

Disciplina QBQ1151: Introdução à Bioquímica
Química Noturno

Introdução ao Metabolismo

Marcelo S. da Silva

14/08/2023

Introdução ao Metabolismo

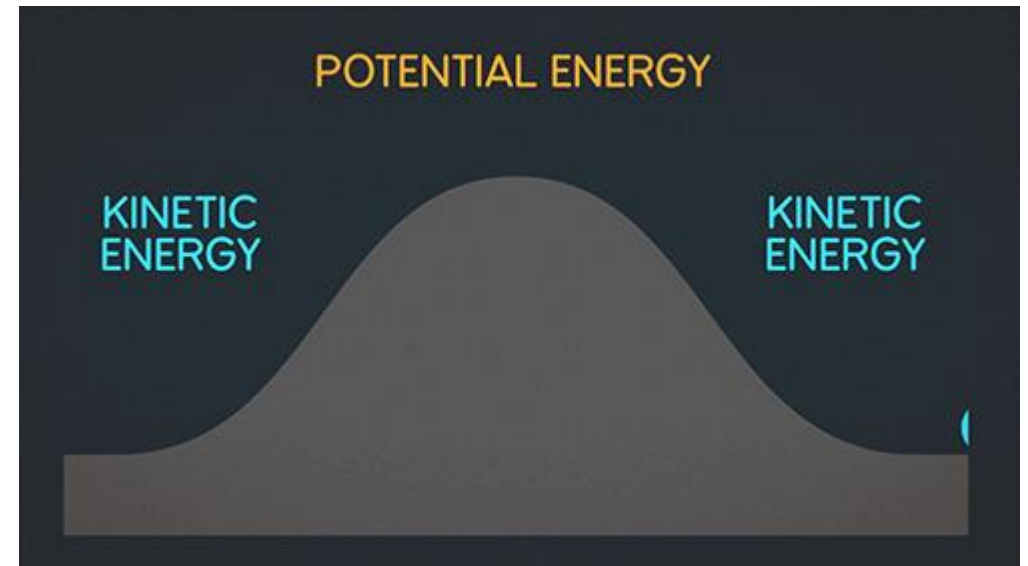
- Termodinâmica (1° e 2° leis);**
- Metabolismo e ATP;**
- Visão geral – Fotossíntese e Metabolismo de Carboidratos;**
- Regulação de vias metabólicas;**
- Curiosidades e Discussão**

Introdução ao Metabolismo

- **Termodinâmica (1° e 2° leis);**
- Metabolismo e ATP;
- Visão geral – Fotossíntese e Metabolismo de Carboidratos;
- Regulação de vias metabólicas;
- Curiosidades e Discussão

Termodinâmica

- **Termodinâmica:** Estudo das formas de transferência de energia que atuam em um sistema. A termodinâmica nos ajuda a entender o fluxo de energia em determinados sistemas.
- **Energia:** capacidade que um corpo, uma substância, uma partícula ou um sistema têm de realizar trabalho.
- Em Bioquímica:
- Sistema = moléculas + solutos
- Aplicações: conformação de proteínas, organização de vias metabólicas, transporte de íons e nutrientes, trabalho mecânico (ex: contração muscular).



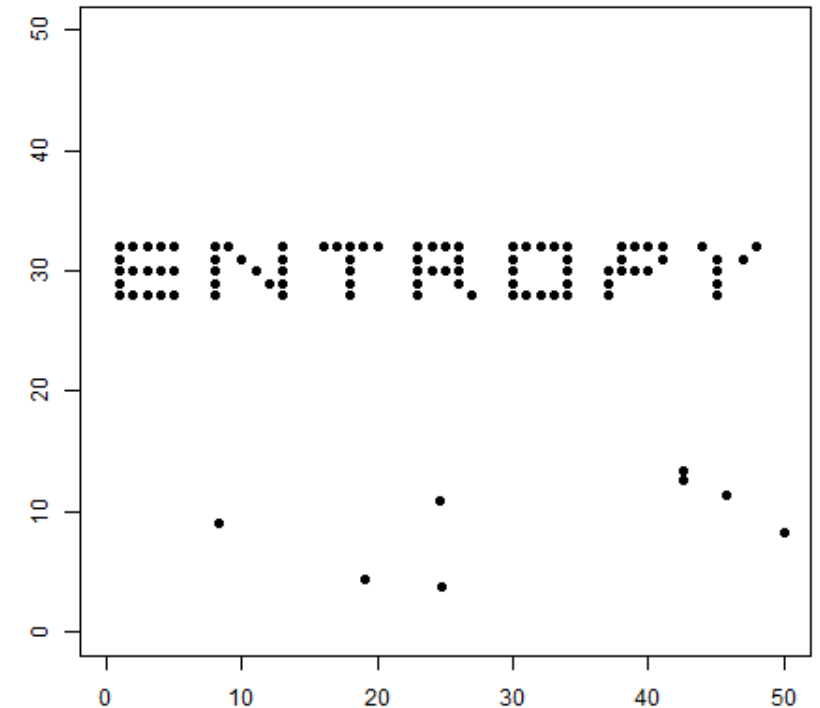
Termodinâmica

- **1º Lei:** Energia não pode ser criada ou destruída (**Conservação de Energia**)
- A energia do universo se mantém constante (exceções têm sido observadas a nível quântico).
- **Entalpia (H):** Informa a quantidade de energia que pode ser transformada em calor durante um processo a pressão constante. (Energia de um sistema)
- Em transformações químicas isobáricas: $H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}} = \Delta H$
- Em sistemas biológicos:
- ΔH = variação de calor: processo exotérmico ΔH negativo
processo endotérmico ΔH positivo
- ΔH não depende do mecanismo de reação.
- ΔH não define se uma reação é espontânea.



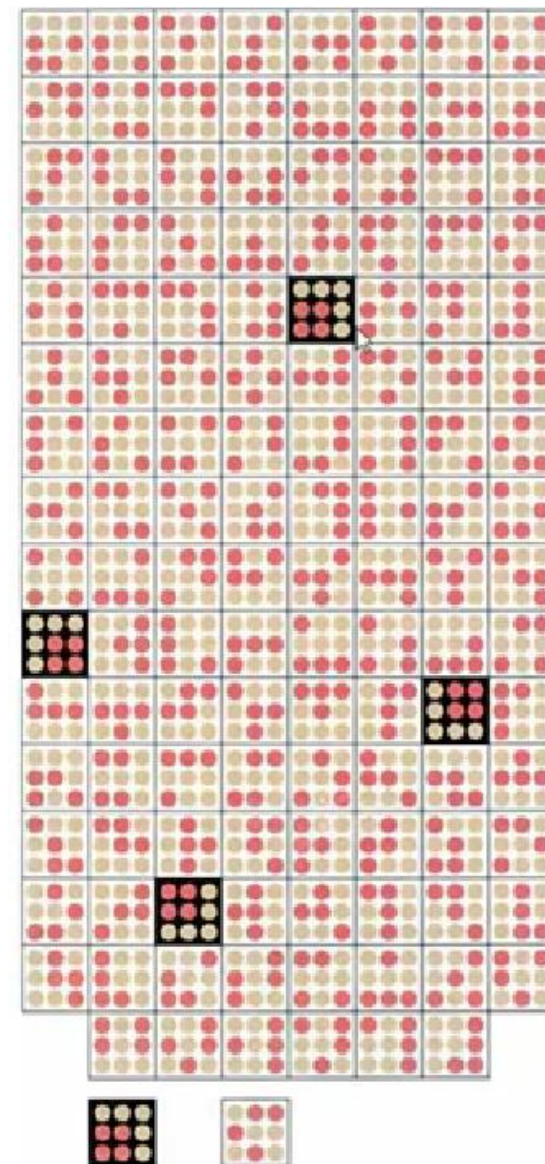
Termodinâmica

- **2º Lei:** Entropia (Tendência à desordem)
- A entropia do universo está sempre aumentando.
- Em um sistema, há uma tendência do fluxo energético fluir em direção a um nível de maior entropia (entropia é espontânea).



Termodinâmica

- **2º Lei:** Entropia (Tendência à desordem)
- Organização nada mais é do que uma pequena fração de possíveis configurações.
- **Entropia (S): desordem**
- Em transformações químicas: $S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}} = \Delta S$
- ΔS = variação de entropia;
- ΔS não define se uma reação é espontânea.



Termodinâmica

Se ΔH (variação de entalpia) e ΔS (variação de entropia) não definem a espontaneidade de uma reação química, qual o critério termodinâmico para um processo ser espontâneo?

Energia Livre de Gibbs (ΔG)

- Até 1883, acreditava-se que a espontaneidade de uma reação era determinada apenas pela variação da entalpia (ΔH) e entropia (ΔS). **Josiah W. Gibbs** propôs que, quando uma reação química espontânea ocorre, parte da energia liberada (reação exotérmica) sempre é utilizada para reorganizar o sistema (reorganizar os átomos). Essa parte de energia depende da temperatura (T) e do nível de desorganização dos átomos (ΔS).
- A partir disso, Gibbs concluiu que a entalpia (energia liberada durante a reação), a entropia e a temperatura são os fatores determinantes para prever a espontaneidade de uma reação. Assim, podemos definir a energia livre de Gibbs (ΔG) como a energia útil de um sistema que resulta da diferença entre a entalpia e a entropia (esta multiplicada pela temperatura), o que resulta na seguinte equação matemática:

$$\rightarrow \Delta G = \Delta H - T.\Delta S$$

Energia Livre de Gibbs (ΔG)

Resumindo:

The diagram shows the equation $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ with the following annotations:

- A red arrow points from the text "Variação de energia livre" to the ΔG term.
- A blue arrow points from the text "Variação de entalpia" to the ΔH term.
- A green arrow points from the text "Variação de entropia" to the ΔS term.
- A black arrow points from the T term down to the text "Temperatura".

- Como a energia livre de Gibbs de reações espontâneas é liberada, uma reação química só é espontânea se o resultado do ΔG for menor que 0.
- A expressão da energia livre de Gibbs só é aceita se a reação estiver sendo realizada sobre pressão e temperatura constantes.

Energia Livre de Gibbs (ΔG)

Resumindo:

The diagram shows the equation $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ enclosed in a black rectangular box. To the left of the equation, the text "Variação de energia livre" is written in red, with a red arrow pointing to the ΔG term. Above the ΔH term, the text "Variação de entalpia" is written in blue, with a blue arrow pointing up to ΔH . Above the ΔS term, the text "Variação de entropia" is written in green, with a green arrow pointing up to ΔS . Below the T term, the text "Temperatura" is written in black, with a black arrow pointing down to T .

$$\text{Variação de energia livre} \leftarrow \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Temperatura

$\Delta G < 0 \rightarrow$ processo exergônico (espontâneo) – **liberação de energia**

$\Delta G > 0 \rightarrow$ processo endergônico (não-espontâneo) – **consumo de energia**

$\Delta G = 0 \rightarrow$ processo em equilíbrio

Importante: ΔG não indica velocidade

ΔG de reações acopladas podem ser somadas

Energia Livre de Gibbs (ΔG)

Para que serve?

The diagram shows the equation $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ with the following annotations:

- A red arrow points from the text "Variação de energia livre" to the ΔG term.
- A blue arrow points from the text "Variação de entalpia" to the ΔH term.
- A green arrow points from the text "Variação de entropia" to the ΔS term.
- A black arrow points from the text "Temperatura" to the T term.

Energia livre de Gibbs (ΔG) serve para prever com mais precisão a espontaneidade de uma reação química.

Introdução ao Metabolismo

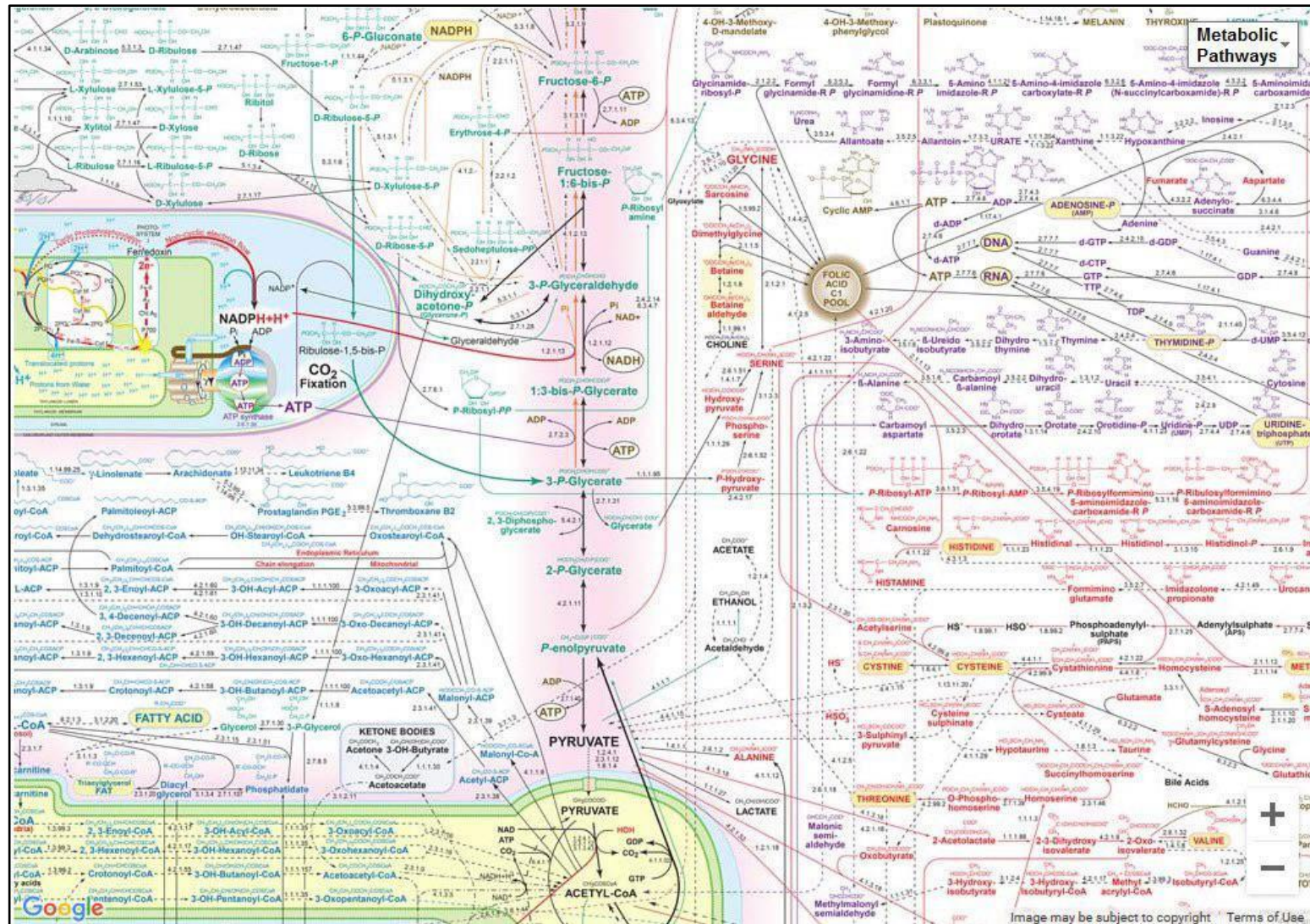
- Termodinâmica (1° e 2° leis);**
- Metabolismo e ATP;**
- Visão geral – Fotossíntese e Metabolismo de Carboidratos;**
- Regulação de vias metabólicas;**
- Curiosidades e Discussão**

Introdução ao Metabolismo

- Termodinâmica (1° e 2° leis);
- **Metabolismo e ATP;**
- Visão geral – Fotossíntese e Metabolismo de Carboidratos;
- Regulação de vias metabólicas;
- Curiosidades e Discussão

Metabolismo

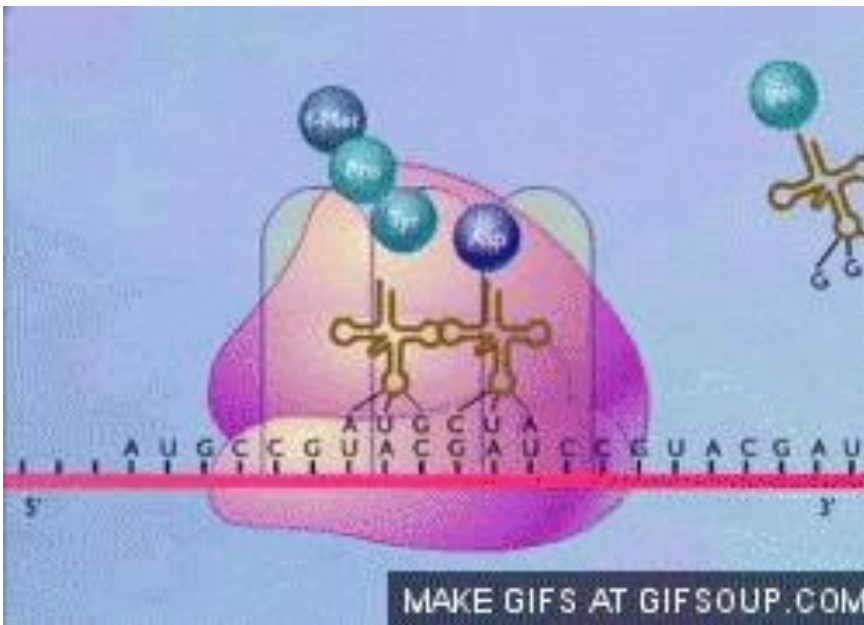
Conjunto dos processos químicos que ocorrem no interior dos organismos para manutenção da vida.



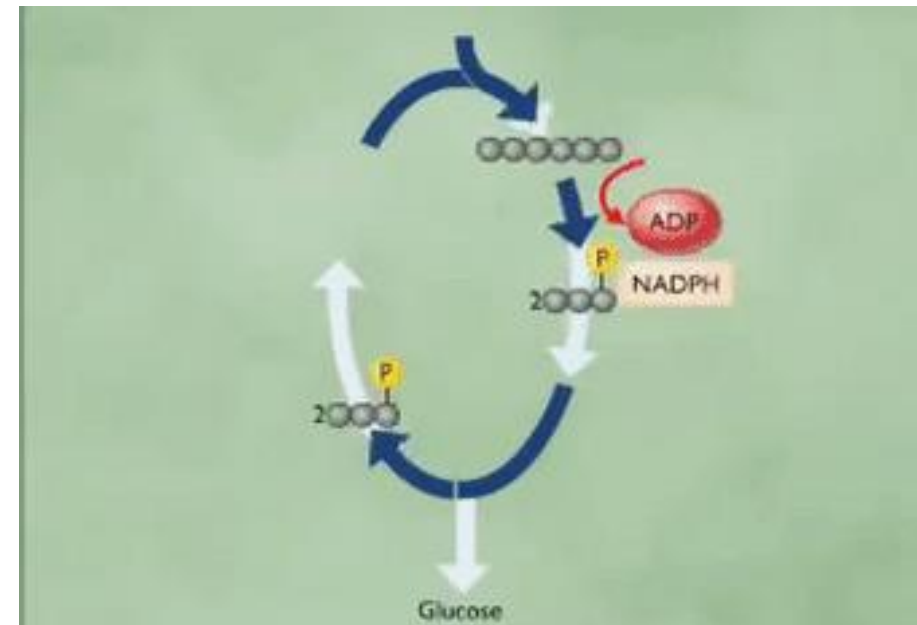
Metabolismo – Conceitos importantes

- **Anabolismo:** Parte do metabolismo que conduz à síntese de moléculas complexas a partir de moléculas mais simples (Biossíntese). Há consumo de energia.

e.g.: Síntese proteica



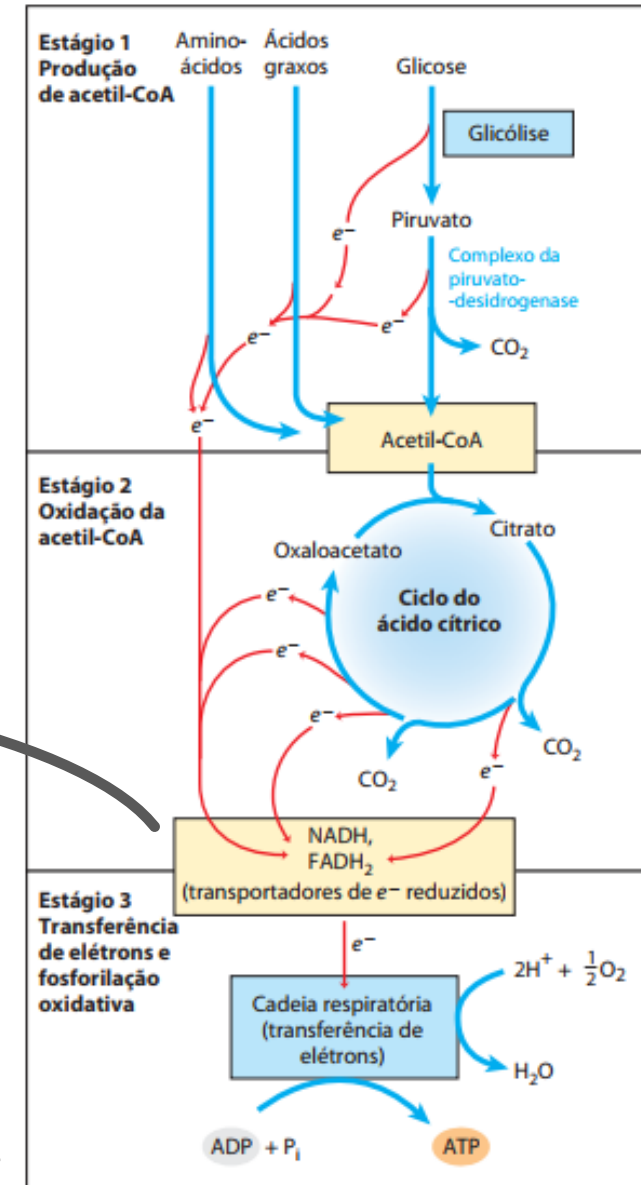
e.g.: Síntese carboidratos (fotossíntese)



Metabolismo – Conceitos importantes

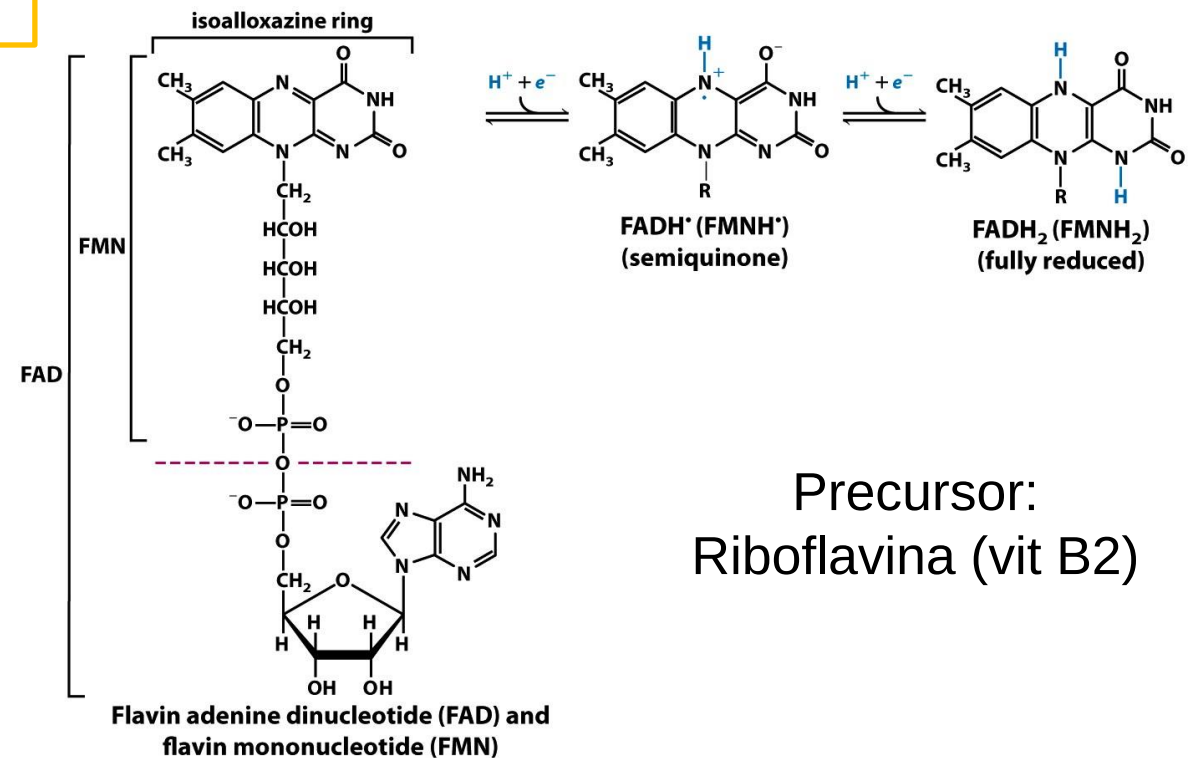
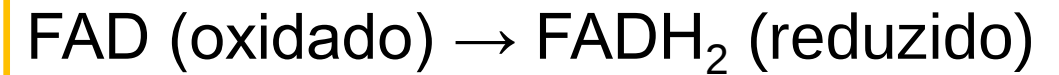
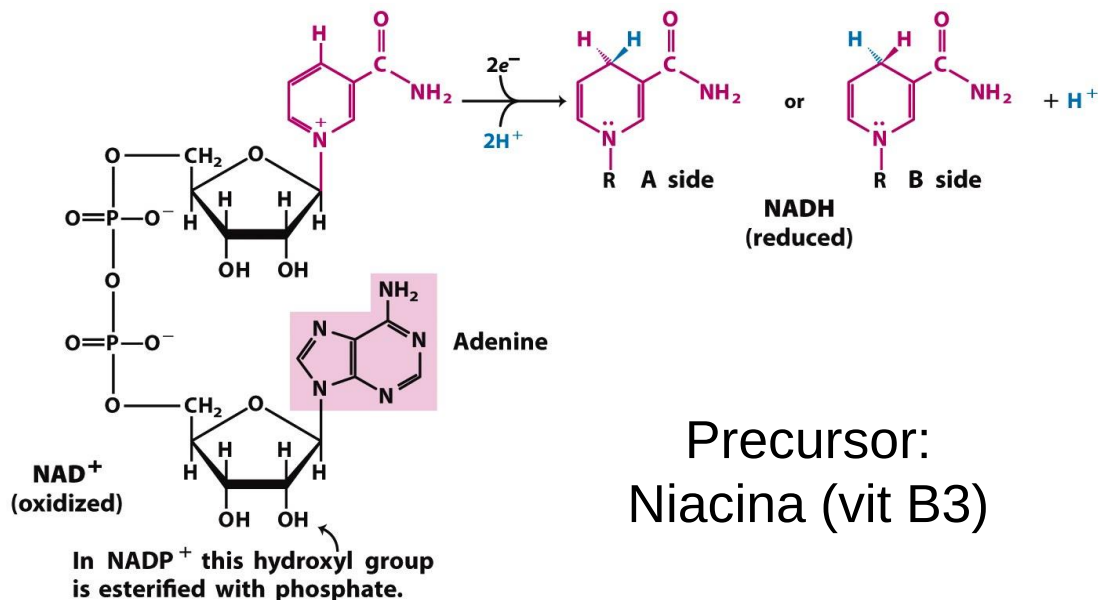
- **Catabolismo:** Parte do metabolismo que se refere ao processamento da matéria orgânica adquirida pelos seres vivos (degradação) para fins de obtenção de energia.

Co-enzimas: NADH, FADH₂



Metabolismo – Conceitos importantes

- **Coenzimas:** Molécula orgânica (ou metalorgânica) unida a uma enzima, que juntas exercem uma função catalítica. Uma coenzima pode se destacar de sua respectiva holoenzima para designar função específica.
- Alguns exemplos são **NAD**, **NADP** e **FAD**.

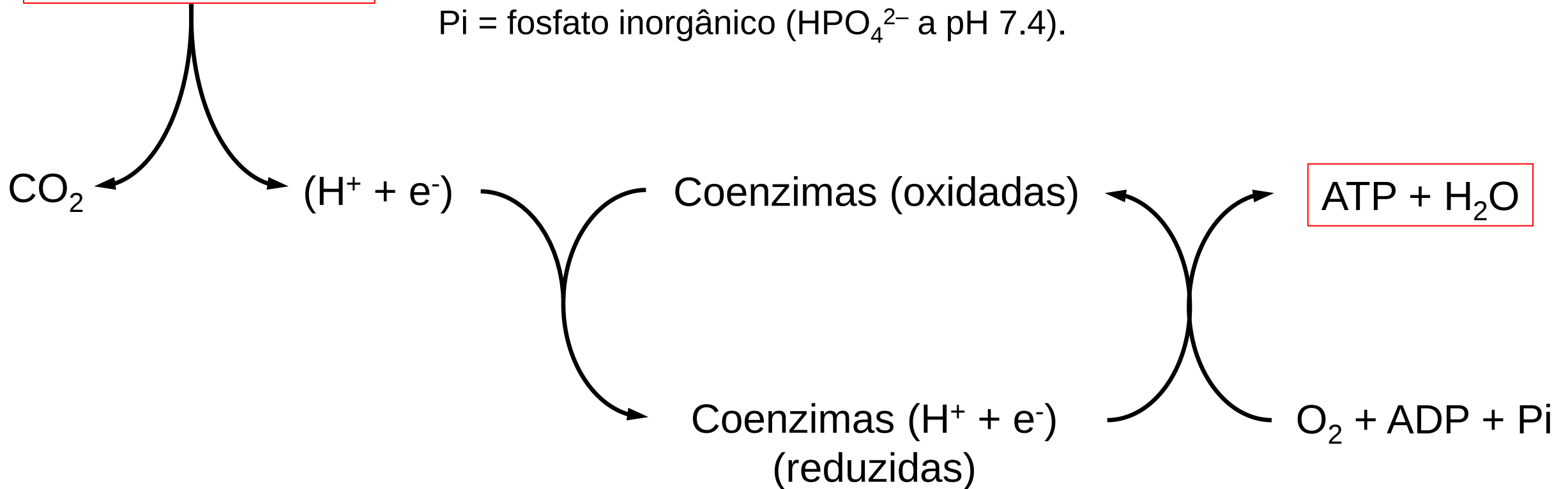


Esquema simplificado do processo de obtenção de energia em organismos quimiorganotróficos

CARBOIDRATOS
LIPÍDEOS
PROTEÍNAS

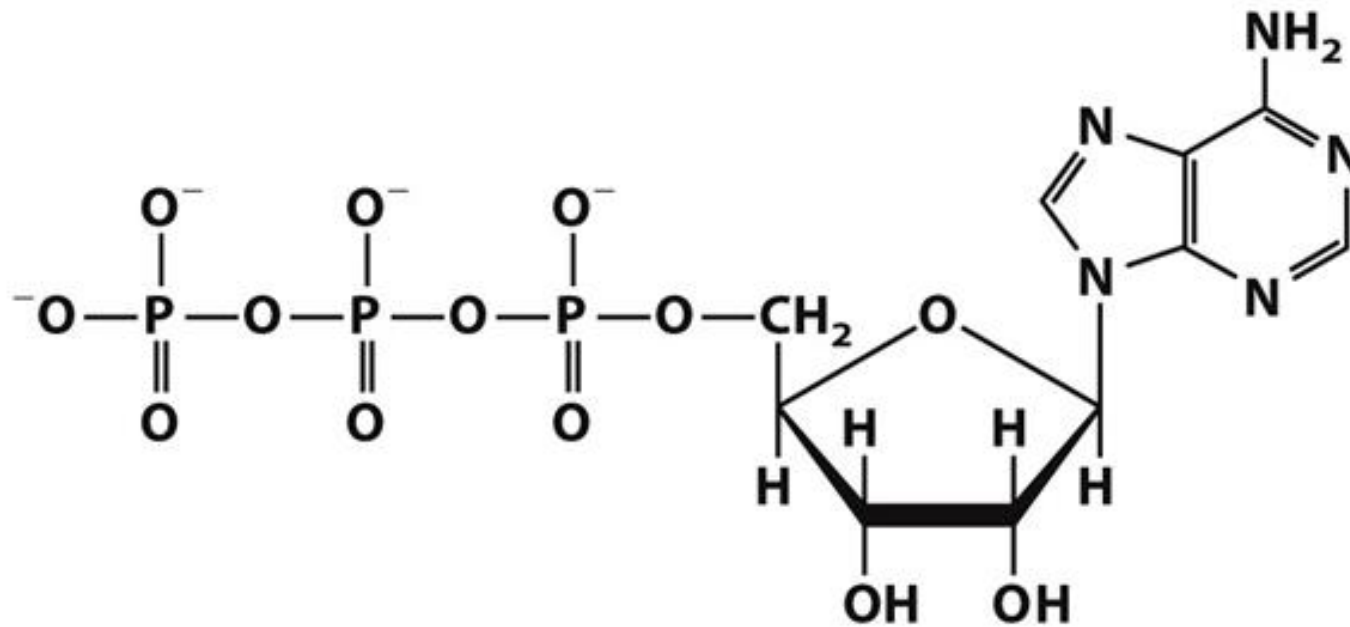
A oxidação de nutrientes leva à redução de coenzimas que são novamente oxidadas, liberando e^- que irão contribuir para a geração de ATP.

Pi = fosfato inorgânico (HPO_4^{2-} a pH 7.4).



Energia → ATP (Adenosine triphosphate)

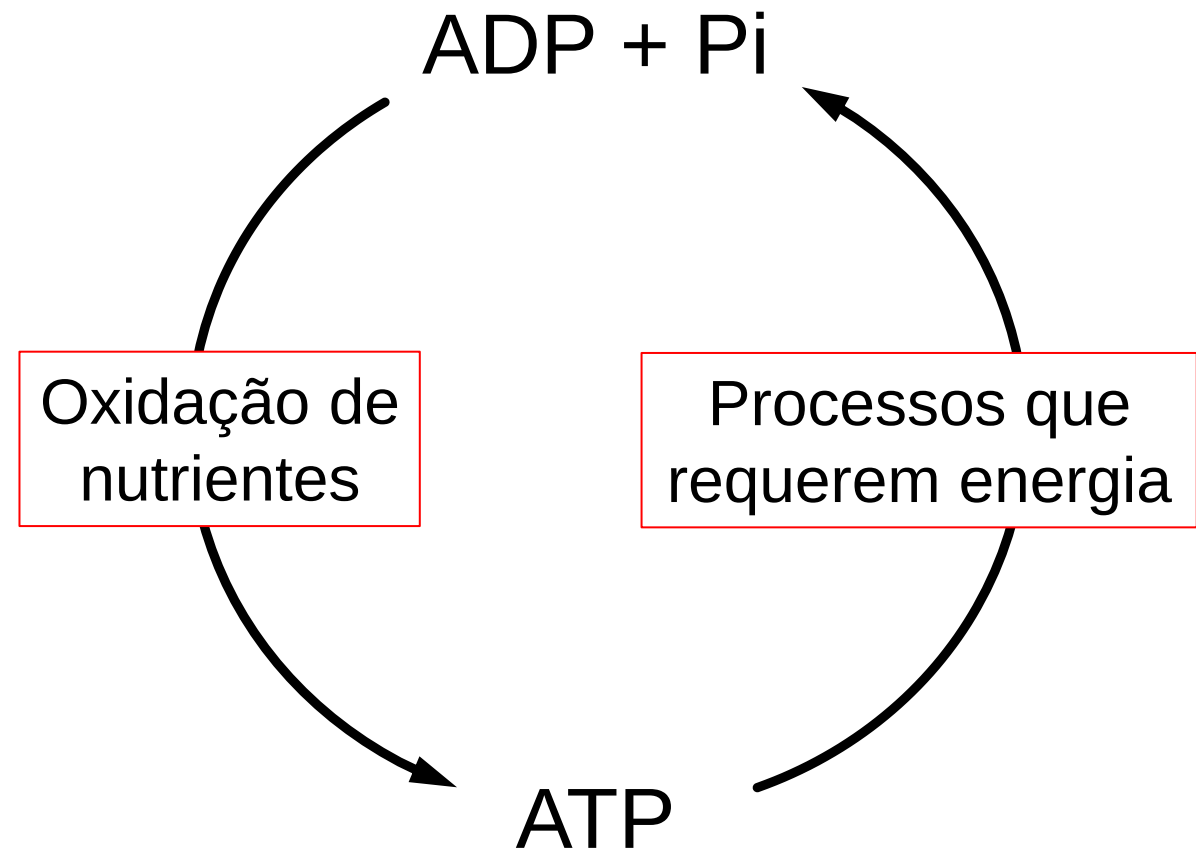
ATP → Moeda energética universal dos seres-vivos.



Adenosine triphosphate (ATP)

ATP e acoplamento energético

O aproveitamento da energia do ATP é feito associando a remoção de seu grupo fosfato terminal aos processos que requerem energia. Desta forma, a energia química armazenada no ATP pode ser utilizada em processos químicos (biossínteses), mecânicos (contração muscular), elétricos (condução de estímulo nervoso), osmóticos (transporte ativo através de membranas), luminosos (bioluminescência) etc.

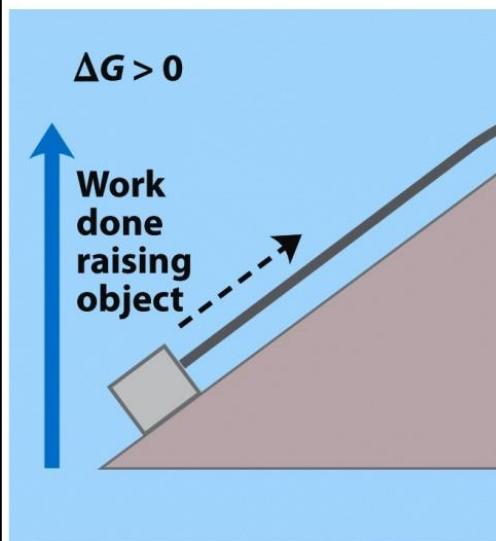


ATP e acoplamento energético

$\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ADP} + \text{P}_i + \text{H}^+$ ($\Delta G = -30.5 \text{ kJ/mol}$) , onde $\text{P}_i = \text{HPO}_4^{2-}$ a pH 7.4

Possibilita a realização de processos endergônicos (acoplamento energético).

Mechanical example



Endergonic

Figure 1-26a
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W.H. Freeman and Company

Chemical example

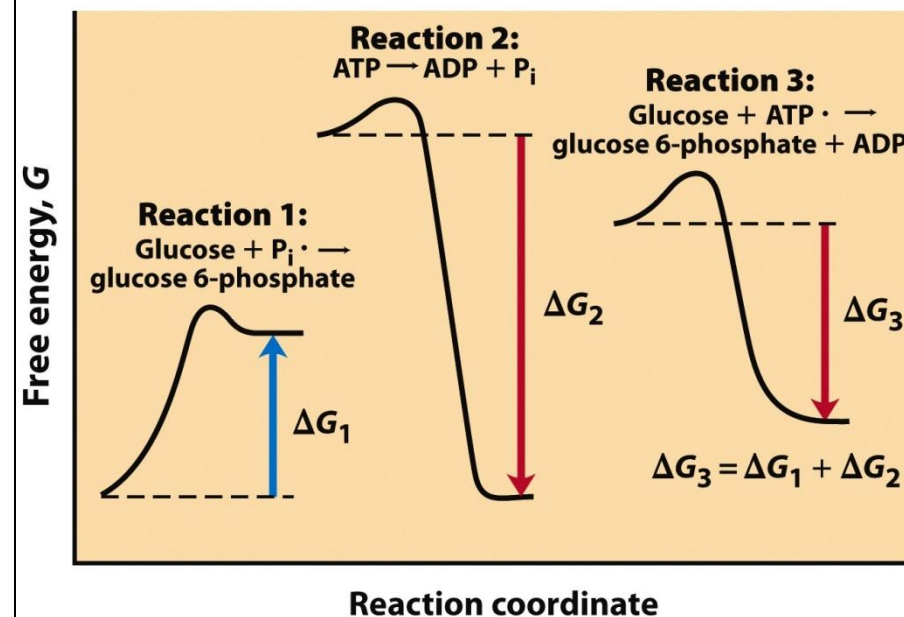
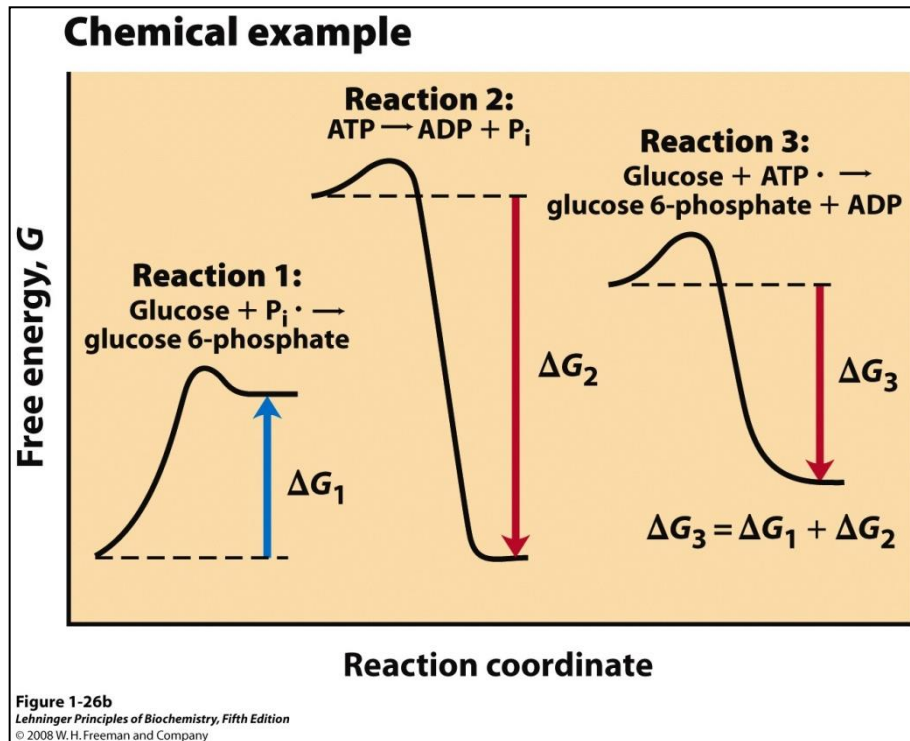


Figure 1-26b
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W.H. Freeman and Company

ATP e acoplamento energético



O metabolismo de glicose, em todas as células, inicia-se com a transformação deste açúcar em glicose-6-fosfato. A glicose-6-fosfato poderia ser obtida partir de glicose e fosfato:



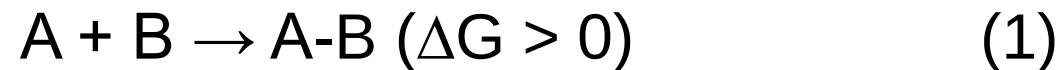
Mas, o valor positivo do ΔG desta reação informa sobre sua não-espontaneidade. O recurso biológico para contornar a dificuldade termodinâmica deste caminho é empregar outra reação, da qual participa o ATP, e que é termodinamicamente viável:



Costuma-se dizer, com pouco rigor, que o ATP “doa” energia para tornar possíveis reações energeticamente inviáveis. Porém, não há forma de o ATP “doar” energia para a reação ocorrer, pois a hidrólise do ATP libera energia como calor, que não pode ser aproveitado.

ATP e acoplamento energético

Suponha a reação de condensação de A e B, com valor de ΔG desfavorável para a síntese:



Este problema é contornado pela participação do ATP. Um caminho possível é a transferência do grupo fosfato terminal do ATP para o composto A, reação esta termodinamicamente viável:



O composto A fosforilado pode reagir com B, em uma reação também termodinamicamente favorável, liberando fosfato e produzindo o composto de condensação.



O resultado da soma das reações (2) e (3) é:



Uma comparação apressada entre as reações (1) e (4) poderia levar à seguinte conclusão incorreta: a condensação de A e B tornou-se possível porque a hidrólise do ATP “doou” energia para o processo. Porém, o que de fato ocorreu foram as reações intermediárias (2) e (3), que resultaram no produto desejado.

Introdução ao Metabolismo

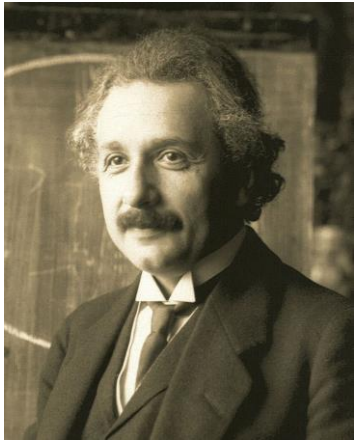
- Termodinâmica (1° e 2° leis);**
- Metabolismo e ATP;**
- Visão geral – Fotossíntese e Metabolismo de Carboidratos;**
- Regulação de vias metabólicas;**
- Curiosidades e Discussão**

Introdução ao Metabolismo

- Termodinâmica (1° e 2° leis);
- Metabolismo e ATP;
- **Visão geral – Fotossíntese e Metabolismo de Carboidratos;**
- Regulação de vias metabólicas;
- Curiosidades e Discussão

Einstein e a explicação do fenômeno físico que sustenta a vida na Terra

Albert Einstein



Prêmio Nobel Física 1922

Efeito fotoelétrico

Em 1905, Einstein publicou um artigo explicando o efeito fotoelétrico, que consiste na emissão de elétrons de alguns materiais quando este é atingido pela luz.

86

HEURISTIC VIEW OF LIGHT

Doc. 14

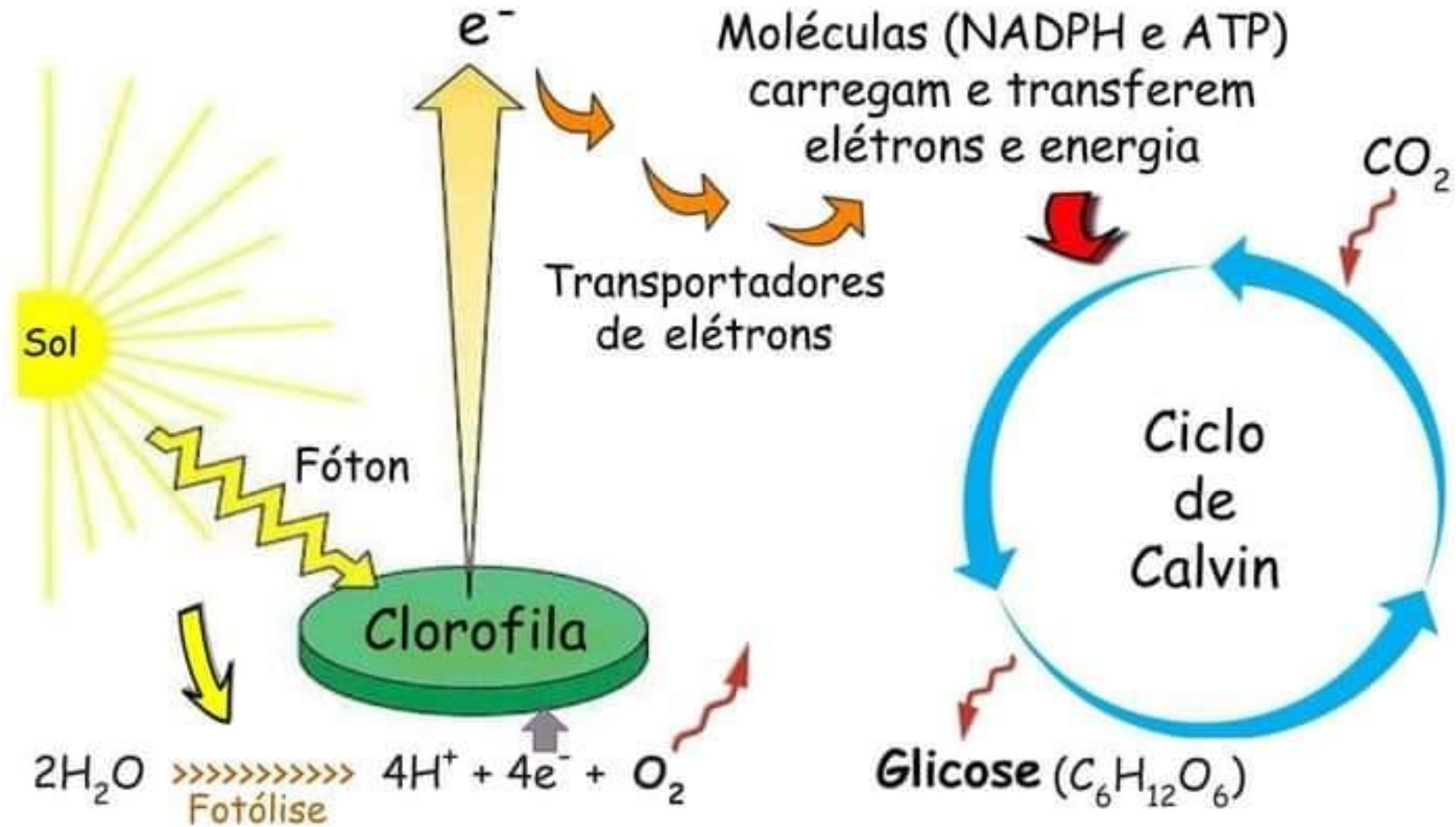
ON A HEURISTIC POINT OF VIEW CONCERNING THE PRODUCTION
AND TRANSFORMATION OF LIGHT

by A. Einstein

[*Annalen der Physik* 17 (1905): 132-148]

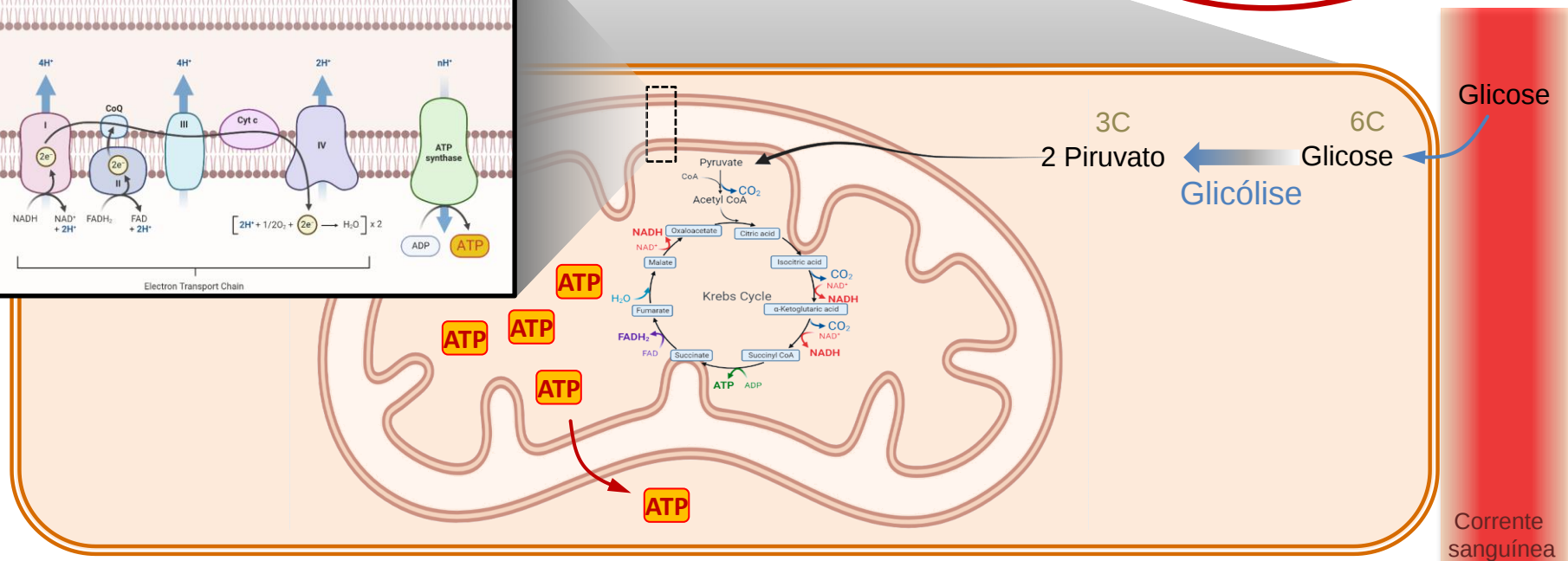
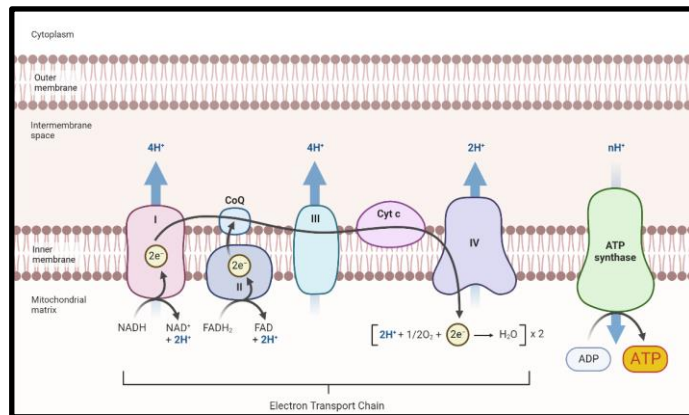
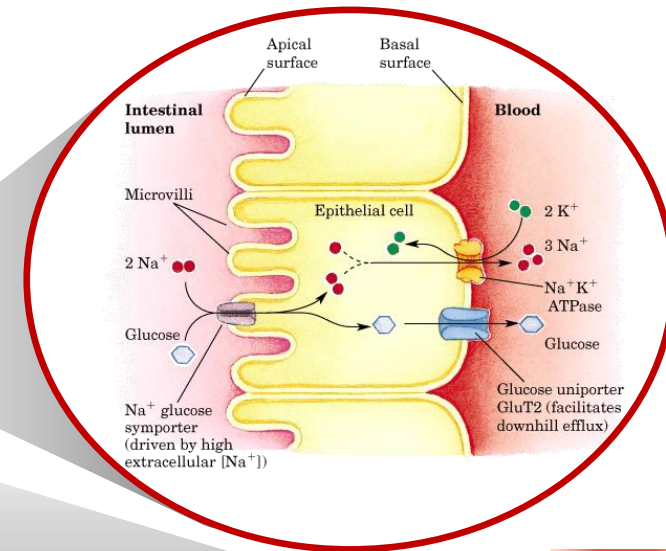
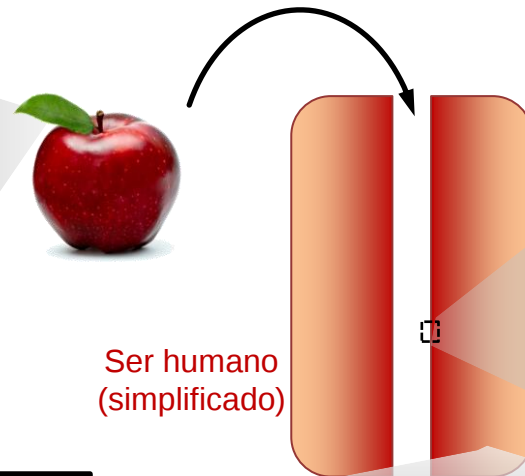
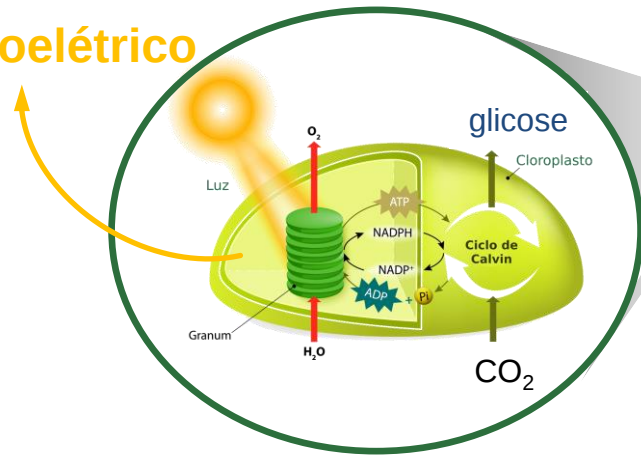
There exists a profound formal difference between the theoretical conceptions physicists have formed about gases and other ponderable bodies, and Maxwell's theory of electromagnetic processes in so-called empty space. While we conceive of the state of a body as being completely determined by the positions and velocities of a very large but nevertheless finite number of atoms and electrons, we use continuous spatial functions to determine the

O Efeito fotoelétrico sustenta a vida em nosso planeta



Visão geral: Fotossíntese e metabolismo da glicose – Fonte de energia para a maioria dos seres vivos

Efeito fotoelétrico



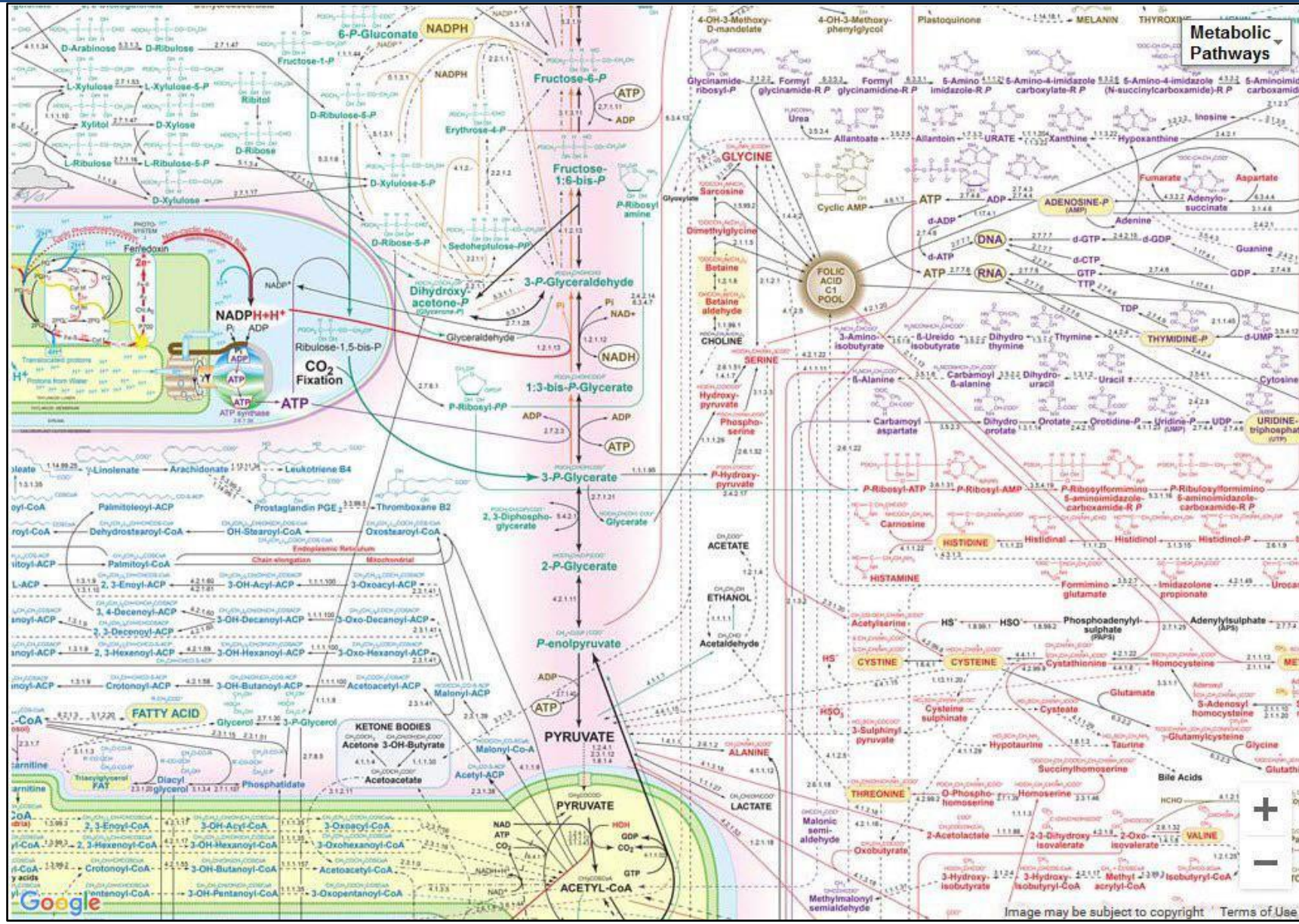
Introdução ao Metabolismo

- Termodinâmica (1° e 2° leis);**
- Metabolismo e ATP;**
- Visão geral – Fotossíntese e Metabolismo de Carboidratos;**
- Regulação de vias metabólicas;**
- Curiosidades e Discussão**

Introdução ao Metabolismo

- Termodinâmica (1° e 2° leis);
- Metabolismo e ATP;
- Visão geral – Fotossíntese e Metabolismo de Carboidratos;
- **Regulação de vias metabólicas;**
- Curiosidades e Discussão

Como a célula sabe que via deve seguir em determinado momento?



Existem diversas estratégias para controle (regulação) do Metabolismo

Vias metabólicas precisam ser reguladas para que as células/organismo se adaptem às condições do ambiente.

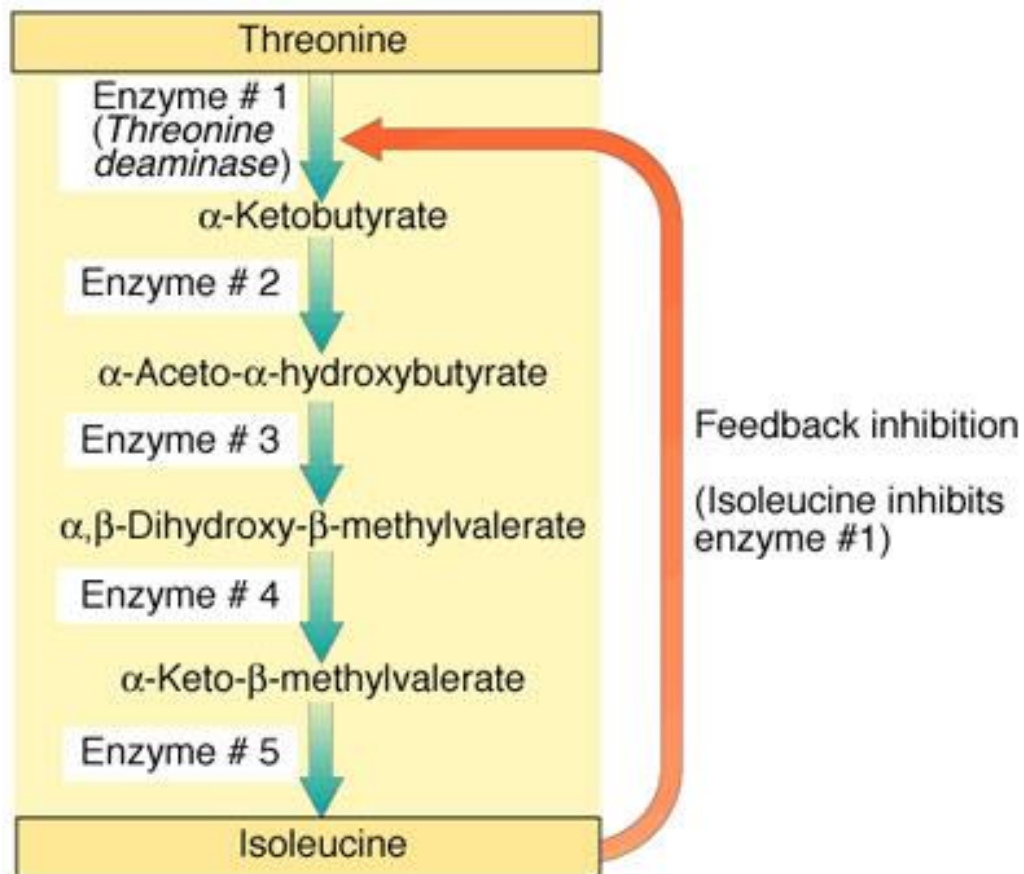
Estratégias Gerais:

- Compartimentalização (intermediários de vias metabólicas ocorrem no citosol, mitocôndria, núcleo);
- Concentração de substratos, enzimas e produtos;
- Afinidade e velocidade máxima enzimática;
- Regulação alostérica enzimática (ATP, ADP, NADH, AcetilCoA);
- Modificação pós-traducional de enzimas (fosforilação, acetilação, metilação, glicosilação, etc).

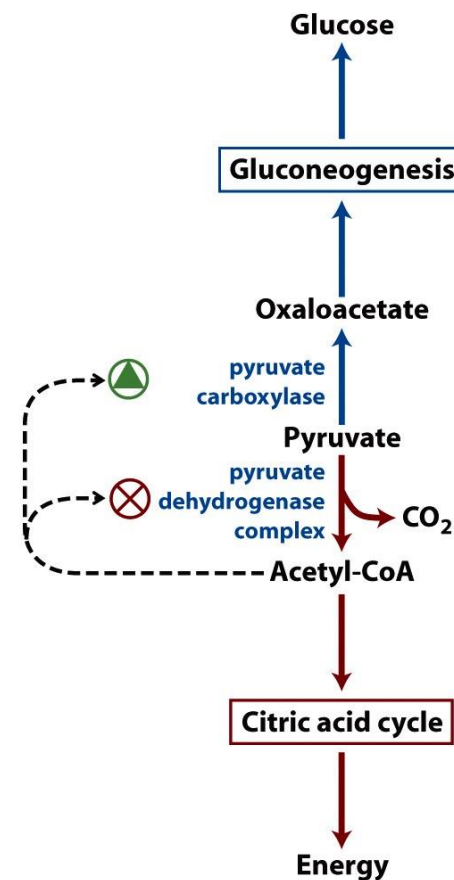
Obs: Alostéria refere-se a qualquer alteração na estrutura terciária de uma enzima induzida pela ação de uma molécula ligante.

Regulação do Metabolismo – Alguns exemplos

Inibição por retroalimentação
(*feedback negativo*)



Produto intermediário pode influenciar direção da via



Introdução ao Metabolismo

- Termodinâmica (1° e 2° leis);**
- Metabolismo e ATP;**
- Visão geral – Fotossíntese e Metabolismo de Carboidratos;**
- Regulação de vias metabólicas;**
- Curiosidades e Discussão**

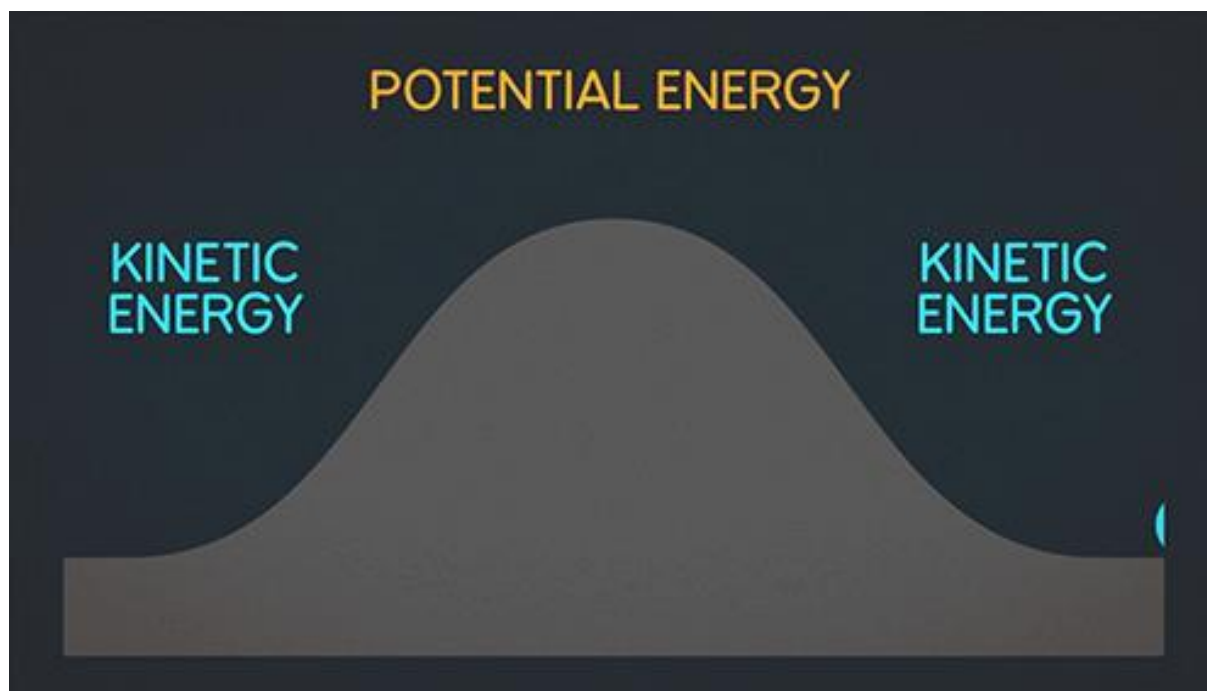
Introdução ao Metabolismo

- Termodinâmica (1° e 2° leis);
- Metabolismo e ATP;
- Visão geral – Fotossíntese e Metabolismo de Carboidratos;
- Regulação de vias metabólicas;
- **Curiosidades e Discussão**

Curiosidade

Energia (capacidade que um corpo, uma substância, uma partícula ou um sistema têm de realizar trabalho).

Energia refere-se a uma das duas grandezas físicas necessárias à correta descrição do inter-relacionamento (sempre mútuo) entre dois entes ou sistemas físicos.



Curiosidade

Síntese de ATP

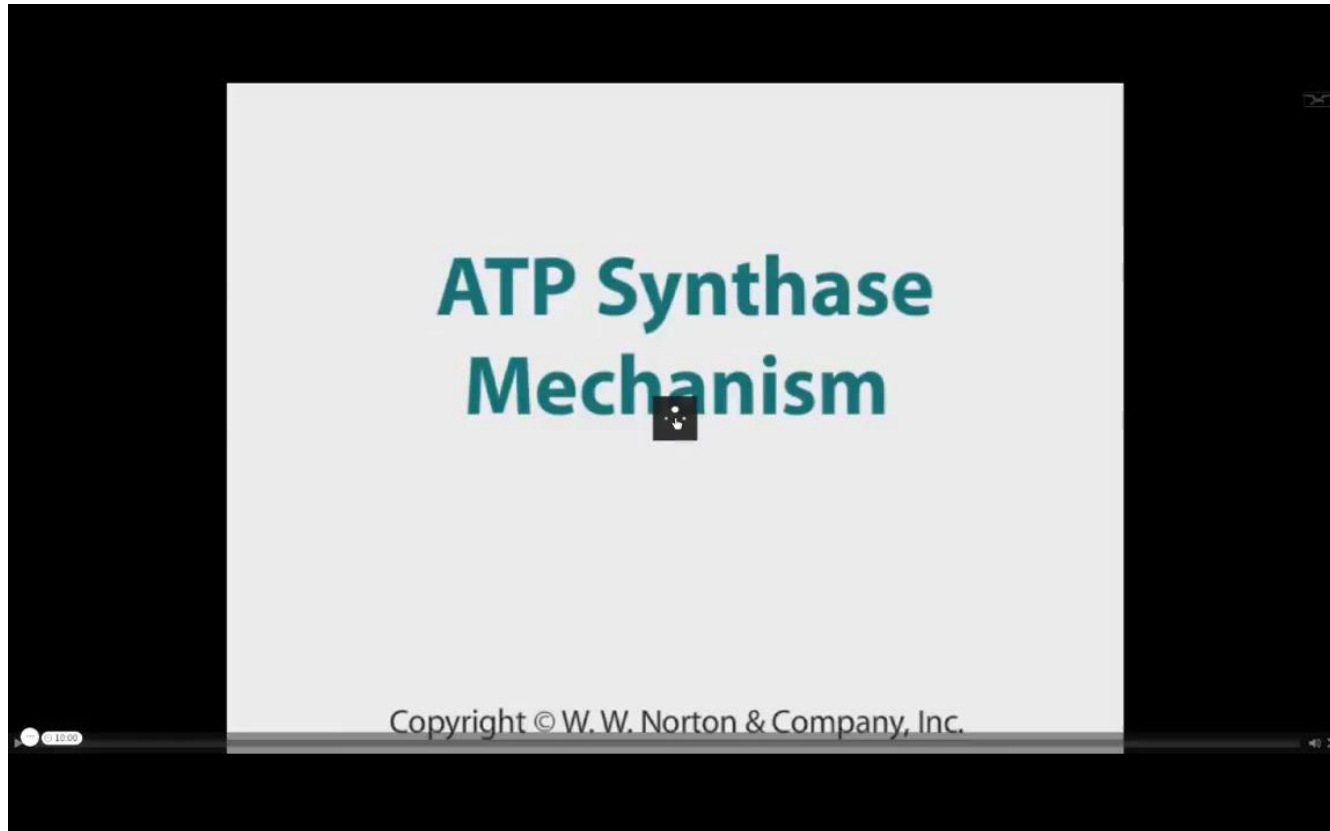
O processo de formação (síntese) de ATP se denomina fosforilação, e os seres vivos apresentam três formas principais de realizar este processo:

- Respiração celular anaeróbica (fermentação);
- Respiração celular aeróbica (fosforilação oxidativa);
- Fotofosforilação.

Curiosidade

Síntese de ATP

O complexo proteico responsável pela síntese de ATP é chamado ATP synthase

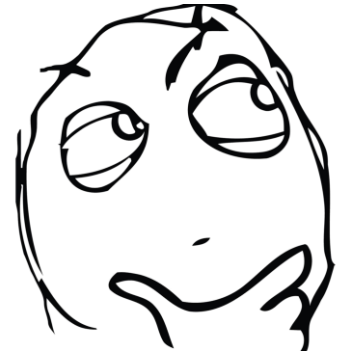


Extraído de Noji et al., 1997
Rotation of ATPase – Nature.

Discussão

Metabolismo

- Metabolismo varia com a idade? Ingestão de alimentos específicos pode aumentar a taxa metabólica?



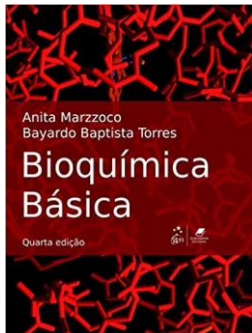
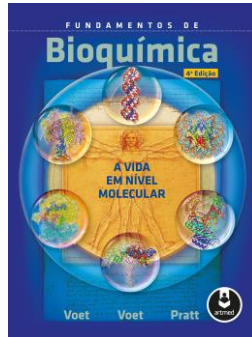
Síntese de ATP em bactérias

- Como ocorre o gradiente de prótons necessário para a síntese de ATP (via ATP-synthase) em bactérias?

Bibliografia

Referências básicas

- NELSON, David. L. e COX, Michael M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**. Porto Alegre: Artmed, 2018. **Capítulos 1 e 13**
- Voet, Donald, et al., **Fundamentos de Bioquímica: A vida no nível molecular**. Porto Alegre: Artmed, 2017. **Parte I, Capítulo 3 e Parte IV, Capítulo 14.**
- Marzzoco e Bayardo, **Bioquímica Básica**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. **Capítulo 8.**



Obrigado pela atenção!

Dúvidas? Não hesitem em escrever no fórum de
dúvidas e discussões no e-disciplinas