



APRESENTAÇÃO DA DISCIPLINA

03-AGO-2017

QBQ-0230

Bioquímica do Metabolismo – Biologia Noturno

Horário, salas e avaliação

- Curso de Bioquímica para estudantes do curso noturno da Faculdade de Ciências Biológicas.
- Horário: 19:00 às 23:00 às quintas e sextas-feiras
 - 19:00 às ~20:30 aula expositiva
 - 20:30 às 20:45 intervalo
 - 20:45 às 22:00 período de estudos e exercícios
 - 22:00 às 23:00 discussão e correção dos exercícios do dia
- Local: Salas 10 (teórica); laboratório LBBM (aulas práticas) do B7 superior; e sala Multimídia no bloco B1 superior.

Aulas práticas: Normas e recomendações

- **É PROIBIDO COMER, BEBER E FUMAR NO LABORATÓRIO!**
- Leia com detalhe o procedimento experimental (protocolo) e preste atenção às instruções fornecidas antes de iniciar a experiência.
- Procure utilizar reagentes, vidraria e equipamentos disponíveis com cuidado, para evitar desperdício e quebra.
- Mantenha sua área de trabalho organizada. Ao terminar a experiência passe água na vidraria utilizada e a coloque no local indicado.
- Em caso de dúvida ou acidente, peça auxílio aos monitores ou aos professores.
- **USO DO AVENTAL NAS AULAS PRÁTICAS É OBRIGATÓRIO!
CADA ALUNO DEVERÁ TRAZER SEU PRÓPRIO AVENTAL**

Segurança em laboratório



AVENTAL É OBRIGATÓRIO

**SEM AVENTAL NÃO ENTRA NO
LABORATÓRIO, NÃO FAZ A
PROVA DE PROTOCOLO E NÃO
PARTICIPA DA PRÁTICA**

Segurança em laboratório



**NÃO SERÁ PERMITIDO O USO DE SAPATO ABERTO
DENTRO DO LABORATÓRIO**

Segurança em laboratório



VAMOS PREVENIR ACIDENTES!

Pipeta



GUIA PARA RELATÓRIO DE LABORATÓRIO

OBJETIVOS: Colocar o(s) objetivo(s) da aula prática de forma clara e concisa.

INTRODUÇÃO: Deve conter os fundamentos bioquímicos da metodologia empregada (aspectos teóricos da aula prática encontrados na literatura).

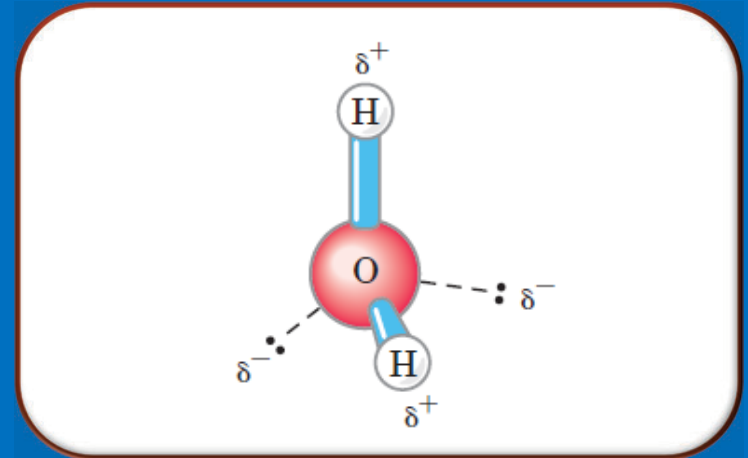
MATERIAIS E MÉTODOS: Descrever os procedimentos executados em laboratório incluindo todos os reagentes, materiais e equipamentos utilizados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: Colocar todos os dados obtidos (utilizar tabelas, caso julgue necessário). Os gráficos serão aceitos em papel milimetrado ou no Excel. Comentar os resultados e discutir possíveis diferenças obtidas comparando com dados da literatura.

CONCLUSÃO: Comentar quais as conclusões da aula prática. Ser claro e objetivo nas conclusões. Esclarecer se os objetivos propostos foram atingidos ou não.

BIBLIOGRAFIA: Colocar todos os livros e artigos consultados.

NÃO ULTRAPASSAR 5 PÁGINAS DE RELATÓRIO!




ÁGUA, TAMPÕES E pH DO SANGUE

03-AGO-2017

QBQ-0230

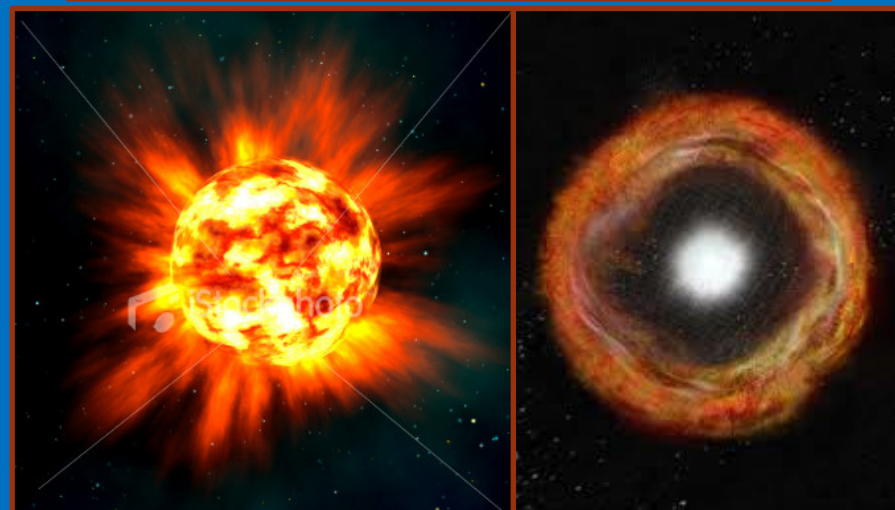
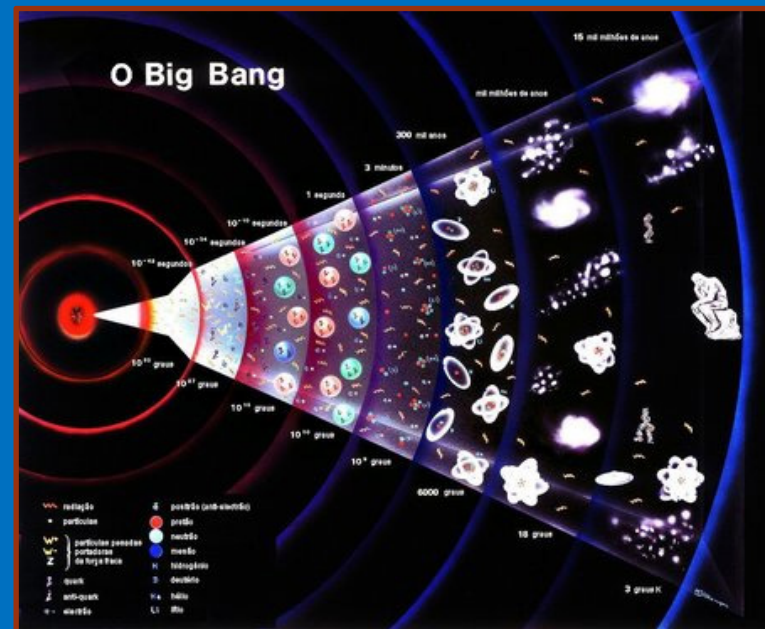
Bioquímica do Metabolismo – Biologia Noturno



De onde nós viemos?
Qual a origem das moléculas da vida?

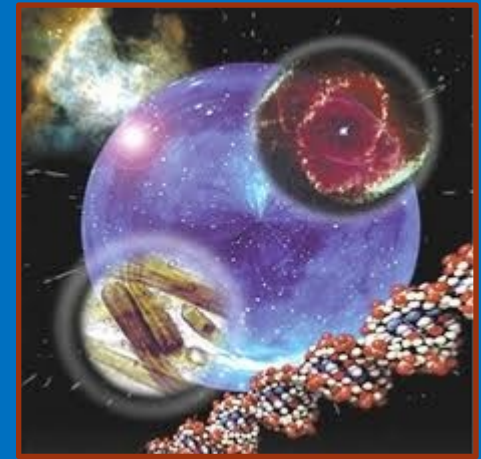
A vida se originou nas estrelas

- A mais ou menos 15 bilhões de anos, o universo se formou num instante, conhecido com o 'big-bang'.
- Uma erupção cataclísmica de calor e energia formou o universo que conhecemos.
- Em segundos, elementos simples (como Hidrogênio e Hélio) foram formados e a medida em que o universo se expandiu e esfriou, a matéria se condensou na forma de estrelas.
- Dentro das estrelas, Hidrogênio e Hélio se fundiram, dando origem a elementos como carbono, nitrogênio, oxigênio, ferro, etc.
- Algumas dessas estrelas se tornaram enormes e explodiram na forma de supernovas, propiciando a fusão de átomos e a formação de elementos ainda mais pesados (metais, como cobre, ouro e prata, por exemplo).
- Assim, foram formados ao longo de bilhões de anos, planetas como a terra e os elementos aqui encontrados.



Os princípios da vida e da bioquímica

- A aproximadamente 4 bilhões de anos, a vida surgiu na terra.
- Ela surgiu inicialmente como organismos simples, capazes de extrair energia de compostos químicos, e mais tarde, da luz, energia esta utilizada para produzir uma gama de compostos biológicos complexos a partir dos simples elementos encontrados na terra.
- A bioquímica, portanto, procura entender como as interações desses compostos biológicos podem resultar nas propriedades fantásticas da vida como conhecemos.
- O estudo da bioquímica nos mostra como uma coleção de moléculas inanimadas que compõem um organismo vivo, interage para manter e perpetuar a vida, utilizando as mesmas leis da química e física que governam o universo inanimado.



Os princípios da vida e da bioquímica.

- Alto grau de complexidade química e organização (microscópica).
- Sistemas capazes de extrair, transformar e utilizar energia do ambiente.
- Funções definidas para cada componente de um organismo vivo, assim como interação regulada entre esses componentes.
- Mecanismos para sentir e responder a alterações ambientais.
- Capacidade de auto-replicação e auto-montagem.
- Capacidade de mudar ao longo do tempo (evolução), essencial para se adaptar a mudanças ou a novos ambientes.



Quantos elementos são necessários para a vida?

Group→	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
↓Period																				
1	1 H																	2 He		
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		
6	55 Cs	56 Ba	57 La	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	**	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
					*	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
					**	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	



A composição da vida

- Seres vivos são compostos por um número relativamente pequeno de elementos.
- Carbono, nitrogênio, oxigênio, hidrogênio, fósforo e enxofre, correspondem a 92% da massa seca de organismos vivos.
- Apenas 26 dos 90 elementos naturais conhecidos são necessários para uma ser vivo.

Table 1-3 Elemental Composition of the Human Body

Element	Dry Weight (%) ^a	Elements Present in Trace Amounts
C	61.7	B
N	11.0	F
O	9.3	Si
H	5.7	V
Ca	5.0	Cr
P	3.3	Mn
K	1.3	Fe
S	1.0	Co
Cl	0.7	Ni
Na	0.7	Cu
Mg	0.3	Zn
		Se
		Mo
		Sn
		I

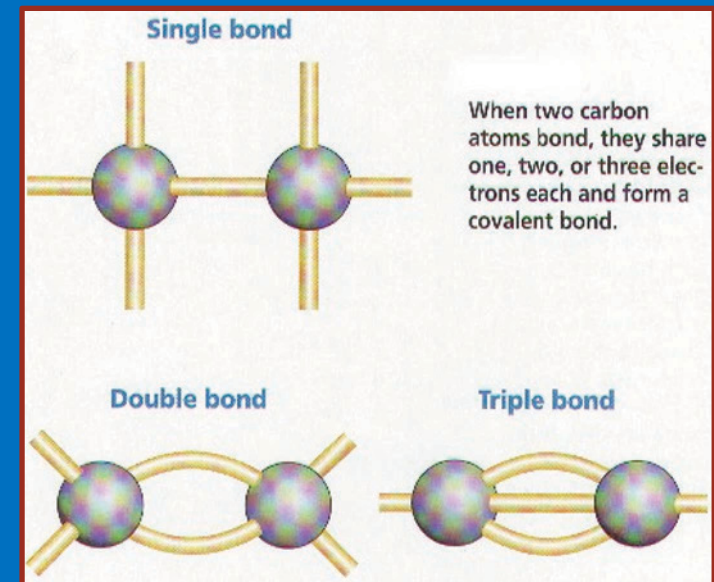
^aCalculated from Frieden, E., *Sci. Am.* **227**(1), 54–55 (1972).

1 H																	2 He				
3 Li	4 Be															5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg															13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr				
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe				
55 Cs	56 Ba	57–70 Lanthanides	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn			
87 Fr	88 Ra	89–102 Actinides	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rt	112 Uub									

Figure 1-37 Periodic table in which the 26 elements utilized by living systems are highlighted in blue.

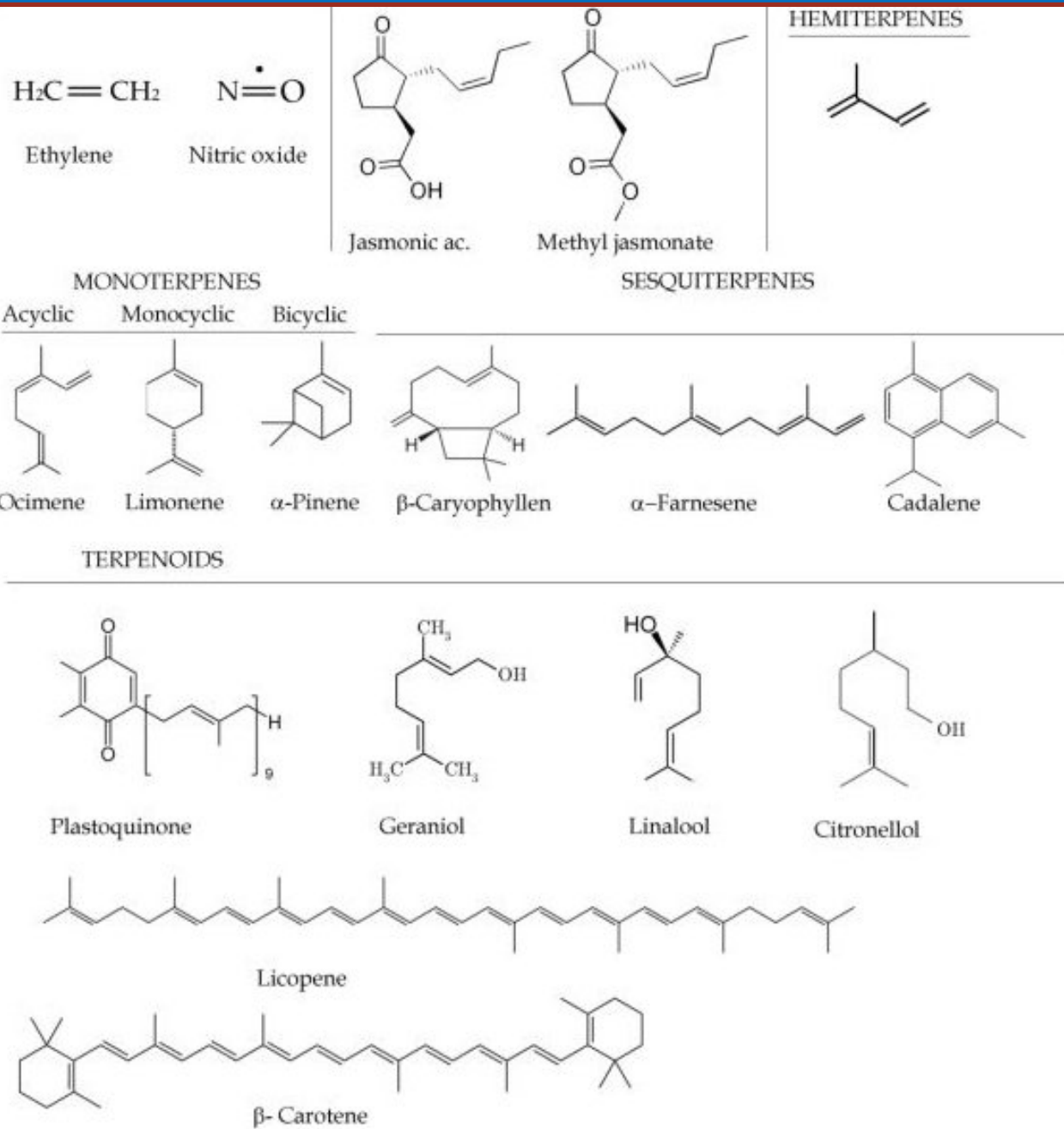
O carbono e a matéria orgânica

- A predominância do carbono na matéria viva é sem dúvida o resultado da tremenda versatilidade deste elemento
- Sua capacidade única de formar quatro ligações covalentes estáveis
- Incluindo ligações simples, duplas e triplas
- Isto resulta na capacidade de formar um número virtualmente infinito de compostos
- Dos milhões de compostos conhecidos até hoje, ~90% deles são moléculas orgânicas



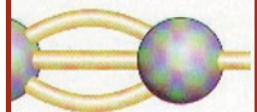
O carbono

- A predominância sem dúvida deste elemento
- Sua capacidade covalente
- Incluindo
- Isto resulta virtualmente
- Dos milhões presente,



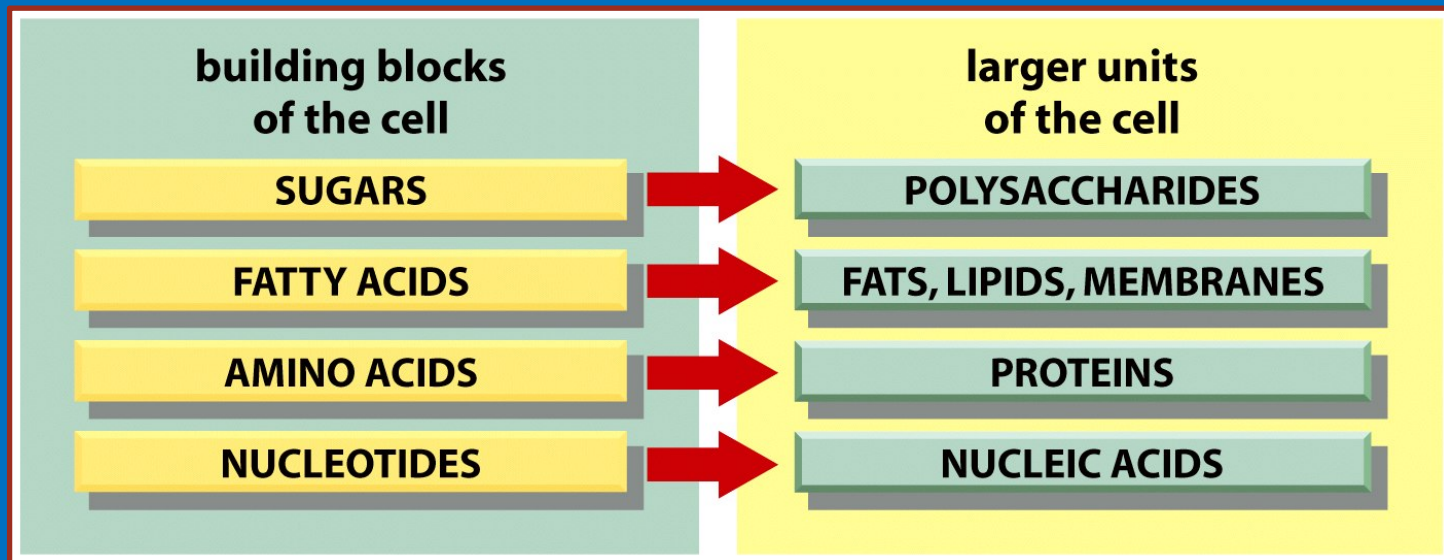
When two carbon atoms bond, they share one, two, or three electrons each and form a covalent bond.

Triple bond



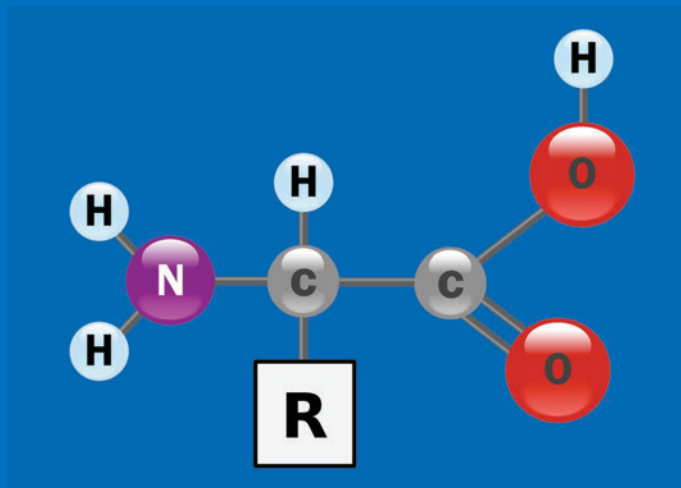
As macromoléculas

- Seres vivos são compostos, basicamente, por quatro grupos de moléculas
- Açúcares, ácidos graxos, amino ácidos e nucleotídeos
- Estas moléculas pode se unir para formas macromoléculas: polissacarídeos (carboidratos), gorduras e lipídeos, proteínas e os ácidos nucleicos



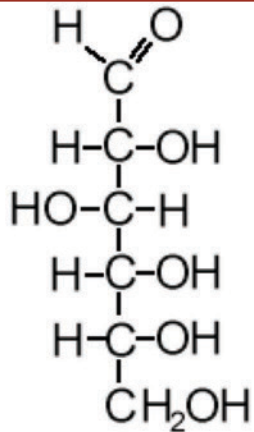
Os amino ácidos e as proteínas

- Os amino ácidos são componentes essenciais para a síntese das proteínas
- As proteínas são macromoléculas com funções diversas nos organismos (enzimas, sustentação, etc)

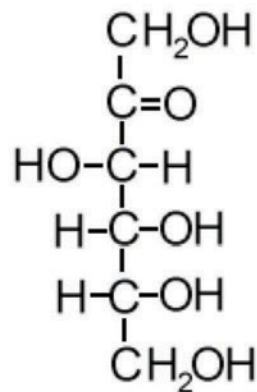


Os carboidratos

- Os carboidratos são moléculas importantes para a síntese de diversas macromoléculas
- São também fontes importantes de energia para os organismos
- Quando conjugados uns aos outros, formam longas cadeias chamadas "polissacarídeos"



Glucose

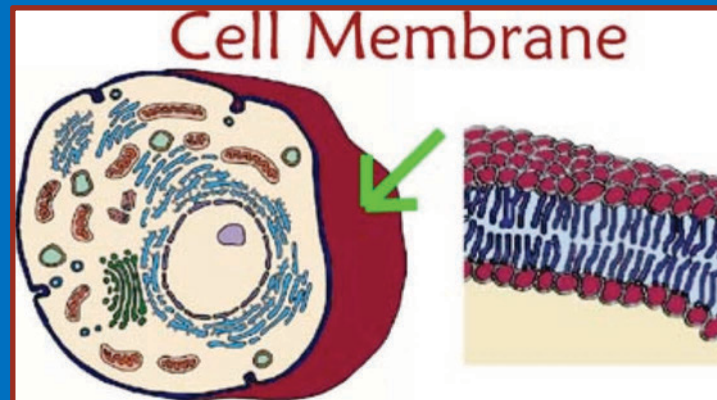
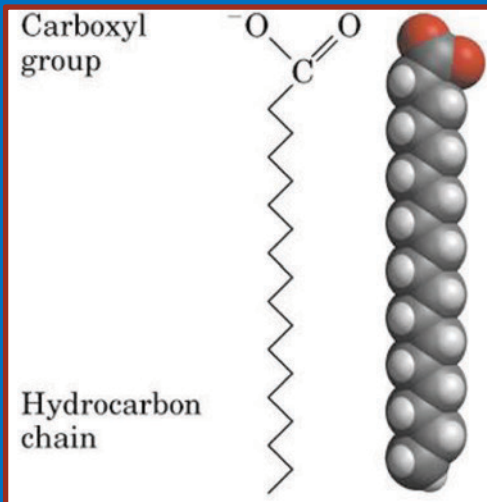


Fructose



Ácidos graxos

- Os ácidos graxos e gorduras pertencem a uma classe ampla de moléculas orgânicas insolúveis
- São componentes essenciais da células e da membrana da célula
- São também fontes de energia e armazenamento energético dos organismos



A origem da vida

- Pouco se sabe sobre a origem da vida, um tema ainda bastante controverso
- Sabe-se que moléculas orgânicas podem se formar naturalmente
- Em 1953, Stanley Miller e Harold Urey, demonstram experimentalmente que amino ácidos e outras pequenas moléculas orgânicas podem se formar num ambiente que simula a atmosfera pré-biótica da Terra

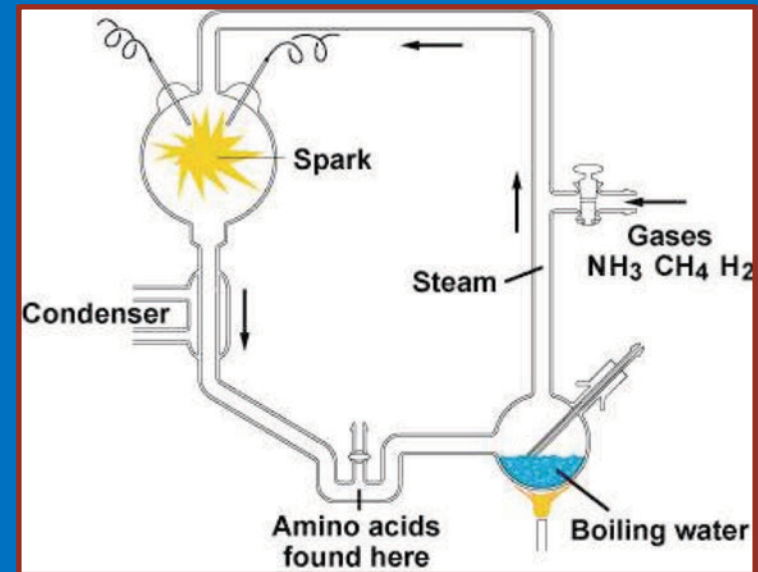


Table 1-4 Yields from Sparking a Mixture of CH₄, NH₃, H₂O, and H₂

Compound	Yield (%)
Glycine ^a	2.1
Glycolic acid	1.9
Sarcosine	0.25
Alanine ^a	1.7
Lactic acid	1.6
<i>N</i> -Methylalanine	0.07
α -Amino- <i>n</i> -butyric acid	0.34
α -Aminoisobutyric acid	0.007
α -Hydroxybutyric acid	0.34
β -Alanine	0.76
Succinic acid	0.27
Aspartic acid ^a	0.024
Glutamic acid ^a	0.051
Iminodiacetic acid	0.37
Iminoaceticpropionic acid	0.13
Formic acid	4.0
Acetic acid	0.51
Propionic acid	0.66
Urea	0.034
<i>N</i> -Methylurea	0.051

^aAmino acid constituent of proteins.

Source: Miller, S.J. and Orgel, L.E., *The Origins of Life on Earth*, p. 85, Prentice-Hall (1974).

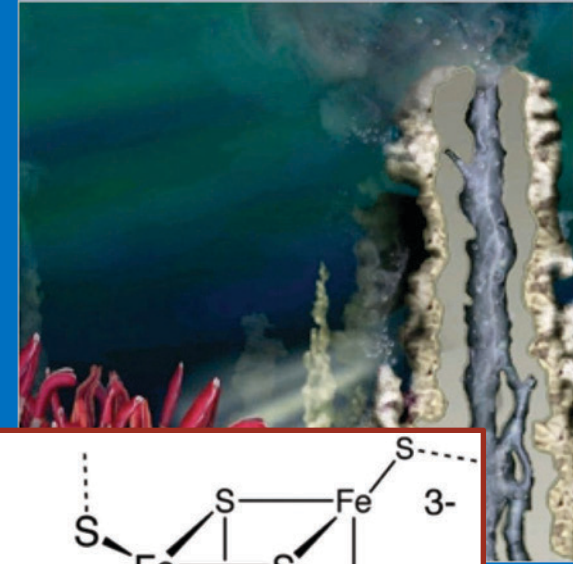
A origem da vida

- Mais recentemente, encontrou-se uma abundância de seres vivos nas profundezas dos oceanos
- Estas fontes hidrotermais tem sido propostas com uma das possíveis origens da vida
- Como veremos mais adiante, o metabolismo de uma células depende de clusters de Fe-S
- Ricos nestes vulcões submarinos

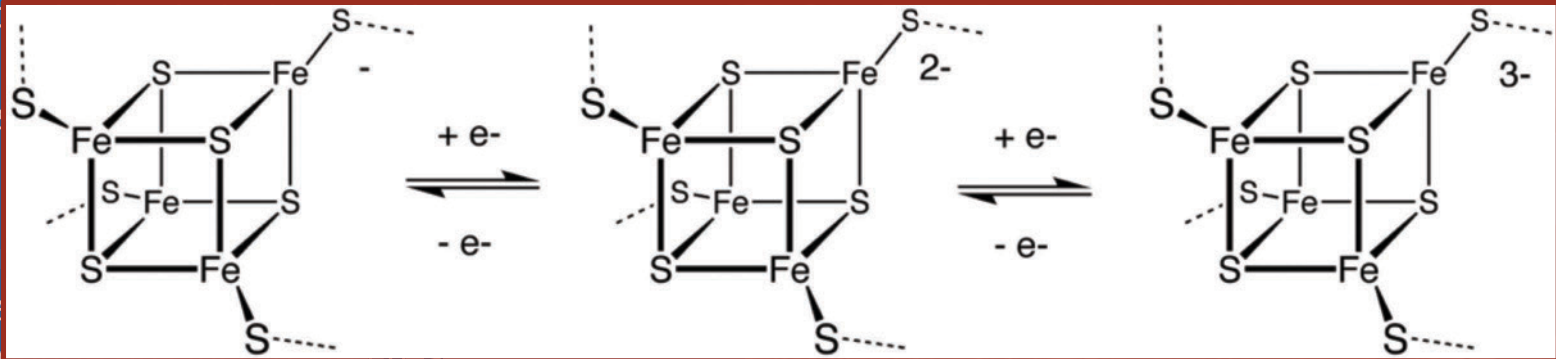


A origem da vida

- Mais recentemente, encontrou-se uma abundância de seres vivos nas profundezas dos oceanos



- Estas condições são semelhantes às da origem da vida
- Com a vida, a dependência de clusters de Fe-S



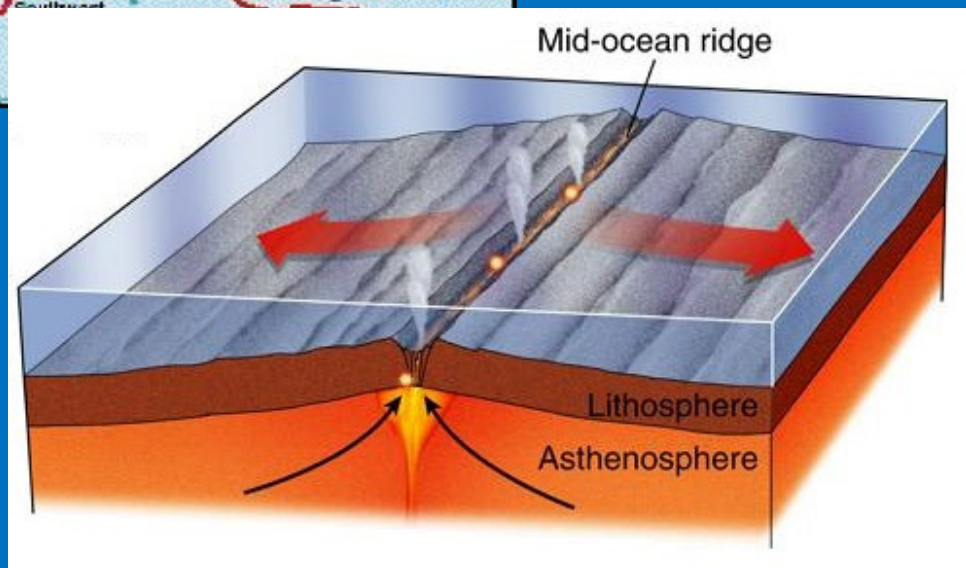
- Ricos nestes vulcões submarinos



A origem da vida



- Como veremos mais adiante, o metabolismo de uma células depende de clusters de Fe-S
- Ricos nestes vulcões submarinos



A origem da vida



A água e a vida



A água e a vida

- A água é um dos componentes (essenciais) da vida como conhecemos.
- A água é a substância mais abundante em sistemas biológicos, perfazendo 70% ou mais em peso de um organismo.
- Sem dúvida, a primeira forma de vida se originou num meio aquoso, e o curso da evolução tem sido moldado em função das propriedades da água.
- As forças de atração entre moléculas de água e a (leve) tendência de se ionizar são propriedades importantes para a estrutura e função da moléculas biológicas.
- Nesta aula, vamos abordar temas como a constante de equilíbrio da água, pH, e titulação de ácidos e bases, e como estas propriedades influenciam a solubilidades e a interação entre moléculas.

Três propriedades importantes da água

- A água como solvente (capacidade de interagir com substâncias polares)
- A água como ligante (a ligação de hidrogênio)
- A água como reagente (ionização)

A água como solvente

- A água é uma das substâncias com maior ponto de congelamento, fusão e evaporação.
- Isso porquê as moléculas de água atraem umas as outras.



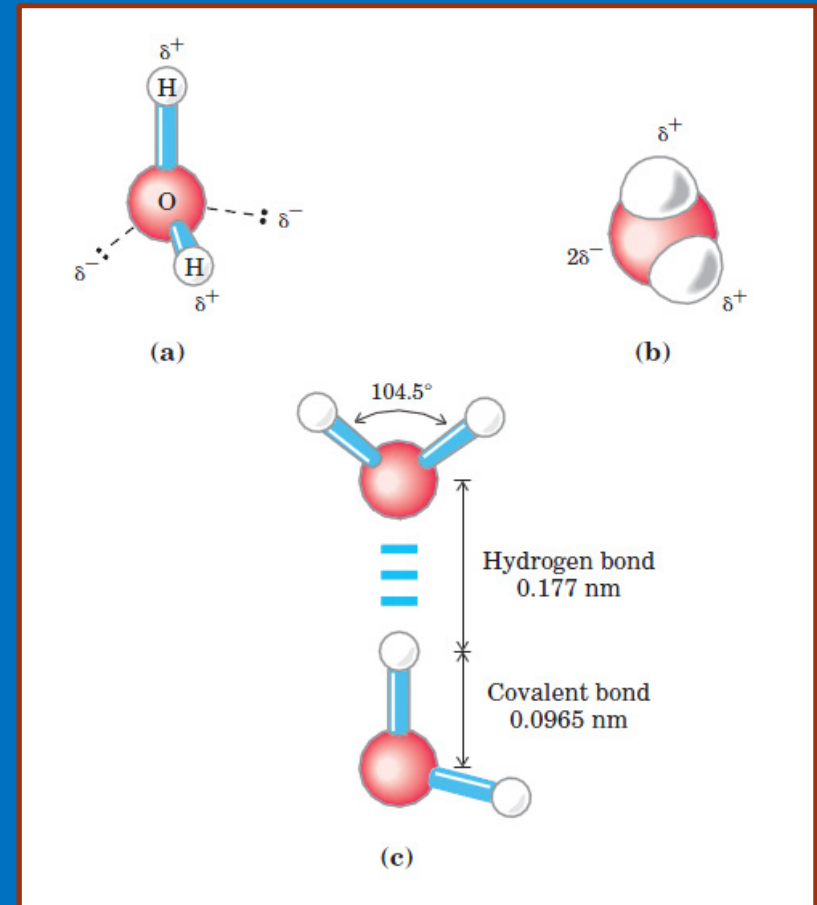
TABLE 2-1 Melting Point, Boiling Point, and Heat of Vaporization of Some Common Solvents

	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	Heat of vaporization (J/g)*
Water	0	100	2,260
Methanol (CH ₃ OH)	-98	65	1,100
Ethanol (CH ₃ CH ₂ OH)	-117	78	854
Propanol (CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH)	-127	97	687
Butanol (CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH)	-90	117	590
Acetone (CH ₃ COCH ₃)	-95	56	523
Hexane (CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃)	-98	69	423
Benzene (C ₆ H ₆)	6	80	394
Butane (CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃)	-135	-0.5	381
Chloroform (CHCl ₃)	-63	61	247



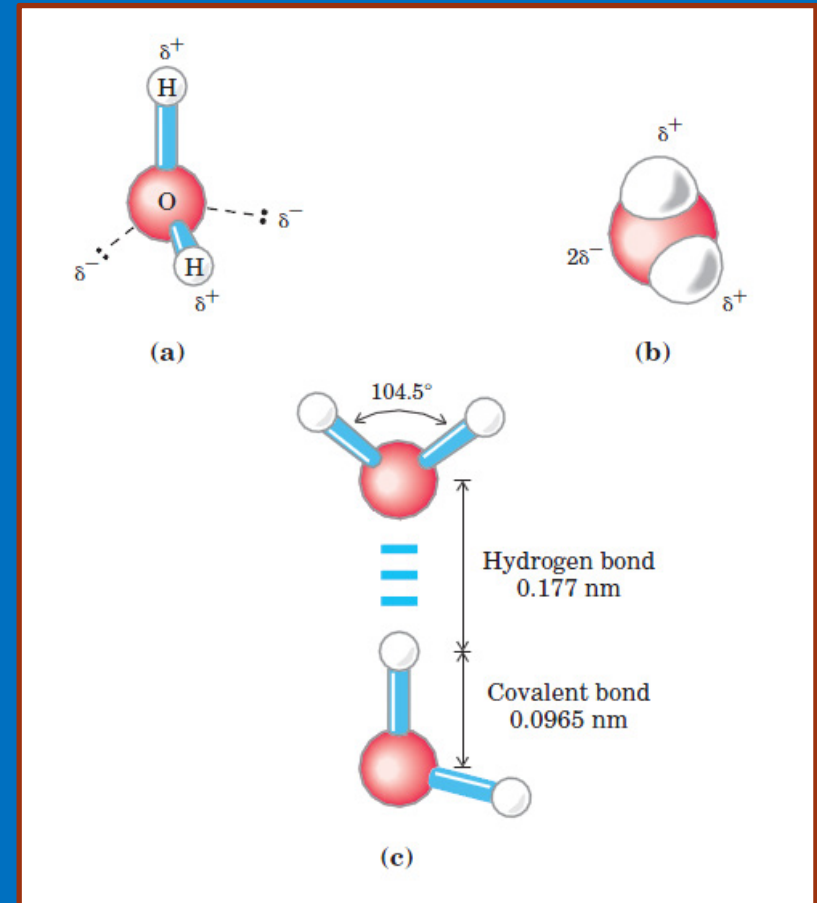
A estrutura da água e a ligação de hidrogênio

- Analisando a estrutura da molécula de água, podemos entender o porquê destas propriedades.
- Cada átomo de hidrogênio compartilha um par de elétrons com o átomo central de oxigênio, formando um tetraedro (a).
- Como oxigênio é mais **eletronegativo** que hidrogênio, os pares de elétron são atraídos para próximo do núcleo do átomo central de oxigênio.
- Isto faz com que haja a formação de um dipolo ao longo das ligações H-O;



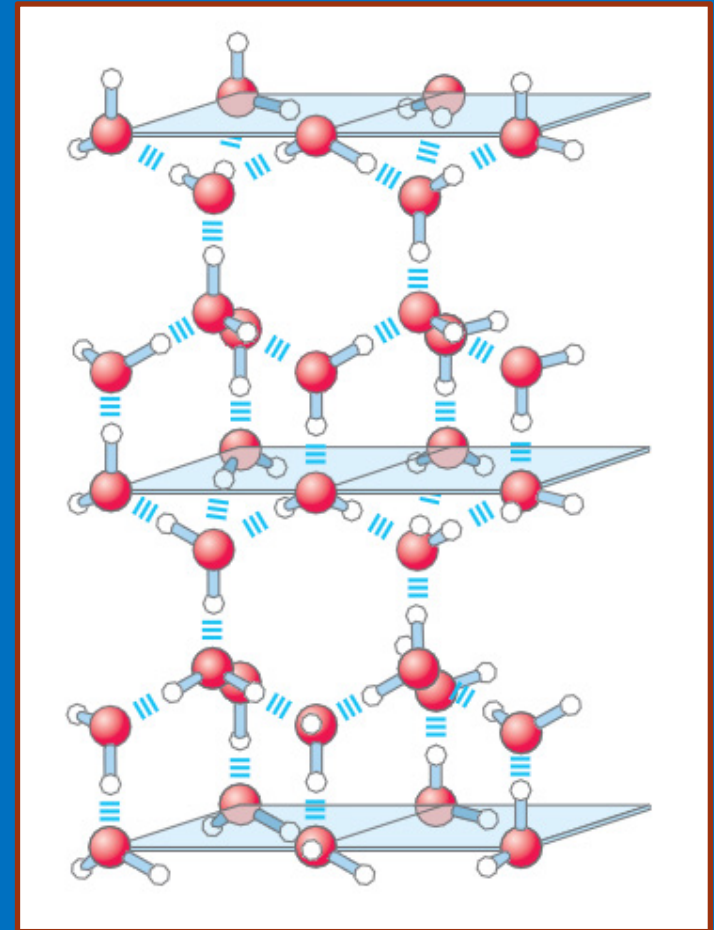
A estrutura da água e a ligação de hidrogênio

- Cada Hidrogênio carrega uma carga positiva parcial (δ^+) enquanto o átomo de Oxigênio apresenta uma carga negativa parcial cuja soma é equivalente às duas ligações H-O ($2\delta^-$).
- Isto permite a formação da chamada ligação de hidrogênio.
- A ligação de hidrogênio é relativamente fraca: a energia necessária para rompê-la é de apenas 23 kJ/mol (compare com 470 kJ/mol para a ligação O-H ou 348 kJ/mol para a ligação C-C).
- A ligação de hidrogênio é aproximadamente 10% covalente (devido à sobreposição de orbitais) e 90% eletrostática.



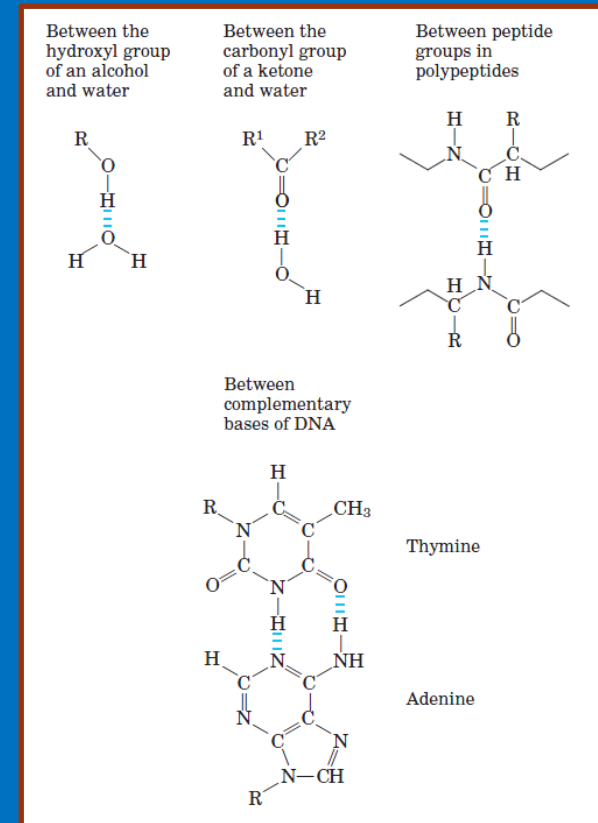
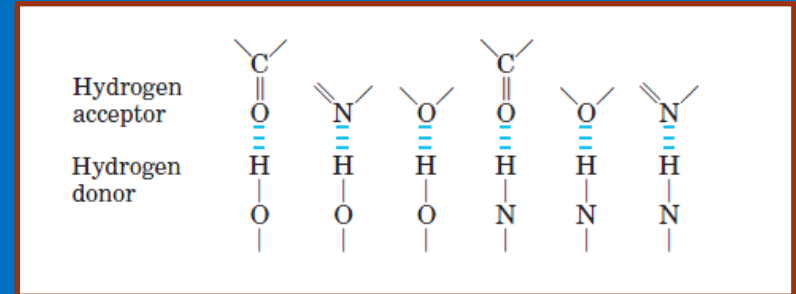
A estrutura da água

- O arranjo em tetraedro dos orbitais do átomo de oxigênio permite a formação de ligações de hidrogênio com até 4 molécula de água .
- No estado líquido, à temperatura ambiente e pressão atmosférica, as moléculas de água encontram-se desorganizadas e em movimento contínuo, formando apenas, em média, 3.4 ligações de hidrogênio com outras moléculas de água.
- Já no estado sólido (gelo), elas encontram-se imóveis e formam todas as 4 ligações de hidrogênio possíveis.



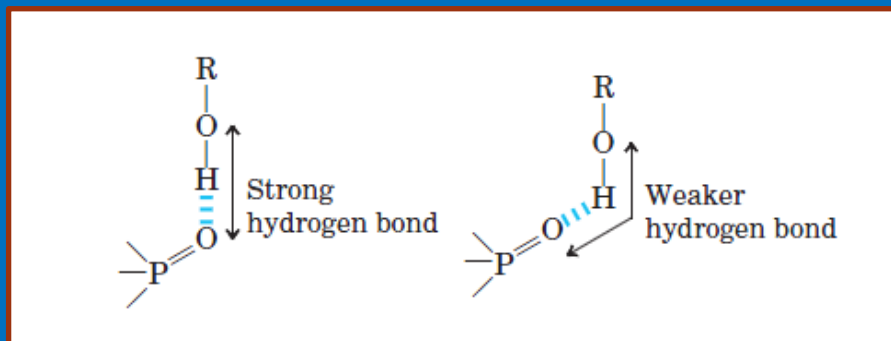
A ligação de hidrogênio não é exclusiva da água

- A formação de ligações de hidrogênio não é exclusiva da molécula de água.
- Ligações de hidrogênio se formam entre quaisquer átomos eletronegativos (geralmente, oxigênio ou nitrogênio) e hidrogênios ligados a átomos eletronegativos.
- A formação de ligações de hidrogênio é importante na solubilidade de várias biomoléculas.
- Álcool, cetonas, aldeídos, e compostos com ligações N-H, forma ligação de hidrogênio com a água.
- Hidrogênios ligados a átomos de carbono (ligação C-H) não participam de ligações de hidrogênio.
- O carbono é apenas um pouco mais eletronegativo que o hidrogênio, formando um dipolo muito fraco.



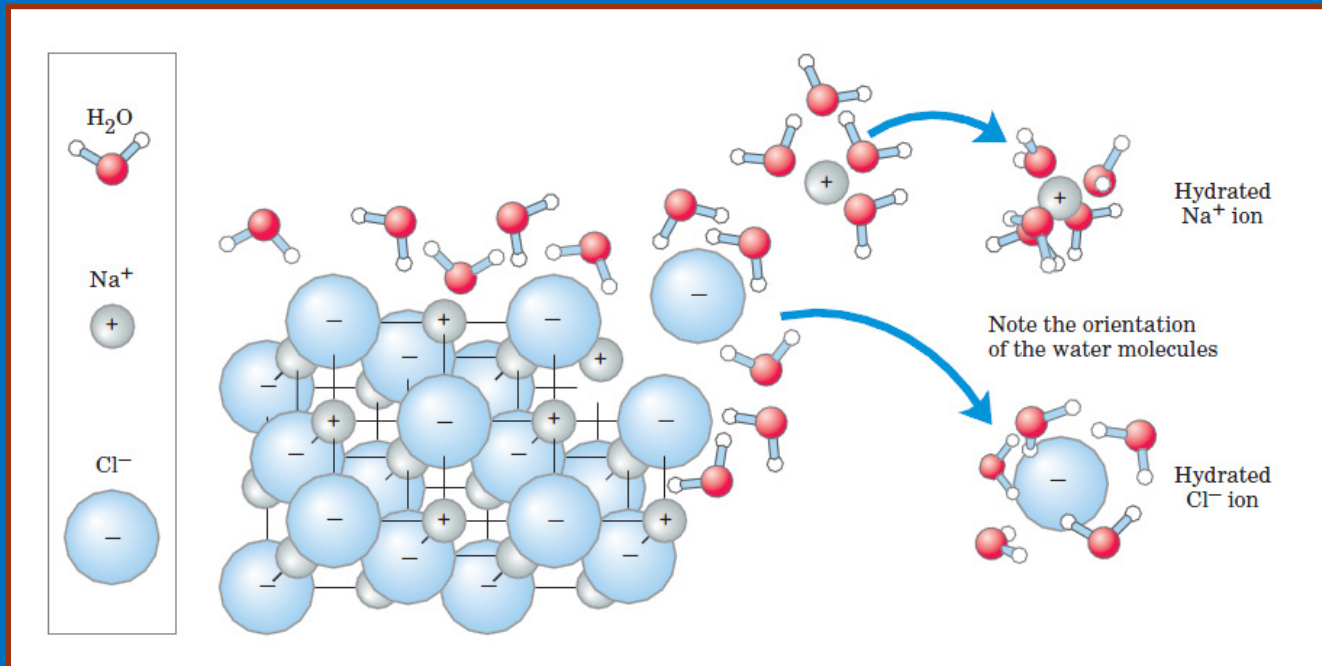
A orientação da ligação de hidrogênio contribui para a estrutura de biomoléculas

- As ligações de hidrogênio são mais fortes quando formadas na mesma orientação dos três átomos envolvidos.
- Por isso, as ligações de hidrogênio são importantes na estrutura e função de diversas moléculas biológicas.
- A ligação de hidrogênio auxiliam no posicionamento no espaço de proteínas e ácidos nucleicos (DNA e RNA).



A água com solvente

- A água é um solvente polar e dissolve boa parte das moléculas biológicas, que geralmente contém grupamentos polares ou carregados (também chamados de compostos hidrofílicos – do grego, amigo da água).
- Em contraste, solventes apolares (tais como clorofórmio ou benzeno) não solubilizam biomoléculas polares, mas solubilizam prontamente compostos hidrofóbicos (moléculas apolares, tais como lipídios e gorduras).
- Por exemplo, a água dissolve sais como NaCl por hidratar e estabilizar os íons Na^+ e Cl^- , enfraquecendo a associação entre eles.

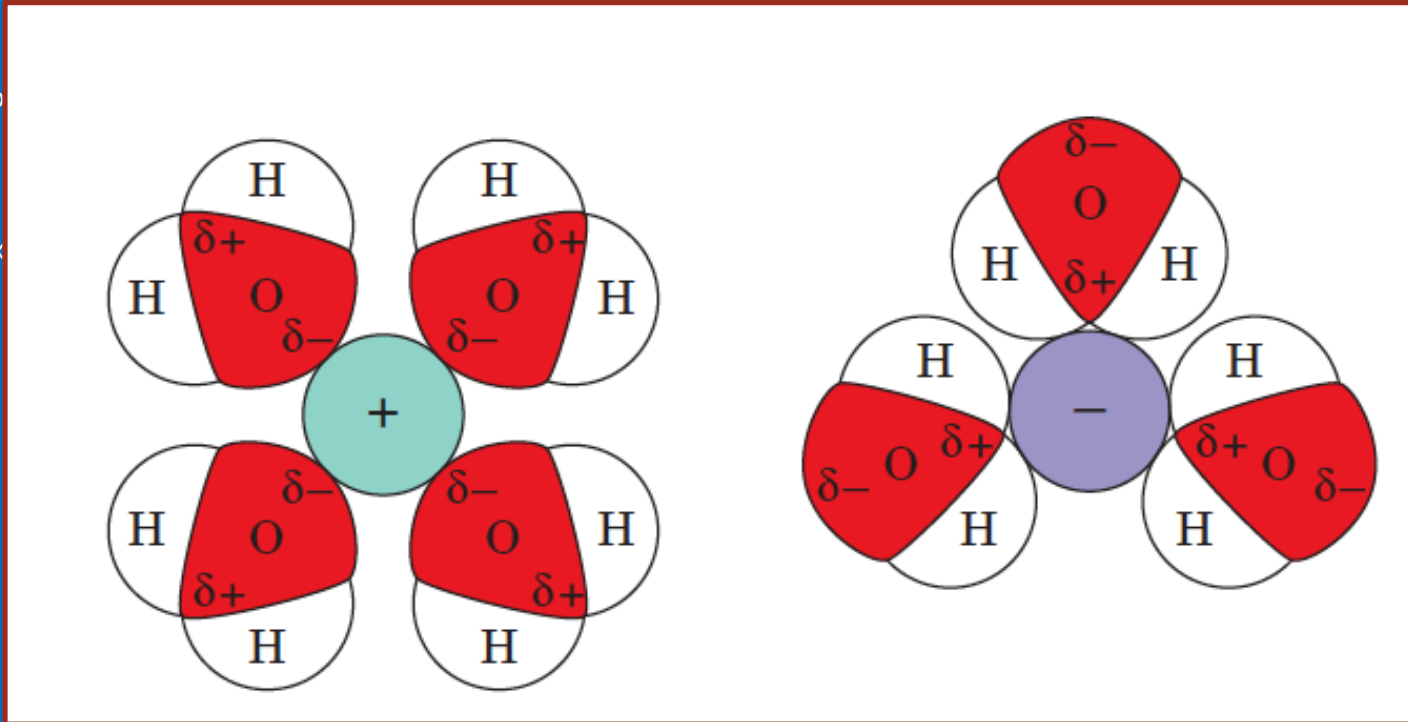


A água com solvente

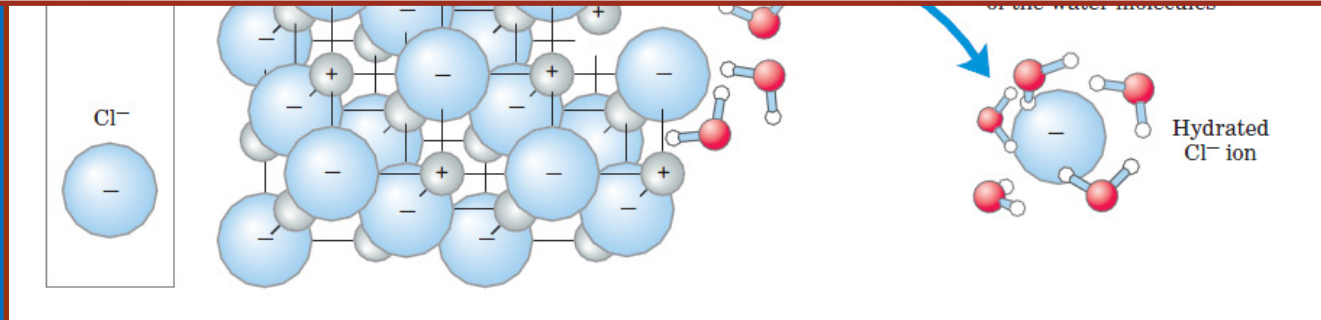
- A água é um solvente polar e dissolve boa parte das moléculas biológicas, que geralmente contém grupamentos polares ou carregados (também chamados de compostos hidrofílicos – do grego, amigo da água).

- Em co
- solubi

- Por ex
- eles.



io entre



Gases não polares são pouco solúveis em água

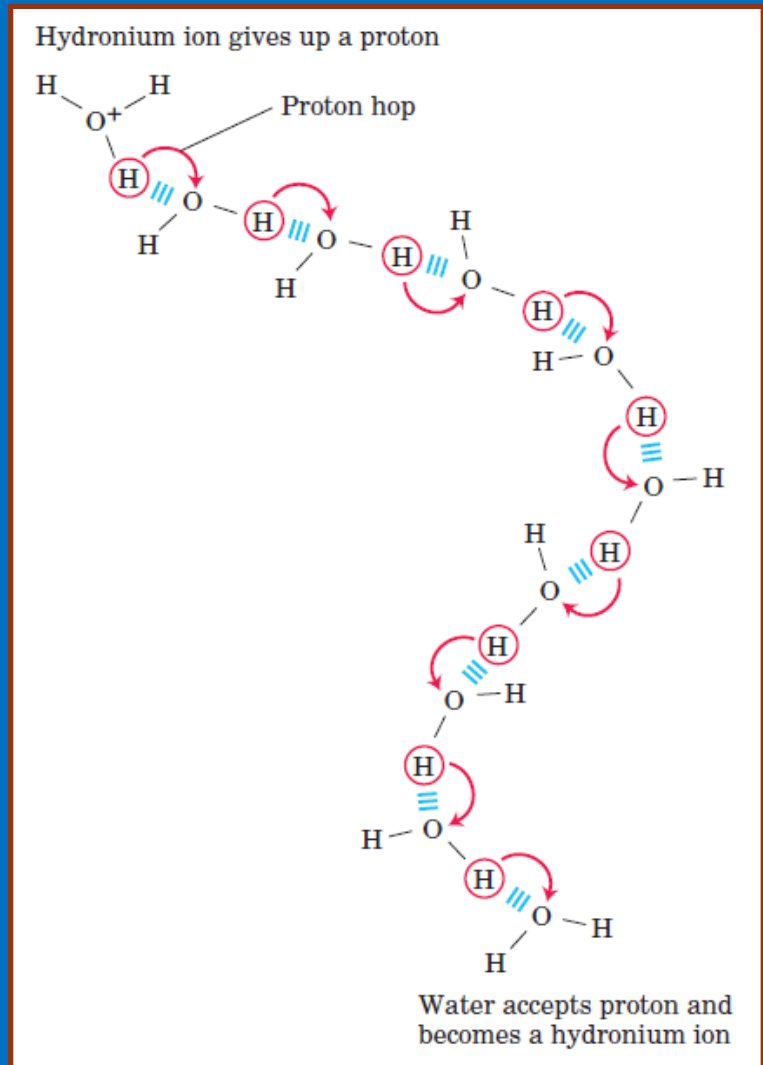
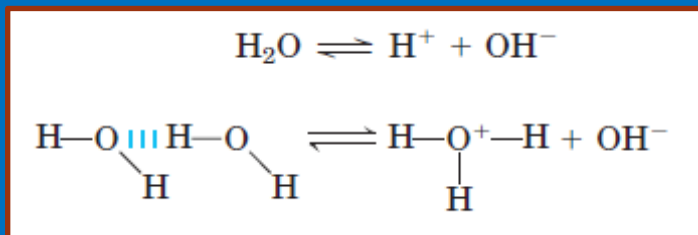
- Gases biologicamente importantes como CO₂, O₂ e N₂ são apolares.
- Combinada a diminuição de entropia, faz com que esses gases sejam muito pouco solúveis.
- Por isso, alguns organismos tem moléculas carregadores para absorver e transportar O₂ (hemoglobina e mioglobina).
- CO₂ forma ácido carbônico (H₂CO₃) que se dissocia em íons carbonato/bicarbonato, solúveis.

TABLE 2-3 Solubilities of Some Gases in Water

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

Ionização da água

- A água tem uma (fraca) tendência a se dissociar.
- Como prótons não existem sozinhos em solução, eles imediatamente se associam a outra molécula de H₂O formando o íon hidrônio (H₃O⁺).
- A ionização da água pode ser confirmada dada sua (baixa) condutividade elétrica.



Ionização da água: Kw

- A constante de equilíbrio da água é:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

- Considerando que água pura a 25°C tem uma concentração de 55.5 M (1.000 g/L dividido por 18,015 g/mol), então:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{55.5 \text{ M}}$$

- Rearranjando a equação, temos o produto iônico da água (K_w):

$$(55.5 \text{ M})(K_{\text{eq}}) = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

- Sabendo-se que o K_{eq} da água a 25°C é de $1,8 \times 10^{-16} \text{ M}$, então:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = (55.5 \text{ M})(1.8 \times 10^{-16} \text{ M}) \\ = 1.0 \times 10^{-14} \text{ M}^2$$

- Assim, o produto iônico da água K_w ($[\text{H}^+][\text{OH}^-]$) será sempre igual a 10^{-14} M^2 .

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}^+]^2$$

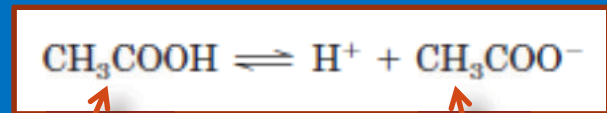
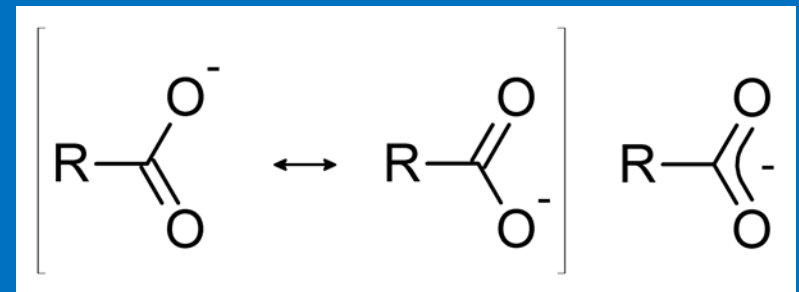
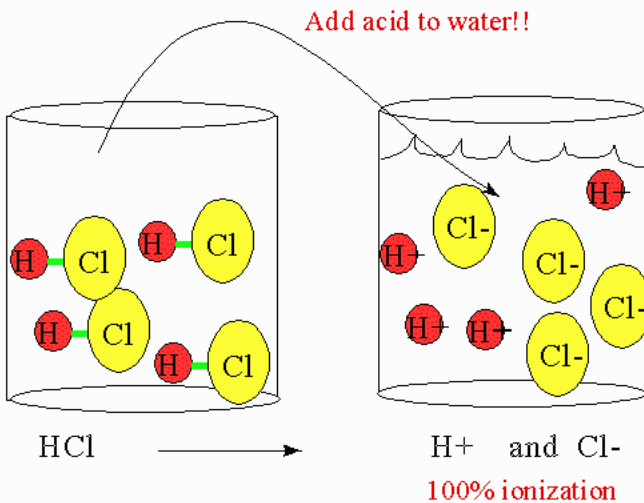
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1 \times 10^{-14} \text{ M}^2}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$$

Ácidos e bases, fortes e fracas

- Pela definição de Brønsted-Lowry, ácidos são definidos com doadores de prótons, e as bases de aceptoras de prótons.
- HCl, H₂SO₄, HNO₃, NaOH, KOH, são ácidos ou bases fortes, e se ionizam completamente em água.
- Porém, os ácidos e bases fracas (aquelas que não se ionizam por completo em água) são de maior interesse para a bioquímica.

Strong acids completely dissociate in water.

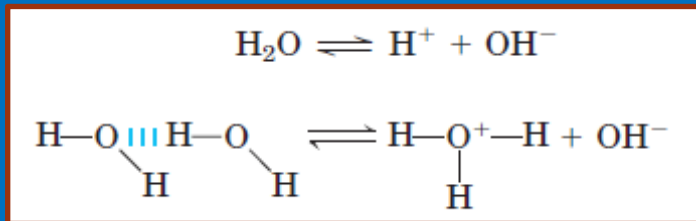


ácido

base conjugada

Ácidos e bases e a ionização da H₂O

- Quando um ácido é adicionado à água, o H⁺ liberado altera a ionização da água
- Isto porquê: $[H^+][OH^-] = K_w$ ou seja, o produto das concentrações [H⁺] x [OH⁻] é sempre = Kw
- Para manter a relação Kw constante, se [H⁺] aumenta então [OH⁻] tem que diminuir proporcionalmente
- O mesmo vale para bases fortes: se a concentração de [OH⁻] aumenta, a de [H⁺] tem que diminuir na mesma proporção



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

A escala de pH e as concentrações de H⁺ e OH⁻

- O produto iônico da água (K_w) é a base para a escala de pH, que é uma forma conveniente de expressar a concentração de H⁺ (e portanto, de OH⁻) em qualquer solução, na faixa de 1M de H⁺ e 1M de OH⁻.

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

- O símbolo “p” representa o ‘*logaritmo negativo de*’. Para uma concentração de 1x10⁻⁷ M de H⁺, teremos:

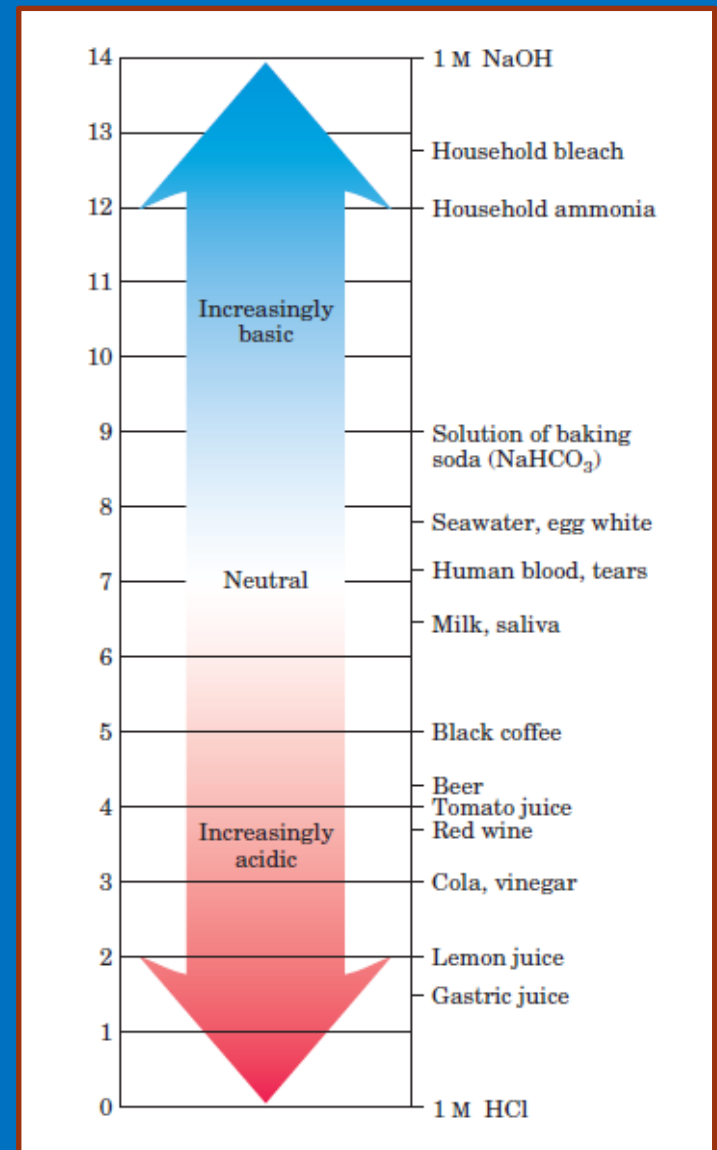
$$\begin{aligned}\text{pH} &= \log \frac{1}{1.0 \times 10^{-7}} = \log (1.0 \times 10^7) \\ &= \log 1.0 + \log 10^7 = 0 + 7 = 7\end{aligned}$$

TABLE 2-6 The pH Scale

[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

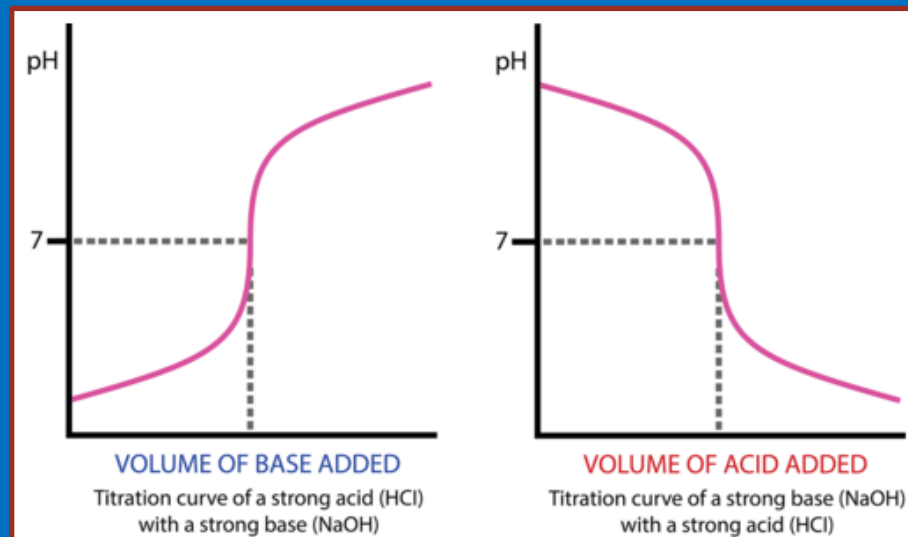
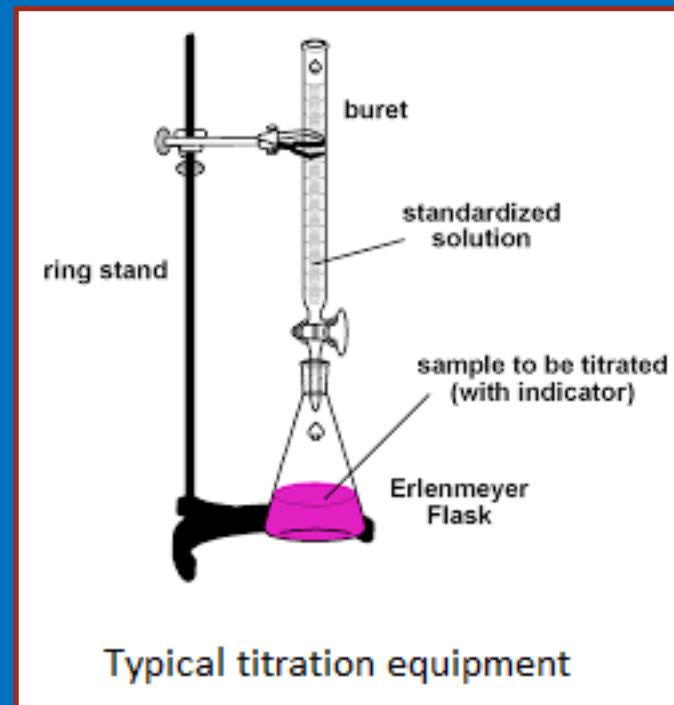
A escala de pH

- Portanto, o valor de 7 para pH neutro não é um valor arbitrário, mas sim um valor absoluto derivado do produto de ionização da água.
- Por coincidência e conveniência, é um valor inteiro.
- É importante notar ainda que é um escala logarítmica e não aritmética.
- Ou seja, coca-cola (pH 3) e vinho tinto (pH 3,7) têm aproximadamente 10.000 vezes mais H^+ do que o sangue (pH 7,4).



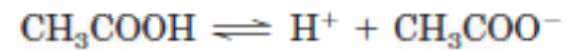
Curva de titulação ácidos e bases fortes

- Tomemos como exemplo o ácido clorídrico (HCl) e a base NaOH
- Quando adicionamos 0,1M de HCl à água o pH será de $-\log[0,1]=1$ (pH = 1)
- Quando adicionamos 0,1M de NaOH à água, o pH será $\log[10^{-13}] = 13$
- Se misturarmos as duas soluções, em volumes iguais, elas se neutralizarão e o pH = 7



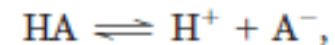
Ácidos e bases fracas: pKa

- Ácidos e bases fracas são substâncias que quando adicionadas à água, se dissociam, parcialmente, liberando H⁺ (ácidos) ou captando H⁺ (bases)
- O conjunto do doador e do acceptor de prótons é conhecido como ácido-base conjugada.
- Ácidos e bases apresentam curvas de titulação diferentes das dos ácidos e bases fortes
- Isto porquê eles não liberam (ou captam) todos os seus prótons (H⁺)



ácido

base conjugada

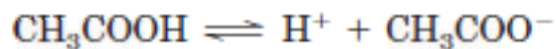


$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_{\text{a}}$$

$$\text{p}K_{\text{a}} = \log \frac{1}{K_{\text{a}}} = -\log K_{\text{a}}$$

Ácidos e bases fracas: pKa

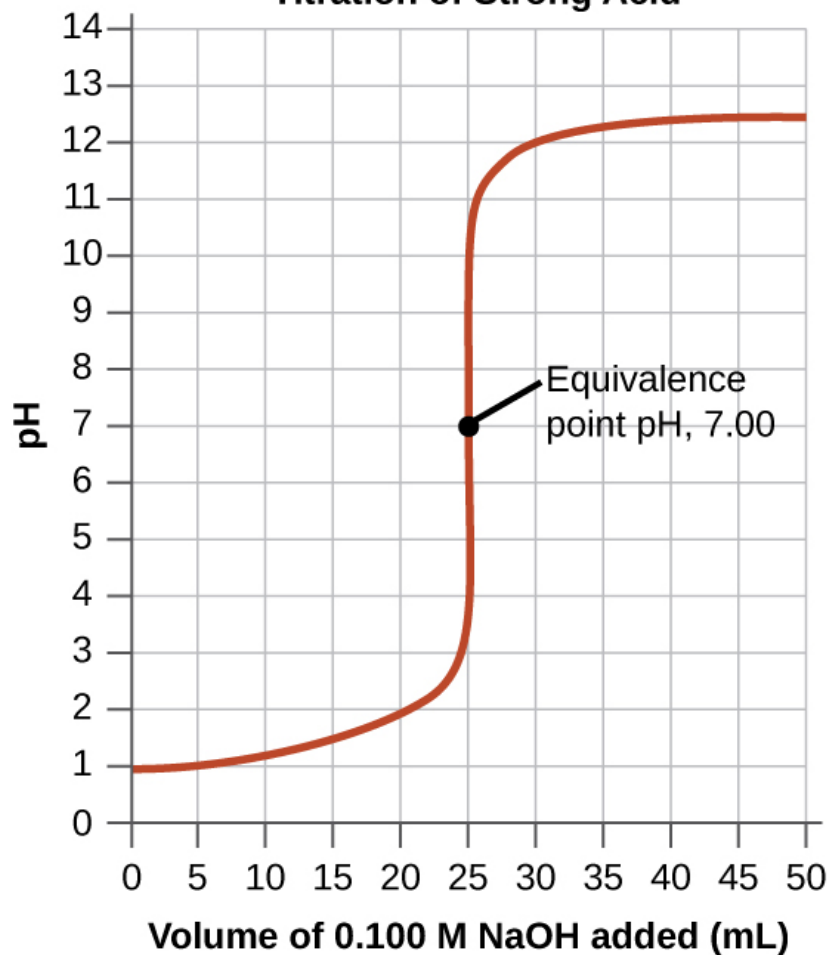
- Ácidos e bases fracas são substâncias que quando adicionadas à água, se dissociam



ácido

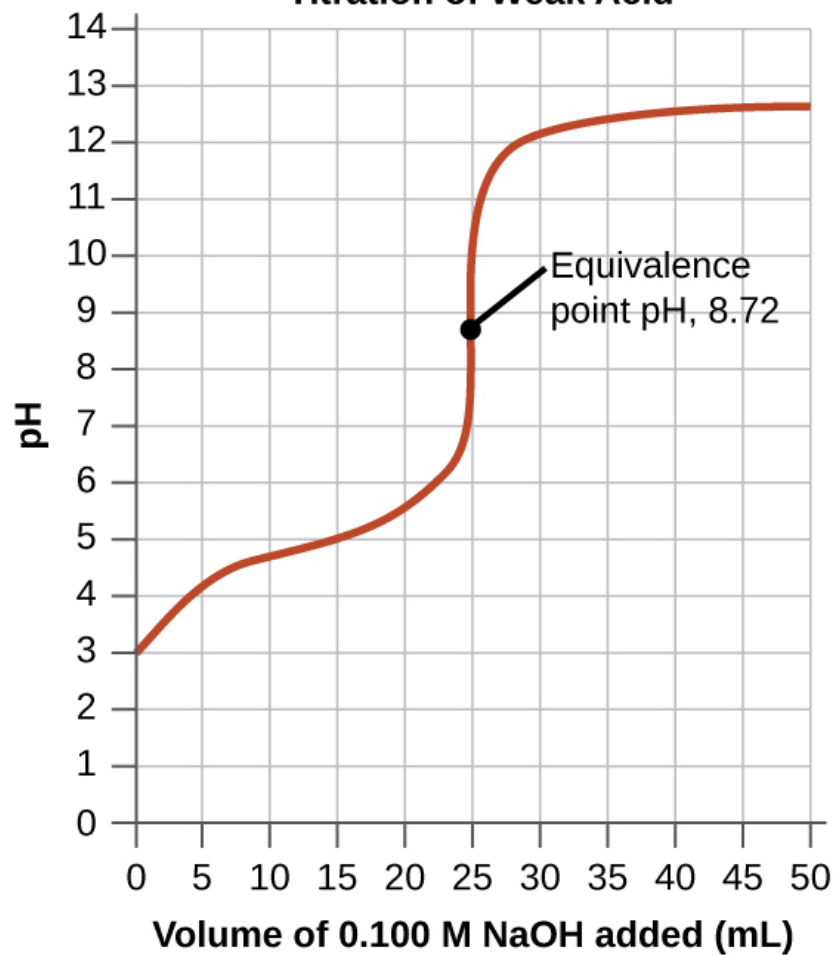
base conjugada

Titration of Strong Acid



(a)

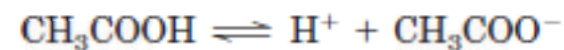
Titration of Weak Acid



(b)

Ácidos e bases fracas: pKa

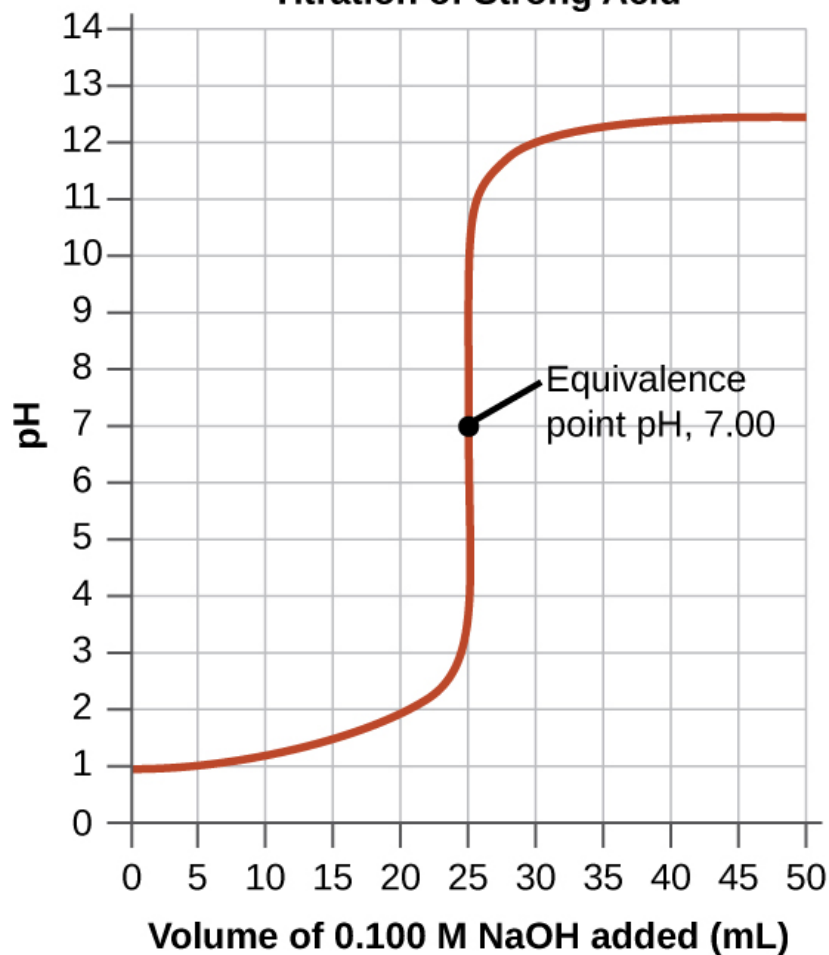
- Ácidos e bases fracas são substâncias que quando adicionadas à água, se dissociam



ácido

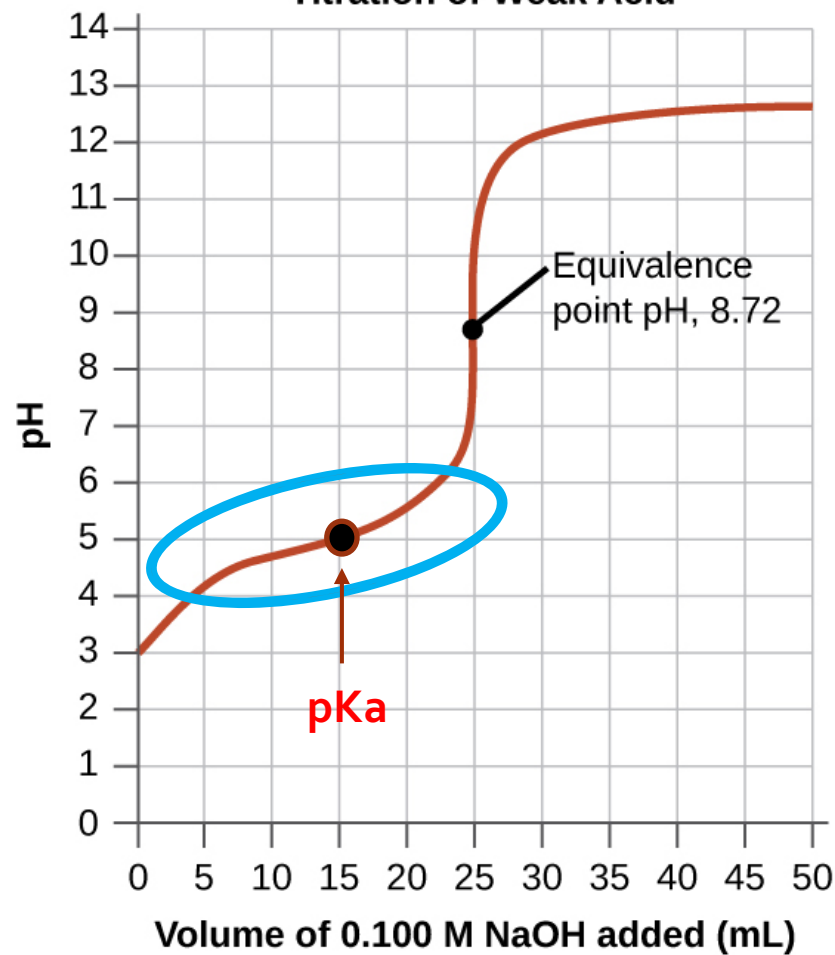
base conjugada

Titration of Strong Acid



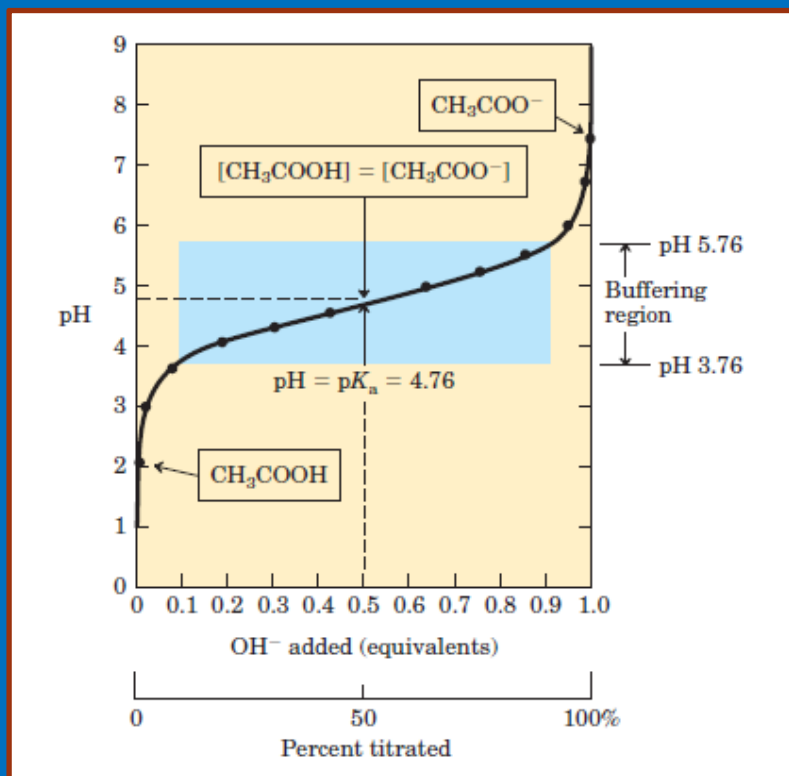
(a)

Titration of Weak Acid



(b)

Curva de titulação e a equação de Hasselbalch



Hasselbalch equation can be derived as follows:

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

First solve for [H⁺]:

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

Then take the negative logarithm of both sides:

$$-\log [H^+] = -\log K_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Substitute pH for $-\log [H^+]$ and pK_a for $-\log K_a$:

$$pH = pK_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Now invert $-\log [HA]/[A^-]$, which involves changing its sign, to obtain the Henderson-Hasselbalch equation:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (2-9)$$

Stated more generally,

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{proton acceptor}]}{[\text{proton donor}]}$$

This equation fits the titration curve of all weak acids and enables us to deduce a number of important quantitative relationships. For example, it shows why the pK_a of a weak acid is equal to the pH of the solution at the midpoint of its titration. At that point, [HA] equals [A⁻], and

$$pH = pK_a + \log 1 = pK_a + 0 = pK_a$$

Ácidos e bases conjugadas de interesse biológico

Monoprotic acids

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

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

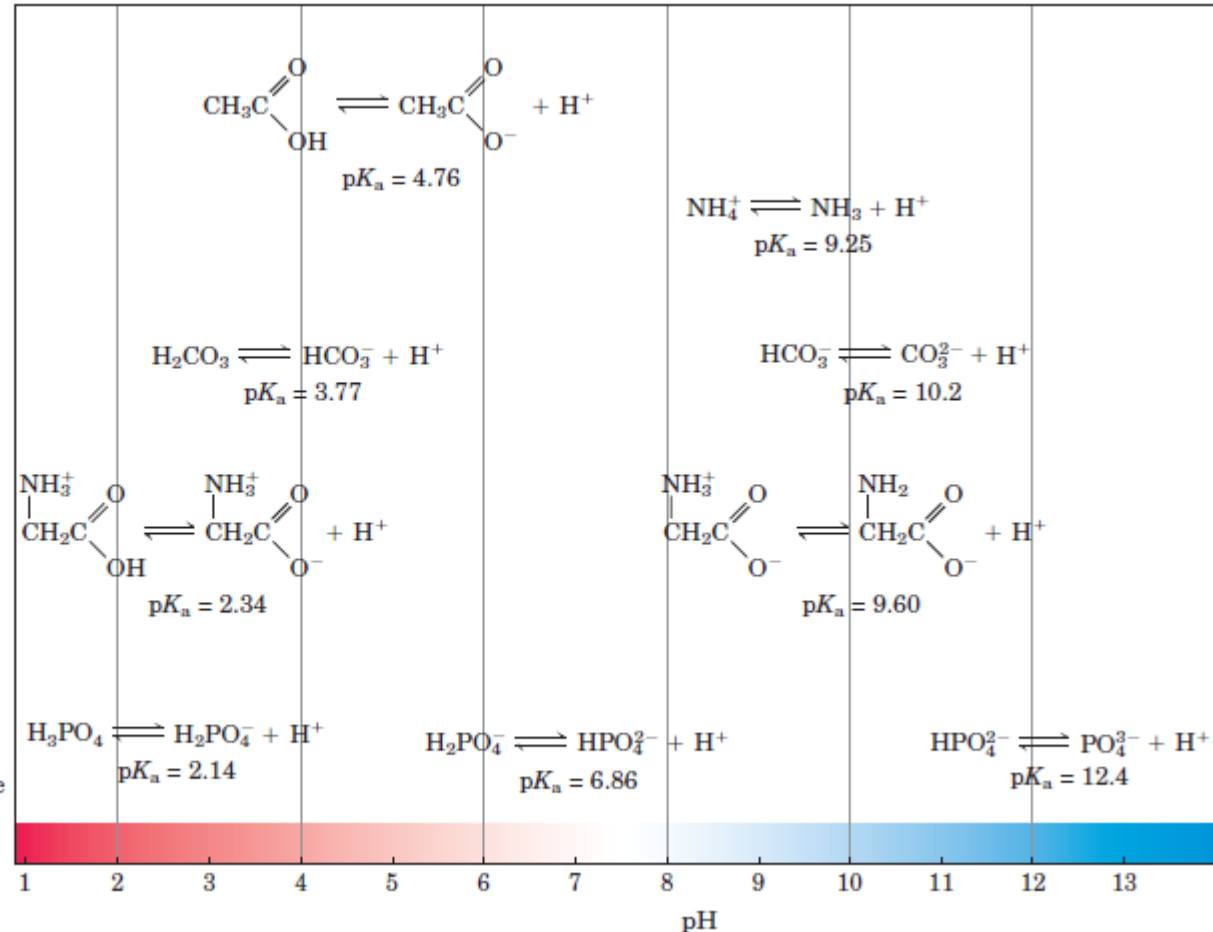
Diprotic acids

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

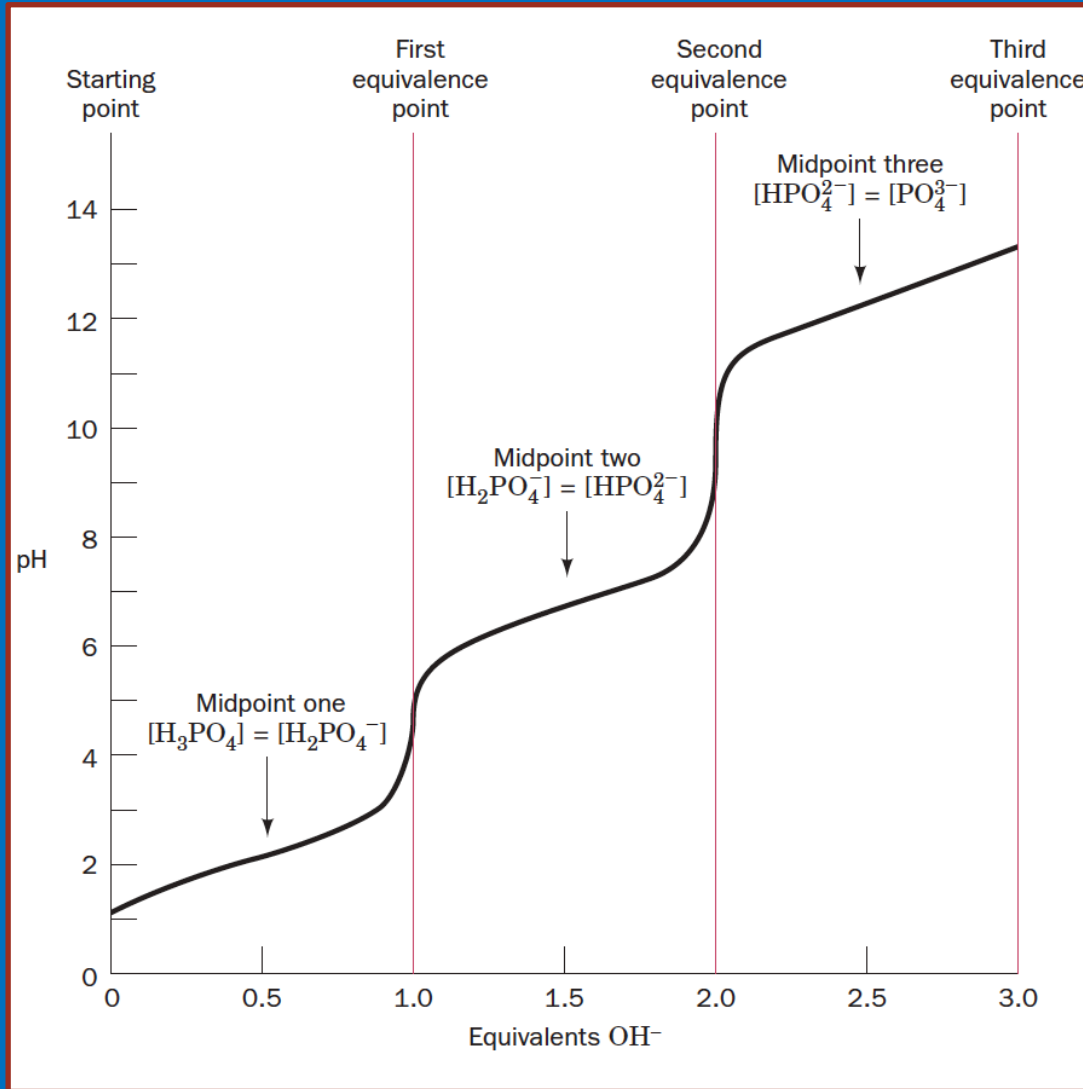
Glycine, carboxyl
($K_a = 4.57 \times 10^{-3} \text{ M}$);
Glycine, amino
($K_a = 2.51 \times 10^{-10} \text{ M}$)

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



Ácidos com 3 pKa (ácidos fosfórico)



A importância do pH nos sistemas biológicos

- Os sistemas biológicos mantêm o pH do meio (intracelular e de fluídos biológicos, por exemplo) muito bem controlado
- Um exemplo do que acontece quando há uma mudança de pH no leite
- A coalhada e os queijos são produtos da precipitação das proteínas do leite por causa da mudança do pH
- Isto desestabiliza as macromoléculas, fazendo com que elas precipitam no meio

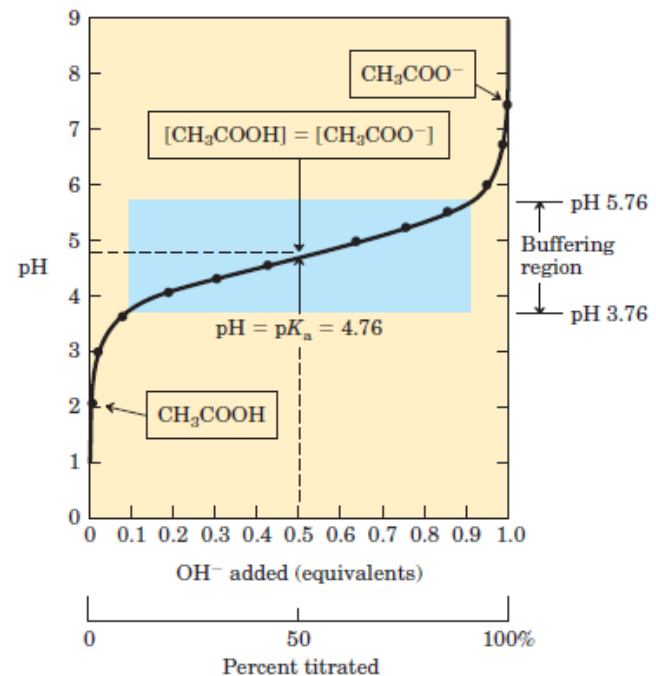
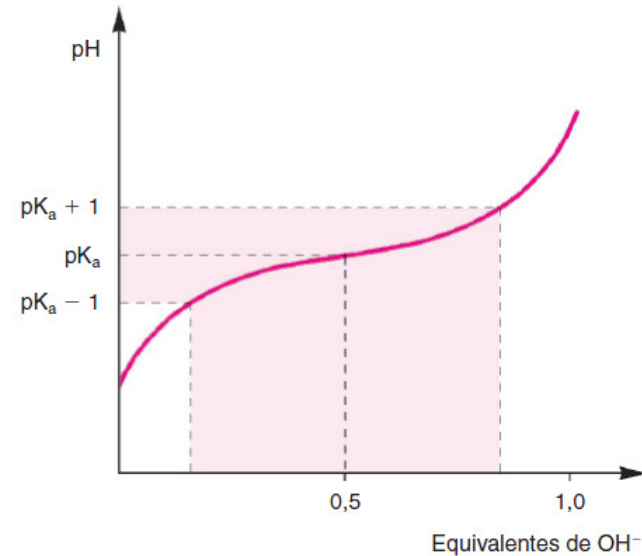


Como manter o pH constante num sistema biológico?



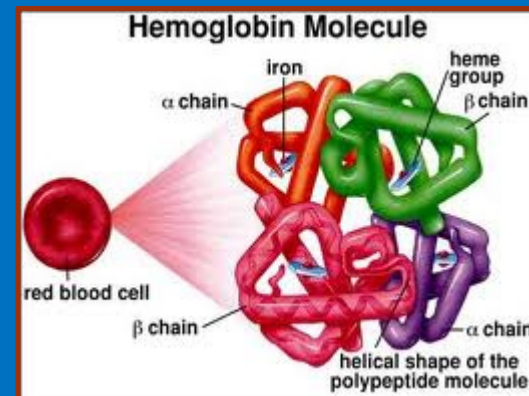
Tampões

- Tampões são soluções aquosas que resistem a alterações de pH quando pequenas quantidades de ácidos (H^+) ou bases (OH^-) são adicionados ao sistema.
- A faixa ótima de tamponamento é mais ou menos 1 ponto do pKa ou pKb do ácido ou base fraca



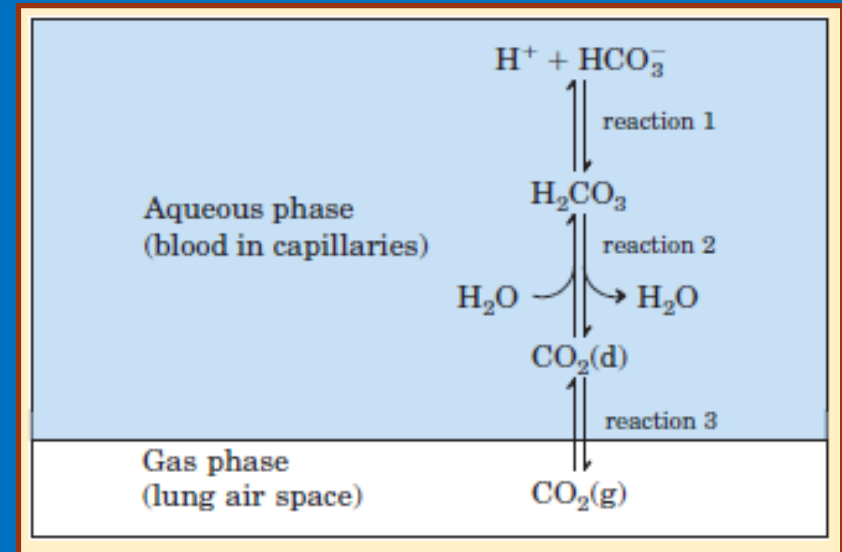
Tampões em sistemas biológicos

- O oxigênio é essencial para a vida.
- Oxigênio e outros gases de importância biológica são pouco solúveis em água e precisam ser transportados.
- Os seres vivos superiores desenvolveram sistemas para lidar com esses desafios.
- Em humanos e outros organismos vertebrados, os gases são absorvidos nos pulmões e distribuídos pelo organismo por uma sofisticada rede vascular.
- Células e moléculas especializadas para tal foram selecionadas ao longo da evolução.
- Para que funcione, é imprescindível o controle de pH em todas as etapas do sistema.

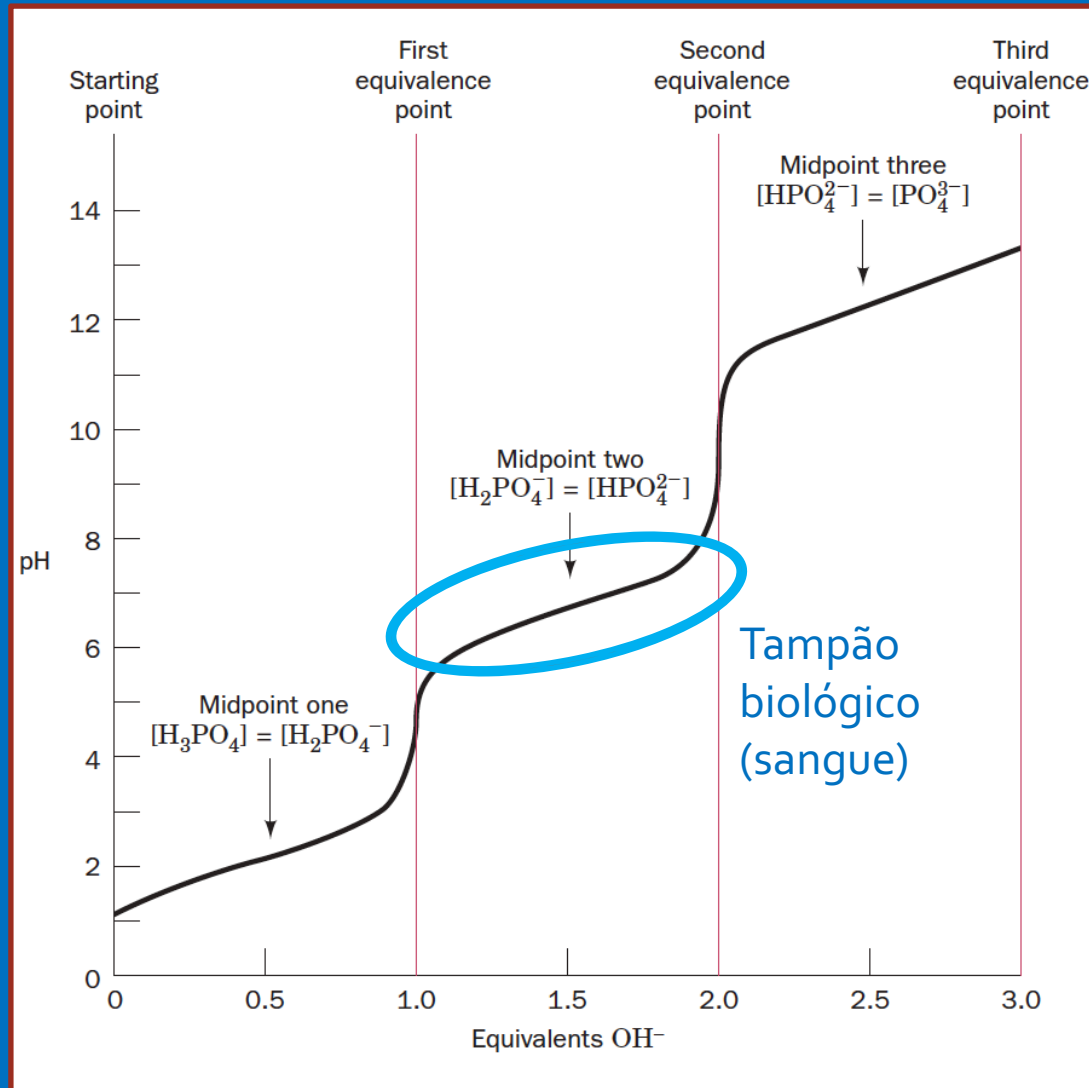


O tampão bicarbonato e a respiração

- O pH do sangue é mantido cuidadosamente em 7,4 e variações (mesmo pequenas) podem ter consequências metabólicas importantes.
- O íon bicarbonato é um dos principais tampões no plasma e derivado do ácido carbônico, formado pela reação do CO₂ com a H₂O.
- O íon bicarbonato resultante permite a transferência do CO₂ (insolúvel) formado nos tecidos para os pulmões, onde é liberado e excretado.
- A concentração de bicarbonato é dependente da concentração de ácido carbônico, que por sua vez, é dependente da concentração de CO₂.
- Assim, quando [CO₂] está elevado, a reação se desloca para a formação de bicarbonato (solúvel). Quando a pressão parcial de CO₂ é baixa, a [HCO₃⁻] diminuí, formando CO₂ que pode ser liberado (pulmões).



Ácido fosfórico é um tampão biológico



O tampão bicarbonato e o ciclo do CO₂ na natureza

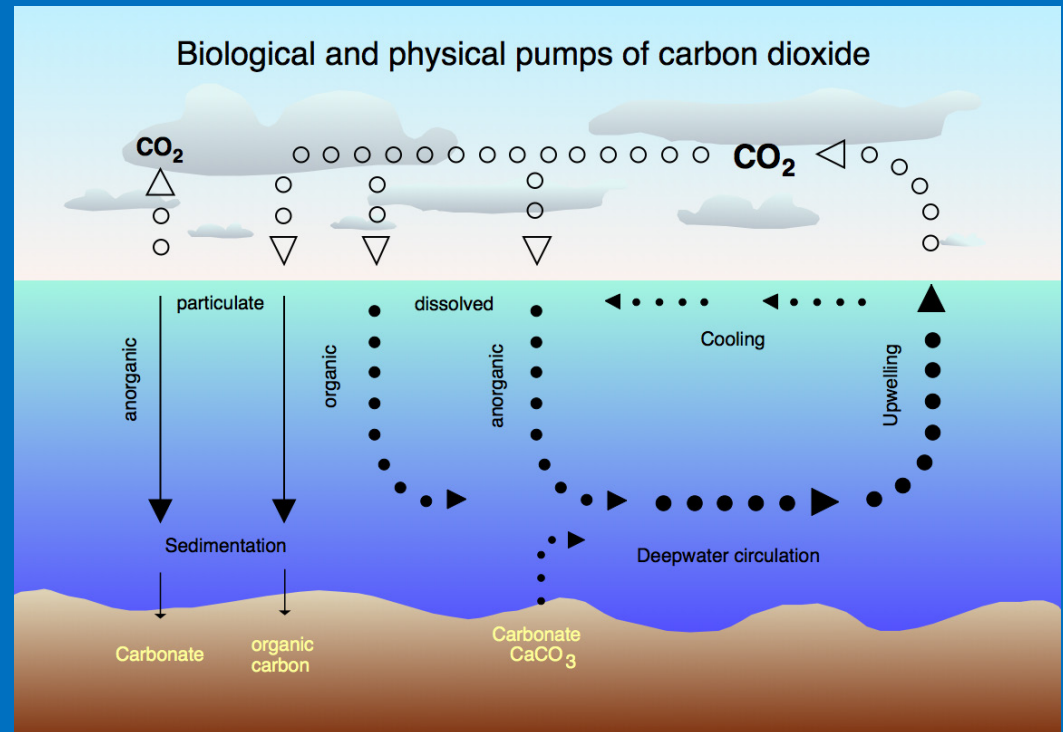
- O ciclo do CO₂ trata da distribuição deste gás na atmosfera, biomassa e oceanos/rios.

- Lembre-se a reação:



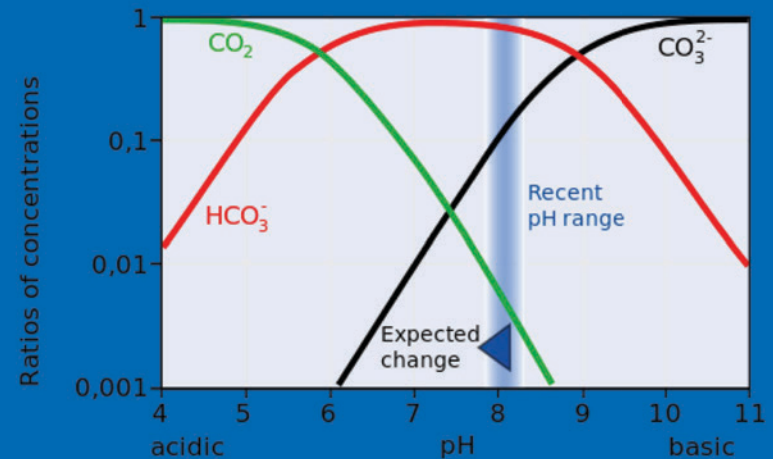
- Ou seja, com o aumento na liberação de CO₂ na atmosfera, haverá um aumento no CO₂ dissolvido no oceano

- Isto irá resultar na acidificação dos oceanos



O tampão bicarbonato e o ciclo do CO₂ na natureza

- Com o aumento do pH e a concentração de íons CO₃²⁻ dissolvido na água, diminuem. Há um aumento de íons HCO₃⁻
- Com isso, há uma redução na formação de CaCO₃ (insolúvel) e essencial para o processo de formação das conchas de diversos organismos



The pteropod, or “sea butterfly”, is a tiny sea creature about the size of a small pea. Pteropods are eaten by organisms ranging in size from tiny krill to whales and are a major food source for North Pacific juvenile salmon. The photos below show what happens to a pteropod’s shell when placed in sea water with pH and carbonate levels projected for the year 2100. The shell slowly dissolves after 45 days. *Photo credit: David Liittschwager/National Geographic Stock. Used with permission. All rights reserved. [National Geographic Images](#).*

Bibliografia

- Leiam o capítulo 1 (Cellular foundations) e 2 (Water) do Lehninger – Princípios de Bioquímica

OU

- Capítulo 1 (Sistema tampão) do livro Bioquímica Básica (Marzzoco e Torres)
- **Exercícios para CASA:** Exercícios 3 e 10 do livro Bioquímica Básica (Marzzoco e Torres). Solução na próxima aula

Exercício 2

2) a) Qual o pH das soluções 0,1 M dos ácidos fortes HCl e HNO₃? b) Usar a equação Henderson-Hasselbach para calcular o grau de dissociação dos ácidos fracos i) H₂S (K_a=1x10⁻⁷) e ii) ácido acético (K_a=2x10⁻⁵) em soluções 0,1 M. Qual o respectivo pH dessas soluções?

$$K_a = [H] \cdot [A] / [HA] = 2 \times 10^{-5}$$

$$[H] = [A] = x$$

$$[HA] = 0.1 - x$$

Então:

$$x^2 / (0.1 - x) = 2 \times 10^{-5}$$

$$2 \times 10^{-5} \times 0.1 - 2 \times 10^{-5} x = x^2$$

$$x^2 + 2 \times 10^{-5} x - 0,000002 = 0$$

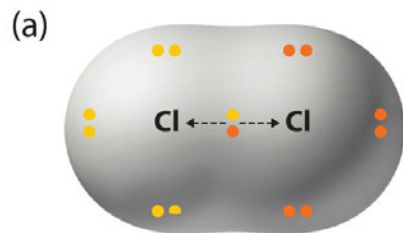
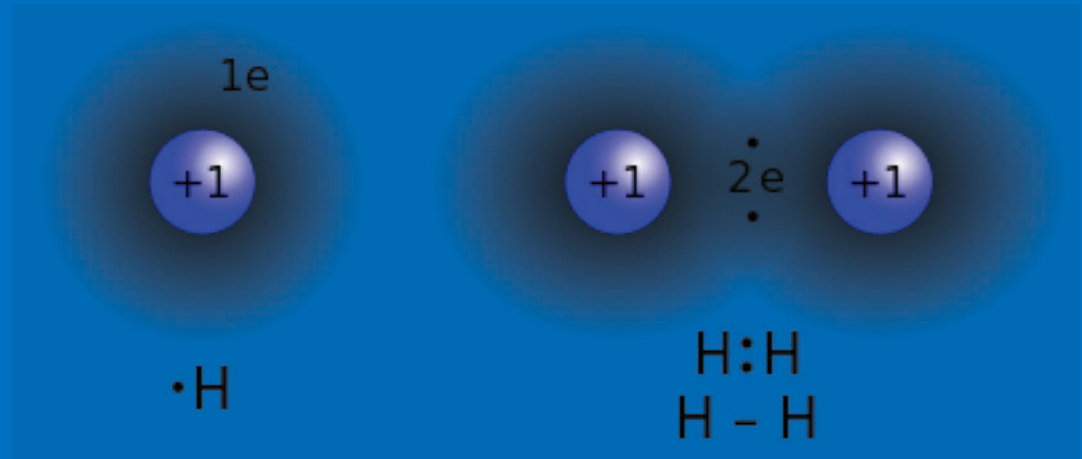
$$x = 0.0014042$$

$$1 / \log (0.0014042) = \mathbf{2.85}$$

$$\text{pH} = 2 \times 10^{-5} + \log [A] / [HA] = -\log(2 \times 10^{-5}) + \log (0.0014042 / 0.1 - 0.0014042) = 4.6989 - 1,8477 = \mathbf{2.85}$$

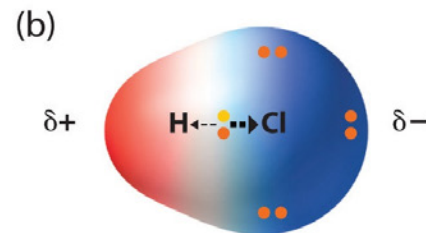
Ligação covalente e ligação iônica

- Uma ligação covalente é o compartilhamento de elétrons entre dois átomos, preenchendo seus orbitais



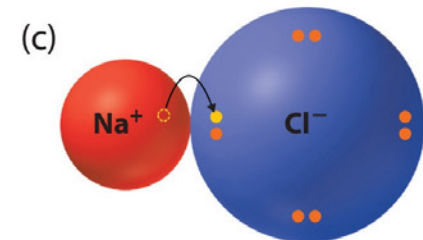
Nonpolar covalent bond

Bonding electrons shared equally between two atoms. No charges on atoms.



Polar covalent bond

Bonding electrons shared unequally between two atoms. Partial charges on atoms.



Ionic bond

Complete transfer of one or more valence electrons. Full charges on resulting ions.