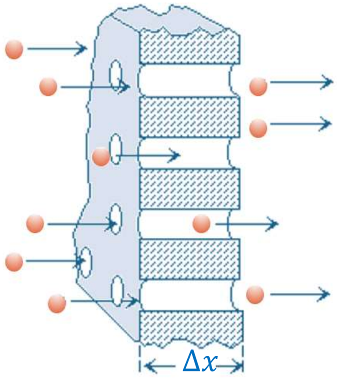
Biofísica 2021-2022

- Membranas porosas.
- Difusão em membranas porosas
- Pressão osmótica e pressão hidrostática. Corrente de arrastamento. Transporte por arrastamento

Membrana porosa: o modelo

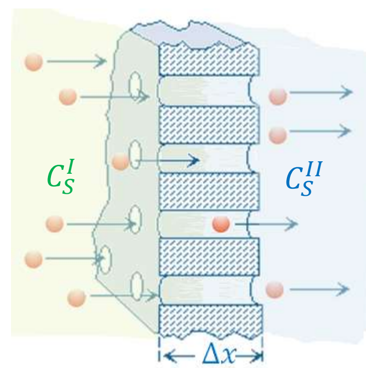
- Imaginamos uma membrana em que parte da área é ocupada por poros que permitem a passagem ou a permanência da solução.
- Admite-se que o resto da membrana é impermeável ao soluto e ao solvente.
- No modelo supõe-se que todos os poros são perpendiculares às interfaces



Membrana porosa: difusão

VAMOS IMAGINAR UMA SITUAÇÃO EM QUE:

- a membrana separa dois depósitos (I e II) com a mesma solução, mas com concentrações diferentes (C_S^I e C_S^{II}).
- a pressão hidrostática é a mesma dos dois lados (I e II) da membrana – não há fluxo de solução de um para outro lado da membrana.



Mas, se $C_S^I \neq C_S^{II}$ o soluto vai difundir através dos canais.
A densidade de corrente do soluto nos canais será:

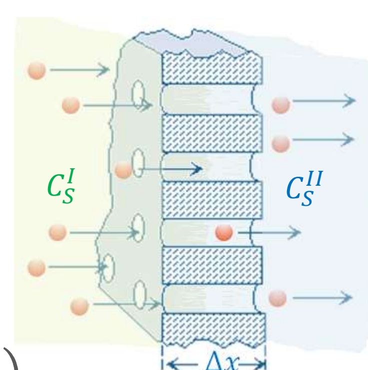
$$J_S^{poros} = -D\frac{C_S^{II} - C_S^I}{\Delta x}$$

Quantidade de soluto que passa por segundo nos poros, por unidade de área de poros

Membrana porosa: difusão

MAS É MAIS ÚTIL CONHECER A DENSIDADE DE CORRENTE DO SOLUTO POR ÁREA DE MEMBRANA E NÃO POR ÁREA DE POROS:

Se a fracção da membrana ocupada por poros for ϕ_w, a densidade de corrente por unidade de área de membrana, será:



$$\phi_w = \frac{A_{poros}}{A_{membrana}} \qquad J_S^{membrana} = \phi_w J_S^{poros}$$

$$J_S^{membrana} = -\frac{\phi_w D}{\Delta x}\left(C_S^{II} - C_S^I\right)$$

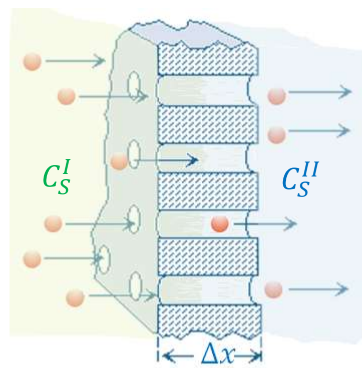
Membrana porosa: difusão

$$J_S^{membrana} = -\frac{\phi_w D}{\Delta x}\left(C_S^{II} - C_S^{I}\right)$$

Observações:

- Permeabilidade de uma membrana porosa $w' = \frac{\phi_w D}{\Delta x}$
- O sinal negativo e ΔC:

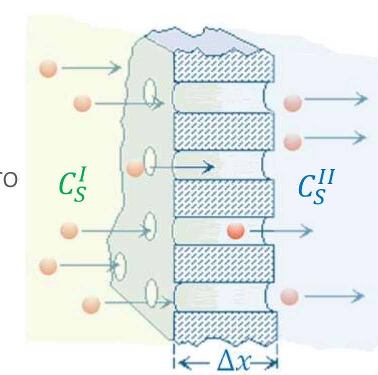
$$J_S^{memb} = -w'\left(C_S^{II} - C_S^{I}\right) \Leftrightarrow J_S^{memb} = w'\left(C_S^{I} - C_S^{II}\right)$$



Permeabilidade: membrana porosa

$$w' = \frac{\phi_w D}{\Delta x}$$

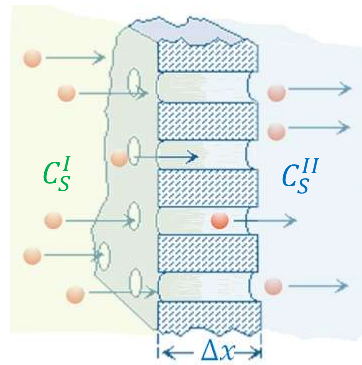
Se as moléculas do soluto são muito menores que o diâmetro dos poros pode admitir-se que a interacção do soluto com a membrana é pequena e o coeficiente de difusão, D, será o coeficiente de difusão livre na água.



Permeabilidade: membrana porosa

$$w' = \frac{\phi_w D}{\Delta x}$$

Se as dimensões das moléculas do soluto e dos diâmetros dos poros forem da mesma ordem de grandeza, terá que ser considerada a interacção entre o soluto e a membrana e o coeficiente de difusão terá que ser substituído por D' que será menor que o coeficiente de difusão livre.

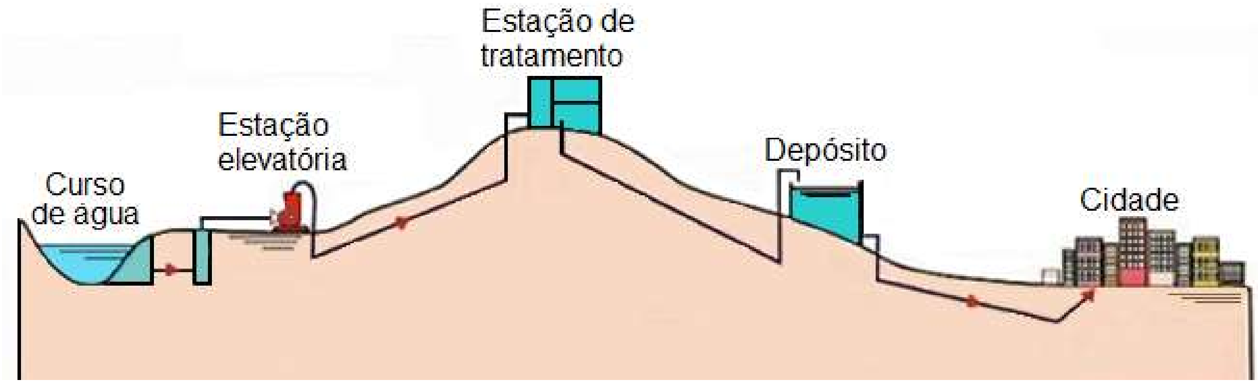


TRANSPORTE POR ARRASTAMENTO

- Diferença de pressão hidrostática
- Diferença de pressão osmótica

Movimento do solvente

Num sistema de distribuição de água para uma cidade, a água move-se por acção de bombas (estação elevatória) ou por gravidade, mas o movimento é sempre das regiões onde a pressão é mais elevada para as regiões onde a pressão é mais baixa.



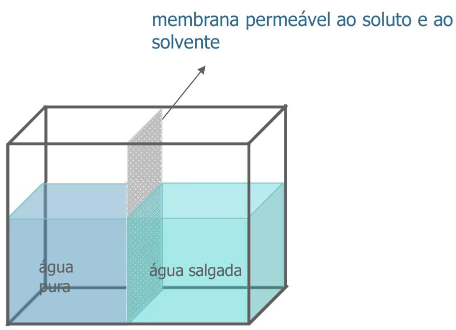
Transporte por arrastamento

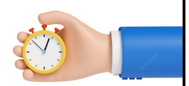
Na célula, se houver diferença de pressão osmótica ou de pressão hidrostática entre os dois lados da membrana, o solvente passará da zona de maior pressão para a zona em que a pressão for menor.

O movimento do solvente leva consigo o soluto – é a este movimento do soluto "arrastado" pelo solvente que se chama transporte por arrastamento.

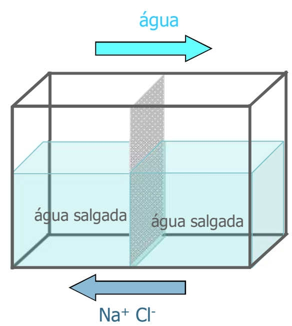
Pressão osmótica - exemplo 1

Dois depósitos, um com água doce outro co água salgada, separados por uma membrana permeável ao soluto e ao solvente.





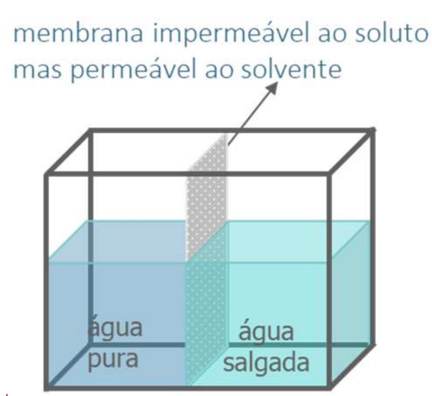
Quando é atingido o estado estacionário:



Pressão osmótica - exemplo 2

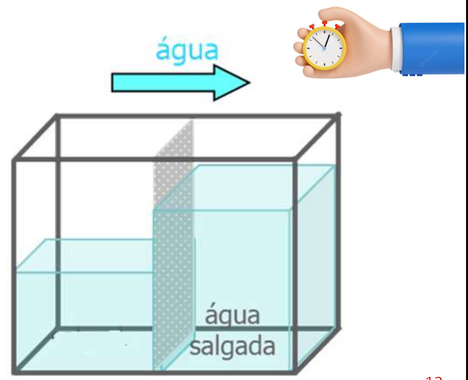
Vamos supor agora os mesmos dois depósitos, um com água doce outro com água salgada, estão separados por uma membrana impermeável ao soluto, mas permeável ao solvente.

Se a membrana é impermeável ao soluto, o equilíbrio não pode ser atingido com o movimento do soluto. Será o solvente a mover-se em direcção à solução mais concentrada.



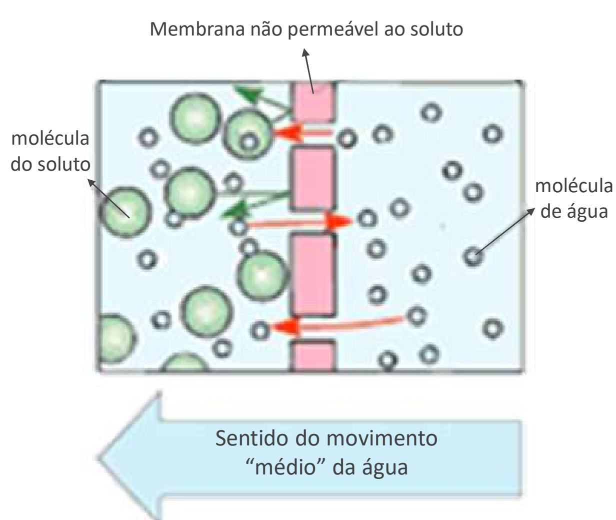
Pressão osmótica - exemplo 1

Mas o excesso de água do lado da água salgada vai ter como resultado uma diferença de pressão hidrostática entre os dois lados da membrana.



Osmose

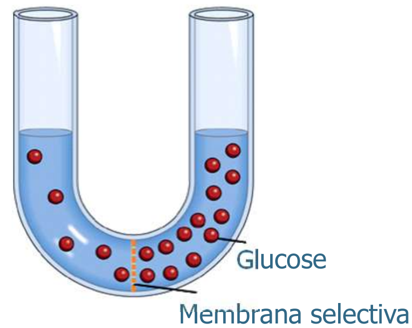
A este processo - difusão de moléculas do solvente través de uma membrana para uma zona de maior concentração de soluto (menor concentração de solvente) - chama-se osmose.



Osmose

E "até onde" sobe a água?

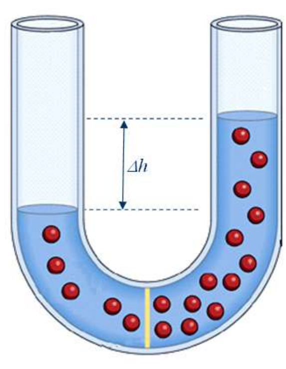
Vamos supor duas soluções de glucose, de diferentes concentrações, colocadas num tubo em "U".
A separar as duas soluções, na base do "U", existe uma membrana selectiva, impermeável à glucose.



Osmose

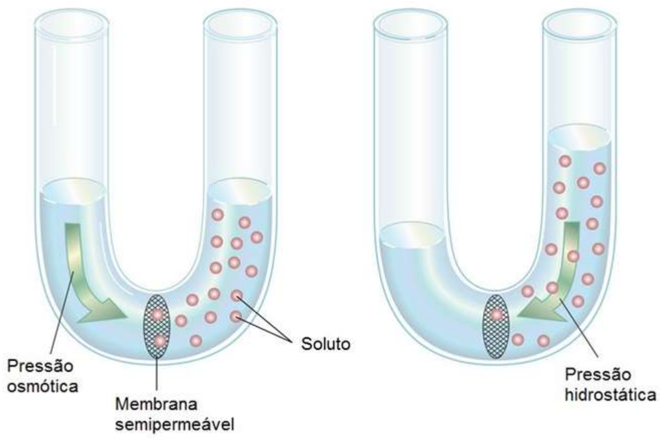
A água difunde-se para a coluna com maior concentração, tentando igualar a concentração da solução de ambos os lados da membrana.

À medida que a água passa de um para outro lado, o nível de água nas duas colunas torna-se cada vez mais diferente e aumenta a diferença de pressão hidrostática entre os dois lados da membrana.



A difusão da água continua até que a diferença de pressão hidrostática entre ambos os lados da membrana seja tal que impeça a passagem da água.

Pressão osmótica e hidrostática

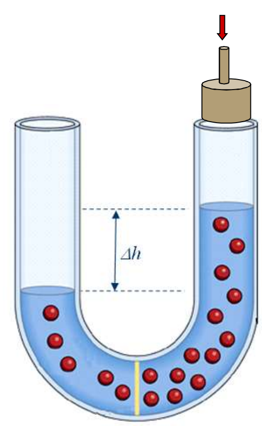


Pressão osmótica, π

Na situação de equilíbrio as forças que actuam na água devido às diferenças de concentração entre as duas soluções são iguais em módulo (mas com sentidos opostos) às forças causadas pela diferença de pressão hidrostática.

A pressão osmótica, π, de uma solução, é igual à pressão que é necessário aplicar para que não ocorra osmose.

Só existe pressão osmótica, quando há membranas selectivas, que são impermeáveis a alguns componentes da solução.



Pressão osmótica, $\boldsymbol{\pi}$

Observou-se experimentalmente que para soluções de baixa concentração a pressão osmótica de uma solução pode ser obtida por:

$$\pi V = nRT \qquad \pi = \frac{n}{V} nRT \qquad \pi = C_M R T$$

Temperatura (kelvin)

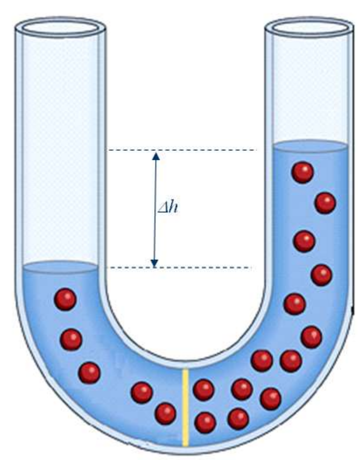
Concentração molar

constante dos gases perfeitos

Pressão hidrostática, P

A diferença de pressão hidrostática entre ambos os lados da membrana é:

$$\Delta P = \rho_{solução} \cdot g . \Delta h$$

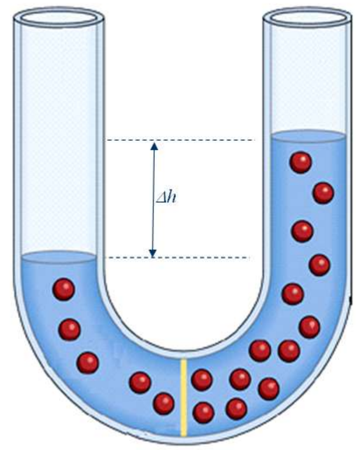


Pressão osmótica, π

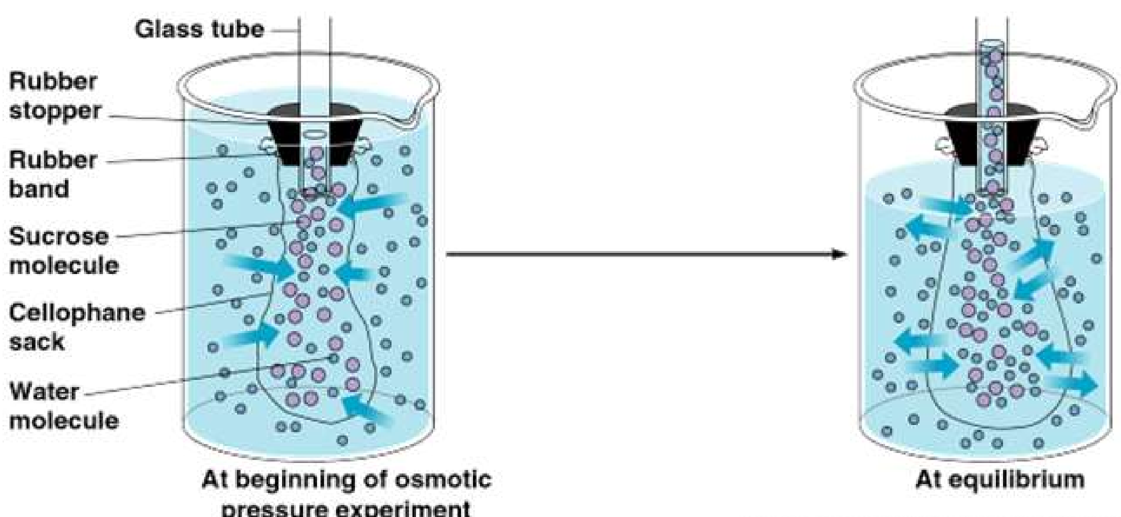
O equilíbrio é atingido quando a diferença de pressão hidrostática iguala a diferença de pressão osmótica entre as duas soluções:

$$\Delta P = \pi \qquad \rho_{solução} \cdot g . \Delta h = \Delta C_M RT$$

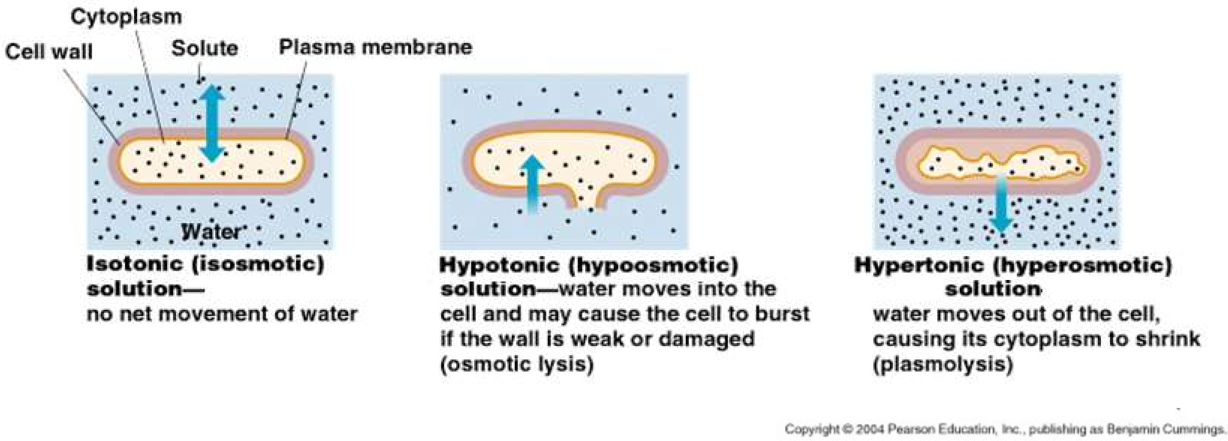
$$\Delta h = \frac{\Delta C_M RT}{\rho_{solução} \cdot g}$$



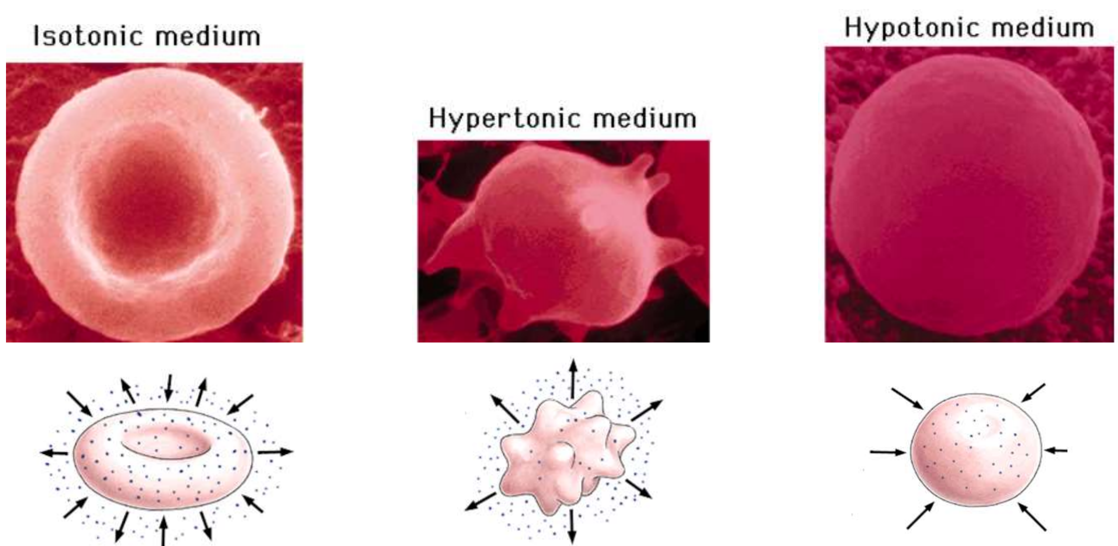
Pressão osmótica - exemplo



Pressão osmótica - exemplo



Pressão osmótica - exemplo



A corrente de água

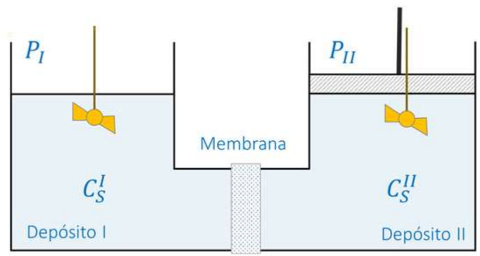
A água pode passar de um depósito para outro (admitindo que a membrana é permeável à água) por dois efeitos diferentes:

POR DIFERENÇA DE PRESSÃO OSMÓTICA:

Se a membrana for impermeável ao soluto, mas permeável à água, a água passará para o depósito onde a concentração for maior, tendo como consequência o aumento da pressão hidrostática desse lado.

POR DIFERENÇA DE PRESSÃO HIDROSTÁTICA:

Se a pressão hidrostática for maior de um lado do que outro, a água passará do lado com maior pressão para o lado com pressão menor.



A corrente de água

A densidade de corrente de água pode ser expressa em massa, em volume ou em moléculas de água: quantos litros, quantas gramas, quantas moléculas atravessam cada unidade de área, em cada segundo.

A densidade de corrente da água, expressa em moles , por unidade de área e por unidade de tempo será:

$$J_W = \frac{nº\ de\ moles\ de\ água}{área \times tempo}$$

A densidade de corrente da água, expressa em volume , por unidade de área e por unidade de tempo será:

$$J_V = \frac{Volume\ de\ água}{área \times tempo}$$

Corrente de arrastamento

Para fazer a correspondência entre volume de água e moles de água define-se o volume parcial molar da água, $\bar{V}_W$, ou seja o volume que é ocupado por uma mole de água. A relação entre a densidade de corrente expressa em moles e em volume de água:

$$J_V = \bar{V}_W \cdot J_W$$

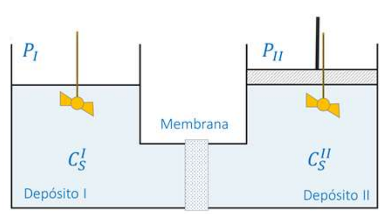
Volume de água, por unidade de área e de tempo

Moles de água, por unidade de área e de tempo

Corrente por diferença de pressão osmótica

Se as concentrações de soluto, C_1 e C_2 forem diferentes e a membrana for permeável à água, haverá uma corrente de água, J_W: a corrente de água terá o sentido do lado com menor concentração para o lado de maior concentração

$$J_W(osmose) = K'(C_2 - C_I)$$



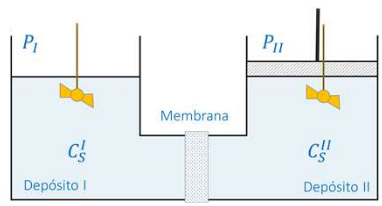
A corrente de água é proporcional à diferença de concentrações

O sentido da corrente de água é no sentido da maior concentração

Corrente por diferença de pressão hidrostática

Se as pressões hidrostáticas, P_1 e P_2 forem diferentes de um e de outro lado da membrana e a membrana for permeável à água, haverá uma corrente de água, J_W, no sentido da menor pressão. Quando é atingido o estado estacionário:

$$J_W(Pressão) = -L_P(P_2 - P_I)$$



corrente de água é proporcional à diferença de pressão. À constante de proporcionalidade chama-se L_P- coeficiente de filtração

O sentido da corrente de água é no sentido da menor pressão

Corrente de água total

A corrente de água total, por diferença de pressão e osmose, será:

$$J_W = J_{W_1} + J_{W_2} \qquad J_W = K'(C_{II}^S - C_I^S) - L_P\,(P_2 - P_I)$$

Por osmose

Por pressão hidrostática

Corrente de água total

Mas a diferença de concentração pode também ser expressa em função da pressão:

$$\Delta\pi = RT\Delta C \rightarrow \quad \Delta C = \frac{\Delta\pi}{RT} \qquad\qquad J_W = \frac{K'}{RT}\Delta\pi - L_P\,(P_2 - P_I)$$

A relação entre as constantes, K' e L_P, é fácil de calcular: sabemos que quando as magnitudes das pressões osmótica e hidrostática forem iguais, a corrente será nula. Então:

$$|\Delta P| = |\Delta\pi| \rightarrow J_W = 0 \rightarrow L_P = \frac{K'}{RT}$$

Corrente de água total

Então a corrente de água total, vem: $J_W = L_P[(P_2 - P_I) - (\pi_2 - \pi_1)]$

Esta seria a corrente de água total se a membrana não fosse permeável ao soluto.

No entanto se houver moléculas de soluto a passarem arrastadas pela água, a diferença de concentração entre os dois lados da membrana diminui e diminui também a pressão osmótica. É então necessário introduzir um coeficiente de correcção:

$$J_W = L_P[(P_2 - P_I) - \sigma(\pi_2 - \pi_1)]$$

O coeficiente de reflexão

Coeficiente de reflexão de Staverman, σ:

Verifica-se que parte das moléculas que são arrastadas embatem na estrutura da membrana, são reflectidas e não atravessam a membrana.

Corrente de água

$$J_W = L_P[(P_2 - P_I) - \sigma(\pi_2 - \pi_1)]$$

Notar que:

- se $\sigma = 1$ não há transporte de soluto por arrastamento, a membrana não deixa passar o soluto e deixa de ser necessário fazer a correcção no termo da pressão osmótica.
- se $\sigma = 0$ as moléculas de soluto passam livremente e o termo da pressão osmótica tende para zero.

Já vimos como se calcula a corrente de água, e então o que se passa com o soluto?

Se a água passa através da membrana, pode arrastar soluto. Vamos agora calcular a quantidade de soluto que passa "arrastado" pela corrente de água.

Transporte por arrastamento

A quantidade de soluto arrastada pela corrente de água será o produto do volume de água arrastada pela concentração média do soluto.

Assim, a densidade de corrente de soluto que é arrastada pela corrente de água:

$$J_S = \bar{C}_S \cdot J_V$$

A concentração média do soluto na membrana será a média entre a concentração na interface interna e externa da membrana.

Transporte por arrastamento

Numa membrana homogénea:

Na membrana homogénea a concentração nas interfaces interna e externa da membrana é diferente das concentrações nos meios intra e extracelular (k, constante de partição)

$$\bar{C}_S = k\frac{C_I + C_2}{2}$$

Numa membrana porosa:

Na membrana porosa a concentração na interface interna e externa da membrana é igual às concentrações nos meios intra e extracelular.

$$\bar{C}_S = \frac{C_I + C_2}{2}$$

Transporte por arrastamento

Se houver reflexão das moléculas de soluto na membrana, a corrente de arrastamento terá que ser corrigida com o coeficiente de reflexão de Staverman, σ:

$$J_{S(\mathbf{arrastamento})} = \bar{C}_S(1-\sigma)\cdot J_V$$

Em que a corrente de água é dada por:

$$J_V = \bar{V}_W \cdot J_W \qquad J_V = \bar{V}_W L_P[(P_2 - P_I) - \sigma(\pi_2 - \pi_1)]$$

Transporte de soluto

$$J_S = J_{S_{difusão}} + J_{S_{arrastamento}}$$

$$J_{S(\text{difusão})} = -D_m k \frac{C_S^{II} - C_S^{I}}{\Delta x}$$

$$J_{S(\text{arrastamento})} = \bar{C}_S(1-\sigma) \cdot J_V$$

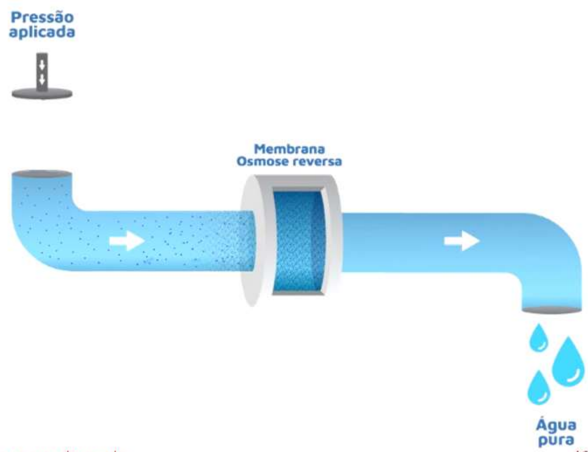
$$J_{S(\text{difusão})} = -P\left(C_S^{II} - C_S^{I}\right)$$

$$J_V = \bar{V}_W L_P[(P_2 - P_I) - \sigma(\pi_2 - \pi_1)]$$

Osmose inversa- exemplo

A osmose inversa é, como o nome sugere, o inverso do processo de osmose natural realizado pelas células.

Aplica-se uma pressão superior à pressão osmótica do lado mais concentrado da membrana, fazendo com que a água flua de um ambiente mais concentrado para um ambiente diluído. As membranas são permeáveis à água mas impermeáveis ao soluto que se deseja reter.



Osmose inversa- exemplo

Uma das grandes aplicações deste processo é a purificação da água.

Purificador de água por osmose inversa

P

EXCLUSIVO

AMBIENTE

Dessalinizar a água do mar pode salvar-nos da seca? Em Porto Sant caminho

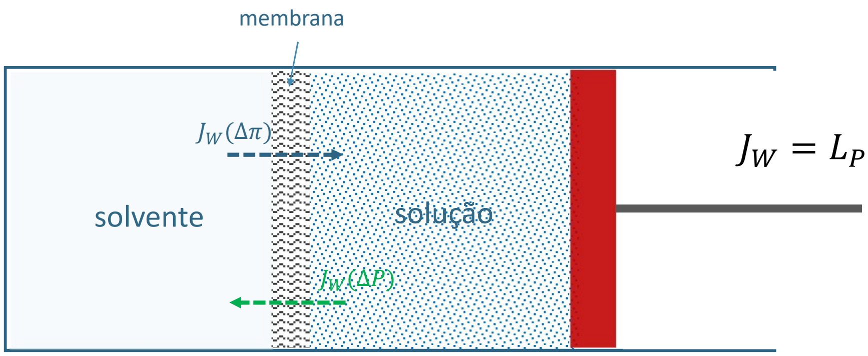
Preço da água purificada pode ficar entre os 35 e 50 cêntimos por metro cúbico, mas há outros riscos a ter em conta, como a salmoura resultante soluções para evitar a escassez - e já há uma ilha em Portugal cuja água para consumo humano é toda proveniente da dessalinização.

Claudia Carvalho Silva

6 de Fevereiro de 2022, 6:32

Exemplo: ultra-filtraçao

Se a diferença pressão hidrostática for superior à diferença de pressão osmótica, a corrente de solvente será no sentido da solução para o solvente – a este processo chama-se ultra-filtração e é um dos processos que ocorre nos rins.



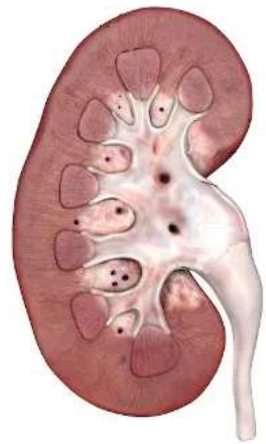
$$J_W = L_P(\Delta P - \Delta\pi)$$

Os rins: centrais de purificação naturais

Os rins filtram cerca de 180 litros de plasma por dia.

O processo de filtração que ocorre nos rins é complexo e tem várias fase numa primeira fase há uma filtração por osmose inversa, que faz uma primeira separação das substâncias do plasma para o sistema do rim.

Depois o liquido filtrado passa por um complexo sistema de vasos cujas membranas selectivas permitem que, por osmose, algumas substâncias sejam reabsorvidas e outras encaminhadas para eliminação.



Exemplo (problema 8, da ficha 2)

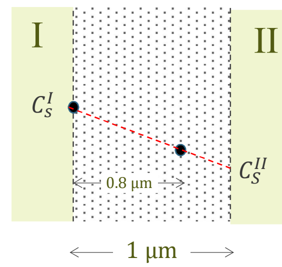
Um sistema de dois compartimentos, abertos, contém soluções do mesmo soluto, separados por uma membrana porosa 1 µm de espessura, com área total de 100 cm^2, dos quais 4 cm^2 são ocupadas por poros. O coeficiente de filtração da membrana é $L_P = 5 \times 10^{-9}\ \mathrm{mol \cdot dyn \cdot s^{-1}}$.

A concentração do soluto no depósito I é C_I = 4×10^{-6} mol·cm^{-3}. Num ponto, dentro do poro, a uma distância de x = 0.8 µm da interface com o depósito I a concentração é $C_{(x\,=\,0.8\ \mu m)}$ = 2×10^{-6} mol·cm^{-3}.

Na resolução do problema considere, se necessário, os seguintes dados:

$$T = 37\ \mathrm{K};\ \ D = 2 \times 10^{-6}\ \mathrm{cm^2 s^{-1}}; K = 1.2;\ \bar{V}_W = 18\ \mathrm{cm^3 mol^{-1}};\ \sigma = 0.3$$

(a) Cálculo de C_{II}



$x = 0 \rightarrow C_S^I = 4 \times 10^{-6}\ \mathrm{mol.cm^{-3}}$

$x = 0.8\ \mu\mathrm{m} \rightarrow C^I_{x=0.8\mu m} = 2 \times 10^{-6}\ \mathrm{mol.cm^{-3}}$

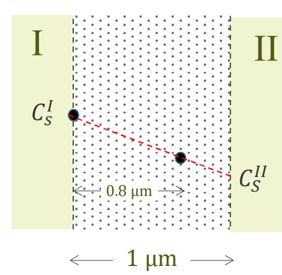
$$\frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{(2-4)\times 10^{-6}}{(0.8-0)\times 10^{-4}} = -2.5 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot cm^{-4}}$$

$$\frac{C_S^{II} - C_S^I}{\Delta x} = -2.5 \times 10^{-2}\ \mathrm{molcm^{-4}}$$

$$\frac{C_{II}^S - 4\times 10^{-6}}{10^{-4}} = -2.5 \times 10^{-2}\ \mathrm{molcm^{-4}}$$

$$C_{II}^S = 1.5 \times 10^{-6}\ \mathrm{molcm^{-3}}$$

(b) Cálculo de $\boldsymbol{J_{dif}^s}$



$D = 2 \times 10^{-6}\ \mathrm{cm^2 s^{-1}}$ $\quad \phi = \frac{4}{100} = 0.04$

$$\frac{C_S^{II} - C_S^I}{\Delta x} = -2.5 \times 10^{-2}\ \mathrm{molcm^{-4}}$$ (calculado na alínea anterior)

$$J_{dif}^s = -D\phi \frac{C_S^{II} - C_S^I}{\Delta x} \qquad J_{dif}^s = -2\times 10^{-6} \times 0.04 \times (-2.5 \times 10^{-2})$$

$$\boldsymbol{J_{dif}^s} = +2 \times 10^{-9}\ \mathrm{molcm^{-2}s^{-1}}$$

(c) Cálculo de J^{s}_{arrast}

$L_P = 5 \times 10^{-9}\ \mathrm{mol \cdot dyn \cdot s^{-1}}$
$\sigma = 0.3$

$\Delta P = 0$ (depósitos abertos – ambos os depósitos estão à pressão atmosférica)

$$J^{s}_{arrast} = J_V (1-\sigma)\frac{C_S^{II} + C_S^{I}}{2}$$

$$\frac{C_S^{II} + C_S^{I}}{2} = \frac{4.0 + 1.5}{2} \times 10^{-6} \qquad \frac{C_S^{II} + C_S^{I}}{2} = 2.75 \times 10^{-6}\ \mathrm{molcm^{-3}}$$

$$J_V = J_W \cdot \bar{V}_W$$

$$J_W = L_P(\underbrace{\cancel{\Delta P}}_{=0} - \sigma(\pi_I - \pi_{II}))$$

$\mathrm{R} = 8.315 \times 10^{7}\ \mathrm{erg \cdot mol \cdot k^{-1}}$

$$\pi_I - \pi_{II} = \mathrm{RT}(C_S^{I} - C_S^{II})$$
$$= 8.315 \times 10^{7} \times 310.15 \times (4 - 1.5) \times 10^{-6}$$
$$= 6.447 \times 10^{4}\ \mathrm{dyn/cm^2}$$

Júlia Tovar

47

(c) Cálculo de J^{s}_{arrast}

$$J^{s}_{arrast} = J_V (1-\sigma)\frac{C_S^{II} + C_S^{I}}{2}$$

$2.75 \times 10^{-6}\ \mathrm{molcm^{-3}}$

0.3

$$J_V = J_W \cdot \bar{V}_W = -9.671 \times 10^{-5} \times 18$$

$$J_V = -1.741 \times 10^{-3}\ \mathrm{cm^3 cm^{-2}} s^{-1}$$

$$J^{s}_{arrast} = -3.35 \times 10^{-9} \mathrm{molcm^{-2}s^{-1}}$$

$$J^{s}_{dif} = +2 \times 10^{-9}\ \mathrm{molcm^{-2}s^{-1}}$$

$$J^{s}_{total} = -1.35 \times 10^{-9}\ \mathrm{molcm^{-2}s^{-1}}$$

Júlia Tovar

48

Algumas notas sobre o que entra e sai da célula e o que está dentro e fora da célula.

Permeabilidade das membranas celulares

Uma das funções mais importantes das membranas das células é a sua permeabilidade – que não é igual para todos os solutos.

- As membranas são geralmente bastante permeáveis a pequenos iões inorgânicos e iões monovalentes como K^+, Cl^- (e menos permeável a iões de Na^+)
- As membranas são geralmente pouco permeáveis a iões multivalentes (ex: PO_4^{2-})
- As membranas são impermeáveis a iões orgânicos complexos (fosfatos e orgânicos) e proteínas)

Principio da neutralidade

das cargas dos fluidos biológicos das membranas celulares

- A solução extracelular e a solução intracelular é electricamente neutra: a concentração dos aniões e catiões é tal que o balanço total da carga eléctrica é nula. No entanto existe alguma acumulação de carga nas interfaces das membranas responsáveis pelo potencial de membrana.
- Os iões que mais atravessam a membrana são os iões K^+ e Cl^-. A permeabilidade da membrana ao ião Na^+ é bastante menor (o transporte de Na^+ através da membrana está muitas vezes associado a processos de transporte activo).