

Água, pH e tampão

Profa. Alana Cecília

Água: Estrutura e Propriedades Físico-químicas

A água é o principal componente da maioria das células;

- Permeia todas as porções de todas as células;
- Importância em seres vivos: transporte de nutrientes e reações metabólicas;
- Todos os aspectos de estrutura celular e suas funções são adaptadas às propriedades físico-químicas da água;
- Animais: Intracelular: 55-60% e Extracelular: 40-45%;
- Vias de Eliminação: Pele, pulmões, rins e intestino;

Propriedades comuns: cor, odor, sabor, estado físico;

Propriedades Incomuns: PF (0°C), PE (100°C), e Calor de Vaporização – maior que os líquidos comuns; Produto de ionização; solvente “universal”;

Interação entre as moléculas:

- Forças de atração entre moléculas adjacentes - ↑ COESÃO
- Átomo de Hidrogênio compartilha um par de elétrons com o oxigênio – Geometria próxima do tetraedro (109,5°);
- Pares de elétrons não compartilhados geram uma carga parcial (-)
- A força de atração eletrônica do Oxigênio origina uma carga parcial (+)



Caráter DIPOLAR / ELETRICAMENTE NEUTRO

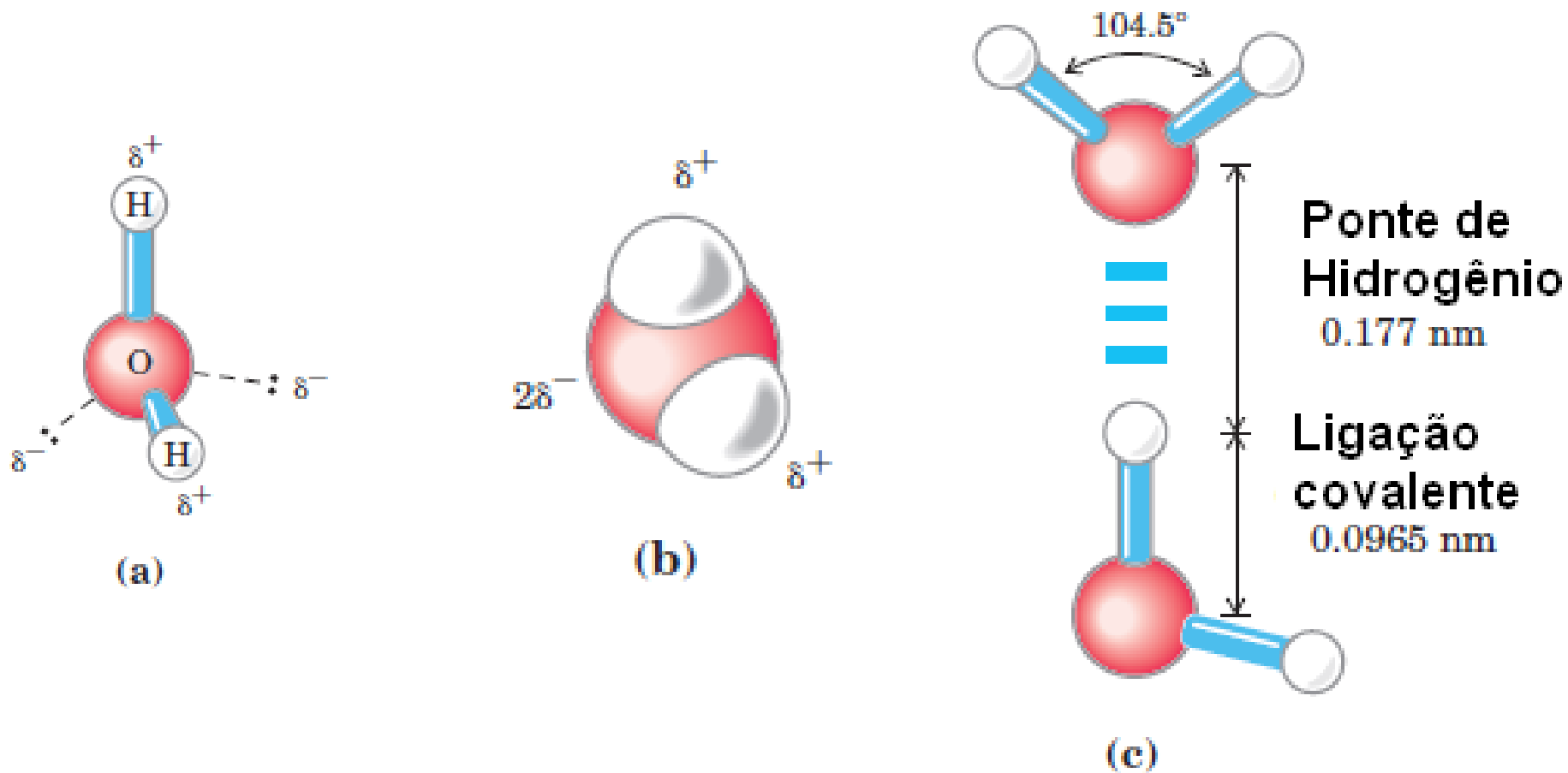


Fig 1. Estruturas da molécula da água. Natureza dipolar da molécula H_2O mostrado por (a) modelo bola e bastão; (b) modelo espacial. (c) Duas moléculas de H_2O unidas por uma ponte de hidrogênio.

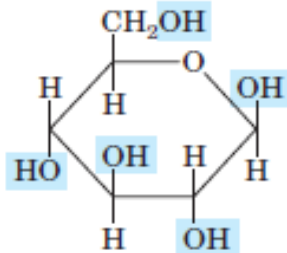
Propriedades solventes da água

- Substâncias iônicas polares são chamadas de hidrofílicas (afinidade por água);
- Os hidrocarbonetos são apolares, as interações íon-dipolo e dipolo-dipolo responsáveis pela solubilidade de compostos iônicos e polares não ocorrem para compostos apolares, assim, esses compostos tendem a não se dissolver em água.
- As moléculas apolares que não se dissolvem em água são chamadas de hidrofóbicas (aversão a água);
- Um líquido apolar forma um sistema em duas fases com a água, um exemplo é a mancha de óleo;
- As interações entre as moléculas apolares são chamadas de interações hidrofóbicas, ou, em alguns casos, ligações hidrofóbicas;
- Uma única molécula pode ter porções polares (hidrofílicas) e apolares (hidrofóbicas), e são chamadas de anfipáticas; ex: ácidos graxos

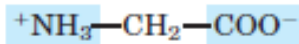
Água dissolve rapidamente as moléculas polares ou carregadas

Polar

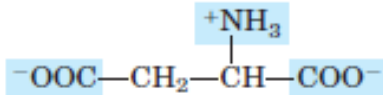
Glucose



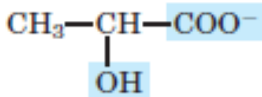
Glycine



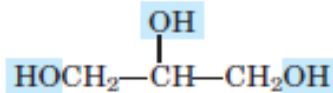
Aspartate



Lactate

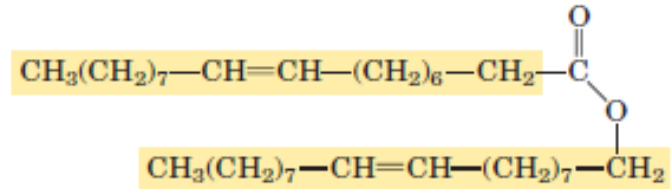


Glycerol



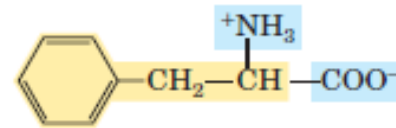
Nonpolar

Typical wax

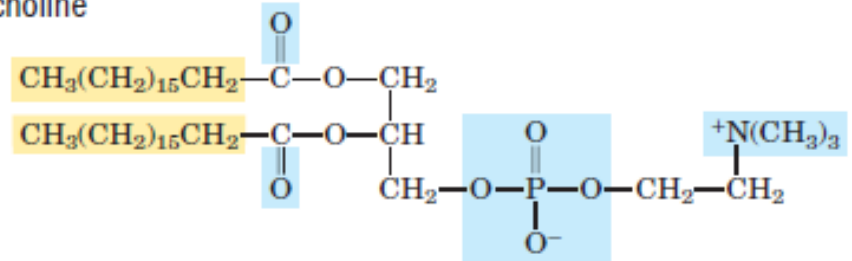


Amphipathic

Phenylalanine



Phosphatidylcholine



Polar groups



Nonpolar groups

Exemplos de biomoléculas polares, apolares e anfipáticas (mostradas na forma iônica a pH 7,0)

Ponte de Hidrogênio

Atração eletrostática resultante entre o átomo de oxigênio de uma molécula de água e o átomo de hidrogênio de outra molécula de água;

As pontes de hidrogênio são mais fracas que as ligações covalentes;

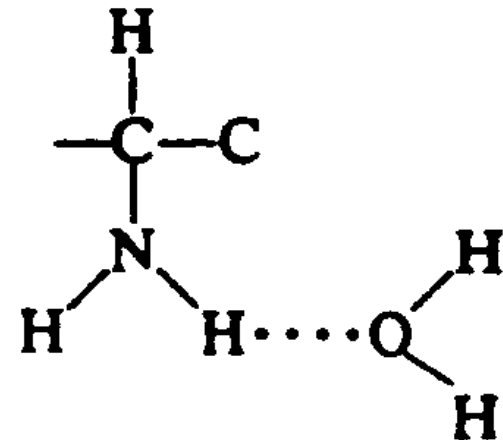
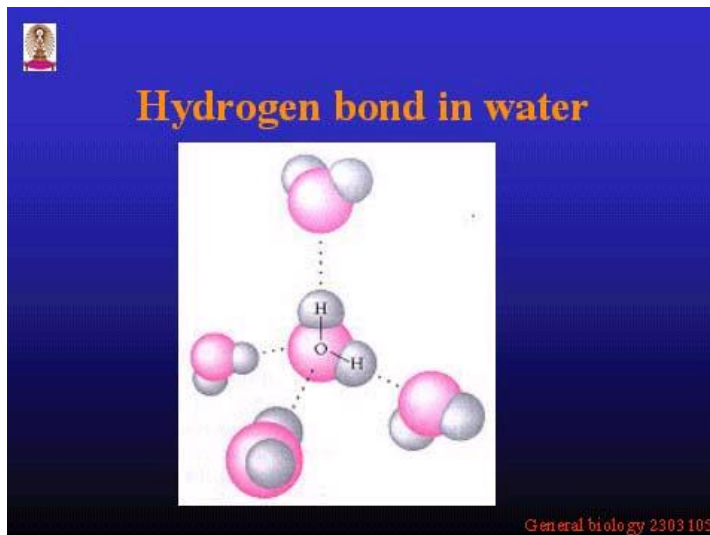
Cada molécula de água se une mediante pontes de Hidrogênio a 3 ou 4 moléculas;

A fluidez da água se deve a meia-vida curta das ligações: 10^{-9} seg;

Ponte de Hidrogênio

Observações Importantes:

- Pontes de hidrogênio não são restritas à água. Podem ser formadas entre um átomo eletronegativo (O, N) e um átomo de hidrogênio ligado a um outro átomo eletronegativo;
- Átomos de hidrogênio ligados à carbonos não formam pontes de hidrogênio. Exs.: Butanol (P.F: 117°C); Butano (P.F: -0,5°C).



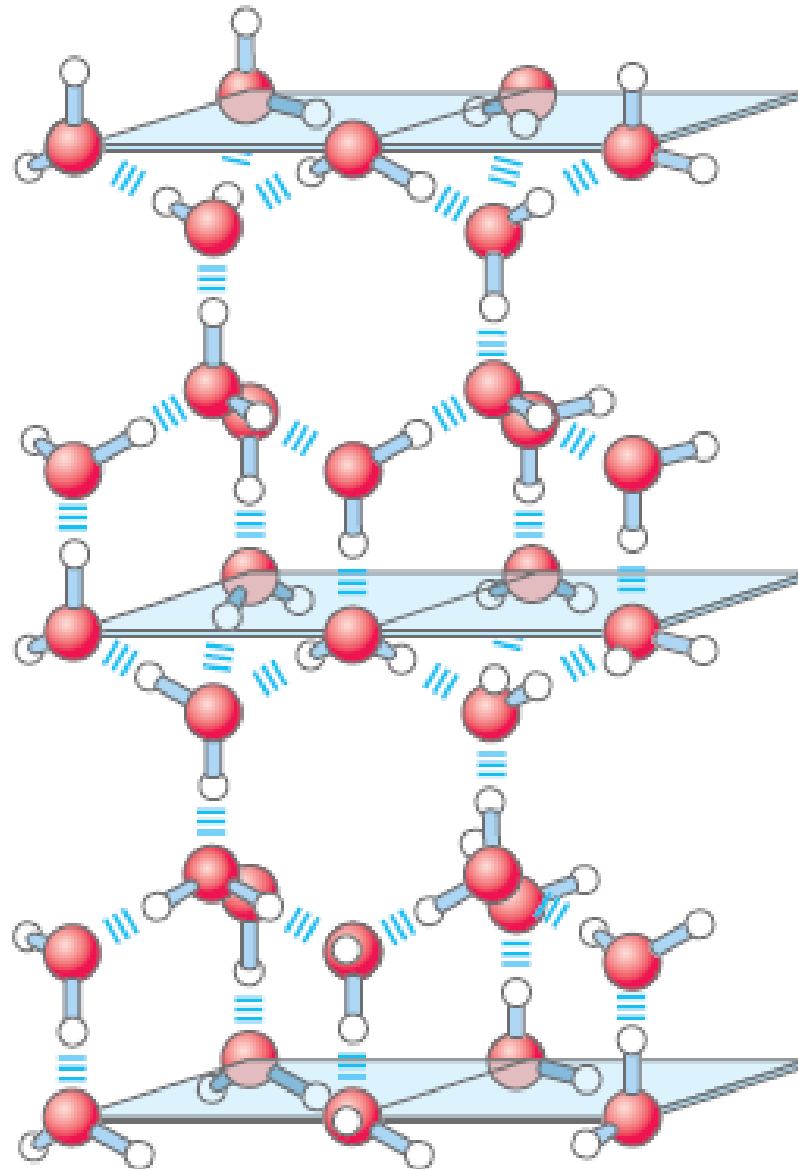


Fig 2. Pontes de hidrogênio no gelo. No gelo cada molécula de água forma o máximo de 4 pontes de hidrogênio criando uma estrutura cristalina. Na água no estado líquido cada molécula de água forma pontes de hidrogênio com 3,4 outras moléculas.

Pontes de Hidrogênio Biologicamente Importantes

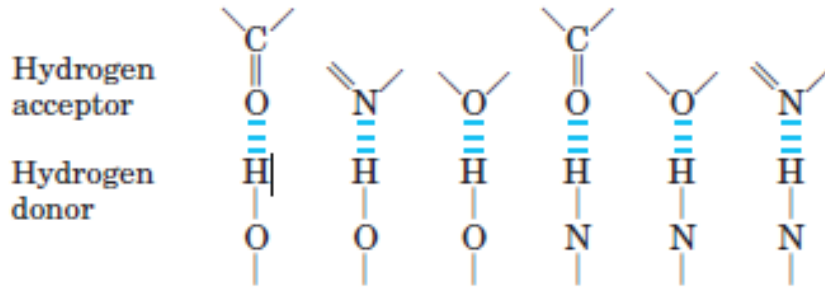
As pontes de hidrogênio têm um envolvimento essencial na estabilização da estrutura tridimensional de moléculas biologicamente importantes incluindo o DNA, o RNA e as proteínas;

As pontes de hidrogênio entre as bases complementares são uma das características mais marcantes da estrutura de dupla-hélice do DNA;

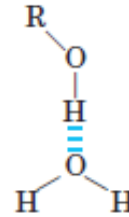
O RNA transportador também tem uma estrutura tridimensional complexa caracterizada por regiões com pontes de hidrogênio;

A ponte de hidrogênio em proteínas origina duas estruturas importantes, as conformações de α -hélice e folha β pregueada;

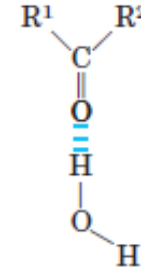
Água forma pontes de hidrogênio com solutos polares



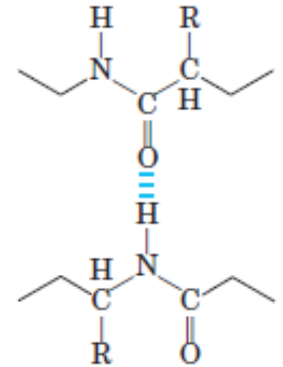
Between the hydroxyl group of an alcohol and water



Between the carbonyl group of a ketone and water

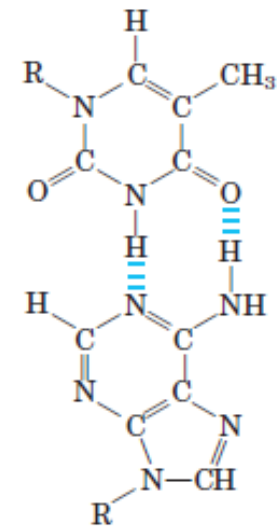


Between peptide groups in polypeptides



Pontes de Hidrogênio comuns em sistemas biológicos

Between complementary bases of DNA



Thymine

Adenine

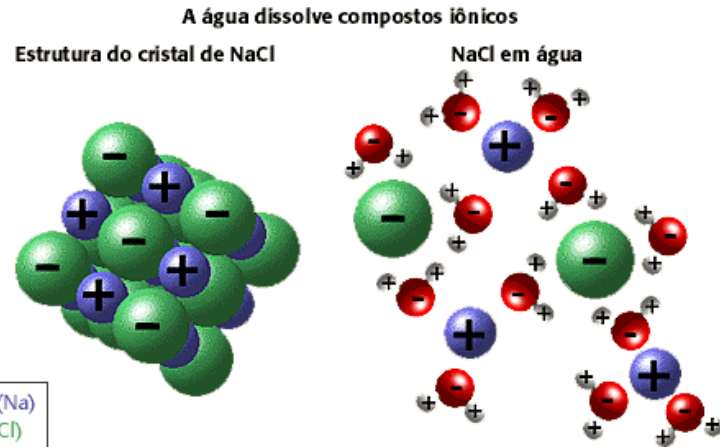
Importantes Pontes de Hidrogênio em sistemas biológicos

Solubilidade

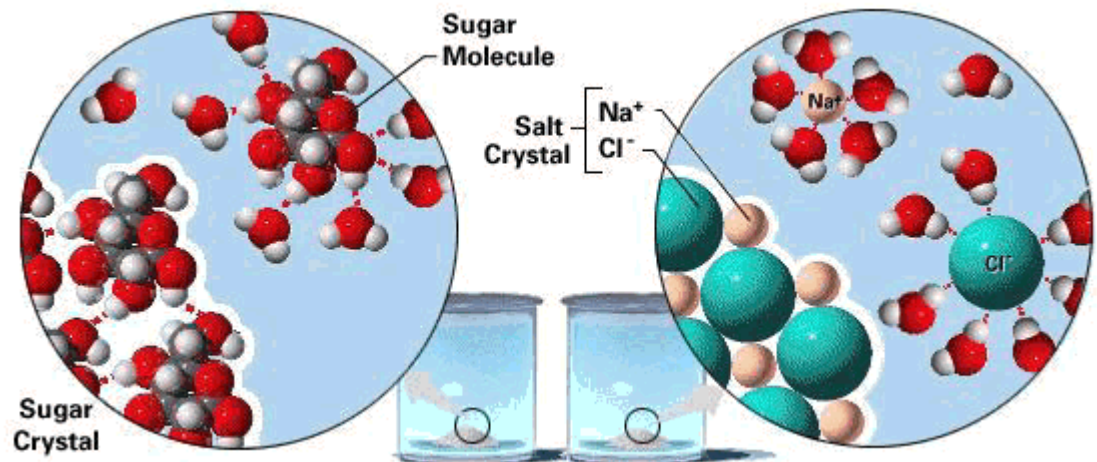
A interação com solutos ocorre porque a água é um líquido polar

A água pode dissolver:

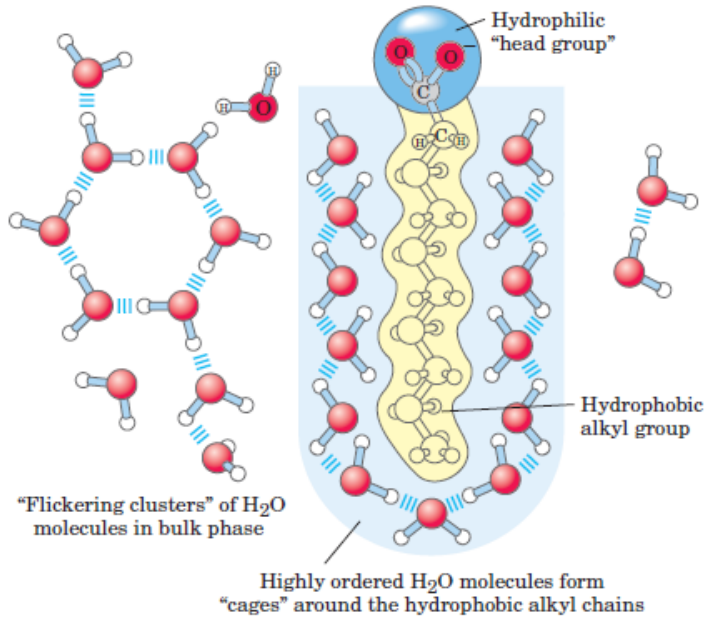
- ♦ Sais cristalinos: com íons que unem os átomos do sal



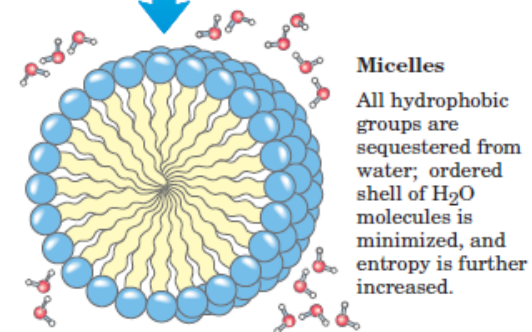
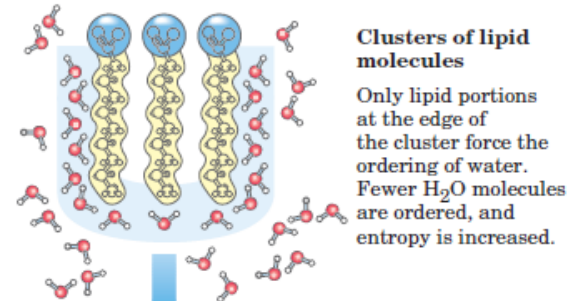
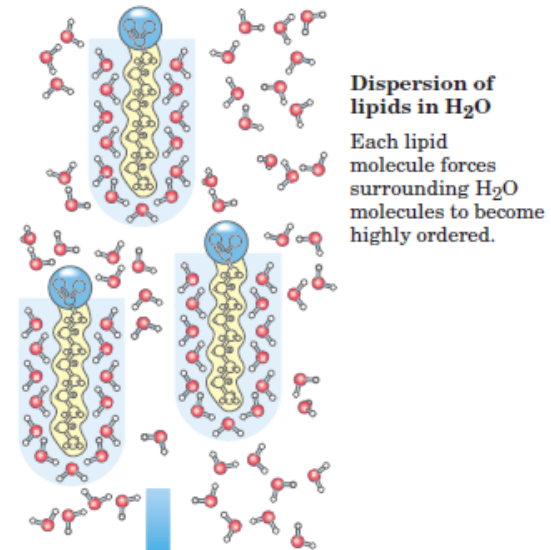
Compostos orgânicos polares (açúcares, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos) – formação de pontes de hidrogênio com os grupos hidroxila ou carbonila



Compostos anfipáticos em solução aquosa



(a)



(b)

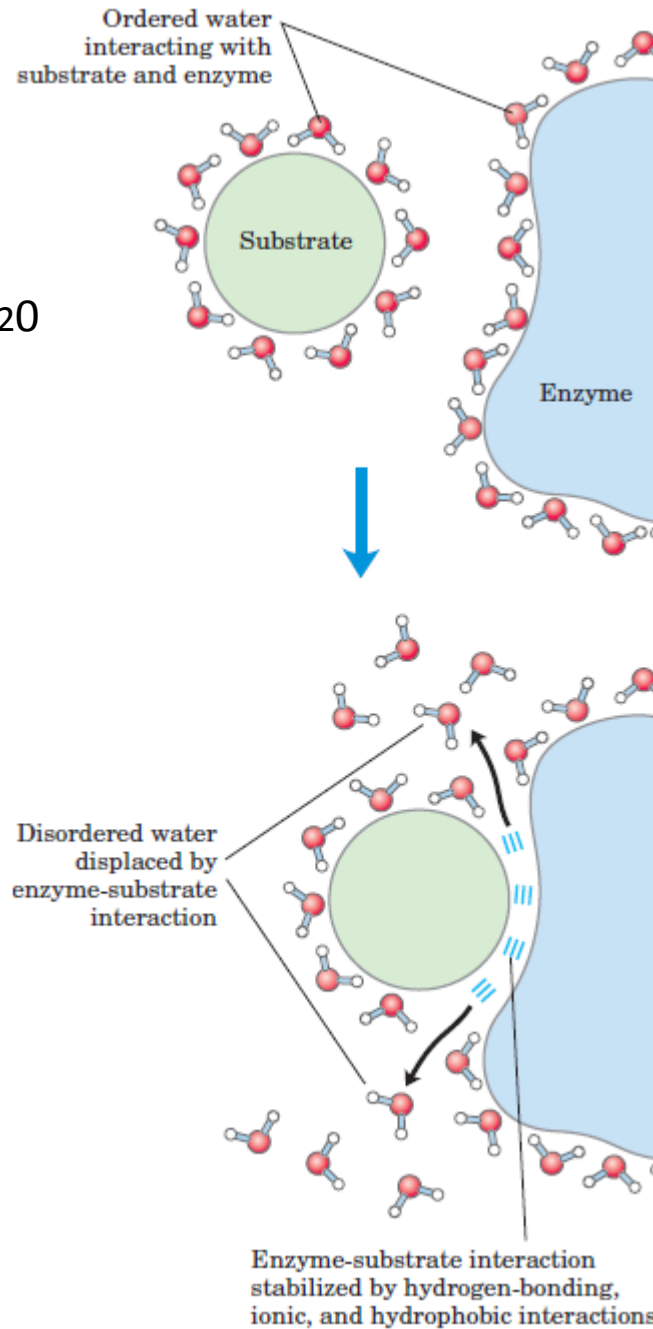
Solubilidade de alguns gases em água

Gas	Structure*	Polarity	Solubility in water (g/L) [†]
Nitrogen	$\text{N}\equiv\text{N}$	Nonpolar	0.018 (40 °C)
Oxygen	$\text{O}=\text{O}$	Nonpolar	0.035 (50 °C)
Carbon dioxide	$\begin{array}{c} \delta^- \quad \delta^- \\ \leftarrow \quad \rightarrow \\ \text{O}=\text{C}=\text{O} \end{array}$	Nonpolar	0.97 (45 °C)
Ammonia	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \quad \diagup \\ \text{N} \\ \downarrow \delta^- \end{array}$	Polar	900 (10 °C)
Hydrogen sulfide	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \\ \downarrow \delta^- \end{array}$	Polar	1,860 (40 °C)

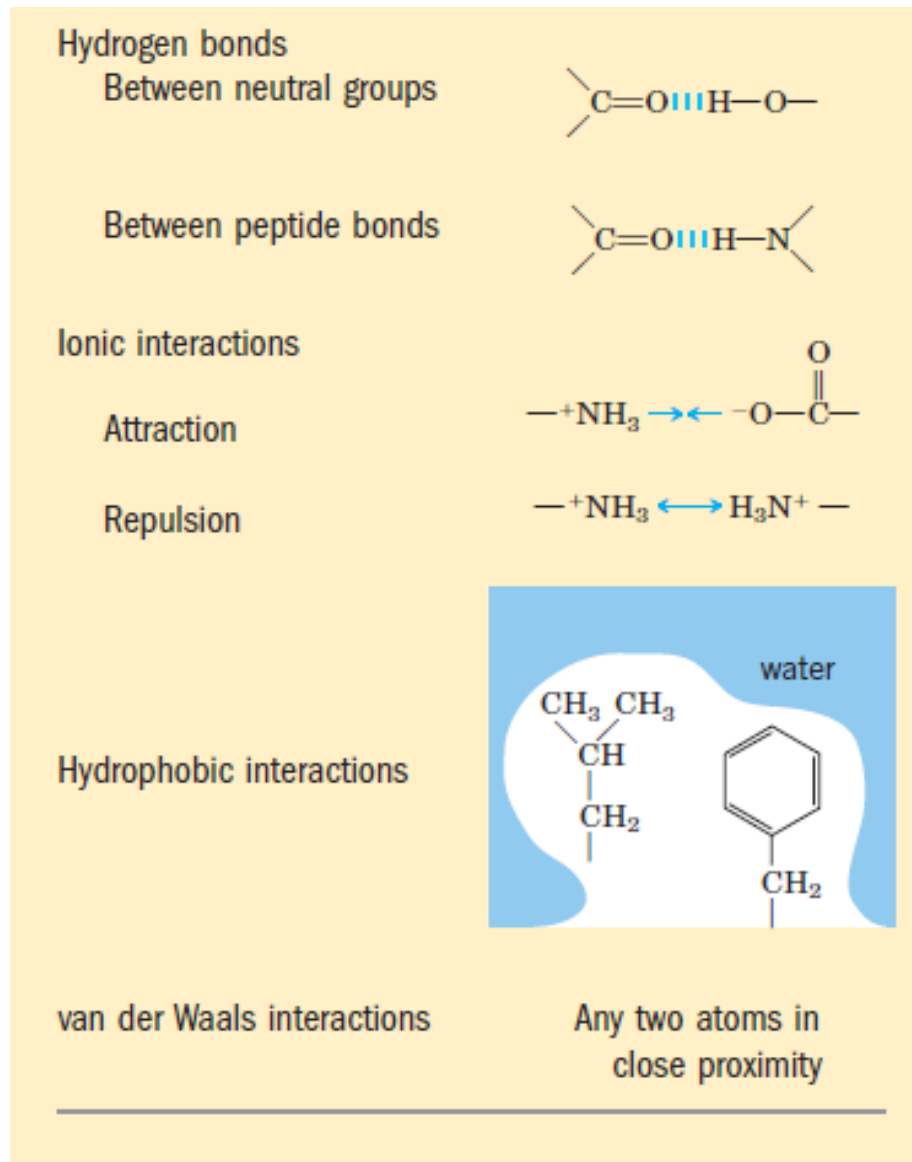
-As setas representam os dipolos elétricos; há uma carga negativa parcial (δ^-) na ponta da seta, uma carga positiva parcial (δ^+ ; não mostrado) na cauda.

- Moléculas polares dissolvem melhor mesmo a baixas temperaturas do que moléculas apolares a temperaturas relativamente altas.

Formação do complexo enzima-substrato é favorecido pela liberação das moléculas de H₂O do sítio ativo.



Os 4 tipos de interações fracas (não covalentes) entre biomoléculas em solvente aquoso.



Íon hidrogênio

O íon hidrogênio (H^+) é o íon mais importante nos sistemas biológicos;

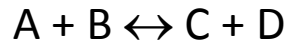
A $[H^+]$ nas células e líquidos biológicos influencia a velocidade das reações químicas, a forma e função das enzimas assim como de outras proteínas celulares e a integridade das células;

A $[H^+]$ nas células e líquidos biológicos deve estar em torno de 0,4nM ($0,4 \times 10^{-7}$);

80mM de íons hidrogênio são ingeridos ou produzidos pelo metabolismo por dia.

Constante de equilíbrio (Keq)

- Quantifica a ionização



$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]}, \text{ no equilíbrio}$$

- Keq água pura (25 °C), mede grau de ionização da H₂O

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

- Produto iônico da água (K_w) (a 25 °C)

$$K_w = [H^+][OH^-] = K_{eq}[H_2O] = (55,5 \text{ M})$$

- Água pura \rightarrow $[H^+] = [OH^-] \Rightarrow [H^+] [OH^-] = 1 \times 10^{-14} \text{ M}$
 - pH Neutro

pH (potencial hidrogeniônico)

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

$$[H^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1 \times 10^{-14} \text{ M}^2} = 1 \times 10^{-7} \text{ M} \quad [H^+] = [OH^-]$$

- Quando $[H^+] > 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ a $[OH^-]$ sempre será $< 1 \times 10^{-7} \text{ M}$
 - K_w constante é base para escala de pH

- Escala de pH (logarítmica 1 un = 10 x)

Calcula [H+] ou [OH-] variando de 1 M H+ e 1 M OH-

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

-Solução neutra (água pura a 25 °C):

$$\text{pH} = -\log (1 \times 10^{-7}) = \log 1 + \log 10^7 = 0 + 7 = 7$$

- Soluções:

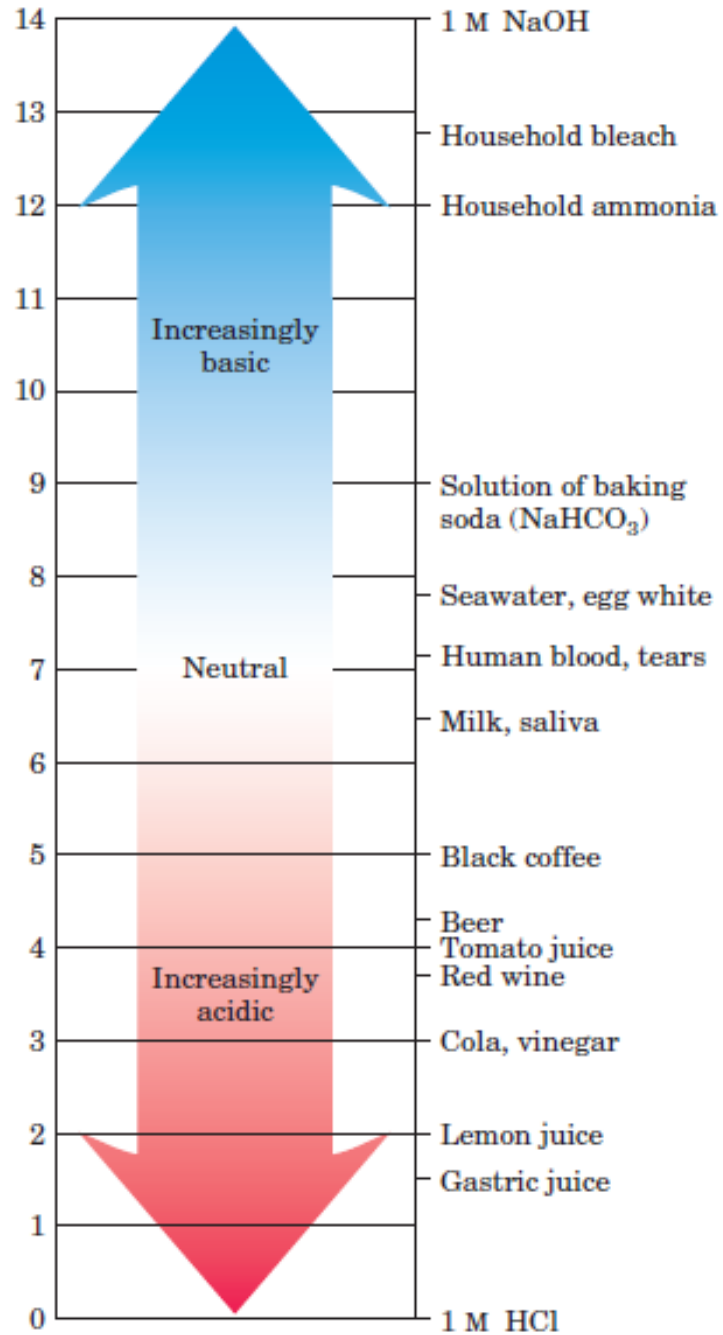
pH > 7 \Rightarrow Básicas

pH < 7 \Rightarrow Ácidas

Escala de pH: concentrações de H⁺ e OH⁻

$[H^+] (M)$	pH	$[OH^-] (M)$	pOH*
$10^0 (1)$	0	10^{-14}	14
10^{-1}	1	10^{-13}	13
10^{-2}	2	10^{-12}	12
10^{-3}	3	10^{-11}	11
10^{-4}	4	10^{-10}	10
10^{-5}	5	10^{-9}	9
10^{-6}	6	10^{-8}	8
10^{-7}	7	10^{-7}	7
10^{-8}	8	10^{-6}	6
10^{-9}	9	10^{-5}	5
10^{-10}	10	10^{-4}	4
10^{-11}	11	10^{-3}	3
10^{-12}	12	10^{-2}	2
10^{-13}	13	10^{-1}	1
10^{-14}	14	$10^0 (1)$	0

pH de alguns flúidos aquosos



Ácidos e Bases

O comportamento bioquímico de diversos compostos importantes depende de suas propriedades ácido-básicas;

Ácido: molécula que age como doador de prótons (íons hidrogênio);

Base: molécula receptora de prótons;

A velocidade com que ácidos ou bases doam e recebem prótons depende da natureza química dos compostos envolvidos;

2.5 Ácidos e Bases Fracos:

- Ácidos e bases fortes ionizam completamente em soluções aquosas
- Fracos são comuns em sistemas biológicos:
 - * ácidos contribuem com H⁺, por ionização
 - * bases consomem H⁺, por protonação

- Par ácido-base conjugado:



- Constante de dissociação (K_a) (equilíbrio)

- $\text{p}K_a = -\text{Log } K_a$

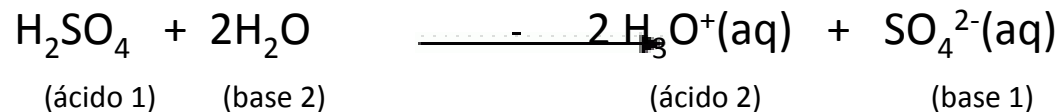
- Quanto \uparrow tendência pra dissociar H⁺, \uparrow forte é ácido e \downarrow é o $\text{p}K_a$

Ácido / Base

Arrhenius (1887) – ácido, composto que dissociado em água, libera íons H^+ .
base, composto que dissociado em água, libera íons OH^-

Brönsted -Lowry (1923) propuseram uma definição mais ampla e genérica para ácidos e bases. A chamada definição protônica.

Segundo a definição protônica, uma reação ácido-base envolve a competição de um próton (H^+) entre duas bases.

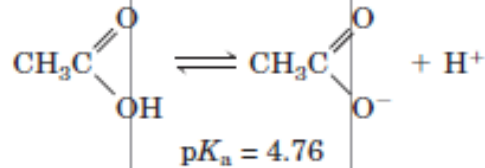


Um ácido (ácido 1) ao reagir com uma base (base 2), sempre irá originar uma base fraca (base 1) e um ácido fraco (ácido 2). Formando-se pares de ácido e base conjugados.

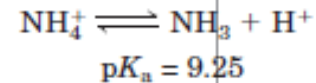
Par ácido/base conjugado: doador e acceptor de prótons

Monoprotic acids

Acetic acid
($K_a = 1.74 \times 10^{-5} \text{ M}$)

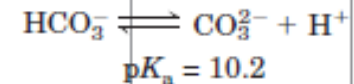
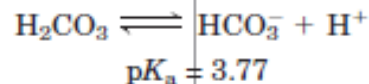


Ammonium ion
($K_a = 5.62 \times 10^{-10} \text{ M}$)

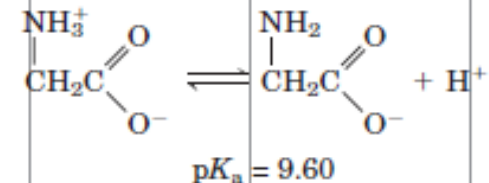
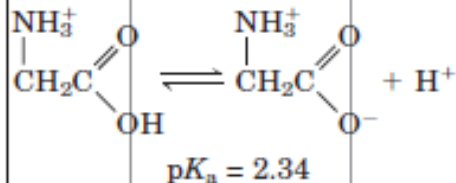


Diprotic acids

Carbonic acid
($K_a = 1.70 \times 10^{-4} \text{ M}$);
Bicarbonate
($K_a = 6.31 \times 10^{-11} \text{ M}$)

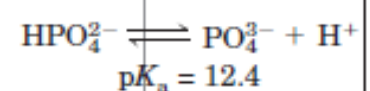
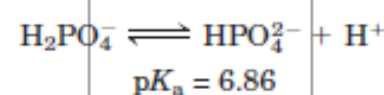
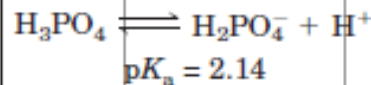


Glycine, carboxyl
($K_a = 4.57 \times 10^{-3} \text{ M}$);
Glycine, amino
($K_a = 2.51 \times 10^{-10} \text{ M}$)



Triprotic acids

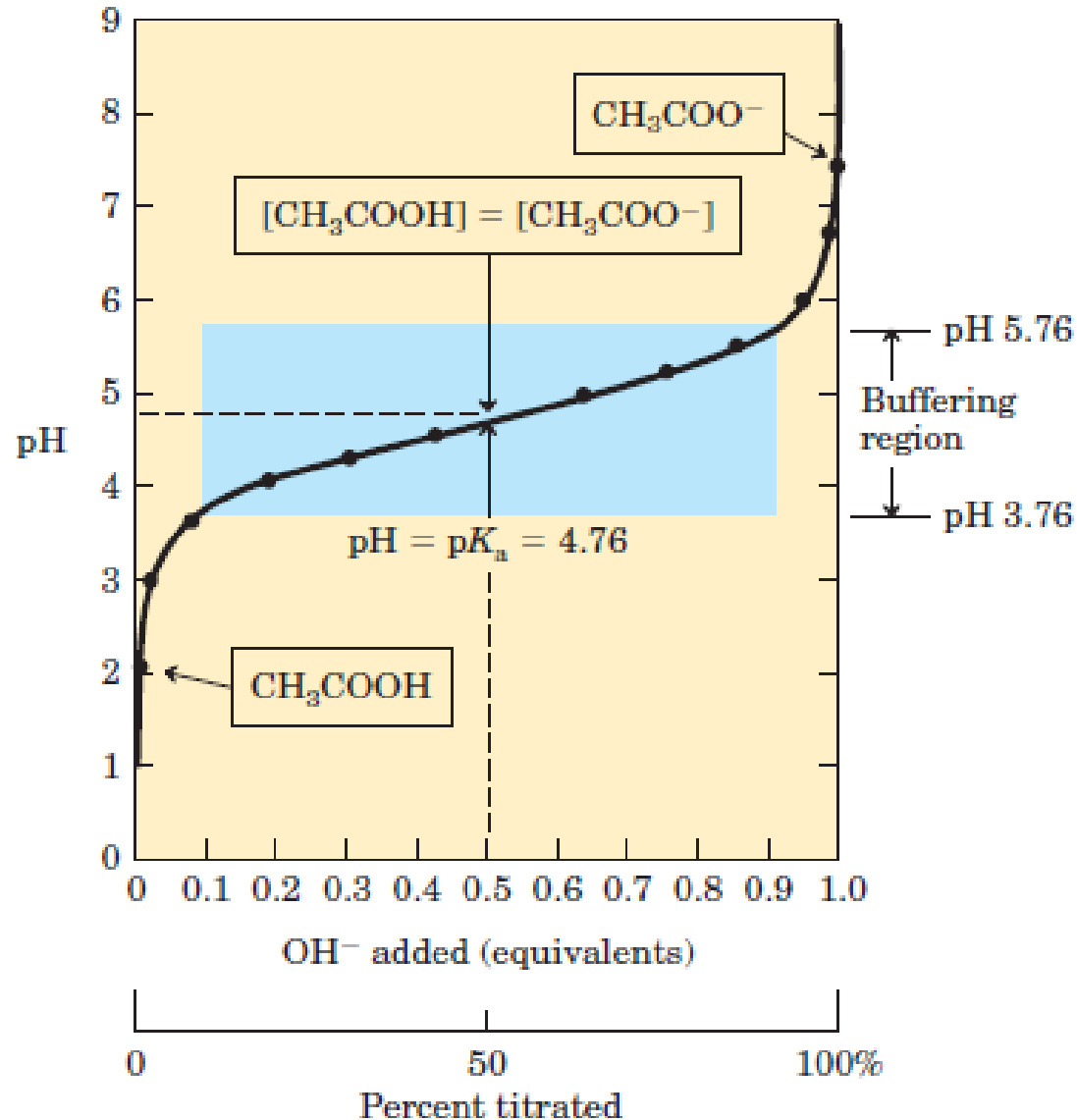
Phosphoric acid
($K_a = 7.25 \times 10^{-3} \text{ M}$);
Dihydrogen phosphate
($K_a = 1.38 \times 10^{-7} \text{ M}$);
Monohydrogen phosphate
($K_a = 3.98 \times 10^{-13} \text{ M}$)



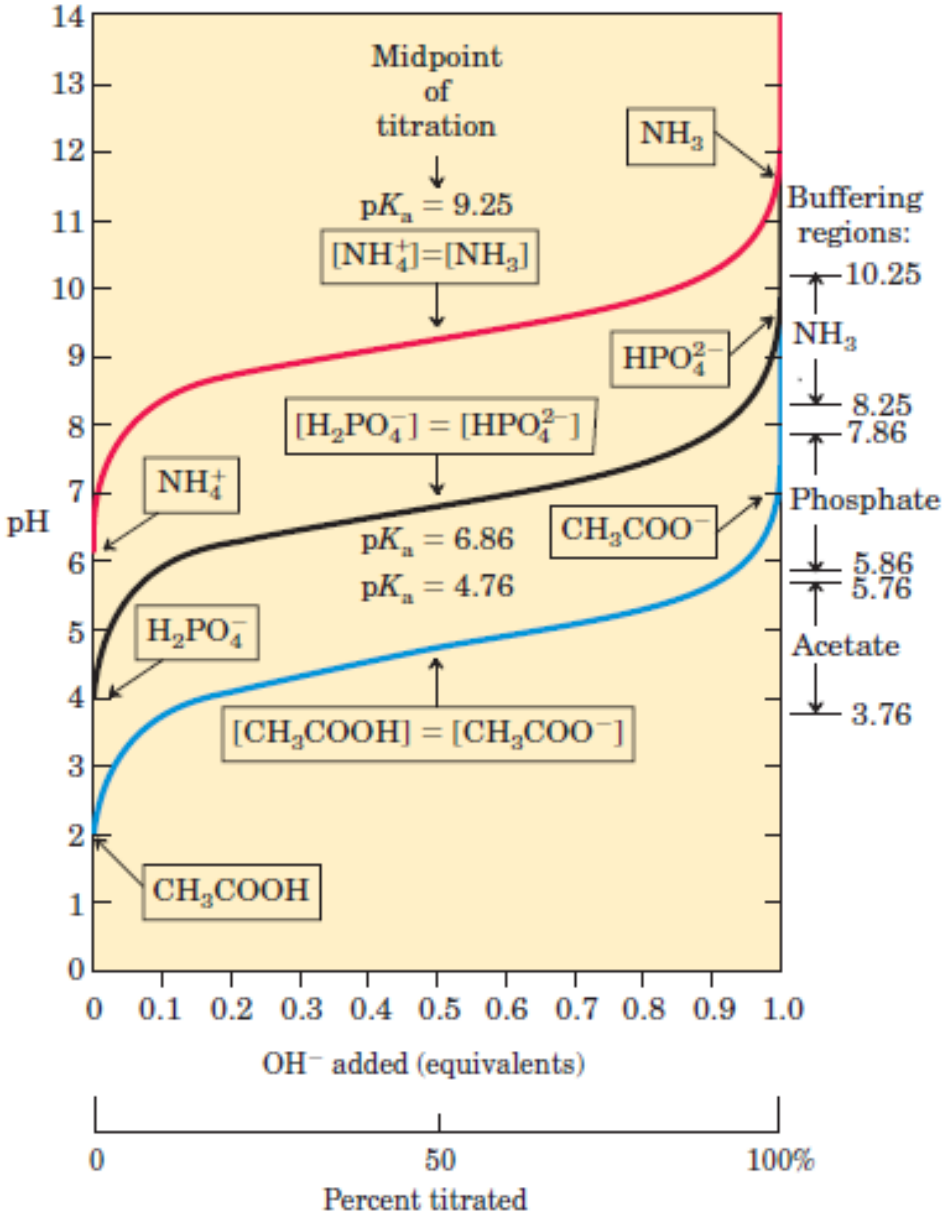
- pK_a determinado por titulação:

$\frac{1}{2}$ [ácido fraco] dissociou H^+ ou seja, $[AHc] = [Ac^-] \Rightarrow pH = pK_a$

Curva de titulação de ácido fraco: $[Ac^-] = [Base forte]$ titulada



Comparação das curvas de titulação de 3 ácidos fracos:



Curvas de Titulação

Quando uma base é adicionada a uma solução de ácido, o pH da solução muda.

Titulação é um experimento no qual quantidades medidas de base são adicionadas a uma quantidade medida de ácida.

O ponto de titulação na qual o ácido está completamente neutralizado é chamado de **ponto de equivalência**.

Se o pH é de uma titulação, um ponto de inflexão na curva de titulação é atingido quando o pH se iguala ao *pKa* do ácido acético.

Nesse caso, o pH no ponto de inflexão é de 4,76, que é o pKa do ácido acético.

O ponto de inflexão ocorre quando 0,5 mol de base é adicionado para cada mol de ácido presente. Perto do ponto de inflexão, o pH muda muito pouco com a adição de mais base.

Solução Tampão

Solução Tampão consiste em uma mistura de ácido fraco e sua base conjugada.

As soluções tampão tendem a resistir a mudanças no pH na adição de pequenas quantidades de ácidos ou bases fortes.

Se 1 mL de 0,1 M de HCl for adicionado a 99 mL de água pura, o pH cairá drasticamente. Se o mesmo experimento for realizado com 0,1 M de NaOH o pH aumentará drasticamente.

Os resultados são diferentes quando 99 mL de solução tampão são utilizados em vez de água pura.

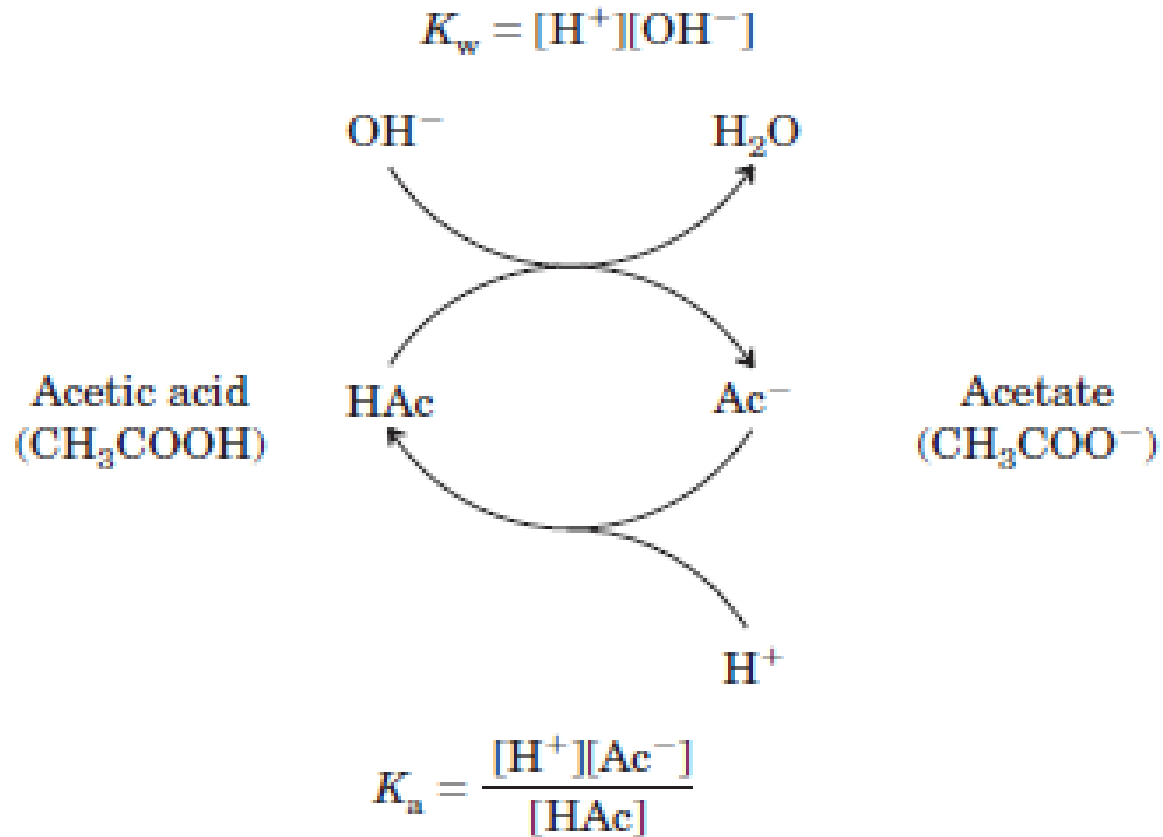
Soluções Tampão

- Processos biológicos dependem de pH
- Enzimas têm grupos ionizáveis
- Constância no pH adquirida por tampões biológicos
 - Misturas de ácidos fracos e bases conjugadas

- Soluções tampão resistem a mudança de pH
 - Zona tamponante (± 1 un pH) = pH = pKa
 - [doador de H+] = [aceptor de H+]

- Adição de H+ ou OH- muda a HAC:Ac-
 - \downarrow [componente] = \uparrow [outro componente]

Par ácido acético/acetato atuando como sistema tampão.



- Equação de Henderson-Hasselbach:

- Forma da curva de titulação do par conjugado

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{aceptor de H}^+]}{[\text{doador de H}^+]}$$

- Expressão da Ka do ácido

3.1 Tampões biológicos:

* Sistema fosfato pKa 6,8 (citoplasma)



* Sistema bicarbonato pKa 7,4 (sangue)

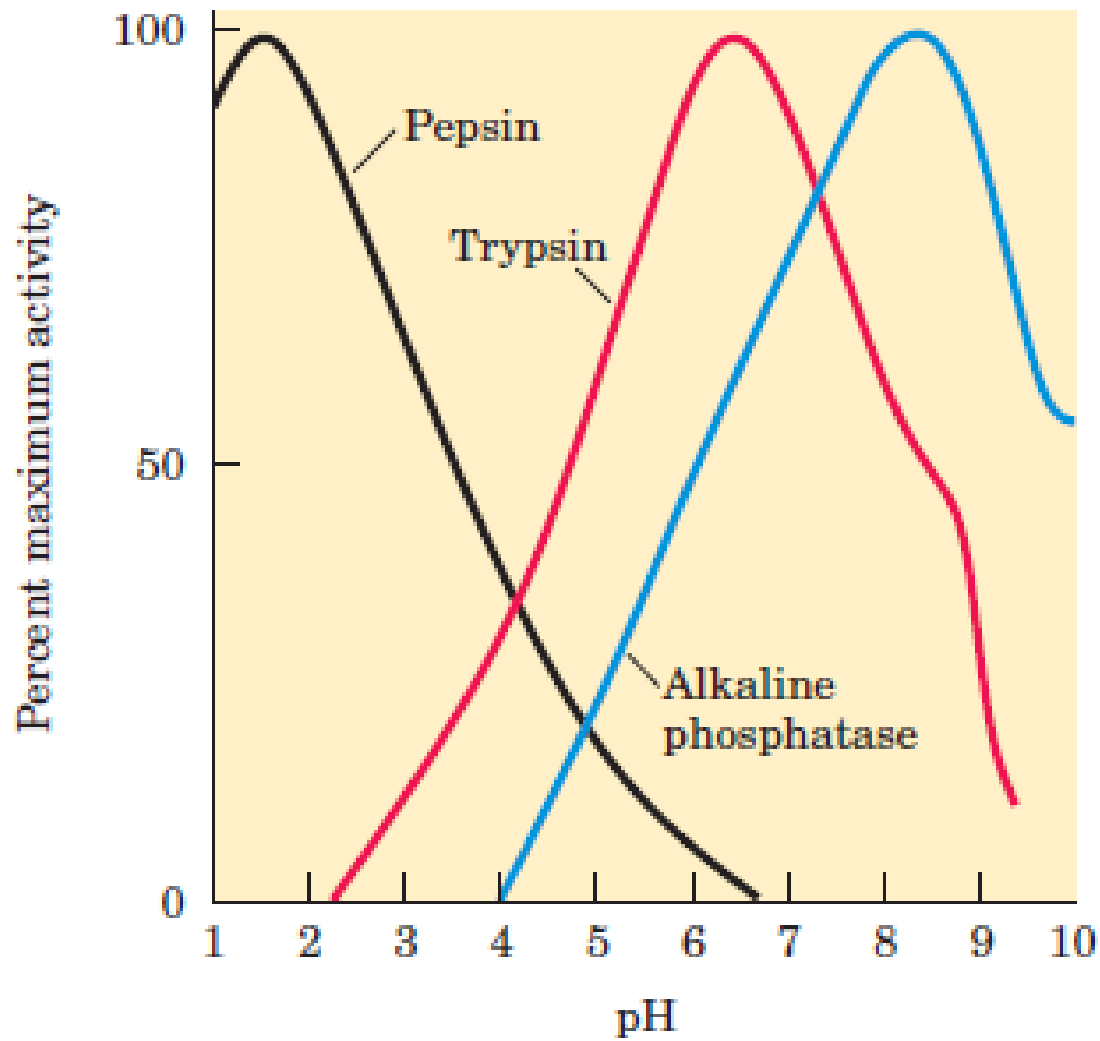


-

Dependente da Pressão Parcial de CO₂

- pH sanguíneo < 6,8 ⇒ danos irreparáveis

Pequena variação de pH: crítico para os sistemas biológicos



pH ótimo de algumas enzimas