

MATERIAL SUPLEMENTAR

Explicação detalhada da equação NICA

Como isotermas locais o modelo NICA utiliza a equação de Hill,^{1S} que é uma variação da isoterma de Langmuir, incorporando um termo de cooperatividade que pode ser visto como um parâmetro estequiométrico. A isoterma de Hill para espécie i interagindo com um ligante homogêneo L é:

$$\theta_{i,L} = \frac{(K_i a_i)^{n_i}}{1 + (K_i a_i)^{n_i}} \quad (1S)$$

onde $\theta_{i,L}$ é a fração de posições de complexação homogêneas L complexada pela espécie i , K_i é a constante de complexação intrínseca da espécie i com a posição L , e o expoente n_i representa a estequiometria da reação, o que significa que cada posição L é ocupada por n_i íons. A quantidade total complexada de i , Q_i , pode ser calculada a partir da equação seguinte conhecendo a quantidade total de posições do tipo L , $Q_{max,L}$:

$$Q_{i,L} = n_i \theta_{i,L} Q_{max,L} \quad (2S)$$

Note-se que quando $n_i < 1$, a quantidade máxima de i que pode ser complexada é menor que a quantidade total de posições L o que reflete o grau de quelação da espécie i . É ainda interessante de referir que o limite para coberturas muito baixos da equação de Hill é $\theta_{i,L}(\rightarrow 0) = (K_i a_i)$ e não a equação de Henry pois a estequiometria da posição L é mantida mesmo para diluição infinita.

A equação de Hill (1S) só é válida para o hidrogênio pois todos os outros íons vão competir com este. Então a equação de Hill pode ser facilmente generalizada para a complexação competitiva de outras espécies i ($i = 1, \dots, j$) para as mesmas posições L .^{2S}

$$\theta_{i,L} = \frac{(K_i a_i)^{n_i}}{\sum_i (K_i a_i)^{n_i}} \cdot \frac{\sum_i (K_i a_i)^{n_i}}{1 + \sum_i (K_i a_i)^{n_i}} \quad (3S)$$

O primeiro quociente do lado direito representa a fração de posições L complexadas pela espécie i , e o segundo quociente indica o número total de posições L complexados por todas as espécies de íons presentes na solução.

Ao estender a equação (3S) de um sistema homogêneo de posições de complexação L para um substrato heterogêneo tem que se assumir que as funções de distribuição para todos os íons envolvidos estão perfeitamente correlacionadas e que a estequiometria é independente da heterogeneidade. Assumir uma correlação perfeita entre funções de distribuição intrínsecas é uma aproximação significativa pois é mais natural pensar que haverá apenas uma correlação parcial entre cátions, especialmente devido às estequiometrias particulares de cada íon. Mas se a correlação parcial fosse permitida seria impossível encontrar uma solução prática para a equação resultante, logo é necessário permitir a uma correlação perfeita ou seja assumir que as funções de distribuição de cátions e hidrogênio têm a mesma forma mas estão desviadas umas das outras apenas no eixo das constantes de complexação. Como consequência, apenas um parâmetro extra por distribuição a largura genérica de distribuição, p , é necessário para cada cátion na extensão da para um modelo competitivo de distribuições de afinidade.

Seguindo estas aproximações a equação apresentada por Koopal *et al.* em 1994^{3S} é:

$$\theta_{i,T} = \frac{(\tilde{K}_i a_i)^{n_i}}{\sum_i (\tilde{K}_i a_i)^{n_i}} \frac{(\sum_i (\tilde{K}_i a_i)^{n_i})^p}{1 + (\sum_i (\tilde{K}_i a_i)^{n_i})^p} \quad (4S)$$

em que $\theta_{i,T}$ é a fração de todos as posições de complexação ocupadas pela espécie i , \tilde{K}_i é o valor médio da função de distribuição constantes de complexação de i , e p é a largura da função de distribuição genérica. A posição da função de distribuição no eixo das constantes de afinidade é específica de cada componente i , (dada por \tilde{K}_i), mas a forma da função de distribuição que reflete a heterogeneidade química das posições de complexação é genérica (apenas existe um valor de p).

A quantidade total complexada por todos as posições de complexação de i , $Q_{i,T}$, continua a refletir a estequiometria, n_i :

$$Q_{i,T} = \theta_{i,T} (n_i/n_H) Q_{maxH,T} \quad (5S)$$

em que $Q_{max,T} = \sum_L Q_{max,L}$ é a quantidade total de posições de complexação. Na prática utiliza-se $Q_{maxH,T}$ como $Q_{max,T}$ pois assume-se que o hidrogênio é capaz de complexar a maior gama de “sites” e seu valor pode ser obtido sem competição, o que obriga a incluir um fator de escala n_i/n_H . Note-se que este fator implica que o máximo de complexação depende da estequiometria (n_i) de cada íon. A equação NICA que explicita a quantidade complexada de íon i em função da atividade de todas as espécies presentes na solução obtém-se substituindo $\theta_{i,T}$ pela Eq. (4S) na Eq. (5S):

$$Q_{i,T} = \left(\frac{n_i Q_{maxHT}}{n_H} \right) \cdot \frac{(\bar{K}_i a_i)^{n_i}}{\Sigma_i (\bar{K}_i a_i)^{n_i}} \frac{(\Sigma_i (\bar{K}_i a_i)^{n_i})^p}{1 + \Sigma_i (\bar{K}_i a_i)^{n_i}} \quad (6S)$$

REFERÊNCIAS

- 1S. van Holde, K. E.; *Physical Biochemistry*, Prentice Hall: New Jersey, 1985.
- 2S. Koopal, L. K.; Van Riemsdijk, W. H.; Kinniburgh, D. G.; *Pure Appl.Chem.* **2001**, 73, 2005.
- 3S. Koopal, L. K.; Van Riemsdijk, W. H.; de Wit, J. C. M.; Benedetti, M. F.; *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, 166, 51.