

9 pH e Tampões

Leitura Preliminar 9.0

(Releia os Tópicos que achar necessário).

1. Lei de Ação das Massas – Equilíbrio Químico.
2. Ácidos, Bases, Álcalis e Sais.
3. Estudo da Composição de um Litro de Água.

1. Lei de Ação das Massas – Equilíbrio Químico

Quando reagentes se combinam para gerar Produtos, a velocidade da reação é comandada pela Lei de Ação das Massas (LAM), que é uma das leis fundamentais do Universo.

A Velocidade de uma Reação é Proporcional ao Produto da Concentração Ativa das Substâncias que Reagem.

Ou seja:

$$v \propto [C_1][C_2] \dots [C_n]$$

Multiplicando-se a proporcionalidade por uma constante experimental, (k) obtém-se uma igualdade.

$$v = k [C_1][C_2] \dots [C_n]$$

Essa simples equação da LAM permite calcular o ponto de equilíbrio de reação do tipo:



onde $A + B$ reagem para formar $C + D$, e estes, por sua vez, reagem para reformar $A + B$ (V. Termodinâmica).

No início, quando $A + B$ são misturados, sómente ocorre a reação direta. Porém, quando $C + D$ tiverem concentração suficiente para reagirem e reformar $A + B$, aparece a reação reversa. A velocidade dessa reação reversa vai crescendo até se igualar à velocidade da reação direta. Esse é o ponto de equilíbrio, onde:

1. As velocidades de ida e volta são iguais e constantes.
2. As massas de A , B , C e D , ficam constantes, mas não necessariamente, iguais.

No caso da reação $A + B \rightleftharpoons C + D$, as velocidades de ida (v_1) e volta (v_{-1}), são:

Ida (Direta)	Volta (Reversa)
$v_1 = k_1 [A][B]$	$v_{-1} = k_{-1}[C][D]$

No equilíbrio, $v_1 = v_{-1}$

$$\text{Então: } k_1 [A][B] = k_{-1}[C][D]$$

Rearranging, e lembrando que a razão entre duas constantes só pode ser outra constante, temos:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

A constante K é chamada Constante de Equilíbrio, e por definição, é sempre a razão Produtos/Reagentes:

$$K = \frac{[\text{Produtos}]}{[\text{Reagentes}]}$$

Simplificadamente,

$$K = \frac{P}{R}$$

Essa equação define as seguintes relações entre K e a Concentração de Produtos e Reagentes:

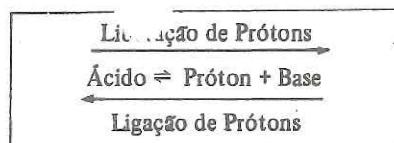
Constante	Concentração
1. Se $K = 1$,	Produtos = Reagentes
2. Se $K > 1$,	Produtos > Reagentes
3. Se $K < 1$,	Produtos < Reagentes.

A LAM é extensamente usada para expressar situações relacionadas a pH e Tampões.

2. Ácidos, Bases, Álcalis e Sais – O conceito de Brönsted-Lowry é adequado ao estudo de pH e Tampões:

Ácido – Qualquer substância que libera prótons.

Base – Qualquer substância que liga prótons. O mecanismo representado como:



Assim, o HCl é ácido porque libera prótons (H^+), e o Cl^- é base porque se liga ao H^+ dando o HCl. Alguns exemplos de ácidos e bases estão no Quadro 9.1. Um ácido e sua base recebem o nome de par conjugado.

Notar que alguns componentes do Quadro 9.1 não deixam dúvidas quanto ao seu caráter Ácido (clorídrico, acético, amônia), ou ao seu caráter Básico (cloreto, acetato, amoníaco). Outros pares conjugados, porém, ora aparecem como Ácidos, ora como Bases (Fosfato I e II,

aminoácidos). Nessa situação, deve-se considerar o critério Termodinâmico de Doador ou Aceptor de prótons:

Em um par conjugado qualquer:

Doador é o que tem mais prótons.

Aceptor é o que tem menos prótons.

Assim, na dupla H_3PO_4 e H_2PO_4^- , o doador é o H_3PO_4 . Na dupla H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} , o doador passa a ser o H_2PO_4^- , e assim por diante.

O critério de Aceptor e Doador de prótons é mais amplo, e vale para quaisquer substâncias.

Ácidos e Acidez – Um critério importante é o seguinte:

“A acidez é exercida pelo íon H^+ (H_3O^+), e não pela molécula do ácido”.

Por esse motivo, os ácidos são divididos em duas classes:

Ácidos Fortes – Liberam totalmente o H^+ , formando H_3O^+ em alta concentração. O efeito ácido se manifesta com intensidade. Exemplo: HCl.

Ácidos Fracos – Liberam parcialmente o H^+ , formando H_3O^+ em baixa concentração. O efeito ácido se manifesta fracamente. Exemplo: CH_3COOH .

Este conceito está representado na Figura 9.1.

Notar que, pelo conceito de ácidos e bases, a força relativa dessas substâncias é oposta:

Ácido Forte, Base Fraca (mal retém o próton).

Ácido Fraco, Base Forte (segura bem o próton).

Quadro 9.1
Ácidos e Bases

Nome	Ácido \rightleftharpoons Próton + Base			Nome
Ácido clorídrico	HCl	H^+	Cl^-	Cloreto
Ácido Acético	CH_3COOH	H^+	CH_3COO^-	Acetato
Amônia	NH_4^+	H^+	NH_3	Amoníaco
Ácido Fosfórico	H_3PO_4	H^+	H_2PO_4^-	Fosfato I
Fosfato I	H_2PO_4^-	H^+	HPO_4^{2-}	Fosfato II
Fosfato II	HPO_4^{2-}	H^+	PO_4^{3-}	Fosfato III
Aminoácido (cátion)	$\text{R}-\text{NH}_3^+$	H^+	$\text{R}-\text{NH}_2$	Aminoácido (híbrion)
Aminoácido (híbrion)	$\text{R}-\text{NH}_2$	H^+	$\text{R}-\text{NH}_2$	Aminoácido (anion)
Fórmula Geral de ácido	H_nA	$n\text{H}^+$	$\text{A}^{n(-)}$	Fórmula geral de base

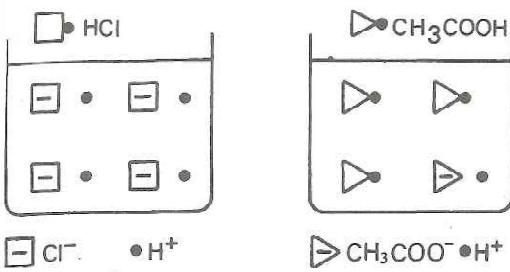


Fig. 9.1 – Ácidos Fortes e Ácidos Fracos (ver texto).

Álcalis – São substâncias que ao se dissociarem, liberam a hidroxila, OH^- . Entre os álcalis estão o NaOH , KOH , NH_4OH , $\text{Ca}(\text{OH})$, etc.

Como os ácidos, os álcalis se dividem em fortes e fracos, pois quem exerce o efeito alcalino é o íon OH^- . Os álcalis fortes liberam completamente a hidroxila, OH^- , como o NaOH ou KOH . Os álcalis fracos liberam parcialmente a hidroxila, como o NH_4OH .

Sais – São substâncias que, ao se dissociarem, não liberam diretamente nem H^+ nem OH^- . São compostos do tipo NaCl , KCl , CH_3COONa , NH_4Cl , NaH_2PO_4 , etc. Os sais se classificam em neutros, ácidos e básicos, conforme sua atuação sobre o pH da água, como veremos neste texto.

Nota – Esses conceitos operacionais não são definições rigorosas dessas classes químicas, mas servem admiravelmente bem para estudo de pH e Tampões.

3 – Estudo da Composição de um Litro de Água

Essa é uma experiência fundamental de pH. Um litro d'água é um cubo de $10 \times 10 \times 10 \text{ cm}^3$ desse líquido (Fig. 9.2).

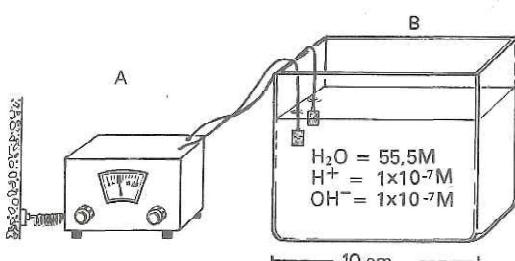


Fig. 9.2 – Composição de um Litro de Água. A – Conduktivímetro; B – Um litro d'água ($10 \times 10 \times 10 \text{ cm}^3$); Temperatura de 25°C ; Pressão de 1 atm.

Um litro de H_2O tem massa aproximada de 1 kg, e como um mol de água tem 18 dáltons, a concentração da água é:

$$\text{C}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1.000 \text{ l}^{-1}}{18 \text{ mol}^{-1}} = 55,5 \text{ mol.l}^{-1} \text{ ou M.}$$

Esse valor mostra que a água é um líquido altamente concentrado. Basta lembrar que as soluções biológicas variam de $0,1$ a $0,3 \text{ mol.l}^{-1}$, em geral.

A água se ioniza em:



Esses íons conduzem a corrente elétrica, e sua concentração pode ser determinada pelo condutivímetro da Fig. 9.2. Os valores encontrados são:

$$\text{H}^+ = 1 \times 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

E, obviamente,

$$\text{OH}^- = 1 \times 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

porque a cada íon H^+ , corresponde um OH^- . É notável que a água se dissocia muito pouco; menos de 2 moléculas em cada 1 bilhão, se dissocia! A constante de Equilíbrio da água é:

$$k = \frac{\text{H}^+ \times \text{OH}^-}{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1 \times 10^{-7} \times 1 \times 10^{-7}}{55,5}$$

como a concentração de H_2O é muito grande, e praticamente constante, ela é incluída na Constante do Equilíbrio, obtendo-se o que se chama de Constante de Dissociação ou Constante do Produto Iônico da água (K):

$$(k \times 55,5) = K = \text{H}^+ \times \text{OH}^- = 1 \times 10^{-7} \times 1 \times 10^{-7}$$

Simplificando:

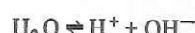
$$K = 1 \times 10^{-7} \times 1 \times 10^{-7} = 1 \times 10^{-14} (\text{mol.l})^2$$

Esse resumo, um litro d'água tem uma enorme quantidade de moléculas de água, H_2O , e uma diminuta quantidade de íons H^+ e OH^- , que resultam da escassa dissociação da água. Entretanto, esses íons possuem uma profunda e marcante influência sobre as propriedades da água, e seu estudo é feito no item pH e Tampões.

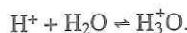
9.1 – pH e Tampões – Parte Conceitual

Sendo a água o componente mais abundante nos sistemas biológicos, é de se esperar que a água e seus íons desempenhem papel muito importante nesses sistemas, e isso é o que se verifica nos seres vivos.

A água se dissocia espontaneamente em hidrogenion (H^+) e hidroxilion (OH^-).



O próton, H^+ , não existe livre em solução, e se combina imediatamente a outra molécula de água:



O H_3O^+ chama-se Hidrônio, e para simplificar, escreve-se apenas H^+ . O íon OH^- é também chamado de hidroxila ou oxidrina. Assim, os íons H_3O^+ e OH^- são de primordial importância nas funções biológicas. A concentração hidrogeniônica varia de 1 a 10^{-14} mol.l⁻¹, e a concentração hidroxiônica acompanha em sentido inverso:

Quando H^+ sobe, OH^- desce.

Para facilitar a representação da escala de concentração hidrogeniônica, usa-se a escala de pH (potencial de H). Por definição,

$$pH = -\log H^+$$

Ou seja "pH é o logaritmo negativo da concentração hidrogeniônica".

As escalas são equivalentes, apesar, como o pH é o log negativo de H^+ , a relação é inversa:

Quando o pH desce, H^+ aumenta.

Quando o pH sobe, H^+ diminui.

A escala prática de pH vai de 0 a 14 a 25°C e 1 atm. Por analogia, pOH é o log negativo da concentração de OH^- , e a relação:

$$pH + pOH = 14$$

é constante: se pH = 4, pOH = 10 e pH + pOH = 14. Basta, portanto, usar a escala de pH, que o pOH se torna conhecido (Fig. 9.3).



Fig. 9.3 – Escala de pH e pOH – A soma pH + pOH = 14 é constante. A escala de pOH pode ser dispensada.

O pH é responsável pela chamada Reação das soluções. As seguintes situações existem:

$pH < pOH$	$pH = pOH$	$pH > pOH$
Reação	Reação	Reação
Ácida	Neutra	Alcalina

A escala de reação está na Fig. 9.4

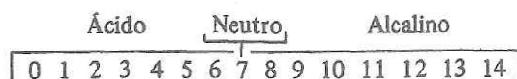
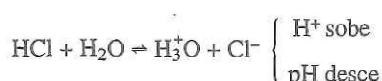


Fig. 9.4 – Relação entre pH e Reação do Meio, a 25°C e 1 atm.

A água pura tem reação neutra, e a 25°C, pH = 7, e portanto, pOH também é igual a 7. O pH da água pura pode ser amplamente modificado por aditivos, como veremos a seguir.

Modificação do pH da Água

Quando se acrescentam ácidos, esses ácidos liberam H^+ , e o pH desce:



A adição de ácidos fortes (Fig. 9.5 A) abaixa o pH a extremos. Uma solução 0,1 M de HCl tem pH = 1, fortemente ácido. Este pH pode ser encontrado no suco gástrico de adultos.

A adição de ácidos fracos (Fig. 9.5B) abaixa o pH menos violentamente. O vinagre é uma solução de ácido acético e tem pH em torno de 3 a 4. Ácido cítrico do suco de limão, ácido tartárico de refrigerantes baixam o pH a 2,8-3,2.

A adição de bases (como álcalis) fortes eleva bruscamente o pH da água, e uma solução 0,1 M de NaOH (soda cáustica, tem pH = 13 (Fig. 9.5D)). Álcalis fracos como amônia e outros, provocam menor elevação do pH (Fig. 9.5C).

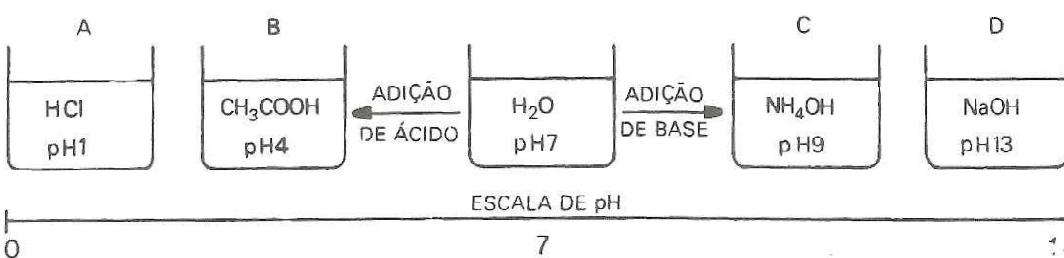
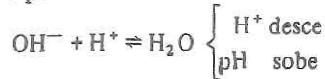


Fig. 9.5 – Modificação do pH da água por adição de ácidos e bases.

Alguns fluidos orgânicos são alcalinos, como o suco pancreático, que tem pH médio igual a 8. Álcalis liberam base OH^- que se combina a prótons, elevando o pH.



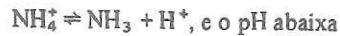
Nota – A Tabela 9.1 lista alguns ácidos e álcalis. Todo cuidado é pouco ao lidar com ácidos e álcalis fortes. Risco de queimaduras graves e mesmo lesões mortais pode resultar do contato dessas substâncias com o organismo. Os ácidos fortes provocam dor violenta, imediata, os álcalis levam mais tempo, mas suas lesões são também muito graves.

Os sais que se hidrolisam em partículas que não afetam a concentração hidrogeniônica, não modificam o pH: NaCl , KCl , etc. Mas, há sais como o acetato de sódio, que libera a base CH_3COO^- , que se combina ao hidrogênio, e o pH sobe:

1. $\text{CH}_3\text{COO Na} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$
2. $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$

A captura de prótons pela base, dando ácido não dissociado, resulta em diminuição da concentração hidrogeniônica, e elevação do pH.

Sais como o cloreto de amônio liberam NH_4^+ que por sua vez, libera prótons:



Esse tríplice comportamento classifica os sais em:

- Neutros – Não modificam o pH da água.
- Ácidos – Abaixam o pH da água.
- Básicos – Elevam o pH da água.

Nota – Alguns sais estão listados na Tabela 9.1.

B) Controle e Determinação de pH

a) Controle do pH – Sistemas Tampões

Os seres vivos são extremamente sensíveis às variações do pH do seu meio interno. Na espécie humana, o pH do plasma sanguíneo é 7,42, e variações de $\pm 0,3$ unidades de pH trazem consequências graves, com grande risco de vida. O controle físico do pH é feito através de misturas reguladoras chamadas Tampões. O efeito tamponante está mostrado na Fig. 9.6.

Notar que adição de ácido na solução sem tampão provoca grande diferença de pH: de pH 7

Tabela 9.1
Ácidos, Álcalis e Sais
Ácidos

Fortes	Fracos
Clorídrico – HCl	Acético – CH_3COOH
Sulfúrico – H_2SO_4	Fosfórico – H_3PO_4
Nítrico – HNO_3	Bicarbônico – NHCO_3

Álcalis

Fortes	Fracos
Hidróxido de sódio – NaOH Hidróxido de Potássio – KOH Hidróxido de Lítio – LiOH	Hidróxido de Amônio – NH_4OH Tris – $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$ Cafeína – $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$

Sais

Ácidos	Neutros	Básicos
Cloreto de Amônio – NH_4Cl Fosfato I de Sódio – NaH_2PO_4 Sulfato de Amônio – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Cloreto de Sódio – NaCl Cloreto de Potássio – KCl Sulfato de Sódio – Na_2SO_4	Acetato de Sódio – CH_3COONa Bicarbonato de Sódio – NaHCO_3 Fosfato II de Sódio – Na_2HPO_4

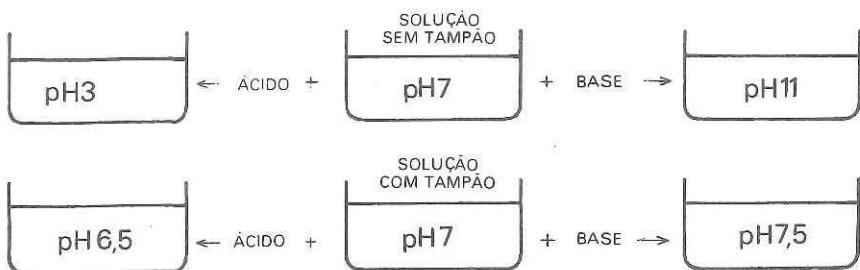


Fig. 9.6 – Representação do Efeito Tamponante. Notar que adição de ácido na solução tampão provoca grande diferença de pH: de pH 7 para pH 3. Na solução tamponada, a diferença é atenuada: de pH 7 para pH 6,5. Efeito similar é observado para a adição de álcali.

para pH 3. Na solução tamponada, a diferença é atenuada: de pH 7 para pH 6,5. Efeito similar é observado para a adição de álcali.

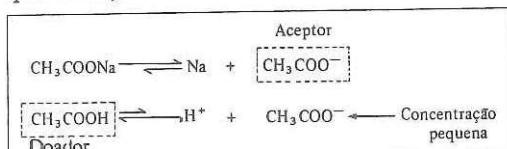
O mecanismo desse efeito é simples. O tampão:

Recolhe prótons quando há excesso.

Fornecê prótons quando há falta.

Assim, o sistema tampão é formado por um Aceptor de prótons e um Doador de prótons, operando reversivelmente.

Um desses sistemas é a mistura de ácido acético-acetato de sódio, que funciona assim (Esquema 9.1).



Esquema 9.1 – Estrutura de um Tampão.

O acetato de sódio se dissocia completamente, e a base acetato (CH_3COO^-) está pronta a receber prótons (H^+). O ácido acético (CH_3COOH) se dissocia pouco, e está pronto para fornecer prótons quando houver necessidade. Quando se acrescenta HCl ao sistema, o HCl libera prótons (H^+), que são capturados pelo acetato, formando ácido acético pouco dissociado, e o efeito da acidez não aparece, porque o próton está combinado ao acetato. O pH desce menos do que na ausência do tampão. Quando acrescentamos NaOH, o OH^- do álcali capture os prótons livres do tampão, mas o ácido acético libera outros, e regula o pH.

O Tampão não impede mudanças de pH, mas atenua consideravelmente essas mudanças. (V. Fig. 9.6). Existem várias combinações de pares conjugados Aceptor/Doador de prótons, que funcionam na faixa de pH onde se encontram os sistemas biológicos. Sem esses tampões a existência de seres vivos é impossível. Os sistemas tampões mais importantes no plasma sanguíneo de grandes mamíferos, são o bicarbonato ácido bicarbônico, o fosfato II/fosfato I e outros menos importantes. Variações

nesses sistemas conduzem a condições de Acidose ou Alcalose, que devem ser imediatamente combatidas. (V. Leitura Complementar 9.2).

b) Determinação do pH – Indicadores (V. também Leitura Complementar 9.1).

O conhecimento do pH de fluidos biológicos e de soluções de laboratório é de importância primordial. Existem aparelhos especiais, os peágâmetros para determinações precisas, mas uso de indicadores de pH é indispensável na prática. Os indicadores de pH são substâncias que mudam de cor conforme o pH do meio. Alguns indicadores mais usados, com a relação cor/pH estão na Tabela 9.2.

O uso de indicadores é hoje muito facilitado, pela existência de fitas de papel, ou de plástico, impregnadas com essas substâncias. As fitas são introduzidas nas soluções, ou uma pequena gota da solução é colocada sobre a fita. A cor resultante é comparada com uma série de padrões coloridos. Fora da faixa de mudança de coloração, que é a faixa útil, os indicadores não funcionam. É que os indicadores são ácidos fracos que apresentam cor A (Ácida) quando protonados e cor B (Básica) quando desprotonados (Fig. 9.7).

As cores extremas ocorrem no ponto de viragem, e cores intermediárias aparecem na faixa de viragem, e representam misturas de cores A e B. Os indicadores são usados: 1 – Ponto de viragem. Titulação de ácidos com base forte ou titulação de base com ácido forte. 2 – Determinação do pH. Na faixa de viragem a mudança de cor acompanha o pH. (Veja Leitura Complementar 9.1).

Atividade Formativa 9.0

Proposições:

1. Escrever a equação de dissociação da água, e citar o nome dos componentes.
2. Por que a água e seus íons são importantes em Biologia?

Tabela 9.2
Indicadores de pH

Indicador	Cor Ácida	Faixa pH			Cor Básica
		pK			
Metanil Amarelo	Vermelho	1,2	1,7	2,3	Amarelo
Tropeolina 00	Vermelho	1,4	2,3	3,2	Amarelo
Bromofenol Azul	Amarelo	3,0	3,8	4,6	Violeta
Bromocresol Verde	Amarelo	3,8	4,6	5,4	Azul
Metil Vermelho	Vermelho	4,2	5,2	6,3	Amarelo
Fenol Vermelho	Amarelo	6,8	7,6	8,4	Vermelho
α -Naftolftaleína	Marrom	7,3	8,0	8,7	Verde
Fenolftaleína	Incolor	8,3	9,1	10,0	Vermelho
β - Naftol Violeta	Amarelo	10,0	11,0	12,0	Violeta
Nitramina	Incolor	10,8	11,9	13,0	Marrom

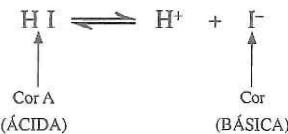


Fig. 9.7 – Comportamento de Indicadores (V. Texto).

03. Conceituar pH em uma única frase (até 12 palavras).
04. Completar:
Quando o pH desce, H⁺
Quando o pH sobe, H⁺
05. Se pH + pOH = 14, calcular:
1 - pH = 1,4 pOH
2 - pH = 6,8 pOH
3 - pH = 12,3 pOH
06. Escrever a relação quantitativa pH-pOH para as Reações:

Ácida	Neutra	Alcalina
pH...pOH	pH... pOH	pH...pOH
07. O que acontece com o H⁺ e pH do meio, quando se acrescenta:
 1 - HC1 H⁺ pH
 2 - NaOH H⁺ pH
 3 - NaU H⁺ pH
 4 - Na₂CO₃ H⁺ pH
 5 - NH₄Cl H⁺ pH
08. Assinale como Certo (C) ou Errado (E):
 1 - Acidez não é exercida pelos ácidos ()
 2 - Acidez é exercida pelo próton liberado pelos ácidos ()
 3 - Ácidos que liberam pouco o próton, são fracos ()
 4 - Ácidos que liberam completamente o próton, são fortes ()
 5 - Prótons não liberados não exercem acidez ().
09. Assinale como Certo (C) ou Errado (E)
 1 - Alcalinidade não é exercida pelos álcalis ()
 2 - Alcalinidade é exercida pelo OH⁻ livre ()
 3 - Álcalis que liberam totalmente o OH⁻ são fracos ()
10. Porque o NH₄Cl acidifica o meio em que é diluído?
11. O acetato de sódio (CH₃COONa) modifica o pH do meio. Explicar quais alterações ocorrem, e porque ocorrem.
12. Conceituar Sistema Tampão.
13. O mecanismo do efeito Tampão é:
 _____ Prótons, quando há excesso.
 _____ Prótons, quando há falta.
14. Fazem parte de um sistema Tampão, (Sim ou Não):
 1 - Doador de prótons ()
 2 - Aceptor de prótons ()
 3 - Íon Na⁺ ()
 4 - Íon Cl⁻ ()
 Explicar a rejeição se houver, dos itens recusados.
15. Comentar as afirmações:
 Um sistema tampão impede mudanças de pH.
 Um sistema tampão atenua mudanças de pH.
16. Considere a afirmação abaixo:
 "Qualquer substância que mude suas características físicas (cor, fluorescência, solubilidade, etc), em função do pH, pode ser usada para indicar a acidéz de soluções". Certo ou Errado? Discutir
17. Olhe os dados da Tabela 9.2 e complete (Certo ou Errado).
 1 - Abaixo de pH 3,0 o Bromofenol Azul é amarelo ()
 2 - Entre pH 3,0 e 4,6 o Bromofenol Azul varia de cor ()

3 - O fenol vermelho não serve para indicar pH na faixa 5,0 a 6,2 ()

4 - Para determinar pH na faixa de 8,5 a 9,8, pode-se usar a fenolftaleína ()

18. Que indicadores seriam úteis, para determinar pH nas faixas: (V. Tabela 9.2)

1 - 1,6 a 3,0 _____

2 - 6,9 a 8,4 _____

3 - 10,0 a 11,5 _____

9.2 - pH e Tampões – Parte Formal

A) Conversão de H^+ em pH e vice-versa

O pH é o logaritmo negativo da concentração hidrogeniônica, e definido por:

$$pH = -\log H^+ \text{ e } H^+ = \text{antilog} - (pH)$$

A conversão de H^+ em pH e vice-versa se faz através das propriedades dos logs, ou usando calculadora eletrônica. Exemplos:

a) Método Algébrico, usando logaritmos

Conversão $H^+ \rightarrow pH$

1. Escrever H^+ em notação científica (potência de 10, com apenas UM algarismo significativo à esquerda da vírgula:
 $H^+ = 0,000000374 H^+ = 3,74 \times 10^{-8}$

2. Inserir na fórmula:
 $pH = -\log (3,74 \times 10^{-8})$
Uma parte do log já está achada:
 $-\log (10^{-8}) = -(-8) = +8$

3. Na Tabela de Mantissas, achar o valor correspondente aos dígitos 374 e dar sinal negativo:
 $374 \equiv 0,5729$, arredondar para 0,57 com sinal (-): -0,57

4. Somar as duas partes:
 $pH = -0,57 + 8 = 7,43$

Conversão $pH \rightarrow H^+$

1. Inserir o valor na fórmula:
 $H^+ = \text{antilog} - (7,43)$

2. Transformar o log negativo em híbrido: característica negativa, mantissa positiva, usando o -1, +1:
$$\begin{array}{r} -1 \\ -7 \\ \hline -8 \end{array} \quad \begin{array}{r} +1,00 \\ -0,43 \\ \hline +0,57 \end{array}$$

$$H^+ = \text{antilog } 8,57$$

3. Olhar na Tábua de Mantissas o antilog de 0,57, e compor o número procurado:
 $\text{Antilog } 0,57 = 10^{0,57} = 3,7$
 $\text{Antilog } -8 = 10^{-8}$

4. Multiplicando as duas partes:
 $H^+ = 3,7 \times 10^{-8}$

b) Usando Calculadora – Um dos processos abaixo se adapta às calculadoras mais comuns. Nas programáveis, pode-se estabelecer um programa

muito simples para calcular. (V. manual de instruções dessas máquinas).

Calculadora com função log e y^x

Nota – Os parâmetros entre retângulos indicam as teclas a serem pressionadas.

$$H^+ \longrightarrow pH$$

$$H^+ = 3,75 \times 10^{-8}$$

$$pH = ?$$

$$pH \longrightarrow H^+$$

$$pH = 7,43$$

$$H^+ = ?$$

Dígitos	Operação	Mostrador	Dígitos	Operação	Mostrador
3,75	[EE] [+/-]	3,75 3,75-00	10	[y ^x]	10 10
8	[log] [+/-]	3,75-08 7,425...	7,43	[+/-] [EE] [=]	-7,43 00 3,71 -08

Calculadora com tecla de Função e 10^x

$$H^+ = 3,75 \times 10^{-8} \rightarrow pH = ?$$

$$pH = 7,43 \rightarrow H^+ = ?$$

Dígitos	Operação	Mostrador	Dígitos	Operação	Mostrador
3,75		3,75	7,43	[+/-]	-7,43
8	[Exp.] [+/-] [F] [log] [+/-]	$3,75 \times 10^{-00}$ $3,75 \times 10^{-08}$ -7,425... 7,425...		[F] [10 ^x]	$3,71 \times 10^{-08}$

Com pequenas variantes, um desses processos é sempre utilizável em qualquer modelo com funções exponenciais.

B) Extensão da Notação pH — A notação pH revelou-se útil, e foi extendida a outros parâmetros:

K — Constante de dissociação	pK = $-\log K$
C — Concentração	pC = $-\log C$
A — Atividade	pA = $-\log A$
OH ⁻ — Hidroxila	pOH = $-\log OH^-$

C) Efeito Tampão — Equação de Henderson-Hasselbach (H-H)

Na dissociação de um ácido fraco qualquer HA:



Forma-se um par: Doador (HA) e Aceptor (A^-) de prótons. Generalizando:



cuja constante K de dissociação será:

$$K = \frac{\text{Produtos}}{\text{Reagentes}}$$

$$\text{ou seja: } K = \frac{H^+ \times A}{D}$$

$$\text{Explicitando } H^+: \quad H^+ = K \frac{D}{A}$$

Tirando o $-\log$, e invertendo a fração:

$$-\log H^+ = -\log K + \log \frac{A}{D}$$

Usando a convenção de pH:

$$pH = pK + \log \frac{A}{D}$$

Obtemos uma equação que tem a vantagem mnemônica de: A, acima; D, denominador. Evita ainda a confusão de quem é sal quem é ácido, usando o critério termodinâmico:

Aceptor tem menos prótons, Doador tem mais prótons

Exemplos estão na Tabela 9.3,

A simples observação da Tabela 9.3 indica o pK a ser usado, e também a dupla A/D. Esse critério se aplica a todas substâncias que aceitam e doam prótons reversivelmente. Notar que a fórmula geral é idêntica à de ácidos e bases.

D) Efeito Tamponante — Titulação de Tampão — Uma idéia nítida do efeito tamponante é obtida quando se acompanha a curva de titulação de um tampão (Fig. 9.8)

Tabela 9.3
Quem é Quem na Equação de H-H

Nome	Doador	Próton + Aceptor	Nome	pK	
				Valor aproximado	
Ác. fórmico	CHOOH	H ⁺ + CHOO ⁻	Formiato	pK	2,8
Ác. acético	CH ₃ -COOH	H ⁺ + CH ₃ COO ⁻	Acetato	pK	4,7
Ác. carbônico	H ₂ CO ₃	H ⁺ + HCO ₃ ⁻	Bicarbonato	pK ₁	6,1
Bicarbonato	HCO ₃ ⁻	H ⁺ + CO ₃ ²⁻	Carbonato	pK ₂	10,1
Ác. fosfórico	H ₃ PO ₄	H ⁺ + H ₂ PO ₄ ⁻	Fosfato I	pK ₁	2,0
Fosfato I	H ₂ PO ₄ ⁻	H ⁺ + HPO ₄ ²⁻	Fosfato II	pK ₂	6,8
Fosfato II	H ₂ PO ₄ ²⁻	H ⁺ + PO ₄ ³⁻	Fosfato III	pK ₃	12,3
Amônia	NH ₄ ⁺	H ⁺ + NH ₃	Amoníaco	pK	12,8
Glicina			Glicinato I	pK ₁	6,0
Glicinato I			Glicinato II	pK ₂	9,3
Fórmula geral de doador (D)	H ⁿ A	nH + A ⁽ⁿ⁻¹⁾	Fórmula geral de aceptor (A)	Variável	

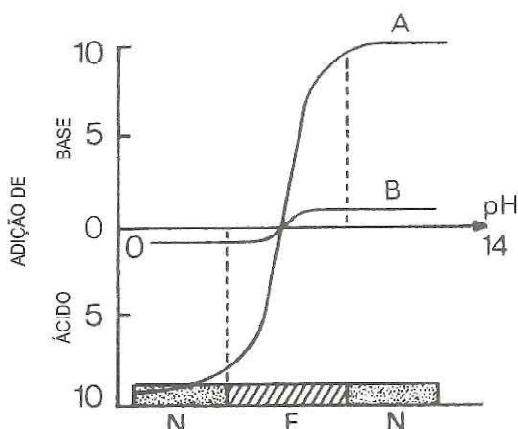


Fig. 9.8 – Efeito Tampão – Ordenada Base ou Ácido adicionados; Abscissa – pH medido; A – Solução sem tampão; B – Tampão Fosfato pH 6,8; F – Faixa de Eficiência do Tampão; N – Faixa Inoperante do Tampão.

Observa-se que a solução não tamponada (A), sofre grandes alterações de pH para pequenas adições de ácido ou base. O sistema tampão (B), na faixa do pK ($6,8 \pm 1,5$ unidades de pH), resiste às mudanças de pH (região F). Porém, fora dessa faixa, o sistema perde sua propriedade tamponante, e se comporta como água (região N).

Outro aspecto importante da capacidade de tamponamento refere-se à posição do pH em relação ao pK do sistema. Existem três situações:

- 1 – A = D log A/D = 0 pH = pK
- 2 – A > D log A/D > 0 pH > pK
- 3 – A < D log A/D < 0 pH < pK

Em palavras, quando a concentração de Aceptor é igual à do Doador, o pH resultante será igual ao pK. (item 1). Se a concentração do Aceptor é maior, o pH do tampão estará do lado “alcalino” do pK. (item 2). Se o Doador é mais concentrado, o pH do tampão estará do lado ácido do pK. (item 3). Essas relações determinam a eficiência do tamponamento do sistema (Fig. 9.9).

1º Caso, pH = pK. Eficiência para neutralização de Ácidos e Bases é a mesma (Fig. 9.9A).

2º Caso, pH < pK. Eficiência para neutralização de Bases é maior que para Ácidos (Fig. 9.9B).

3º Caso, pH > pK. Eficiência para neutralização de Ácidos é maior que para Bases (Fig. 9.9C).

Essa propriedade tem grande importância em Biologia, porque o tampão HCO₃⁻/H₂CO₃ do plasma sanguíneo (pH 7,4), está longe do pK do ácido bicarbônico (pK = 6,1). (Veja Leitura Suplementar 9.2 e Biofísica da Respiração).

O outro fator que condiciona a eficiência do tamponamento, é a quantidade de substâncias tamponantes. Essa quantidade tanto pode resultar do volume, como da concentração do tampão:

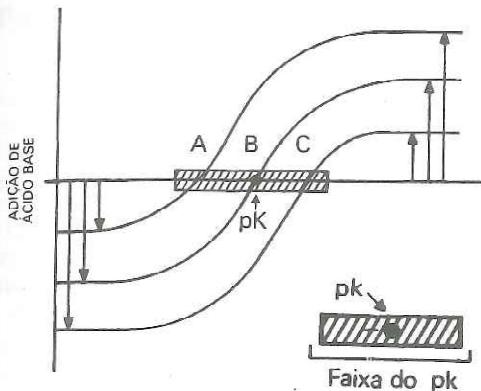


Fig. 9.9 – Eficiência Tamponante (ver texto). As setas indicam a quantidade de Ácido ou Base que cada tampão pode suportar:

Dois litros de um tampão 0,1 M resistem mais à mudança de pH do que 1 litro desse mesmo tampão (esse é o fator extensivo). Similarmente, 1 litro de tampão 0,2 M resiste mais do que 1 litro do mesmo tampão, porém 0,1 M (esse é o fator intensivo).

E) Usos da Equação de Henderson-Hasselbach (H-H)

1 – Cálculo do pH de um Sistema Tampão

Exemplo 1 – Qual o pH resultante da mistura de 0,32 moles de acetato com 0,25 moles de ácido acético?

Temos:

$$A = 0,32 \quad D = 0,25$$

o pK é 4,7 (Tabela 9.3).

$$pH = 4,7 + \log \frac{0,32}{0,25} = 4,7 + 0,11 = 4,81$$

Exemplo 2 – Qual o pH da mistura de 0,15 moles de Na_2HPO_4 e 0,20 moles de NaH_2PO_4 ?

Os pares iônicos são:

$$A = \text{Na}_2\text{HPO}_4 = 0,15$$

$$\text{e} \quad D = \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 0,20.$$

O pK adequado é pois o $pK_2 = 6,80$ (Tabela 9.3).

$$pH = 6,8 + \log \frac{0,15}{0,20} = 6,8 - 0,12 = 6,68$$

2 – Cálculo da Relação A/D para Preparar Tampão de pH Desejado

Exemplo 3 – Qual a mistura de ácido acético e acetato que fornece um tampão de pH 4,20 e de molaridade 0,5 M? O ácido acético tem $pK = 4,75$. O acceptor (A) é o acetato, e o doador (D) é o ácido acético. Então:

$$4,20 = 4,75 + \log \frac{A}{D}$$

$$\log \frac{A}{D} = 4,20 - 4,75 = -0,55,$$

$$\frac{A}{D} = 10^{-0,55} \therefore \frac{A}{D} = 0,28$$

$$A = 0,28 D \quad (1)$$

Pela molaridade necessária, temos:

$$A + D = 0,5,$$

$$A = 0,5 - D \quad (2)$$

Combinando (1) e (2)

$$0,28D = 0,5 - D \therefore 1,28D = 0,5$$

$$D = \frac{0,5}{1,28} = 0,39 \text{ moles}$$

$$A = 0,5 - 0,39 = 0,11 \text{ moles}$$

A mistura de 0,11 moles de acetato (CH_3COO^-) e 0,39 moles de ácido acético (CH_3COOH) fornece o pH desejado. Usando-se solução estoque de acetato de sódio 0,5 M e ácido acético 0,5 M, misturar 11 volumes de acetato com 39 volumes de ácido acético.

Exemplo 4 – Qual a mistura de fosfato que fornece um tampão de pH 7,6 e molaridade 0,20 M?

O pK mais próximo é 6,8, as espécies iônicas correspondentes são Na_2HPO_4 (A) e NaH_2PO_4 (D). (Veja Tabela 9.3).

$$7,6 = 6,8 + \log \frac{A}{D},$$

$$\log \frac{A}{D} = 7,6 - 6,8 = 0,8,$$

então:

$$\frac{A}{D} = 10^{0,8} = 6,30,$$

$$A = 6,3 D \quad (1)$$

Pela molaridade exigida (0,20 M), temos:

$$A + D = 0,20$$

e

$$D = 0,20 - A \quad (2).$$

Combinando (1) e (2):

$$A \cdot 6,3 (0,20 - A) = 1,26 - 6,3 A$$

$$A = 1,26 - 6,3 A,$$

onde:

$$7,3 A = 1,26$$

$$A = \frac{1,26}{7,3} = 0,173 \text{ M},$$

e

$$D = 0,20 - 0,173 = 0,027 \text{ M}$$

Misturar 0,173 moles de Na_2HPO_4 com 0,027 moles de NaH_2PO_4 . Obtém-se tampão fosfato pH 7,6 e 0,20 M em concentração.

Se as soluções estoque de fosfato são 0,20 M, misturar 173 ml de (A) com 27 ml de (B), ou qualquer múltiplo desses volumes.

Exemplo 5 – Quanto de HCl se deve acrescentar à base Tris (T) para obter tampão 0,1 M de pH 7,4?

A base Tris reage com o HCl fornecendo o par conjugado:



↑ Aceptor ↑ Doador
Inicial Resultante

e o Aceptor livre, será:

$$TL = T - TH$$

Assim, na equação H-H a base Tris total fica diminuída daquela que se combinou ao HCl:

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{TL}{TL + TH}$$

o pK do Tris é 8,06. Substituindo:

$$7,40 = 8,06 + \log \frac{TL}{TH} \text{ ou:}$$

$$\log \frac{TL}{TH} = -0,86 \text{ e:}$$

$$\frac{TL}{TH} = 0,22 \quad (2)$$

Pela molaridade exigida:

$$TL + TH = 0,1 \text{ M}$$

de onde tiramos:

$$TL = 0,1 - TH$$

Substituindo em (2)

$$\frac{(0,1 - TH)}{TH} = 0,22 \therefore 1,22 TH = 0,1$$

$$TH = \frac{0,1}{1,22} = 0,082 \text{ moles}$$

Temos que usar 0,082 moles de HCl para cada 0,1 moles de Tris base. A massa molecular do Tris é 121 daltons. Pesar 12,1 g de Tris, adicionar 820 ml de HCl 0,1 M, e diluir para um litro. Lembrar que 820 ml de HCl 0,1 M são equivalentes a:

$$0,1 \text{ mol}^{-1} \times 0,821 = 0,082 \text{ moles HCl}$$

3 – Fórmula Geral para Soluções de Concentração Diferente

Quando se tem soluções de acetato 0,15 M e ácido acético 0,25 M, por exemplo, usa-se a forma modificada da equação de H-H.

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{C_A \cdot V_A}{C_D \cdot V_D}$$

onde:

C_A e V_A são respectivamente a Concentração e o Volume do Aceptor, e C_D e V_D parâmetros similares para o Doador. C deve ser usado apenas em unidades molares ou derivadas: mol.l^{-1} , osmol.l^{-1} ou Eq.l^{-1} , etc. Volume pode ser usado em qualquer unidade coerente.

Exemplo 6 – A mistura de 118 ml de acetato de sódio 0,15 M (A) com 125 ml de ácido acético 0,20 M tem qual pH? aplicando a fórmula geral:

$$\text{pH} = 4,7 + \log \frac{0,15 \text{ M} \times 118 \text{ ml}}{0,20 \text{ M} \times 125 \text{ ml}} = 4,7 +$$

$$+ \log \frac{17,7}{25} = 4,7 + \log 0,708$$

$$\text{pH} = 4,7 - 0,15 = 4,55$$

Essa forma da equação é muito útil na prática, porque permite usar soluções de concentração diferentes. A concentração final é calculada como usual:

$$C_1 V_1 + C_2 V_2 = C_3 V_3$$

$$(0,15 \times 118) - (0,20 \times 125) = C_3 \times 143 \text{ ml}$$

$$C_3 = \frac{20,2}{143} = 0,14 \text{ M}$$

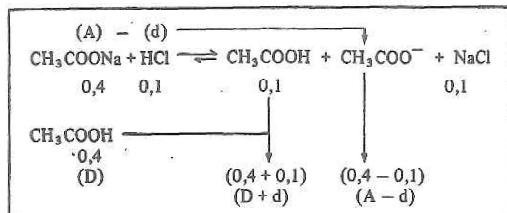
4 – Adição de Ácidos ou Álcalis a Tampões – Titulação de Tampão

Nas manipulações de laboratório, é comum a necessidade de adicionar ácido ou álcali a um tampão, e o pH varia. Os processos biológicos, especialmente os metabólicos, produzem ácidos e bases que modificam o pH dos meios biológicos. É possível calcular a mudança do pH, conhecendo-se a quantidade de ácido ou álcali adicionado ao tampão. A equação de H-H se modifica de forma simples.

Vamos supor um tampão acetato/ácido acético com 0,4 moles de cada componente, e a este tampão se adiciona 0,1 moles de HCl ou 0,1 moles de NaOH. Chamaremos o Doador adicional de d, e o Aceptor adicional de a. A equação se modifica:

Adição de Ácido (d)	Adição de Álcali (a)
$pH = pK + \log \frac{A - d}{D + d}$	$pH = pK + \log \frac{A + a}{D - a}$

Por que o Doador adicional (d) é somado ao Doador original (D), e ainda subtraído do Aceptor (A)? A explicação é que o HCl se combina mole com o acetato de sódio (diminui A) e forma ácido acético (aumenta D). No caso do tampão acima:



Exemplo 7 – Calcular o pH do tampão modificado como acima.

O pH inicial era:

$$pH = 4,7 + \log \frac{0,4}{0,4} = 4,7$$

O pH modificado será:

$$\begin{aligned}
 pH_2 &= 4,7 + \log \frac{0,4 - 0,1}{0,4 + 0,1} \\
 pH_2 &= 4,7 + \log \frac{0,3}{0,5} = 4,7 - 0,22 = 4,5
 \end{aligned}$$

A diferença com o inicial é:

$$\Delta pH = 4,7 - 4,5 = 0,2 \text{ unidades de pH}$$

Se houver uma segunda adição de ácido, temos:

$$\begin{aligned}
 pH_3 &= 4,7 + \log \frac{0,3 - 0,1}{0,5 + 0,1} = 4,7 + \log \frac{0,2}{0,6} = \\
 &= 4,7 - 0,48 = 4,2 \\
 pH_3 &= 4,2,
 \end{aligned}$$

e a diferença:

$$\Delta pH = 4,5 - 4,2 = 0,3 \text{ U pH.}$$

A mudança com acréscimo de base ou álcali, é inversa e simétrica à adição de ácidos. Verifique.

5 – Cálculo do pK

Faz-se diversas relações A/D usando soluções rigorosamente preparadas de Aceptor e Doador, e mede-se o pH. O pK é obtido pela aplicação da fórmula:

$$pK = pH - \log \frac{A}{D}$$

Exemplo 8 – Calcular o pK do par conjugado ácido dietilbarbitúrico (D), e do dietilbarbiturato de sódio (A).

Foram feitas as seguintes misturas A/D e o pH medido em peagmetro bem padronizado. Os resultados obtidos foram:

$\frac{A}{D}$	pH Medido	$\log \frac{A}{D}$	pK
1:1	7,88	0	7,88
2:1	8,16	-0,30	7,86
5:1	8,54	-0,69	7,85
10:1	8,86	-1,00	7,86
Média pK = 7,86			

Esse é o pK do dietilbarbiturato ácido, ou Barbital Ácido.

6 – Modificação do pH de Tampão

Outra aplicação importante da Eq. H-H é calcular o quanto de ácido ou base se necessita adicionar para mudar um tampão de um ΔpH desejado.

Exemplo 9 – Quanto se deve acrescentar de ácido a um tampão de acetato pH 4,5 para levá-lo a pH 3,9?

$$pH_2 = pK + \log \frac{A - d}{D + d}$$

onde pH_2 é o novo pH

$$pH_2 - pK = \log \frac{A - d}{D - d}$$

$$\text{Antilog}(pH_2 - pK) = \frac{A - d}{D + d}$$

Faremos antilog($pH_2 - pK$) = Δp

$$\Delta p = \frac{A - d}{D + d}$$

$$\Delta p (D + d) = A - d$$

Explicitando d :

$$d = \frac{A - D\Delta p}{\Delta p + 1}$$

No exemplo acima

$$pH_2 - pK = 3,9 - 4,7 = -0,8$$

Antilog

$$(pH_2 - pK) = \Delta p = 10^{-0,8} = 0,16$$

$$d = \frac{A - (D \times 0,16)}{0,16 + 1}$$

Para tampão de acetato pH 4,5:

$$A = 0,3$$

e

$$D = 0,5,$$

então:

$$d = \frac{0,3 - (0,5 \times 0,16)}{0,16 + 1} = \frac{0,3 - 0,08}{1,16} = 0,19$$

Devemos acrescentar 0,19 moles de HCl ou outro ácido forte. Verificação:

$$pH_2 = 4,7 + \log \frac{0,3 - 0,19}{0,5 + 0,19} = 3,9$$

Mostrar que, para alcalinizar um tampão a pH desejado, deve-se usar:

$$a = \frac{D\Delta p - A}{\Delta p + 1}$$

onde: a é a quantidade de base adequada.

F) Aminoácidos, Proteínas e Outros Anfions – pH_i e pI

Examinaremos no item 1, os Aminoácidos, e no item 2, as Proteínas e o pH do meio.

1 – Aminoácidos

Existem substâncias que, na mesma molécula, possuem mais de um grupo Doador/Aceptor de próton, e são denominadas anfotéricas (anfi = ambas), ou anfólitos (eletrólitos anfóteros) ou anfions. Exemplo típico são os aminoácidos. A glicina possui os grupamentos COO^- (carboxila) e NH_3^+ (amina). Ambos funcionam reversivelmente em faixas de pH diferentes: a carboxila em pH 1,3 a 3,3 ($pK_1 = 2,35$) e a amina em pH 8,6 a 10,6 ($pK_2 = 9,60$) (Fig. 9.10).

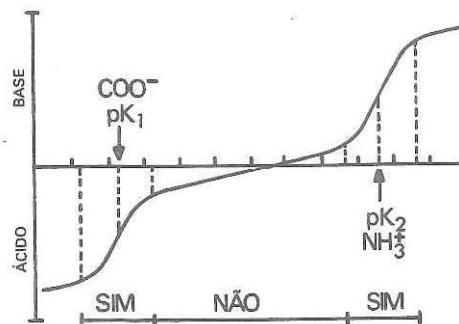


Fig. 9.10 – Aminoácidos e pH – Glicina e seu Comportamento.

A – Mecanismo de Doação e Aceitação de Prótons na faixa do pH. Comparando carboxila com amina:

COO^- é base mais fraca que NH_2 , ou: COOH é ácido mais forte que NH_3^+ .

B – Curva de titulação da glicina: É tampão de pH 1,3 a 3,3 pela COO^- e de 8,6 a 10,6 pelo NH_3^+ . No intervalo, nenhum poder tampionante.

Quando se comparam as formas moleculares (A) com a curva de titulação (B) o mecanismo íntimo do processo se revela (Fig. 9.11):

As denominações cátion, híbrion e anion se referem às cargas efetivas da molécula. O híbrion (fon = híbrido) possui cargas positivas e negativas em número igual, e a soma é sempre zero.

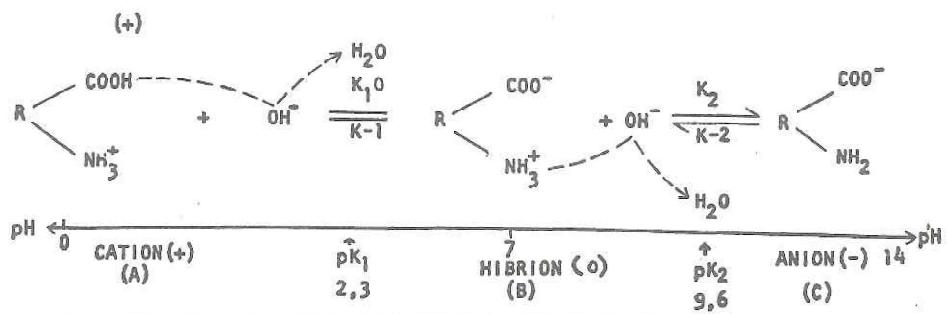


Fig. 9.11 – Formas Moleculares de um Aminoácido (Glicina) em Função do pH.

A – Em pH < pK₁. Totalmente protonado, carga efetiva: + 1. Cátion.

B – Entre o pK₁ e o pK₂. Carboxila desprotonada, carga efetiva (+) + (-) = 0. Hibrion.

C – Em pH > pK₂. Totalmente desprotonado. Carga efetiva: - 1. Anion.

Ponto Isoelétrico (pI) ou pH Isoelétrico (pHi) de Aminoácidos

É a posição na escala de pH onde a soma das cargas positivas e negativas se anula. Pela Fig. 9 vê-se que esse ponto é entre o pK adjacente à forma hibrion. Por definição:

$$K_1 = \frac{|\text{Hibrion}| |\text{H}^+|}{|\text{Cátion}|} \quad \text{e} \quad K_2 = \frac{|\text{Anion}| |\text{H}^+|}{|\text{Hibrion}|}$$

Multiplicando K₁ por K₂:

$$K_1 \times K_2 = \frac{|\text{Hibrion}| |\text{H}^+|}{|\text{Cátion}|} \times \frac{|\text{Anion}| |\text{H}^+|}{|\text{Hibrion}|}$$

$$K_1 \times K_2 = |\text{H}^+|^2 \times \frac{|\text{Anion}|}{|\text{Cátion}|}$$

Mas, evidentemente,

|\text{Anion}| = |\text{Cátion}| porque não há perda de substância, e:

$$|\text{H}^+|^2 = K_1 \times K_2$$

$$|\text{H}^+| = (K_1 \times K_2)^{1/2}$$

Usando a definição de pH e pK =

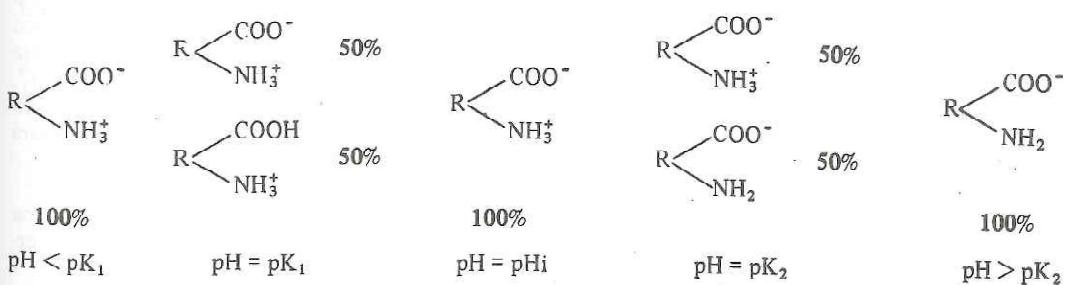
$$\boxed{\text{pHi} = \frac{1}{2} (\text{pK}_1 + \text{pK}_2)}$$

$$\text{No caso da glicina, pHi} = \frac{2,35 + 9,60}{2} = 6$$

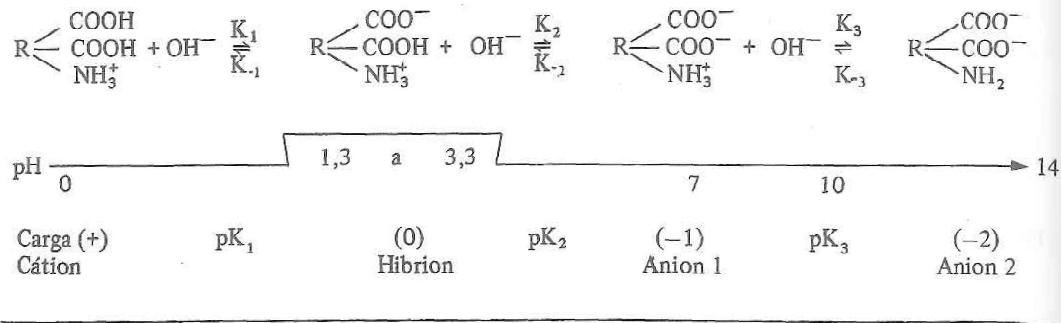
Quando se dissolve glicina em água pura, esse será o pH da solução (ap. 6,0). Ela está totalmente ionizada: a carboxila desprotonada (COO⁻) e a amina protonada (NH₃⁺). A carga efetiva é zero. Se HCl é acrescentado, a carboxila se protona 50% em pHI 2,35. Se, ao contrário, se acrescenta NaOH, o grupo amino se desprotona 50% em pH 9,6. Abaixo do pK₁ e acima do pK₂, as formas são 100% cátion e anion, respectivamente*.

A glicina é um aminoácido monoamino-monocarboxílico (uma amina, uma carboxila). Existem alguns aminoácidos com duas carboxilas e uma amina (dicarboxílico, monoamínico), ou com duas aminas e uma carboxila (diamino-monocarboxílico). Eles se dissociam de forma similar:

* Essas Formas são realmente flutuações estatísticas.



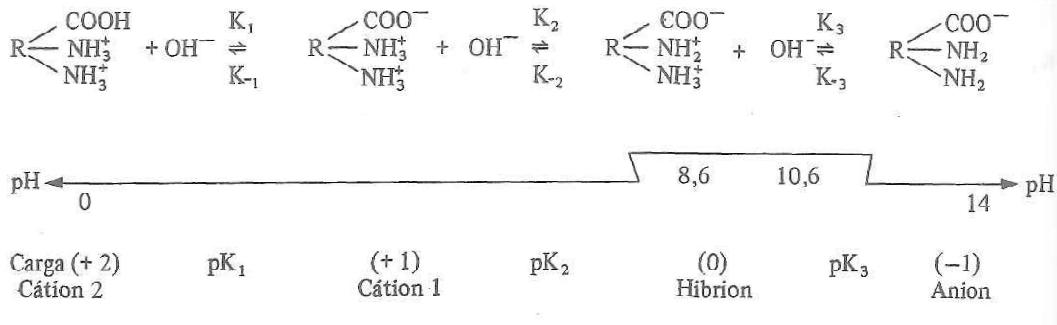
1) Dicarboxílico-Monoamino (2COO^- , 1NH_3^+)



Esses aminoácidos possuem três pK , e o pHi , onde a carga é zero, ocorre entre o pK_1 e o pK_2 , como mostra o diagrama ao lado:

$$\text{pHi} = \frac{1}{2} (\text{pK}_1 + \text{pK}_2).$$

2) Diamino-Monocarboxílico (2NH_3^+ , 1COO^-)



Da mesma forma, esses aminoácidos possuem três pK , e a carga zero (pHi), ocorre entre o pK_2 e pK_3 , como mostra o diagrama de ionização.

guanidil ($\text{pK} \approx 12,5$). (V. Textos de Bioquímica e Físico-Química).

2 - Proteínas e pH do Meio

As proteínas são poliaminoácidos, e seu comportamento pode ser considerado como um múltiplo dos aminoácidos componentes. Elas se comportam como cátions abaixo do pHi , como híbrions no pHi , e como anions acima do pHi . Sendo polieletrólitos, as proteínas se combinam com vários cátions e anions, especialmente K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , H_2PO_4^- etc. Essa combinação dá origem a dois tipos de estado elétrico de híbrion para as proteínas:

Ponto Isoelétrico ou pH isoelétrico = A proteína tem carga zero, em solução de eletrólitos diversos (Fig. 9.12).

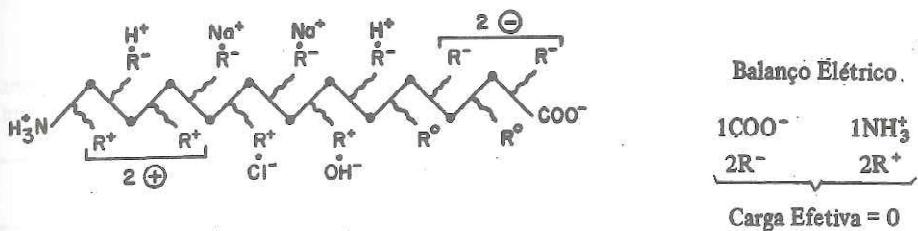


Fig. 9.12 – Ponto isoelétrico de proteína (ver texto).

No ponto isoelétrico (pI), as cargas da proteína estão neutralizadas por outros íons além de H^+ e OH^- , como por exemplo, os íons Na^+ e Cl^- . As cargas protéicas livres somam sempre zero.

Ponto Isoiônico ou pH Isoiônico – A proteína está dissolvida apenas em água, e suas cargas positivas e negativas se anulam, por adição de H^+ e OH^- , apenas. Seria como se, na Fig. 9.12, a proteína estivesse combinada a 3 íons H^+ , sem a presença da Na^+ . Esta é uma situação ideal, difícil de atingir, mas pode ser bastante aproximada quando se dializa uma proteína contra água destilada, especialmente se essa água contém resinas mistas (V. Cromatografia de Troca Iônica), ou por Filtração Molecular. (V. Filtração em Gel).

As proteínas no pH isoelétrico, são freqüentemente insolúveis. Algumas gotas de uma solução de NaCl podem ressolvibilizar imediatamente a proteína: é que no ponto isoelétrico elas são solúveis. O ponto isoelétrico e o ponto isoelônico não coincidem necessariamente na escala de pH. Se há bloqueio de COO^- , o ponto isoelétrico é mais alto que o isoelônico. Mas se há grupos combinantes no NH_3^+ , o ponto isoelétrico é mais baixo que o isoelônico. Levar uma proteína ao ponto isoelônico e obter sua precipitação é método auxiliar de purificação de proteínas.

Atividade Formativa 9.1

Proposições:

01. Conceituar pH (até 10 palavras) e expressar formalmente o conceito.
02. Conceituar pK e pOH . Seja econômico nas palavras.
03. Conceituar Doador e Aceptor de Próton.
04. Assinalar como Doador (D) ou Aceptor (A) de próton os seguintes componentes de pares iônicos, e indicar o pK .

05. Converter pelo método algébrico e usando calculadora:

$$\text{H}^+ \rightarrow \text{pH} \quad \text{pH} \rightarrow \text{H}^+$$

$$\begin{array}{ll} \text{H}^+ = 3,82 \times 10^{-3} & \text{pH} = 2,75 \\ \text{H}^+ = 4,76 \times 10^{-6} & \text{pH} = 7,42 \\ \text{H}^+ = 2,54 \times 10^{-11} & \text{pH} = 10,3 \end{array}$$

06. Indicar na Fig. 9.13 quais soluções são tampão-nantes:

A () B () C ()

07. Na Fig. 9.13, assinalar aproximadamente a faixa útil tamponante:

A _____ B _____ C _____

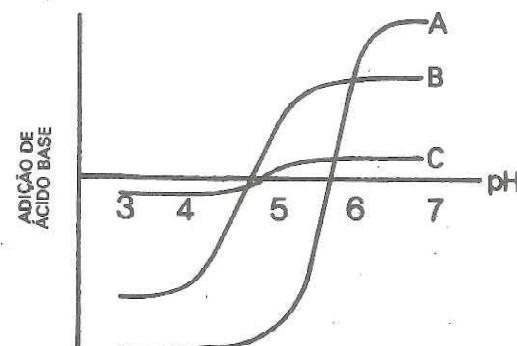


Fig. 9.13

08. Calcular o pH dos seguintes sistemas tampão:

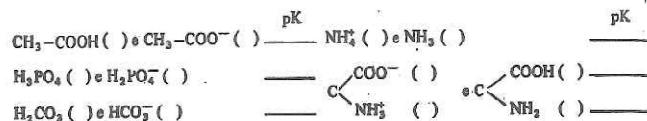
1 – 0,23 moles de $\text{CH}_3\text{-COO}^-$ + 0,16 moles de CH_3COOH

2 – 0,35 M de Na_2HPO_4 + 0,48 M de NaH_2PO_4

09. Calcular a composição dos tampões abaixo:

1 – Sistema acetato/ácido acético, pH 5,1 e 0,25 M.

2 – Sistema Fosfato I/Fosfato II, pH 6,5 e 0,20 M.



10. Usando os dados da proposição 09:
 - 1 - Preparar 2 litros de tampão acetato, a partir de solução estoque 0,5 M.
 - 2 - Preparar 1 litro de tampão fosfato, a partir de solução estoque 0,25 M.
11. "Preparar" um tampão de Tris - HCl 0,5 M, pH 8,50.
12. Calcular o pH das seguintes misturas:
 - 1 - 135 ml de acetato 0,25 M + 80 ml de ácido acético 0,20 M.
 - 2 - 176 ml de Fosfato I 0,15 M + 250 ml de Fosfato II 0,20 M.
13. "Titular" com 5 adições de 0,1 ml de ácido, e 5 adições de 0,1 mol de base, os seguintes tampões:
 - 1 - Tampão acetato, pH 4,7, 1,0 M
 - 2 - Tampão acetato, pH 4,7, 0,5 M
 - 3 - Tampão acetato, pH 4,0, 0,5 M
 - 4 - Tampão acetato, pH 5,4, 0,5 M

Fazer um gráfico semelhante ao da P-06.
14. Quanto se deve acrescentar de ácido a um tampão de fosfato pH 7,8 para levá-lo a pH 7,2?
15. Quanto se deve acrescentar de base a um tampão fosfato de pH 6,2 para levá-lo a pH 6,8?
16. Desenhar as possíveis formas iônicas da glicina em função do pH.
17. Demonstrar o cálculo do pI de aminoácido.
18. Em que faixa de pH funcionam os grupos COOH e NH₃⁺ da glicina?
19. Conceituar um anfólito como anion, hibrion e cátion.
20. Conceituar pI e pH isoiônico.
21. Uma proteína possui 17 carboxilas (COO⁻) e 12 aminas (NH₃⁺). Como será sua ionização no ponto isoelétrico? Íons presentes: Na⁺, Cl⁻, H₃O e OH⁻. Representar com desenho.
22. O ponto isoelétrico da proteína da P-20 ocorrerá em pH ácido (), neutro (), ou alcalino ()? Dado: pH neutro = 6,75.
23. Uma proteína contém excesso de grupos NH₃⁺ sobre COO⁻. Seu ponto isoelétrico ocorrerá em pH acima ou abaixo de pH 7?
24. Uma proteína contém 15 aminas (NH₃⁺) e 10 carboxilas (COO⁻). Como será sua ionização no ponto isoiônico? Representar com desenho.
25. Descrever e desenhar a protonação de um aminoácido monoaminomonocarboxílico, começando em pH acima do último pK.

pH e Tampões – Leitura Complementar

1. pK e Temperatura.
2. Limites da Escala de pH.
3. Medida do pH.
4. Titulações Eletrométricas.

1. pK e Temperatura

Por razões termodinâmicas (V. TD), a constante de dissociação cresce com a temperatura. Para a água, temos:

Temp °C	K _{H₂O}	pK _{H₂O}	pH neutro
18	5,9 x 10 ⁻¹⁵	14,2	7,10
25	1,0 x 10 ⁻¹⁴	14,0	7,00
37	3,1 x 10 ⁻¹⁴	13,5	6,75
40	3,8 x 10 ⁻¹⁴	13,4	6,72

Na temperatura da espécie humana, 37°C, o pH neutro é pois 6,75. A febre (hipertermia), é responsável por um aumento da dissociação eletrolítica da água (e de outras substâncias). Alguns pesquisadores atribuem certos efeitos da febre como resultantes da dissociação eletrolítica aumentada. Na Termoterapia, esse é um dos fatores que condicionam os efeitos. (V. Termoterapia).

2. Limites da Escala de pH

Para fins práticos, usa-se a escala de 0 a 14, mas nada impede que esses limites sejam ultrapassados, desde que a soma pH + pOH = 14, equivalendo ao produto H⁺ x OH⁻ = 10⁻¹⁴. Podemos ter pH = - 1, e nesse caso, pOH = 15, e assim por diante. Os valores de H⁺ e OH⁻ seriam respectivamente, 10⁺¹ e 10⁻¹⁵.

3. Medida do pH

Os métodos mais usados são o eletrométrico e o de indicadores.

a) Método Eletrométrico – Consiste em comparar a concentração hidrogeniônica da solução com a concentração hidrogeniônica de um eletródio especial (Fig. 9.14). Esse dispositivo gera uma diferença de potencial que é comparada com a de um eletródio padrão. A diferença entre os dois potenciais é convertida diretamente em unidades pH através de arranjos eletrônicos. Atualmente, os eletródios de leitura e padrão, são combinados em um único tubo, e podem ser introduzidos até dentro de células.

As equações da medida estão descritas na Leitura Suplementar de Redox, e se referem à meia-célula 1/2 O + H⁺. (V. Redox).

A medida eletrométrica do pH é um recurso experimental indispensável na pesquisa e ensino, e não deve ser desconsiderada em nenhuma circunstância.

b) Método com Indicadores – O princípio do método já foi descrito na Parte Conceitual

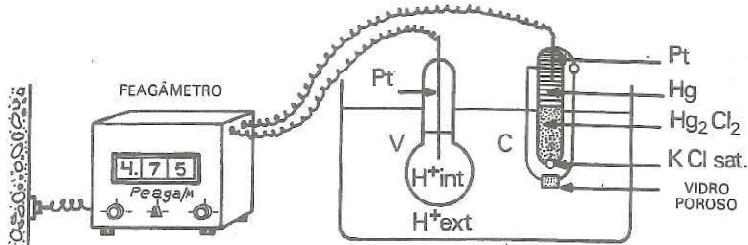


Fig. 9.14 – Medida Eletrométrica do pH (ver texto). V – Eletrodo de Vidro; C – Eletrodo de Calomelano (Padrão).

de pH e Tampões. Na prática, além do uso de fitas impregnadas com esses indicadores, usa-se também adicionar gotas do indicador a volumes determinados da solução desconhecida e a tampões padronizados.

4. Titulações Eletrométricas

Consistem na titulação da acidés ou alcalinidade de um sistema, acompanhada de leitura simultânea do pH. A Fig. 9.15 mostra o dispositivo usado.

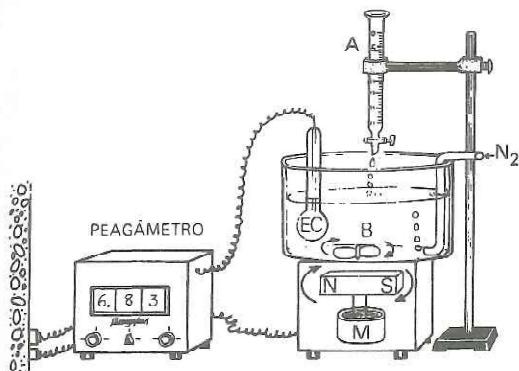


Fig. 9.15 – Dispositivo para Titulação Eletrométrica. A – Bureta com Ácido ou Álcali; B – Barra Magnética; EC – Eletrodo Combinado (H^+ + padrão); M – Motor do Agitador Magnético; N_2 – Nitrogênio.

A temperatura deve ser constante, e o volume deve variar o mínimo possível.

Coloca-se um volume determinado da solução a ser titulada, liga-se o agitador magnético para homogeneizar bem, e vai-se adicionando quantidades medidas de ácido, e lendo-se o pH resultante. O procedimento é repetido usando-se álcali. O N_2 é usado para eliminar traços de CO_2 atmosférico, que interfere na medida do pH. As medidas de pH e os volumes de ácido ou álcali consumidos são lançados em gráfico, e obtém-se as chamadas curvas de titulação, das quais existem vários exemplos neste texto.

9.1 – pH e Tampões – Leitura Complementar 9.2

1. pH e Biossistemas e Estruturas Naturais.
2. Gradiente de pH em Biossistemas.
3. Reações Bioquímicas.
4. pH Ótimo de Enzimas.
5. Conformação de Biomoléculas.
6. Intereração de Grupos Protéticos e pH.
7. pH e Ligantes.
8. pH e Dissociação de Proteína.
9. Equilíbrio Ácido-Básico.
10. Absorção, Distribuição e Atividade de Medicamentos.

1. pH de Biossistemas e Estruturas Naturais

O pH é de importância geral em Biologia. O pH de alguns sistemas naturais e artificiais está na Tabela 9.3.

Tabela 9.3
Valores Aproximados de pH

Material	pH
HCl 1 N.....	1
Suco gástrico	1 a 3
Suco de limão.....	2
Refrigerantes com ácido tartárico	2,8-3,2
Vinagre	3 a 3,5
Solos cultiváveis	4-8
Suco de tomate.....	4-4,5
Próstata (intracelular).....	4,5
Urina	4,8-8,0
Suor	4-6,8
Saliva	5,8-7,1
Músculo (intracelular)	6,10
H_2O a 37°C.....	6,75
Fígado (intracelular)	6,9
H_2O a 25°C.....	7,0
Leite	7,0
Fezes	7,1
Espерma	7,2
Plasma sanguíneo	7,42
Fluido intersticial	7,42
Água do mar.....	7,5
Bile.....	6,2-8,5
Suco pancreático.....	7,6-8,6
Osteoblastos (intracelular)	8,5

Compulsando-se os valores da Tabela 9.3, observa-se que a maioria dos pH de sistemas biológicos estão entre 6 e 8,5. A água a 37°C é neutra em pH 6,75, e portanto, no caso dos humanos (e na maioria dos grandes mamíferos), o pH do plasma e fluido intersticial é alcalino (pH 7,42). A concentração do hidrogenions corresponde a:

$$\begin{array}{ll} \text{pH } 6,75 & \text{H}^+ \text{ de } 17,7 \times 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1} \\ \text{pH } 7,42 & \text{H}^+ \text{ de } 3,8 \times 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1} \end{array}$$

Há cerca de $\frac{17,7}{3,8} \approx 5$ x menos H⁺ no plasma e fluido intersticial. Essa concentração é mais próxima do pH da água dos oceanos (pH 7,5) o que sugere ser o meio interior (Claude Bernard), realmente um mar interior. A comparação dos eletrólitos do mar e plasma reforça essa semelhança.

2. Gradiente de pH e Biosistemas

Outro aspecto importante, com relação à TD dos sistemas biológicos, é a existência de grandes gradientes de pH entre compartimentos corporais. O gradiente entre o plasma (pH = 7,4) e o estômago (pH = 2) é de 5,4 unidades de pH, o que equivale a diferença de concentração de 10⁶ ou um milhão. Esse é o esforço que as células da mucosa gástrica necessitam fazer para secretar HCl. O gradiente de pH é também, na hipótese quimiosmótica de Mitchell (V. Textos de Bioquímica), responsável pela síntese de ATP nas mitocôndrias. O gradiente entre as células musculares e o plasma é grande, pH 7,42 – 6,10, o que equivale a uma diferença de 50 x mais H⁺ nas miofibrilas. Essa acidificação favorece a contração da miosina.

Esse gradiente íngreme, entre o fluido intersticial e as miofibrilas, exige um enorme trabalho ativo para secretar o próton H⁺ para dentro dessas estruturas. A 37°C, temos:

$$\begin{aligned} \gamma &= RT \ln \frac{C_1}{C_2} = 8,3 \times 3,10 \times 10^2 \times \ln 50 \\ &\quad \gamma = 10,0 \text{ kJ} \end{aligned}$$

3. Reações Bioquímicas e pH

As reações bioquímicas das quais os sistemas biológicos dependem para viver, são intensamente controladas pelo pH. Os íons hidrogenions participam ativamente dos mecanismos de óxido-redução, que por esse motivo são pH-dependentes – A e NAD e FAD participam de mecanismos que dependem da concentração H⁺. (V. Textos de Bioquímica). Muitas dessas reações estão descritas neste texto.

4. pH Ótimo de Enzimas

A atividade enzimática, i.e., a atividade catalítica das enzimas é pH-dependente de um modo extremamente sensível. De um modo geral, cada enzima tem um pH ótimo para funcionar, onde a atividade catalítica é máxima. De ambos os lados da curva, a atividade decresce, com uma forma característica. (Fig. 9.16).

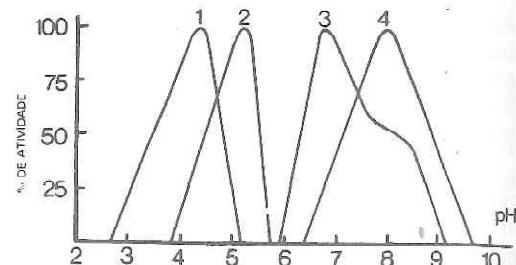


Fig. 9.16 – Relação entre Atividade e pH

Enzima	pH ótimo
1 – Lisozima do mamão	4,3
2 – α-glicosidase	5,4
3 – Urease	6,8
4 – Tripsina	8,0

A curva de atividade x pH indica quais grupos podem estar envolvidos no mecanismo de catálise. No caso da lisozima do mamão, trata-se um grupo COO⁻ de um ácido-glutâmico (pK 4,4). A urease apresenta um pico secundário de atividade, que pode representar o envolvimento de mais de um grupamento no centro ativo (V. Texto de Bioquímica). Certamente, a existência de um pH ótimo para a atividade, é chance para controle dessa atividade através de pequenos desvios no pH do meio. O mecanismo desse efeito do pH sobre a atividade enzimática pode se fazer na molécula da enzima, com mudança na ionização de grupos que ligam o substrato, que participam no mecanismo catalítico, ou na manutenção da estrutura ativa, ou no substrato, mudando a conformação ou ionização, ou ambos.

Como vemos na Tabela 9.3, o pH intracelular da próstata (4,5) é para facilitar a atividade da fosfatase ácida prostática. Nos osteoblastos, pH = 8,5, é para facilitar a atividade da fosfatase alcalina dos ossos. Pela diferença de pH ótimo, cada fosfatase não interfere na atividade da outra.

5. Conformação de Biomoléculas e pH

Outro aspecto do pH em sistemas biológicos é a mudança de conformação que biomoléculas so-

frem com mudanças de pH. De um modo geral, em pH abaixo de 3 e acima de 10, as proteínas se acham desnaturadas. A existência de alta concentração de H^+ no meio, interfere com as pontes H intramoleculares (V. Estrutura Molecular), porque os prótons do ambiente competem com os prótons que fazem essas pontes (Fig. 9.17).

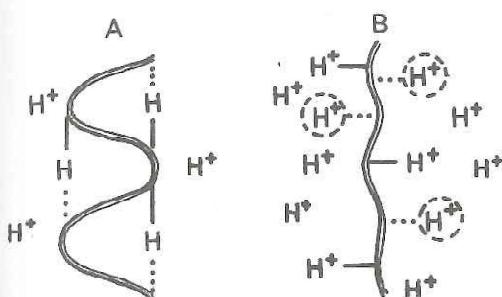


Fig. 9.17 – Pontes H e pH do Meio; $-H^+ \dots -$ Ponte H;
 H_3O^+ – Hidrogenion do Meio; A – Proteína em Conformação Natural; B – Proteína Deformada por Excesso de H_3O^+ .

Paradoxalmente, esse efeito ocorre quando, ao contrário, a concentração de OH^- cresce, porque esses íons atraem os H^+ das pontes H, enfraquecendo-as, e até mesmo, rompendo-as efetivamente.

Essa ruptura de pontes H nos extremos da escala de pH ocorre também com o DNA e o RNA, que passam a cadeia simples em pH abaixo de 3 e acima de 11.

Em pH alcalino, acima de 10, algumas proteínas sofrem ruptura das pontes SS, que ficam reduzidas a SH. Esse é o método usado para alisar cabelos com pastas alcalinas, e no tratamento industrial de lã com álcalis, para obter fios mais macios.

6. pH e Intereração de Grupos Prostéticos

O pH afeta também a interação de grupos prostéticos com as proteínas. O heme da hemoglobina, em pH ácido se transfere para solventes de baixa constante dielétrica, como a metil-etyl-cetona, deixando a apoproteína na fase aquosa.

7. pH e Ligantes

O efeito de ligantes em proteínas, como por exemplo o O_2 na hemoglobina, é afetado pela ligação com H^+ , e portanto, pelo pH. Quando a hemoglobina se liga ao oxigênio nos pulmões, ela se torna um ácido mais forte, e libera um íon H^+ para cada molécula de O_2 ligada. Nos tecidos, quando ela transfere o O_2 para os processos metabólicos,

ela se torna uma base mais forte, e liga um H^+ para aproximadamente, cada molécula de O_2 liberada. Existe pois, uma diferença de pK entre oxi e a deoxi Hb.

$$\text{OxiHb} (\text{HbO}_2), \text{pK} = 6,6$$

$$\text{DeoxiHb} (\text{Hb}), \text{pK} = 8,2$$

Pelo pK, a HbO_2 cede prótons mais facilmente que Hb.

Essa diferença é usada para transportar íons H^+ dos tecidos para o pulmão, apenas pela mudança de pK: Nos tecidos, o sistema deoxigenado Hb^- captura o próton, e ao chegar no pulmão recebe o O_2 transformando-se no sistema HbO_2^- , que libera o próton (H^+).

Os íons H^+ liberados se combinam ao HCO_3^- dando H_2CO_3 , que é imediatamente decomposto pela anidrase carbônica pulmonar, transformada em H_2O e CO_2 , que é exalado na expiração. Calcula-se que a cada mol de O_2 que se liga, a Hb libera 0,7 moles de H^+ : Conversamente, a afinidade da hemoglobina para o O_2 varia com o pH, como esperado. Esse é o chamado efeito Bohr: com a baixa do pH, a afinidade diminui.

8. pH e Dissociação de Proteínas

O efeito do pH sobre a dissociação de proteínas já foi apreciado na Parte Formal, item 2. As proteínas, polifons, polieletrólitos ou polianfions, são moléculas que possuem inúmeras cargas positivas e negativas. A carga efetiva é a soma das cargas, e pode ser positiva, nula ou negativa. Quando a proteína está no seu pH isoelétrico, sua carga efetiva é zero, porque as positivas e negativas se anulam. Se está abaixo do ponto isoelétrico, é cátion (carga positiva), se está acima é anion (carga negativa).

As cargas de superfície da proteína estão relacionadas com a mobilidade da proteína em um campo elétrico (V. Eletroforese) e no comportamento face às resinas de troca iônica (V. Cromatografia).

9. Equilíbrio Ácido-Básico

Esse tema é tão extenso que há livros especializados sobre o assunto e, por esse motivo faremos breve resumo sobre aspectos biofísicos.

A manutenção do equilíbrio ácido-básico deve-se fazer de forma estrita em grandes mamíferos. No homem, o pH do plasma e líquidos intersticiais é 7,40, e as oscilações normais estão em torno de pH 7,36 a 7,44. Variações de $\pm 0,3$ são distúrbios

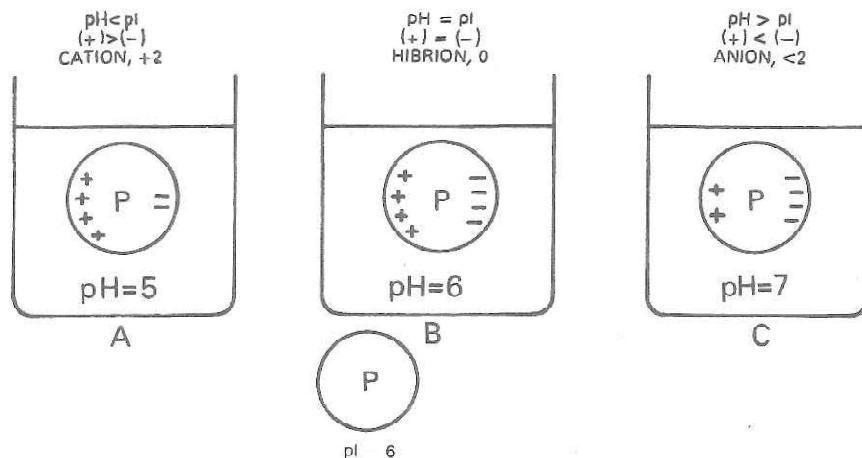
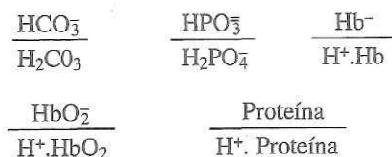


Fig. 9.18 – pH do meio e Dissociação de proteínas (ver texto).

graves do equilíbrio Ácido-Básico. No sangue de mamíferos, os seguintes tampões são de maior importância:



O principal tampão é o sistema bicarbonato/ácido carbônico, cujas concentrações são: Acceptor $\text{HCO}_3^- 25 \times 10^{-3} \text{ M}$ e Doador $\text{H}_2\text{CO}_3 1,25 \times 10^{-3} \text{ M}$. O pK é 6,1:

$$\text{pH} = 6,1 + \log \frac{25 \times 10^{-3}}{1,25 \times 10^{-3}} = 6,1 + \log 20 = 7,4$$

o pH resultante está 1,3 unidades acima do pK , o que tornaria esse tampão inciente, não fosse o controle fisiológico pelo pulmão (elimina ou retém o CO_2) e pelo rim (elimina ou retém as bases fixas, especialmente Na^+).

O H_2CO_3 vem do CO_2 produzido nos tecidos, e está em equilíbrio com o CO_2 alveolar, que é cerca de 40 mmHg. O CO_2 pode existir em solução como H_2CO_3 (hidratado) ou como gás (CO_2 dissolvido). A quantidade condiciona essa relação, e no plasma sanguíneo só existe H_2CO_3 . Assim é fácil calcular quanto há de CO_2 como H_2CO_3 quando se conhece a pressão parcial desse gás.

Hoje é fácil a medida de pH e pCO_2 Saflgúineas, através de aparelhos simples, e que fornecem grande precisão. O uso de nomogramas permite obter os parâmetros necessários para se avaliar o estado de equilíbrio ácido-básico. O pH da urina completa esses dados. Quatro situações fundamentais são conhecidas:

Alcalose Respiratória – Quando há hiperventilação pulmonar, o CO_2 formado nos tecidos é rapidamente eliminado, e a pCO_2 no alvéolo cai. Há imediatamente uma baixa do H_2CO_3 conhecida como hipocapnia, com consequente elevação do pH sanguíneo. O rim tenta equilibrar, eliminando urina alcalina.

Um adulto que respira em hiperpnéia e taquipnêia (profunda e rapidamente), entra rapidamente em alcalose. (Não faça este teste de pé). Doenças mentais, meningite, toxinas, podem causar alcalose respiratória.

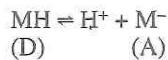
Acidose Respiratória – Quando há hipovenitalação pulmonar, a pCO_2 alveolar cresce, aumentando o CO_2 dissolvido (hipercapnia). Este, como já vimos, existe todo como H_2CO_3 , e há uma baixa do pH sanguíneo. O rim tenta compensar, eliminando urina ácida. Morfina e outras substâncias que deprimem o centro respiratório, pneumonia, enfisema, pneumotórax, podem causar grave acidose respiratória.

Alcalose Metabólica – Quando existe aumento de bases ou diminuição de ácido, por distúrbios metabólicos, o pH se eleva. O rim tenta compensar excretando urina alcalina. Há também hipovenitalação pulmonar. Ocorre em vômitos constantes com perda de HCl , ou na ingestão excessiva e antiácidos.

Acidose Metabólica – Quando existe aumento de ácido ou diminuição de base. O rim tenta compensar eliminando urina ácida. Há hiperventilação pulmonar. A causa mais comum é o diabetes mellitus, onde grande acúmulo de ácido acetonaacético pode ocorrer.

10. Absorção, Distribuição e Atividade de Medicamentos

Esses parâmetros são influenciados pelo pH do meio. Um medicamento qualquer, MH, que se dissocia:



D – Doador prótons

A – Aceptor de Prótons

e cujo $pK = 6$, estará, predominantemente sob a forma MH no estômago (pH baixo, H^+ alto), mas sob forma M^- (desprotonado), no plasma, onde o pH = 7,4, e os prótons escasseiam. Essa propriedade trará ainda um gradiente de distribuição entre os comportamentos biológicos, dependendo da tendência termodinâmica natural ser para a ionização ou ligação de próton (forma não-ionizada).

(A, acceptor de prótons, ionizada), no estômago e plasma sanguíneo?

Esses resultados mostram que, no estômago, a aspirina se dissocia pouco, mas no plasma está quase totalmente dissociada, o que sugere que a aspirina é rapidamente absorvida.

Exemplo 2 – A cafeína tem $pK = 13,2$ (base muito forte). Cálculos semelhantes aos realizados no Exemplo 1, mostram que a cafeína, no estômago tem 10^{12} moléculas na forma D para uma molécula na forma A. No plasma, se $A = 1$, $D = 10^5$, o que é muito menor. Os resultados sugerem que a cafeína é pouco absorvida na forma dissociada. E, também, que a forma predominante no organismo, tanto em pH ácido como em pH alcalino, é a forma não-ionizada, protonada (D).

No Estômago
pH = 1

No Plasma
pH = 7,4

Usando a Equação H-H:

$$1 = 3 + \log \frac{A}{D}$$

$$\frac{A}{D} = 10^{-2} M = 0,01 M$$

Ou seja, para cada molécula na forma A, temos 100 na forma D.

$$7,4 = 3 + \log \frac{A}{D}$$

$$\frac{A}{D} = 10^{4,4} M = 25.000 M$$

Ou seja, para cada molécula na forma D, temos 25.000 na forma A.

Exemplo 1 – A aspirina (antipirético e analgésico), é o ácido acetil-salicílico, cujo $pK = 3$. Como se encontram as formas aspirina ácido (D, doador de prótons, não-ionizada) e aspirina base

Através desse efeito de provocar as formas ionizada e não-ionizada de medicamentos, o pH dos fluidos biológicos tem grande papel na atividade de fármacos.

Objetivos Específicos do Capítulo 9

Leitura Preliminar (Opcional)

A) Lei de Ação das Massas

1. Citar a lei de Ação das Massas (LAM).
2. Descrever o comportamento de reação reversível.
3. Baseado na LAM, escrever a equação da constante de equilíbrio (K) e a relação entre K e Produtos e Reagentes.

B) Ácidos, Bases, Álcalis e Sais

4. Conceituar Ácidos, Bases, Álcalis e Sais.
5. Reconhecer essas categorias químicas em substâncias.
6. Enunciar o conceito de Aceptor e Doador de Prótons.
7. Conceituar ácidos fracos e fortes, definir efeito ácido.
8. Conceituar bases fracas e fortes, definir efeito básico.

C) Estudo da Composição de 1 Litro de Água

9. Explicitar a composição de 1 litro d'água quanto aos componentes: H_2O , H^+ (H_3^+O), OH^- , K e k .
10. Estabelecer as relações entre H^+ e OH^- , k e K .

9.1 – pH e Tampões – Ponte Conceitual

11. Escrever a equação de dissociação da água.
12. Conceituar pH e escrever sua equação.
13. Relacionar a escala pH e pOH.
14. Relacionar pH e pOH com a reação do meio.
15. Descrever o modo de modificar o pH da água com ácidos, bases e sais.
16. Citar os cuidados na lide com ácidos e álcalis fortes.
17. Descrever as mudanças de pH em soluções tampoadas e não tampoadas.
18. Conceituar efeito tampão, e o papel do Aceptor e Doador de Prótons.
19. Descrever o mecanismo de tamponamento fazendo um esquema com Aceptor e Doador de Prótons.
20. Conceituar indicador de pH.
21. Descrever o uso do indicador de pH para determinação de pH e titulação de soluções.

9.2 – pH e Tampões – Parte Formal

22. Calcular pH a partir de H^+ e vice-versa.
 - a) Usando logaritmos
 - b) Usando calculadora eletrônica.
23. Descrever a extensão da notação pH a outros parâmetros de soluções.
24. Deduzir a equação de Henderson-Hasselbach.
25. Identificar quem é Aceptor, quem é Doador de Prótons.
26. Descrever o efeito tamponante através de curvas de dissociação.
27. Dar as características da eficácia de tamponamento de uma solução em função de:
 - a) relação pH/pK
 - b) Volume e Concentração.
28. Saber usar a equação de Henderson-Hasselbach nas situações seguintes:
 - 1 – Cálculo do pH de um sistema tampão.
 - 2 – Cálculo da relação A/D
 - 3 – Uso da fórmula geral
 - 4 – Adição de Ácidos e Álcalis a tampões
 - 5 – Cálculo do pH
 - 6 – Modificação do pH de tampão.
29. Descrever o comportamento de Aminoácidos e Próteides em função do pH.
30. Conceituar pI de Aminoácidos.
31. Conceituar pI e pH isolônico de Próteides.

pH e Tampões – Leitura Complementar LC-9.1

32. Descrever a relação entre pK e temperatura.
33. Descrever o princípio da determinação eletrométrica do pH.
34. Descrever uma titulação elétrica.

pH e Tampões – Leitura Complementar LC-9.2

35. Citar o pH de alguns biossistemas e Estruturas Naturais.
36. Conhecer o papel de gradiente de pH em biossistemas, e calcular a energia nesses gradientes.
37. Relacionar atividade enzimática ao pH.
38. Relacionar pH à conformação de proteínas, interação em grupos protéticos e ligantes.
39. Fazer esquema da ionização de proteínas e pH do meio.
40. Descrever algumas alterações do equilíbrio Ácido-Básico.
41. Relacionar o comportamento de Fármacos com o pH do meio.

10

Oxidação e Redução em Biologia

Redox

A energia utilizada nos processos metabólicos tanto aeróbicos (com oxigênio), como anaeróbicos (sem oxigênio), vem das reações Redox de alimentos.

Não há Oxidação sem Redução equivalente, nem Redução sem Oxidação equivalente. Essas reações são sempre acopladas, e designadas coloquialmente como Reações Redox.

As reações Redox ocorrem em todos os Biossistemas, e seu mecanismo é muito simples. É necessário, porém, assimilar os conceitos e convenções adotadas.

Leitura Preliminar LP-10.1

A Experiência Fundamental de Redox

O sistema da Fig. 10.1 ilustra os fenômenos de Redox, e consiste numa pilha de Daniell modificada.

Quando o conector c é ligado, observa-se o seguinte:

1. Voltímetro acusa diferença de potencial, sendo A negativo, e B positivo.
2. Miliamperímetro indica corrente elétrica no sentido A → B.
3. Pesando-se os eletródios ao fim da experiência, constata-se que houve:
Diminuição da massa no zinco
Aumento da massa no cobre
4. Dosando-se os íons Zn^{2+} e Cu^{2+} na solução, observa-se que houve:
Aumento de Zn^{2+}
Diminuição de Cu^{2+}

Esses quatro dados são compatíveis com a seguinte explicação:

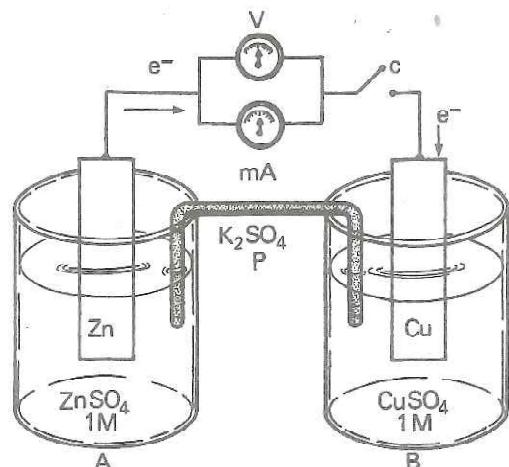
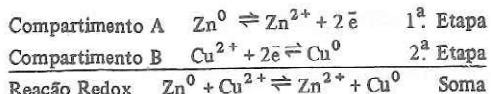


Fig. 10.1 — Demonstração dos Fenômenos Redox. A — Lâmina de Zn em $ZnSO_4$ 1M; B — Lâmina de Cu em $CuSO_4$ 1M. Conexão Elétrica: V — Voltímetro; mA — Ponte de K_2SO_4 em gel de ágar a 3%; c — Conector.

O sistema funciona como uma pilha, onde o Zinco (Zn^0) é o pólo negativo (cede elétrons) e o cobre (Cu^0), é o pólo positivo (recebe elétrons). A cessão de elétrons pelo Zn^0 o dissolve como íons Zn^{2+} (a massa do Zn diminui, a concentração do $ZnSO_4$ aumenta) e o íon Cu^{2+} (em solução), recebe os 2 elétrons e se metaliza como Cu^0 (a massa do Cu aumenta, a concentração de $CuSO_4$ diminui).

Uma reação compatível com essa hipótese, é:



Diversas outras experiências provam essa hipótese. Uma experiência simples indicada pela soma da Reação Redox é que uma lâmina de zinco introduzida em uma solução de um sal de cobre, deve precipitar o cobre e dissolver o zinco. Isto realmente acontece. Desses resultados sai o mecanismo fundamental de Reações Redox.

Doação e Aceitação de Elétrons é o Mecanismo Fundamental de Reações Redox

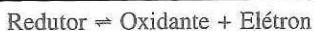
10.1 – Conceitos Fundamentais de Redox

1. Redutor e Oxidante – Analogamente ao conceito de Ácidos e Bases:

**Redutor é Doador de Elétrons
Oxidante é Aceptor de Elétrons**

Ainda, como no conceito de ácidos e bases, o fenômeno é reversível:

O redutor, ao perder seus elétrons, se transforma em um oxidante:



Comparar com o conceito de Ácidos e Bases (V. pH e Tampões). De acordo com a TD, pode-se reconhecer em um par Redox qualquer quem é Redutor quem é Oxidante.

Redutor

1. Tem mais elétrons.
2. É mais eletronegativo (menos eletropositivo).
3. Tem menor afinidade eletrônica (tendência a perder elétrons).

Oxidante

1. Tem menos elétrons.
2. É menos eletronegativo (mais eletropositivo).
3. Tem maior afinidade eletrônica (tendência a ganhar elétrons).

Ainda mais uma vez, o comportamento é semelhante ao de Ácidos e Bases, com relação ao aceitar ou doar prótons.

2. Reações Redox – As reações sempre se passam entre uma dupla de reagentes: um par é Redutor (fornece elétrons), o outro par é Oxidante (recebe elétrons).

Dupla Redox $\left\{ \begin{array}{l} \text{Redutor}_1 \rightleftharpoons \text{Oxidante}_1 + \text{Elétrons} \quad 1^{\text{a}} \text{ Par} \\ \text{Oxidante}_2 + \text{Elétrons} \rightleftharpoons \text{Redutor}_2 \quad 2^{\text{a}} \text{ Par} \end{array} \right.$ (Redutor) (Oxidante)

Como usual, a reação é espontânea em um sentido ($-\Delta G$), e provocada no sentido oposto ($+\Delta G$). Essa característica é dada pelo potencial elétrico dos pares envolvidos na reação.

3. Potencial Redox – Como há troca de elétrons, há uma diferença de potencial E envolvida no processo. Essas voltagens são determinadas experimentalmente usando-se voltímetros especiais, muito sensíveis. Essa diferença de potencial depende de várias condições experimentais, como temperatura, concentração dos reagentes, pressão e, frequentemente, do pH do meio.

O potencial Redox determina o sentido da reação. Existem tabelas para o potencial redox padrão (E°) de cada reação. Alguns valores estão na Tabela 10.1.

Através do potencial Redox pode-se saber quem será Redutor, quem será Oxidante, em uma dupla qualquer:

Potencial mais alto (mais eletropositivo) – Par Oxidante

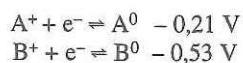
Potencial mais baixo (mais eletronegativo) – Par Redutor

Assim, na Tabela 10.1, quem está acima é sempre oxidante, quem está abaixo é sempre redutor. No caso da Tabela 10.1, a platina (Pt^{+2}) é o oxidante mais forte, e o potássio (K^0) é o redutor mais forte.

O sinal do potencial Redox segue o sentido da reação: se é positivo para um lado, é negativo para o outro. Na Tabela 10.1 está representada a convenção.

Nota – Esse sistema é adotado internacionalmente, mas não generalizadamente. Outras convenções são ainda usadas, e como o que se convenciona é certo para quem usa, muita confusão existe na notação Redox.

4. Comportamento de Reações Redox – Vamos considerar uma dupla Redox qualquer, com os pares A e B, que possuem as seguintes características:



Como se passaria a reação entre esses componentes? Para isto é necessário:

1. Identificar quem é Redutor, quem é Oxidante.

Tabela 10.1
Potencial Padrão Redox

Oxidante + Elétron	⇒ Redutor	Valores colocados em ordem decrescente	
		E'_{O} pH7 37°C	E_{O} pH1 25°C
$\text{Pt}^{2+} + 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{Pt}^0$	+ 2,02	+ 1,60
$1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	+ 1,23	+ 0,82
$\text{Fe}^{3+} + e^-$	$\rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+ 1,19	+ 0,77
$\text{Cu}^{2+} + 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{Cu}^0$	+ 0,76	+ 0,34
$2\text{H}^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	+ 0,43	0,00
$\text{Fe}^{3+} \cdot \text{Cit a} + e^-$	$\rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \cdot \text{Cit a}$	+ 0,30	
$\text{Fe}^3 \cdot \text{Hb} + e^-$	$\rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \cdot \text{Hb}$	+ 0,15	
$\text{Ag}(\text{CN})_2 + e^-$	$\rightleftharpoons \text{Ag}^0 + 2 \text{CN}$	+ 0,12	- 0,31
Deidroascorbato + 2 $\text{H}^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{Ascorbato. H}_2$	+ 0,08	
$\text{Fe}^{3+} \cdot \text{Mioglobina} + e^-$	$\rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \cdot \text{Mioglobina}$	+ 0,05	
Fumarato + 2 $\text{H}^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{Succinato}$	+ 0,03	
$\text{AzM} + 2\text{H}^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{AzM.H}_2$	+ 0,01	- 0,42
FAD + 2 $\text{H}^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{FAD H}$	- 0,06	
Piruvato + $\text{NH}_3^+ + 2\text{H}^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{Alanina}$	- 0,13	
Piruvato + 2 $\text{H}^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{Malato}$	- 0,33	
$\text{NAD}^+ + 2\text{H}^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{NADH.H}^+$	- 0,34	
$\text{Zn}^{2+} + 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{Zn}^0$	- 0,34	- 0,76
$\text{SS} + 2\text{H}^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons 2\text{SH}$	- 0,35	
$\text{Fe}^{3+} \cdot \text{Ferredoxina} + e^-$	$\rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \cdot \text{Ferredoxina}$	- 0,43	
Acetato + 2 $\text{H}^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{Acetaldeído}$	- 0,60	
$\text{Na}^+ + e^-$	$\rightleftharpoons \text{Na}^0$	- 2,28	- 2,71
$\text{Ca}^{2+} + 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{Ca}^0$	- 2,44	- 2,87
$\text{K}^+ + e^-$	$\rightleftharpoons \text{K}^0$	- 2,49	- 2,92

Abreviações:

AzM — Azul de metíleno oxidado (azul)

AzM.H₂ — Azul de metíleno reduzido (incolor)

Cit a — Citocromo a.Fe³⁺.Hb — metemoglobina (oxidado)

Fe²⁺.Hb — Hemoglobina reduzida

SS — Dissulfeto

SH — Sulfidrila

Nota: Referencial Padrão: é adotado o do par hidrogenion-hidrogênio ($\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}^0$), que vale + 0,43 V em pH7 a 37°C, e 0,00 V em pH1 a 25°C.

Quadro 10.1
Sinal do Potencial Redox x Sentido da Reação
Exemplos do Cobre e Zinco

1. Aceitação de Elétrons Oxidação	2. Doação de Elétrons Redução
Oxidante + elétron \rightleftharpoons Redutor E_{O} (V)	Redutor \rightleftharpoons Oxidante + elétron E_{O} (V)
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^0 + 0,34$	$\text{Cu}^0 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2e^- - 0,34$
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}^0 - 0,76$	$\text{Zn}^0 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e^- + 0,76$

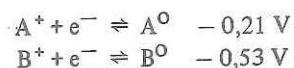
2. Somar os componentes e o potencial.

O procedimento é simples:

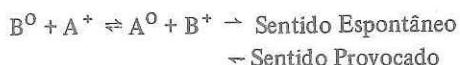
O componente mais eletronegativo é o Redutor, nesse caso é o B que tem $E^\circ = -0,53$. Ele será o fornecedor de elétrons para o par A, que será o Oxidante. Existem 2 métodos para escrever a reação:

Método 1

- a) Escrever a reação com Oxidante acima, e Redutor abaixo:



- b) Somar os termos opostos, colocando o Redutor no 1º membro, cancelar os elétrons:



- c) Subtrair os potenciais na ordem:

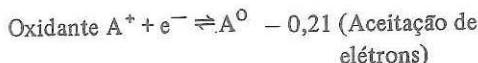
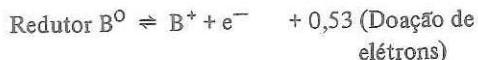
$$E_{\text{Redox}} = E_{\text{Oxidante}} - E_{\text{Redutor}}$$

$$E_{\text{Redox}} = -0,21 - (-0,53) = +0,32 \text{ V}$$

O sinal positivo de E_{Redox} indica que, nesse sentido, a reação é espontânea. Se E_{Redox} fosse negativo, a reação não seria espontânea, e para ocorrer, seria necessário injetar energia (elétrica) no sistema (V. Leitura Suplementar 3).

Método 2

- a) Colocar o par Redutor acima, na ordem inversa da reação (doador de elétrons), e o par Oxidante na ordem direta (aceitação de elétrons).



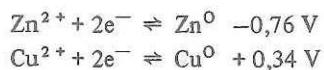
- b) Somar os termos, cancelando os opostos, e somar os potenciais:



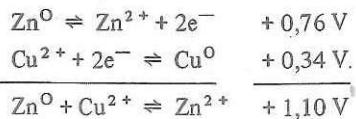
Nota – O método 2 tem a vantagem de seguir a ordem natural das reações Redox, sendo

também mais simples. Não se pode, apenas, esquecer de inverter a reação de Redução. Exemplos:

Exemplo 1 – O que acontece quando uma lâmina de Zn é introduzida em uma solução de sulfato de Cobre? As reações dos pares Redox, são (Tabela 10.1):

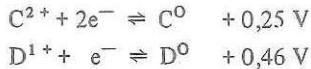


Os potenciais indicam que o Zn^{2+} é redutor e o Cu^{2+} oxidante. Usando o método 2:

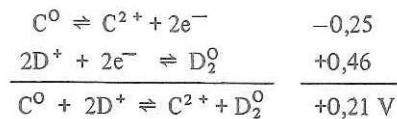


A reação é espontânea. O Zn° irá se dissolver como Zn^{2+} , e o Cu^{2+} se precipitar como Cu° . Esse, aliás, é um teste usado em metalurgia para medir a eficiência da zincagem de peças metálicas. A peça é introduzida em uma solução de sulfato de cobre, e o zinco dissolvido, ou o cobre precipitado (ou ambos), são medidos.

Exemplo 2 – O par Redox C e D possuem as características abaixo. Como é o balanceamento da reação?

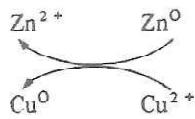


Pela voltagem, o parceiro redutor é o C. É necessário levar em conta a diferença de elétrons: C usa dois, D apenas um. Basta realizar a equivalência, multiplicando D por 2.

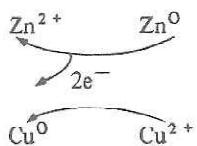


Notar que, de acordo com a TD, a voltagem não foi multiplicada por dois. É que a voltagem é propriedade intensiva, e independe da massa do sistema. A valência (número de elétrons), é propriedade extensiva, e depende da massa do sistema.

Exemplo 3 – Nas cadeias biológicas é comum representar as reações Redox como no Esquema 10.1.



é como se fosse

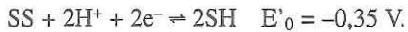


A doação de elétrons está implícita nas setas curvas.

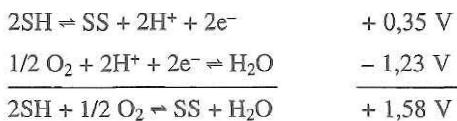
5. Reações Redox com Troca de Hidrogênio

Além da troca de elétrons, podem haver reações Redox onde há troca de Hidrogênio, como prótons, H⁺. Esse é o caso mais frequente em reações biológicas. Nestes casos, a voltagem da reação é dependente do pH do meio (ver Tabela 10.1 e Leitura Suplementar). Nestes casos, é necessário haver um Doador e Aceptor para os prótons liberados, que somam-se aos elétrons, e se ligam covalentemente às moléculas.

Exemplo 1 – Os tióis, reagentes que possuem o grupo SH, se oxidam, espontaneamente, em solução, para dissulfeto SS. Na Tabela 10.1 temos:



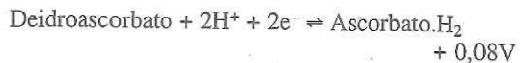
A reação se passa em presença de oxigênio molecular, isto é, de O₂ dissolvido na solução, que aceita os hidrogênios (H⁺) para formar água. Usando o método 2, com dados da Tabela 10.1 para SS e 1/2 de O₂ a 37° e pH = 7, temos:



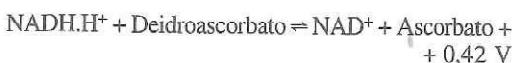
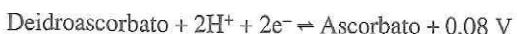
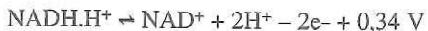
Em presença de catalisadores, essa reação é responsável pela oxidação de grupos SH para SS, especialmente em pH ligeiramente alcalino, entre 7 e 9.

Nas reações Redox com participação de H⁺, é evidente que o pH do meio, que representa a oferta de H⁺, tem grande influência sobre a voltagem da reação. (V. Leitura Suplementar.)

Exemplo 2 – O NADH⁺ é capaz de reduzir o ácido ascórbico (Vit. C). Na Tabela 10.1 temos:



Pelos dados, o NAD⁺/NADH.H⁺ é o componente Redutor, e fornece os elétrons e os prótons. Escrevendo a Reação:



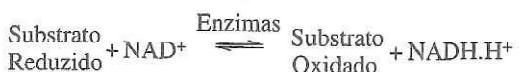
Assim, o NADH.H⁺ mantém a vitamina C em seu estado reduzido.

Nota – Outros grupos, como CO₂, NH₃ e O₂ podem participar de trocas Redox.

10.2 – Redox em Biologia

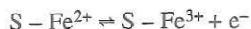
Nota – Este é um dos capítulos mais vastos dos processos bioquímicos. Os aspectos biofísicos para este texto básico se limitam a um sumário dos sistemas envolvidos. As moléculas que participam de Redox em sistemas biológicos podem ser agrupadas em 5 grandes classes:

1. **NAD⁺ ou NADP** – São a Nicotinamida Adenina Dinucleotides (NAD⁺) e seu Fosfato (NADP). Elas recebem e doam H⁺, e funcionam como coenzimas de deidrogenases.



2. **FAD** – Flavina, Adenina Dinucleotídeo. São também coenzimas de deidrogenases, e trocam portanto H⁺. Possuem cor no estado oxidado. Flavina vem de *flavius*, amarelo, mas existem pigmentos vermelhos, verdes e de outras cores. O mecanismo é semelhante ao da NAD⁺.

3. **Proteínas Ferro-Sulfúricas** – São proteínas que possuem átomos de ferro e enxofre em ligação especial (S – Fe), permitindo que o ferro participe de reações Redox:



Entre essas proteínas estão as ferredoxinas, encontradas em várias bactérias, e a adrenodoxina, encontrada no córtex supra-renal.

4. Citocromos – São proteínas que possuem um átomo de Fe ligado ao anel de porfirina, mas ao contrário das hemoglobinas, onde o Fe deve estar sempre como Fe^{2+} (para combinação reversível com o oxigênio), nos citocromos, o Fe participa de mecanismos Redox:



5. Ubiquinonas – São quinonas espalhadas por toda parte nos sistemas biológicos (ubi, em toda parte). As ubiquinonas são lipossolúveis, e participam das reações Redox dessas substâncias. Elas recebem e doam H^+ .

Entre os mecanismos de Redox está o longo caminho da respiração acróbica, a cadeia respiratória, que consiste em compostos que cedem e recebem elétrons, e nesse trajeto produzem energia livre. O trabalho é utilizado na síntese de biomoléculas, no transporte transmembrana, e na contração muscular, que representam cerca de 95% da atividade biológica. O ciclo de Krebs faz parte dessa longa cadeia respiratória. (V. Tratados de Bioquímica.) O elétron pode ir desde o acetato (-0,60), e termina formando água com o O_2 (+1,23), dando um salto de + 1,83 V.

Os processos Redox são especialmente ativos nas mitocôndrias, onde participam (entre outras reações), da oxidação fosforilativa do ADP para ATP. As três grandes classes de biomoléculas, glicídeos, lípidos e próteides, podem ser oxidados, fornecendo energia.

Nos cloroplastos, a fotossíntese é também um conjunto de reações Redox, tanto na fase clara (com energia luminosa), como na fase escura (sem energia luminosa).

Nota 1: Reações Redox e Catalisadores – A pergunta mais frequente que se ouve sobre Redox é:

“Se um par acima (Tabela 10.1) for misturado com um par abaixo, a reação ocorre?”

A idéia de comparar os potenciais leva ao conceito eletrodinâmico que flui corrente quando há diferença de potencial, e, sendo os pares misturados, a reação ocorrerá imediatamente (como na ligação de uma pilha).

A resposta é a seguinte: a reação é provável e espontânea, e pode ocorrer logo em seguida, como no caso do zinco e cobre, pode levar horas ou dias, como no caso do SH com o O_2 molecular, ou pode levar tempo indeterminado, como no caso da solução alcoólica de Azul de Metíleno (AzM + Etanol), que fica anos seguidos na prateleira do laboratório. A dimensão Tempo não está nas equações TD. A presença de catalisadores positivos (V. Catálise e Catálise Biológica), é que acelera a velocidade dessas reações. Traços de iodeto (I^-) aceleram violentemente a reação entre sulfato cérico e anidrido arsenioso. O óxido de platina provoca decomposição imediata do H_2O_2 . Os sistemas biológicos produzem as enzimas, que são os mais eficientes catalisadores que se conhece.

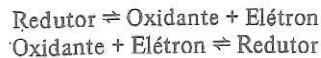
Atividade Formativa – AT 10.1

Proposições

- P. 01 – Desenhar a pilha de Daniell modificada.
 P. 02 – Assinalar os fenômenos que ocorrem na experiência fundamental de Redox como Certo (C) ou Errado (E).
1. Passa corrente de A → B ().
 2. Há uma diferença de potencial entre A e B ().
 3. O compartimento B é negativo ().
 4. O Zn° perde elétrons ().
 5. O Cu° ganha elétrons ().
- P. 03 – Na experiência fundamental de Redox, as observações deram origem às seguintes conclusões:

Observação	Conclusão
1. Passa Corrente A → B	1. _____
2. Há diferença de Potencial	2. _____
3a. O Zn° diminui	3a. _____
3b. O Zn^{2+} aumenta	4a. _____
4a. O Cu° aumenta	4a. _____
4b. O Cu^{2+} diminui	4b. _____
P. 04 – Completar: Redutor é _____ Oxidante é _____	
P. 05 – Citar pelo menos duas características de Redutores e Oxidantes.	
P. 06 – Num par Redox qualquer, o que identifica o: (Completar com a Voltagem) Redutor é _____ Oxidante é _____	

P.07 – Completar os pares e o trajeto do elétron na Reação



P.08 – Ordenar os pares abaixo em ordem decrescente de poder oxidante. E_{\circ} é dado em volts.

$$A/B + e^- - 0,34$$

$$G/H + e^- - 0,05$$

$$M/N + e^- + 0,26$$

$$C/D + e^- + 0,20$$

$$I/J + e^- + 0,40$$

$$O + e^-/P - 0,21$$

$$E/F + e^- + 0,10$$

$$K + e^-/L + 0,08$$

$$Q/R + e^- - 0,32$$

Use esses dados para as P.09 e P.10.

P.09 – Usando os dados da Tabela P.08.

Par E_{\circ}

O Oxidante mais forte -----

O Redutor mais forte -----

P.10 – Indicar quem é redutor, quem é oxidante, nas duplas abaixo. Fazer as reações e somar os potenciais. Use o método 1, ou o método 2, conforme sua preferência.

A/B e C/D

K/L e M/N

C/D e M/N

use a tabela

O/P e G/H

da P.08

E/F e A/B

I/J e Q/R

P.11 – Use o método 2 para resolver as equações Redox abaixo. Dados na Tabela 10.1.

Condições

1. Fumarato/Succinato e Az
M/Az M.H₂ 37°C , pH7

2. Fe³⁺/Fe²⁺ e Zn²⁺/Zn⁰ 25°C , pH1

3. Piruvato/Malato e
Acetato/Acetaldeído 37°C , pH7

P.12 – O que é necessário para que uma reação Redox ocorra rapidamente?

GD

São temas adequados, entre outros que podem ser escolhidos pelos interessados, os seguintes:

1. Princípios Gerais de Redox.
2. Resolução de Equações Redox.
3. Redox em Biologia (com pesquisa bibliográfica).
4. Catalizador e Reações Redox em Biologia (com pesquisa bibliográfica).

Redox

Leitura Suplementar 10

1. Convenções Usadas – Condições Gerais

Nos textos de Biologia, muitas convenções são usadas para exprimir as condições de reação. Algumas entre as mais usadas:

E_{\circ} = Potencial padrão em pH = 0, a 25°C, e quando [Oxi]/[Red] = 1,0 molal.
(os parêntesis indicam concentração ativa)

E = Potencial encontrado em pH = 0, 25°C, em quaisquer concentrações de [Oxi]/[Red].

E_{\circ} e E estão relacionados através da equação de Nernst, que veremos adiante.

Em Biologia, o pH de referência mais usado é 7, ou em torno desse valor. A temperatura é de 37°C. As convenções propostas são:

E'_{\circ} = Potencial padrão em pH geralmente 7, a 37°C (310°K), quando [Oxi]/[Red] = 1,0 molal.

E' = Potencial encontrado em pH geralmente 7, a 37°C, em quaisquer concentrações de [Oxi]/[Red]

A equação de Nernst pode ser usada com esses valores. Existem ainda E_m , E_7 , e outros símbolos, com significado semelhante a E_{\circ} e E' .

Usa-se ainda, por analogia com ΔG° , os símbolos E° e E'° , onde a atividade iônica substitui a concentração.

2. Equação de Nernst

A diferença de potencial que ocorre entre as formas oxidada e reduzida de uma substância, é dada por:

$$E = E_{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Oxi}]}{[\text{Red}]}$$

ou

$$E = E_{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Oxi}]}$$

R = Cte Universal dos gases = 8,31 (Joules. °K.mol⁻¹)

T = Temperatura absoluta = 293 + t (°K)

n = Número de elétrons trocados

F = Cte de Faraday = 9,65 x 10⁴ (coulombs. mol⁻¹)

Multiplicando-se por 2,3, pode-se usar log decimais:

$$E = E^\circ + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Oxi}]}{[\text{Red}]}$$

Não esquecer de: na forma $\frac{\text{Red}}{\text{Oxi}}$ usar o sinal negativo (-).

Exemplo 3 – Qual a diferença de potencial entre as formas $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ em concentrações 0,1 M/0,99 M?

Usando-se os dados da Tabela 10.1 sabendo que $\text{Cu}^{2+} \equiv \text{Red} = 0,01$ e $\text{Cu}^{3+} \equiv \text{Oxi} = 0,99$ temos:

$$E = 0,7 + 2,3 \frac{8,31 \times 298}{1 \times 9,65 \times 10^4} \log \frac{0,99}{0,01} = \\ = 0,76 + 0,12 = + 0,64 \text{ V}$$

Exemplo 4 – Numa solução, em determinado momento, existe uma concentração de SS/SH de 1:50 (1 mol/50 moles), e de oxigênio dissolvido/água, de $1 \times 10^{-3}/55,5$ moles. Calcular a diferença de potencial da dupla Redox. É possível calcular separadamente, e somar as voltagens.

Para o par SS/SH, SS é Oxi e SH é Red:

$$E = -0,35 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{50} = -0,35 - 0,10 = -0,36 \text{ V}$$

Para o par $1/2 \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, temos:

$$E = +1,23 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1 \times 10^3}{55,5} = +1,23 - \\ - 0,28 \approx +0,94 \text{ V}$$

A diferença de potencial E será:

$$E = E \text{ Oxi} - E \text{ Red} = +0,94 - (-0,36) = +1,30.$$

Esse potencial indica que a reação espontânea é no sentido de SH formar SS. Se no biossistema existe mais a forma SH do que SS (50 para 1), há um mecanismo injetando energia no sistema, para mantê-lo reduzido, apesar da oxidação de O_2 dissolvida. Essa situação ocorre em todos os biossistemas. Notar que o potencial nas condições biológicas é ainda mais baixo que nas condições padrões. (V. pág. 167).

2.1 – Situações Derivadas da Equação de Nernst

Existem quatro situações de grande interesse.

2.1.1 – Notar que, quando $[\text{Oxi}] = [\text{Red}]$, o termo

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{1} \text{ fica igual a } 0, \text{ e então } E = E^\circ$$

Esse é o modo de calcular o potencial padrão E° , colocando-se Oxidante e Redutor em concentrações iguais.

2.1.2 – Observar que no Equilíbrio, por definição:

$$E = E^\circ \text{ e } \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Oxi}]} = \ln K$$

Substituindo:

$$E^\circ = + \frac{RT}{nF} \ln K$$

quando se considera, por convenção, a forma Reduzida como Produto e a forma Oxidada como Reagente.

Esse é outro método para a medida experimental de E° .

2.1.3 – Transpondo, na equação do equilíbrio:

$$nE^\circ F = +RT \ln K$$

Lembrar que a Energia livre, ΔG° é:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Combinando:

$$\Delta G^\circ = -nE^\circ F \text{ (condições padrões)}$$

E também:

$$\Delta G^\circ = -nEF \text{ (quaisquer condições)}$$

Exemplo 5 – Calcular a Energia liberada no trajeto entre acetato/acetaldeído e $1/2 \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, que ocorre nos biossistemas. Pela Tabela 10.1, a E° será:

$$+1,23 - (-0,6) = +1,83 \text{ V}$$

A energia padrão será:

$$\Delta G^\circ = -2 \times 1,83 \times 9,65 \times 10^4 = -3,5 \times 10^5 \text{ Joules} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ou aproximadamente $-8,4 \times 10^4 \text{ calorias} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($-84 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). O

sinal negativo de ΔG° indica expon-

taneidade da reação, nas condições

padrão de reação, apenas (V. TD).

3. Redox e pH

Quando íons H^+ participam do mecanismo Redox, a voltagem varia em função da concentração hidrogeniônica.

Esse fato permite a determinação eletrométrica do pH.

A experiência fundamental está representada na Fig. 10.2.

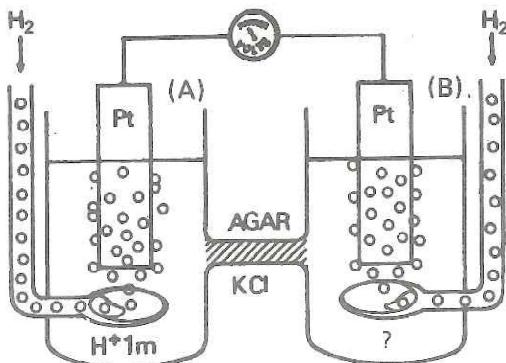
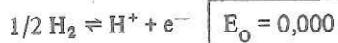


Fig. 10.2 – Eletrocélula de Hidrogênio. H_2 – Hidrogênio Molecular; H^+ – Hidrogenion; m – Concentração Molal; Pt – Platina; Ágar – KCl – Ponte Elétrica; A – Célula Referencial de H^+ ; B – Célula de H^+ Desconhecido.

A célula referencial de H^+ (célula A), tem um eletródio de Pt imerso em solução 1 m (1 molal) de H^+ . A célula B tem a concentração de H^+ que se quer medir. Ambos eletródios de Pt estão imersos em gás H_2 , e 1 atm de pressão. A platina é suporte inerte para a seguinte reação Redox:



a voltagem, por convenção, é nula, a 25°C , 1 atm de pressão, e $\text{pH} = 0$. Nesse caso, aplicando-se a equação de Nernst:

$$E = 2,3 \frac{RT}{nF} \log \frac{[H_2]^{1/2}}{[H^+]}$$

Notar que,

$$[H_2]^{1/2} = [1]^{1/2} = 1,$$

e a fração se reduz a

$$\log \frac{1}{[H^+]} = -\log [H^+] = \text{pH}.$$

Substituindo:

$$E = 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \text{pH}$$

como $n = 1$, a 25°C , temos:

$$E = 2,3 \frac{8,31 \times 298}{1 \times 9,65 \times 10^4} \cdot \text{pH}$$

O valor das cifras é 0,059. Então:

$$E = 0,059 \text{ pH}$$

A 37°C , cálculo semelhante mostra que:

$$E = 0,061 \text{ pH.}$$

Nota – Em qualquer temperatura, sempre que $[H^+] = [H_2]$, obtemos o valor de E_0 :

$$E_0 = 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \text{pH}$$

Exemplo 6 – Qual o pH de uma solução a 37°C , cuja $E = 0,45 \text{ V}$?

$$\text{pH} = \frac{0,45}{0,061} = 7,4 \quad \text{pH} = 7,4$$

Exemplo 7 – Qual a E de uma solução cujo pH é 5,6 a 37°C .

$$E = 0,061 \times 5,6 = 0,34 \text{ V}$$

Exemplo 8 – Qual a diferença entre uma voltagem Redox, a 37°C , em $\text{pH} = 0$ e $\text{pH} = 7$?

$$E = 0,061 \times 7 = 0,43 \text{ V}$$

Se $E = 0,20$ em $\text{pH} = 0$, teremos $E' = 0,63$ em $\text{pH} 7$

Nos casos de participação de H^+ na reação Redox, basta medir a voltagem em pH mais conveniente, e converter para o pH desejado.

Nota – Nas reações Redox onde não há participação do íon H^+ , a voltagem é pH-independente.

4. Reversão de Reações Redox – Voltagem Máxima

Pelo fato das reações Redox se passarem com uma diferença de potencial, é fácil reverter essas reações pela aplicação de corrente de uma simples pilha elétrica. O dispositivo está representado na Fig. 10.3.

Notar que a polaridade da pilha P e do sistema Redox está ligada invertida: positivo da pilha no negativo do sistema. Usando-se a Resistência variá-

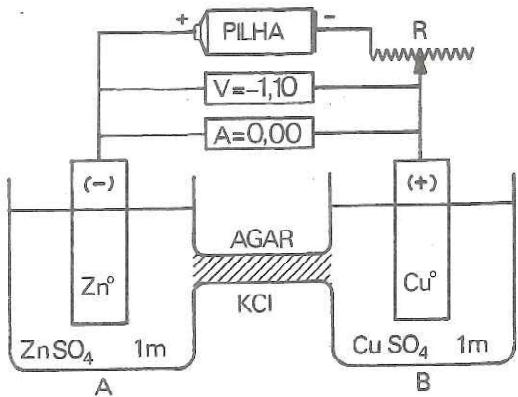


Fig. 10.3 – Dispositivo para Reversão de Reações Redox.
P – Pilha; R – Resistor Variável; V – Voltímetro; A – Amperímetro.

vel R, é possível ir aplicando um potencial crescente ao sistema, e acompanhado o registro da corrente e da voltagem. O seguinte quadro representa as observações:

Voltagem Aplicada pela Pilha	Corrente Medida	Voltagem Medida	Fenômeno Observado
0	A → B	+ 0,80 V	{ Precipitação Cu° Solubilização Zn°
-1,10	0	0	{ Nada
-1,90	B → A	+ 0,80 V	{ Precipitação Zn° Solubilização Cu°

No primeiro caso, a situação representa o máximo do curso exponencial da reação. No segundo caso, a voltagem aplicada pela pilha anula o fenômeno. No terceiro caso, a voltagem aplicada pela pilha reverte a reação ao ponto máximo. Entre os dois extremos, a reação caminha para um ou outro lado. Notar que o máximo de diferença de potencial é quando a corrente é zero, e a voltagem medida é também zero. Nesse ponto, o sistema está em Equilíbrio. Então,

$$\Delta G = 0 \text{ e } \Delta G^{\circ} = n E_{\max} F.$$

Porque $E_{\max} = E_{\circ}$. Nesse caso, [oxi] = [Red].

A voltagem máxima só é obtida em condições de trabalho nulo, isto é, quando a pilha anula a corrente e a voltagem do sistema. (V. TD).

5. Redox e Temperatura da Reação

O efeito da temperatura permite calcular a Entalpia e a Entropia de uma reação Redox. Usa-

se o sistema do parágrafo anterior, e mede-se E em diversas temperaturas. Com a medida de E, pode-se calcular ΔH e ΔS . Com a medida de E_{\circ} , pode-se calcular ΔH° e ΔS° . Nesse caso, [Oxi] = [Red].

1. Entalpia – É fornecida pela relação:

$$\Delta H = nFT \left(\frac{\Delta E}{\Delta T} \right) - nEF = nF \left(\frac{T \cdot \Delta E}{\Delta T} - E \right)$$

onde ΔE é a mudança do potencial em função da mudança de temperatura, ΔT . Essas mudanças são muito pequenas, e exigem voltímetros sensíveis a 10^{-5} volts para serem medidas com acurácia.

2. Entropia – Usar a relação:

$$\Delta S = nF \left(\frac{\Delta E}{\Delta T} \right)$$

Exemplo – Calcular ΔH e ΔS da reação:



Os valores foram medidos, e encontram-se na tabela abaixo.

t°	15°	20°	25°	30°	35°
T	288	293	298	303	208
ΔT	-10	-5	0	+5	+10
$E \times 10^2$	4,21	4,38	4,55	4,72	4,89
ΔE	-0,34	-0,17	0	+0,17	+0,34

Os valores de T e E da coluna do meio (a 25°C), são tomados como referência. Aplicando-se nas fórmulas:

O valor médio de

$$\frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{E_2 - E_1}{T_2 - T_1} = 3,37 \times 10^{-4}$$

$$\Delta H = 1 \times 9,65 \times 10^4 [(298 \times 3,37 \times 10^{-4})] - 4,55 \times 10^{-2} = 5.300 \text{ J} (5,3 \text{ kJ})$$

ou cerca de 1,27 kcal.

$$\Delta S = 1 \times 9,65 \times 10^4 (3,37 \times 10^{-4}) = 32,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1},$$

ou

$$7,8 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Esse procedimento é modo importante para cálculo de ΔH e ΔS .

Atividade Formativa – AT-10.2

Proposição

P.01 – Usando os dados da Tabela 10.1, calcular E nos seguintes pares Redox, em $t = 37^{\circ}\text{C}$.

Par	Concentração Molar
$\text{F}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0,001/1,35
$\text{Fe}^{3+}\text{Cit a}/\text{Fe}^{2+}\text{Cit a}$	$0,98/1 \times 10^{-4}$

P.02 – Uma solução de Hemoglobina reduzida, inicialmente 0,1 M, após certo tempo

apresenta voltagem de 0,12 V a 37°C . Calcular a relação Hb reduzida/Hb oxida que se formou.

P.03 – No equilíbrio, a E_{o} de uma reação Redox é $-0,45$ V. Calcular a constante K e a concentração da forma [Oxi] se $[\text{Red}] = 1,5 \times 10^{-2}$ M.

P.04 – Uma reação Redox (2 elétrons trocados) foi revertida com uma pilha, e a corrente nula foi obtida com aplicação de um potencial de $-0,75$ V. Calcular ΔG° da reação.

P.05 – Demonstrar algebricamente a relação entre pH e Redox.