



PQI 3221:
CINÉTICA QUÍMICA E PROCESSOS AMBIENTAIS

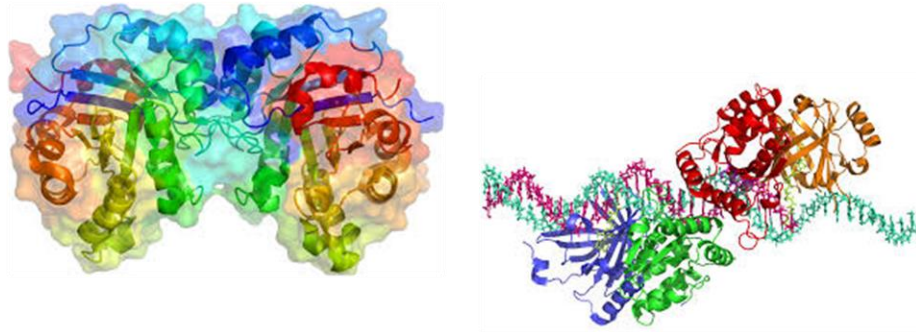
AULA 20

CINETICA ENZIMATICA

Enzimas

Enzimas são catalisadores biológicos que atuam sobre reações pouco espontâneas as quais, exatamente por isso, são em alguns casos muito lentas

As enzimas são formadas por longas cadeias de moléculas pequenas, chamadas de aminoácidos. Estas são, portanto, um tipo de proteína com atividade catalítica, encontrada na natureza e em todos os seres vivos



3

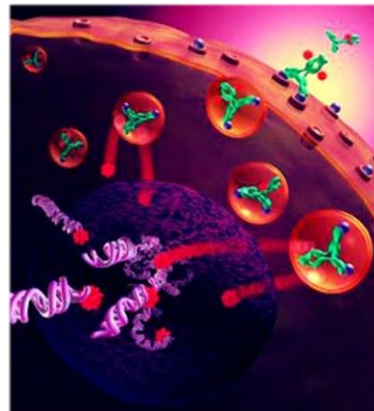
Enzimas

Em linhas bastante gerais, pode-se dizer que a função das enzimas é viabilizar a atividade das células, quebrando moléculas, ou juntando-as, para formar novos compostos

A singularidade das enzimas decorre do elevado grau de especificidade do substrato sobre o qual atuam. Algumas enzimas chegam a ser específicas para um determinado tipo de ligação química.

Por exemplo:

a α -amilase que está presente na saliva, tem, unicamente, a capacidade de romper ligações do tipo α -1,4 de moléculas de amido



De maneira geral, pode-se dizer que toda enzima é uma proteína, mas nem toda proteína é uma enzima

4

Enzimas

Também de forma bastante ampla, pode-se subdividir as enzimas em seis categorias:

- **Hidrolases:** associam moléculas de água para promoverem quebra de ligações covalentes;
- **Isomerases:** que são aproveitadas na conversão de substâncias isoméricas;
- **Ligases:** formam novas moléculas por meio da união de duas (ou mais) já preexistentes;
- **Liasas:** removem moléculas de H_2O , NH_3 e CO_2 também via ruptura de ligações covalentes;
- **Oxidoreduases:** efetuam oxirredução ao incentivar (ou promover) transferência de elétrons;
- **Transferases:** transferem grupos funcionais de uma molécula para outra.

5

Enzimas

A habilidade com que uma enzima é capaz de ser ligar a determinado substrato é denominada “atividade biológica”. Esta depende de aspectos tais como:

- Estrutura da enzima;
- Número de cadeias peptídicas que a constituem (geradas a partir de ligações peptídicas, ou seja, da fusão entre duas moléculas quando o grupo carboxila ($RCOOH$) de uma molécula reage com o grupo amina [$R_1NR_2R_3$] de outra);
- Arranjo dessas cadeias na molécula;
- Natureza do substrato;
- Natureza do grupo prostético (orgânico, como açúcar ou vitamina; ou inorgânico, como um metal). Um grupo prostético pode ser definido como o conjunto de componentes de natureza não-proteica existente em proteínas conjugadas (que liberam por hidrólise outros componentes químicos em adição aos aminoácidos) que é essencial para a atividade biológica das mesmas

6

Enzimas

São características importantes das enzimas:

- a) O fato de serem produtos biológicos naturais
- b) Apresentarem alto grau de especificidade
- c) Proporcionar reações de baixo custo e seguras
- d) Possuem mecanismo de “*turnover*”, desempenhando a mesma função consecutivamente sem serem consumidas no processo. O *turnover* abrange a renovação (ou substituição) de uma substância biológica, bem como, a troca de material entre diferentes “compartimentos”. Em relação à proteína, o termo é usado para descrever sua síntese, ou degradação.
- e) Serem altamente eficientes, acelerando a velocidade das reações catalisadas
- f) Serem econômicas, reduzindo a energia de ativação necessária para a reação catalisada
- g) Em geral, serem biodegradáveis, sendo o lodo residual de sua atuação reciclado como biofertilizante
- h) Serem atóxicas
- i) Necessitarem de condições brandas para desempenhar seu papel

7

Comparação: Enzimas vs. Catalisadores Químicos Convencionais

Característica	Enzimas	Catalisadores Químicos
Especificidade ao substrato	alta	baixa
Natureza da estrutura	complexa	simples
Sensibilidade à T e pH	alta	baixa
Condições de reação (T, P e pH)	suares	drástica (geralmente)
Custo de obtenção (isolamento e purificação)	alto	moderado
Natureza do processo	batelada	contínuo
Consumo de energia	baixo	alto
Formação de subprodutos	baixa	alta
Separação catalisador/ produtos	difícil/cara	simples
Atividade Catalítica (temperatura ambiente)	alta	baixa
Presença de cofatores	sim	não
Estabilidade do preparado	baixa	alta
Energia de Ativação	baixa	alta
Velocidade de reação	alta	baixa

8

Enzimas e Energia de Ativação

Assim como já vimos antes as enzimas podem ser conceituadas como catalisadores biológicos. Termodinamicamente falando elas atuam reduzindo seletivamente a E_a das reações químicas vitais

Neste contexto, E_a corresponde a energia mínima necessária para que uma molécula de substrato (S) alcance o estado de transição (ou complexo ativado) $S^{\ddagger}P^*$ e daí tornar-se um produto P

A velocidade da reação $S \rightarrow P$ é tal que:

$$r = f[(n^\circ \text{ de moléculas de } S \text{ que alcançam o estado de transição})/(\text{unidade de tempo})]$$

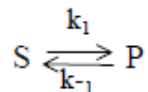
Uma reação catalisada por enzimas, que ocorre a 25°C, pode processar certo substrato entre 10^8 e 10^{11} vezes mais rapidamente que se a mesma reação não fosse catalisada

Enzimas **não** afetam o ΔG (energia livre de Gibbs), ou k_{eq} de uma reação. Elas apenas aceleram a velocidade que lhe permitirá alcançar este estado

9

Enzimas e Energia de Ativação

De modo trivial – ou seja, admitindo que S se converta em P sem que se estabeleça um mecanismo de reação para isso –, bem como, exatamente na condição de equilíbrio, as reações em ambos os sentidos são iguais



Então, nesta mesma condição pode-se dizer que: $r_f = r_d = k_1 \cdot [S] = k_{-1} \cdot [P]$

$$K_{eq} = \frac{[P]}{[S]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Onde:

v_f = velocidade de formação do produto P

v_d = velocidade de dissociação do produto P

$[S]$ = concentração de substrato S

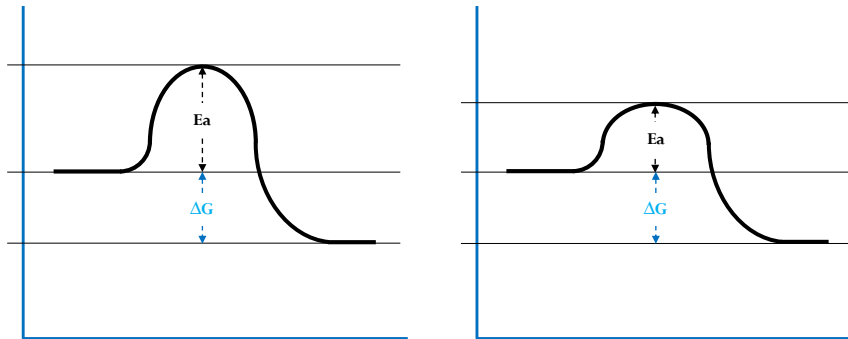
$[P]$ = concentração de produto P

10

Enzimas e Energia de Ativação

Na presença de uma enzima apropriada, k_1 e k_{-1} se elevam na mesma proporção. Ou seja, se por exemplo k_1 aumenta de 10^6 vezes, o valor de k_{-1} deve também aumentar de 10^6 vezes.

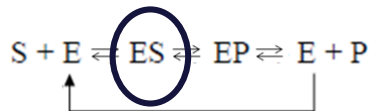
Nesse contexto, os valores de ΔG e de k_{eq} permanecem invariáveis



11

Sítio Ativo

As funções essenciais do sítio ativo são de ligação e catalise. A sequência total de uma reação enzimática (ou seja, tal como ocorre na prática e quando o mecanismo é de fato considerado) pode ser descrita como:



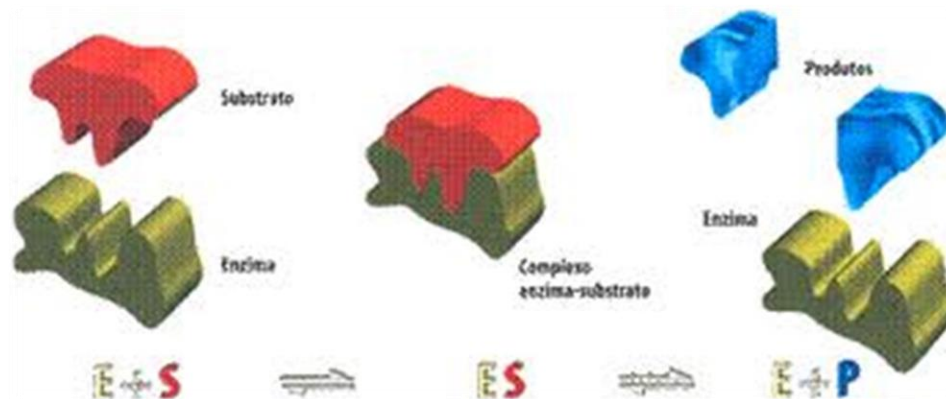
Olhando por esse lado, muito embora a enzima participe da sequência da reação, ela ‘*não sofre*’ qualquer transformação. Sendo assim, apenas poucas moléculas de E são capazes de catalisar a conversão de milhares de moléculas de S em outras tantas de P .

A existência de um complexo enzima-substrato, ES , foi deduzida. Essa constatação se baseia no:

- a) Grau (elevado) de especificidade apresentado pelas enzimas;
- b) Perfil da curva de velocidade contra concentração de substrato;
- c) Fato de que os substratos (frequentemente) protegem as enzimas de inativação.

12

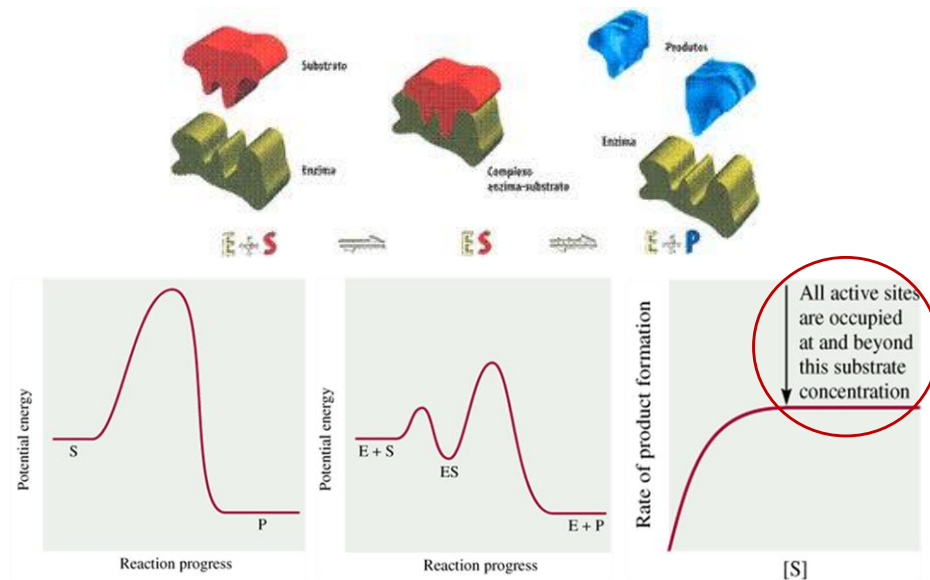
Modelo “Chave-Fechadura”



Emil Fischer (1894): enzima possui uma região chamada sítio ativo, a qual é complementar em tamanho, forma e natureza química à molécula de substrato. Assim, poderão apenas encaixar na enzima, substratos com forma complementar da do sítio ativo

13

Modelo “Chave-Fechadura”



14

Modelo “Encaixe induzido”



Daniel Koshland (1958): ao ligar-se à enzima o substrato provoca uma mudança em sua estrutura de modo que aminoácidos do centro ativo se adaptariam, formando um centro ativo complementar do substrato. Por analogia, o substrato atua como uma ‘mão’ que ao calçar uma “luva” vai provocar alteração na sua forma