

CAPACIDADE TAMPÃO DE SOLUÇÕES DE BORAX

M. Filomena G.F.C. Camões, M. J. Guiomar M. Lito  
Centro de Electroquímica e Cinética da Universidade de Lisboa  
Faculdade de Ciências de Lisboa - 1200 LISBOA

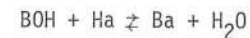
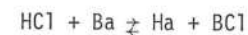
A resolução de problemas analíticos passa muitas vezes pela utilização de soluções tampão de pH. A elas se recorre quando um processo exige a manutenção do pH do meio num valor fixo. São exemplos por demais conhecidos a determinação de dureza de águas por complexação de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  com EDTA ( $\text{Y H}_2^{2-} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ca YH}^- + \text{H}^+$ ) e a calibração de aparelhos medidores de pH.

Para o efeito, vários tampões padrões primários ou secundários (1,2), têm sido desenvolvidos.

A definição de solução tampão, "Solução cujo pH não varia pela adição de pequenas quantidades de ácido ou base forte", sugere imediatamente a pergunta "Que quantidade de ácido ou base forte?"

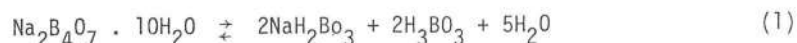
Todos os tampões padrão adoptados são soluções aquosas de misturas de ácidos fracos e dos seus sais ou de bases fracas e respectivos sais (ou soluções aquosas de compostos que evidenciam na mesma molécula a função ácido e a função sal, exemplo: hidrogenoftalato de potássio).

Misturas deste tipo evidenciam grande capacidade tampão, explicada pelo estabelecimento dos equilíbrios genéricos



Ba - sal do ácido Ha e da base BOH.

No estudo a seguir apresentado, merecem particular atenção o tampão Borax, que em solução aquosa dá origem ao borato de sódio e ao ácido bórico.



Além de ser recomendado na concentração 0,01m, como padrão primário NBS(1)<sup>1</sup> é também recomendado na concentração 0,05m, como padrão secundário BS(2), pelas vantagens que traz, de, nesta última concentração, aumentar a capacidade tampão e diminuir os efeitos da contaminação pelo CO<sub>2</sub> atmosférico, apesar da maior ou menor evidência da ocorrência de polimerização e da maior contribuição de Na<sup>+</sup>, com aumento do erro alcalino quando do uso de electrodos de vidro como sensores de H<sup>+</sup>.

Dois factores que influem na escolha de um tampão, são

- 1) Zona de actuação
- 2) Capacidade tampão

A definição quantitativa de capacidade tampão (3) assenta na relação matemática

$$\beta = \frac{db}{dpH} \quad (2)$$

onde db é a quantidade infinitesimal de base (db > 0) ou de ácido (db < 0) fortes, adicionada ao tampão provocando a correspondente variação dpH, positiva ou negativa respectivamente, dando sempre lugar a β > 0.

A capacidade tampão pode relacionar-se com o pH através da relação de equilíbrio

$$K = \frac{m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{H}_2\text{BO}_3^-}}{m_{\text{H}_3\text{BO}_3}} \quad (3)$$

resultando

$$\beta = \frac{db}{dpH} = 2.303 \left[ \frac{k \cdot c \cdot m_{\text{H}^+}}{(k + m_{\text{H}^+})^2} + m_{\text{H}^+} + m_{\text{OH}^-} \right] \quad (4)$$

onde c é a concentração inicial do ácido fraco da mistura tampão, i.e., a concentração de ácido bórico a partir da qual se pode construir o tampão, por

adição de base forte, NaOH, dando lugar a uma mistura H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + NaH<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>.

Para 0,01 < c < 0,1 e 4 < pH < 10, praticamente são a primeira parcela é significativa, observando-se o máximo de capacidade para m<sub>H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> = m<sub>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></sub>, i.e., quando m<sub>H<sup>+</sup></sub> = K, resultando aproximadamente

$$\beta_{\text{max}} = \frac{2.303}{4} c = 0,576 c$$

Para c = 1 mol Kg<sup>-1</sup> encontra-se o valor da capacidade máxima molal, β<sub>M</sub><sup>max</sup> = 0,576, em primeira aproximação igual para todos os tampões de ácidos monovalentes.

A solução tampão Borax 0,01 m origina por dissociação (eq.1) uma solução 0,02 equimolal em H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> e NaH<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>, o que conduz a β<sub>max.calc.</sub> = 0,023. Raciocínio análogo conduz, para a solução tampão Borax 0,05 m a um valor β<sub>max.calc.</sub> = 0,115.

Uma solução tampão só tem capacidade de estabilizar a concentração numa zona restrita de pH, i.e., a capacidade tampão diminui para um e outro lado do pH correspondente a β<sub>max.</sub>, adquirindo valores diferentes conforme o intervalo em que é calculado (Fig. 1). Apesar disso cada tampão tem sido apenas referido na literatura por um único valor de β. Para Borax 0,01m encontra-se reportado (1) o valor experimental β<sub>Bx. 0,01 m</sub> = 0,02 a 25°C. Para Borax 0,05m não se encontram publicados valores experimentais, anteriores a este trabalho.

Discrepâncias entre valores calculados e valores experimentais poderão atribuir-se a causas como

- i - contribuição de m<sub>H<sup>+</sup></sub> e m<sub>OH<sup>-</sup></sub> (eq. 4)
- ii - sobreposição de efeitos resultantes da acidez das espécies H<sub>2</sub>B<sup>0</sup><sub>3</sub><sup>-</sup> e H<sup>0</sup><sub>3</sub><sup>2-</sup>, e espécies poliborato.
- iii - maior ou menor validade da aproximação m<sub>H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>2-</sup></sub> = m<sub>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></sub>
- iv - metodologia experimental

A maior ou menor contribuição de m<sub>H<sup>+</sup></sub> ou m<sub>OH<sup>-</sup></sub> reflecte-se por exemplo na simetria das curvas β vs pH. Curvas com β<sub>max</sub> na vizinhança de pH = 7 são

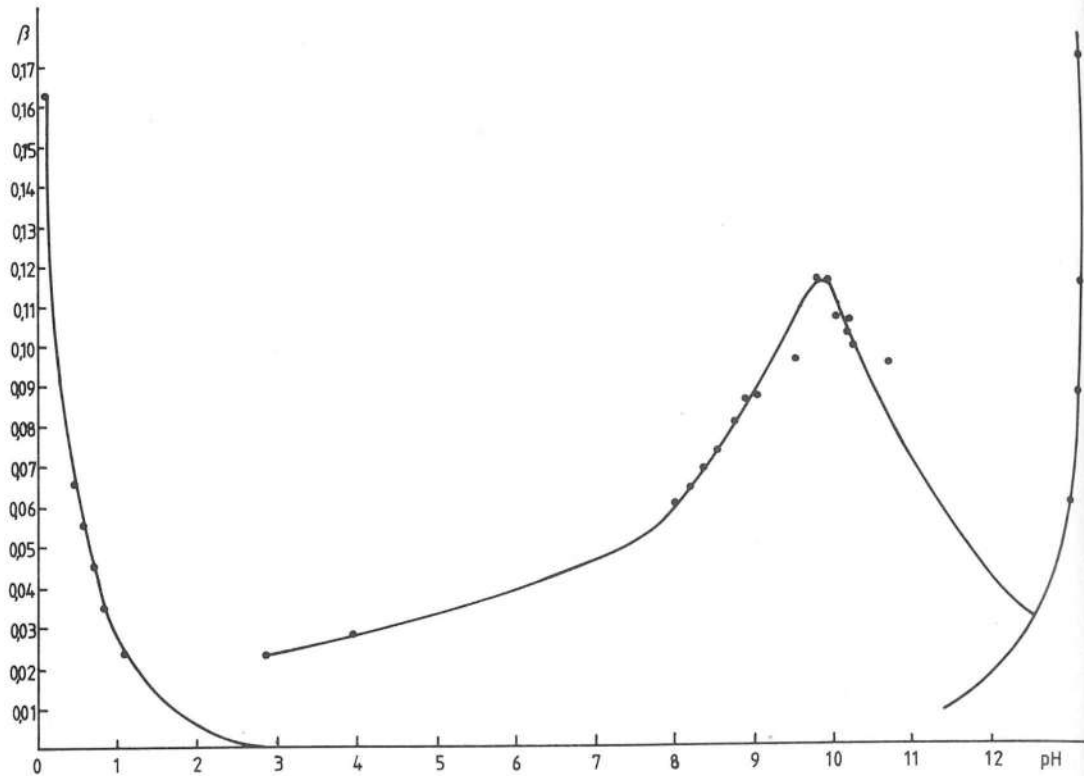


Figura 1: Contribuição das capacidades tampão de HCl e OH Na na capacidade tampão de Borax 0,05 m.

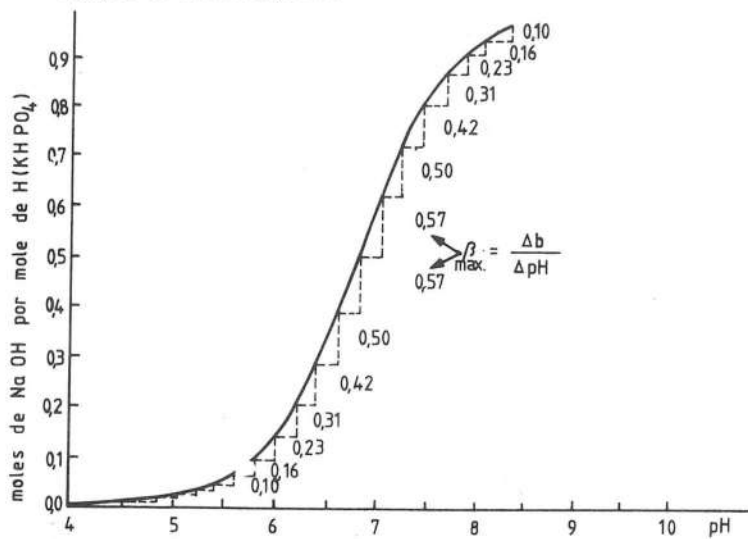


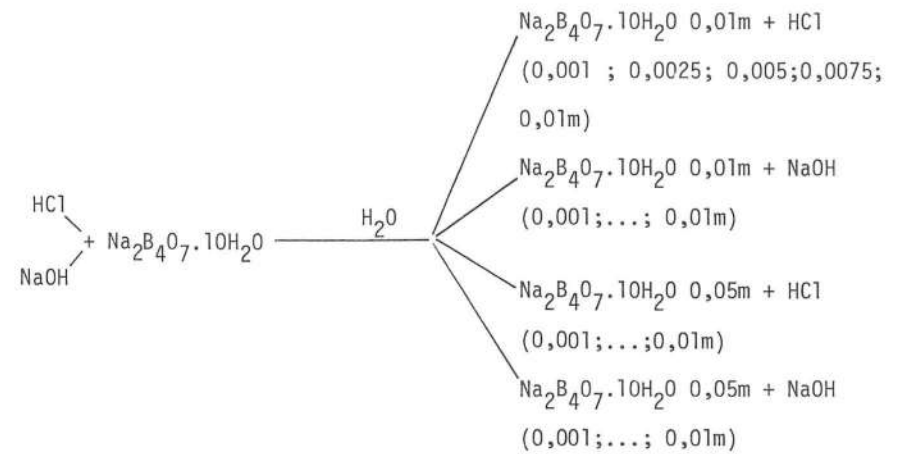
Figura 2: Curva de titulação de H(KHPO<sub>4</sub>) com NaOH.

simétricas, enquanto que curvas nas zonas ácida ou básica revelam assimetria resultante das referidas contribuições (2), Figura 1.

A metodologia utilizada no presente trabalho, para a determinação de capacidades tampão de Borax 0,01m e 0,05m não coincide com a anteriormente adoptada por Van Slyke (3), por ela não corresponder ao que a definição de capacidade tampão implica:

Van Slyke - Titulação de ácido fraco H(KHPO<sub>4</sub>) com base forte NaOH passando da zona de excesso de ácido para a zona de excesso de base, tendo a solução a meia titulação, a composição do tampão equimolar recomendado. Os valores de pH da curva de titulação são aproveitados nos cálculos de  $\beta$  (Fig. 2)

Este trabalho - Adição ao tampão, de quantidades de ácido ou bases fortes  
a) sem diluição



b) com diluição - Às soluções tampão 0,01m ou 0,05m foram adicionadas volumetricamente soluções conhecidas de HCl ou NaOH.

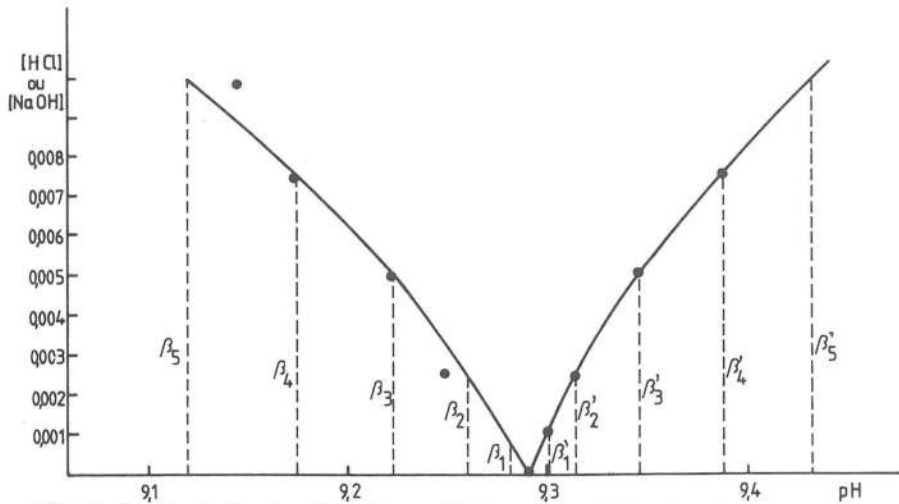


Figura 3: Variação do pH do Borax 0,01m pela adição de HCl e NaOH.

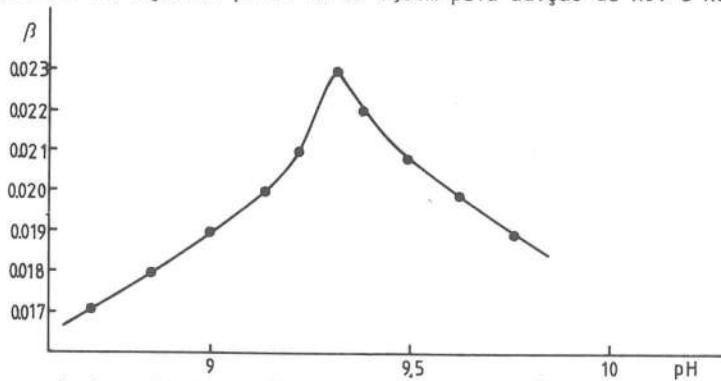


Figura 4: Capacidade tampão de Borax 0,01m a 22°C.

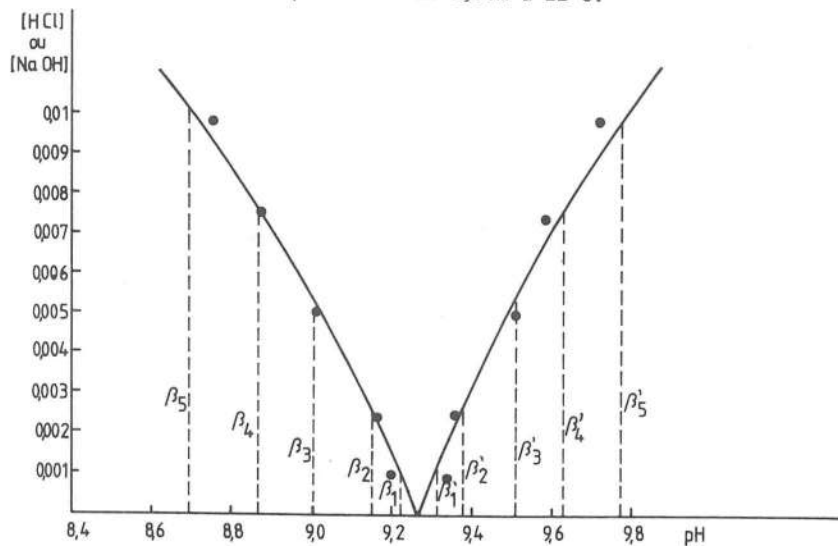


Figura 5: Variação do pH do Borax 0,05m pela adição de HCl e NaOH.

Uma e outra metodologia, para além da diferença em variedade de espécies presentes, envolvem situações de diluição e força iônica diferentes. Os valores obtidos serão diferentes, numa forma mais ou menos significativa pelo menos numa das zonas:

- i) na zona  $m_{H^+} > k$  para tampões ácidos
- ii) na zona  $m_{H^+} < k$  para tampões básicos

Seguindo a metodologia apontada foram medidos valores pontuais de pH com um conjunto Radiometer M64 e traçadas as curvas  $m_{HCl}$  e  $m_{NaOH}$  vs. pH, para soluções de Borax 0,01 e 0,05m. Com base nestas curvas foram calculadas as tangentes,  $\beta$ , para várias concentrações de ácido ( $\beta$ ) e base ( $\beta'$ ) adicionadas, (Figs. 3,4,5 e 6).

TABELA 1

Borax 0,01 m  
T = 22°C

[HCl] e [NaOH] adicionados	HCl		NaOH	
	$\beta_{1, \dots, 5}$	$\Delta pH$	$\beta'_{1, \dots, 5}$	$\Delta pH$
0,001	0,021	0,048	0,023	0,043
0,0025	0,020	0,125	0,022	0,114
0,005	0,019	0,263	0,021	0,238
0,0075	0,018	0,416	0,020	0,375
0,01	0,017	0,588	0,019	0,526

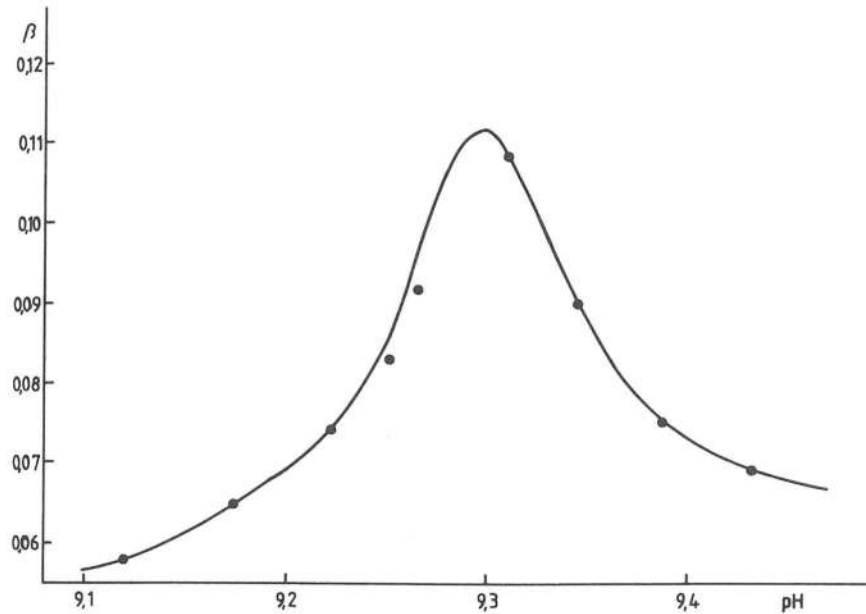


Figura 6: Capacidade tampão de Borax 0,05m a 27°C.

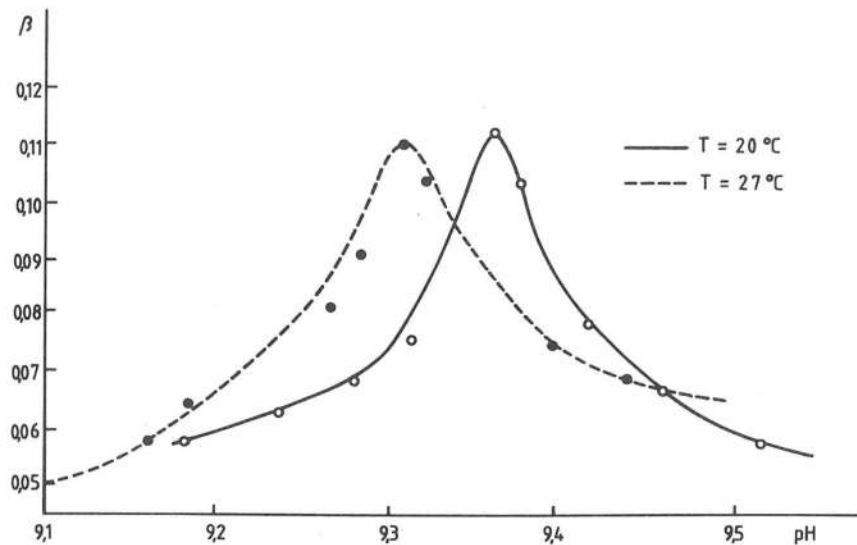


Figura 7: Efeito da temperatura sobre a capacidade tampão do Borax 0,05m.

TABELA 2

Borax 0,05 m

T = 27°C

[HCl] adicionados	[NaOH]	HCl		NaOH	
		$\beta_{1, \dots, 5}$	$\Delta_{pH}$	$\beta'_{1, \dots, 5}$	$\Delta_{pH}$
0,001		0,091	0,011	0,111	0,009
0,0025		0,081	0,031	0,108	0,023
0,005		0,074	0,068	0,089	0,056
0,0075		0,065	0,115	0,075	0,099
0,01		0,058	0,173	0,069	0,143

O efeito da temperatura na capacidade tampão, embora não tivesse sido explorado, foi evidente em experiências efectuadas a 20 e 27°C, (Fig. 7).

Da representação gráfica, [HCl] vs. pH (Fig. 8) vê-se que para a primeira adição duma quantidade mensurável db quer de ácido quer de base o valor determinado para  $\beta$  já se afasta de  $\beta_{max\ calc.}$  duma forma significativa. Vê-se a velocidade com que  $\beta$  varia, e o contracenso cometido por muitos autores ao lerem a expressão

$$\beta = \frac{db}{dpH} = \frac{\Delta b}{\Delta pH} \quad (5)$$

como sendo  $\beta$  a quantidade  $\Delta b$  de base, que se pode adicionar a um tampão para provocar a variação  $\Delta pH = 1$ .

Uma variação  $\Delta pH = 1$  corresponde aproximadamente a uma adição de 8ml de HCl 0,1m a 10ml de solução tampão Borax 0,05m, após o que a capacidade tampão variou de  $\beta_{max.\ calc.} = 0,115$  para  $\beta = 0,04$ .

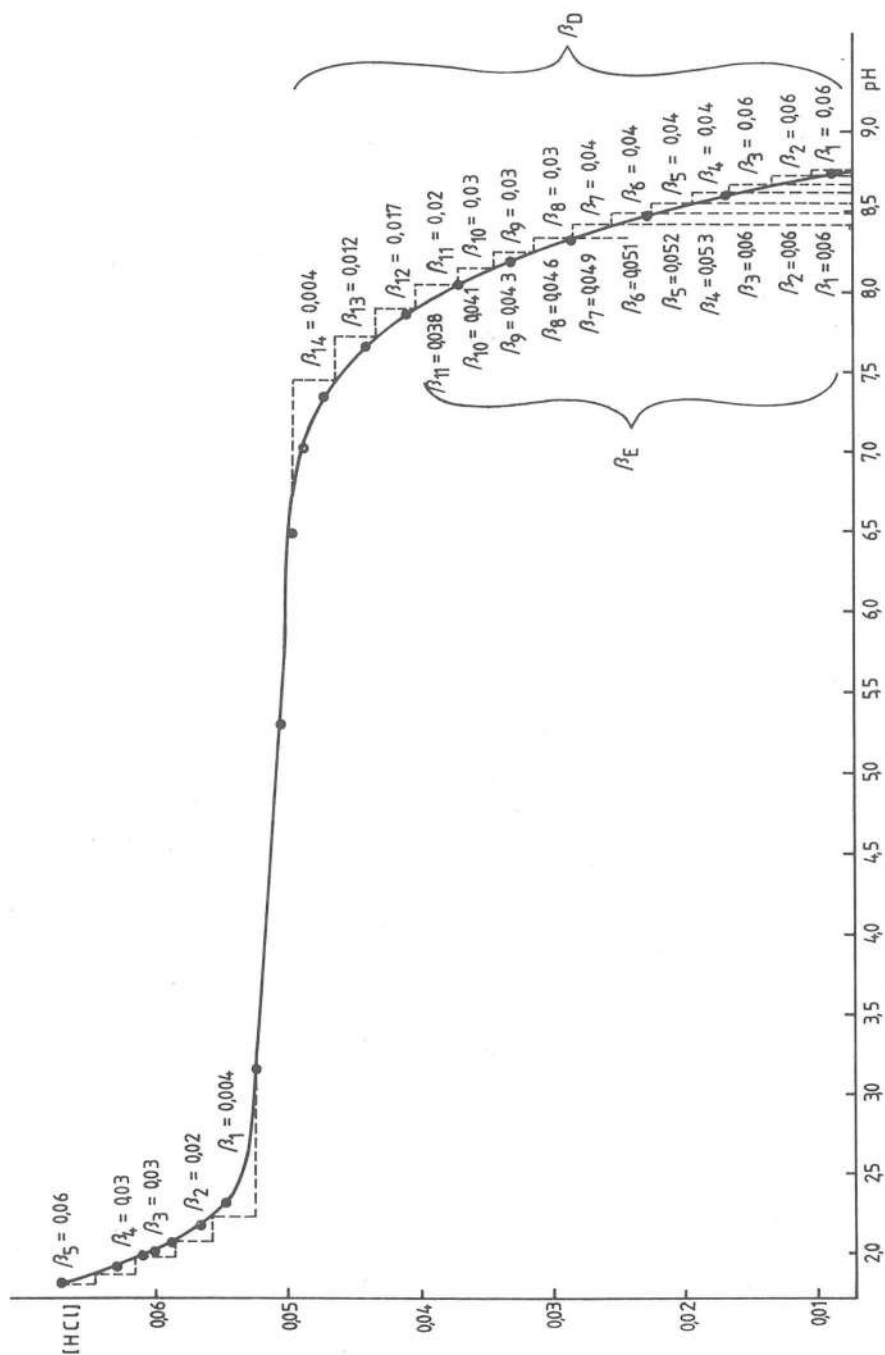


Figura 8: Curva de titulação de Borax 0,05m com ácido clorídrico 0,1m.

Como resultado do estudo realizado, é proposto um critério para definir

- i - Uma zona de capacidade máxima dum tampão
- ii - a quantidade de ácido ou base,  $\Delta b$ , possível de ser adicionado a um tampão
- iii - a variação de pH dum tampão correspondente à adição duma quantidade  $\Delta b$  de ácido ou base fortes.

Critério Proposto

Com base na expressão proximada, eq.5, para qualquer situação, calcular  $\beta$ , separadamente a partir de

- 1 -  $\Delta b$  e  $\Delta pH$  correspondentes, medidos sempre em relação ao ponto inicial, i.e., em relação ao tampão antes de qualquer adição ( $\beta_E$ )
- 2 -  $\Delta b$  e  $\Delta pH$  correspondentes a adições sucessivas ( $\beta_D$ ).

Enquanto valores assim calculados forem iguais (à segunda casa decimal),  $\beta_E = \beta_D$ , podemos considerar o tampão na zona da sua máxima acção.

No exemplo estudado, esta zona corresponde sensivelmente à adição de 2ml de HCl (ou NaOH) 0,1m a 10ml de Borax 0,05m com uma variação  $\Delta pH = 0,28$ .

REFERENCIAS

- 1. R.G. Bates, J. Res. N.B.S., 66A, 179-184 (1962).
- 2. British Standard 1647:1961.
- 3. D.D. Van Slyke, J. Biol. Chem., 52, 525-569 (1922).