



**LZT 0580**  
**Análise e composição de alimentos**

**pH, Poder Tampão e Acidez  
Titulável**

Prof. Carla Maris Bittar

# 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
- Alimentos para animais



## Concentração de H<sup>+</sup>

- Concentrações exponenciais de H<sup>+</sup>
  - Solução aquosa:

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

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

$$\log [\text{H}^+] = -7$$

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

# 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

escala pH

pHmetro



$10^{-14}$	<b>14</b>	Soda cáustica.
$10^{-13}$	<b>13</b>	Limpa forno.
$10^{-12}$	<b>12</b>	Água e sabão.
$10^{-11}$	<b>11</b>	Amoníaco doméstico, Água Ionizada, Água sanitária.
$10^{-10}$	<b>10</b>	Leite de magnésia, Aipo, Alface, Chá verde, Azeite de Oliva, Brócolis, Espinafre.
$10^{-9}$	<b>9</b>	Pasta de dente.
$10^{-8}$	<b>8</b>	Bicarbonato, Água do mar, Sangue, Maçã, Amêndoas, Cenoura, Tomate, Repolho.
$10^{-7}$	<b>7</b>	Água pura.
$10^{-6}$	<b>6</b>	Urina, Leite, Suco de frutas, A maioria dos grãos, Chá, Ovos, Peixe.
$10^{-5}$	<b>5</b>	Chuva ácida, Café, Feijão cozido, Açúcar, Galinha, Cerveja.
$10^{-4}$	<b>4</b>	Suco de tomate, Pão branco.
$10^{-3}$	<b>3</b>	Suco de uva, Suco de laranja, Marisco, Macarrão, Queijo, Pastel, Refrigerante.
$10^{-2}$	<b>2</b>	Suco de limão, Vinagre.
$10^{-1}$	<b>1</b>	Suco gástrico.
1	<b>0</b>	Ácido de bateria.

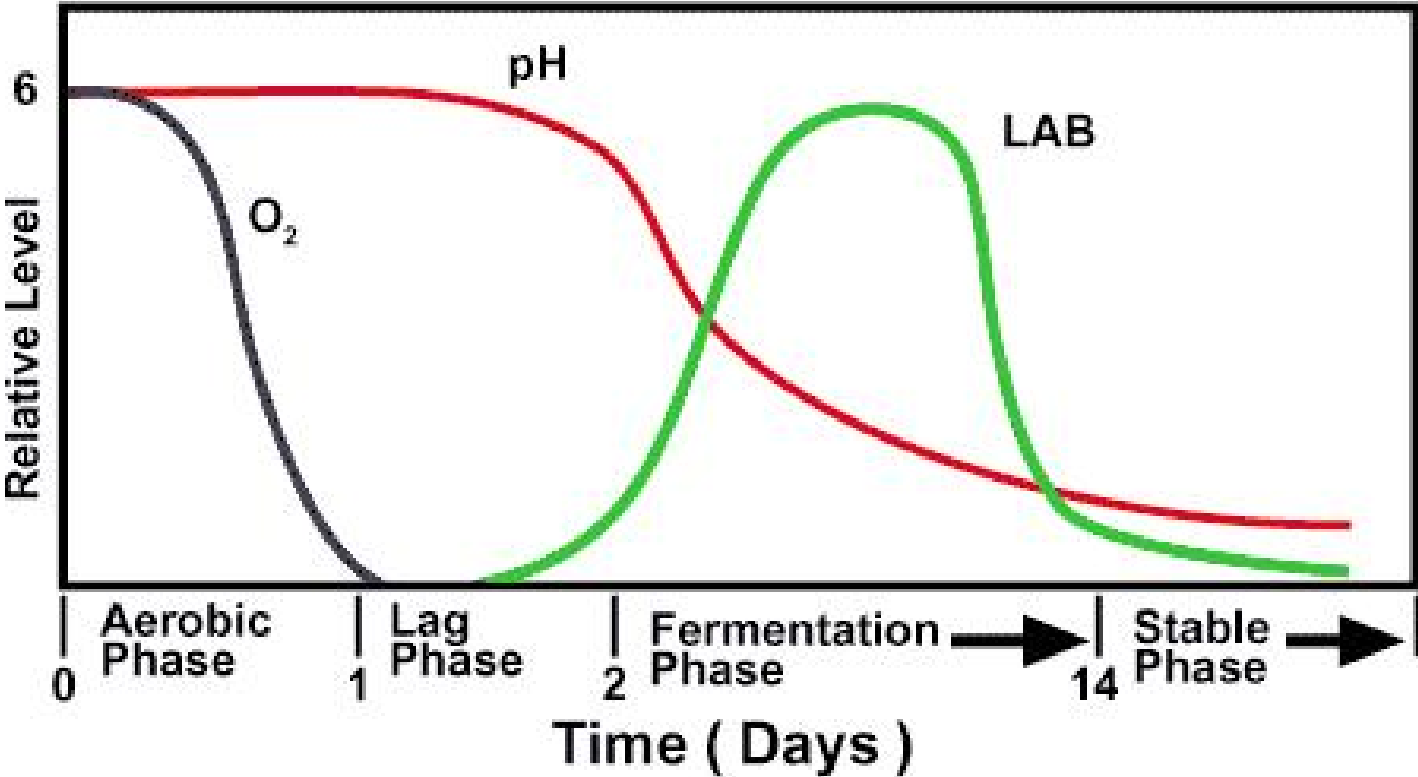
# Acidez e ph em alimentos



- Deterioração do alimento com crescimento de microrganismos
- Atividade das enzimas
- Estabilidade: Alimentos fermentados
- Ensilagem de forrageiras
- Tamponamento ruminal
  - Consumo voluntário
  - Saúde ruminal



# Importância do pH na fermentação



# Tipos de acidez



- Compostos naturais dos alimentos
- Formados durante a fermentação/processamento
- Adicionados durante o processamento
- Resultado de deterioração do alimento





# Ácidos em alimentos



## Ocorrência natural

- Cítrico
- Málico
- Oxálico
- Succínico
- Isocítrico
- Fumárico
- Oxalacético
- Cetoglutárico

## Resultado de fermentação

- Láctico
- Acético
- Propiônico
- Butírico
- Valérico
- Iso-ácidos



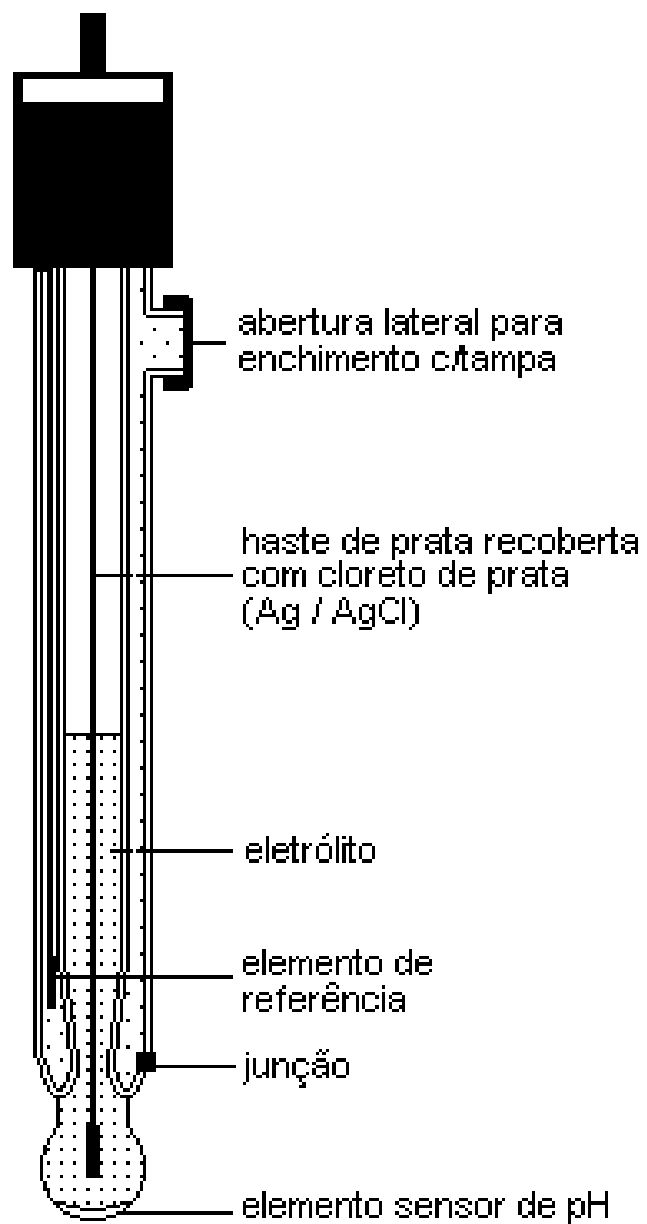
# Determinação de pH em ingredientes



- Operação depende do potencial elétrico que se desenvolve quando uma membrana de vidro é imersa em solução
- Leitura direta em produtos líquidos
- Alimentos sólidos e secos: extrato

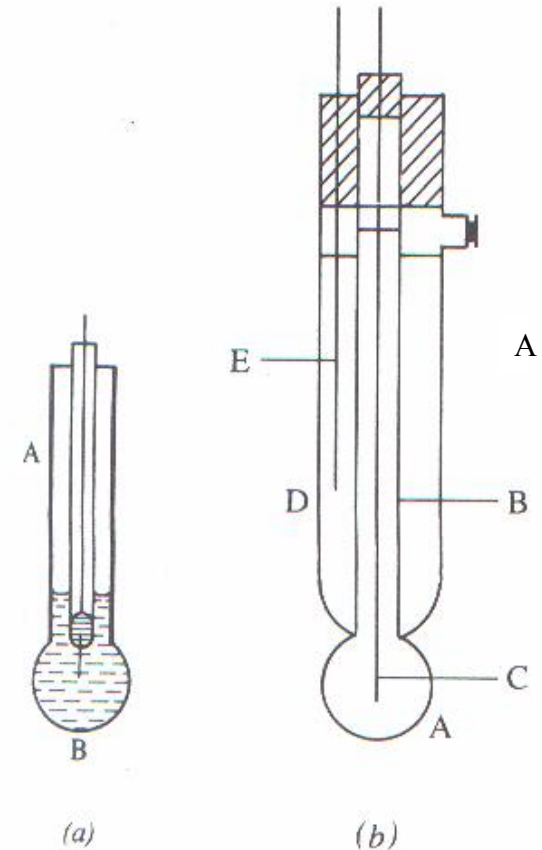






# Probe

- Constituição básica
  - bulbo de vidro delgado (A)
  - tubo de pequeno diâmetro (B)
    - Ácido clorídrico
  - eletrodo de  $\text{Ag}-\text{Ag}_2\text{Cl}_2$  (C)
  - tubo D: Solução  $\text{KCl}$  saturada, também saturada por  $\text{Ag}-\text{Ag}_2\text{Cl}_2$ ;
    - Outro eletrodo de  $\text{Ag}-\text{Ag}_2\text{Cl}_2$  (E)





# Funcionamento eletrodo

- Se solução de KCl tem concentração constante:
  - o potencial do eletrodo de  $\text{Ag}-\text{Ag}_2\text{Cl}_2$  será constante
  - potencial entre a solução de KCl e a superfície interna do bulbo de vidro será constante
- O único potencial que pode variar:
  - superfície externa do bulbo de vidro e a solução problema
- Potencial global do eletrodo será governado pela concentração do íon hidrogênio na solução problema

# Metodologia



- Verificar os níveis dos eletrólitos dentro dos eletrodos
- Calibrar o pH-metro com solução tampão
  - 7 e 4: soluções ácidas
  - 7 e 10: para soluções básicas
- Acertar as temperaturas
- Água destilada para lavar o eletrodo...secar
- Determinar o pH da amostra: leitura com precisão de 0,01 unidades de pH



# Fontes de erro

- Tampão utilizado na calibração
- Potencial dos eletrodos varia com a temperatura:  
ajuste tampão e amostras
  - dispositivo de ajuste automático
- Desidratação da membrana de vidro: insensível ao íon  $H^+$







# Cuidados com o eletrodo

- Manter os eletrodos: água ou sol. tampão
- Manter os eletrodos cheios de KCl
- Manter os eletrodos ligados, porém sem tensão quando fora da solução
- Não deixar gordura nos eletrodos



# Ácidos e bases de Arrhenius



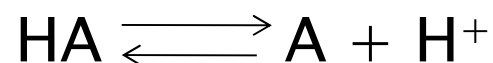
- Ácido é toda substância que em solução aquosa libera como cátion o íon hidrogênio ( $H^+$ )
- Base é toda substância que em solução aquosa se dissocia liberando ânion hidroxila ( $OH^-$ )



# Ácidos e bases de Brønsted



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



Constante de dissociação:

$$K_{eq} \text{ ou } K_a = \frac{[\text{A}] + [\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$



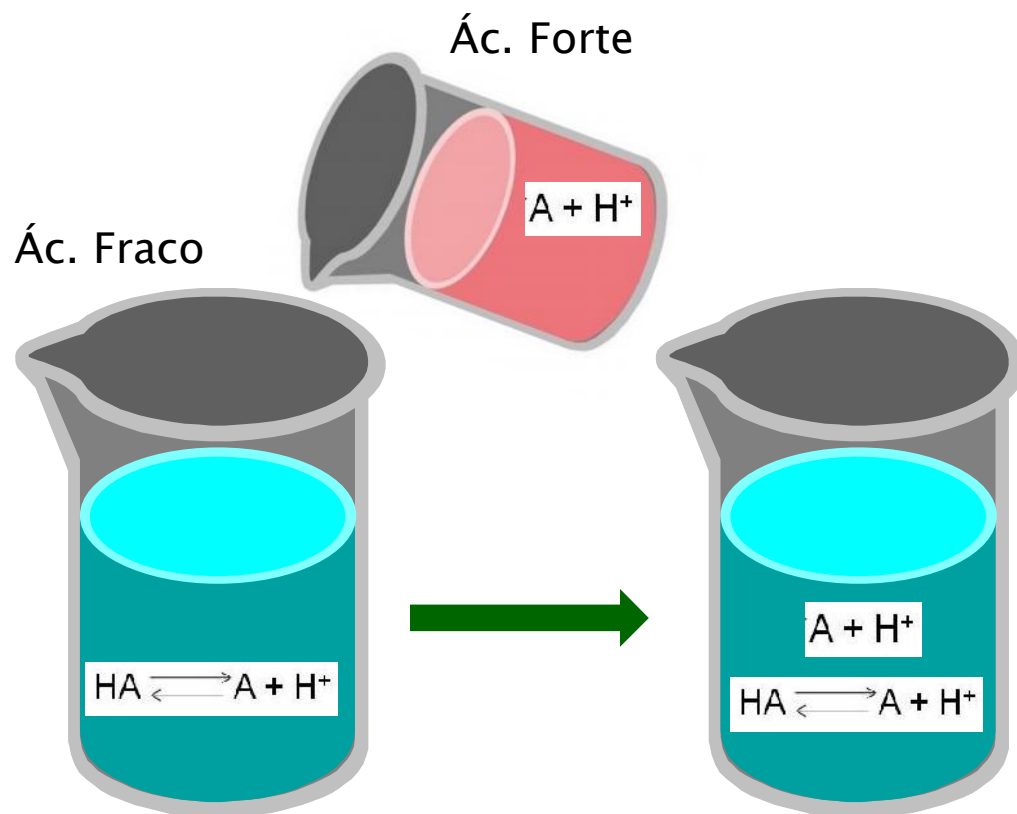
# Variação da força entre os ácidos



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	$1,3 \times 10^{-10}$
$HPO_4^{2-}$	$PO_3^-$	$3,9 \times 10^{-13}$

Quanto maior o  $K_a$ , mais forte o ácido.





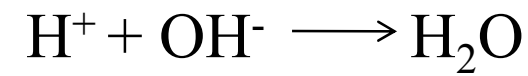
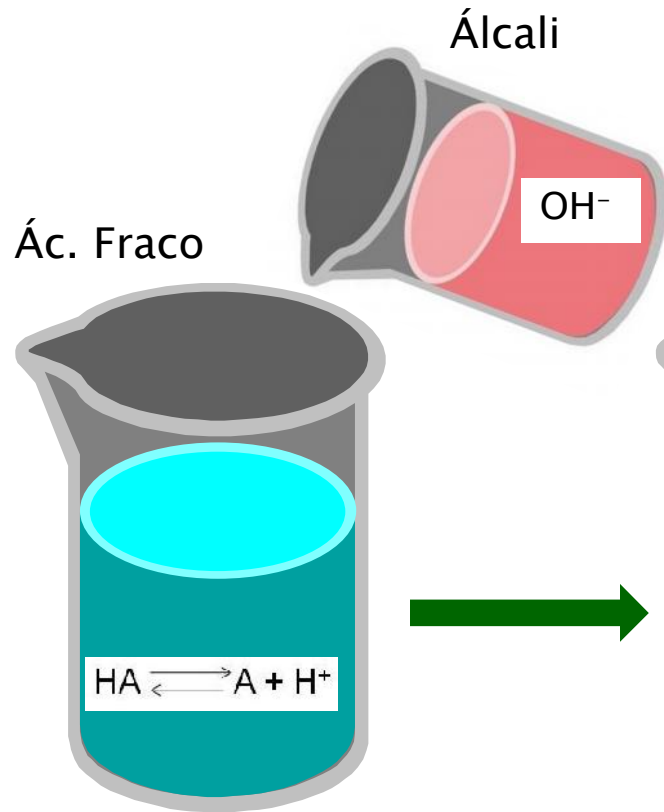
$$K_{eq} = \frac{[A] + [H^+]}{[HA]}$$

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

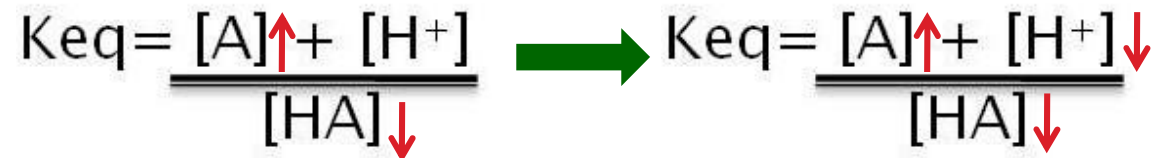
$$K_{eq} = \frac{[A] \downarrow + [H^+] \uparrow}{[HA] \uparrow}$$

Nem todos os  
prótons se associam  
a base conjugada



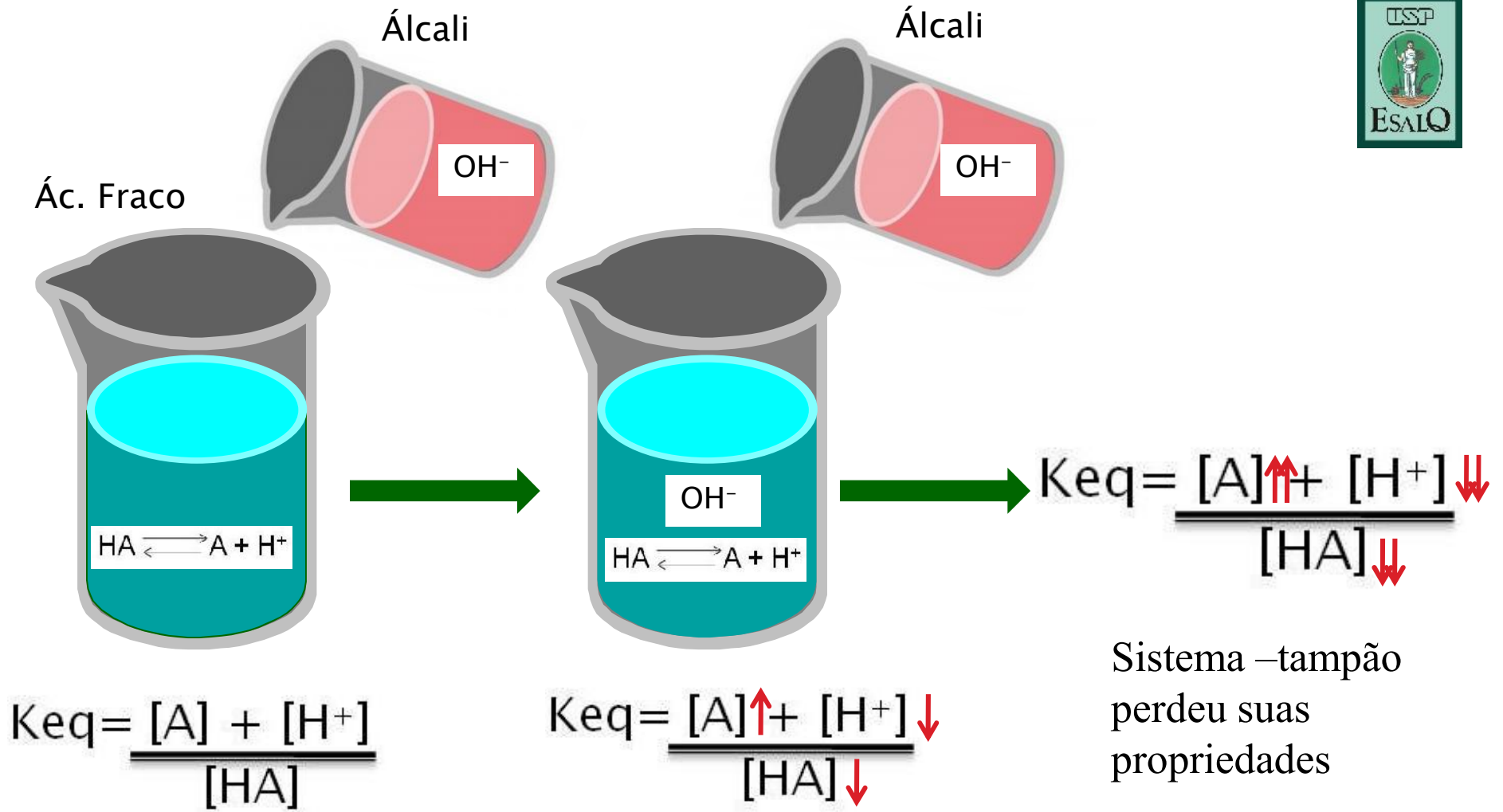


$$K_{eq} = \frac{[\text{A}] + [\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$

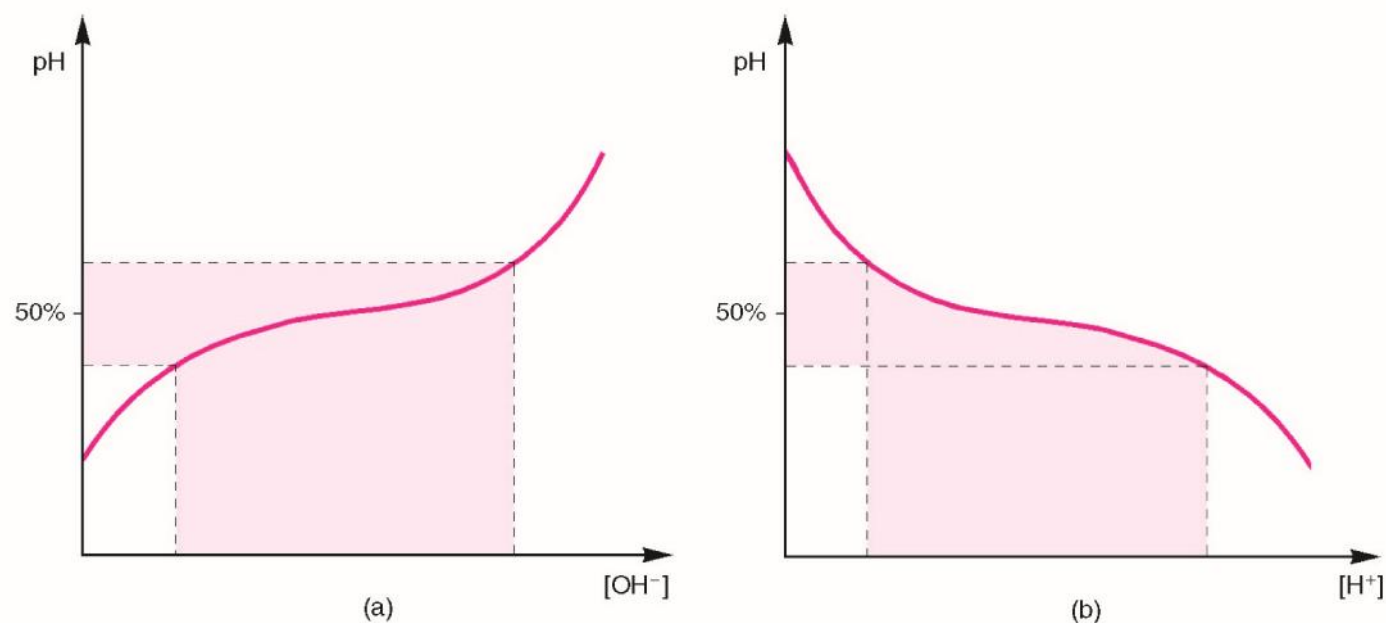


Nem todos os prótons  
que se associam são  
repostos





# 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.





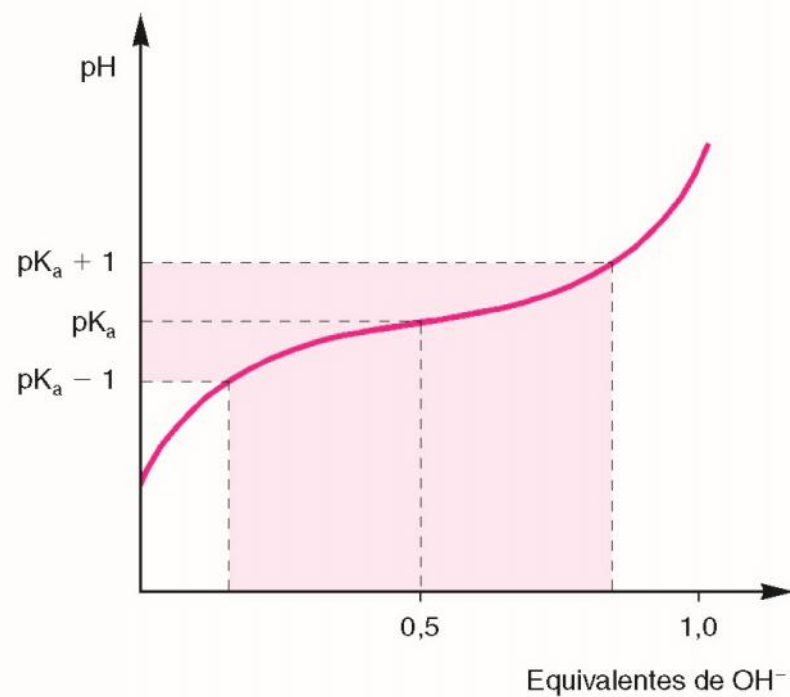


# Equação de Henderson–Hasselbalch

- pH
- $K_{eq}$  ou  $K_a$
- Concentração de ácido e da base conjugada

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}]}{[\text{HA}]}$$





**Fig. 1.2** Titulação de um ácido fraco — a região de tamponamento estende-se uma unidade abaixo e acima do pK<sub>a</sub>.



### 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

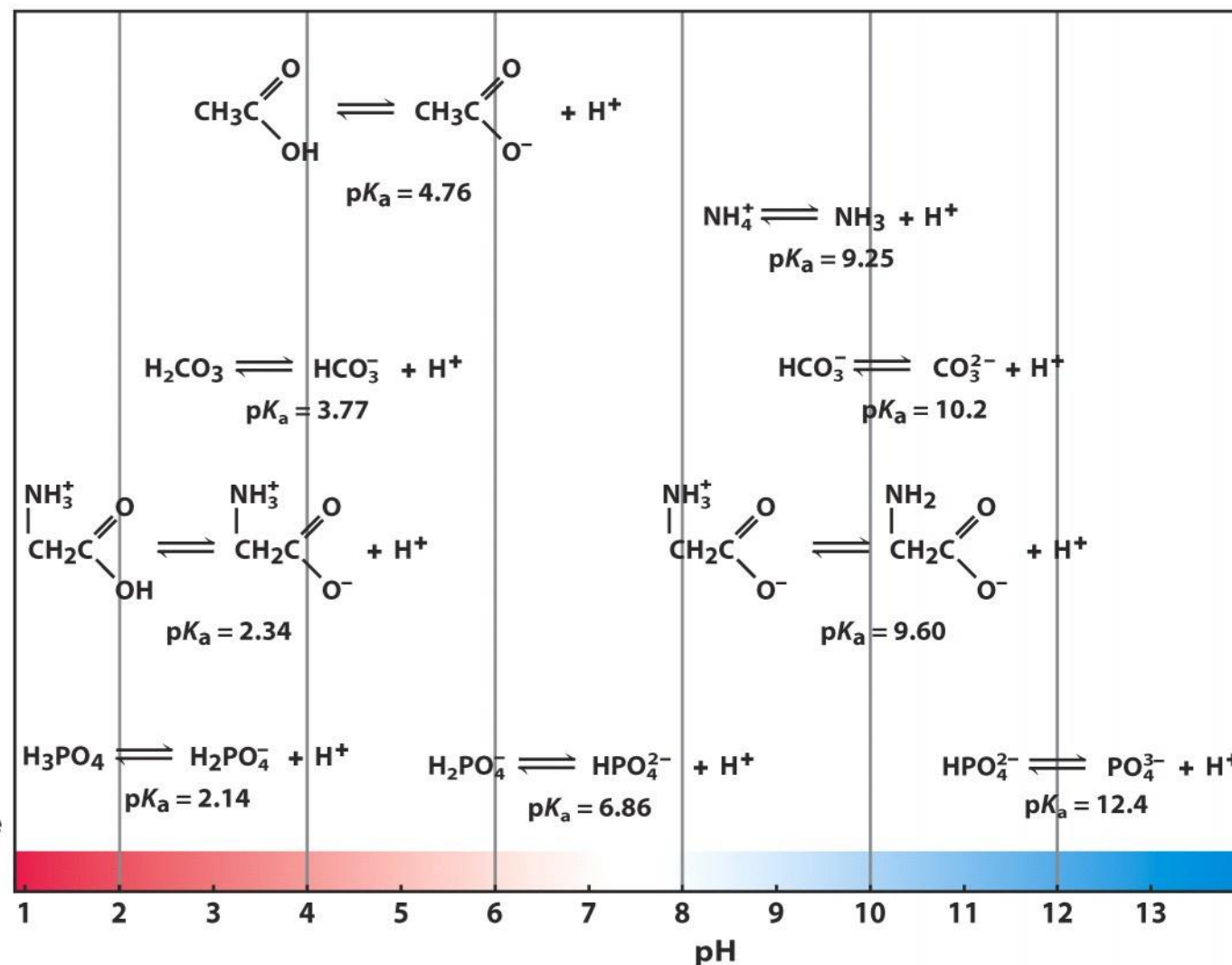
( $K_a = 7.25 \times 10^{-3} \text{ M}$ );

Dihydrogen phosphate

( $K_a = 1.38 \times 10^{-7} \text{ M}$ );

Monohydrogen phosphate

( $K_a = 3.98 \times 10^{-13} \text{ M}$ )



# 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  $K_a$ , menor a afinidade da base conjugada pelo próton e, portanto, menor o pH da solução

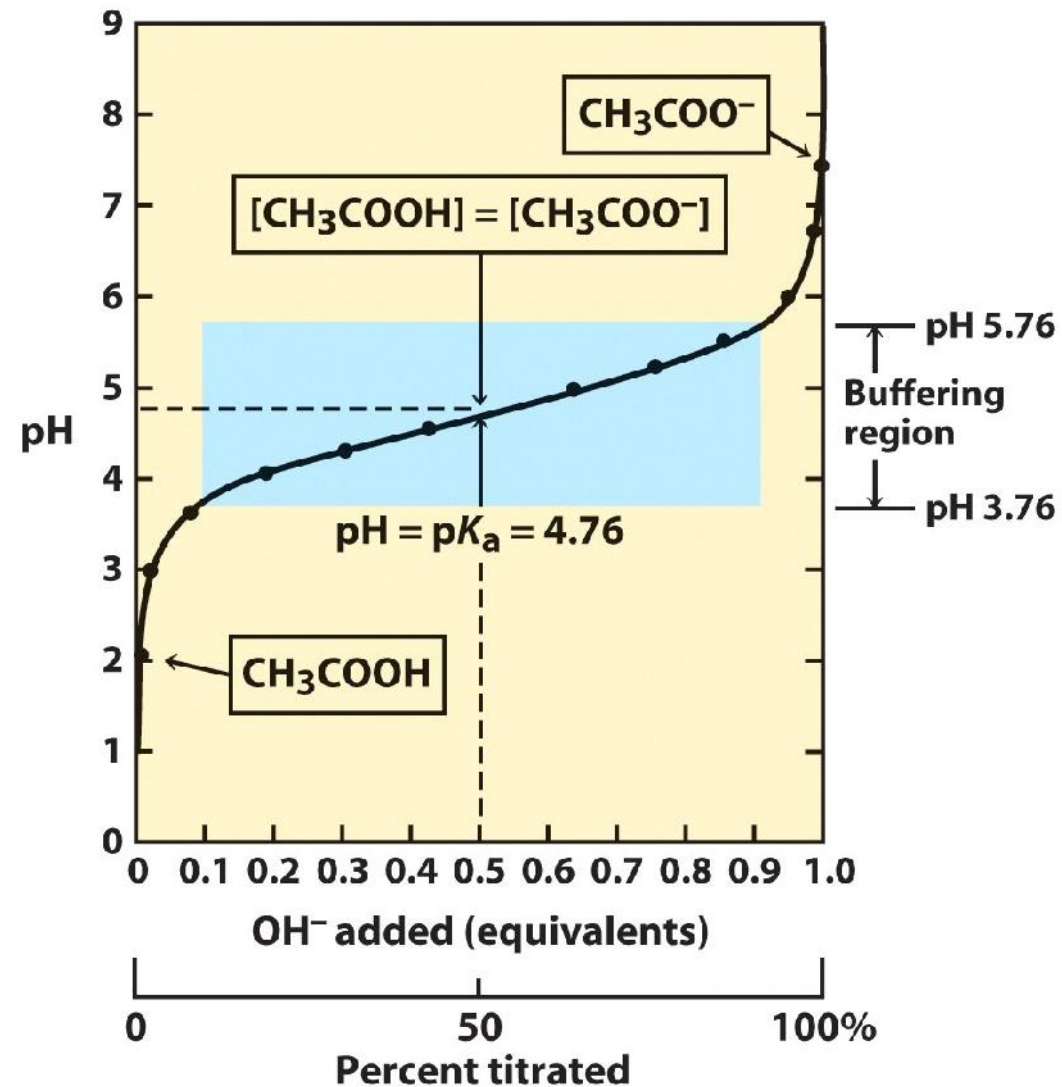
# Variação da força entre os ácidos



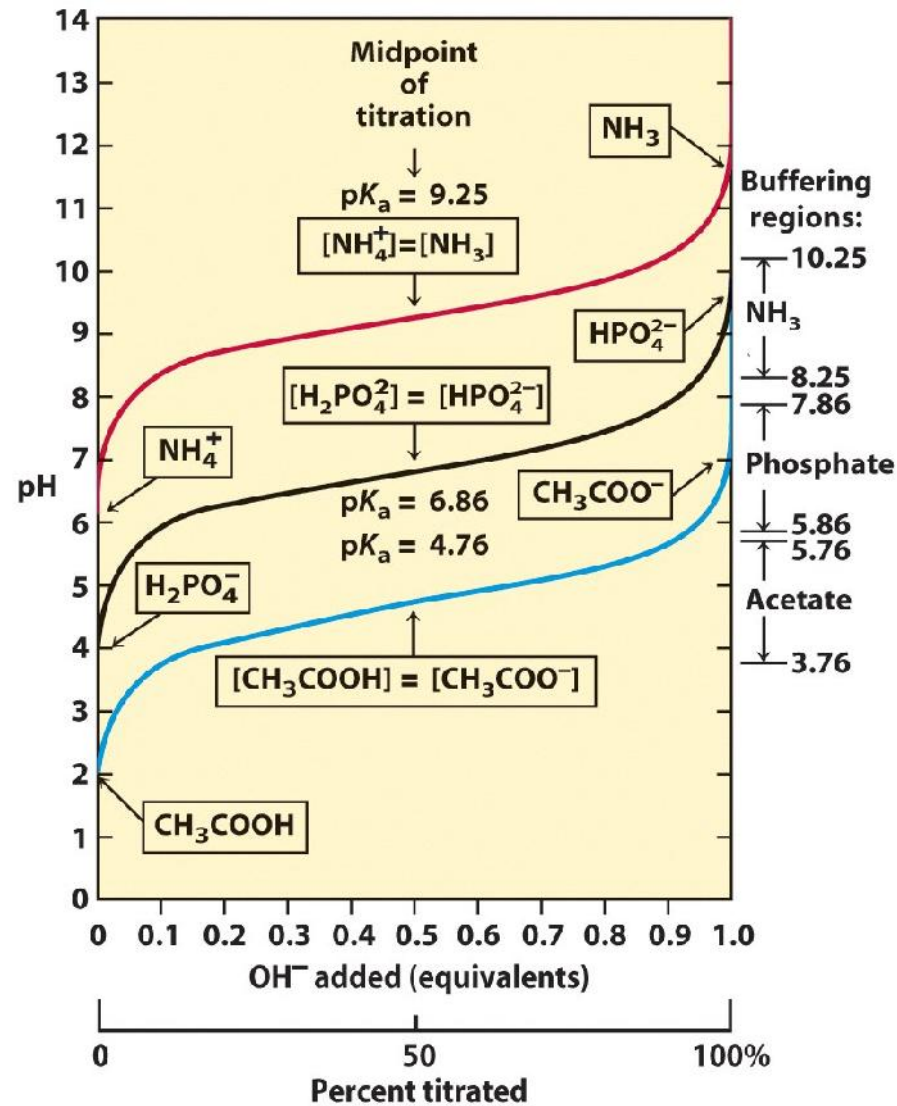
Ácido	Base conjugada	$K_a$	$pK_a$
$H_3PO_4$	$H_2PO_4^-$	$7,2 \times 10^{-3}$	2,14
Lático	Lactato	$1,4 \times 10^{-4}$	3,86
Acético	Acetato	$1,7 \times 10^{-5}$	4,76
$H_2CO_3$	$HCO_3^-$	$4,3 \times 10^{-7}$	6,37
$H_2PO_4^-$	$HPO_4^-$	$1,4 \times 10^{-7}$	6,86
$NH_4^+$	$NH_3$	$5,6 \times 10^{-10}$	9,25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

Ácido láctico é um ácido fraco mais forte!

# Curva de titulação do ácido acético

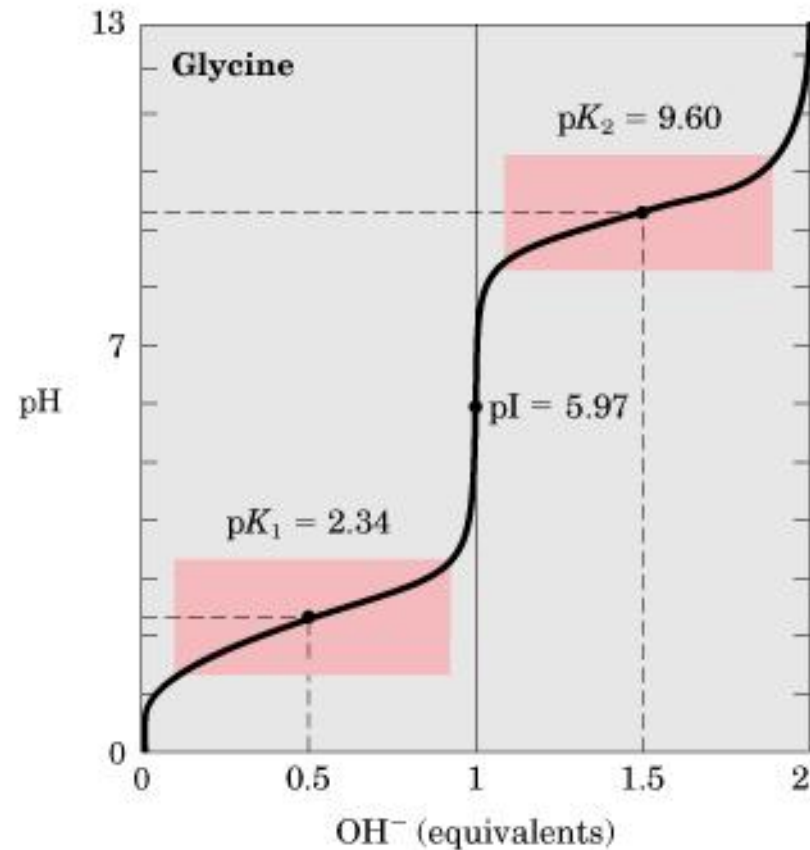
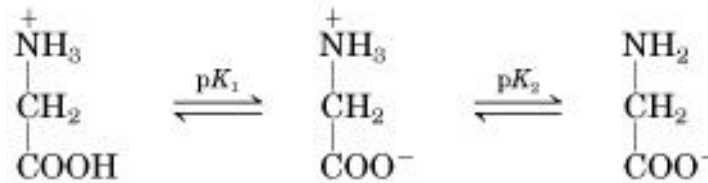


# Curva de titulação de ácidos fracos



# Curva de titulação da glicina

0,1M; 25°C





# Soluções-tampão



São soluções de ácidos fracos e seus sais, que não sofrem alterações na concentração hidrogeniônica quando é adicionado ácido ou base.





# Poder tampão

- Resistência a alteração de pH
- Ingredientes de ração podem afetar status ácido-base ruminal através de pH e poder tampão
- Dificuldades na ensilagem de material com alto poder tampão



# Poder tampão de ingredientes (Moharrey, 2007)



- Poder tampão: resistência a alteração de pH de 7 para 5
- Forragem, Silagem, Palha, Concentrado protéico, Grãos, Co-produtos





# Metodologia

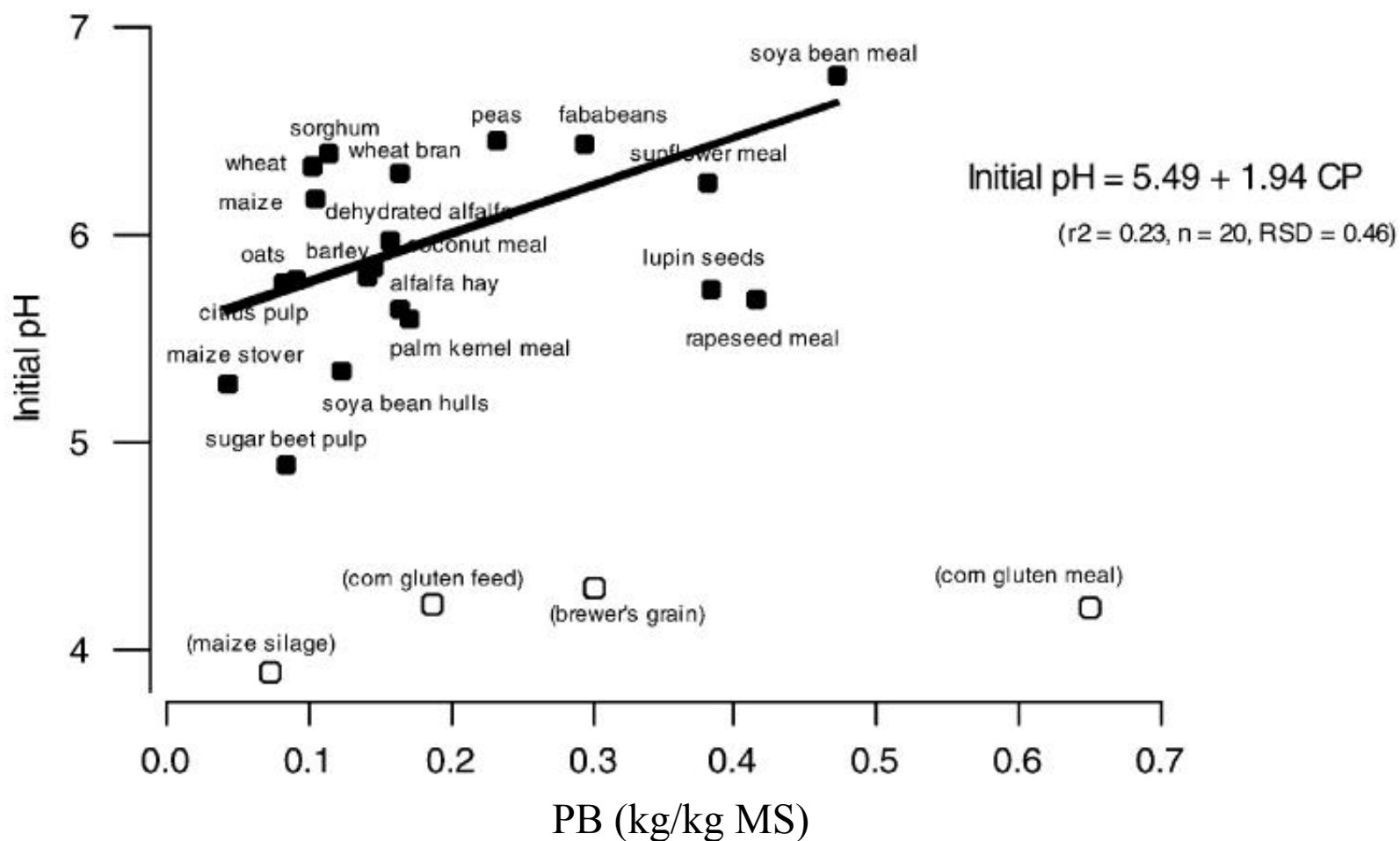
- Equivalente a 0,5g MS
- 30 mL água
- Equilíbrio de 2 minutos
  
- pH inicial
- Titulação do pH inicial a pH 5: HCl 1N
- Titulação do pH inicial a pH 7: NaOH 1N
  
- $PT = (\text{mL HCl}) + (\text{mL NaOH}) \times 10^3 / 30$

# pH e poder tampão de ingredientes



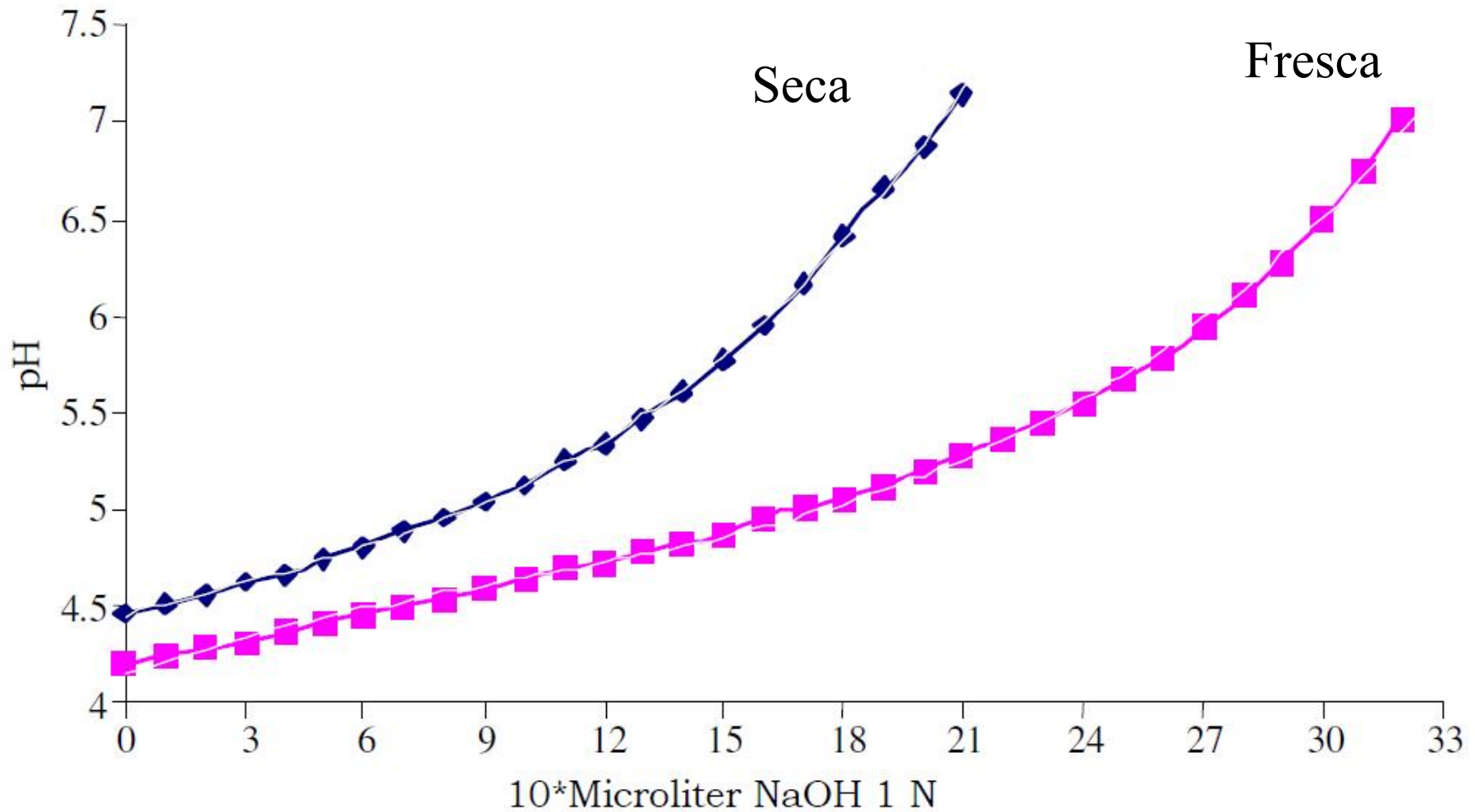
<b>Ingrediente</b>	<b>pH inicial</b>	<b>Poder tampão</b>
Alfafa	6,27	5,32
Palha de trigo	5,82	1,78
Silagem milho (fresca)	4,19	10,18
Silagem milho (seca)	4,46	6,83
Farelo de algodão	6,44	2,24
Farelo de soja	6,81	4,74
Milho moído	6,72	0,71
Sorgo moído	6,68	1,22
Bagaço de cana	6,47	1,54
Melaço	4,78	2,56

# pH inicial tem relação com PB

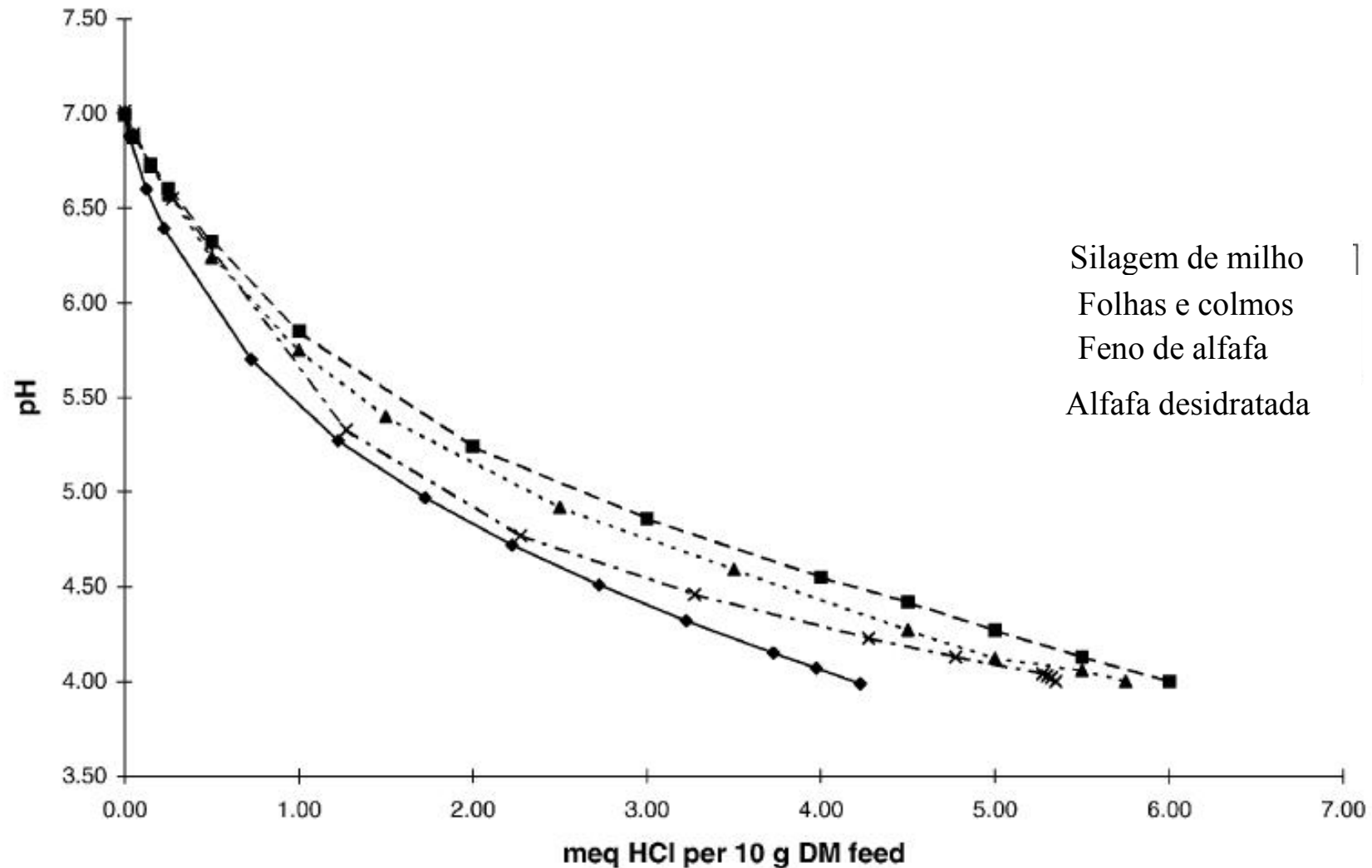


Giger-Reverdin et al., 2002

# Titulação com NaOH a partir do pH inicial Silagem de milho



# Alteração de pH com adição de HCl





# Metodologia Laboratório de Bromatologia



- Silagem

- Macerar 10 a 20 g de amostra fresca com 250 mL H<sub>2</sub>O destilada
- Ler pH inicial
- Adicionar HCl 0,1N até pH 3
- Elevar pH a 4 adicionando NaOH 0,1N
- Titulação com NaOH até pH 6





# Acidez total titulável

- pH não tem correlação perfeita com teor de ácidos

	% Ác. láctico	pH	Volume NaOH/0,1N Titulação até pH 7
Silagem 1	7,0	4,3	16 mL
Silagem 2	5,0	3,5	18 mL





# Acidez titulável

- Sem pH-metro
  - Ponto de viragem de cor
  - Amostras coloridas: indicador
    - Titulação base, de normalidade conhecida, utilizando fenolftaleína como indicador do ponto de viragem
- Com pH-metro
  - Titulação com NaOH até pH 7,0



# Acidez titulável

- Acidez em graus Dornic: Acidímetro Dornic
  - Solução de NaOH 0,1
  - Sol. alcoólica de Fenolftaleína a 1%
- 10 mL amostra + 2 gotas Fenolftaleína
- Titulação com solução de NaOH até coloração levemente rósea persistente
- Grau Dornic= 0,1 mL da Solução de NaOH





# Metodologia

- Silagem
  - 9 g silagem fresca + 60 mL água destilada
  - Titulação com NaOH 0,1 N a pH 7,0
- Leite/iogurte
  - 10g de amostra + 10 mL água destilada
  - titulação com NaOH 0,1 N a pH 8,3

