

# Química Analítica Básica:

## Soluções tampão ácido-base - conceitos, teoria e prática

João Carlos de Andrade \*

[andradej@unicamp.br](mailto:andradej@unicamp.br), [joao.andrade@eccen.com.br](mailto:joao.andrade@eccen.com.br)

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

### Informações sobre o artigo

#### Histórico do Artigo

Submetido em 01 de março de 2020

Aceito em 06 de abril de 2020

#### Palavras-chave:

Tampões ácido-base  
 A equação de Henderson-Hasselbalch  
 Limites experimentais  
 Efeitos da diluição  
 Índice do tampão  
 Tampões múltiplos  
 Efeitos da força iônica  
 A preparação de tampões

### Resumo

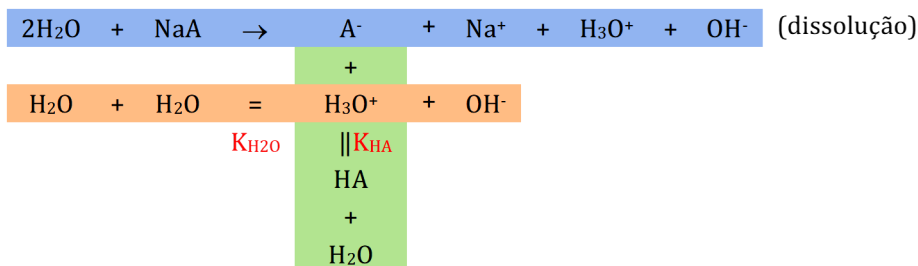
Processos químicos e bioquímicos podem ser significativamente alterados por pequenas variações no pH do meio, de modo que muitos estudos experimentais requerem meios efetivos para o controle deste parâmetro. Existem mecanismos que permitem o controle do pH de soluções aquosas frente à adição de (pequenas) quantidades de ácidos fortes ou de bases fortes ao sistema químico. Estas soluções, conhecidas como tampão [1], são compostas por uma mistura de um sal de ácido fraco com base forte e o seu respectivo ácido fraco (ex.: acetato de sódio/ácido acético) ou de um sal de base fraca com ácido forte e a sua respectiva base fraca (ex: cloreto de amônio/amônia). O conceito de tampão foi proposto no início do século XX e vem sendo estudado desde então. Note que o objetivo principal de um tampão é controlar o pH da solução, mas ele também pode desempenhar funções secundárias, como o controle da força iônica do meio reacional. Pela teoria proposta por Brønsted e Lowry [2-5] eles devem ser vistos apenas como misturas de ácidos e bases conjugados que minimizam as variações de pH de uma solução aquosa por meio do efeito do íon comum. Este texto espera dar uma visão mais ampla e crítica aos tampões ácido-base.



### Introdução

Mas, como funciona um tampão ácido-base? Essencialmente, um tampão ácido-base mantém constante o pH de uma solução aquosa consumindo “prótons” ( $H^+$  ou, mais corretamente, íons  $H_3O^+$ ) liberados durante as reações ou liberando “prótons” quando parte deles é consumida pelo meio reacional.

Para explicar mais em detalhe o seu funcionamento considere, genericamente, a mistura de um sal de ácido fraco com uma base forte e o respectivo ácido fraco, onde o íon comum é a espécie  $H_3O^+$  (ou, simplificada,  $H^+$ ), como descrito no sistema reacional hipotético representado abaixo:



Dentro deste contexto e tomando-se o cuidado de não ultrapassar a capacidade de tamponamento da solução (a ser discutida mais adiante), ao se adicionar um ácido forte ao tampão, os íons  $H^+$  em excesso irão se combinar

com os ânions do sal ( $A^-$ ) formando a espécie pouco dissociada (HA), limitando a variação do pH da solução. Similarmente, ao se adicionar uma base forte ao tampão, os íons  $OH^-$  em excesso se combinarão com íons  $H^+$

( $H_3O^+$ ) do sistema em equilíbrio formando água (reação de neutralização), obrigando a dissociação do ácido fraco (HA), formando mais ânions ( $A^-$ ), limitando a variação do pH da solução. A eficiência de uma solução tampão é determinada por sua capacidade de tamponamento, que está diretamente relacionada à sua concentração.

## A equação de Henderson-Hasselbalch e suas limitações

A equação de Henderson-Hasselbalch [6] foi originalmente desenvolvida em 1908 por Lawrence Joseph Henderson (1878-1942) e por Karl Albert Hasselbalch (1874-1962), ao descreverem o uso do ácido carbônico como solução tampão. Ela pode ser deduzida usando o exemplo hipotético de tampão ácido-base mostrado acima, considerando as concentrações analíticas de ácido,  $C_{HA}$ , e de sal,  $C_{NaA}$ , e usando-se as já conhecidas condições de equilíbrio e os Balanceamentos de Massa (BM) e de Cargas (BC)[7,8], como mostrado abaixo.

Condições de equilíbrio:

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 1,00 \times 10^{-14} \quad (a)$$

$$K_{HA} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (b)$$

$$BM: C_{HA} + C_{NaA} = [HA] + [A^-] \quad (c)$$

$$[Na^+] = C_{NaA} \quad (c')$$

$$BC: [Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [A^-] \quad (d)$$

Fazendo-se a combinação linear entre os balanceamentos de massa e o balanceamento de cargas, obtém-se a Condição de Próton do sistema

$$[HA] = C_{HA} + [OH^-] - [H^+] \quad (e)$$

Ainda, usando as equações do balanceamento de cargas, pode-se escrever que

$$[A^-] = C_{NaA} + [H^+] - [OH^-] \quad (f)$$

Feito isso, para se deixar  $K_{HA}$  em função de  $C_{HA}$ ,  $C_{NaA}$ ,  $[H^+]$  e  $[OH^-]$ , leva-se (e) e (f) em (a), resultando em

$$K_{HA} = \frac{[H^+](C_{NaA} + [H^+] - [OH^-])}{(C_{HA} + [OH^-] - [H^+])}$$

$$[H^+]^3 + (C_{NaA} + K_{HA})[H^+]^2 - (K_{H_2O} + K_{HA}C_{HA})[H^+] - K_{HA}K_{H_2O} = 0$$

Esta é uma equação do terceiro grau em  $[H^+]$ , válida para qualquer situação experimental, a menos da força iônica, que não foi considerada inicialmente. Mas esta equação ainda pode ser submetida a outras simplificações, se for considerado que

1. a solução é ácida, porque o sistema em estudo é formado pelo par de eletrólitos HA e NaA.

Como  $[OH^-] \ll [H^+]$ , pode-se escrever:

$$K_{HA} = \frac{[H^+](C_{NaA} + [H^+])}{(C_{HA} - [H^+])}$$

2. sendo o ácido pouco dissociado (condição do problema) e considerando-se os casos em que  $[H^+] \ll C_{NaA}$  e  $C_{HA}$ :

$$K_{HA} = \frac{[H^+](C_{NaA})}{(C_{HA})}$$

Aplicando a função logaritmo a esta equação chega-se em:

$$pH = pK_{HA} + \log \frac{C_{NaA}}{C_{HA}}$$

que é a forma mais conhecida da equação de Henderson-Hasselbalch e muito usada em livros texto didáticos.

No entanto, em função das aproximações utilizadas, esta equação simplificada é válida somente se o ácido (ou a base) não for nem muito forte e nem muito fraco (os melhores são aqueles que possuem  $K_{HA}$  ou  $K_{BOH} \sim 10^{-4}$  a  $10^{-6}$ ), se as concentrações analíticas do ácido (ou da base) e do sal ( $C_{HA}$  e  $C_{NaA}$ ) não forem muito grandes e se a força iônica do meio [9-12] e a temperatura forem constantes. Estas condições permitem que a condição  $a_i \cong [i]$  seja válida. Por estas razões os exemplos mais citados de soluções tampão em livros-texto são soluções relativamente diluídas dos tampões acetato/ácido acético e amônia/cloreto de amônio.

De fato, dentro destes limites experimentais, a equação de Henderson-Hasselbalch indica que o pH é aproximadamente independente das concentrações (desde que maiores que  $10^{-3}$  mol  $L^{-1}$ , fato que será discutido mais adiante), que a melhor condição de tamponamento ocorre quando a razão  $C_{NaA}/C_{HA} = 1$ , onde o  $pH = pK_{HA}$ , e que a cada potência de 10 na razão  $C_{NaA}/C_{HA}$  ocorre a variação de uma unidade de pH, para valores maiores ou menores. Estas características específicas das soluções tampão ficam bem claras se o leitor observar os formatos das curvas contidas nas Figuras 1 e 2, mostradas mais adiante. Se a razão  $C_{NaA}/C_{HA}$  for diferente da unidade, então o tampão pode apresentar maior capacidade de tamponamento para a adição de ácido forte (quando  $(C_{NaA}/C_{HA}) > 1$ ) ou para a adição de base forte (quando  $(C_{NaA}/C_{HA}) < 1$ ). O leitor também notará que os sais de sódio são utilizados preferencialmente nos exemplos citados. Isto foi proposital porque a grande maioria dos tampões ácido-base são preparados com sais de sódio, de potássio ou de amônio, mais solúveis.

### Exercício 1:

- Qual a variação de pH observada quando se dissolve:  $1,0 \times 10^{-2}$  mols de HCl em água?  $1,0 \times 10^{-2}$  mols de ácido acético em água?  $1,0 \times 10^3$  mols de HCl em água?
- Calcular o pH e a concentração (mol  $L^{-1}$ ) de todas as espécies presentes no equilíbrio em uma solução aquosa contendo  $1,0 \times 10^{-2}$  mol  $L^{-1}$  em ácido acético e  $1,0 \times 10^{-2}$  mol  $L^{-1}$  em acetato de sódio.
- O que acontece quando se adiciona  $1,0 \times 10^{-3}$  mols de HCl em um litro do tampão calculado no item b? Considerar que não há variação de volume. Comparar os resultados com os valores de pH e de  $\Delta pH$  encontrados no item a.
- Qual a variação de pH observada quando se dissolve:

1,0 x 10<sup>-2</sup> mols de NaOH em água? 1,0 x 10<sup>-2</sup> mols de NH<sub>3</sub> em água? 1,0 x 10<sup>3</sup> mols de NaOH em água?

e) Calcular o pH e a concentração (mol L<sup>-1</sup>) de todas as espécies presentes no equilíbrio em uma solução aquosa contendo 1,0 x 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> em NH<sub>3</sub> e 1,0 x 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> em NH<sub>4</sub>Cl.

f) O que acontece quando se adiciona 1,0 x 10<sup>-3</sup> mols de NaOH em um litro do tampão calculado no item d). Considerar que não há variação de volume. Comparar os resultados com os valores de pH e de ΔpH encontrados no item d).

g) Deduzir a equação de Henderson-Hasselbalch para um tampão preparado com uma base fraca (ex.: NH<sub>3</sub>) e seu sal com ácido forte (ex.: NH<sub>4</sub>Cl).

Os cálculos das concentrações de tampões a serem usados em medidas que requeiram alta precisão, como por exemplo na calibração de pHmetros, devem ser feitos cuidadosamente, sem aproximações. Isso significa que a força iônica do meio também tem que ser levada em conta. Alternativamente, o emprego de força iônica constante é uma condição aceitável para não se inviabilizar o preparo de tampões na prática.

## A capacidade de tamponamento

O conceito de capacidade de tamponamento de uma solução tampão, também conhecida como capacidade do tampão ou índice do tampão, introduzido por van Slyke [13], é uma medida da capacidade desta solução resistir a variações no pH, quando da adição de um ácido forte ou uma base forte [14]. A capacidade do tampão é definida como:

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = - \frac{dC_a}{dpH}$$

em que C<sub>a</sub> e C<sub>b</sub> são as quantidades de matéria [15,16] (em mol) de ácido forte ou de base forte necessários para produzir uma determinada variação de pH (ex.: de uma unidade), em um volume especificado da solução tampão (ex.: um litro). Considera-se que a adição do ácido ou da base não altera o volume final. Quando maior o valor de β (sempre um valor positivo), maior a resistência do tampão à variação do pH e o sinal negativo na equação acima está apenas indicando que o pH diminui com a adição de ácido. Não confundir o índice de um tampão com as constantes de estabilidade globais de complexos, pois ambos os termos usam o mesmo símbolo (β).

A equação matemática usada para o cálculo da capacidade de tamponamento de um tampão composto por um ácido monoprótico fraco (ex.: ácido acético) e sua base conjugada (acetato de sódio) pode ser obtida considerando-se a adição de C<sub>b</sub> mols de uma base forte (NaOH) à uma solução de concentração C<sub>HAc</sub> deste ácido, em equilíbrio, e que a variação de volume causado por esta adição seja desprezível. Para facilitar o entendimento e os cálculos, considerar o volume final igual a 1,00 litro e usar NaAc para designar o acetato de sódio e HAc para designar o ácido acético.

Considerando-se as condições de equilíbrio:

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 1,00 \times 10^{-14} \quad (a)$$

$$K_{HAc} = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} \quad (b)$$

os Balanceamentos de Massa:

$$C = C_{HAc} + C_{NaAc} = [HAc] + [Ac^-] \quad (c)$$

$$[Na^+] = C_b + C_{NaAc} \quad (c')$$

e o Balanceamento de Carga:

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [Ac^-] \quad (d)$$

De (c), [HAc] = C - [Ac<sup>-</sup>]. Levando esta equação em (b):

$$K_{HAc} = \frac{[H^+][Ac^-]}{C - [Ac^-]}$$

Rearranjando algebricamente esta equação obtém-se:

$$[Ac^-] = \frac{K_{HAc}C}{[H^+] + K_{HAc}}$$

Substituindo-se adequadamente os termos [Na<sup>+</sup>], [OH<sup>-</sup>] e [Ac<sup>-</sup>] na equação do Balanceamento de Cargas (d):

$$C_b + C_{NaAc} + [H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} + \frac{K_{HAc}C}{[H^+] + K_{HAc}}$$

Deixando C<sub>b</sub> em função de [H<sup>+</sup>], tem-se:

$$C_b = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} - [H^+] + \frac{K_{HAc}C}{[H^+] + K_{HAc}} - C_{NaAc}$$

lembrando que C = C<sub>HAc</sub> + C<sub>NaAc</sub>. Do cálculo diferencial, usando a regra da cadeia:

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = \frac{dC_b}{d[H^+]} \cdot \frac{d[H^+]}{dpH}$$

Usando a definição simplificada de pH, pH = -log[H<sup>+</sup>], e fazendo a mudança de base do logaritmo (da base 10 para a base e) tem-se:

$$pH = \frac{-1}{2,303} \ln [H^+]$$

Diferenciando:

$$\frac{dpH}{d[H^+]} = \frac{-1}{2,303[H^+]}$$

Ou seja:

$$\frac{d[H^+]}{dpH} = -2,303[H^+]$$

Diferenciando também a equação onde se descreve C<sub>b</sub> em função de [H<sup>+</sup>] tem-se:

$$\frac{dC_b}{d[H^+]} = - \frac{K_{H_2O}}{[H^+]^2} - 1 - \frac{K_{HAc}C}{([H^+] + K_{HAc})^2}$$

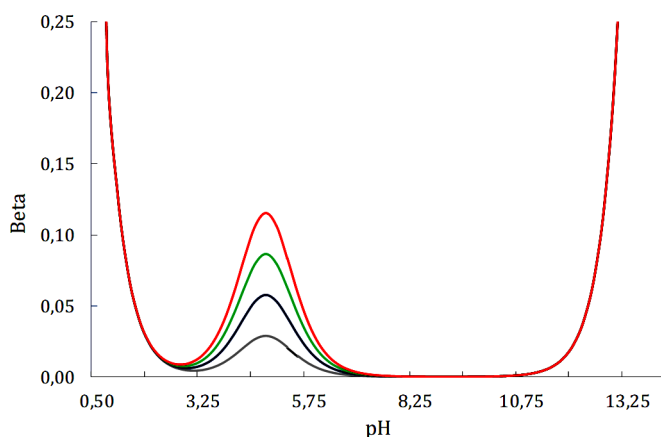
na qual, ao se substituir os fatores individuais na equação que define a capacidade do tampão ( $\beta$ ) resulta em:

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = \frac{dC_b}{d[H^+]} \times \frac{d[H^+]}{dpH} = \left( -\frac{K_{H_2O}}{[H^+]^2} - 1 - \frac{K_{HAc}C}{([H^+] + K_{HAc})^2} \right) \times (-2,303[H^+])$$

Reagrupando:

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = 2,303 \left( \frac{K_{H_2O}}{[H^+]^2} + [H^+] + \frac{K_{HAc}C[H^+]}{([H^+] + K_{HAc})^2} \right)$$

de modo que, sabendo-se qual o pH do tampão, pode-se calcular diretamente a sua capacidade de tamponamento. A Figura 1 abaixo mostra a variação da capacidade de tamponamento de um tampão (ácido acético/acetato de sódio) em função do pH. Os cálculos foram efetuados com uma planilha, usando os dados da Tabela 1 da referência [8].



**Figura 1.** Variação da capacidade de tamponamento de um tampão ácido acético-acetato de sódio, em função do pH, sem levar em conta os coeficientes de atividade. Legendas: vermelha ( $C = 0,20 \text{ mol L}^{-1}$ ); verde ( $C = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$ ); azul ( $C = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ); cinza ( $C = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ), onde  $C = C_{\text{ácido}} + C_{\text{sal}}$  e  $C_{\text{sal}}/C_{\text{ácido}} = 1$ .

O ponto de inflexão da curva ocorre em  $\text{pH} = \text{p}K_{HAc}$  e corresponde ao máximo da capacidade de tamponamento do sistema. Portanto, este tampão mostra a sua máxima capacidade de tamponamento em  $\text{pH} = \text{p}K_{HAc} = 4,75$ , quando  $C = C_{HAc} + C_{NaAc}$  e  $C_{NaAc}/C_{HAc} = 1$ , independentemente do valor de  $C$ . Observe que existe um pequeno efeito tamponante em uma solução pura de ácido acético (veja o  $\text{pH} \sim 3,00$  e que o efeito tamponante de uma solução de acetato de sódio é nulo (observe o gráfico ao redor do  $\text{pH} \sim 8,80$ ).

Na equação de  $\beta$  em função de  $[H^+]$ , os dois primeiros termos se referem ao chamado *efeito tamponante da água*<sup>(a)</sup>, que são significativos apenas para valores de pH menores que 2 ou maiores que 12. O terceiro termo refere-se ao efeito tamponante do par ácido-base propriamente dito.

<sup>(a)</sup> O efeito tamponante da água é bastante visível nos gráficos que mostram a variação do índice do tampão com o pH. Note que os valores de  $\beta$  crescem muito rapidamente quando a solução tampão é muito ácida ou muito básica, significando que nestas regiões a adição de uma pequena quantidade de ácido forte ou de base forte praticamente não altera o valor do se pH.

Assim, genericamente,  $\beta = \beta_{H_2O} + \beta_{HA}$ ,

$$\beta_{H_2O} = 2,303 \left( \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} + [H^+] \right)$$

e

$$\beta_{HA} = 2,303 \left( \frac{K_{HAc}C[H^+]}{([H^+] + K_{HAc})^2} \right)$$

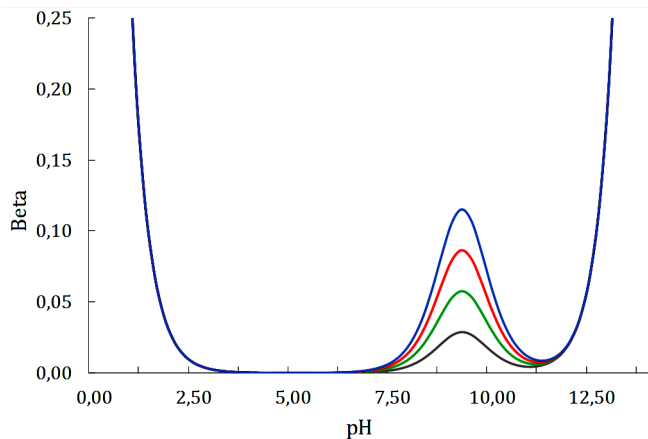
### Exercício 2.

Seguindo um raciocínio parecido, pode-se obter uma equação matemática análoga para o cálculo da capacidade de tamponamento de um tampão formado por uma mistura de base fraca (ex.: amônia) e seu ácido conjugado (cloreto de amônio). Mostre que esta equação tem a forma

$$\beta = 2,303[H^+] \left( 1 + \frac{K_{H_2O}}{[H^+]^2} + \frac{K_{NH_3}C}{(K_{H_2O} + K_{NH_3}[H^+])} - \frac{(K_{NH_3})^2 C [H^+]}{(K_{H_2O} + K_{NH_3}[H^+])^2} \right)$$

Para isso, considere a adição de  $C_a$  mols de um ácido forte (HCl) à uma solução de concentração  $C_{NH_3}$  desta base, em equilíbrio, e que a variação de volume causado por esta adição seja desprezível. Para facilitar o entendimento e os cálculos, considerar o volume final igual a 1,00 litro. Use esta equação em uma planilha para gerar o gráfico mostrado na Figura 2.

A Figura 2 mostra o comportamento do índice de um tampão amônia-cloreto de amônio em relação ao pH. Os cálculos foram efetuados usando dados da Tabela 2 da referência [8].



**Figura 2.** Variação da capacidade de tamponamento de um tampão amônia-cloreto de amônio, em função do pH, sem levar em conta os coeficientes de atividade. Legendas: azul ( $C = 0,20 \text{ mol L}^{-1}$ ); vermelho ( $C = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$ ); verde ( $C = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ); cinza ( $C = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ), onde  $C = C_{NH_3} + C_{NH_4Cl}$  e  $C_{NH_4Cl}/C_{NH_3} = 1$ .

Este gráfico mostra que um tampão amônia-cloreto de amônio tem uma capacidade máxima de tamponamento em  $\text{pH} = \text{p}K_{NH_3} = 9,26$ , quando  $C = C_{NH_3} + C_{NH_4Cl}$  e  $C_{NH_4Cl}/C_{NH_3} = 1$ , independentemente do valor de  $C$ . Notar que uma solução pura de amônia também mostra um pequeno poder tamponante ( $\text{pH}$  ao redor de 11,00) e que uma solução pura de cloreto de amônio não possui qualquer efeito tamponante (observe o gráfico em  $\text{pH}$  ao redor de 4,00).

## O efeito da diluição

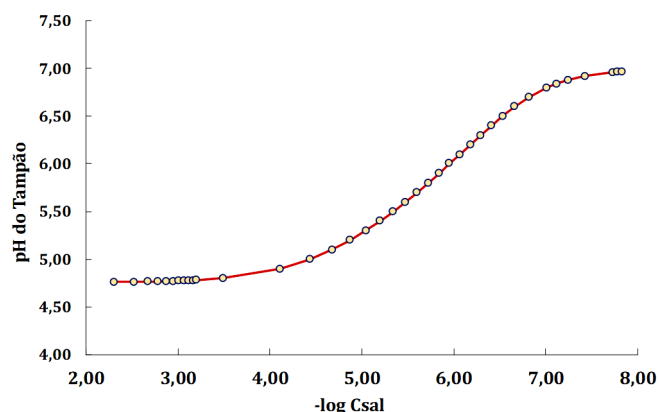
O tampão também não pode ser muito diluído. O efeito da diluição na capacidade de tamponamento de uma solução tampão pode ser visualizado usando a equação exata de Henderson-Hasselbalch para um tampão hipotético composto por um ácido fraco (HA) e o seu sal de base forte (NaA):

$$K_{HA} = \frac{[H^+](C_{NaA} + [H^+] - [OH^-])}{(C_{HA} + [OH^-] - [H^+])}$$

mantendo-se apenas a condição  $a_i \approx [i]$ , sem quaisquer outras aproximações. Substituindo-se  $[OH^-]$  por  $(K_{H_2O}/[H^+])$  e rearranjando-se a equação acima para explicitar  $C_{NaA}$  em função da concentração hidrogeniônica do tampão tem-se:

$$C_{NaA} = \frac{\left(\frac{K_{HA}}{[H^+]} + 1\right) \left([H^+] - \frac{K_{H_2O}}{[H^+]}\right)}{\left(\frac{K_{HA} C_{HA}}{[H^+]} - 1\right)}$$

Para observar o comportamento da solução tampão em função da diluição em uma determinada razão ( $C_{NaA}/C_{HA}$ ) fixa, basta calcular numericamente o valor de  $C_{NaA}$  para cada valor de pH da escala, e construir um gráfico como o mostrado abaixo.



**Figura 3.** Variação do pH de um tampão ácido acético-acetato de sódio na condição ( $C_{NaA}/C_{HA}$ )=1, em função da diluição, sem levar em conta os coeficientes de atividade. Cálculos efetuados com uma planilha, usando dados da Tabela 1 da referência [8].

A Figura 3 mostra claramente que um tampão ácido acético-acetato de sódio funciona muito bem nas suas condições de máximo tamponamento ( $pH = pK_{HA} = 4,75$  e  $(C_{NaA}/C_{HA}) = 1$ ), desde que as concentrações dos seus componentes sejam maiores que  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. Pode-se notar que a diluição eleva gradativamente o seu pH, até o limite de sete.

## Tampões múltiplos

Até o momento discutiram-se tampões formados com um único par ácido-base conjugado e as deduções mos-

traram que a capacidade de tamponamento destas soluções tampão apresenta uma dependência simples em relação ao pH. Mas o que acontece se o sistema tampão for composto por vários pares ácido-base monoprotônicos? O raciocínio pode ser generalizado para qualquer número de pares ácido-base monoprotônicos? A resposta é sim! Como os termos da equação são independentes para cada par ácido-base, eles podem ser escritos de modo aditivo. E mais! Usando esta generalização e incluindo um número apropriado de pares ácido-base com valores de  $pK_a$  igualmente espaçados, é possível até preparar um "tampão universal", dentro da faixa de pH entre 2 e 12 [14].

Então, para uma mistura de vários pares de ácidos monoprotônicos<sup>(b)</sup> do tipo HA', HA'', HA''' etc. (e suas respectivas bases conjugadas) pode-se escrever que:

$$\beta = \beta_{H_2O} + \beta_{HA'} + \beta_{HA''} + \beta_{HA'''} + \dots$$

em que:

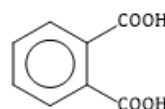
$$\beta_{H_2O} = 2,303 \left( \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} + [H^+] \right)$$

$$\beta_{HA'} = 2,303 \left( \frac{K_{HA'} C [H^+]}{([H^+] + K_{HA'})^2} \right)$$

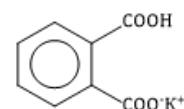
$$\beta_{HA''} = 2,303 \left( \frac{K_{HA''} C [H^+]}{([H^+] + K_{HA''})^2} \right)$$

$$\beta_{HA'''} = 2,303 \left( \frac{K_{HA'''} C [H^+]}{([H^+] + K_{HA'''})^2} \right), \text{ etc.}$$

Continuando as indagações, como se deve tratar um tampão formado por pares ácido-base envolvendo ácidos (ou bases) poliprotônicos? A experiência mostra que quando a razão entre as sucessivas constantes de dissociação (ex:  $K_{a2}/K_{a1}$  .... etc.) de ácidos poliprotônicos, poliaminas e de aminoácidos forem menores que 0,05, uma solução tampão formada por pares ácido-base poliprotônicos pode ser considerada como composta por uma mistura de ácidos (bases) monoprotônicos fracos de igual concentração [7]. Por exemplo, considere o par ácido ftálico-ftalato ácido de potássio:



Ácido ftálico



Ftalato ácido de potássio

Como os valores de  $pK$  do ácido ftálico são:  $pK_{a1} = 2,95$  e  $pK_{a2} = 5,41$ , a razão entre as suas constantes de dissociação se enquadra nas condições estabelecidas acima, de modo que se pode escrever:

<sup>(b)</sup> Lembrar que os ácidos podem ser eletricamente neutros, como o ácido acético, cátions como o  $NH_4^+$  ou ânions, como o  $H_2PO_4^-$ .



$$\beta = \beta_{\text{H}_2\text{O}} + \beta_{\text{H}_2\text{A}} + \beta_{\text{HA}^-}$$

$$\beta_{\text{H}_2\text{O}} = 2,303 \left( \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} + [\text{H}^+] \right)$$

$$\beta_{\text{H}_2\text{A}} = \frac{dC_b}{d[\text{H}^+]} = \frac{2,303 K_{a1} C [\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_{a1})^2}$$

$$\beta_{\text{HA}^-} = \frac{dC_b}{d[\text{H}^+]} = \frac{2,303 K_{a2} C [\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_{a2})^2}$$

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = 2,303 \left( \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} + [\text{H}^+] + \frac{K_{a1} C [\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_{a1})^2} + \frac{K_{a2} C [\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_{a2})^2} \right)$$

Da mesma forma, para o ácido fosfórico (ácido triprótico), cujas constantes de dissociação são:  $pK_{a1} = 2,12$ ,  $pK_{a2} = 7,21$  e  $pK_{a3} = 12,32$  (Tabela 1 da ref. [8]), a equação de  $\beta$  pode ser escrita como:

$$\beta = \beta_{\text{H}_2\text{O}} + \beta_{\text{H}_3\text{PO}_4} + \beta_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + \beta_{\text{HPO}_4^{2-}}$$

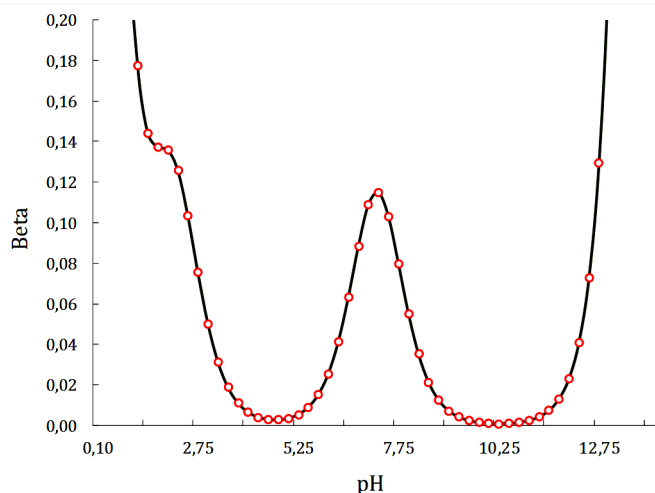
que, após substituição dos termos individuais e um rearranjo algébrico, resulta em:

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = 2,303 \left( \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} + [\text{H}^+] + \frac{K_{a1} C [\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_{a1})^2} + \frac{K_{a2} C [\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_{a2})^2} + \frac{K_{a3} C [\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_{a3})^2} \right)$$

Esta equação permite construir um gráfico para se observar o comportamento da capacidade de tamponamento de uma solução tampão de ácido fosfórico em função do pH, mostrado na Figura 4.

Como assim? Uma solução de ácido fosfórico é uma solução tampão? Bem, como já foi explicado anteriormente, ao se adicionar uma quantidade de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  em água ocorre a sua dissociação e a consequente formação todas as espécies fosfato, obedecendo os seus equilíbrios comandados pelos valores de  $pK_a$ , em cada caso. Então, para variar o pH desta solução inicial, basta adicionar quantidades apropriadas de uma base forte (ex.:  $\text{NaOH}$ ) ou um ácido forte (ex.:  $\text{HCl}$ ) e manter o volume constante. Pronto! As concentrações das espécies de fosfato se rearranjam em cada situação particular formando em cada situação um tampão cujo pH pode ser calculado (ou medido) em cada caso. Então basta usar a equação deduzida para  $\beta$  e, com o auxílio de uma planilha, calcular o índice do tampão em função cada valor de pH na sua faixa útil. O resultado pode ser visto na Figura 4.

Caso as sucessivas constantes de dissociação do ácido (ou base) poliprótico sejam muito próximas entre si, a aplicação deste procedimento de cálculo levará a erros significativos. Nestes casos, uma equação exata para o cálculo do índice do tampão deve ser obtida, sem aproximações, para expressar corretamente  $C_b$  em função de  $[\text{H}^+]$ . Como há relativamente poucos ácidos polipróticos que não podem ser tratados como uma mistura ácido-base monopróticos, esta situação não será avaliada neste texto.



**Figura 4.** Variação da capacidade de tamponamento de um tampão fosfato, em função do pH, sem levar em conta os coeficientes de atividade. ( $C = 0,20 \text{ mol L}^{-1}$ ). O tampão equimolar (fosfato diácido e fosfato monoácido) apresenta sua maior capacidade de tamponamento em  $\text{pH} = 7,21$ . O ombro em pH ao redor de 2,00 refere-se à capacidade de tamponamento do ácido fosfórico ( $\beta_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ ). Notar que em valores de pH muito baixos ou muito altos, os valores de  $\beta_{\text{H}_2\text{O}}$  encobrem os valores de  $\beta_{\text{H}_3\text{PO}_4}$  e de  $\beta_{\text{HPO}_4^{2-}}$ . Cálculos efetuados usando os dados da Tabela 1 da referência [8].

## Refinando os cálculos

De um modo geral, quando se deseja preparar um tampão, o que se faz é escolher o melhor conjunto ácido-base dentre as várias opções disponíveis, de modo que a razão  $C_{\text{NaA}}/C_{\text{HA}}$  seja a mais próxima da unidade e que a concentração total de ácido e base conjugada ( $C = C_{\text{HA}} + C_{\text{NaA}}$ ) seja maior ou igual que, por exemplo,  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ . Esses cálculos preliminares podem ser feitos usando a equação de Henderson-Hasselbalch simplificada.

Para exemplificar, considere inicialmente uma situação simples em que o objetivo é apenas determinar quais são os volumes de soluções individuais de acetato de sódio  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  e de ácido acético  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  necessários para se preparar  $100 \text{ mL}$  de um tampão ácido acético-acetato de sódio  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  com  $\text{pH} = 4,50$ . Calcular também a capacidade de tamponamento desta solução. Considere os seguintes dados:

- Acetato de sódio:  $M = 136,08 \text{ g mol}^{-1}$
- Ácido Acético:  $M = 60,05 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $d = 1,05 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $pK_{\text{HAc}} = 4,74$

Resolvendo o problema passo a passo:

- a) Preparar o tampão a partir de uma solução  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido acético e de uma solução  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  de acetato de sódio. Usar  $\text{NaAc}$  para designar  $\text{H}_3\text{CCOONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{HAc}$  para designar  $\text{H}_3\text{CCOOH}$ .

$$\text{pH} = pK_{\text{HAc}} + \log \frac{C_{\text{NaAc}}}{C_{\text{HAc}}}$$

$$4,50 = 4,74 + \log \frac{C_{\text{NaAc}}}{C_{\text{HAc}}}$$

$$\log \frac{C_{\text{NaAc}}}{C_{\text{HAc}}} = 4,50 - 4,74 = -0,274$$

$$\frac{C_{\text{NaAc}}}{C_{\text{HAc}}} = 10^{-0,26} = 0,532$$

Como  $C = C_{\text{HAc}} + C_{\text{NaAc}} = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$ , fazendo-se as substituições conclui-se que neste tampão é preciso que as concentrações finais do ácido e da base conjugada sejam

$$C_{\text{HAc}} = 0,098 \text{ mol L}^{-1} \text{ e que } C_{\text{NaAc}} = 0,052 \text{ mol L}^{-1}$$

A partir destes dados calculam-se os volumes aproximados das soluções de ácido e de sal necessários para se preparar o tampão desejado.

$$V_{\text{HAc}} = \frac{0,100 \times 0,098}{0,15} = 0,0653 \text{ L}$$

$$V_{\text{NaAc}} = \frac{0,100 \times 0,052}{0,15} = 0,0347 \text{ L}$$

Então, ele pode ser preparado misturando-se 65,30 mL da solução  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido acético, com 34,70 mL da solução  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  de acetato de sódio. Se necessário, ajusta-se o pH com base forte ou com ácido forte. Logicamente o pH deve estar sendo monitorado com um pHmetro e deve-se considerar desprezível qualquer possível variação de volume.

**Pergunta:** o eventual acerto do pH irá descaracterizar o tampão? Explique!

Calcular a capacidade de tamponamento.

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = 2,303 \left( \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} + [\text{H}^+] + \frac{K_{\text{HAc}}C[\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_{\text{HAc}})^2} \right)$$

Como o pH do tampão é 4,50 então  $[\text{H}^+] = 3,16 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Substituindo este valor na equação acima:

$$\beta = 2,303 \times (3,16 \times 10^{-10} + 3,16 \times 10^{-5} + 3,48 \times 10^{-2})$$

$$\beta = 0,0802 = 8,02 \times 10^{-2}$$

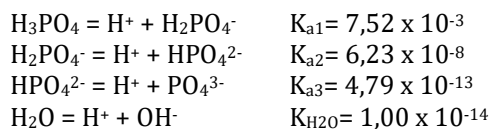
Se a força iônica estiver envolvida, a resolução do problema é um pouco mais complicada. Esta situação fica como exercício para o leitor, que pode tomar como base o raciocínio adotado para se resolver o seguinte problema.

Considere então uma situação um pouco mais complicada. Quais massas de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  e de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  são necessárias para se preparar um litro de tampão fosfato com  $\text{pH} = 7,45$  e força iônica 0,100? Dados:  $\text{p}K_{a1} = 2,12$ ,  $\text{p}K_{a2} = 7,21$  e  $\text{p}K_{a3} = 12,32$  (Tabela 1 da ref. [8]), e  $M_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 119,99 \text{ g mol}^{-1}$  e  $M_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = 141,98 \text{ g mol}^{-1}$ .

Como mencionado anteriormente, as equações de dissociação do ácido fosfórico podem ser consideradas como sendo misturas de ácidos (bases) monopróticos fracos de igual concentração [7], pois as razões entre as suas sucessivas constantes de dissociação (ex:  $K_{a2}/K_{a1}, \dots$ ) são realmente menores que 0,05.

Pelo que já foi discutido anteriormente [8], considere

então as Equações de equilíbrio:



e as condições de equilíbrio

Balanceamento de massa (BM):

$$C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

$$[\text{Na}^+] = 2C_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} + C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} \text{ (balanceamento de massa em íons sódio)}$$

e Balanceamento de carga (BC):

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}]$$

Novamente, resolvendo o problema passo a passo:

a) Para fins de comparação, inicialmente, os cálculos serão efetuados considerando  $a_i \approx [i]$ . Note que esta aproximação supõe que a solução seria "muito diluída", o que não é verdade. Considere também que  $C_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = x \text{ mol L}^{-1}$  e que  $C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = y \text{ mol L}^{-1}$ .

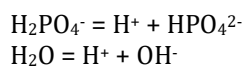
Como, por imposição, a força iônica é  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  e, levando em conta o que já foi discutido anteriormente [12], pode-se escrever que:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 = 0,100$$

Rigorosamente:

$$I = \frac{1}{2} \{ [\text{Na}^+](+1)^2 + [\text{H}_2\text{PO}_4^-](-1)^2 + [\text{HPO}_4^{2-}](-2)^2 + [\text{PO}_4^{3-}](-3)^2 + [\text{OH}^-](-1)^2 \}$$

Como o pH do tampão foi estipulado em  $\text{pH} = 7,45$ , pode-se considerar como essencial apenas o equilíbrio entre as espécies  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ , assumindo assim que os valores de  $[\text{OH}^-]$  e  $[\text{PO}_4^{3-}]$  são muito menores que os demais. Então, levando em conta apenas os equilíbrios principais:



a equação da força iônica se resume a:

$$0,100 = \frac{1}{2} \{ [\text{Na}^+](+1)^2 + [\text{HPO}_4^{2-}](-2)^2 + [\text{H}_2\text{PO}_4^-](-1)^2 \}$$

Supondo ainda que as concentrações analíticas dos sais  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  e  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  possam ser aproximadas para  $x = C_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} \cong [\text{HPO}_4^{2-}]$  e  $y = C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} \cong [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ , o balanceamento de massa em íons sódio pode ser escrito como  $[\text{Na}^+] \cong 2x + y$ .

Substituindo estes fatores na equação da força iônica:

$$0,100 = \frac{1}{2} \{ (2x + y) + 4x + y \}$$

$$0,100 = 3x + y \quad (\text{a})$$

Da equação de Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{C_{\text{HPO}_4}}{C_{\text{H}_2\text{PO}_4}}$$

$$7,45 = 7,21 + \log \frac{x}{y}$$

$$\log \frac{x}{y} = 0,24, \text{ tal que } \frac{x}{y} = 1,74 \quad (\text{b})$$

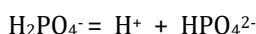
Considerando então as equações (a) e (b) e as massas molares das espécies envolvidas, obtém-se as respostas do problema:

$$C_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = 0,0161 \text{ mol L}^{-1} \dots\dots\dots m_x = m_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = 1,932 \text{ g}$$

$$C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 0,0280 \text{ mol L}^{-1} \dots\dots\dots m_y = m_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 3,975 \text{ g}$$

#### b) A capacidade de tamponamento:

Nesse caso específico, novamente, a atenção deve estar voltada apenas para a segunda equação de equilíbrio do ácido fosfórico ( $\text{p}K_{a2}$ ), porque o problema informa que o tampão tem  $\text{pH}=7,45$  (veja a Figura 4). Assim, considerando-se apenas a segunda equação de equilíbrio do ácido fosfórico ( $\text{p}K_{a2}$ ):



$$K_{a2} = [\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 6,2 \times 10^{-8}$$

$$\beta = \frac{dC_b}{d\text{pH}} = 2,303 \left( \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} + [\text{H}^+] + \frac{K_{\text{HA}}C[\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_{\text{HA}})^2} \right)$$

$$\beta = 2,303x(2,89 \times 10^{-7} + 3,46 \times 10^{-8} + 1,01 \times 10^{-2})$$

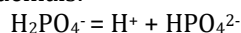
$$\beta = 0,0233 = 2,33 \times 10^{-2}$$

Suponha agora que um tampão fosfato deva ser preparado para ser usado como um padrão primário de  $\text{pH}=6,865$ . para uso específico na calibração de pHmetros [17]. Não é simples a escolha de padrões primários a serem empregadas em calibração [18]. Nestes casos seus componentes (reagentes) devem ser escolhidos a partir de normas bastante rígidas [19] e os cálculos

Tabela 1. Alguns dados de referência para este tampão.

Sal	C/mol kg <sup>-1</sup>	M/g mol <sup>-1</sup>	d/g cm <sup>-3</sup>	C/mol L <sup>-1</sup>	m/g (1L)	Δ pH
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,025	141,959	1,0038	0,02491	3,533	±0,02
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,025	136,085	1,0038	0,02491	3,388	±0,02

Para não complicar demais os cálculos e dificultar o raciocínio sobre o problema, infelizmente, tem-se que renunciar ao rigor e admitir algumas aproximações. De início, como no cálculo do problema anterior, considera-se apenas a segunda equação de equilíbrio do ácido fosfórico ( $\text{p}K_{a2}$ ), em que as espécies  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$  coexistem majoritariamente, de modo que os valores de  $[\text{OH}^-]$  e  $[\text{PO}_4^{3-}]$  podem ser considerados muito menores que os demais:



$$K_{a2} = [\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 6,23 \times 10^{-8}$$

envolvidos são também mais complexos [20-22].

Para que uma determinada solução tampão possa ser considerada uma solução tampão primária, ela deve ser amplamente reconhecida e aceita pelos Institutos de Metrologia Nacionais (diz-se que deve ter “altas qualidades metroológicas”) e possuir vários outros atributos, de acordo com a definição de padrão primário para uso em medidas de pH [19]. Dentre eles:

1. Alta capacidade de tamponamento, na faixa de  $0,016 \leq \beta \leq 0,07$
2. Pequena dependência do pH com a temperatura (menor que  $\pm 0,01 \text{ K}^{-1}$ )
3. Baixo potencial residual de junção líquida (variável associada aos eletrodos)
4. Força iônica  $\leq 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$
5. Pureza reprodutível (diferenças de lote para lote de  $|\Delta \text{pH}(\text{PP})| < 0,003$ , onde PP= padrão primário)
6. Certificados NMI para cada lote específico (NMI significa “National Metrological Institutes”, ou seja, “Institutos Metroológicos Nacionais”)
7. Estabilidade a longo prazo do material sólido armazenado.

De fato, após muitos anos de estudos, o *National Institute of Science and Technology*, NIST, antigamente conhecido como NBS, *National Bureau of Standards*, demonstrou experimentalmente que a mistura equimolar  $0,025 \text{ mol kg}^{-1}$  do di-hidrogenofosfato de potássio e do hidrogenofosfato dissódico é a mais apropriada para a composição de um tampão primário de fosfato de  $\text{pH}=6,865$  (ver Tabela 1). Outros tampões primários, com diferentes valores de pH, também foram estudados e desenvolvidos pelo NIST e são atualmente usados nos laboratórios de análise e de pesquisa [17, 18]. Eles estão listados na Tabela 2. Então, para se ter uma noção mais precisa sobre a complexidade dos cálculos envolvidos, determine o pH do tampão padrão de fosfato ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), onde cada sal possui a mesma concentração de  $0,025 \text{ mol kg}^{-1}$ , a  $25^\circ\text{C}$ .

Da equação de Henderson-Hasselbalch:

$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+](C_{\text{NaA}} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-])}{(C_{\text{HA}} + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+])}$$

Sendo as concentrações analíticas  $C_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 0,025 \text{ mol kg}^{-1}$  e sabendo que o pH estará próximo ao da neutralidade, pode-se ainda considerar válida outra aproximação, a de que  $[\text{H}^+]$  e  $[\text{OH}^-] \ll 0,025 \text{ mol kg}^{-1}$ . Sob estas condições e aplicando os coeficientes de atividade [12] na equação de Henderson-Hasselbalch:



$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{(0,025 + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-])}{(0,025 + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+])} + \log \frac{\gamma_{\text{HPO}_4}}{\gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4}}$$

Ou seja:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{\gamma_{\text{HPO}_4}}{\gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4}}$$

Calculando a Força Iônica do meio:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

Rigorosamente,

$$I = \frac{1}{2} \{ [\text{Na}^+](+1)^2 + [\text{H}_2\text{PO}_4^-](-1)^2 + [\text{HPO}_4^{2-}](-2)^2 + [\text{PO}_4^{3-}](-3)^2 + [\text{OH}^-](-1)^2 \}$$

Levando em conta que os valores de  $[\text{OH}^-]$  e  $[\text{PO}_4^{3-}]$  são relativamente muito menores que os demais:

Como a densidade das soluções dos componentes fosfato

$$I = \frac{1}{2} \{ ([\text{Na}^+](+1)^2 + [\text{HPO}_4^{2-}](-2)^2 + [\text{H}_2\text{PO}_4^-](-1)^2 + [\text{K}^+](+1)^2) \}$$

são iguais, considera-se que a densidade da mistura também seja a mesma. Assim, pode-se transformar a concentração molal dos componentes na mistura em concentração molL<sup>-1</sup> (veja a Tabela 1):

Tomando  $[\text{Na}^+] = 2C_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}$  e  $[\text{K}^+] = C_{\text{KH}_2\text{PO}_4}$ :

$$C(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = C(\text{KH}_2\text{PO}_4) = \frac{0,025 \text{ mol kg}^{-1}}{1,0038 \text{ kg L}^{-1}} = 2,941 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$I = \frac{1}{2} \{ 2 \times (2,941 \times 10^{-2}) + (2,941 \times 10^{-2}) \times 4 + 2,941 \times 10^{-2} + 2,941 \times 10^{-2} \}$$

$$I = \frac{1}{2} (5,882 \times 10^{-2} + 1,176 \times 10^{-1} + 2,941 \times 10^{-2} + 2,941 \times 10^{-2}) = 1,176 \times 10^{-1}$$

Usando então a equação de Debye-Hückel estendida

(EDHE)[12]

$$-\log \gamma_i = 0,512(z_i)^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + 0,328a\sqrt{I}}$$

para encontrar os valores de  $\gamma_{\text{HPO}_4}$  e  $\gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4}$ , sabendo que  $a=4$  tanto para o íon  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  como para o íon  $\text{HPO}_4^{2-}$  sendo "a" um parâmetro ajustável, (ver Tabela 2 ref[12]), tem-se:

Para o íon  $\text{HPO}_4^{2-}$ :

$$\log \gamma_{\text{HPO}_4} = -0,512(-2)^2 \frac{\sqrt{1,176 \times 10^{-1}}}{1 + 0,328(4)\sqrt{1,176 \times 10^{-1}}} = -0,484$$

$$\gamma_{\text{HPO}_4} = 3,281 \times 10^{-1}$$

Para o íon  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ :

$$\log \gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4} = -0,512(-1)^2 \frac{\sqrt{1,176 \times 10^{-1}}}{1 + 0,328(4)\sqrt{1,176 \times 10^{-1}}} = -0,121$$

$$\gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4} = 7,566 \times 10^{-1}$$

Levando estes valores em

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{\gamma_{\text{HPO}_4}}{\gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4}}$$

$$\text{pH} = 7,21 + \log (3,281 \times 10^{-1} / 7,566 \times 10^{-1}) = 7,21 - 0,362$$

$$\text{pH} = 6,848$$

O pH encontrado acima é um pouco menor que aquele certificado para o padrão (pH= 6,865, ver Tabela 2), por conta das pequenas aproximações feitas para facilitar o cálculo.

Tabela 2. Preparação das soluções tampão (padrões) primárias (T=25 °C), para calibração de pHmetros, segundo a Norma ASTM E70-19 [17]. pH(S) = pH da solução tampão padrão a T = 25 °C.

pH(S)	Tampão
3,776	Dissolver 11,41 g de dihidrogenocitrato de potássio anidro (conservado sobre CaCl <sub>2</sub> seco por pelo menos 24 horas) em aproximadamente 800 mL de água e completar o volume a 1 L. Homogeneizar a solução. (C= 0,05 mol kg <sup>-1</sup> ).
4,008	Dissolver 10,12 g de hidrogenoftalato de potássio (seco previamente a 110-130 °C por 2 h) em aproximadamente 800 mL de água e completar o volume a 1 L. Homogeneizar a solução. (C= 0,05 mol kg <sup>-1</sup> ). Esta solução se conserva por até 6 semanas. Ao menor sinal de alteração, descarte-a.
<b>6,865</b>	Dissolver 3,388 g de dihidrogenofosfato de potássio (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) g e 3,533 g de hidrogenofosfato de sódio (Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ), secos previamente a 110-130 °C por 2 horas, em aproximadamente 800 mL de água e completar o volume a 1 L. Homogeneizar a solução. (C= 0,025 mol kg <sup>-1</sup> para cada sal).
7,413	Dissolver 1,179 g de dihidrogenofosfato de potássio (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) g e 4,302 g de hidrogenofosfato de sódio (Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ), secos previamente a 110-130 °C por 2 horas, em aproximadamente 800 mL de água e completar o volume a 1 L. Homogeneizar a solução. (C(KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) = 0,008695 mol kg <sup>-1</sup> ; C(Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ) = 0,03043 mol kg <sup>-1</sup> ).
9,180	Dissolver 3,80 g de tetraborato de sódio decahidratado (Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O; borax) em aproximadamente 800 mL de água e completar o volume a 1 L. Homogeneizar a solução. (C= 0,01 mol kg <sup>-1</sup> ).
10,012	Dissolver 2,092 g de NaHCO <sub>3</sub> e 2,640 g de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> em aproximadamente 800 mL de água e completar o volume a 1 L. Homogeneizar a solução. (C= 0,025 mol kg <sup>-1</sup> para cada sal). Esta solução é sensível ao CO <sub>2</sub> .

No entanto, a diferença observada foi de  $\Delta\text{pH}=6,865 - 6,848 = -0,017$ , que ainda está dentro da variabilidade admitida ( $\Delta\text{pH} = \pm 0,02$ , ver Tabela 1). Se não fossem considerados os coeficientes de atividade, o pH calculado seria de  $\text{pH} = \text{pK}_{a2} = 7,21$ , que resultaria em uma variação de  $\Delta\text{pH} = -0,345$  em relação ao valor do pH do padrão. A Tabela 2 mostra como devem ser preparados os padrões primários utilizados para a calibração de pHmetros, de acordo com a Norma ASTM E70-19 [17].

## Usando a teoria na prática

Como preparar um tampão ácido-base na prática? De início, é imprescindível o uso de reagentes de boa qualidade e de água destilada aquecida previamente à ebulição, para eliminar o  $\text{CO}_2$  dissolvido. A utilização de água fervida é desnecessária no preparo de tampões de pH menores que 5, mas deve ser usada água desionizada, com condutividade elétrica de, no máximo,  $2 \mu\text{S cm}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ . As soluções devem ser estocadas preferencialmente em frascos de polietileno.

O uso de soluções muito concentradas introduz erros no preparo de soluções tampão devido a variações indesejadas no(s)  $\text{pK}(s)$  do ácido (ou da base) provocadas por variações na força iônica do meio. Por outro lado, o emprego de soluções muito diluídas afetará o pH do tampão (ver Figura 3). Soluções tampão de pH alcalino (ex.: preparados com aminas, bórax e alguns fosfatos) devem ser estocadas de modo a evitar exposições desnecessárias ao ar, evitando a absorção de  $\text{CO}_2$ . Os tampões padrões primários (ex.: ftalato, fosfato e borato), usados para calibração, são preparados por dissolução direta em água e posterior diluição a um volume especificado (ver Tabela 2). Em trabalhos de rotina, recomenda-se ainda verificar periodicamente o pH dos tampões, recém-preparados ou não, com um pHmetro calibrado, para se evitar possíveis erros operacionais. As soluções de ácidos ou bases usadas no preparo de tampões devem ser padronizadas. De um modo geral, os tampões podem ser estocados por até três meses em um refrigerador, mas, se não houver recomendação em contrário, aconselha-se prepará-los mensalmente.

Muitas substâncias inorgânicas (ex.: fosfato, borato, bicarbonato, etc) e ácidos orgânicos fracos sempre foram usadas na preparação de tampões. Muitas delas, no entanto, têm a desvantagem de não serem inertes e podem introduzir efeitos duradouros nos sistemas químicos e bioquímicos sob investigação, como por exemplo, inibindo enzimas e interagindo com substratos enzimáticos. Assim, além dos cuidados operacionais mencionados acima, é muito importante verificar a compatibilidade química entre os componentes do tampão em estudos biológicos e bioquímicos. Por isso os chamados tampões biológicos, usados em várias situações como para estabilizar ácidos nucleicos, complexos ácido nucleico-proteína, proteínas, reações bioquímicas, etc., devem ser escolhidos e preparados mais cuidadosamente. Suas preparações seguem a mesma rotina básica empregada nos demais casos mas, tendo em vista as suas características

adicionais, outros detalhes devem ser observados:

1. Solubilidade: o tampão deve ser livremente solúvel em água e pouco solúvel em outros solventes.
2. Permeabilidade: o tampão não deve ser capaz de permear membranas biológicas
3. Força iônica: idealmente, o tampão não deve alterar a força iônica do sistema. A força iônica fisiológica está entre  $100 - 200 \text{ mmolL}^{-1}$  de KCl ou de NaCl.
4. Dependência do valor de  $\text{pK}_a$ : o valor de  $\text{pK}_a$  de um tampão deve ser influenciado o menos possível pela concentração de tampão, temperatura e composição de íons do meio.
5. Formação de compostos complexos: “prótons” são liberados quando um tampão forma complexos com íons metálicos, o que faz com que o valor do pH diminua. A formação de precipitados insolúveis representa um problema ainda maior.
6. Substâncias inertes: o tampão deve ser inerte, isto é, não deve estar sujeito a alterações enzimáticas ou não enzimáticas e não deve reagir com metabólitos.
7. Absorção de UV: os tampões não devem absorver luz em comprimentos de onda superiores a 230 nm, uma vez que muitas investigações espectrofotométricas são realizadas nessa faixa (ex.: na determinação das concentrações de DNA, RNA e proteínas).
8. Pureza e método simples de fabricação: os tampões devem ser fáceis de preparar. A pureza é extremamente importante, pois as contaminações podem interferir facilmente com sistemas biológicos sensíveis.
9. Custos: ao purificar proteínas, muitas vezes são necessárias o uso de grandes quantidades de tampão nos processos de centrifugação, etapas de cromatografia ou diálise. Os custos de materiais, portanto, afetam o planejamento de um experimento.

Atualmente os laboratórios de análise e de pesquisa devem possuir certificação, de acordo com as normas existentes em cada país, e uma condição essencial para a obtenção a certificação é o uso de reagentes certificados e procedimentos padrões normatizados. Isto se aplica também aos tampões. Eles devem ser escolhidos e preparados cuidadosamente de acordo com as recomendações específicas para cada caso. Deve-se conhecer bem a literatura científica e os procedimentos encontrados em “handbooks” de química e física e em literatura técnica, antes de estabelecer os parâmetros a serem observados nos seus estudos experimentais [14,18,20-24]. Somente então deve-se buscar os tampões mais apropriados nos sites das diversas empresas se ocupam em fornecer reagentes certificados aos laboratórios [25,26]. Por estas razões o analista ou pesquisador de conhecer a teoria e a prática sobre o assunto, uma vez que somente isso garante que suas decisões sejam bem fundamentadas.

Em trabalhos de rotina, o que geralmente se faz é transferir a quantidade de matéria ou de substância [15,16]

do sal, suficiente para se obter a concentração analítica (C) desejada após a sua diluição a um litro. Essa massa de sal é dissolvida em cerca de 700-800 mL de água e, em seguida, com a ajuda de um pHmetro calibrado, monitora-se o pH da solução enquanto se adicionam quantidades apropriadas do ácido forte (HCl) ou de base forte (NaOH) até que o pH almejado seja atingido. Note que a adição do ácido forte ou de base forte gera, "in situ", a espécie química que formará o par ácido-base necessário para caracterizar o tampão. Transferir a solução resultante, quantitativamente, para um balão volumétrico de 1 litro e proceder a diluição até a marca. Após a homogeneização, a solução estará pronta para uso. Então, respondendo a uma questão feita anteriormente nesse texto, notar que, em qualquer caso, a diluição não afetará o pH, porque a relação  $C_{\text{NaA}}/C_{\text{HA}}$  permanecerá inalterada.

## Referências

- [1]- **Fiorucci AR, Soares MHFB, Cavalheiro ETG.** O conceito de solução tampão. Química Nova na Escola, 2001, 13: 18-21.  
Disponível em <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc13/v13a04.pdf>
- [2]- **Brønsted JN.** The conception of acids and bases. Rec. Trav. Chim., 1923, 42: 718-728.
- [3]- **Lowry TM.** Chem. & Ind., 1923, 42: 43.
- [4]- **Brønsted JN.** Acid and basic catalysis. Chem. Rev., 1928, 3: 231-338.
- [5]- **Andrade JC de.** Química analítica básica: os conceitos ácido-base e a escala de pH. Revista Chemkeys [Online], 2010, 1(1): 1-6.  
Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9642>  
doi: 10.20396/chemkeys.v0i1.9642.
- [6]- **Po HN, Senozan NM.** Henderson-Hasselbalch Equation: Its History and Limitations. J. Chem. Educ., 2001, 78: 1499-1503.
- [7]- **Butler, JN.** Ionic Equilibrium: a Mathematical Approach, Addison-Wesley Publ. Co., 1964.
- [8]- **Andrade JC de.** Química analítica básica: o comportamento ácido-base em solução aquosa. Rev. Chemkeys [Online], v.1, 2019, e019001  
Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9847>  
doi: 10.20396/chemkeys.v1i0.9847.
- [9]- **Lewis GN, Randall M.** The activity coefficient of strong electrolytes. J. Am. Chem. Soc., 1921, 43: 1112 - 1154.
- [10]- **Debye P, Hückel, E.** The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena. Physik. Z., 1923, 24: 185-206.
- [11]- **Kielland J.** Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions, J. Am. Chem. Soc., 1937, 59: 1675-1678
- [12]- **Andrade JC de.** Química analítica básica: equilíbrios iônicos em solução aquosa. Rev. Chemkeys [Online], 2009, 9(3):1-13. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9647>  
doi: 10.20396/chemkeys.v1i0.9647
- [13]- **van Slijke DD.** On measurements of buffer values, J. Biol. Chem, 1922, 52: 525-590.
- [14]- **Stoll VS, Blanchard JS.** Buffers: Principles and Practice. Methods in Enzymology, 1990, 182: 24-38.
- [15]- **Bassi, ABMS.** Quantidade de Substância. Rev. Chemkeys [Online], 2005, 9(2):1-13.  
Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9635>  
doi: 10.20396/chemkeys.v0i9.9659
- [16]- **Andrade JC de, Custódio R.** Quantidade de Matéria e Concentração. Rev. Chemkeys, [Online], 2000, 3(8): 1-3.  
Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9648>  
doi: 10.20396/chemkeys.v0i3.9648
- [17]- **American Society for Testing and Materials, ASTM.** Standard test method for pH of aqueous solutions with the glass electrode. Item 6.3: Preparation of pH Buffers, ASTM E70 -19 (2019).
- [18]- **Durst, RA.** Standard Reference Materials: Standardization of pH Measurements. NBS SPECIAL PUBLICATION 260-53, 1975, 39 pp.
- [19] - **Buck RP, Rondinini S, Covington AK, Baucke FGK, Brett CMA, Camões MF, Milton MJT, Mussini T, Naumann R, Pratt KW, Spitzer P, Wilson GS.** Measurement of pH. Definition, Standards and Procedures (IUPAC Recommendations 2002). Pure Appl. Chem., 2002, 74: 2169-2200.
- [20]- **Robinson HW.** The influence of neutral salts on the pH of phosphate buffer mixtures. J. Biol. Chem., 1929 82: 775-802.
- [21]- **Green AA.** The Preparation of Acetate and Phosphate Buffer Solutions of Known pH and Ionic Strength. J. Am. Chem. Soc., 1933, 55: 2331-2336.
- [22]- **Bates RG, Acree SF.** pH of aqueous mixtures of potassium dihydrogen phosphate and disodium hydrogen phosphate at 0 to 60 °C. (Research paper RP1648). Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1945, 34: 373-394.
- [23]- **Elving PJ, Markowitz JM, Rosenthal I.** Preparation of buffer systems of constant ionic strength. Anal.

---

Chem., 1956, 28: 1179-1180

[24]- **Paabo M, Bates RG, Robinson R A.** Buffer solutions of potassium dihydrogen phosphate and sodium succinate at 25°C. Journal of Research of the National Bureau of Standards. 1963, 67A: 573

[25]-<https://www.aatbio.com/resources/buffer-preparations-and-recipes/> - acessado em 28 de fevereiro de 2020.

[26]-<http://delloyd.50megs.com/moreinfo/buffers2.html> - acessado em 28 de fevereiro de 2020.

## Outras referências didáticas

---

**Thomson BM, Kessick MA.** On the preparation of buffer solutions. J. Chem. Educ., 1981, 58:743-746

**Silva CR, Simoni JA.** Avaliação da capacidade tamponante - um experimento participativo. Química Nova, 2000, 23: 405-409.

**Buckley PT.** Preparation of buffers: an experiment for quantitative analysis laboratory. J. Chem. Educ., 2001, 78: 1384.

**Pergantis SA, Saridakis I, Lyratzakis A, Mavroudakis L, Montagnon T.** Buffer squares: a graphical approach for the determination of buffer pH using logarithmic concentration diagrams. J. Chem. Educ. 2019, 96: 936-943.