

Fleming @FMRP - 1953



pH e soluções tampão

Profa Tie Koide
Departamento de Bioquímica e Imunologia - FMRP

Aula baseada em:
"Acids, buffers and pH: some basic chemistry for biological sciences"
Terry Platt, Department of Biology, University of Rochester

"One headache after another: Biochemistry edition"
Ann Taylor, Chemistry Department, Wabash College
William Cliff , Biology Department, Niagara University

<http://sciencecases.lib.buffalo.edu/cs/>
National Center for Case Study Teaching in Science (NCCSTS)



Poll

Um ácido é um composto que em solução aquosa:

doa um próton

doa um elétron

recebe um próton

recebe um elétron

nenhuma das anteriores

O que é um ácido?

Um ácido é uma substância que, quando dissolvida em água, libera prótons

O grau de dissociação, ou seja, a quantidade de prótons liberada comparada com a quantidade total do composto é uma medida da "força" do ácido

Exemplo: HCl é um ácido forte, ele se dissocia completamente em água gerando $[H^+]$ e $[Cl^-]$.

A acidez pode ser medida em uma escala chamada pH (ou, de forma mais assustadora: o logaritmo negativo da concentração de íons H^+)



Poll

Numa solução aquosa onde a concentração de $H^+ = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$, a concentração de OH^- deve ser:

$14 \times 10^{-6} \text{ M}$

$1 \times 10^{-6} \text{ M}$

$1 \times 10^{-7} \text{ M}$

$1 \times 10^{-8} \text{ M}$

$14 \times 10^{-8} \text{ M}$



$$K_{eq} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_{eq} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{55.5M} \quad \leftarrow \begin{array}{l} \text{Água pura} \\ 25^\circ\text{C} \end{array}$$

$$(55.5M)(K_{eq}) = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w \quad \begin{array}{l} \text{Produto} \\ \text{iônico} \end{array}$$

$$\begin{aligned} K_w &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] \\ &= (55.5M)(1.8 * 10^{-16}) \\ &= 1.0 * 10^{-14} M^2 \end{aligned}$$

25°C

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 * 10^{-14} M^2$$

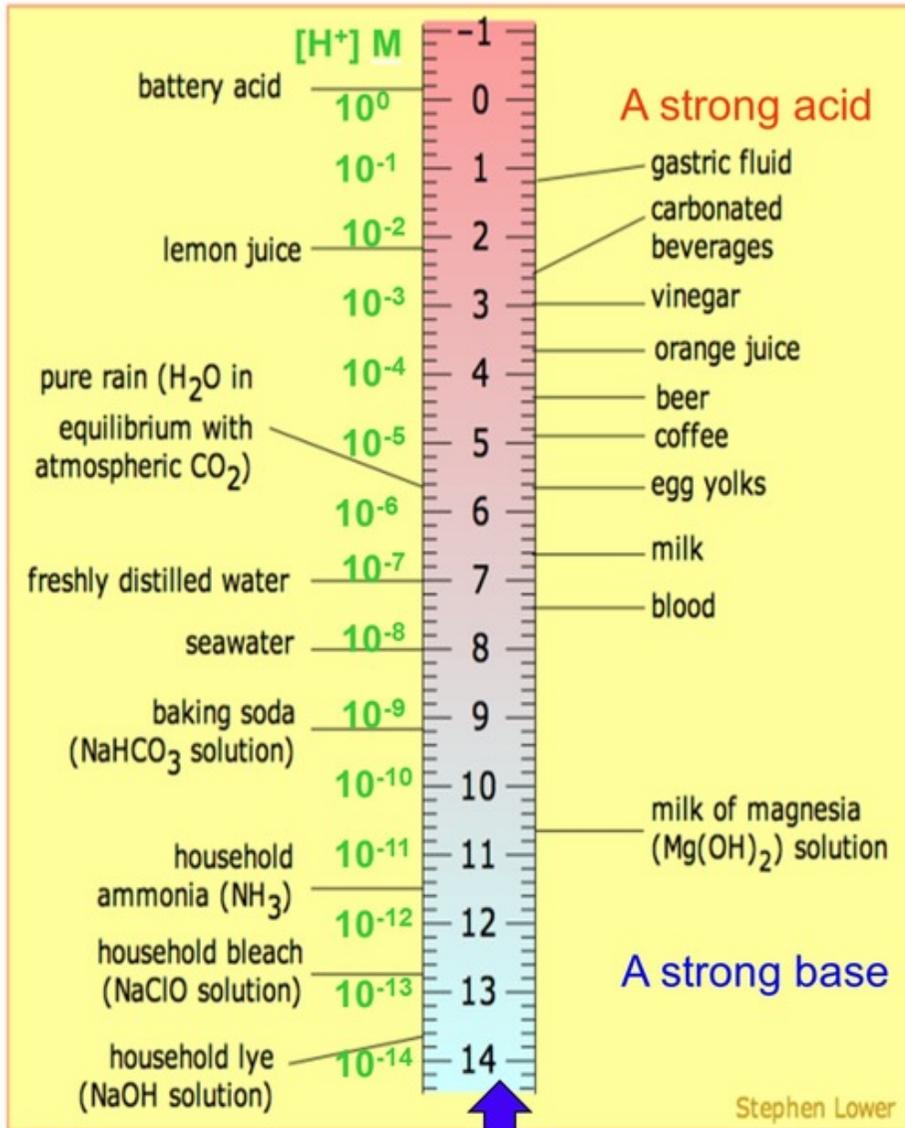
pH NEUTRO

$$K_w = [H^+][OH^-] = [H^+]^2$$

$$[H^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1 * 10^{-14} M^2}$$

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} M$$

pH



- A maioria das células é capaz de funcionar em uma faixa de pH estreita.
- A [H⁺] é importante, explícita ou implicitamente em muitos tópicos em biologia
- A [H⁺] é controlada em todos os organismos e experimentos bioquímicos.
- Cada unidade de pH representa uma diferença de 10x na [H⁺].

A escala de pH vai de 0 to 14: $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$

O problema conceitual com pH

Como está em escala logarítmica, não faz "sentido" para nossos cérebros..

Cada diferença de 10 vezes na $[H^+]$: 1.0 unidade de pH

Cada diferença 2 vezes na $[H^+]$: 0.3 unidades de pH

Assim, mesmo diferenças pequenas na escala de pH pode ter efeitos biológicos profundos...



experiência do sopro mágico



A hidratação do dióxido de carbono em água



Quando o dióxido de carbono entra em solução, é gerado o ácido carbônico.

O ácido carbônico se dissocia parcialmente, liberando prótons

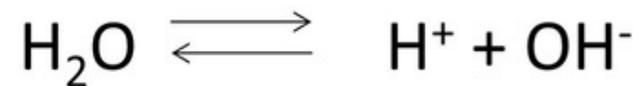
CO₂ em água – ácido fraco!

Mas o que é um ácido fraco?

- Liberam prótons, mas somente uma pequena fração das moléculas se dissocia
- 1 M HCl - pH = 0
- 1 M ácido acético pH = 2.4



$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$



$$K_{eq} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Ácidos fracos estão em equilíbrio com as espécies ionizadas

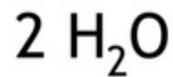
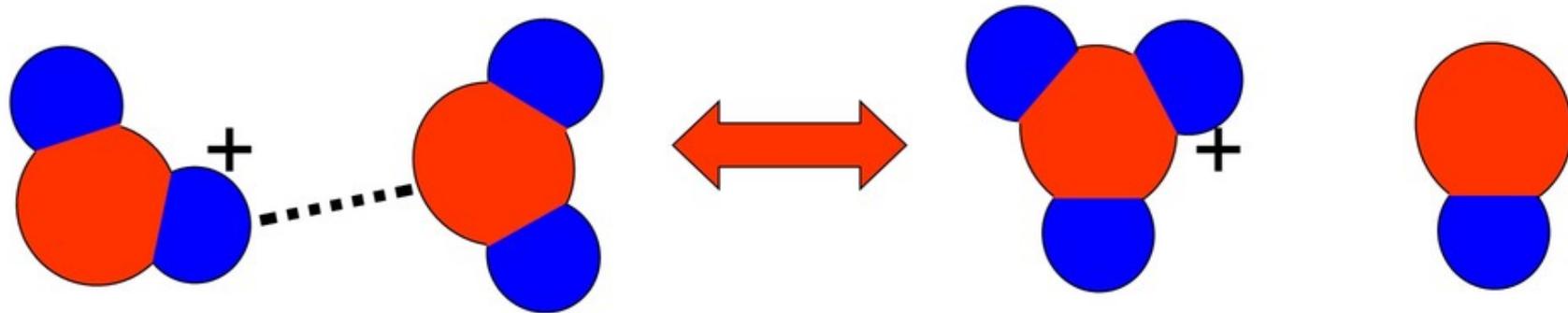
Constante de equilíbrio!



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

4

Água: um ácido muito fraco



Em equilíbrio

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 0.0000001 \text{ M} = 10^{-7} \text{ M} = \text{pH } 7$$

Somente duas de cada 10^9 (1 billion) moléculas em água pura estão ionizadas em um dado instante

5

Constantes de equilíbrio para comparação

• Água: $K_{eq} = 1.8 \times 10^{-16}$

Ácido acético $K_{eq} = 1.7 \times 10^{-5}$

Diferença de 100 bilhões...

Ainda assim, de cada 1000 moléculas de ácido acético em uma solução 1M, somente 4 estão ionizadas

Para os sistemas biológicos:

- Ionização de um ácido forte é **MUITO GRANDE!!!**
- Ionização da água é
 - Muito pequena!!!
- Ionização de um ácido fraco é justamente o que precisamos!!!

7

Mas o problema de Maria é com um ácido fraco...

- Ela ingeriu muitos comprimidos de aspirina (ácido acetilsalicílico), o que levou-a para a unidade de emergência
- A faixa de pH sanguíneo em que os seres humanos sobrevivem é entre 6.8 e 8.0 aproximadamente.
- Fora desta faixa: coma e morte
- O tratamento rápido de Maria é crucial!



Poll

O pH do sangue de Maria ao chegar na unidade de emergência era 6.8. O pH normal do sangue é 7.4. A concentração de H^+ no sangue de Maria difere do normal em quantas vezes?

0.25

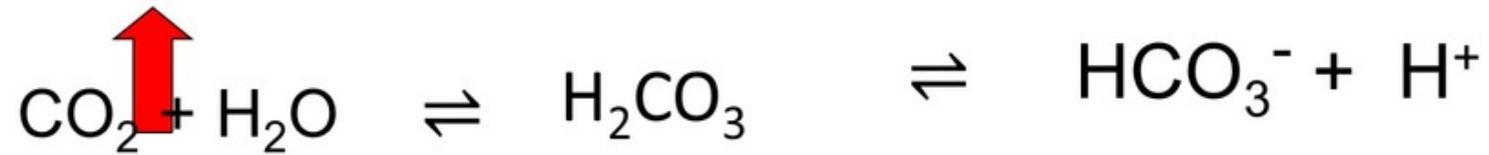
0.5

0.6

2.0

4.0

E se você pudesse reverter isso... removendo
 CO_2 ?





Fill in the Blanks

H₂CO₃

ácida

aumenta

esquerda

CO₂

H⁺

A medida que o _____ sai da solução, _____ é utilizado, deslocando o equilíbrio para a _____, utilizando os _____. Assim a solução fica menos _____, ou seja, o pH _____.



Poll

Quando Maria chega na unidade de emergência, mesmo estando em comatose, ela está com a respiração acelerada e profunda. Por que?

A aspirina inibiu a sua capacidade de utilizar o oxigênio de forma efetiva

O seu corpo está tentando se livrar do CO₂

ela está com falta de ar por tudo que ela passou

A sua hemoglobina não consegue transportar o oxigênio em pH baixo

Infelizmente, a respiração acelerada de Maria não está adiantando muito..

- Pense na aspirina (ácido acetilsalicílico) na sua corrente sanguínea e o equilíbrio entre a sua forma dissociada e não dissociada
- A medida que os prótons são removidos da solução pela sua respiração acelerada, existe um reservatório para outros prótons?



Poll

Uma alternativa para elevar o pH do sangue de Maria seria:

adicionar HCl

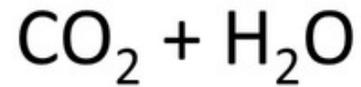
adicionar ácido acetilsalicílico

adicionar fosfato

adicionar bicarbonato

adicionar NaOH

Por que o bicarbonato ajuda?





Fill in the Blanks

aumentando

prótons

acidez

CO₂

esquerda

bicarbonato

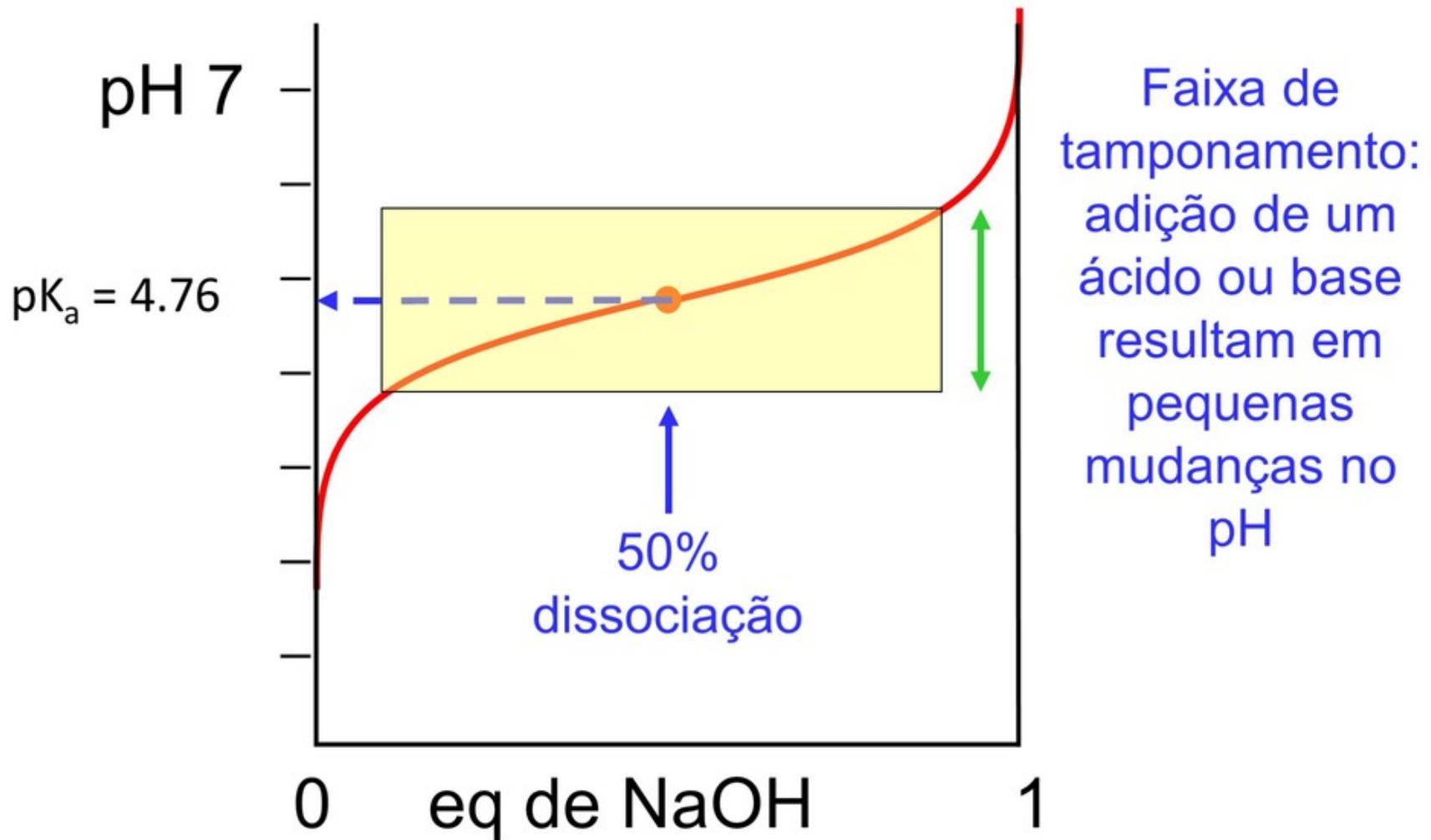
A adição de um excesso de _____ vai retirar os _____ livres, deslocando o equilíbrio para _____. Isto vai reduzir a _____, _____ o pH e o _____ produzido vai ser liberado pelos pulmões. E isto vai fazer Maria sentir-se muito melhor!!!

Ácidos fracos, bases conjugadas e tampões

- Ácidos fracos tem uma tendência modesta de liberar seus prótons
- Quando isso acontece, o ânion correspondente se torna um possível acceptor de prótons e é chamado de base conjugada
- As propriedades de um tampão dependem do balanço entre um ácido fraco e sua base conjugada

15

Titulação do ácido acético com NaOH

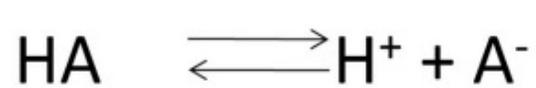


Como isso salvou a vida de Maria?

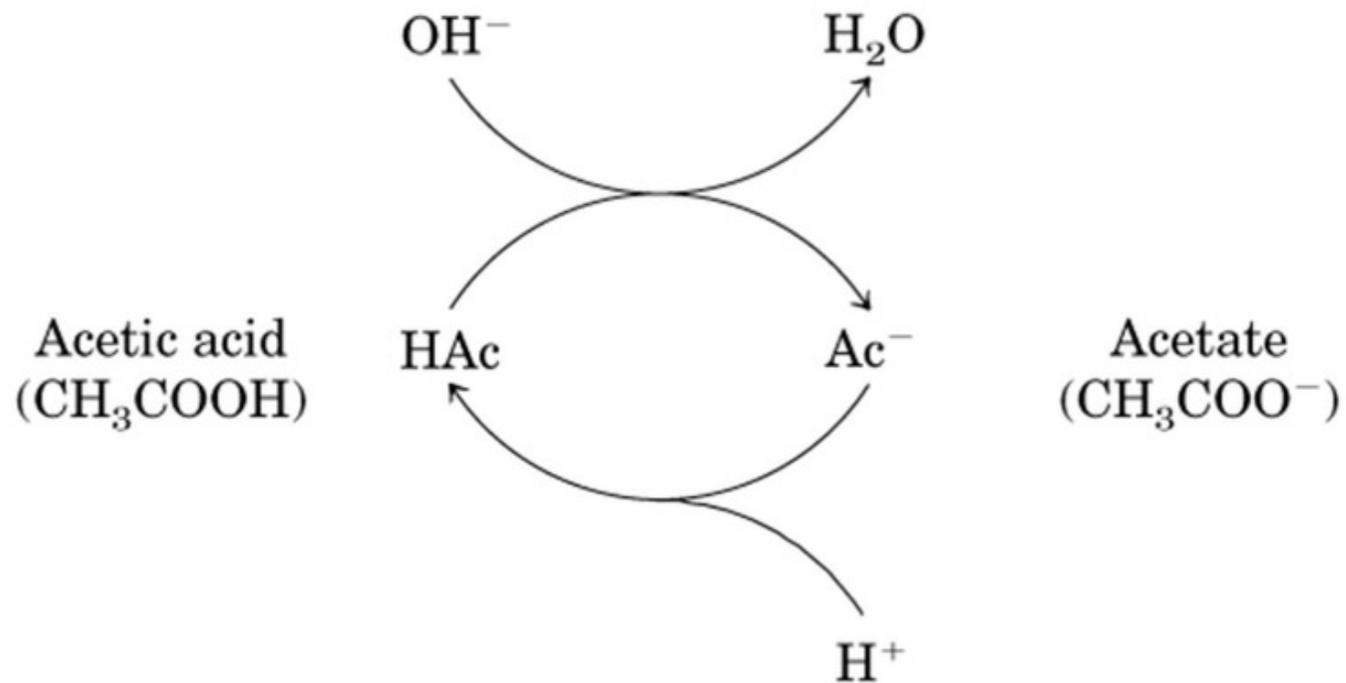
- Um tampão é uma solução de um ácido fraco e sua base conjugada que resiste a mudanças de pH
- Um tampão funciona em uma determinada faixa, onde a quantidade de ácido não dissociado é aproximadamente igual ao de base conjugada
- Isto permite “retirar” o excesso de prótons (ácido) ou excesso de base

17

- O controle do pH é importante, visto que muitas enzimas funcionam de forma ótima em uma estreita faixa de pH
- A capacidade de tamponamento é essencial para o funcionamento dos organismos, protegendo contra mudanças indesejáveis no pH
- Muitos compostos e macromoléculas além do bicarbonato podem servir como tampões, como por exemplo as proteínas



$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

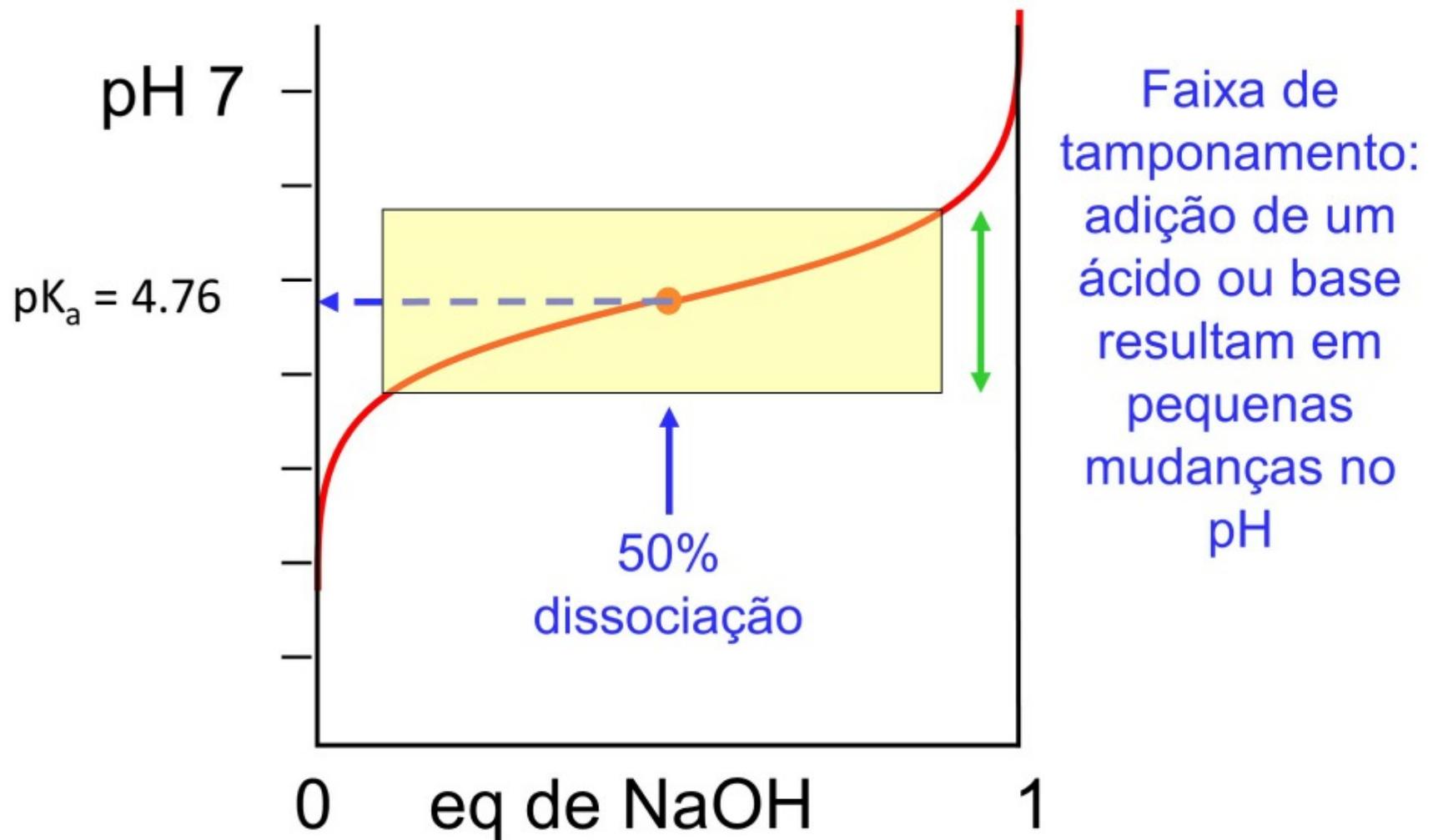


$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

Tampão

- Capaz de prevenir grandes alterações de pH
- Constituído por um ácido fraco e sua base conjugada
- Feito pela mistura de um ácido fraco com seu sal, ou pela titulação de um ácido fraco com uma base forte

Titulação do ácido acético com NaOH

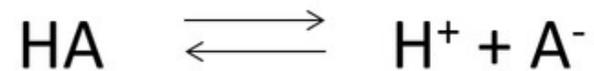


Ácidos e Bases

Definição de Brønsted & Lowry

Ácido: capaz de doar H^+

Base: capaz de receber H^+



$$K_{eq} = \frac{[H^+][A]}{[HA]} = K_a$$

Constante de dissociação

$$pK_a = \log \frac{1}{K_a} = -\log K_a$$



Fill in the Blanks

MAIOR

FORTE

FRACO

MAIOR

Quanto _____ o K_a , mais _____ é o ácido.

Quanto _____ o pK_a , mais _____ é o ácido.

$$K_a = \frac{[H^+][A]}{[HA]}$$

$$K_a = \frac{[H^+][A]}{[HA]}$$

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$\underline{\log[H^+]} = \underline{\log K_a} + \underline{\log \frac{[HA]}{[A^-]}}$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$\underline{\log[H^+]} = \underline{\log K_a} + \underline{\log \frac{[HA]}{[A^-]}}$$

$$\log[H^+] = \log K_a - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$\log[H^+] = \log K_a + \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$\log[H^+] = \log K_a - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$-\log[H^+] = -\log K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$\log[H^+] = \log K_a + \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$\log[H^+] = \log K_a - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$-\log[H^+] = -\log K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Equação de Henderson- Hasselbach

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

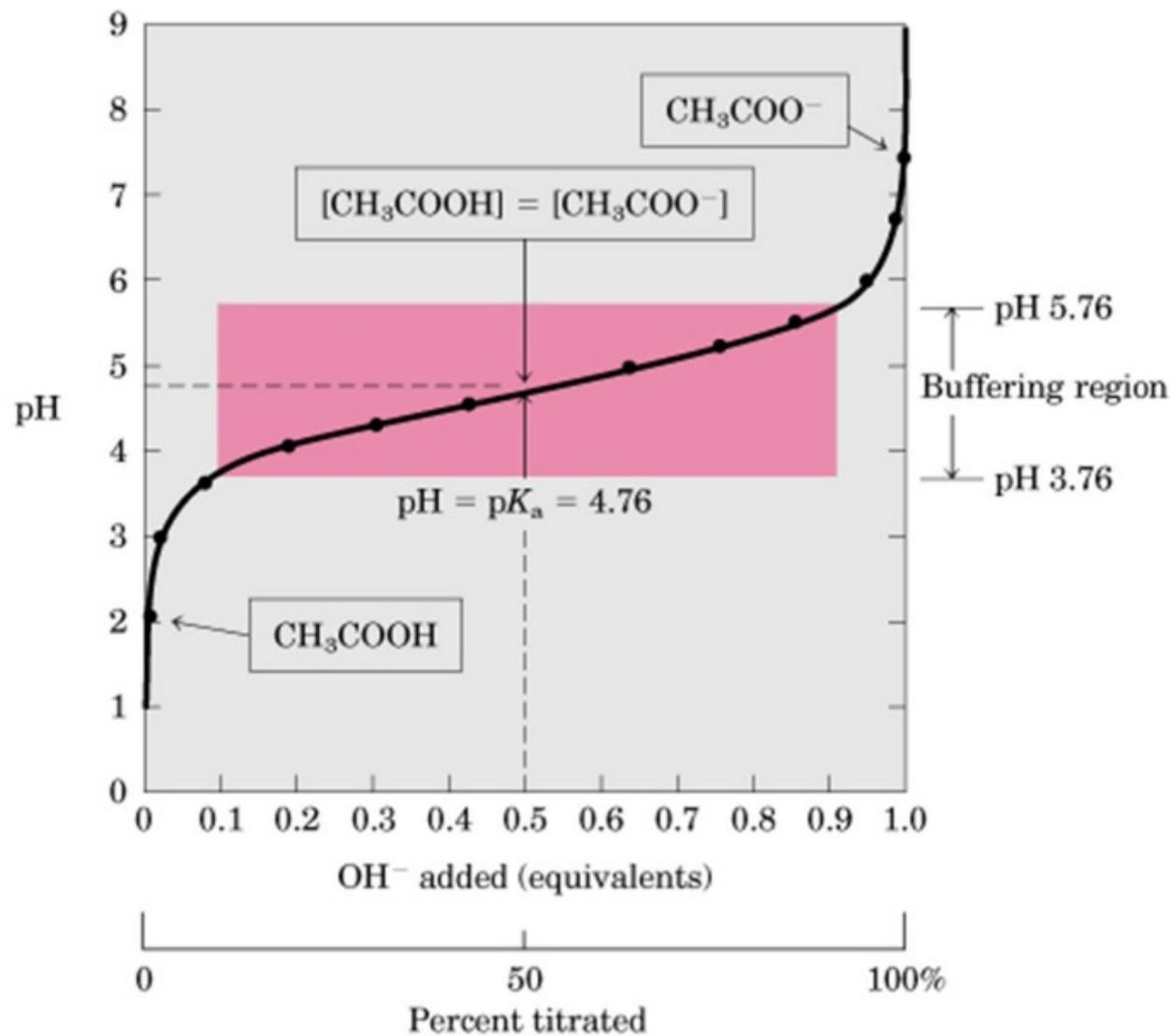
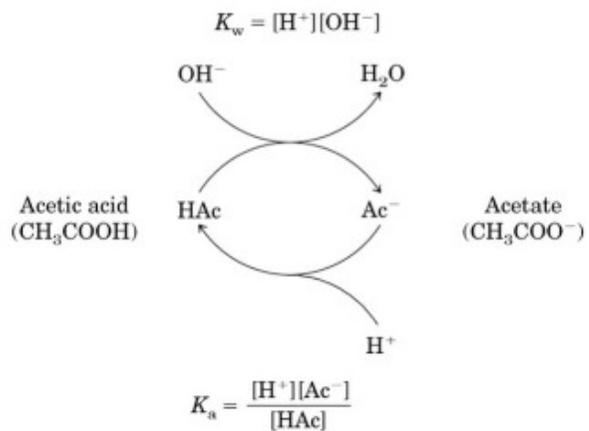
$$\log[H^+] = \log K_a + \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$\log[H^+] = \log K_a - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

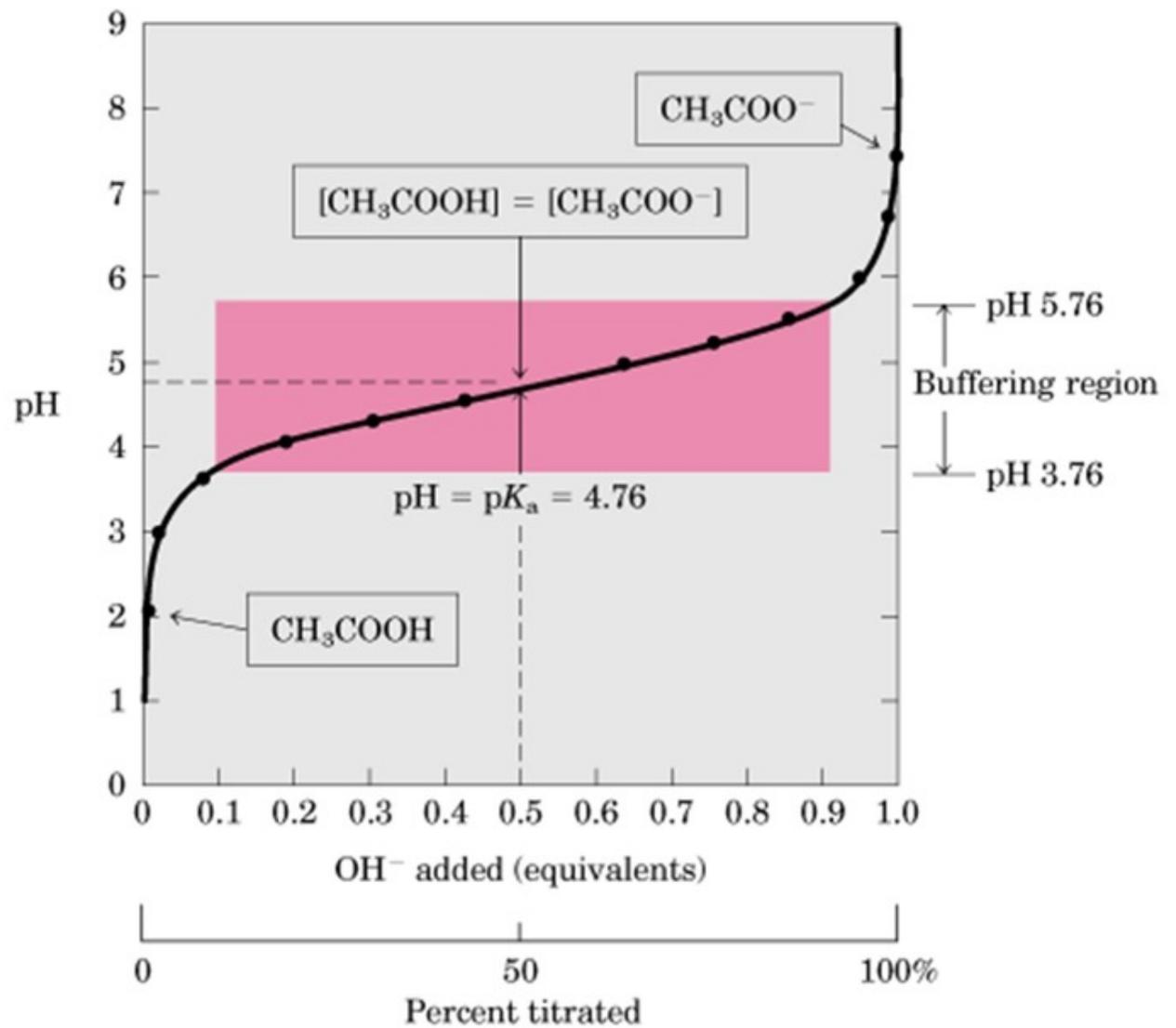
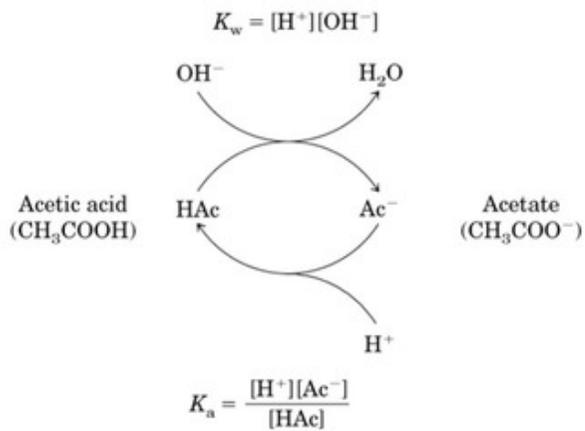
$$-\log[H^+] = -\log K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Equação de Henderson- Hasselbach

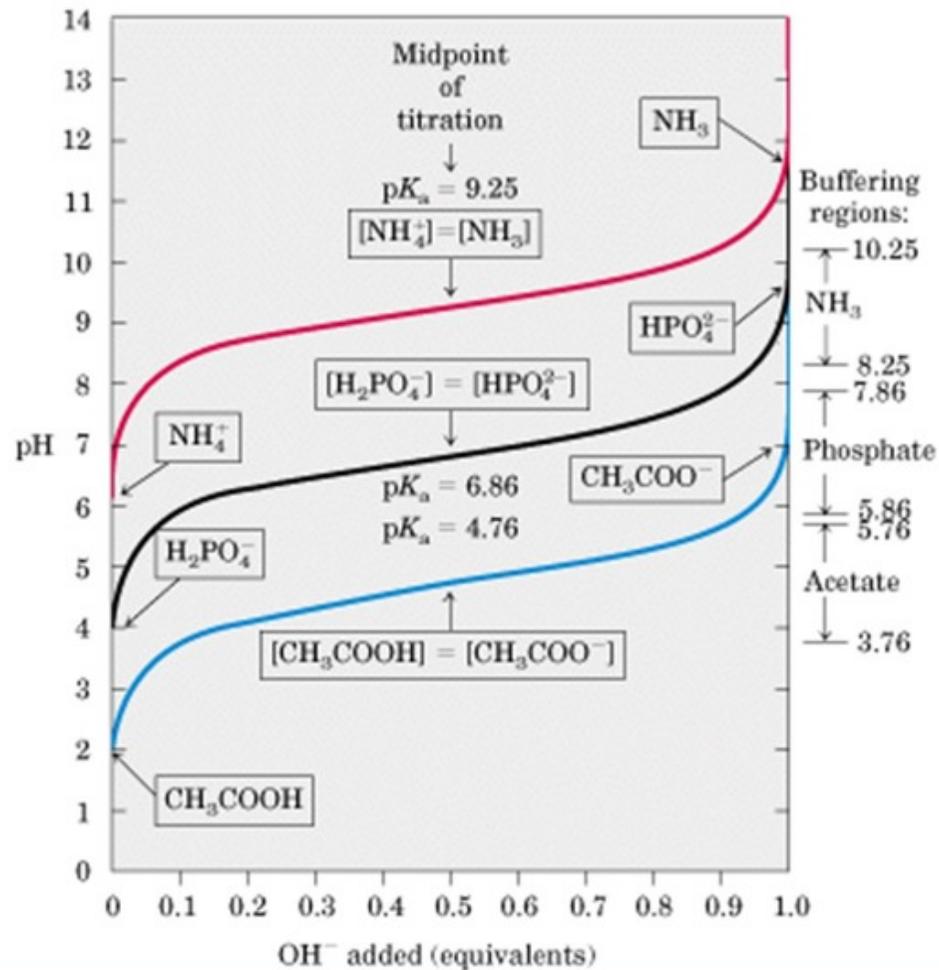


$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$



$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Um ácido fraco está 50% dissociado num pH igual ao seu pKa



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

Alguns sistemas tampão importantes

Plasma (pH: 7,35 - 7,45):

Bicarbonato

Histidina (Hemoglobina)

Intracelular (pH 6,7 - 7,1):

Fosfato

Proteínas

Fluido extracelular (pH: 7,35-7,45):

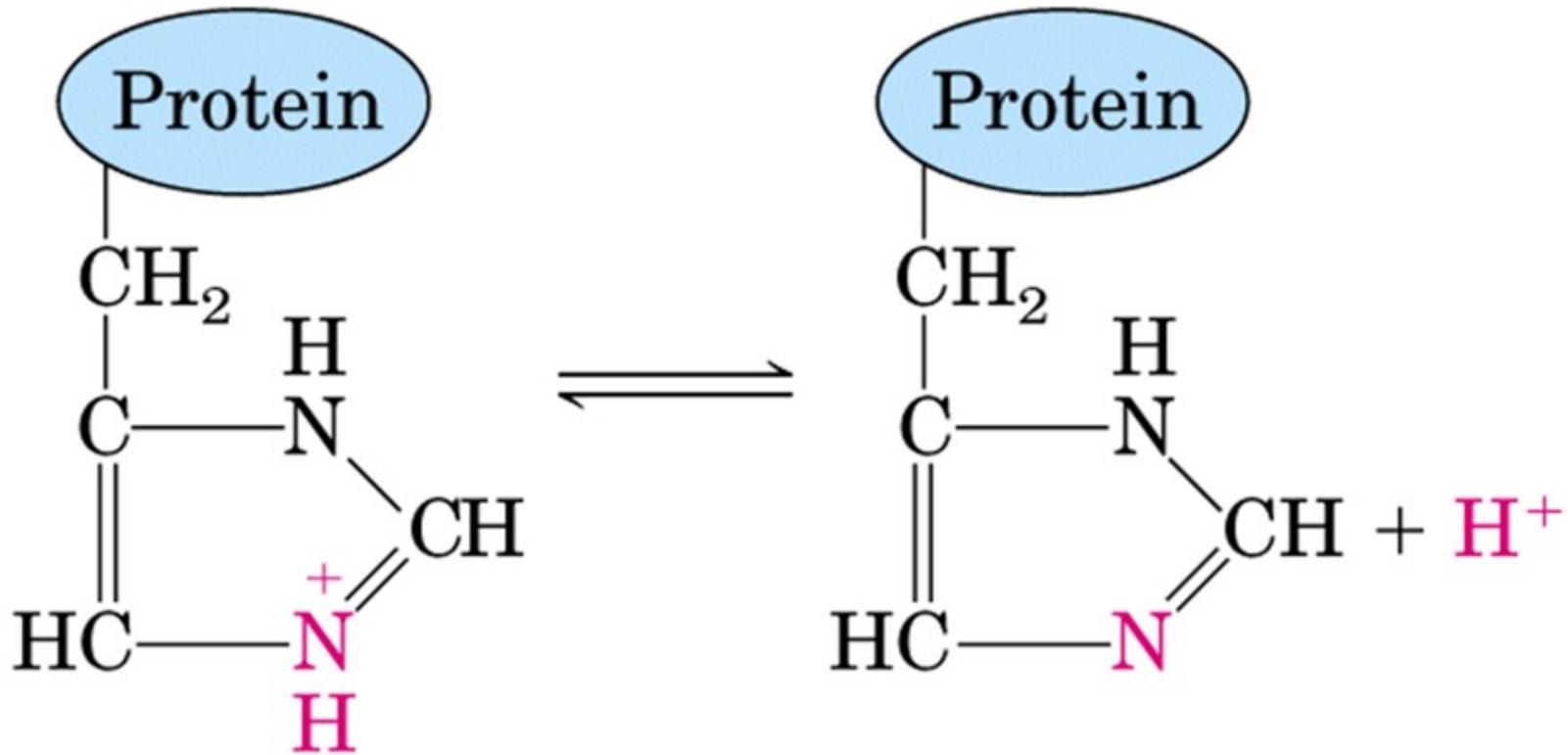
Fosfato

Bicarbonato

Composição do tampão do plasma

Bicarbonato/Ácido Carbônico	64%
Hemoglobina (His)	28%
Proteínas ácidas/ básicas	7%
Fosfato monoácido/diácido	1%

Histidina:aminoácido

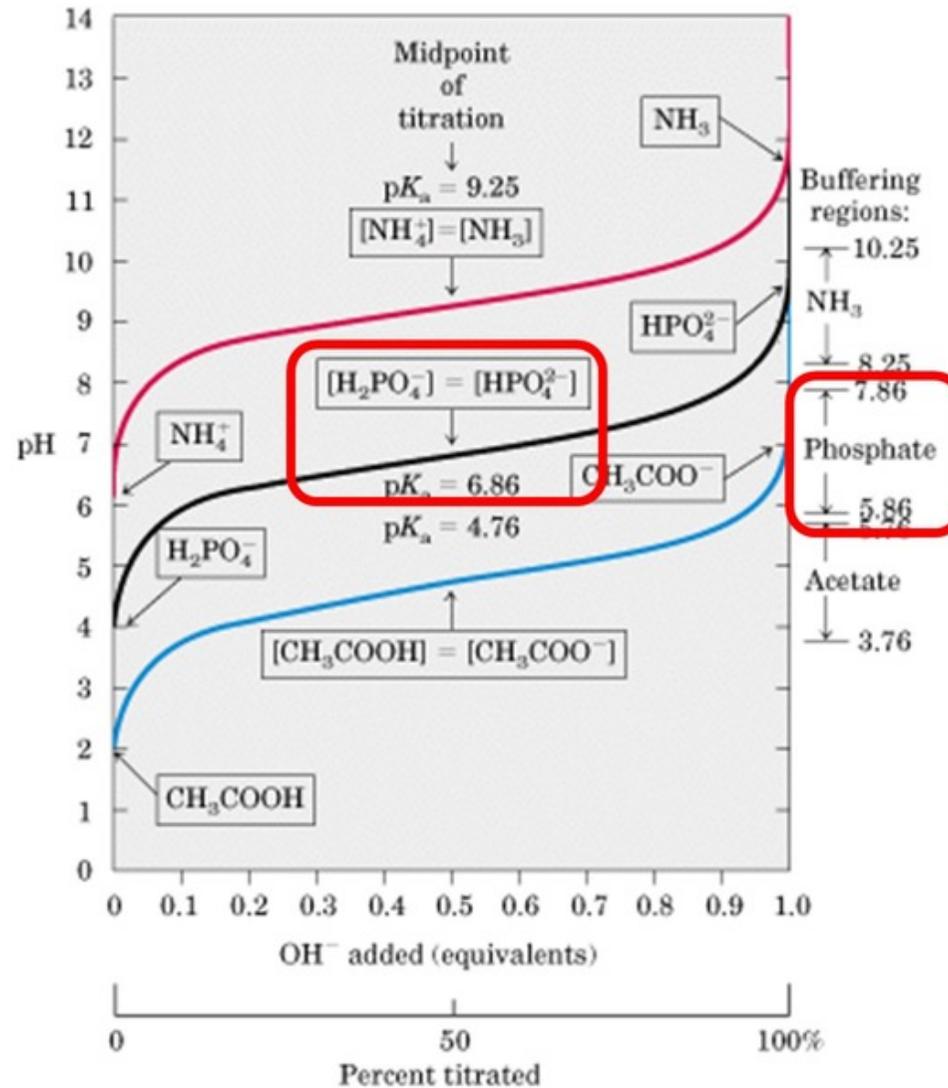


pKa = 6,0

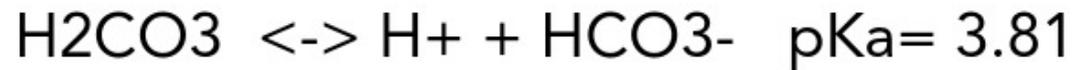
Tampão fosfato

Citoplasma
Fluido extracelular

pH 6,9 - 7,4

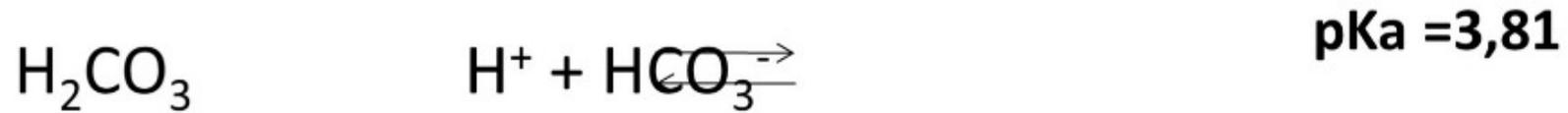


tampão bicarbonato



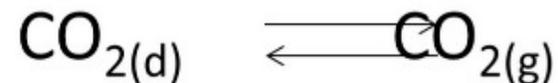
Como isso funciona como tampão em pH fisiológico???

Tampão bicarbonato



$$K_{eq} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{CO}_2]}$$

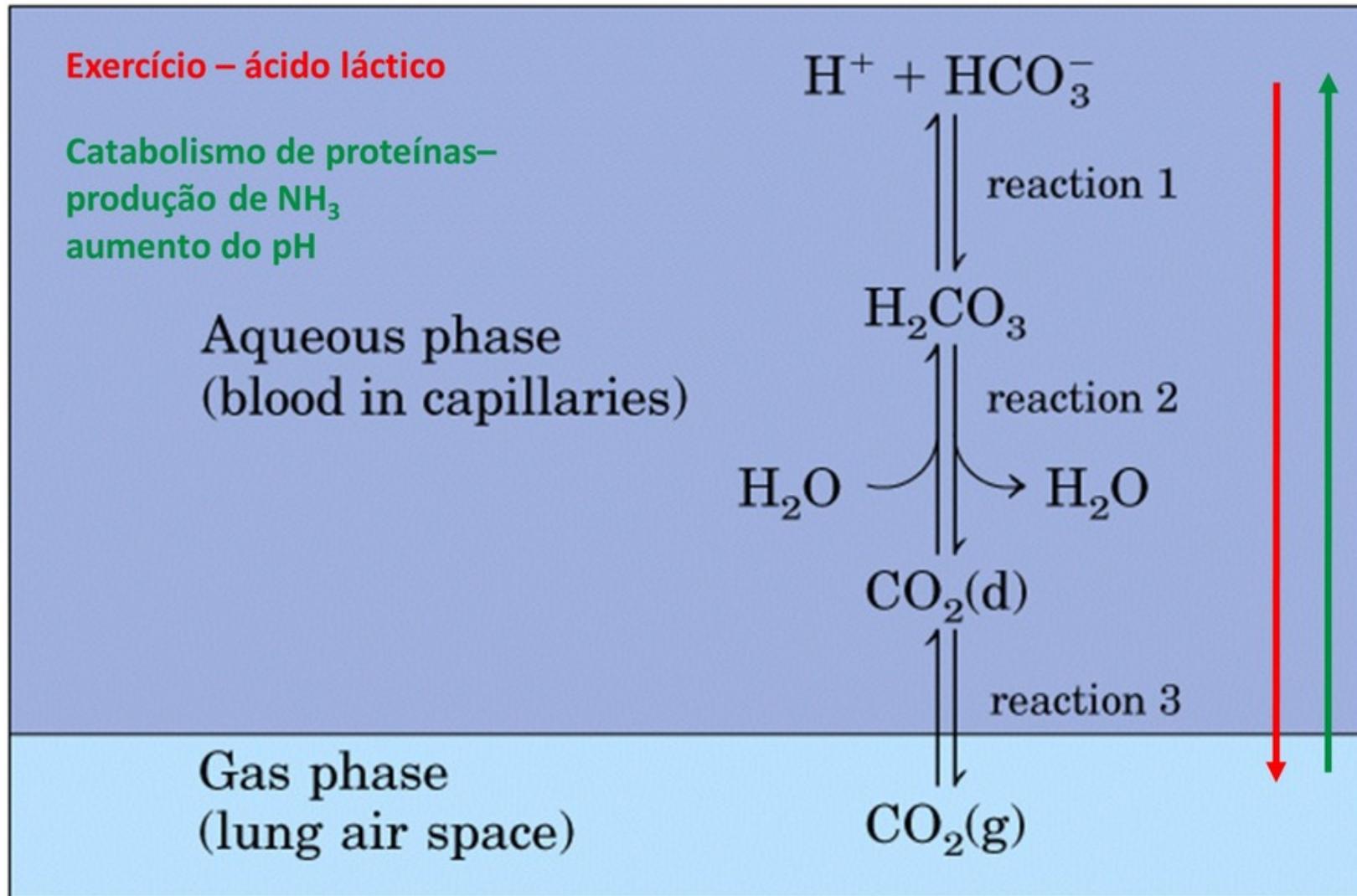
CO₂ dissolvido = depende da pressão parcial de CO₂ na atmosfera



Nas condições atmosféricas comuns: **pKa = 6,1**

SISTEMA ABERTO

Manutenção do pH





Poll

Quando a Sra. Sara, mãe de Maria, saiu correndo para voltar para casa, o que você acha que aconteceu com o pH do sangue da Sra. Sara?

aumentou

diminuiu

não teve alteração