

FCAV/ UNESP Jaboticabal

Disciplina: Química Fisiológica

Assunto: Solução Tampão

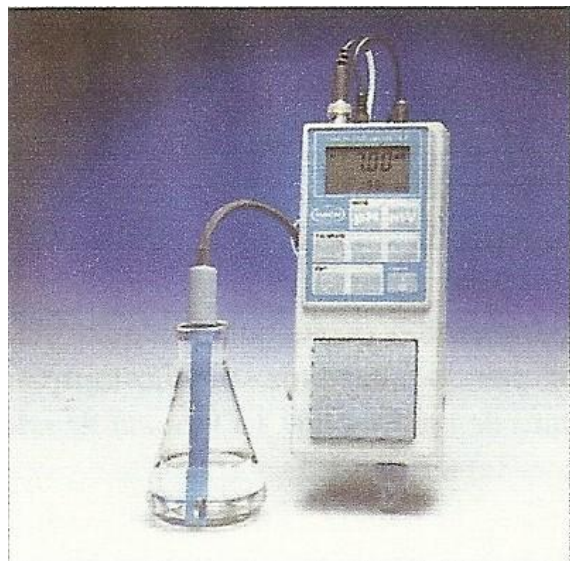
Docente: Prof^a. Dr^a. Luciana M. Saran

1. INTRODUÇÃO

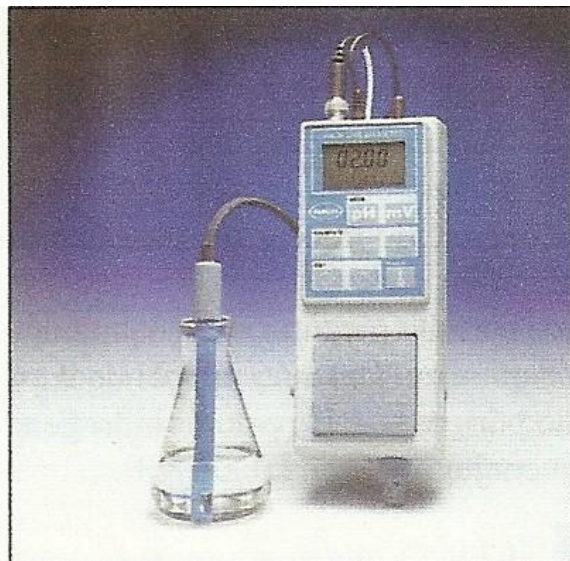
- ✓ Por que a adição de 0,01 mol de HCl à 1L de sangue humano, altera o pH do mesmo em apenas 0,1 unidade?
- ✓ O que ocorre com o pH da água pura:
 - ao adicionarmos 0,01 mol de HCl/ L de água?
 - ou
 - ao adicionarmos 0,01 mol de NaOH/ L de água?

ADIÇÃO DE HCl E NaOH À ÁGUA PURA

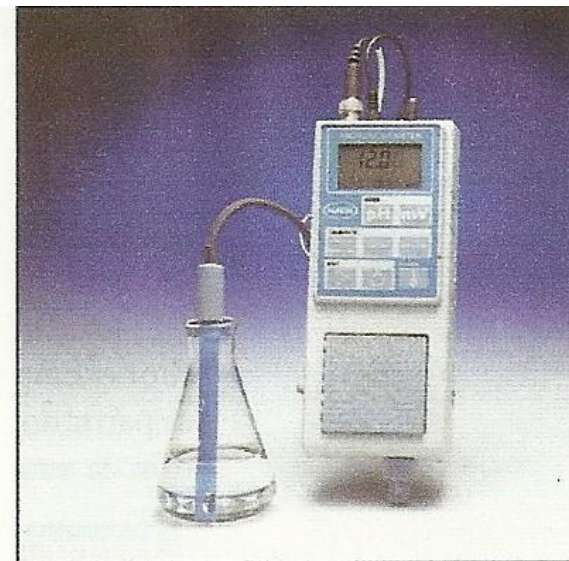
- ✓ O pH da água pura é 7,0 (a).
- ✓ A adição de 0,01 mol de HCl a 1 L de água pura faz o pH baixar para 2,00 (b).
- ✓ A adição de 0,01 mol de NaOH a 1 L de água pura faz o pH subir para 12,00 (c).



(a) pH 7,00



(b) pH 2,00



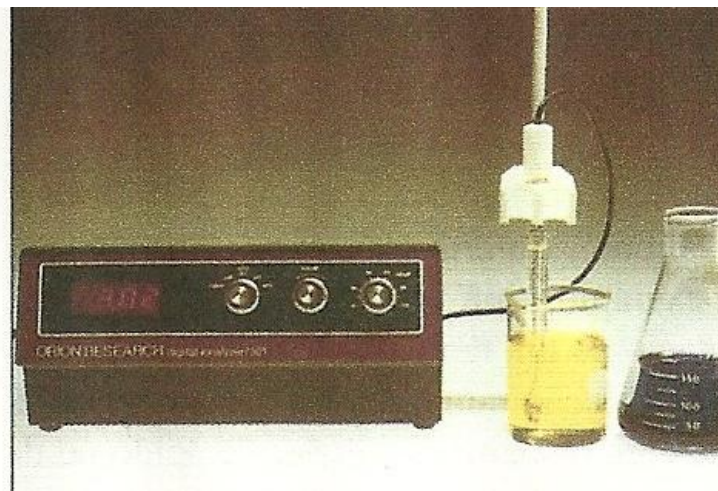
(c) pH 12,00

EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁCIDO A UM TAMPÃO

- ✓ **No Erlenmeyer:** solução tampão de pH 7,40, (o mesmo pH do sangue humano) + verde de bromocresol (um indicador ácido-base, que é azul em pH 7,40).
- ✓ **Em (a):** solução tampão de pH 7,40 + verde de bromocresol + 5,00 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹.
- ✓ **Em (b):** água pura + verde de bromocresol + 5,00 mL de HCl 0,10 mol L⁻¹.



(a) pH 7,40 → 6,75



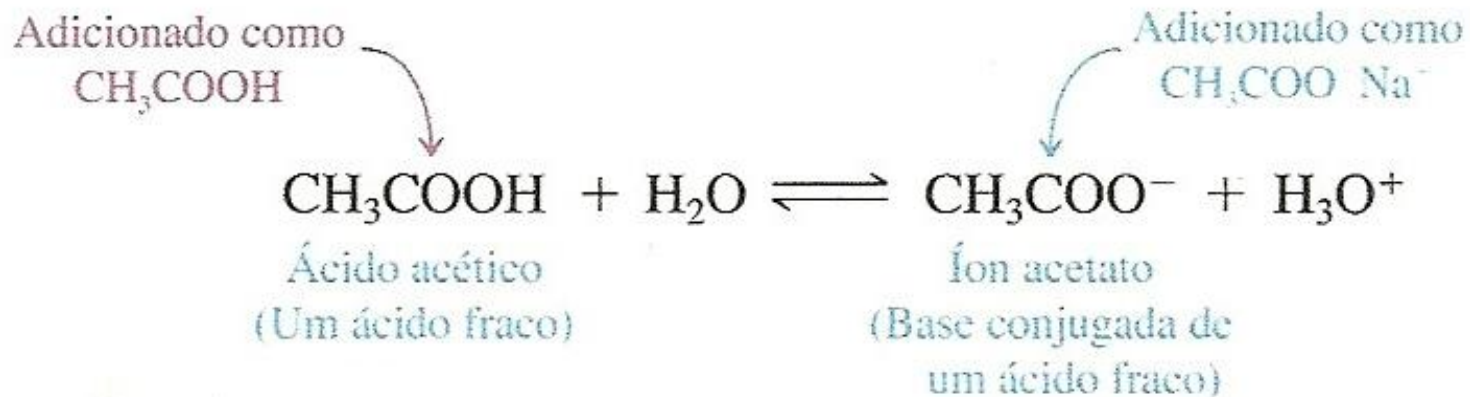
(b) pH 7,00 → 3,02

2. SOLUÇÃO TAMPÃO

- ✓ Um ***tampão*** ou ***solução tampão*** é uma solução cujo pH varia muito pouco quando pequenas quantidades de íons H_3O^+ e OH^- são adicionadas a ela.
- ✓ **Composição:** em geral, os tampões são constituídos por quantidades aproximadamente iguais de um ácido fraco e sua base conjugada.

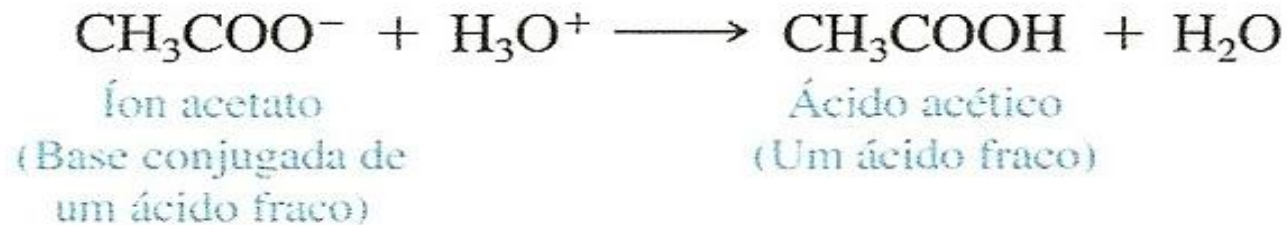
2. SOLUÇÃO TAMPÃO

- ✓ **EXEMPLO:** a dissolução de 1,0 mol de ácido acético (um ácido fraco) e 1,0 mol de sua base conjugada (na forma de acetato de sódio, CH_3COONa) em 1,0 L de água, resultará numa solução tampão, na qual está presente o equilíbrio a seguir.



3. MECANISMOS DE AÇÃO DE UM TAMPÃO

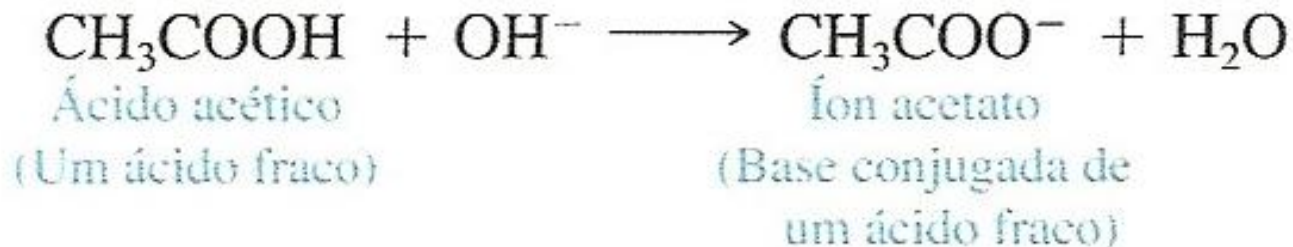
- ✓ Consideremos como exemplo um tampão de ácido acético-acetato de sódio.
- ✓ Comportamento do tampão frente a adição de um ácido, como por exemplo HCl:



- ✓ Os íons H_3O^+ adicionados vão reagir com os íons CH_3COO^- e serão removidos da solução.

3. MECANISMOS DE AÇÃO DE UM TAMPÃO

- ✓ Consideremos como exemplo um tampão de ácido acético-acetato de sódio.
- ✓ Comportamento do tampão frente a adição de uma base, como por exemplo NaOH:



- ✓ Os íons OH^- adicionados vão reagir com as moléculas de CH_3COOH e serão removidos da solução.

4. CAPACIDADE TAMPONANTE

- ✓ A **capacidade tamponante** é a quantidade de íons hidrônio ou hidróxido que um tampão pode absorver sem uma mudança significativa em seu pH.
- ✓ A capacidade tamponante de uma solução tampão depende:
 - do pH relativo ao seu pK_a ;
 - da concentração do tampão.

4. CAPACIDADE TAMPONANTE

4.1. Influência do pH:

- ✓ Quanto mais próximo o pH do tampão estiver do pK_a do ácido fraco, melhor a capacidade tamponante da solução tampão, ou seja, esta poderá resistir a variações no pH com a adição de ácidos ou bases.
- ✓ Um tampão eficaz tem $pH = pK_a \pm 1$.
- ✓ **EXEMPLO:** para o ácido acético $pK_a = 4,75$. Portanto, uma solução de ácido acético e acetato de sódio funcionará como um tampão eficaz na faixa de pH de 3,75 – 5,75.

4. CAPACIDADE TAMPONANTE

4.1. Influência do pH:

- ✓ Quando o pH da solução tampão for igual ao pK_a do ácido a solução terá igual capacidade em relação às adições de ácido ou de base.
- ✓ Se o pH do tampão estiver abaixo do pK_a , a capacidade tamponante do ácido será maior que a capacidade tamponante da base.

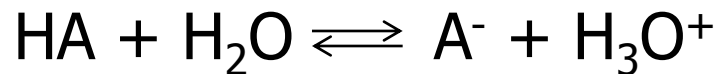
4. CAPACIDADE TAMPONANTE

4.2. Influência da concentração:

- ✓ Quanto maior a concentração do ácido fraco e sua base conjugada, maior a capacidade tamponante.
- ✓ **EXEMPLO:** podemos preparar uma solução tampão dissolvendo 1,0 mol de CH_3COONa e de CH_3COOH em 1L de água ou então usar somente 0,10 mol de cada. Entretanto, a primeira solução tampão tem uma capacidade tamponante dez vezes maior do que a segunda.

5. CÁLCULO DO pH DE UM TAMPÃO

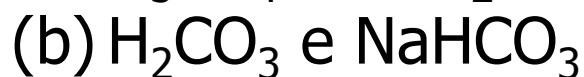
- ✓ O cálculo do pH de uma solução tampão é realizado a partir da equação de **Henderson-Hasselbach**.
- ✓ A equação de Henderson-Hasselbach é uma relação matemática entre o pH, o pK_a de um ácido fraco e as concentrações do ácido fraco e sua base conjugada.
- ✓ Supondo um ácido fraco HA e sua base conjugada A^- :



$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \qquad pH = pK_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Equação de Henderson-Hasselbach

EXERCÍCIO 1: Qual é o pH de uma solução tampão que contém quantidades equimolares das espécies químicas a seguir?



Fórmula	Nome	K_a
H_3PO_4	Ácido fosfórico	$7,5 \times 10^{-3}$
HCOOH	Ácido fórmico	$1,8 \times 10^{-4}$
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	Ácido láctico	$1,4 \times 10^{-4}$
CH_3COOH	Ácido acético	$1,8 \times 10^{-5}$
H_2CO_3	Ácido carbônico	$4,3 \times 10^{-7}$
H_2PO_4^-	Íon di-hidrogenofosfato	$6,2 \times 10^{-8}$
H_3BO_3	Ácido bórico	$7,3 \times 10^{-10}$
NH_4^+	Íon amônio	$5,6 \times 10^{-10}$
HCN	Ácido cianídrico	$4,9 \times 10^{-10}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	Fenol	$1,3 \times 10^{-10}$
HCO_3^-	Íon bicarbonato	$5,6 \times 10^{-11}$
HPO_4^{2-}	Íon hidrogenofosfato	$2,2 \times 10^{-13}$

EXERCÍCIO 2: Considerando quantidades equimolares do ácido e da sua base conjugada, preveja a região de pH na qual cada um dos tampões a seguir será eficaz.

(a) Nitrito de sódio e ácido nitroso;

(b) Benzoato de sódio e ácido benzóico;

(c) Carbonato de sódio e bicarbonato de sódio;

(d) Hidrogenofosfato de potássio e dihidrogenofosfato de potássio;

(e) Amônia e cloreto de amônio;

(f) Hidroxilamina e cloreto de hidroxilamônio.

Espécie Química	Constante de Ionização
HNO_2	$K_a = 4,3 \times 10^{-4}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$K_a = 6,5 \times 10^{-5}$
HCO_3^-	$K_a = 4,8 \times 10^{-11}$
NH_3	$K_b = 1,8 \times 10^{-5}$
NH_2OH	$K_b = 1,1 \times 10^{-8}$
H_2PO_4^-	$K_a = 6,2 \times 10^{-8}$

EXERCÍCIO 3: Calcule o pH de um tampão constituído por CH_3COONa $0,040 \text{ mol L}^{-1}$ e CH_3COOH $0,080 \text{ mol L}^{-1}$.

EXERCÍCIO 4: Considere a adição de 1,2 g de NaOH à 500 mL do tampão descrito no exercício 3 e calcule o pH da solução resultante.

6. TAMPÕES SANGUÍNEOS

- ✓ pH médio do sangue = 7,4;
- ✓ pH < 6,8 ou pH > 7,8 \Rightarrow poderá causar morte;
- ✓ Manutenção do pH sanguíneo: depende de três sistemas de tamponagem (carbonato, fosfato e proteínas);
- ✓ Tampão carbonato:
 - composição: H_2CO_3 ($\text{pK}_a = 6,37$) e HCO_3^- ;
 - proporção $[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$ em torno de 10:1, para manutenção do pH sanguíneo em 7,4.

6. TAMPÕES SANGUÍNEOS

✓ Tampão fosfato:

- composição: íons hidrogenofosfato, HPO_4^{2-} e dihidrogenofosfato, H_2PO_4^- ($\text{pK}_a = 7,21$);
- proporção $[\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ em torno de 1,6:1, para manutenção do pH sanguíneo em 7,4.

7. TAMPÕES BIOQUÍMICOS

- ✓ Limitações de vários tampões preparados para uso em laboratórios:
 - variação significativa do pH, em função da diluição da solução ou de alteração da temperatura;
 - permeiam células em solução, alterando a química do interior das mesmas.
- ✓ Tampões que consistem em *zwitterions* (moléculas com cargas positivas e negativas) não apresentam as limitações acima.

7. TAMPÕES BIOQUÍMICOS

✓ Apresentam nomes complicados, que em função disso são abreviados.

✓ **Exs.:**

N-*tris*[hidroximetil]aminoetano \Rightarrow abreviado como TRIS

N-*tris*[hidroximetil]metil-2-aminoetano sulfonato \Rightarrow TES

N-2-hidroxietilpiperazina-N'-2-etano sulfonato \Rightarrow HEPES

3-[N-morfolino]propano-ácido sulfônico \Rightarrow MOPS

Piperazina-N,N'-bis[ácido 2-etanossulfônico] \Rightarrow PIPES

Forma ácida e forma básica de alguns tampões bioquímicos.

Forma ácida		Forma básica	pK _a
TRIS — H ⁺ (forma protonada) (HOCH ₂) ₃ CNH ₃ ⁺	N — <i>tris</i> [hidroximetil]aminometano] (TRIS) \rightleftharpoons	TRIS* (amina livre) (HOCH ₂) ₃ CNH ₂	8,3
⁻ TES — H ⁺ (forma zwitteriônica) (HOCH ₂) ₃ CNH ₂ ⁺ CH ₂ CH ₂ SO ₃ ⁻	N — <i>tris</i> [hidroximetil]metil-2- aminoetano sulfonato (TES) \rightleftharpoons	⁻ TES (forma aniônica) (HOCH ₂) ₃ CNHCH ₂ CH ₂ SO ₃ ⁻	7,55
⁻ HEPES — H ⁺ (forma zwitteriônica) \rightleftharpoons	N — 2 — hidroxietilpiperazina-N'-2- etano sulfonato (HEPES) \rightleftharpoons	⁻ HEPES (forma aniônica) \rightleftharpoons	7,55
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$	3 — [N — morfolino]propano- ácido sulfônico (MOPS) \rightleftharpoons	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$	
⁻ MOPS — H ⁺ (forma zwitteriônica) \rightleftharpoons	3 — [N — morfolino]propano- ácido sulfônico (MOPS) \rightleftharpoons	⁻ MOPS (forma aniônica) \rightleftharpoons	7,2
$\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$	3 — [N — morfolino]propano- ácido sulfônico (MOPS) \rightleftharpoons	$\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$	
2-PIPES — H ⁺ (diânion protonado) \rightleftharpoons	Piperazina — N,N'- <i>bis</i> [ácido 2-etanosulfônico] (PIPES) \rightleftharpoons	2-PIPES (diânion) \rightleftharpoons	6,8
$^-\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$	Piperazina — N,N'- <i>bis</i> [ácido 2-etanosulfônico] (PIPES) \rightleftharpoons	$^-\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$	

*Note que o TRIS não é um zwitterion.