = c_{\text{sal}} + [\text{H}_3\text{O}^+] c_{\text{sal}} / K_a$$

$$c_{\text{sal}} = c_{\text{tampão}} K_a / (K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])$$

Seja b a quantidade de base presente no tampão. Admite-se um volume de solução unitário para que, para facilidade de cálculo, o valor de b seja simultaneamente número de moles e valor de concentração. Pelo balanço de massas, é

$$c_{\text{sal}} + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + b$$

$$b = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] + c_{\text{sal}}$$

Substituindo e introduzindo o produto iónico da água, K_w

$$b = K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{H}_3\text{O}^+] + c_{\text{tampão}} K_a / (K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])$$

Derivando,

$$\beta = \delta b / \delta \text{pH} = -\delta b / \delta [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot \delta [\text{H}_3\text{O}^+] / \delta \text{pH}$$

$$= \{-K_w / [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 1 - c_{\text{tampão}} K_a / (K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])^2\} (-2,303[\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$= 2.303 \{K_w / [H_3O^+] + [H_3O^+] + c_{\text{tampão}} K_a [H_3O^+] / (K_a + [H_3O^+])^2\}$$

Quando a concentração tampão se situa entre 0,01 e 0,1 mol dm⁻³ e pH entre 3 e 11, o valor da capacidade tampão é definido fundamentalmente pelo último termo dentro do parêntesis. A pH respectivamente inferior ou superior prevalece a capacidade tampão de [H₃O⁺] e [OH⁻], figura 3. O máximo da capacidade tampão, como acima foi dito, verifica-se para $K_a = [H_3O^+]$, sendo,

$$\beta_{\text{max}} = 2.303 c_{\text{tampão}} / 4 = 0,576 c_{\text{tampão}}$$

Calculada desta forma aproximada, a capacidade tampão surge como dependendo apenas da concentração tampão,

sendo mais elevada para tampões equimolares e tanto mais alta quanto maior for a concentração independentemente do valor da constante de acidez, logo a mesma para qualquer mistura tampão ácido fraco mais sal desse ácido e de base forte. A figura 3 evidencia que uma solução composta praticamente só pelo sal acetato de sódio, com 8 < pH < 10, teria uma capacidade tampão nula. Raciocínio análogo pode ser efectuado para tampões constituídos por sistemas base fraca mais sal da base e de um ácido forte, exemplo NH₃ + NH₄Cl, que funciona a valores de pH em torno de 9,243ⁱ. (pH = pK_w - pK_b = pK_a, para razão tampão c_{sal} / c_{base} = 1).

Efeitos de interacção iónica impõem um limite prático superior da capacidade tampão, de cerca de 0,2.

Nota

ⁱ O rigor com que são conhecidos os valores de K_a e K_b que serviram de base aos cálculos de pH, não é compatível com significância da 3.^a casa decimal, que apenas se apresenta porque alguns dos exemplos trabalhados correspondem a variações calculadas de pH dessa ordem de grandeza.

Referência

- [1] D. D. Van Slyke, *J. Biol. Chem.* **52**(1922) 525

Ganhe com a 
Moinhos e Análise Granulométrica

Primeiro Prémio: 1 KG DE OURO

Condições de participação:
www.gravimeta.pt
Rubrica «Notícias»



GRAVIMETA, LDA
Instrumentação para Controlo de Qualidade e Investigação
Lisboa - Tel. 219 577 440 Porto - Tel. 226 184 232

Garantimos: 1) Soluções dedicadas
2) Assistência técnica

