

ESTUDO E DETERMINAÇÃO DO "pH"

Por Rui de Oliveira / Carlos Fernandes (*)

1. INTRODUÇÃO

"pH" é um termo que expressa a intensidade da condição ácida ou básica de um determinado meio. É definido como o cologarítmo decimal da concentração efetiva ou atividade dos íons hidrogênio.

$$\text{pH} = - \log a_{\text{H}^+}$$

Somente em meios muito diluídos como, por exemplo, soluções com força iônica menor que 0,1 pode ser presumida a equivalência entre concentração efetiva e a concentração molar.

A determinação do pH é uma das mais comuns e importantes no contexto da química da água. No campo do abastecimento de água o pH intervém na coagulação química, controle da corrosão, abrandamento e desinfecção. O padrão de potabilidade em vigor no Brasil, preconiza uma faixa de pH entre 6,5 e 8,5. No âmbito do tratamento de água residuárias por processos químicos ou biológicos o pH deve ser mantido em faixas adequadas ao desenvolvimento das reações químicas ou bioquímicas do processo. No tratamento de lodos de estações de tratamento de esgotos, especificamente através da digestão anaeróbia, o pH se constitui num dos principais fatores de controle do processo.

Em lagoas e reservatórios de estabilização de esgotos o aumento do pH, como consequência da fotossíntese de algas, desempenha importante papel na eliminação de organismos patogênicos.

Do ponto de vista analítico o pH é um dos parâmetros mais importantes na determinação da maioria das espécies químicas de interesse tanto da análise de águas potáveis como na análise de águas residuárias. Apresenta relações fundamentais com acidez e alcalinidade de modo que é praticamente impossível falar destas sem ter aquele em mente.

2. MEDIDA DE pH

A determinação do pH é feita eletrometricamente com a utilização de um potenciômetro e eletrodos. O princípio da medição eletrométrica do pH é a determinação da atividade iônica do hidrogênio utilizando o eletrodo padrão de hidrogênio, que consiste de uma haste de platina sobre a qual o gás hidrogênio flui a uma pressão de 101 kPa. O eletrodo de hidrogênio, no entanto, não é bem adaptado para uso universal especialmente em trabalho de campo ou em soluções contendo espécies químicas contaminantes do eletrodo.

Assim, um outro eletrodo, o de vidro, é comumente utilizado.

3. ELETRODO DE VIDRO

O eletrodo de vidro (Figura 1) é um bulbo construído em vidro especial contendo uma solução de concentração fixa (0,1 ou 1 M) de ácido clorídrico (HCl) ou uma solução tamponada de cloreto em contato com o eletrodo de referência interno, normalmente constituído de prata revestida de cloreto de prata, que assegura um potencial constante na interface da superfície interna do sensor com o eletrólito. O elemento sensor do eletrodo, situado na extremidade do bulbo, é constituído por uma membrana de vidro que, hidratada, forma uma camada de gel, externa, seletiva de íon hidrogênio. Essa seleção é, de fato, uma troca de íons sódio por íons hidrogênio os quais formam uma camada sobre a superfície do sensor. Além disso, ocorrem forças de repulsão de ânions por parte do silicato, negativamente carregado, que está fixo no sensor. Ocorre, na camada externa do sensor, a geração de um potencial que é função da atividade do íon hidrogênio na solução. O potencial, observado, do eletrodo de vidro depende dessa atividade na solução $\{H_s^+\}$ e da atividade do íon hidrogênio no eletrólito $\{H_e^+\}$:

$$E_{\text{obs}} = k + 0,059 \log [H_s^+ / H_e^+], \text{ onde } k \text{ é constante;}$$

$$\therefore E_{\text{obs}} = K + 0,059 \log [H_s^+],$$

$$\therefore E_{\text{obs}} = K - 0,059 \text{ pH.}$$

Essa é uma operação teórica derivada da equação de Nernst (Walther Hermann Nernst, 1864 - 1941, físico e químico alemão que ganhou o Prêmio Nobel de 1920 por seu trabalho com *termoquímica*, particularmente a partir da terceira lei da termodinâmica, de 1906). Na prática, a variação do potencial do eletrodo como resposta à variação do pH (atividade do íon hidrogênio) embora seja linear ocorre com uma inclinação (slope) diferente como resultado de potenciais correspondentes menores.

4. ELETRODO DE REFERÊNCIA

O eletrodo de referência consiste de uma meia célula de potencial constante e determinado. No interior de um bulbo (Figura 2) o elemento de referência acha-se imerso num eletrólito a qual entra em contato com a amostra através de junção (líquida) ou diafragma por onde se forma uma ponte salina a qual deve desenvolver um potencial de junção mínimo possível. O eletrodo de referência é bastante útil nas determinações potenciométricas de pH, potencial de oxidação (POR) e espécies iônicas específicas as quais se baseiam na medida de diferença de potencial entre o eletrodo específico e o eletrodo de referência. Os eletrodos de referência mais comumente usados são *calomelano* (Hg / Hg₂Cl₂) e *prata/cloreto de prata*.

O eletrodo de referência calomelano consiste numa haste de platina envolta por uma pasta de mercúrio e cloreto mercurioso em contato, através de junção (1ª), com o eletrólito cloreto de potássio contido no interior de um bulbo provido de junção (2ª) que estabelece contato do eletrólito com a amostra. O eletrodo calomelano pode ser dos tipos um décimo normal (0,1N), normal (1N) e saturado com relação à concentração do eletrólito cloreto de potássio, aos quais correspondem os potenciais padrões - 0,334, - 0,281 e - 0,242 V, a 25°C, sendo o tipo saturado o mais comumente usado. O eletrodo calomelano é freqüentemente recomendado com amostras contendo qualquer das seguintes características:

- (a) soluções ricas em proteínas;
- (b) soluções contendo sulfetos;
- (c) soluções contendo ácido fluorídrico.

O eletrodo calomelano produz uma referência muito boa a temperatura constante, mas apresenta menos estabilidade com mudanças de temperatura que os eletrodos de prata /cloreto de prata e acima de 60°C ficam avariados.

O eletrodo de referência de prata /cloreto de prata (Ag / AgCl) consiste de uma haste de prata recoberta com cloreto de prata imerso diretamente (Ag/AgCl junção única) ou em contato através de junção (Ag / AgCl junção dupla) no/com eletrólito cloreto de potássio 3M saturado com cloreto de prata contido por um bulbo provido de junção.

O eletrodo Ag / AgCl junção única tem sido referido como bom para a maioria das aplicações de laboratório ou de campo. O eletrodo Ag / AgCl junção dupla é apresentado como possuindo as mesmas vantagens que o calomelano, mas sem suas limitações com relação a temperatura, por exemplo, podendo ser usado, com vantagem, como referência em amostras para as quais o calomelano é freqüentemente recomendado.

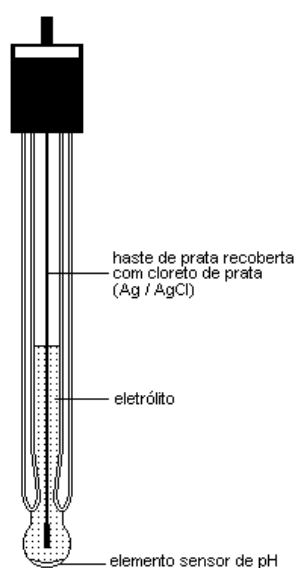


FIGURA 1 - Eletrodo de vidro

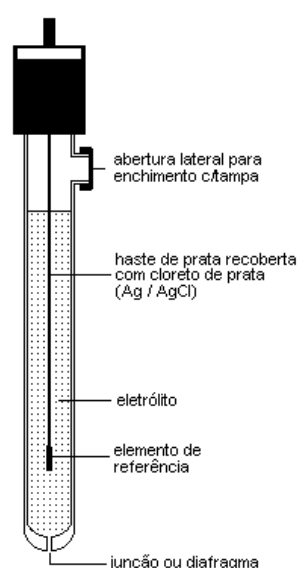


FIGURA 2 - Eletrodo de referência de prata

5. ELETRODO COMBINADO

A utilização de um par de eletrodos sempre se impõe para a determinação de íons específicos e de pH em soluções viscosas e suspensões coloidais. O eletrodo de vidro combinado ilustrado na Figura 3 é um eletrodo compacto no qual o eletrodo de vidro acha-se envolvido pelo eletrodo de referência de prata/cloreto de prata. é um eletrodo adequado para a maioria das aplicações de laboratório sendo mais fácil de manusear que o par de eletrodos separados. Os eletrodos combinados mais recentes têm também um sensor de temperatura integrado útil na compensação automática de leituras de temperatura de diferentes amostras.

6. O MEDIDOR DE pH

O sistema medidor de pH ou pH-metro consiste de um potenciômetro (aparelho medidor de diferença de potencial), um eletrodo de vidro, um eletrodo de referência e um sensor de compensação de temperatura. Alternativamente, conforme descrito anteriormente, um eletrodo de vidro combinado pode ser usado. Para a maioria dos instrumentos existem dois controles importantes:

- o controle de desvio lateral (*intercept*) usado para corrigir desvios laterais da curva potencial do eletrodo de pH em função do pH, com relação ao ponto isotencial, conforme ilustrado na Figura 4. A calibração do instrumento com uma solução tampão de pH 7 é uma aplicação prática de correção de desvio lateral;

- o controle de inclinação (slope) usado para corrigir desvios de inclinação, devidos por exemplo à influência da temperatura, promove uma rotação da curvatura do eletrodo em torno do ponto isotencial (pH = 7 e E = 0). Na prática, para evitar a inclinação da curva, para uma dada temperatura, calibrar o eletrodo com a solução tampão de pH = 7 (correção do desvio lateral) e, em seguida, com auxílio de um outro tampão promover o ajuste da inclinação.

Os ajustes dos desvios lateral e de inclinação utilizando soluções tampões padrões constituem os procedimentos básicos de calibração instrumental para a determinação de pH



FIGURA 3 - Eletrodo combinado

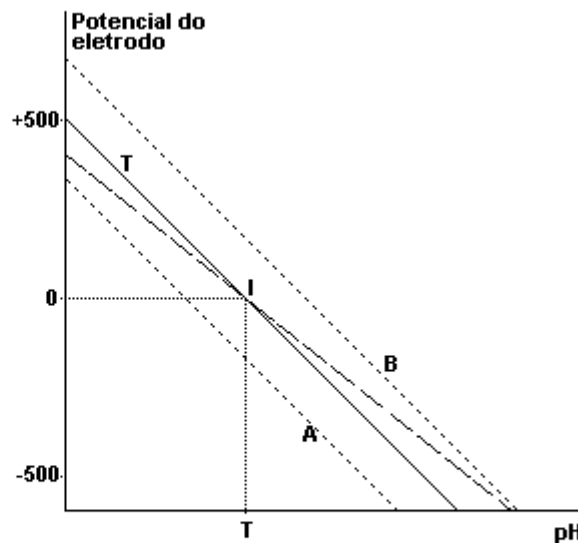


FIGURA 4 - Curvas (A e B) desviadas lateralmente com relação ao ponto isotencial (I) da curva teórica (T), relacionando potencial do eletrodo de pH com pH

7. INTERFERÊNCIAS

(a) A temperatura afeta as medidas de pH de duas maneiras

- efeitos mecânicos causados por mudanças nas propriedades dos eletrodos. o aumento da temperatura causa um aumento da inclinação da curva potencial do eletrodo versus pH, sendo que a 0°C a inclinação é de 54mV/unidade de pH e aumenta cerca de 5mV/unidade de pH a cada 25°C;

- efeitos químicos causados por mudanças no equilíbrio químico que agem, por exemplo sobre tampões de pH padrões.

(b) Em pH maior que 10 ocorre a interferência da atividade do sódio (causando resultados mais baixos) a qual pode ser contornada com o uso de um eletrodo de vidro projetado para minimizar esse erro. Também em meios com pH menor que 1 o eletrodo de vidro padrão produz resultados maiores que os reais havendo necessidade de especificação de um eletrodo próprio.

8. UTENSÍLIOS

(a) Ph-metro com capacidade para leitura de diferença de potencial ou pH, numa escala de 0 a 14, com precisão mínima de 0,1 unidade de pH e preferencialmente de 0,01 pH;

(b) Eletrodo sensor de temperatura;

(c) Eletrodo de referência conforme a necessidade e compatível com o modelo do pH-metro;

(d) Eletrodo de vidro ou combinado conforme a necessidade e compatível com o modelo do pH-metro;

(e) Agitador magnético com hastes revestidas com teflon;

(f) Câmara de fluxo para testes que envolvam medição contínua ou em soluções fracamente tamponadas.

9. REAGENTES

(a) Soluções tampão - Usadas na calibração do instrumento.

O sistema de determinação de pH deve ser calibrado com a utilização de soluções tampão de pH. Estas são facilmente deterioradas pelo crescimento de fungos e outros microrganismos ou pela contaminação com espécies químicas, particularmente gases, surgindo daí a necessidade de sua renovação periódica (mensalmente).

Na preparação destas soluções deve ser usada água destilada com condutividade menor que $2 \mu\text{mhos/cm}$, fervida e resfriada à temperatura de 25°C , contendo 1 gota de solução saturada de KCl p/cada 50 ml estando o seu pH entre 6 e 7.

Na análise de rotina os tampões padrões de pH podem ser preparados com reagentes apresentados comercialmente na forma de comprimidos ou envelopes em quantidades especificadas para determinados volumes de água destilada. Acham-se também disponíveis no comércio soluções já prontas, mas sua aquisição não é recomendável a não ser que sua qualidade possa ser atestada. Os reagentes utilizados na preparação das soluções tampão devem obedecer as especificações que as qualifiquem como reagentes de grau analítico (AR - *analytical reagent grade*).

Dos reagentes especificados para preparação dos tampões mais comuns o *Standard Methods* (APHA et al, 1992) recomenda a secagem, em estufa a $110 - 130^\circ\text{C}$ por duas horas, antes da pesagem. somente de fosfato monobásico de potássio (KH_2PO_4). Os outros sais, mesmo os hidratados, embora não haja recomendação expressa, podem ser mantidos em dessecador desde a noite anterior à preparação dos padrões.

(a.1) Solução tampão pH 4,00 (25°C) - Padrão primário.

Pesar 10,12g de biftalato de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$), dissolver em água destilada, de qualidade já especificada, ambientada a 25°C e diluir para 1000ml

(a.2) Solução tampão pH 6,86 (25°C) - Padrão primário.

Pesar 3,387g de fosfato monobásico de potássio (KH_2PO_4) e 3,533g de fosfato de básico de sódio (Na_2HPO_4), solubilizar em água destilada própria para a preparação de tampão, a 25°C , e diluir para 100ml;

(a.3) Solução tampão pH 9,18 (25°C) - Padrão primário.

Usar 3,80g de borato de sódio decahidratado [$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (borax)] para preparar 1000ml desta solução a 25°C ;

(a.4) Solução tampão pH 10,01 (25°C) - Padrão primário.

Pesar 2,092g de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e 2,640g de carbonato de sódio (Na_2CO_3), dissolver em água destilada especificada para tampão, a 25 °C, e diluir para 1000ml;

(a.5) Solução tampão pH 1,68 (25 °C) - Padrão secundário.

Pesar 12,61g de tetroxalato de potássio dihidratado ($\text{KH}_3\text{C}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), dissolver em água destilada especificada para tampão, a 25 °C, e diluir para 1000ml;

(a.5) Solução tampão pH 12,45 (25 °C) - Padrão secundário.

Usar mais 2g de hidróxido de cálcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] para preparar 1000ml de uma solução saturada a 25 °C. Filtrar o sobrenadante através de filtro de vidro de porosidade média e usá-lo como tampão. O hidróxido de cálcio, usado para preparar a solução, pode ser obtido em laboratório a partir da calcinação, a 1000 °C por uma hora, de carbonato de cálcio (CaCO_3) com baixo teor de álcalis e bem lavado com água destilada. Depois da calcinação, esfriar, hidratar com água destilada e ferver. Resfriar, filtrar num filtro de vidro e coletar o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sólido p/secar a 110 °C. Secar pulverizar e usar.

(b) Soluções auxiliares - Usadas na limpeza dos eletrodos.

(b.1) Hidróxido de sódio (NaOH) 0,1N - Dissolver 4g de NaOH em água destilada e completar para 1 litro;

(b.2) Ácido clorídrico (HCl) 0,1N - Diluir 8,3ml de HCl em água destilada e completar para 1 litro;

(b.3) Fluoreto de potássio (KF) ácida - Dissolver 2g de KF em 2ml de H_2SO_4 concentrado, diluir em água destilada e completar para 100 ml.

10. PROCEDIMENTO

(a) Calibração do instrumento

A frequência de calibrações do pH-metro depende da frequência de medições e da qualidade do instrumental. Quando o instrumento é estável e as medições são frequentes as padronizações são menos frequentes. No caso de as medições serem feitas ocasionalmente padronizar o instrumento antes do uso.

Cada instrumento é, normalmente, acompanhado das instruções de uso as quais geralmente compreendem os seguintes passos:

1. Ligar os instrumentos;
2. Antes do uso, lavar o(s) eletrodo(s) com água destilada, absorver o excesso de água com um papel absorvente macio;
3. Introduzir o(s) eletrodo(s) na 1ª solução tampão (pH = 7) e corrigir o desvio lateral;
4. Selecionar uma segunda solução tampão cujo pH situe-se próximo (± 2 unidades) do pH da amostra. É comum o uso dos tampões 4 ou 9, dependendo da faixa em que se situe o pH da amostra;
5. Trazer as temperaturas, tanto desse tampão como da amostra, para o mesmo valor que pode ser a temperatura ambiente, a temperatura da amostra ou uma temperatura padronizada, por exemplo, 25 °C. A temperatura escolhida será a temperatura de teste;
6. Remover o(s) eletrodo(s) do primeiro tampão, enxaguá-lo(s) com água destilada e enxugá-lo(s) com papel absorvente macio;
7. Introduzir o(s) eletrodo(s) na segunda solução tampão;
8. Fazer a correção da inclinação da linha reta potencial do eletrodo versus pH, ajustando a leitura do pH-metro ao valor de pH do tampão na temperatura do teste;
9. Remover o(s) eletrodo(s) do segundo tampão, enxaguá-lo(s) com água destilada e enxugá-lo(s) com papel absorvente macio;

10. Introduzir o(s) eletrodo(s) na terceira solução tampão de pH abaixo de 10, mas cujo valor seja cerca de 3 unidades diferente da segunda solução tampão. Nestas condições, a leitura deve corresponder ao pH do tampão para a temperatura do teste com uma precisão de $\pm 0,1$.

(b) Medida do pH da amostra

1. Agitar levemente a amostra, com o auxílio de um agitador magnético;

2. Introduzir o(s) eletrodo(s) na amostra e, estabelecido o equilíbrio, fazer a leitura do pH. Em amostras tamponadas ou de elevada força iônica condicionar o(s) eletrodo(s) mantendo-o(s) imerso(s), por 1 minuto, numa porção de amostra, enxugá-lo(s), imergí-lo(s) numa nova porção de amostra e ler o pH. Em amostras diluídas pouco tamponadas imergir o(s) eletrodo(s) em três ou quatro porções de amostras, sucessivamente, e por último, tomar uma nova porção da amostra e medir o pH. Na EXTRABES (Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitários/DEC/CCT/UFPB), as amostras de águas residuárias domésticas brutas e tratadas em lagoas e reservatórios de estabilização não se enquadram, rigorosamente, em nenhuma dessas duas categorias de amostras, sendo a determinação procedida pela imersão do(s) eletrodo(s), lavado(s) e enxuto(s), no interior de um volume de cerca de 500ml de amostra levemente agitada;

3. Lavar o(s) eletrodo(s) com água destilada e enxugá-lo(s) com papel absorvente macio.

11. MANUTENÇÃO

(a) Eletrodos

1. No início da operação seguir as instruções do fabricante para preparação dos eletrodos;

2. Após o início de operações os eletrodos devem ser mantidos imersos em solução cuja composição depende do tipo de eletrodo, mas que, de um modo geral, têm condutividade maior que $4000 \mu\text{mhos/cm}$. Portanto, água destilada não deve ser usada para manter imersos os eletrodos sendo preferível, na falta de melhor alternativa usar água da torneira. Os fabricantes, comumente, fazem as devidas recomendações sobre a solução da manutenção do(s) eletrodo(s), mas de um modo geral a solução tampão de pH = 4 é a melhor escolha para o eletrodo de vidro e cloreto de potássio (KCl) saturada é a melhor alternativa para eletrodo combinado e eletrodos de referência;

3. Eletrodos de vidro são suscetíveis a diminuição da sensibilidade, resposta lenta e erros de leitura com duas soluções tampão devidos a riscos e arranhões, deterioração ou à acumulação de resíduos sobre a superfície de vidro. O "rejuvenescimento" de tais eletrodos pode ser feito através do tratamento cíclico ácido-álcali que consiste na imersão do sensor em HCl 0,1N e, em seguida, em NaOH 0,1N repetindo-se o tratamento mais duas vezes. Alguns fabricantes sugerem condutas alternativas para o tratamento ácido-álcali como é o caso da Beckman (Instrução 225A) que recomenda imersão por 5 minutos e outra em HCl 0,1N por igual período. Se o tratamento cíclico ácido-álcali falhar imergir o sensor em solução auxiliar de fluoreto de potássio durante 30 segundos. Depois do tratamento de rejuvenescimento manter o eletrodo imerso em solução tampão de pH = 7 durante uma noite.

4. No caso do eletrodo combinado imergir apenas o elemento sensor de pH;

5. Os defeitos (lentidão da resposta e leitura variável), associados ao eletrodo de referência, são normalmente devidos à obstrução da junção. Esta pode ser desobstruída pela aplicação de sucção à ponta do eletrodo ou por sua fervura em água destilada até quando for aplicada sucção o eletrólito flua livremente.

(b) pH-metro

A manutenção do pH-metro deve ser restrita às instruções contidas no manual da instrumento.

12. REFERÊNCIAS BÁSICAS

APHA et al. (1995). Standard Methods.

SAWYER, C. N., McCARTHY, P. L (1978). Chemistry for Environmental Engineering, third edition, McGraw Hill, Singapore, Philippines, 532 p. Catálogos de Equipamentos.

(*) Texto organizado por Carlos Fernandes a partir de "notas de aula" do curso Análise de Água e de Esgotos, do Prof. Rui de Oliveira, PhD em Leeds, Inglaterra, e professor adjunto do Departamento de Eng. Civil do CCT/UFPB.