

O Conceito de Solução Tampão

Antonio Rogério Fiorucci, Márlon Herbert Flora Barbosa Soares e Éder Tadeu Gomes Cavalheiro

Atualmente, os livros didáticos de química do ensino médio têm apresentado o conceito de solução tampão inserido no contexto do equilíbrio químico. No entanto, um entendimento conceitual da capacidade tamponante não é alcançado plenamente, devido a ausência de uma associação com os conceitos de equilíbrio e do princípio de Le Chatelier. Este artigo apresenta o desenvolvimento histórico do conceito de solução tampão, uma breve contextualização e uma discussão em termos de equilíbrio químico.

► solução tampão, equilíbrio químico, capacidade tamponante ◀

Recebido em 23/10/00, aceito em 19/4/01

Histórico

18

O conceito original de ação tamponante surgiu de estudos bioquímicos e da necessidade do controle do pH em diversos aspectos da pesquisa biológica, como por exemplo em estudos com enzimas que têm sua atividade catalítica muito sensível a variações de pH. Neste contexto, em 1900, Fernbach e Hubert, em seus estudos com a enzima *amilase*, descobriram que uma solução de ácido fosfórico parcialmente neutralizado agia como uma “proteção contra mudanças abruptas na acidez e alcalinidade”. Esta resistência à mudança na concentração hidrogeniônica livre de uma solução foi então descrita por estes pesquisadores como “ação tamponante” (do inglês *buffering*). Seguindo esta constatação, em 1904, Fels mostrou que o uso de misturas de ácidos fracos com seus sais (ou de bases fracas com seus sais) permitia a obtenção de soluções cuja acidez (ou basicidade) não era alterada pela presença de traços de impurezas ácidas ou básicas na água ou nos sais utilizados na sua preparação, em decorrência de dificuldades ex-

O conceito de pH foi introduzido por Sørensen em 1909, com o intuito de quantificar os valores de acidez e basicidade de uma solução

perimentais tais como a ausência de reagentes e de água com elevado grau de pureza.

O conceito de pH foi introduzido por Sørensen em 1909, com o intuito de quantificar os valores de acidez e basicidade de uma solução. Ainda neste ano, Henderson apontou o papel fundamental do íon bicarbonato (monodrogencarbonato, segundo a IUPAC) na manutenção da concentração hidrogeniônica do sangue, a qual podia ser definida pela equação:

$$[H^+] = K [H_2CO_3]/[HCO_3^-] \quad (1)$$

onde K é a constante de equilíbrio da reação da primeira ionização do ácido carbônico (H_2CO_3). Esta constante K é

a constante de equilíbrio químico a uma dada temperatura e fornece uma maneira de descrever quantitativamente os equilíbrios. K representa o quociente dos diferentes valores de concentração das espécies, o qual tem um valor, constante no equilíbrio, independente da concentração das espécies, mas dependente da temperatura. Esta constante para a temperatura corporal (37 °C) é diferente da padrão, para

25 °C, geralmente tabelada.

Segundo estes estudos, a um acréscimo de ácido carbônico (ou outros ácidos, como o láctico) na circulação, segue-se uma diminuição do pH sanguíneo, a menos que ocorra uma elevação proporcional de bicarbonato, de modo a manter constante a razão $[H_2CO_3]/[HCO_3^-]$.

Em 1916, Hasselbach colocou em forma logarítmica a equação de Henderson, simplificando a sua aplicabilidade na área clínica:

$$pH = pK + \log ([HCO_3^-]/[H_2CO_3]) \quad (2)$$

Tampões de ocorrência natural e industrial: contextualização

Quase todos os processos biológicos são dependentes do pH; uma pequena variação na acidez produz uma grande variação na velocidade da maioria destes processos.

O pH do sangue de mamíferos é um reflexo do estado do balanço ácido-base do corpo. Em condições normais, o pH é mantido entre 7,35 e 7,45 devido a uma série de mecanismos complexos que compreendem produção, tamponamento e eliminação de ácidos pelo corpo (Perrin e Dempsey, 1974). Um papel importante neste equilíbrio é desempenhado por sistemas inorgânicos, tais como $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$, $CO_2/H_2CO_3/HCO_3^-$, e grupos orgânicos ácidos e básicos, principalmente de proteínas.

A seção ‘Conceitos científicos em destaque’ tem por objetivo abordar, de maneira crítica e/ou inovadora, conceitos científicos de interesse dos professores de química.

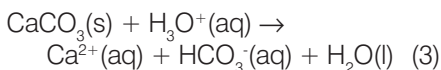
Uma diminuição (acidose) ou aumento (alcalose) do pH do sangue pode causar sérios problemas e até mesmo ser fatal. A acidose metabólica é a forma mais freqüentemente observada entre os distúrbios do equilíbrio ácido-base. Pode ser causada por diabetes grave, insuficiência renal, perda de bicarbonato por diarreia e hipoxia ou isquemia, durante, por exemplo, exercício físico intenso. Uma compensação natural da acidose metabólica pelo corpo é o aumento da taxa de respiração, fazendo com que mais CO₂ seja expirado.

Tecidos vivos de plantas também são tamponados, embora menos intensamente. O pH normal em tecidos vegetais varia entre 4,0 e 6,2. Nestes tecidos, os principais tampões são fosfatos, carbonatos e ácidos orgânicos, como o málico, cítrico, oxálico, tartárico e alguns aminoácidos.

Dentre os fluidos biológicos, a saliva também constitui uma solução tampão, com a função de neutralizar os ácidos presentes na boca, evitando o desenvolvimento de bactérias que formam a placa bacteriana. O pH normal da saliva varia entre 6,4 e 6,9 no intervalo entre as refeições e de 7,0 a 7,3 enquanto comemos.

A capacidade tamponante em sistemas biogeoquímicos pode ser fator decisivo em impactos ambientais. Um estudo interessante sobre o impacto da chuva ácida sobre lagos da região das Montanhas Adirondack, área de Nova Iorque, revelou que lagos sobre áreas ricas em calcário são menos suscetíveis a acidificação devido à considerável capacidade

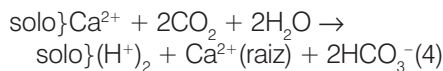
tamponante das águas destes lagos (Skoog *et al.*, 1996; Wright e Gjessing, 1976). O carbonato de cálcio presente no solo destas regiões reage com os íons hidrônio presentes na água, provenientes em grande parte da chuva ácida:



levando à formação de um sistema tampão HCO₃⁻/H₂CO₃/CO₂.

O solo também age como um tam-

pão e resiste às mudanças em pH, mas a sua capacidade tamponante depende do seu tipo. Tal propriedade advém da capacidade de trocar cátions com o meio. Esta troca é o mecanismo pelo qual K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e metais essenciais, a níveis de traço, são disponibilizados às plantas. O processo de absorção de íons metálicos do solo pelas raízes das plantas e sua conseqüente troca por íons H⁺, aliado à lixiviação de cálcio, magnésio e outros íons do solo por água contendo ácido carbônico, tende a tornar ácido o solo (Manahan, 1994):



O balanço de H⁺ no solo (produção através das raízes contra o consumo pelo intemperismo) é delicado e pode ser afetado pela deposição ácida. Se a taxa de intemperismo iguala-se ou excede a taxa de liberação de H⁺ pelas plantas, como seria o caso de um solo calcáreo, o solo manterá um tampão em cátions básicos (Ca²⁺, K⁺, NH₄⁺, Al³⁺) e alcalinidade residual (HCO₃⁻, H₂PO₄⁻ etc.). Por outro lado, em solos “ácidos”, a taxa de liberação de H⁺ pelas plantas pode exceder a taxa de consumo de H⁺ pelo intemperismo e causar uma acidificação progressiva do solo (Stumm, 1992; Stumm e Schnoor, 1995).

Na indústria de alimentos, alguns ácidos e bases (ácido cítrico, ácido adípico, bicarbonato de sódio, ácido láctico, tartarato ácido de potássio, ácido fosfórico) são usados como agentes de processamento para o controle da acidez e alcalinidade de muitos produtos alimentícios. Dependendo da quantidade desses aditivos e da acidez ou alcalinidade do alimento antes da adição destes compostos, pode ocorrer a formação de sistemas tampões ou estes simplesmente funcionam como agentes neutralizantes. Estes tipos de aditivos são usados em gelatinas, fermento, processamento de queijo e em bebidas refrigerantes (Snyder, 1995).

Em alguns casos, a própria solução tampão (ácido láctico/lactato de sódio) é adicionada ao alimento, com a função

de agente conservante, evitando a deterioração por bactérias e outros microrganismos (Zeitoun e Debevere, 1992). Neste caso, as substâncias do tampão são utilizadas como agentes antimicrobiais mantendo o alimento com o pH baixo e conseqüentemente evitando o desenvolvimento de microrganismos, como fungos e bactérias.

Solução tampão: definição contemporânea

Hoje, o conceito de tampão é aplicado nas diversas áreas do conhecimento. Bioquímicos utilizam tampões devido às propriedades de qualquer sistema biológico ser dependente do pH; além disso, em química analítica e industrial, o controle adequado do pH pode ser essencial na determinação das extensões de reações de precipitação e de eletrodeposição de metais, na efetividade de separações químicas, nas sínteses químicas em geral e no controle de mecanismos de oxidação e reações eletroquímicas.

Uma definição mais abrangente foi apresentada, recentemente, por Harris (1999): *uma solução tamponada resiste a mudanças de pH quando ácidos ou bases são adicionados ou quando uma diluição ocorre.*

Embora haja outros tipos de solução tampão, estas soluções são constituídas geralmente de uma *mistura de um ácido fraco e sua base conjugada* (exemplo: ácido acético e acetato de sódio), ou da *mistura de uma base fraca e seu ácido conjugado* (exemplo: amônia e cloreto de amônio).

Solução tampão: equilíbrio químico e princípio de Le Chatelier

Uma solução tampão pode ser preparada misturando-se uma solução de ácido fraco com uma solução do seu sal (base conjugada). Analisemos o que ocorre, em termos de equilíbrio químico, após esta mistura.

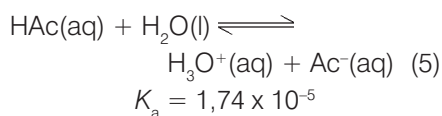
Quando misturamos A mols de ácido fraco (ou de base fraca) com B mols de sua base conjugada (ou de ácido conjugado), a quantidade de matéria do ácido (ou base) permanecerá, no equilíbrio químico, próximo de A e a quantidade de matéria da base conjugada (ou ácido conjugado) próximo de B.

Para entender porque isto ocorre

Dentre os fluidos biológicos, a saliva também constitui uma solução tampão, com a função de neutralizar os ácidos presentes na boca, evitando o desenvolvimento de bactérias que formam a placa bacteriana

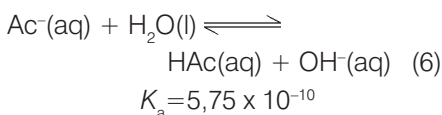
desta forma, analisemos como exemplo as reações de ionização de um ácido fraco e de hidrólise de sua base conjugada em termos do princípio de Le Chatelier.

Consideremos um ácido fraco (ex.: ácido acético, HAc, com $K_a = 1,74 \times 10^{-5}$) e sua base conjugada (ex.: íon acetato, Ac^- com $K_h = K_b = K_w/K_a = 5,75 \times 10^{-10}$). O baixo valor de K_a equivale a dizer que quando se prepara uma solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético a 25°C , para cada 1000 moléculas de ácido acético, apenas 9 estão ionizadas de acordo com a reação abaixo:



Portanto, o ácido acético ioniza-se muito pouco, e a adição de um sal de acetato à solução fará com que a ionização do ácido acético seja ainda menor, devido ao *efeito do íon comum* (acetato), que deslocará o equilíbrio de dissociação do ácido acético no sentido de formação do mesmo, e não da ionização.

O mesmo raciocínio pode ser aplicado para o íon acetato (Ac^-), quando se prepara uma solução $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ destes íons. Nestas condições, devido ao baixo valor de sua constante de hidrólise (K_h), a solução apresenta 75 ânions Ac^- hidrolisados para cada 10000 ânions Ac^- em solução, a 25°C , de acordo com a reação:

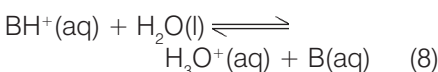
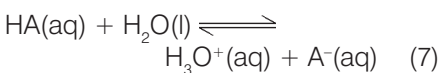


Similarmente, o íon acetato reage muito pouco com a água e a adição de ácido acético fará com que o acetato reaja ainda menos devido ao deslocamento da reação de hidrólise no sentido de formação do acetato, ou seja, reprimindo a hidrólise.

Portanto, se por exemplo $0,10 \text{ mol}$ de acetato de sódio + $0,2 \text{ mol}$ de ácido acético forem dissolvidos em 1 L de água, a solução resultante apresentará aproximadamente uma concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de sódio e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético em equilíbrio químico na solução.

pH de uma solução tampão

O pH de uma solução tampão pode ser estimado pela equação de Henderson-Hasselbalch, que é uma forma rearranjada da expressão de equilíbrio de ionização de um ácido fraco (HA) ou de hidrólise de um ácido conjugado (BH^+) de uma base fraca (B). Respectivamente, representamos os equilíbrios químicos destas soluções tampão pelas equações químicas:



E pelas suas respectivas constantes de equilíbrio:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \quad (9)$$

Rearranjando as expressões anteriores, temos as concentrações hidrogeniônicas definidas como:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad (10)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

Aplicando o logaritmo negativo em ambos os lados, temos:

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad (11)$$

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} \quad (12)$$

Aplicando a definição de pH, obtemos finalmente a equação de Henderson-Hasselbalch para os dois tipos de soluções tampão:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (13)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

Estas expressões fornecem o pH de uma solução tampão, sabendo-se a razão entre as concentrações da espécie ácida (ácido fraco, HA, ou ácido conjugado de uma base fraca, BH^+) e da espécie básica (base conjugada de um ácido fraco, A^- , ou base fraca, B).

Pode-se estimar, por exemplo, o pH do sangue em uma situação de acidose respiratória descompensada, através das concentrações em equilíbrio, de HCO_3^- e H_2CO_3 (resultante da associação de gás carbônico e água em plasma sanguíneo). Nestas condições, o plasma sanguíneo apresenta $0,027 \text{ mol L}^{-1}$ de HCO_3^- e $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2CO_3 (DEF, 2000/2001). Aplicando-se estes valores na equação:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (14)$$

teremos que a espécie básica, representada por A^- corresponde neste caso ao íon HCO_3^- e a espécie ácida representada por HA refere-se ao H_2CO_3 . Uma vez que o valor de K_a (constante de dissociação do ácido) é de $4,45 \times 10^{-7}$, $\text{p}K_a = -\log K_a = 6,10$, à temperatura corporal. Finalmente, substituindo-se os valores citados na equação apresentada, teremos que o pH do sangue no caso apresentado é $7,13$, típico caso de acidose.

É importante enfatizar que no caso da ionização da espécie ácida (HA ou HB^+), $\text{p}K_a = -\log K_a$, e no caso do ácido conjugado de base fraca (HB^+), $K_a = K_w/K_b$; conseqüentemente, $\text{p}K_a = \text{p}K_w - \text{p}K_b$, e K_b refere-se à ionização de uma base fraca B. Assim, para um tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$, a espécie básica representada por B corresponde à NH_3 e seu ácido conjugado representado por BH^+ corresponde ao cátion NH_4^+ oriundo do sal de cloreto. Sabendo-se que o $\text{p}K_b$ da base NH_3 é igual a $4,76$, podemos concluir que o $\text{p}K_a$ do seu ácido conjugado NH_4^+ é igual a $\text{p}K_w - \text{p}K_b$, que a 25°C equivale a $14,00 - 4,76 = 9,24$.

Considerando uma solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$, em que ambas as espécies têm concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pode-se calcular o pH desta solução de acordo com a equação abaixo:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \quad (15)$$

Lembrando-se que $[\text{B}] = [\text{NH}_3] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$, que $[\text{BH}^+] = [\text{NH}_4^+] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$, e que $\text{p}K_a$ do íon amônio é $9,24$, como obtido anteriormente, teremos o valor de pH desta solução tampão: $\text{pH} = 9,24 + \log 1 = 9,24$.

Verifica-se que quando a razão entre as espécies básica e ácida é igual a 1, o pH da solução tampão é idêntico ao pK_a , e quando a razão é menor ou maior que 1, o pH é, respectivamente, menor ou maior que o pK_a .

A capacidade tamponante de uma solução

A capacidade tamponante de uma solução tampão é, qualitativamente, a habilidade desta solução de resistir a mudanças de pH frente a adições de um ácido ou de uma base. Quantitativamente, a capacidade tampão de uma solução é definida como a quantidade de matéria de um ácido forte ou uma base forte necessária para que 1,00 L de solução tampão apresente uma mudança de uma unidade no pH (Skoog *et al.*, 1996).

Esta habilidade em evitar uma mu-

dança significativa no pH é diretamente relacionada à concentração total das espécies do tampão (ácidas e básicas), assim como à razão destas. É verificado que um tampão é mais efetivo a mudanças no pH quando seu pH é igual ao pK_a , ou seja, quando as concentrações das espécies ácida e básica são iguais. A região de pH útil de um tampão é usualmente considerada como sendo de $pH = pK_a \pm 1$.

A razão fundamental de uma solução tampão resistir a mudanças de pH resulta do fato de que íons hidroxônio ou hidroxila quando adicionados a este tipo de solução, reagem quantitativamente com as espécies básicas e ácidas presentes, originando o ácido fraco e a base fraca, respectivamente.

Intuitivamente, é fácil constatar que quanto maior a concentração das espécies do tampão, maior será a quan-

tidade de íons hidroxônio ou íons hidroxila necessários para a conversão completa dessas espécies a ácidos fracos e bases fracas. Ao final desta conversão, a razão entre a espécie predominante e a de menor quantidade do tampão torna-se elevada e a solução deixa de ser um tampão.

Cabe salientar que para o entendimento do conceito de solução tampão é necessário o conhecimento do conceito de ácido e base de Brønsted-Lowry.

Antonio Rogério Fiorucci, licenciado/bacharel em química e mestre em química analítica pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), é doutorando na área de química analítica na UFSCar. **Márlon Herbert Flora Barbosa Soares**, licenciado em química pela Universidade Federal de Uberlândia e mestre em química pela UFSCar, é doutorando em química na UFSCar. **Éder Tadeu Gomes Cavalheiro**, licenciado/bacharel pela USP-Ribeirão Preto e doutor em química analítica pela USP-São Carlos, é docente no Departamento de Química da UFSCar.

Referências bibliográficas

DEF 2000/2001. *Dicionário de especialidades farmacêuticas*. Jornal Brasileiro de Medicina (Eds.). São Paulo: Editora de Publicações Científicas, 2000. p. 1150.

HARRIS, D.C. *Quantitative chemical analysis*. 5ª ed. Nova Iorque: W.H. Freeman, 1999. p. 222-233.

LEHNINGER, A.L.; NELSON, D.L. e COX, M.M. *Princípios de bioquímica*. 2ª ed. Trad. A.A. Simões e W.R.N. Lodi. São Paulo: Sarvier, 1995. p. 71-72.

MANAHAN, S.E. *Environmental chemistry*. 6ª ed. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994. p. 463-465.

PERRIN, D.D. e DEMPSEY, B. *Buffer for pH and metal ion control*. Londres: Chapman and Hall, 1974.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M. e HOLLER, F.J. *Fundamentals of analytical chemistry*. 7ª ed. Fort Worth: Saunders College, 1996. p. 205-209.

SNYDER, C.H. *The extraordinary chemistry of ordinary things*. 2ª ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1995. p. 512-524.

STUMM, W. *Chemistry of the solid-water interface*. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1992. p. 189-191.

STUMM, W. e SCHNOOR, J. Atmospheric depositions: impacts of acids on lakes. IN: *Physics and chemistry of lakes*. 2ª ed. LERMAN, A.; IMBODEN, D.M.; GAT, J.R. (eds.). Heidelberg: Springer-Verlag, 1995. p. 194-196, 200-202.

WRIGHT, R.F. e GJESSING, E.T. Acid precipitation: changes in the chemical composition of lakes. *Ambio*, v. 5, p. 219, 1976.

ZEITOUN, A.A.M. e DEBEVERE, J.M. Decontamination with lactic-acid sodium lactate buffer in combination with modified atmosphere packaging effects on the shelf-life of fresh poultry. *International Journal of Food Microbiology*, v. 16, n. 2, 1992, p. 89.

Para saber mais

CHAGAS, A.P. O ensino de aspectos históricos e filosóficos da química e as teorias ácido-base do século XX. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 126-133, 2000.

FAINTUCH, J.; BIROLINI, D. e MACHADO, M.C.C. *O equilíbrio ácido-base na prática clínica*. São Paulo: Manole, 1977. p. 3-6.

HAEBISCH, H. *Fundamentos de fisiologia respiratória humana*. São Paulo: EDUSP, 1980. p. 99-101.

OPHARDT, C.E. e KRAUSE, P.F. Blood buffer demonstration. *Journal of Chemical Education*, v. 60, n. 6, p. 493-494, 1983.

Na internet

Sobre a importância da capacidade tampão da saliva, consulte os sites:

http://www.sosdoutor.com.br/sosodonto/escova_oqueecarie.htm.

<http://www.medisa.pt/cd/cap05.htm>.

Sobre aditivos em alimentos de uma forma geral e a função de ácidos e bases como agentes de processamento, consulte o

artigo *Food additives: what are they?* no site da Universidade Estadual de Iowa:

<http://www.oznet.ksu.edu/library/fntnr/2/ncr438.pdf>.

Um glossário sobre os termos utilizados para aditivos alimentares e uma descrição da função e ação de várias substâncias como aditivos é descrita no site da Universidade de Illinois:

<http://www.foodsafety.ufl.edu/consumer/il/i1002.htm>.

Ainda sobre aditivos em alimentos, incluindo a importância de ácidos e bases como conservantes em alimentos, consulte *QMCWEB - Revista Eletrônica do Departamento de Química da UFSC*, n. 39:

<http://www.qmc.ufsc.br/qmcwem/artigos/aditivos.html>

Em relação aos equilíbrios do sistema tampão bicarbonato/ácido carbônico/gás carbônico e seus deslocamentos nas diversas situações de acidose e alcalose, consulte a versão em português do Projeto Biológico da Universidade do Arizona, no site:

http://www.projeto-biologico.arizona.edu/biochemistry/problem_sets/medph.html.

Informações sobre os diversos sistemas tampão envolvidos no controle do pH do sangue podem ser obtidos no site da Universidade de Sydney, Austrália:

http://www.usyd.edu.au/su/anaes/lectures/acidbase_mjb/control.html

Abstract: *The Concept of Buffer Solution* – Currently, high-school chemistry textbooks present the concept of buffer solution in the context of chemical equilibrium. However, a conceptual understanding of buffering capacity is not completely reached due to the absence of an association with the concepts of equilibrium and the Le Chatelier principle. This paper presents the historical development of the concept of buffer solution, a brief contextualization and a discussion involving chemical equilibrium.

Keywords: buffer solution, chemical equilibrium, buffering capacity