

UM SÉCULO DE MEDIÇÕES DE pH

M. FILOMENA CAMÕES*

"...exemplo perfeito para muitos que, nesta era das velocidades, afirmando-se cientistas, servem mal a Ciência, trocando-a pelo superficial e espectacular"

E. K. Rideal

in Obituário de Søren Peter Lauritz Sørensen, 1939

A primeira década do século XX foi palco de diversos e importantes avanços científicos em Química, despoletados, em particular, em 1884, pela Teoria da Dissociação Electrolítica - Tese de Doutoramento de S. Arrhenius (1859–1927), Prémio Nobel da Química de 1903. Alguns deles estão particularmente associados ao reconhecimento da relevância dos ácidos, como substâncias fornecedoras de iões hidrogénio, no controlo do comportamento de reacções químicas, a que está ligado o nome de Søren

Peter Lauritz Sørensen (1868-1939), Assistente do Laboratório de Química do Instituto Politécnico da Dinamarca, de 1892 a 1901, e Director do Departamento de Química da empresa cervejeira Carlsberg, de 1901 a 1938.

Sørensen conduziu investigação verdadeiramente pioneira em quatro áreas: Síntese de aminoácidos, Procedimentos analíticos, Concentração hidrogeniônica e Propriedades das proteínas, em consequência do que publicou "Estudos de Enzimas I - Tra-

tado sobre a Titulação de Formol" com quatro partes.

A primeira parte trata do método electrométrico para determinação da concentração hidrogeniônica e apresenta uma descrição exhaustiva impressionante das fontes de erro. Igualmente rigorosa e exemplar é a determinação da constante de dissociação da água. A segunda abarca investigação sobre a preparação de soluções tampão padrão, de utilização generalizada, Figura 1.

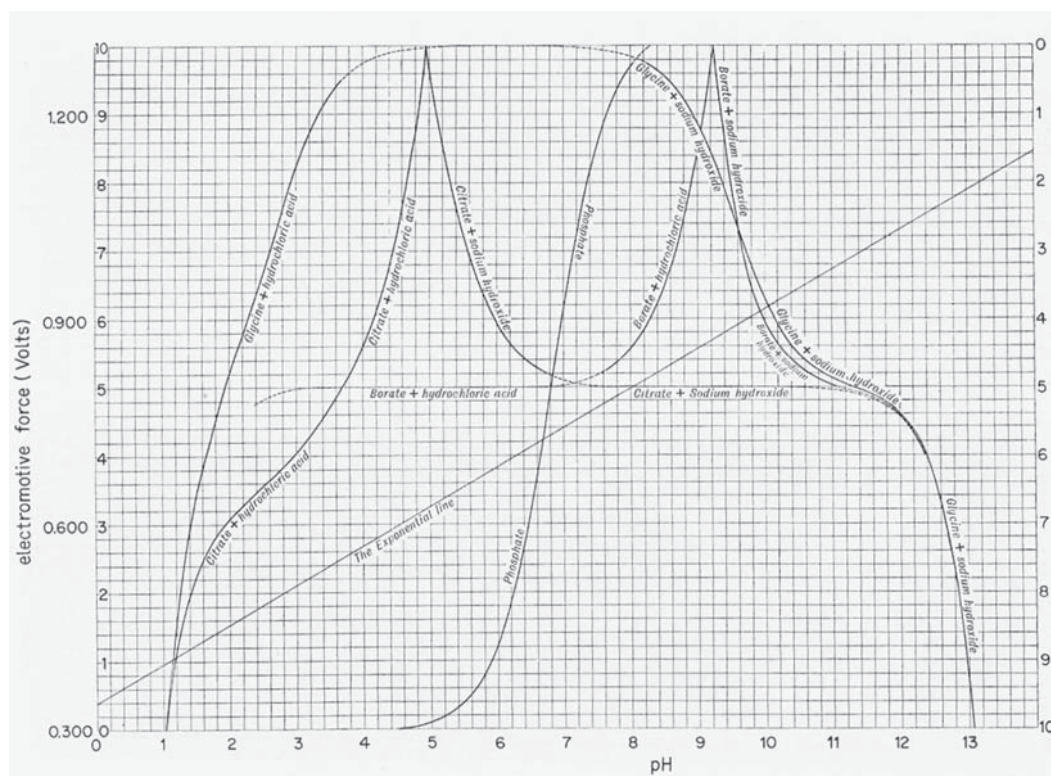


Figura 1 – Carta dos tampões de Sørensen que durante muitos anos foi utilizada como referência de pH. O sistema consiste numa série de pares de soluções, que misturadas nas quantidades indicadas nos eixos de ordenadas da esquerda e da direita atingem o valor de pH indicado em abscissa. (The Carlsberg Laboratory -1876/1976, Ed.H. Holter and K. Max Møller, RHODOS Publishing House, Copenhagen, 1976)

* fcamos@fc.ul.pt

A terceira trata do método colorimétrico para medição de acidez, das mais variadas soluções, Figura 2. A quarta trata da aplicação destes métodos ao estudo da catálise enzimática, Figura 3, de interesse particular na optimização da acção da levedura da cerveja.

Por questões práticas de simplificação de escrita e manipulação de valores de concentração hidrogeniônica, c_H , capazes de abranger várias ordens de grandeza, mas de forma geral baixas, expressas por potências de dez de expoente negativo, $c_H = 10^{-x}$,

Sørensen propôs, em 1909, que se usasse como uma medida da acidez do meio aquoso, o expoente multiplicado por -1, x , o que é algebricamente equivalente ao logaritmo negativo do valor da concentração hidrogeniônica, $-\log c_H = x$, e a que chamou pH; passava assim a lidar com números pequenos e geralmente positivos. A utilização da letra **p** resultava assim de a nova grandeza ser um expoente ou **potência** de base dez do valor da concentração hidrogeniônica, "**pon-**
du
us Hydrogenii", sendo curioso verificar que **p** é também a primeira letra das palavras equivalentes em várias outras línguas, ex: **power**, **potenz**, **potence**, etc. A utilização do operador algébrico, $p = -\log$, generalizou-se para outras espécies e grandezas químicas. Com a introdução do conceito de actividade, que reflecte o afastamento das espécies a comportamentos ideais, e com a publicação da Teoria de Interação Iônica, de Debye e Hückel, Sørensen e K. Linderstrøm-Lang sugeriram, em 1910, uma nova definição de pH em termos da actividade hidrogeniônica, a_H , em solução aquosa, $pH = -\log a_H$.

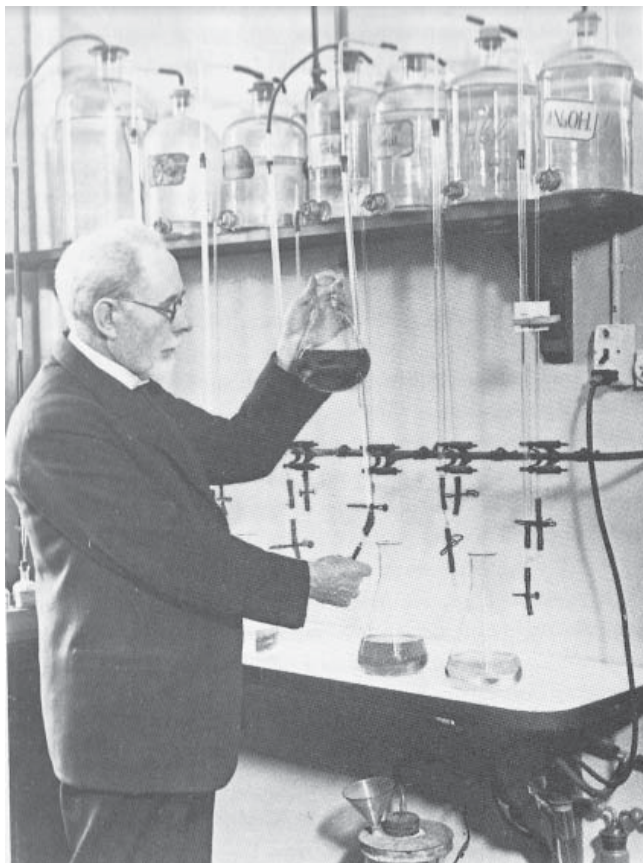


Figura 2 – Sørensen (1936) a executar titulações com o conjunto de soluções tampão e indicadores que desenvolveu. Debaixo da bancada de tampo em opala, é visível a parte superior do gerador electrolítico de hidrogénio gasoso. (The Carlsberg Laboratory-1876/1976, Ed.H. Holter and K. Max Møller, RHODOS Publishing House, Copenhagen, 1976)

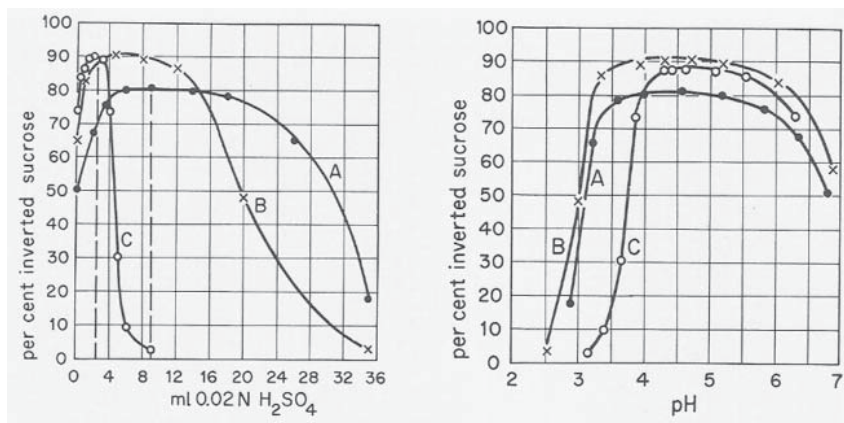


Figura 3 – Efeito da adição de ácido na actividade da invertase.

A curva da esquerda indica a quantidade de ácido adicionado.

A curva da direita está representada de acordo com a nova escala logarítmica, pH, de Sørensen. (The Carlsberg Laboratory-1876/1976, Ed.H. Holter and K. Max Møller, RHODOS Publishing House, Copenhagen, 1976)

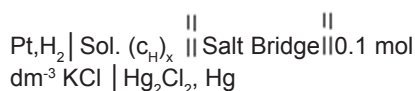
É interessante verificar que o primeiro trabalho de revisão, 1914, sobre pH, é um livro da autoria da médica alemã Leonor Michaelis, que realça a importância dos iões hidrogénio e da sua medição em Biologia, o que é compreensível, sabendo como se sabe a dependência de pH dos processos fisiológicos. Não sendo fácil demonstrar a forma como o conhecimento da relevância de pH nos processos biológicos terá actuado como estímulo na investigação moderna em Bioquímica, afirma-se, no entanto, que transformou a Bioquímica numa ciência exacta. A investigação criteriosa de Sørensen levou-o a conseguir, em 1917, a cristalização da albumina do ovo, um passo determinante na caracterização das proteínas. Sørensen notou alterações de cor de determinados indicadores ácido-base corados, produzidas na presença de proteínas, sugerindo um desvio de pH, geralmente para valores mais alcalinos do que realmente são. Este "erro das proteínas", se por um lado dificulta a medição de pH de fluidos fisiológicos com indicadores corados, por outro proporciona um método de detecção de proteínas,

com tiras de papel impregnado com indicador tamponado. Com pH constante, o indicador apresenta uma cor na ausência de proteínas e outra na sua presença.

Mas não bastava ter uma definição conceptual de pH; era necessário ter um método experimental recomendado para avaliação da grandeza, já que Sørensen, tal como outros, verificou que a detecção colorimétrica não apresenta sensibilidade suficiente para variações de pH inferiores a 0.5, o que a torna inadequada para fins quantitativos.

Ao mesmo tempo que apresentou o conceito de pH, Sørensen propôs uma metodologia para a sua medição, baseada num procedimento electrométrico anteriormente desenvolvido por Bjerrum e na lei analítica de Nernst, inicialmente empírica e posteriormente suportada teoricamente pela Termodinâmica de Gibbs.

Sørensen calculou pH a partir do potencial de uma célula electroquímica (inventadas por A. Volta em 1800) a funcionar em modo potenciométrico (situação de reversibilidade, i.e. corrente nula), constituída por um eléctrodo de calomelanos (Hg , Hg_2Cl_2), introduzido por Ostwald em 1894, sensível a Cl^- , em $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ e um eléctrodo de hidrogénio gasoso (Pt, H_2), sensível a H^+ , desenvolvido por Le Blanc, à pressão de hidrogénio de 1 atm e à temperatura de 18°C , mergulhado na solução cujo pH se pretendia medir:



O contacto entre as duas semi-células é efectuado através de uma ponte salina, \parallel Ponte salina \parallel .

A equação de Nernst, ainda empírica à altura, foi usada como lei analítica para relacionar o potencial medido, E , com o pH da solução onde o eléctrodo gasoso de hidrogénio mergulhava, $(c_{\text{H}})_i$:

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{(c_{\text{H}})_2}{(c_{\text{H}})_1} = \frac{RT}{F} \ln 10 \lg \frac{(c_{\text{H}})_2}{(c_{\text{H}})_1}$$

A letra R é usada para a constante dos gases perfeitos, F é a constante de Faraday e T é a temperatura abso-

luta. $\frac{RT}{F} \ln 10$, variação do potencial quando a concentração de ião hidrogénio varia de uma ordem de grandeza, é conhecida como o declive de Nernst, igual a 59.16 mV a 25°C .

Reconhecendo que nem a equação empírica de Nernst expressa em concentrações, nem a sua correspondente versão termodinâmica exprimindo actividades, levavam em conta a contribuição do potencial residual de junção líquida (diferença de potencial de junção líquida estabelecida em cada uma das duas junções entre o electrólito da ponte e o electrólito de cada semi-célula), Sørensen admitiu que o valor obtido não seria exactamente $\text{pH} = -\log c_{\text{H}}$ nem $\text{pH} = -\log a_{\text{H}}$, mas uma quantidade convencional psH , que encontrou grande aceitação pela comunidade científica.

Para $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$, Sørensen reportou o valor de potencial de célula 0.338 V , em relação ao qual foram atribuídos valores de pH a inúmeras soluções:

$$\text{psH} = \frac{E - 0.338}{0.05916} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

As medições de pH com o eléctrodo gasoso de hidrogénio em base de Pt (ou Pd) são as de mais elevada qualidade metrológica, usadas para atribuição de valores de referência a soluções tampão de pH primários ou secundários (Figura 4).

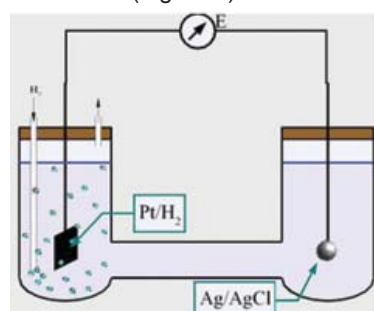
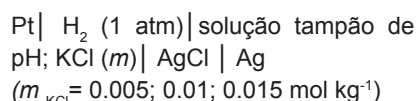
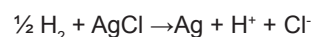


Figura 4 – Representação esquemática de circuito potenciométrico com célula de Harned constituída por eléctrodo gasoso de hidrogénio e eléctrodo de prata/cloreto de prata (adaptado de P. Spitzer, PTB-De)

R. Bates conduziu abundantes estudos sobre soluções tampão de pH por um processo convencional baseado na chamada célula de Harned, sem junção líquida:



a que corresponde a reacção de célula



O potencial de célula, E , permite calcular a função de acidez $\text{p}(a_{\text{H}}a_{\text{Cl}})$

$$\text{p}(a_{\text{H}}a_{\text{Cl}}) = -\lg(a_{\text{H}}a_{\text{Cl}}) = (E - E^\circ)/[(RT/F) \ln 10] + \lg(m_{\text{Cl}}/m^\circ)$$

que, por um processo convencional, que recorre ao modelo de Debye-Hückel, com a convenção de Bates-Guggenheim, de soluções electrolíticas de força iónica inferior a 0.1 mol kg^{-1} , conduz ao pH da solução tampão em estudo, $\text{pH} = \text{paH}$.

As letras têm o significado usual, sendo m para concentração e a para actividade. E° é o potencial correspondente a uma célula contendo HCl em condições padrão, de actividade unitária.

A utilização do eléctrodo gasoso de hidrogénio, em rotina, além de pouco prática, pode ser mesmo inviável pela presença de interferentes.

A investigação sobre materiais sensíveis a hidrogenião levou a eleger o vidro Cremer, 1906, como alternativa prática aconselhada na grande maioria das situações, o que deu origem à ampla utilização de eléctrodos de vidro indicadores de pH. Durante muitos anos, o vidro Corning 015, com a composição Na_2O (21.4 mol%), CaO (6.4%), e SiO_2 (72.2%), foi considerado o melhor eléctrodo de vidro com resposta idêntica ao eléctrodo gasoso de hidrogénio para soluções de pH entre 1 e 9, conforme a equação de Nernst. Apesar de investimento no estudo de outros vidros que pudessem observar a resposta teórica em todas as soluções e em toda a gama de valores práticos de pH tal não foi atingido. Existem desvios na zonas ácida e alcalina, estes explicados por selectividade do vidro não só aos iões hidrogénio, mas também aos iões alcalinos e alcalino-terrosos.

Um eléctrodo de vidro é geralmente constituído por uma membrana de cerca de 0.2 mm de espessura, geralmente esférica, soprada de vidro de sílica com óxidos metálicos que lhe

conferem uma estrutura menos compacta, mais condutora, selada num tubo de vidro isolador. Mergulhando a esfera em água há novas quebras de ligação na estrutura do vidro e os espaços são preenchidos com água e os seus iões; há um aumento visível de dimensão da esfera, que corresponde a ter-se formado uma camada gelatinosa onde existe um potencial de iões hidrogénio, que confere ao eléctrodo a capacidade de estabelecer diferenças de potencial com iões hidrogénio existentes nas soluções aquosas em que mergulhe. A esfera de vidro tem duas superfícies, uma externa, e uma interna em contacto com uma solução aquosa de pH constante, 0.1 mol dm^{-3} HCl, em que mergulha um eléctrodo de referência interno de prata/cloreto de prata, destinado a um potencial constante e a permitir estabelecer ligação eléctrica com o circuito eléctrico de medição. O eléctrodo de vidro simples é, afinal uma montagem de eléctrodos:



Representação convencional do
Eléctrodo de vidro simples

A medição de qualquer potencial é sempre efectuada relativamente a um eléctrodo de referência externa, geralmente outro eléctrodo de prata/cloreto de prata. As medições práticas de pH, resultam de medidas de potencial de células onde há normalmente uma junção líquida¹¹, entre os electrólitos das semi-células de cada um dos dois eléctrodos,

Eléctrodo de vidro | solução cujo pH se pretende medir¹¹ | KCl $\geq 3.5 \text{ mol dm}^{-3}$ | Ag,AgCl

Conjuntos com os dois eléctrodos acoplados numa mesma montagem, designados por eléctrodos de vidro combinados, existem no comércio das várias marcas e são de ampla utilização, Figura 5.

Atendendo à elevada resistência dos eléctrodos de vidro, da ordem das dezenas ou centenas de $\text{M}\Omega$, a avaliação quantitativa de pH carece de circuitos de medição com amplificação de corrente, o que constituiu um atraso na utilização da técnica potenciométrica. Um aparelho medidor de

pH desenvolvido por Arnold Beckman (1935) contribuiu para divulgar um método de medição que é ao mesmo tempo de simples execução em rotina e de qualidade adequada para as áreas de investigação científica em que são feitos estudos em função do pH do meio.

Medições com aparelhos medidores de pH requerem calibração experimental. A calibração é feita fazendo corresponder os valores medidos de potencial da célula e o pH conhecido das soluções tampão de referência comerciais certificadas, mais ou menos adequadas ao problema analítico em estudo. Na generalidade das situações, a calibração é efectuada com dois ou mais dos tampões vulgarmente conhecidos como “tampões NIST”, por alusão a uma das mais prestigiadas instituições que os produz e comercializa. Em diferentes sectores de actividade, por exemplo análises clínicas, são usadas soluções tampão de referência convencionalmente seleccionadas.

Matrizes complexas de elevada força iónica e/ou contendo proteínas, são

exemplos de situações em que a investigação científica procura ainda respostas plenamente satisfatórias.

No entanto, o facto de existirem aparelhos medidores de pH de preço acessível, sensíveis, robustos e cuja utilização não exige grande formação técnica, teve como consequência a generalização, ou mesmo banalização, da medição de pH, não acompanhada da compreensão das limitações da aplicabilidade do método e da compreensão do significado correcto da grandeza.

Sendo pH o parâmetro químico mais medido, é também, e até por isso, um tema em que é muitas vezes enganadora a ideia de que tudo é simples e sabido. Por ocasião da celebração do primeiro centenário da introdução do conceito de pH por Sørensen, continua a ser pertinente a citação de G. Mattock, 1963,

“...pH measurement is often deceptively easy ... pH measurement can also be exasperatingly difficult.”

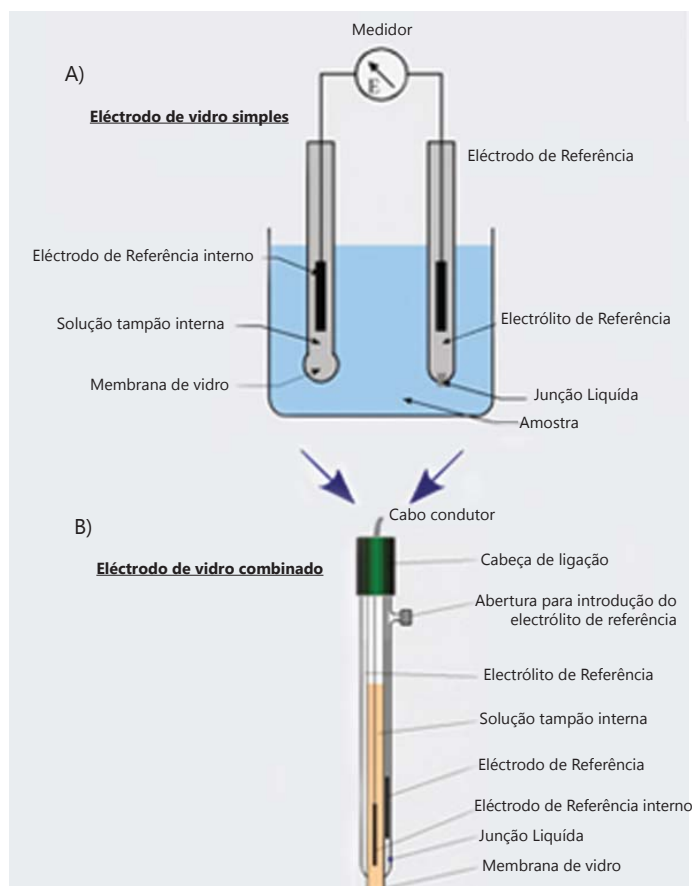


Figura 5 – Esquema do Eléctrodo de vidro, **A)** simples, com eléctrodo de referência externo; **B)** combinado, com eléctrodo de referência acoplado (adaptado de P. Spitzer, PTB-De)