

pH e Sistema -Tampão

LZT 5820 - Bioquímica e Metabolismo Animal

Prof. Carla Maris Bittar

Introdução

- Processos bioquímicos intracelulares
  - Osmolaridade, eletrólitos, nutrientes
  - Temperatura, oxigênio, dióxido de carbono
  - Íon hidrogênio
    - pH intracelular

ACIDOSE	NORMAL	ALCALOSE
ABAIXO DE 7.35	7.35–7.45	ACIMA DE 7.45

- Regulação
  - Liberação ou captação de próton do meio
  - Sistema-tampão

Íon hidrogênio

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

- $[H^+]$ nas células e líquidos biológicos
  - velocidade das reações químicas
  - forma e função das enzimas
  - integridade das células

- A $[H^+]$ nas células e líquidos biológicos deve estar em torno de 0,4nM

Concentração de H^+

- Concentrações exponenciais de H^+
  - Solução aquosa:

$$[H^+] = 0{,}000.000.1M = 1{,}0 \times 10^{-7}$$

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

$$\log [H^+] = -7$$

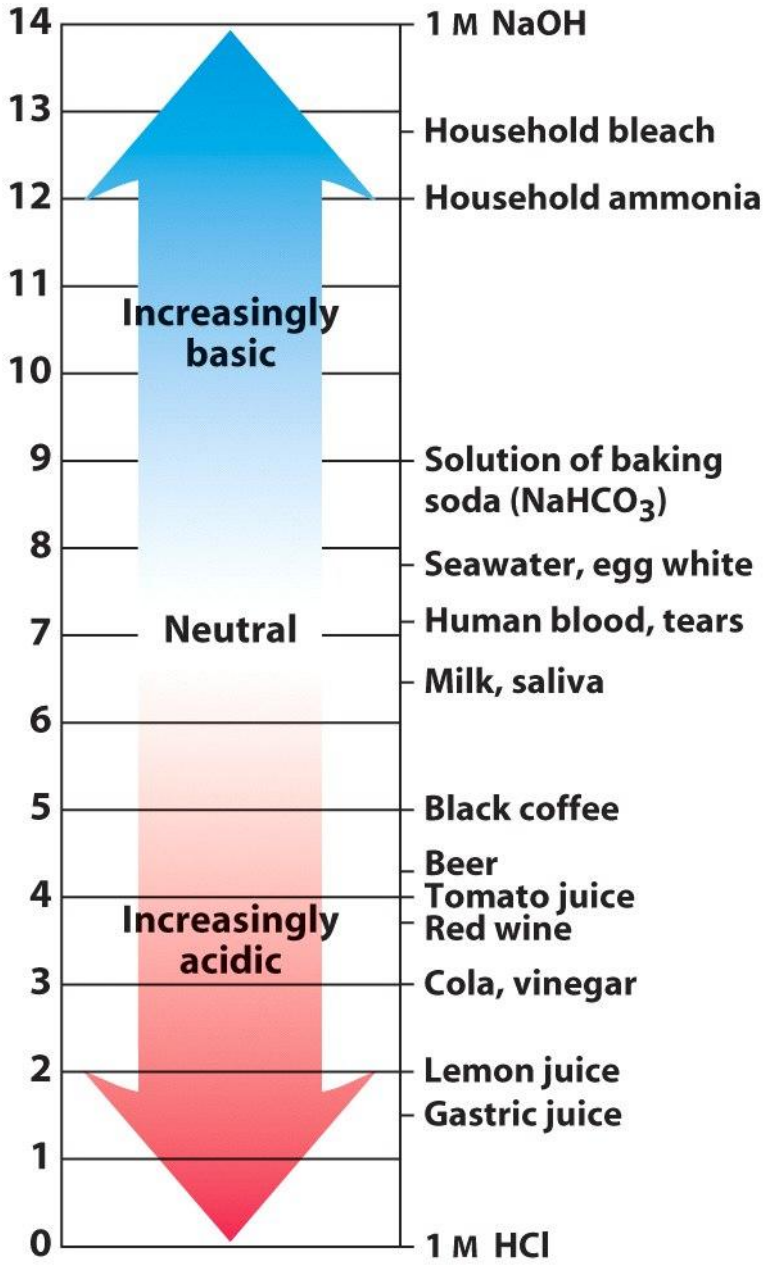
$$pH = -\log [H^+] = 7$$



Escala de pH

$[H^+]$ (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 fluídos aquosos



pH de alguns fluídos biológicos

Líquido	pH
Plasma sanguíneo	7,4
Líquido intersticial	7,4
Líquido intracelular (citosol hepático)	6,9
Suco gástrico	1,5-3,0
Suco pancreático	7,8-8,0
Saliva	6,4-7,0
Urina	4,5-8,0

Ácidos e bases de Arrhenius

- Ácido é toda substância que em solução aquosa libera como cátion o íon hidrogênio (H^+)

- Base é toda substância que em solução aquosa se dissocia liberando ânion hidroxila (OH^-)

Ácidos e bases de Brönsted

- Bases: substâncias capazes de receber prótons
- Ácidos: substâncias capazes de doar prótons
  - Forte: dissocia-se totalmente em sol. diluída
  - Fraco: ionização parcial

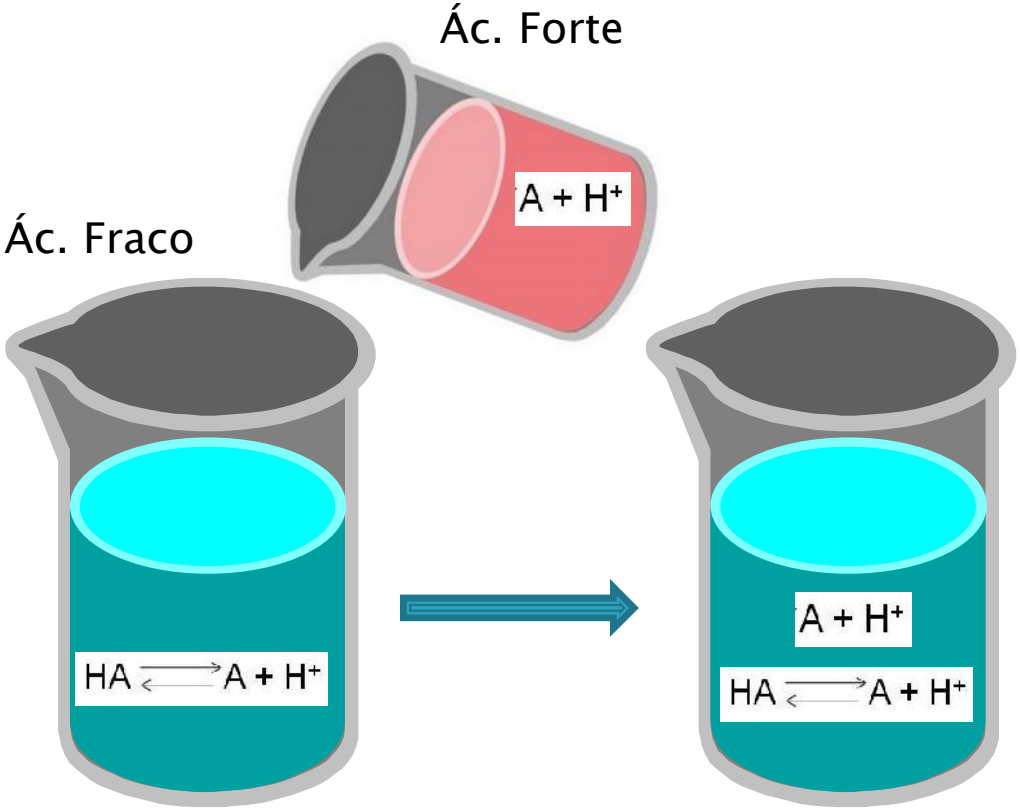
$$HA \rightleftharpoons A + H^+$$

  - Constante de dissociação:

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

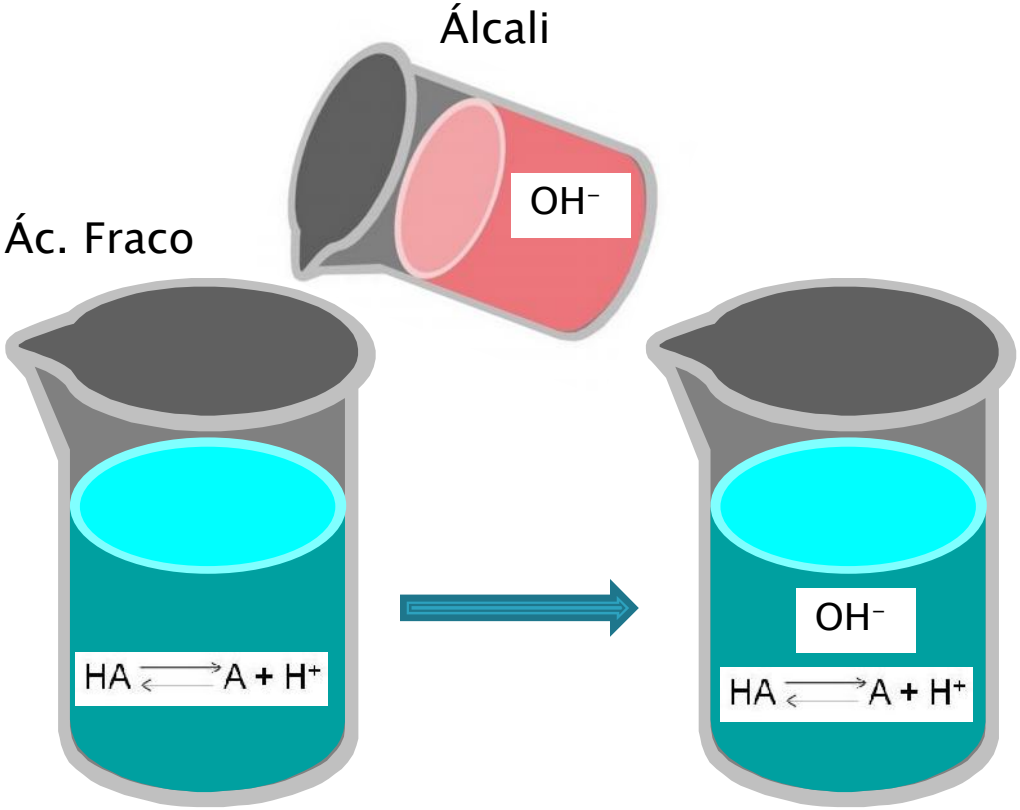
Variação da força entre os ácidos

Ácido	Base conjugada	K_a
H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	$7{,}2 \times 10^{-3}$
Lático	Lactato	$1{,}4 \times 10^{-4}$
Acético	Acetato	$1{,}7 \times 10^{-5}$
H_2CO_3	HCO_3^-	$4{,}3 \times 10^{-7}$
$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	$1{,}4 \times 10^{-7}$
NH_4^+	NH_3	$5{,}6 \times 10^{-10}$
Fenol	Fenolato	$1{,}3 \times 10^{-10}$
HPO_4^{2-}	PO_3^-	$3{,}9 \times 10^{-13}$



$$K_{eq} = \frac{[A]\,[H^+]}{[HA]} \qquad K_{eq} = \frac{[A]\downarrow\,[H^+]}{[HA]\uparrow} \Rightarrow K_{eq} = \frac{[A]\downarrow\,[H^+]\uparrow}{[HA]\uparrow}$$

Nem todos os prótons se associam a base conjugada



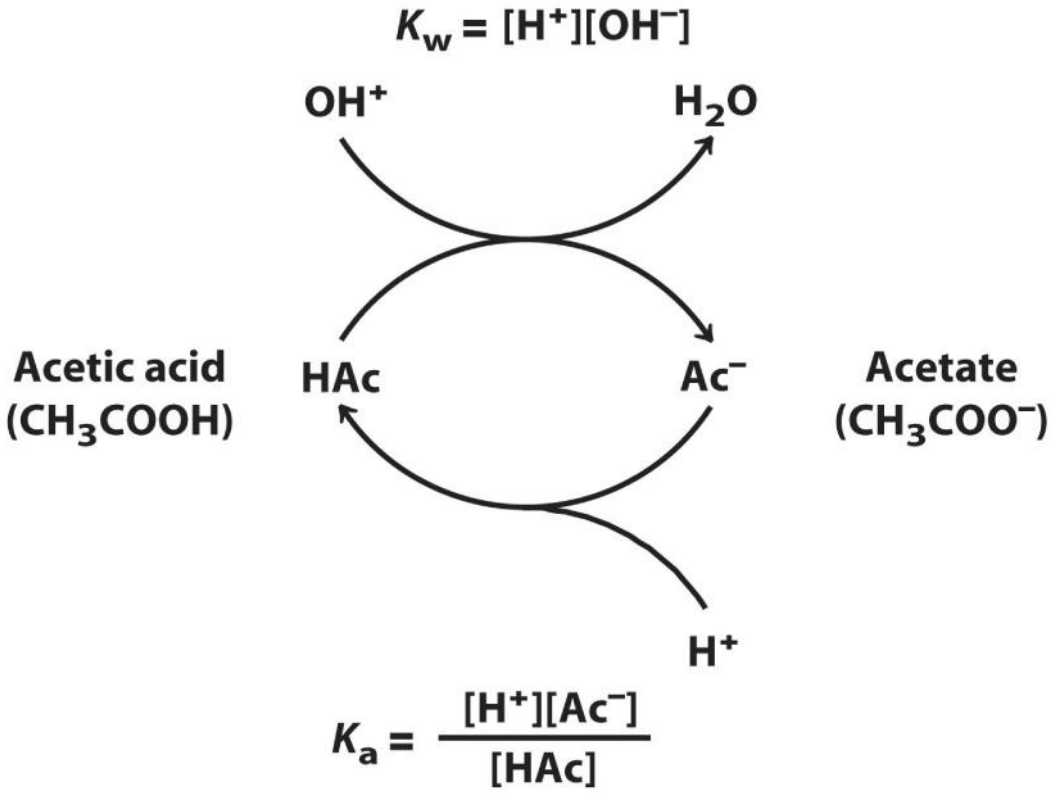
$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

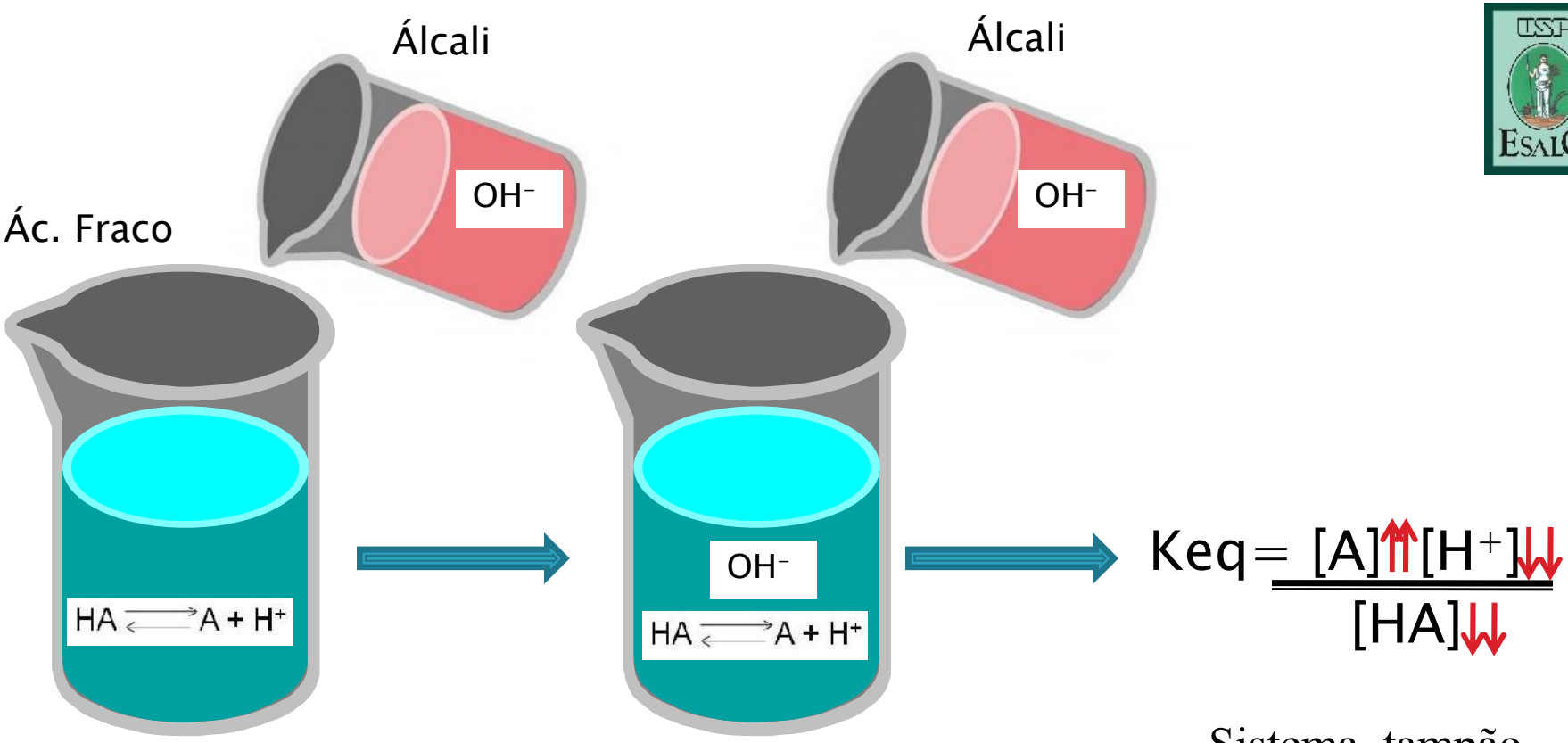
$$Keq = \frac{[A]\,[H^+]}{[HA]}$$

$$Keq = \frac{[A]\uparrow\,[H^+]}{[HA]\downarrow} \Rightarrow Keq = \frac{[A]\uparrow\,[H^+]\downarrow}{[HA]\downarrow}$$

Nem todos os prótons que se associam são repostos

Sistema tampão ácido acético-acetato





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

$$Keq = \frac{[A]\uparrow\,[H^+]\downarrow}{[HA]\downarrow}$$

$$Keq = \frac{[A]\uparrow\uparrow\,[H^+]\downarrow\downarrow}{[HA]\downarrow\downarrow}$$

Sistema–tampão perdeu suas propriedades

Eficiência do Sistema-tampão

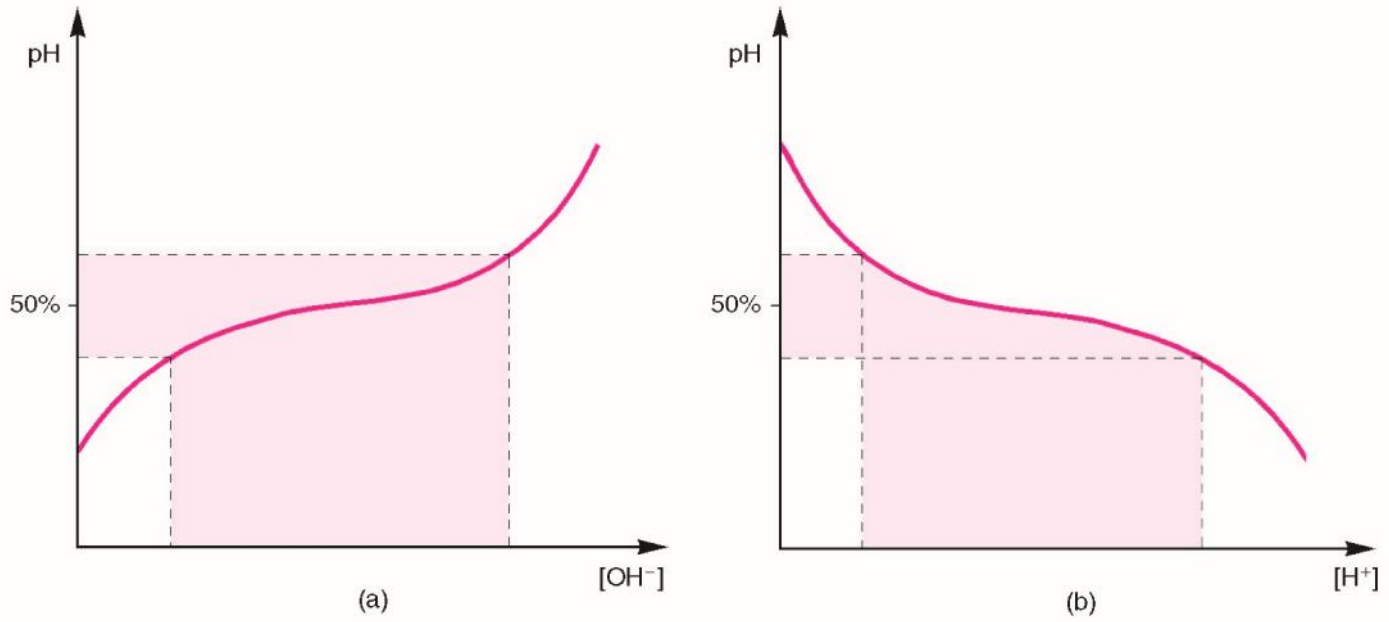


Fig. 1.1 Titulação de um ácido fraco com álcali (a) e com ácido (b). Na região assinalada, as adições de álcali ou ácido provocam pequenas variações de pH; fora desta região, a variação é grande. Nas ordenadas, está assinalado o pH em que há 50% de dissociação do ácido.

Equação de Henderson-Hasselbalch

- pH
- Keq ou Ka
- Concentração de ácido e da base conjugada

$$pH = pKa + \log \frac{[A]}{[HA]}$$

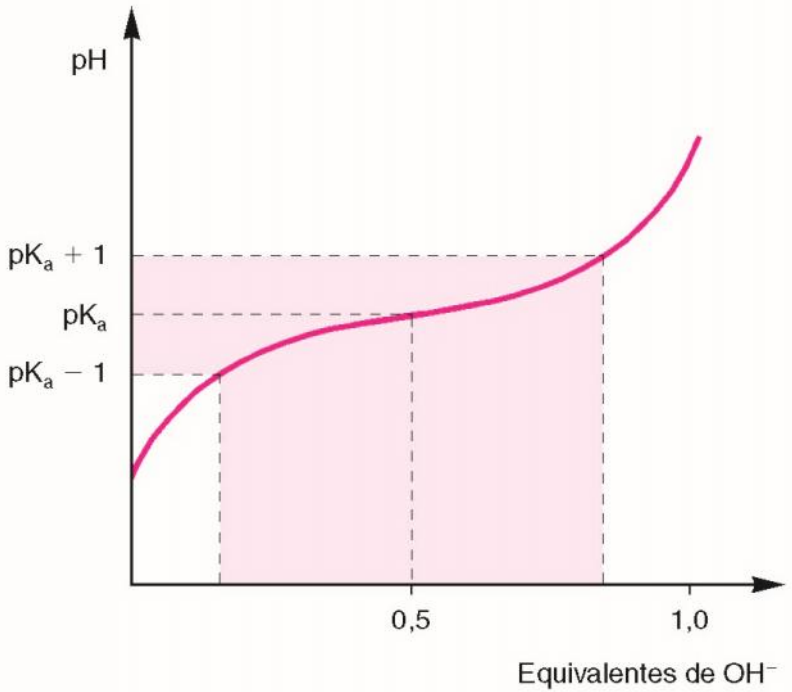


Fig. 1.2 Titulação de um ácido fraco — a região de tamponamento estende-se uma unidade abaixo e acima do pKa.

Monoprotic acids

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

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

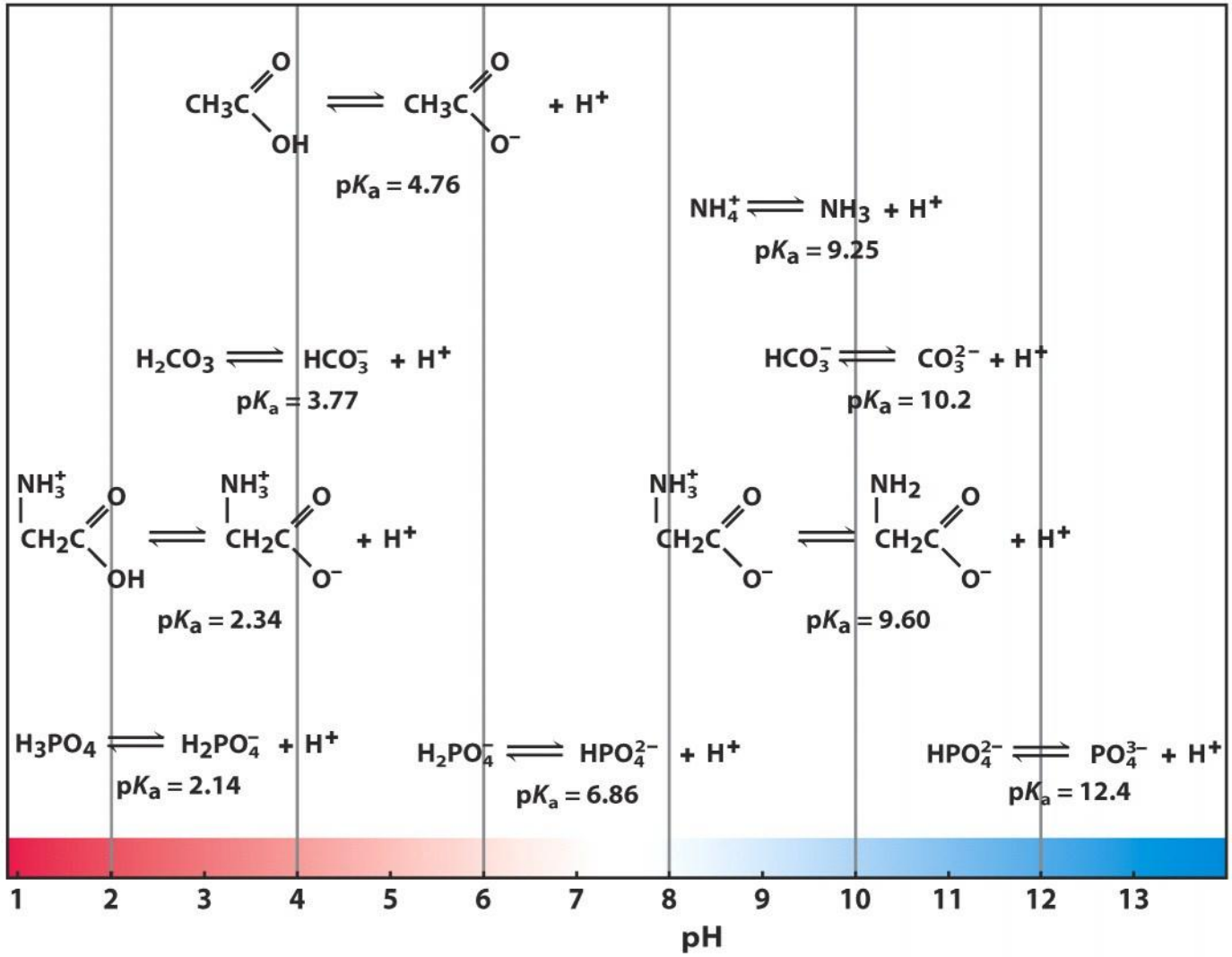
Diprotic acids

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

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

Triprotic acids

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



Variação da força entre os ácidos

Ácido	Base conjugada	K_a	pK_a
H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	$7,2 \times 10^{-3}$	2,14
Lático	Lactato	$1,4 \times 10^{-4}$	3,86
Acético	Acetato	$1,7 \times 10^{-5}$	4,76
H_2CO_3	HCO_3^-	$4,3 \times 10^{-7}$	6,37
$H_2PO_4^-$	HPO_4^-	$1,4 \times 10^{-7}$	6,86
NH_4^+	NH_3	$5,6 \times 10^{-10}$	9,25
Fenol	Fenolato	$1,3 \times 10^{-10}$	9,89
HPO_4^{2-}	PO_3^-	$3,9 \times 10^{-13}$	12,40

Quanto maior o Ka, menor a afinidade da base conjugada pelo próton e, portanto, menor o pH da solução

Variação da força entre os ácidos

Ácido	Base conjugada	K_a	pK_a
H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	$7,2 \times 10^{-3}$	2,14
Lático	Lactato	$1,4 \times 10^{-4}$	3,86
Acético	Acetato	$1,7 \times 10^{-5}$	4,76
H_2CO_3	HCO_3^-	$4,3 \times 10^{-7}$	6,37
$H_2PO_4^-$	HPO_4^-	$1,4 \times 10^{-7}$	6,86
NH_4^+	NH_3	$5,6 \times 10^{-10}$	9,25
Fenol	Fenolato	$1,3 \times 10^{-10}$	9,89
HPO_4^{2-}	PO_3^-	$3,9 \times 10^{-13}$	12,40

Ácido lático é um ácido fraco mais forte!

Curva de titulação do ácido acético

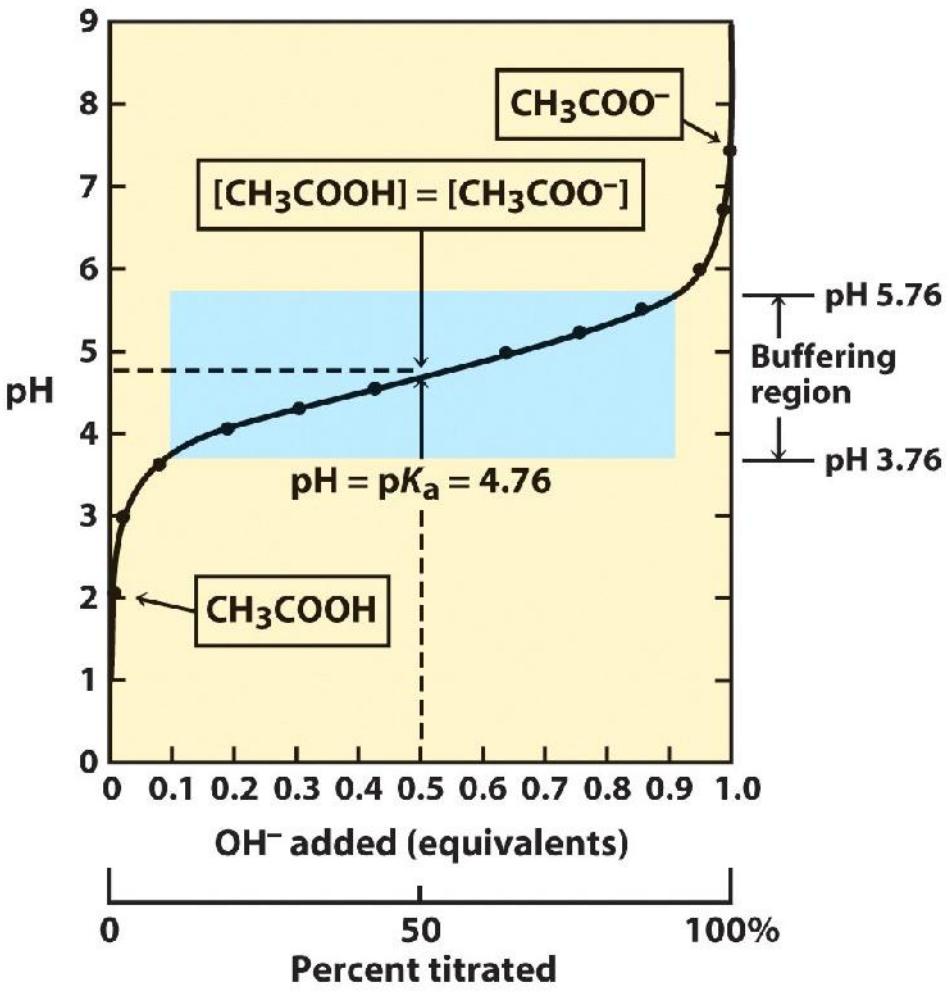
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$

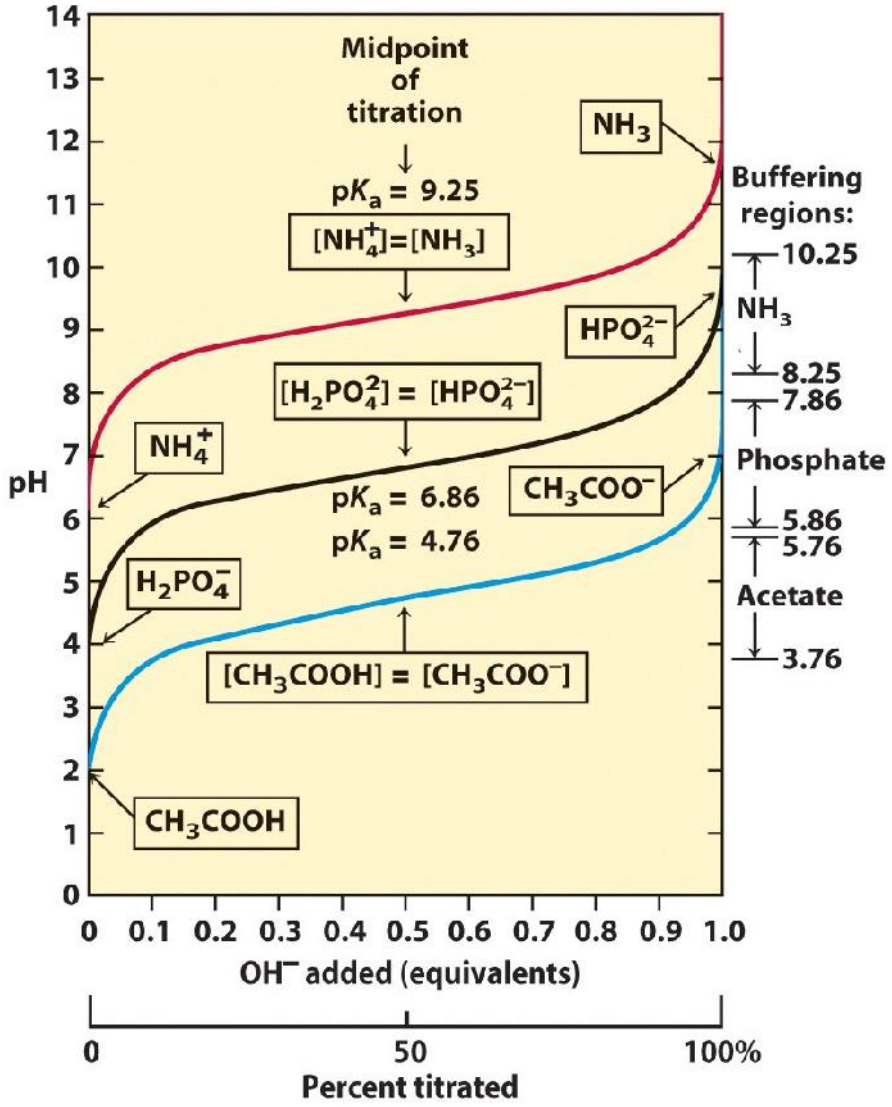
$Kw = 1 \times 10^{-14}$

$$Ka = \frac{[H^+]\,[Ac^-]}{[HAc]} = 1{,}74 \times 10^{-5}$$

$NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$



Curva de titulação de ácidos fracos

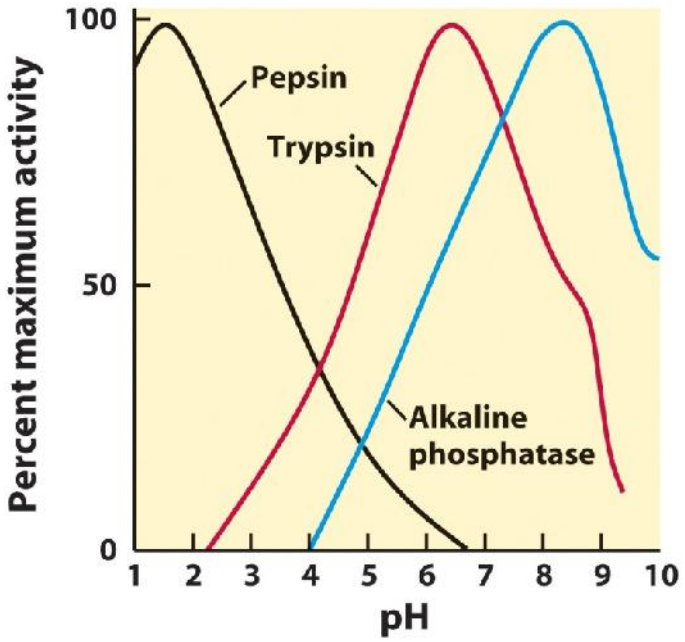


pH plasmático

- Ácidos voláteis:
  - $CO_2 + H_2O \longleftrightarrow H_2CO_3 \longleftrightarrow H^+ + HCO^-_3$
  - $H_2O \longrightarrow OH^- + H^+$
  - $OH^- + CO_2 \longrightarrow HCO^-_3$
- Ácidos não voláteis
  - Ác. Sulfúrico – Cisteína/metionina
  - Ác. Hidroclorídrico – lisina/arginina
  - Ác. Fosfórico – fosfolipídeos

Tampões Fisiológicos

- Defesa contra alterações no pH
  - pH sanguíneo ≃ 7,4
    - Acidose metabólica: pH≤ 6,8
    - Alcalose metabólica: pH> 7,5
  - Atividade enzimática



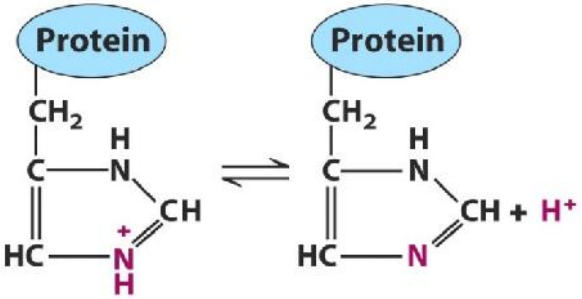
- Fosfatos
- Proteínas
- Bicarbonato

Tampões Fisiológicos

- $H_2PO_4^-$ / HPO_4^-
  - pKa =6,8
  - citoplasma

- Proteínas
  - Altos teores no citoplasma
  - Grupos ionizáveis dos aminoácidos
  - pka próximo do pH fisiológico: histidina e cisteína

Histidina



Tampões Fisiológicos

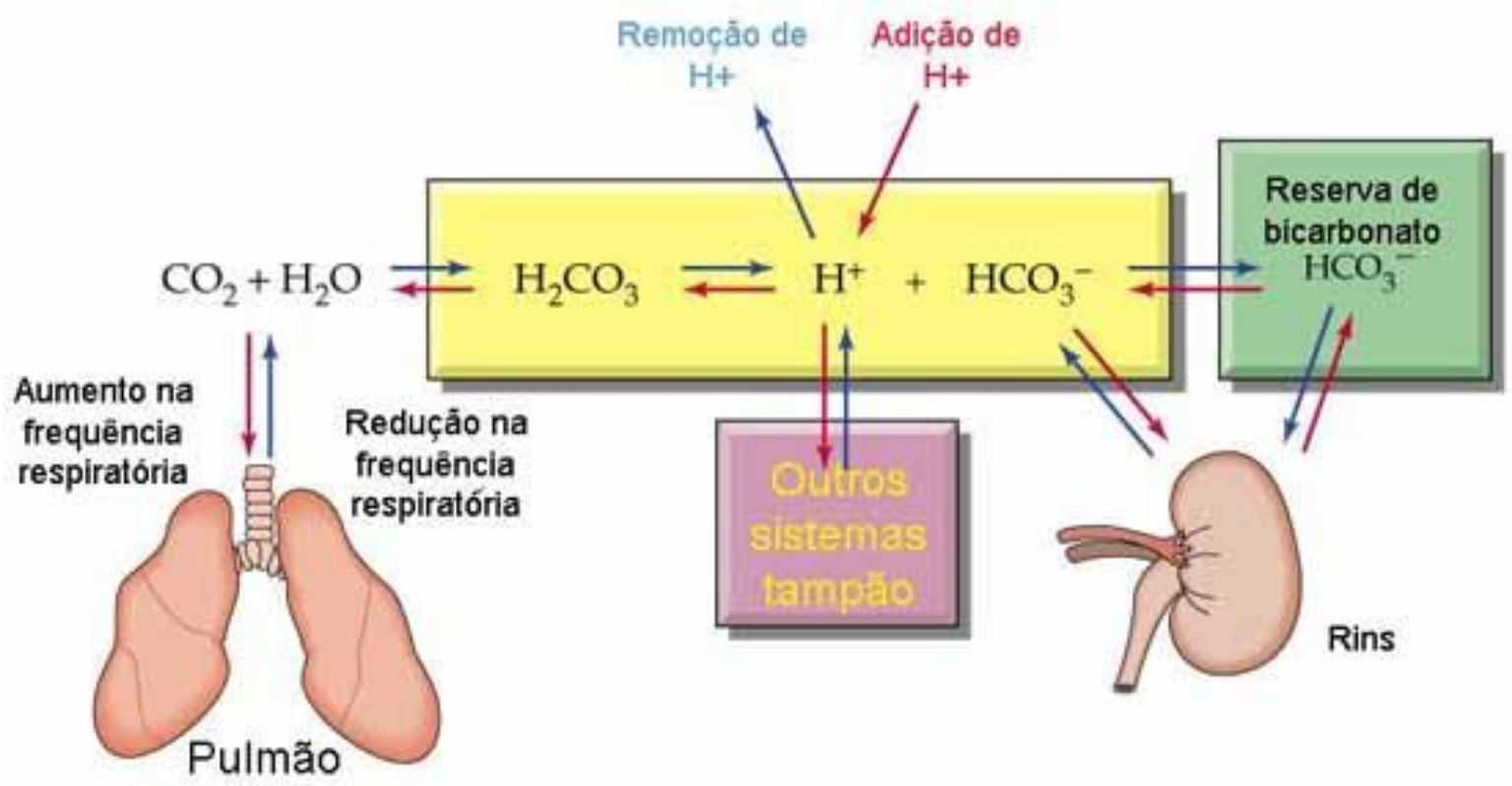
- Bicarbonato
  - Tamponamento sanguíneo

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \qquad K_1 = \frac{[H^+]\ [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$$CO_{2(d)} + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \qquad K_2 = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_{2(d)}][H_2O]}$$

$$CO_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(d)} \qquad k_3 = \frac{[CO_{2(d)}]}{[CO_{2(g)}]}$$

Tampões Fisiológicos



Literatura recomendada

- Marzzoco & Torres. Bioquímica Básica. Capítulo 1
- David L. Nelson & Michael M. Cox

  Lehninger Princípios de Bioquímica. Capítulo 4

- Bioquímica aplicada