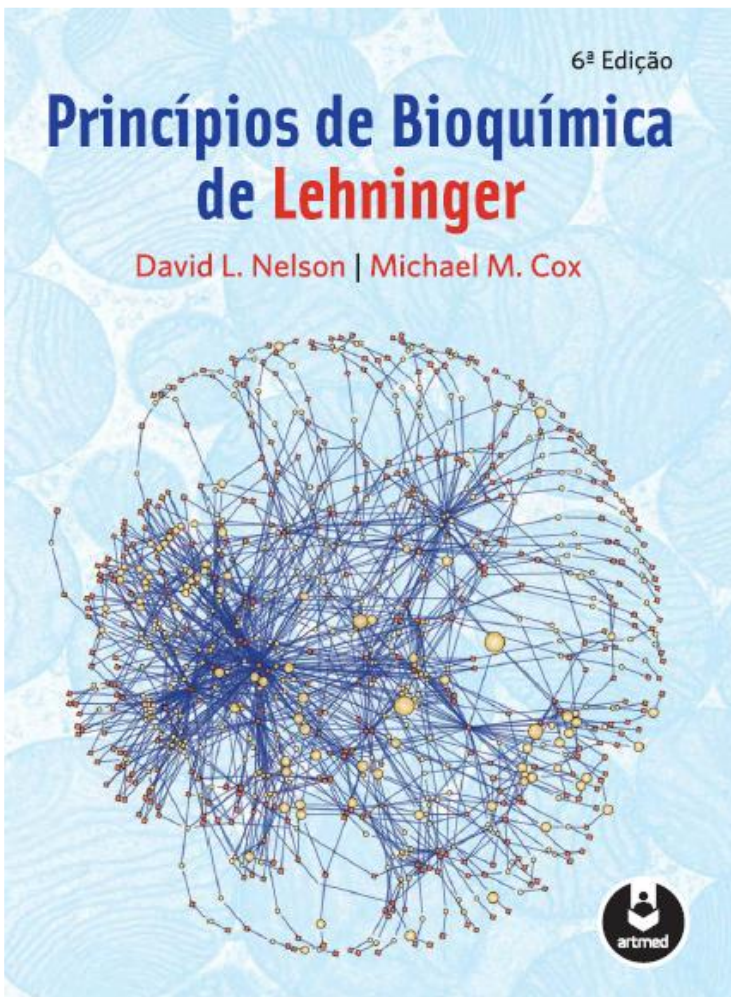




Avaliações: 1 P1 (29/9)
2 P2 (24/11)

PS 26/11

Bioquímica I - 2º semestre 2026

I ESTRUTURA E CATALISE 45

II BIOENERGETICA E METABOLISMO 501

III VIAS DA INFORMACAO 977

Dinâmica das aulas:

- apresentação de conteúdos teóricos intercalados com exercícios de fixação

Horários Terça – 16-18 h

Quinta – 16-17 h

A Maquinaria e Linguagem Bioquímica

é COMUM à TODOS organismos conhecidos, com algumas diferenças pontuais devido à evolução divergente pós-separação.

A Vida teria
surgido apenas 1
vez!!!



Existem 3 grupos distintos de vida

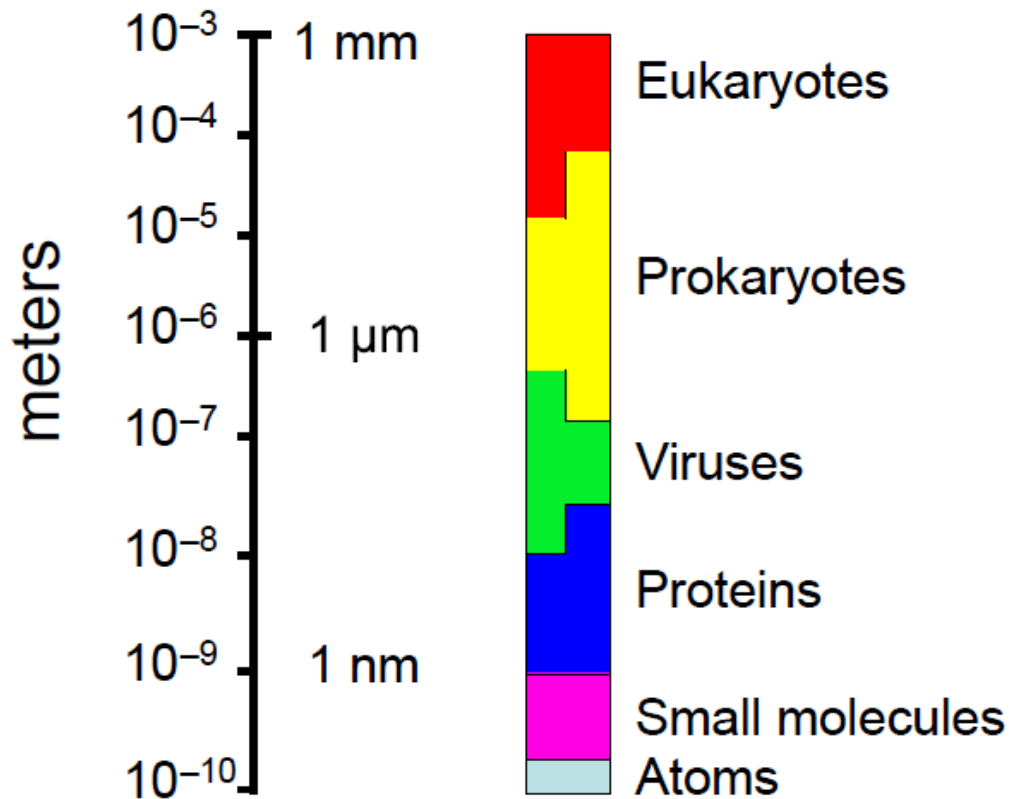
Anaerobios

Anaerobios facultativos

Aeróbios

Descendência comum (Darwinismo)

O tamanho das células e seus componentes



A relação área /volume de uma célula bacteriana é muito alta quando comparada com a de organismos maiores.

Qual a importância dessa relação no estudo de processos metabólicos e de crescimento da célula?

Água, proteínas, carboidratos, lipídeos e ácidos nucleicos

Água

A água não é apenas um solvente, mas o fator que determina a estrutura molecular, a atividade enzimática, o crescimento microbiano e praticamente todos os bioprocessos.

- Por que a água é indispensável para a vida?
- O que realmente significa atividade de água (a_w)?
- Por que microrganismos não crescem apenas porque existe água?
- Qual a diferença entre pH e a_w ?

Vida depende da água disponível, não apenas da quantidade de água.



Deserto



mel



carne seca

Em quais locais existem microrganismos vivos?

Atividade de água (aw) # água total

- **Água total = água livre + água ligada**

Um pedaço de carne contendo 75% de umidade possui aproximadamente 75 g de água em cada 100 g de produto. Essa é a água total. Entretanto, parte dessa água está fortemente ligada às proteínas, sais, fibras, etc e parte está disponível para os microrganismos.

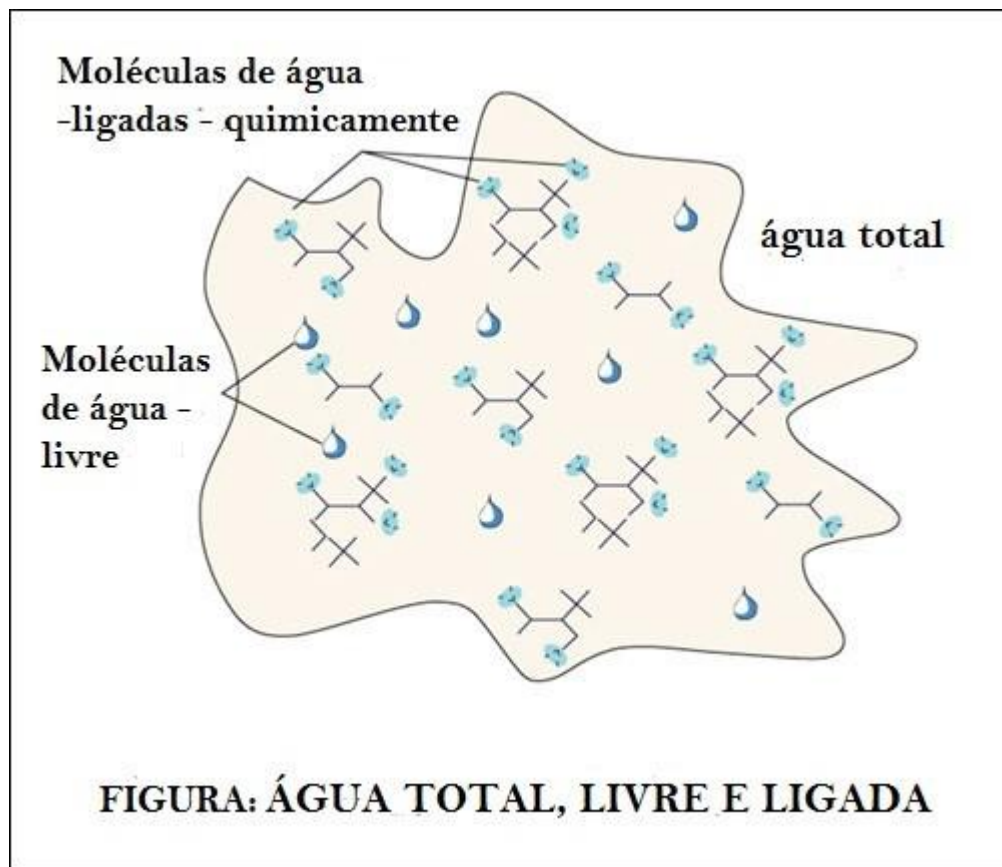
- **Água livre** – É justamente essa água que determina a **atividade de água** (a_w).

- possui alta mobilidade
- evapora facilmente;
- congela próximo de 0 °C;
- dissolve substâncias;
- participa de reações químicas;
- pode ser utilizada por bactérias, fungos e leveduras.

• Água ligada

- não congela facilmente a 0 °C;
 - apresenta baixa mobilidade;
 - não atua como solvente;
 - praticamente não é utilizada pelos microrganismos;
 - não contribui significativamente para a atividade de água (a_w).
-
- imagine que essa água está "presa" às moléculas por uma espécie de "cola molecular". Ela existe, mas não pode ser facilmente utilizada.

Teor de umidade e Atividade de água



$$\text{Umidade (\%)} = [(P_i - P_f) / P_i] \times 100$$

P_i = massa inicial da amostra

P_f = massa final da amostra

Atividade de água (A_w) – água livre

$$A_w = \frac{P_o}{P}$$

P_o = pressão parcial de vapor da água pura

P = pressão parcial de vapor da água no produto

A_w varia de 0 a 1

A a_w é medida usando higrômetros de ponto de orvalho, sensores de umidade ou outros dispositivos especializados que medem a pressão de vapor da água em equilíbrio com o produto.

<u>Produto</u>	<u>Aw</u>	<u>Agua total</u>
Leite	0,99	88%
Mel	0,60	17-20%
Geleia	0,82	30-40%
Carne fresca	0,99	75%
Gel de amido	0,93	75%
Maçã	0,98	85%
Carne seca	0,75	40-50%
Refrigerante	0,98	90%
Uva passa	0,60	15-20%
Leite em pó	0,3	15-20%

Valores mínimos de atividade de água para crescimento

Organismo	aw mínima aproximada
Maioria das bactérias	0,91–0,95
Bactérias Gram-positivas (algumas)	0,90
Leveduras comuns	0,88
Leveduras osmofílicas	0,60–0,65
Fungos comuns	0,80
Fungos xerofílicos	0,60–0,65

Alguns exemplos:

- ***Escherichia coli***: aw mínima $\approx 0,95$
- ***Salmonella spp.***: $\approx 0,94$
- ***Staphylococcus aureus***: $\approx 0,86$ (uma das bactérias mais tolerantes à baixa aw)
- ***Aspergillus spp.***: pode crescer até cerca de 0,70
- ***Aspergillus penicillioides*** e outros fungos xerofílicos podem crescer próximos de 0,60.

Abaixo de **aw = 0,60**, praticamente nenhum microrganismo consegue crescer.

Determinação da atividade de água (a_w)

$$a_w = \frac{P}{P_o}$$

- P = pressão de vapor da água no sistema
- P_o = pressão de vapor da água pura na mesma temperatura (tabelado no equipamento)

Temperatura	Pressão de vapor da água pura (P_o)
20 °C	2,34 kPa
25 °C	3,17 kPa
30 °C	4,24 kPa

Os equipamentos mais utilizados são:

- Medidores de atividade de água (AquaLab®, Rotronic®, Novasina®);
- Higrômetros de ponto de orvalho;
- Sensores capacitivos de umidade.

Procedimento para determinar a pressão de vapor da água no sistema (P):

1. A amostra é colocada em uma câmara hermeticamente fechada.
2. A temperatura é mantida constante.
3. Parte da água evapora até que o vapor de água no espaço acima da amostra atinja o equilíbrio.
4. Um sensor de umidade ou um sensor de ponto de orvalho mede a quantidade de vapor presente no ar da câmara.

Como reduzir a atividade de água?

A disponibilidade de água pode ser reduzida por diferentes métodos:

- **Secagem ou desidratação** - remove água do sistema.
- **Adição de sal** - o NaCl liga moléculas de água, diminuindo a água livre.
- **Adição de açúcar**
 - altas concentrações de sacarose ou glicose reduzem a aw.
 - Exemplo: geléias e doces.
- **Congelamento** - parte da água transforma-se em gelo, reduzindo a água disponível.
- **Embalagem** - Uso de embalagens com barreira de vapor para evitar a absorção de umidade do ambiente.

- **Efeito sobre as células** - Quando um microrganismo é colocado em um ambiente de baixa atividade de água:
 - ocorre perda de água por osmose;
 - o citoplasma sofre desidratação;
 - as enzimas tornam-se menos ativas;
 - o transporte de nutrientes é prejudicado;
 - o crescimento é interrompido e, em condições extremas, a célula pode morrer.

Congelar microrganismo : em glicerol para manter a pressão osmótica sem interferir no metabolismo

Desafio do crescimento microbiano

Ordene do maior para o menor risco microbiológico

<u>Produto</u>	<u>pH</u>	<u>aw</u>
Leite	6,7	0,99
Mel	3,8	0,60
Geléia	3,2	0,82
Carne fresca	5,8	0,99
Carne seca	5,9	0,75
Refrigerante	2,8	0,98

***Em qual alimento cada microrganismo conseguiria crescer?**

Microrganismo	Temperatura ótima (°C)	pH ótimo	aw mínima para crescimento	Característica
<i>Escherichia coli</i>	37	6,5–7,5	≈0,95	Bactéria mesófila
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	30	4,5–6,0	≈0,88	Levedura osmófila moderada
<i>Aspergillus niger</i>	30–35	4,0–5,5	≈0,77	Fungo tolerante à baixa aw
<i>Halobacterium salinarum</i>	37–42	6,5–7,5	≈0,75	Halófilo extremo
<i>Xeromyces bisporus</i>	25–30	5,0–6,0	≈0,61	Organismo mais xerófilo conhecido

Em **fermentação em estado sólido**, por exemplo, a umidade deve ser cuidadosamente ajustada para fornecer água suficiente ao crescimento microbiano sem reduzir a porosidade do substrato.

Exemplo: fermentação de palha de trigo para produção de etanol 2G



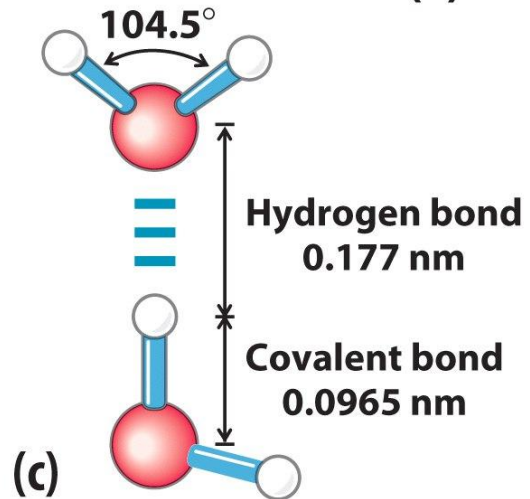
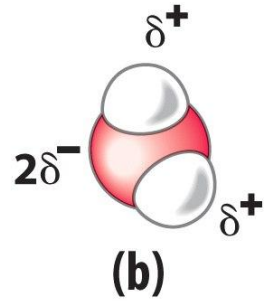
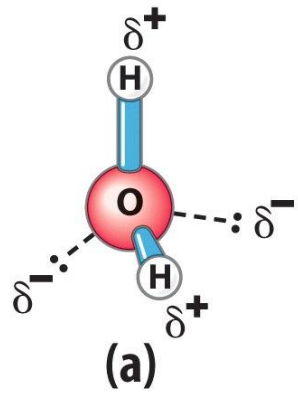
Baixo teor de água livre.
Alta umidade, porém sem excesso de líquido. Condições semelhantes ao habitat natural de muitos fungos filamentosos.
Menor consumo de água e geração de efluentes.
Alta concentração de produto.



Propriedades da água (parte 1)

- Polaridade
- Ligação de hidrogênio
- Viscosidade
- Tensão superficial (coesão)
- Condutividade

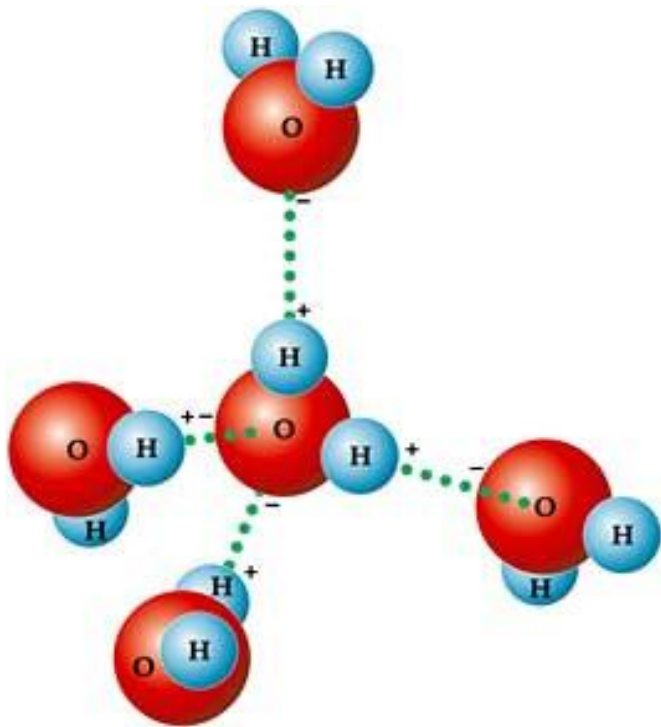
✓ Polaridade da água



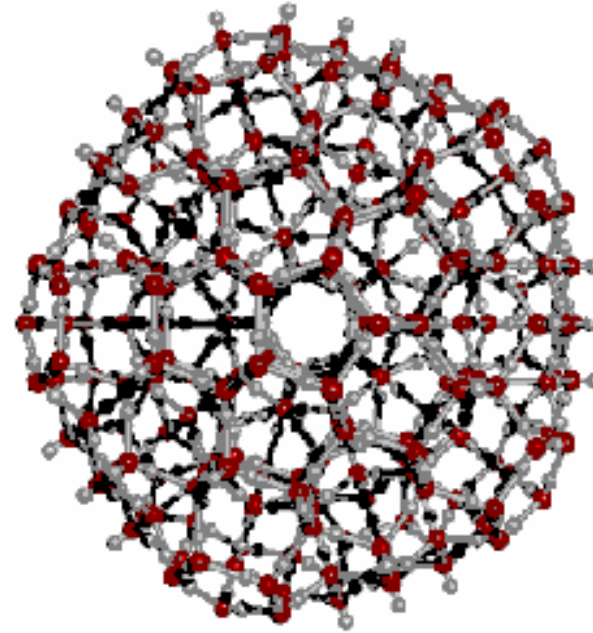
Dipolar
Eletricamente neutra

✓ Ligação Hidrogênio

A água é capaz de formar até 4 ligações de hidrogênio com moléculas vizinhas

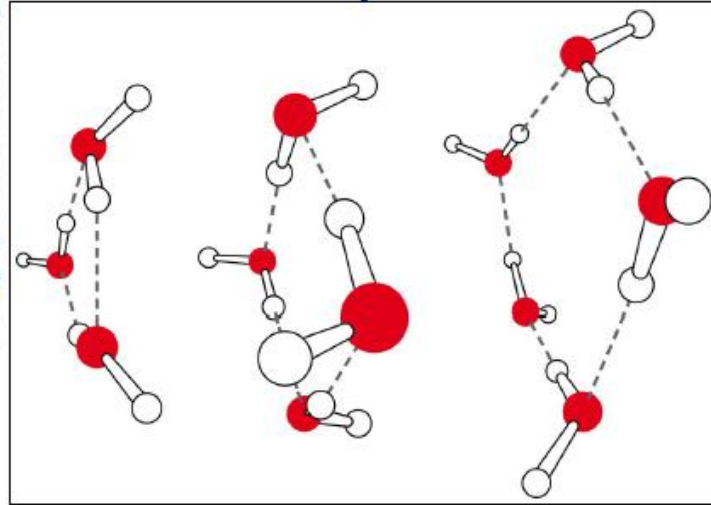


Coordenação tetraédrica de moléculas de água



“Modelo de cluster” (280 moléculas)
icosaedro (cooperativo)

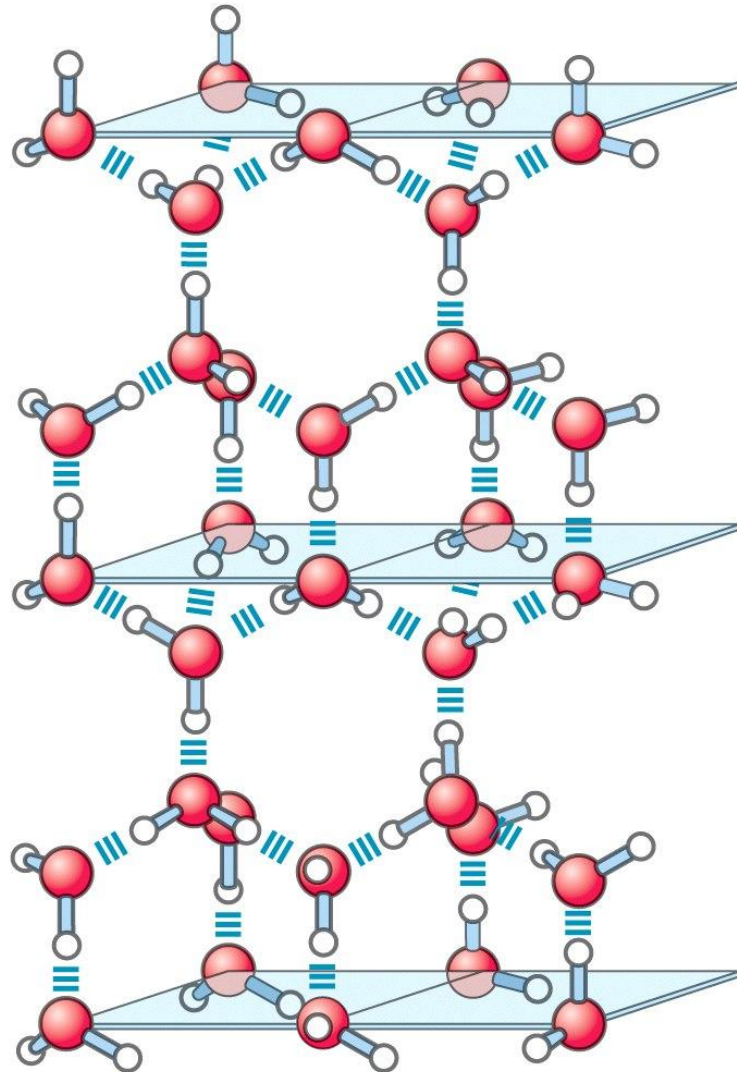
A água no estado líquido



Rede instável e tridimensional a 25 °C

Cada molécula de água forma 3 a 4 ligações de hidrogênio, mais próximas, mais coesas

A estrutura organizada da água no gelo - cristal formado por ligações de H

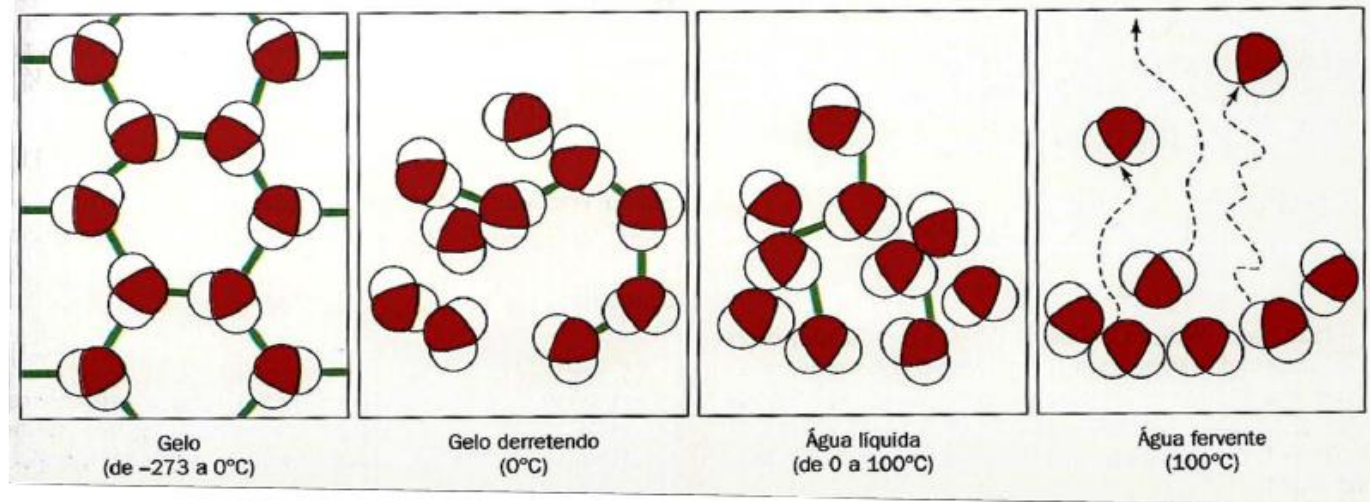


O gelo possui 15% a mais de ligações de hidrogênio que a água

No gelo, a presença de muitas ligações de hidrogênio deixa a **estrutura expandida** e bastante porosa.

Anéis de 6 moléculas

Efeito da temperatura



Mais ligações de H são quebradas

✓ Viscosidade e tensão superficial

Experimento: Qual líquido sobe mais rápido no papel toalha?
Álcool, água ou óleo ?

<u>Líquido</u>	<u>Velocidade de subida</u>	<u>Principal motivo</u>
Álcool	★ ★ ★ (mais rápida)	Baixa viscosidade e boa molhabilidade
Água	★ ★	Alta tensão superficial e boa molhabilidade
Óleo	★ (mais lenta)	Alta viscosidade e menor molhabilidade

Viscosidade - É a resistência ao escoamento.

- Embora a água possua ligações de hidrogênio, essas ligações são temporárias e se rompem e se reformam rapidamente, permitindo que as moléculas deslizem com relativa facilidade.
- Por isso, a água apresenta uma viscosidade muito menor que líquidos como mel ou glicerina.

Líquido	Comparação de viscosidade	
	Viscosidade (20 °C)	Facilidade de escoamento
Água	$\approx 1,0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$	Alta
Óleo vegetal	50–100 $\text{mPa}\cdot\text{s}$	Baixa
Glicerina	$\approx 1.400 \text{ mPa}\cdot\text{s}$	Muito baixa
Mel	2.000–10.000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$	Extremamente baixa

Como a temperatura influencia?

Tensão superficial -a água forma uma extensa rede de ligações de hidrogênio que lhe confere grande tensão superficial

Água – 72,75 mN/m

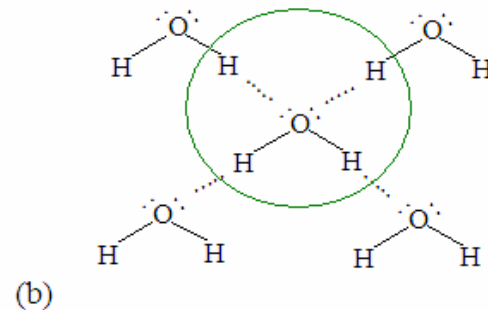
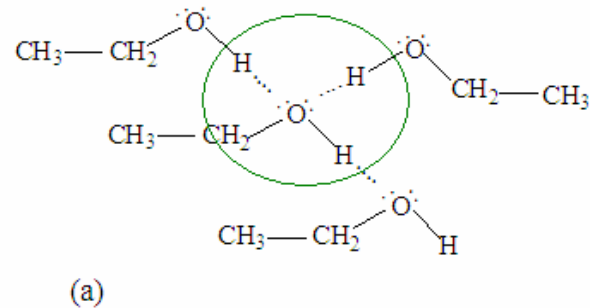
Álcool – 22,55 mN/m

Mercúrio -465 mN/m

Tensão superficial - É a resistência da superfície do líquido

Depende da coesão entre as moléculas da superfície.

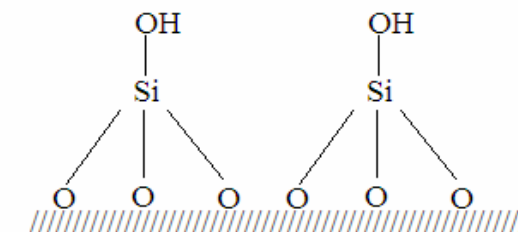
- Por que ao se colocar algumas gotas de água sobre uma placa de vidro, essas não se espalham pela superfície e já com algumas gotas de álcool, este se espalha pela placa?



Lágrimas do vinho



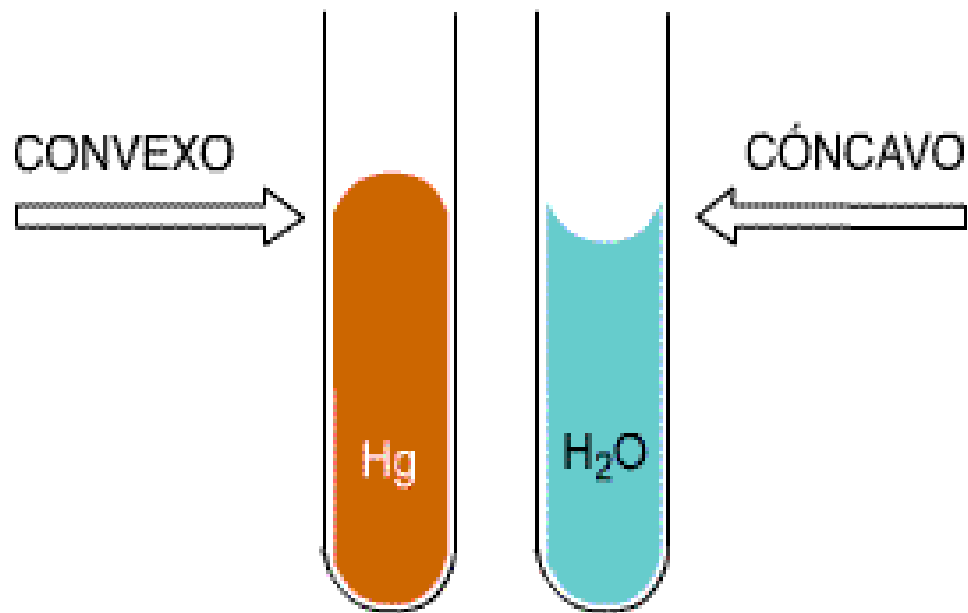
Como o líquido pode “escorrer”, ascender na parede interna do recipiente?



Forças de coesão e adesão

água-água, álcool-álcool, água-álcool, água-vidro (silanóis) e álcool-vidro

Formação do menisco para o mercúrio (Hg) e para a água líquida



Forças de coesão e adesão

Como se forma uma gota?

- Que propriedade tem a água para que pequenos pingos de água formem gotas esféricas?
- Agulha e Insetos - boiam na água

E em superfícies bastante poluídas?

Na presença de Tensoativos? Aumento de temperatura?

Consequência no fenômeno da capilaridade

✓ Condutividade elétrica

dipolaridade e propriedades solventes da água

- **Conceito:** Mede a capacidade da água de conduzir corrente elétrica, relacionada à presença de íons dissolvidos.
- **Unidade:** $\mu\text{S}/\text{cm}$
- $D_{\text{H}_2\text{O}} = 80,2$
- $D_{\text{hexano}} = 1,9$
- a força de atração do NaCl na água é 43 vezes menor que em hexano $F = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi E D r^2}$
- Q_1 e Q_2 cargas dos íons
- E – constante de proporcionalidade
- D – constante dielétrica do solvente
- r – distância entre os íons

- **Cálculo do teor de sólidos dissolvidos (TDS) estimado**

Utilizar a seguinte relação empírica:

- $\text{TDS (mg/L)} \approx 0,65 \times \text{Condutividade } (\mu\text{S/cm})$
- Essa constante (0,65) pode variar de 0,5 a 0,9 dependendo da composição iônica, mas é adequada para NaCl.
- Assume uma solução com predominância de NaCl. Se a água tiver outros sais (como Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-}), a constante muda.

Como essa relação pode ser usada para avaliar a qualidade da água em estações de tratamento?

EXEMPLO:

Solução	Massa de NaCl (g/L)	Condutividade de ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	TDS estimado (mg/L)	TDS real (mg/L)
A	0,1	200	130	100
B	0,5	970	631	500
C	1,0	1900	1235	1000
D	2,0	3800	2470	2000

- **Controle de processos:** valores elevados de TDS indicam necessidade de correção (ex: remoção de sais via osmose reversa ou troca iônica).
- **Avaliação de potabilidade:** segundo a portaria GM/MS nº 888/2021 (Brasil), águas potáveis devem ter TDS abaixo de 1000 mg/L.
- **Eficiência do tratamento:** a redução da condutividade ao longo das etapas (pré-tratamento, filtração, osmose, etc.) mostra a remoção de íons e sais dissolvidos.

Qualidade da água - Dureza

A água pode ser dura. Como assim?



- A denominação água dura simplesmente se refere às águas que contém íons de cálcio, magnésio e, às vezes, ferro (II).



- Adição de quelante de metal (EDTA)
- Deionizador

Processos de Produção de bebidas

- **Eficiência dos Equipamentos:** A água de baixa qualidade pode causar incrustações e corrosão nos equipamentos, reduzindo a eficiência e aumentando os custos de manutenção e operação.
- **Processos de Fermentação:** Em bebidas fermentadas como cerveja e vinho, a qualidade da água é essencial para a atividade das leveduras e para evitar contaminações que poderiam comprometer o processo

Água Para Cerveja Dureza total - 500 mg/L

Parâmetro	Importância na produção	Limites
Cálcio Total (Ca^{2+})	Auxilia as leveduras na produção da enzima amilase. O excesso pode prejudicar o processo de fermentação.	de 50 a 100 ppm
Magnésio Total (Mg^{2+})	Auxilia no desenvolvimento de leveduras, mas seu excesso pode causar um amargor desagradável.	de 10 a 30 ppm
Sódio Total (Na^{+})	O sal mineral deixa a cerveja mais encorpada e aumenta a sensação de doçura. Em excesso proporciona sabor salgado desagradável.	Máximo 100ppm de sulfato de sódio.
Sulfato	Acentua o amargor do lúpulo, mas pode deixar o sabor adstringente.	Os níveis variam de acordo com a cerveja que se quer produzir.

Cloretos

Conferem uma cerveja mais encorpada e acentuam a doçura do malte. Em excesso proporcionam um sabor desagradável e favorece a corrosão de equipamentos.

com média de 10 a 150 ppm

Bicarbonatos

Níveis muito baixos produzem um mosto ácido, mas quando o nível é muito alto podem diminuir a eficiência do processo de mosturação.

O nível depende de acordo com a cerveja que se quer produzir. Cervejas claras utilizam concentrações menores e cervejas escuras concentrações maiores

Propriedades da água (parte 2)

- Alto ponto de fusão e ebulição
- Alto calor específico (absorve muito calor sem grandes mudanças de temperatura)
- Densidade anômala
- Grande capacidade de dissolver substâncias

Por que a água tem propriedades tão interessantes e únicas?

<u>Substância</u>	<u>PM</u>	<u>PF (°C)</u>	<u>PE (°C)</u>
Água (H ₂ O)	18,02	0	100
Amônia (NH ₃)	17,03	-77,7	-33,4
<u>Metano (CH₄)</u>	<u>16,04</u>	<u>-182,5</u>	<u>-161,5</u>

Alto calor de vaporização

	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Calor de vaporização J/g
Água	0	100	2260
Metanol (CH ₃ OH)	-98	65	1100
Etanol (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
Acetona (CH ₃ COCH ₃)	-95	56	523
Hexano (CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃)	-98	69	423
Benzeno (C ₆ H ₆)	6	80	394
Butano (CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃)	-135	-0,5	381
Clorofórmio (CHCl ₃)	-63	61	247

Fonte: D.L., Nelson e M.M., Cox (2000).
Lehninger, *Principles of Biochemistry*, Worth Publishers, NY.

540 cal/g

Como o suor refresca?

- **Alto calor específico** - É a quantidade de calor necessária para aumentar a temperatura de uma substância em **1 °C**.

Substância	Calor específico (Cal/g°C)	Temperatura inicial (°C)	Aplicação de calor (mesma quantidade para todos)	Temperatura final (°C)
Água	1,00	25		26
Álcool	0,58	25		26,724
Clorofórmio	0,234	25		29,274

Antes

Depois

Aplicação da mesma quantidade de calor a todos os frascos

A água é um excelente moderador de temperatura

- 1) regula a temperatura do corpo
- 2) regula a temperatura ambiente (clima)

Densidade anômala

Por que o gelo flutua na água?

A resposta está na sua estrutura

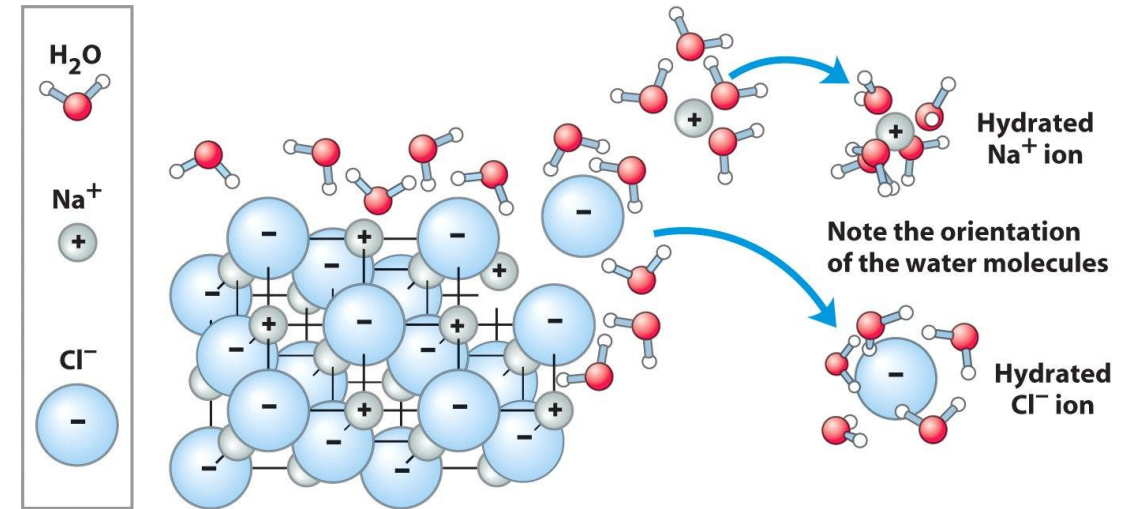
- $d = m/v$
- Água líquida – $d=1 \text{ g/cm}^3$
A densidade do gelo é menor que
da água = $0,92 \text{ g/cm}^3$

Icebergs



A água como solvente

Por que um cristal de NaCl , com ligações iônicas fortes, se dissolve em água?



A força de atração do NaCl na água é maior que em hexano?

A resposta para a pergunta está na constante dielétrica

Constante dielétrica $F = e_1 e_2 / D r^2$

a força de atração entre dois ions é inversamente proporcional ao valor da constante dielétrica do solvente

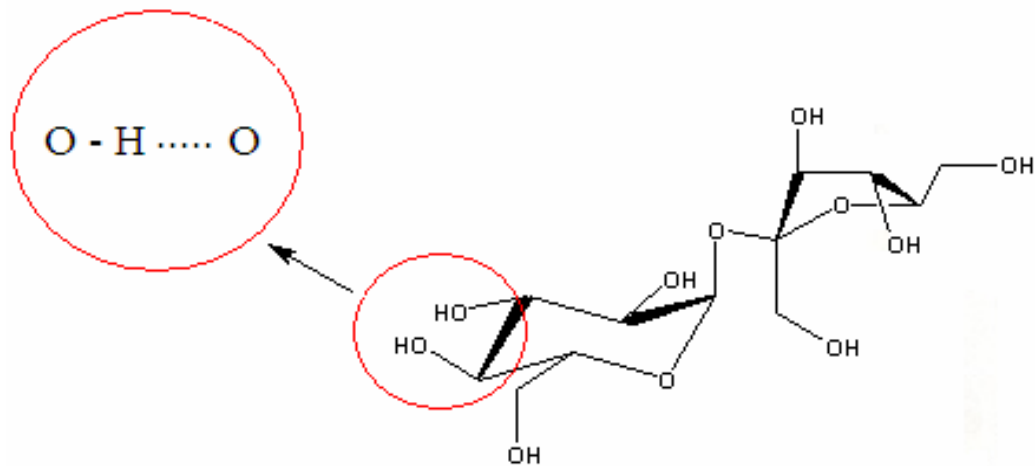
$D_{H_2O} = 80$

$D_{\text{etanol}} = 24$

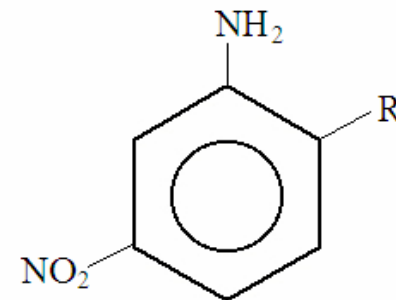
$D_{\text{hexano}} = 1,9$

A água forma ligações de hidrogênio com solutos polares

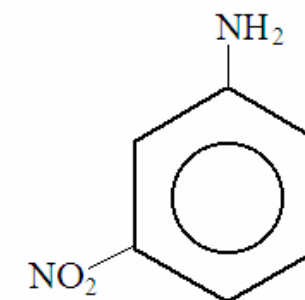
Formação de ligação de hidrogênio intramolecular entre dois sítios na molécula de sacarose



Sacarose



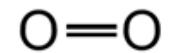
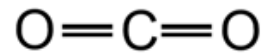
(a)



(b)

Nitroanilina (a) – doce

Os gases se dissolvem em água?



Gás	Polaridade	Solubilidade (g/l)
Nitrogênio (N_2)	Não polar	0,018 (40°C)
Oxigênio (O_2)	Não polar	0,035 (50°C)
Gás carbônico (CO_2)	Não polar	0,97 (45°C)
Amônia (NH_3)	Polar	900 (10°C)
Gás sulfídrico (H_2S)	Polar	1860 (40°C)

Fonte: DL, Nelson e MM, Cox, .
Lehninger Principles of Biochemistry, New York: Worth Publishers, 2000. p. 88.



Ex. Hb no sangue e Mb no tecido

Efeito hidrofóbico da água

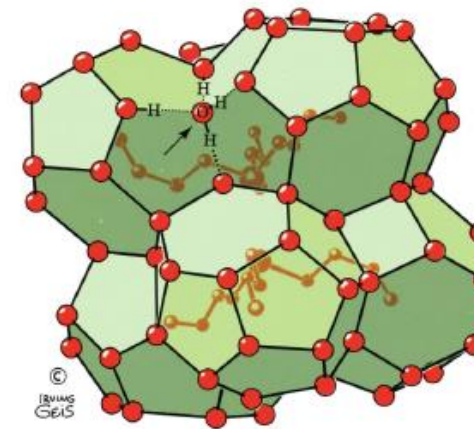
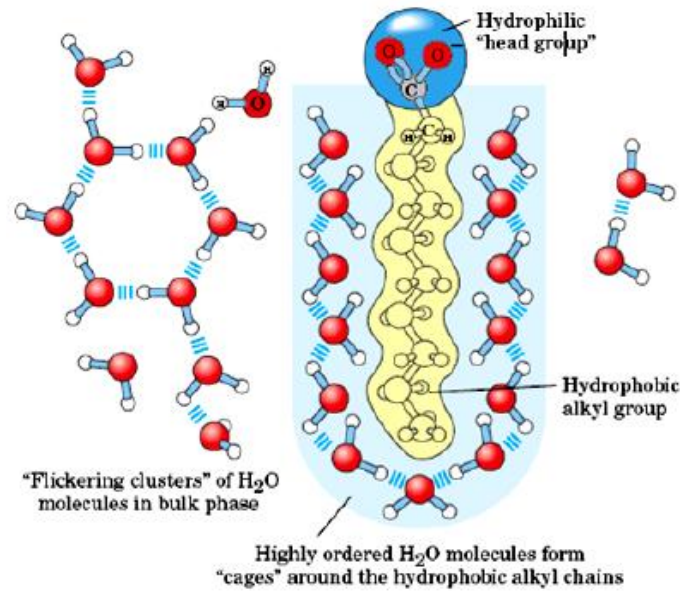


Figure 8-69
Illustration: Irving Gels. Image from the Irving Gels Collection, Howard Hughes Medical Institute. Reprinted with permission.

uma perturbação da rede de água



Organização
alto custo entrópico ($\Delta S < 0$)

3 tipos de agregados lipídicos em meio aquoso

Micelas:

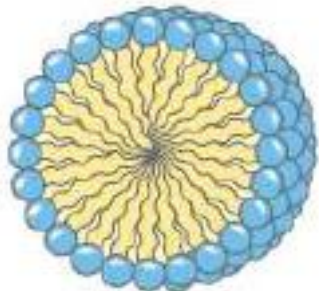
Estruturas esféricas;

Regiões hidrofóbicas $\Rightarrow$ porção interna

Ex.: Ác. Graxos



Unidades individuais têm a forma de cunha (seção transversal da cabeça maior do que a da cadeia lateral)



(a) Micela

Bicamada:

2 camadas monolipídicas $\Rightarrow$

lâmina bidimensional

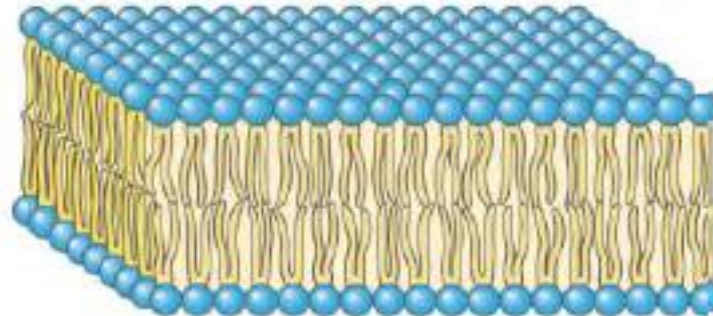
$\rightarrow$ Bordas das regiões hidrofóbicas

em contato com a $H_2O \Rightarrow$

instabilidade



Unidades individuais são cilíndricas (seção transversal da cabeça e da cadeia lateral são iguais)



(b) Bicamada

Vesículas:

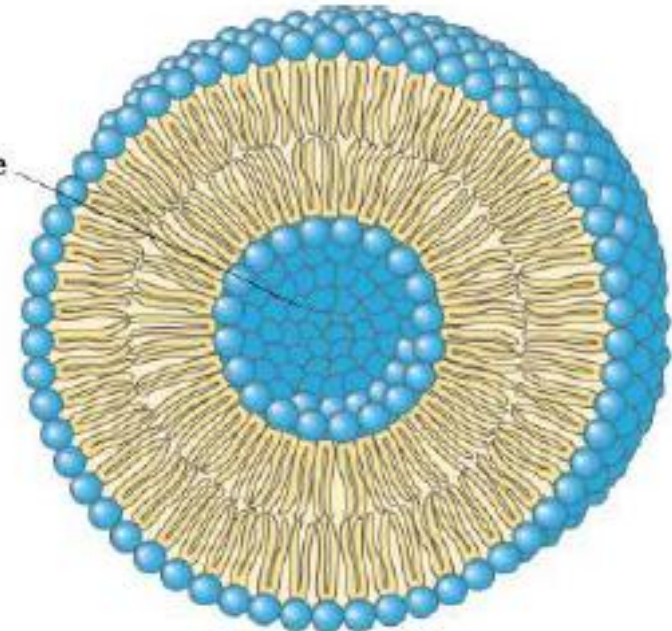
Elimina exposição de regiões

hidrofóbicas a H_2O ;

Compartimento interno aquoso

Precursos 1ª célula $\approx$ vesícula

Cavidade aquosa

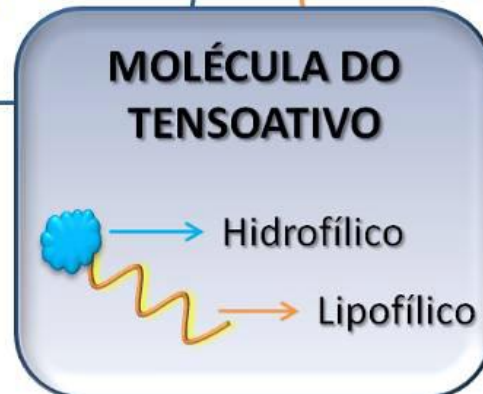
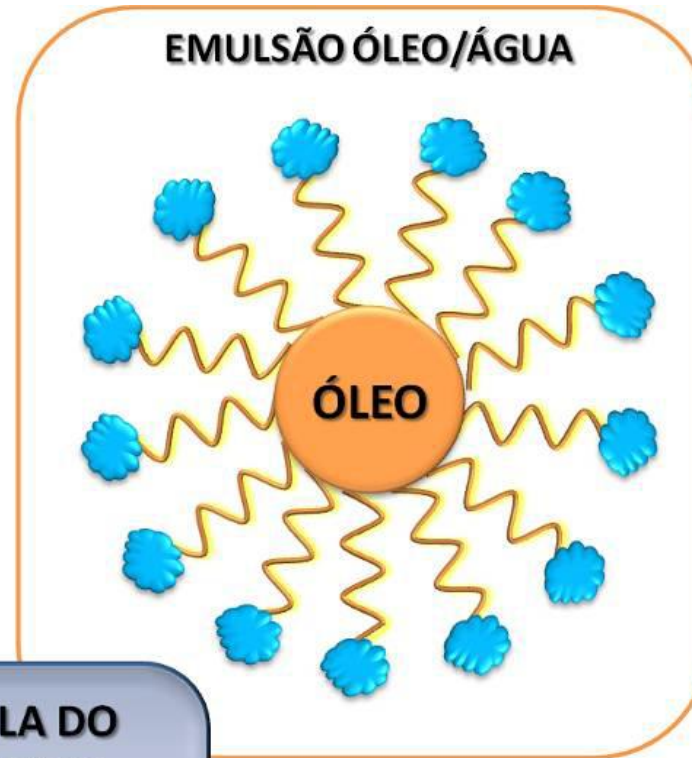


(c) Vesícula

Emulsificantes

Surfactantes – surface active agent

manteiga



Xampu
Cremes
leite

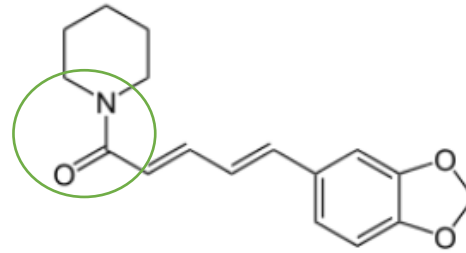
menor custo, pois o principal componente da fórmula é a água;

melhor aparência e facilidade de remoção com água

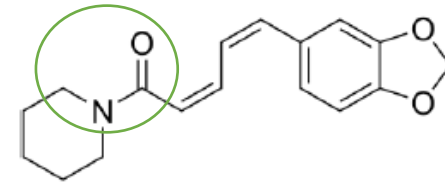
maior hidratação do extrato córneo da pele

Surfactante aniônico

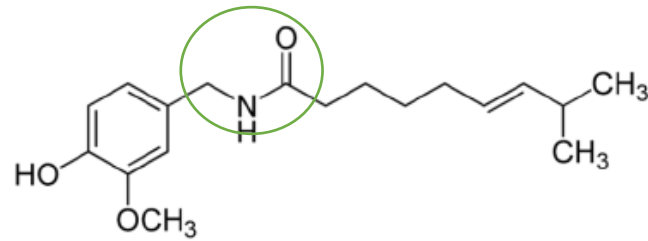
1) Beber água para amenizar o poder da pimenta?



Piperina



Chavicina



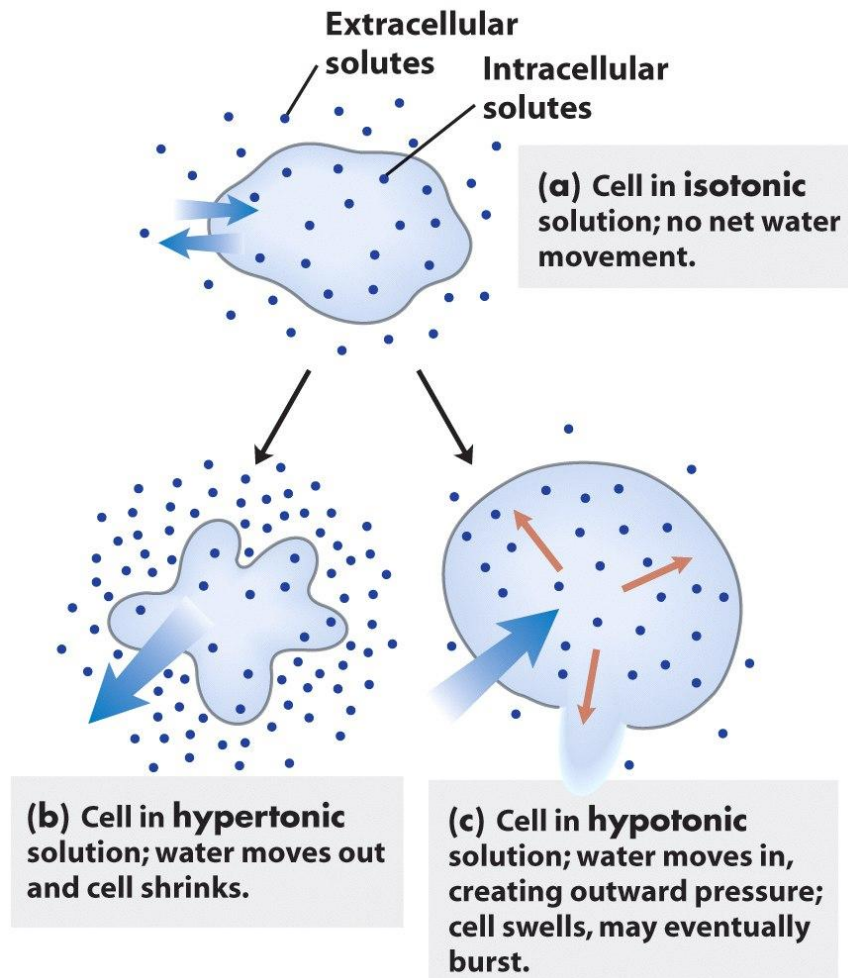
Capsaicina

2) Por que será que, com o passar do tempo, o pão endurece e a bolacha amolece?

Biscoito de Maizena	Pao francês
Farinha de trigo enriquecida(Fe, Folico)	Farinha (amido)
açúcar	
Gordura vegetal hidrogenada	
Açúcar invertido	
amido	
Soro de leite	
sal	sal
Fermentos químico:bicarbonato de amônio bicarbonato se	Fermento biológico
sódio e pirofosfato ácido de sódio	
aromatizante	água
melhoradores de farinha: metabissulfito de sódio	

Água: propriedades físicas

Osmose – movimento passivo de solvente



Passagem de solvente de um meio de menor concentração de soluto (hipotônico), para um meio de maior concentração (hipertônico)

Baseado neste conceito daria para responder por que o sal faz subir a pressão arterial?

Este mesmo fenômeno ocorre quando temperamos uma salada de alface, observando que com o passar do tempo as folhas murcham

Suponha que os principais solutos dos lisossomos intactos são KCl ($\sim 0,1$ M) e NaCl ($\sim 0,03$ M). Ao isolar os lisossomos, qual a concentração de sacarose é requerida na solução externa em temperatura ambiente (25°C) para prevenir o inchamento e a lise das organelas?

Pressão osmótica ($PO = RTiC$)

i = número de partículas

C = Concentração

$R = 8,315 \text{ J/mol}$

$T = 25^\circ\text{C}$

$$P_o = RT (2) 0,1 + (2) 0,03$$

$$P_o = RT 0,26$$

$$RT 0,26 = RT C_{\text{sacarose}}$$

$$C_{\text{sacarose}} = 0,26 \text{ mol/L}$$

$$(0,26 \text{ mol/L}) (342 \text{ g/mol}) = 88,92 \text{ g/L}$$

Suponha que os principais solutos dos lisossomos intactos são KCl ($\sim 0,1$ M) e NaCl ($\sim 0,03$ M). Ao isolar os lisossomos, qual concentração de sacarose é requerida na solução externa em temperatura ambiente (25°C) para prevenir o inchamento e a lise das organelas?

Solução: É preciso encontrar a concentração de sacarose que resulta em uma força osmótica igual à produzida pelos sais KCl e NaCl dentro dos lisossomos. A equação para calcular a força osmótica (a equação de van't Hoff) é:

$$\Pi = RT (i_1 c_1 + i_2 c_2 + i_3 c_3 + \dots + i_n c_n)$$

na qual R é a constante dos gases $8,315 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, T é a temperatura absoluta (Kelvin), c_1 , c_2 e c_3 são as concentrações molares de cada soluto, e i_1 , i_2 e i_3 são os números de partículas de cada soluto em solução ($i = 2$ para KCl e NaCl).

A pressão osmótica do conteúdo do lisossomo é:

$$\begin{aligned}\Pi_{\text{lisossomo}} &= RT (i_{\text{KCl}} c_{\text{KCl}} + i_{\text{NaCl}} c_{\text{NaCl}}) \\ &= RT [(2)(0,1 \text{ mol/L}) + (2)(0,03 \text{ mol/L})] \\ &= RT (0,26 \text{ mol/L})\end{aligned}$$

A pressão osmótica de uma solução de sacarose é dada por:

$$\Pi_{\text{sacarose}} = RT (i_{\text{sacarose}} c_{\text{sacarose}})$$

Nesse caso, $i_{\text{sacarose}} = 1$, porque a solução de sacarose não se ioniza. Portanto,

$$\Pi_{\text{sacarose}} = RT (c_{\text{sacarose}})$$

A força osmótica do conteúdo do lisossomo é igual à da solução de sacarose quando:

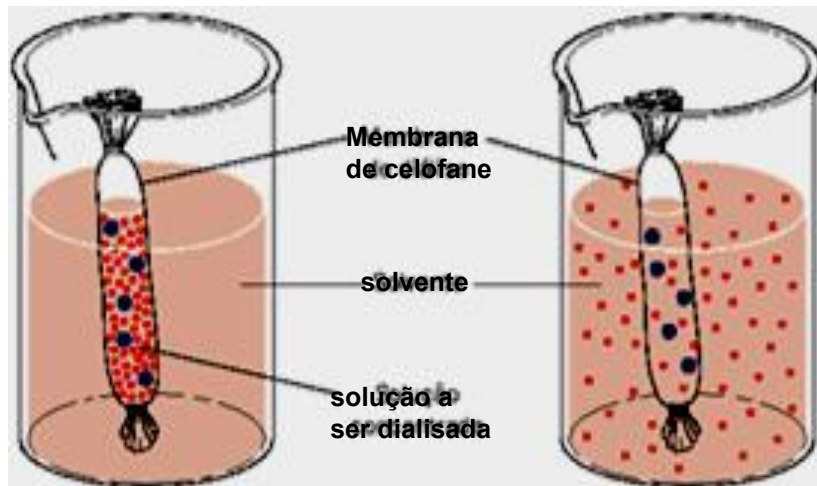
$$\begin{aligned}\Pi_{\text{sacarose}} &= \Pi_{\text{lisossomo}} \\ RT(c_{\text{sacarose}}) &= RT (0,26 \text{ mol/L}) \\ c_{\text{sacarose}} &= 0,26 \text{ mol/L}\end{aligned}$$

Assim, a concentração necessária de sacarose ($\text{mmol } 342$) é $(0,26 \text{ mol/L}) (342 \text{ g/mol}) = 88,92 \text{ g/L}$. Usando a precisão de um algarismo significativo para a concentração do soluto, $c_{\text{sacarose}} = 0,09 \text{ kg/L}$.

Diálise – movimento de solutos

Solutos menores que o tamanho dos poros da membrana de diálise passam livremente

Util para separar moléculas grandes (proteínas, ácidos nucleicos) de moléculas pequenas)



Diálise

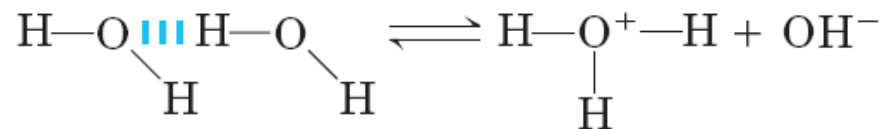
**Técnica importante no
laboratório de Bioquímica
para preparar amostras
protéicas em diferentes
soluções.**

pH

- **Conceito:** Mede a acidez ou alcalinidade da água. Afeta diretamente reações químicas, crescimento microbiano e solubilidade de metais.
- **Faixa ideal:** Entre 6,5 e 8,5 para águas potáveis.

Propriedades químicas da Água

A- Ionização da Água



Água pura: concentração de H₂O

$$M = \frac{m}{\text{PM} \cdot v(\text{L})} = \frac{1000\text{g/L}}{18 \text{ g/mol}} = 55,5 \text{ mol/L}$$

$$K_{eq} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_{eq} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{55,5}$$

$$K_{eq} \cdot 55,5 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Cte equilíbrio da água - $1,8 \cdot 10^{-16}$

$$1,8 \cdot 10^{-16} \cdot (55,5) = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$1,8 \cdot 10^{-16} \cdot (55,5) = K_w$$

$$K_w = 10^{-14} \text{ M}^2$$



A concentração de íons hidrogênio produzidos pela dissociação da água pura é de $1 \times 10^{-7} \text{ M}$

Medindo a concentração de íons hidrogênio e expressando em termos de pH

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

Responda:

1) Qual a concentração de H^+ em uma solução 0,1 M de NaOH?

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

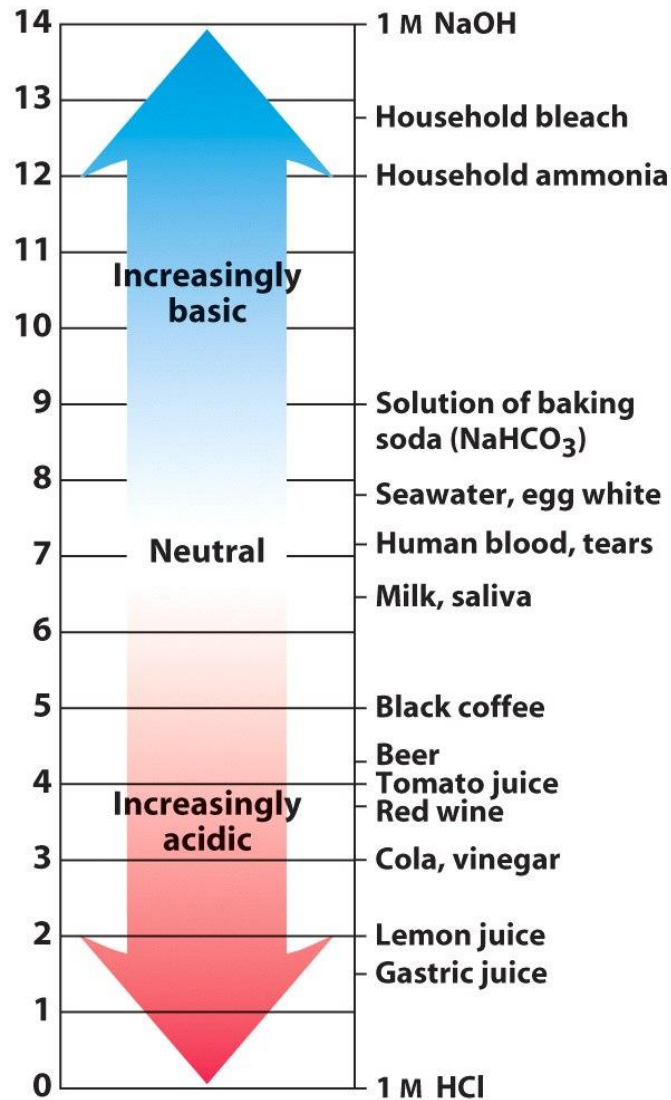
$$[\text{H}^+] = 10^{-14} / 0,1$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-13}$$

TABLE 2-6 The pH Scale

$[\text{H}^+] \text{ (M)}$	pH	$[\text{OH}^-] \text{ (M)}$	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

*The expression pOH is sometimes used to describe the basicity, or OH^- concentration, of a solution; pOH is defined by the expression $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$, which is analogous to the expression for pH. Note that in all cases, $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.



1) Por que queremos conhecer o pH?

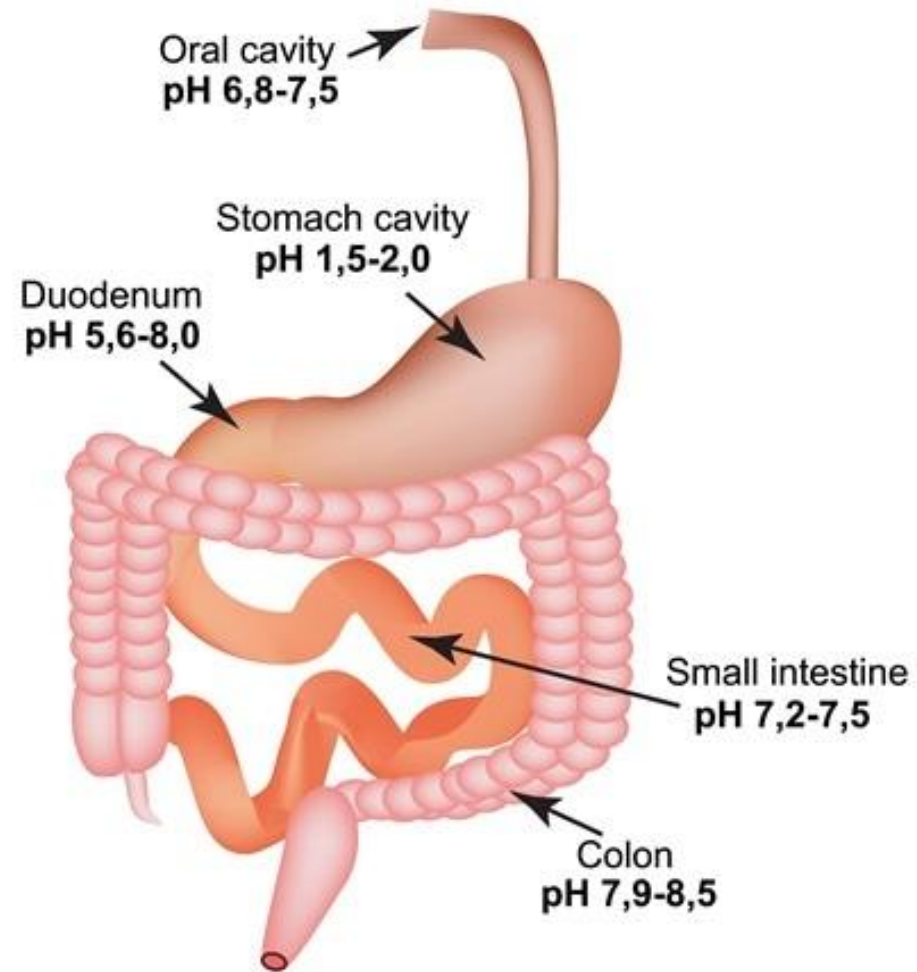
Sangue humano é
levemente básico
 $[H^+] = 4 \times 10^{-8} \text{ M}$

2) Como podemos medir a força de um ácido?

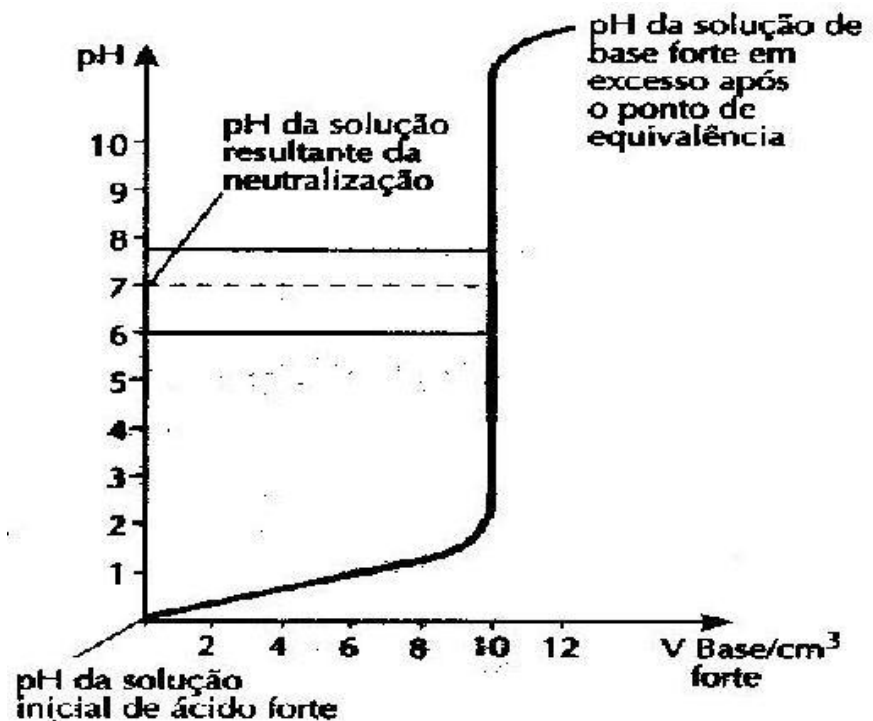
	K	pK	
Acido oxálico	$5,37 \cdot 10^{-2}$	1,27	Pk1
H ₃ PO ₄	$7,08 \cdot 10^{-3}$	2,15	pK1
Oxalato-	$5,37 \cdot 10^{-5}$	4,27	pK2
Acido acético	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76	
H ₂ CO ₃	$4,47 \cdot 10^{-7}$	6,35	pk1
H ₂ PO ₄ ⁻	$1,51 \cdot 10^{-7}$	6,82	pK2
HPO ₄ ⁻²	$4,17 \cdot 10^{-13}$	12,38	pK3

A força de um ácido é especificada
por sua constante de dissociação

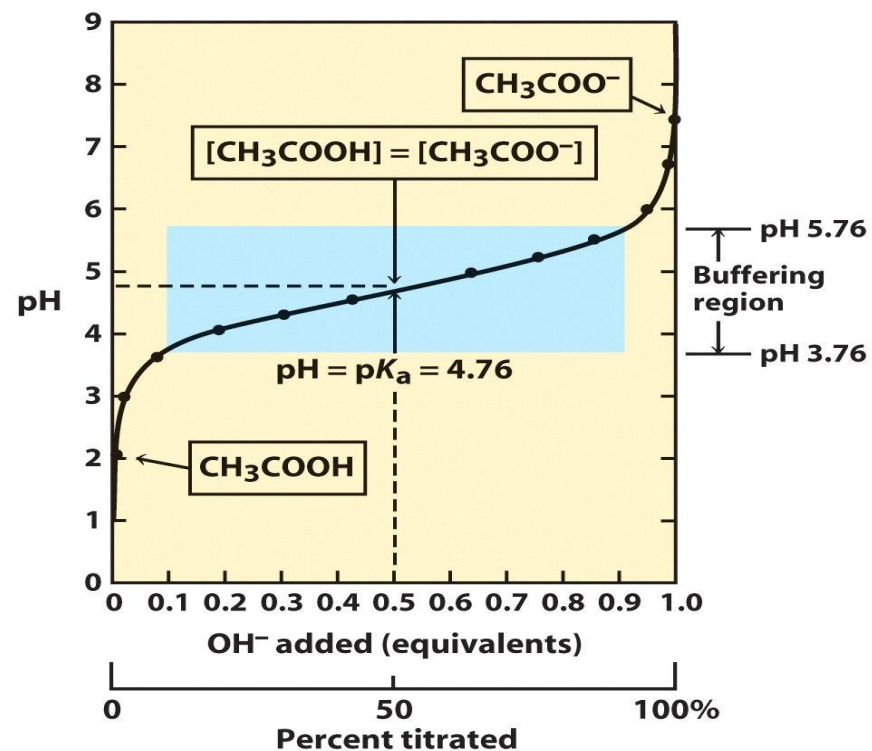
pH of the gastrointestinal tract



Titulação de ácido/base forte



Titulação de ácido/base fraca



Equação de Henderson - Hasselbach

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

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

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

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

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

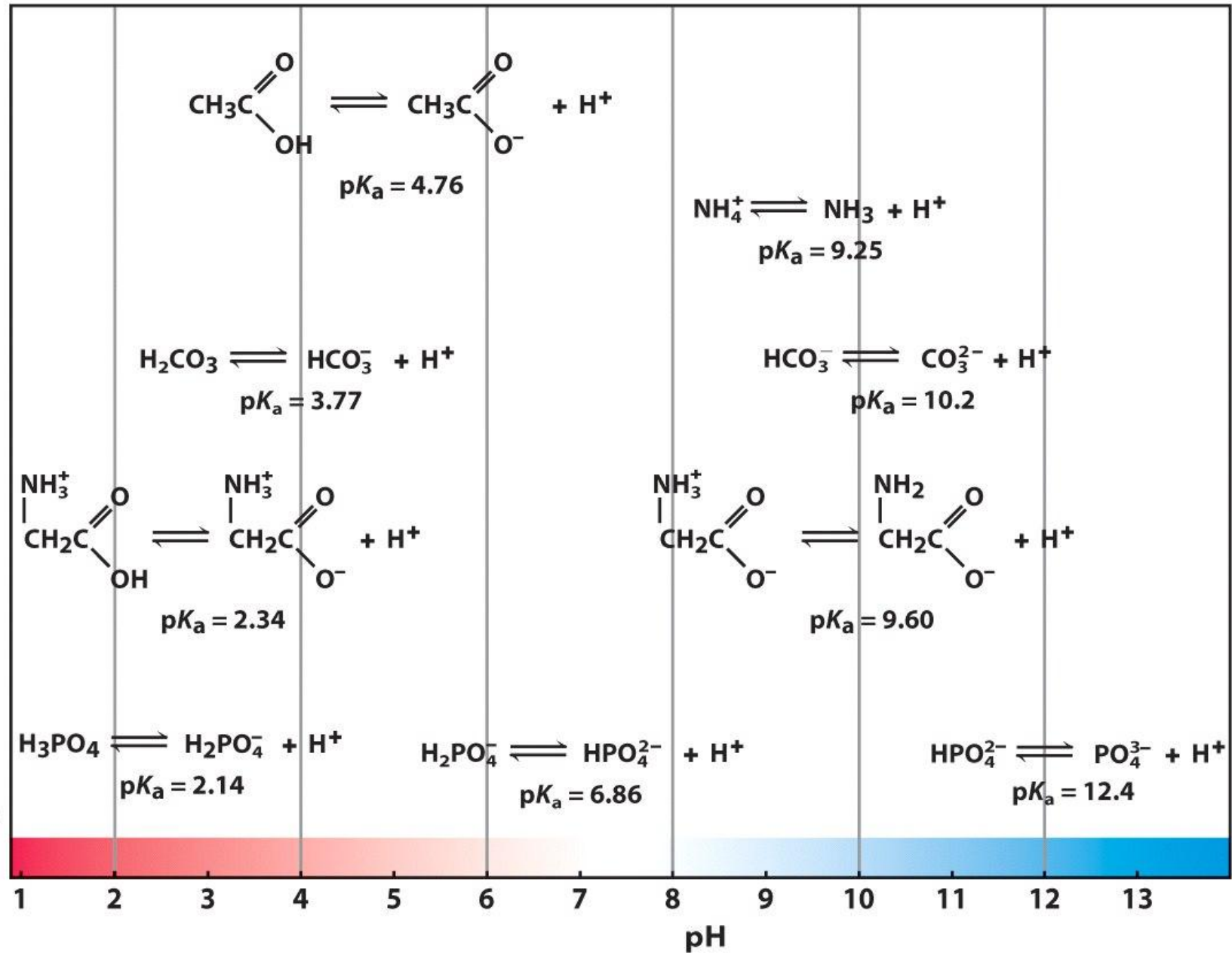
($K_a = 7.25 \times 10^{-3} \text{ M}$);

Dihydrogen phosphate

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

Monohydrogen phosphate

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



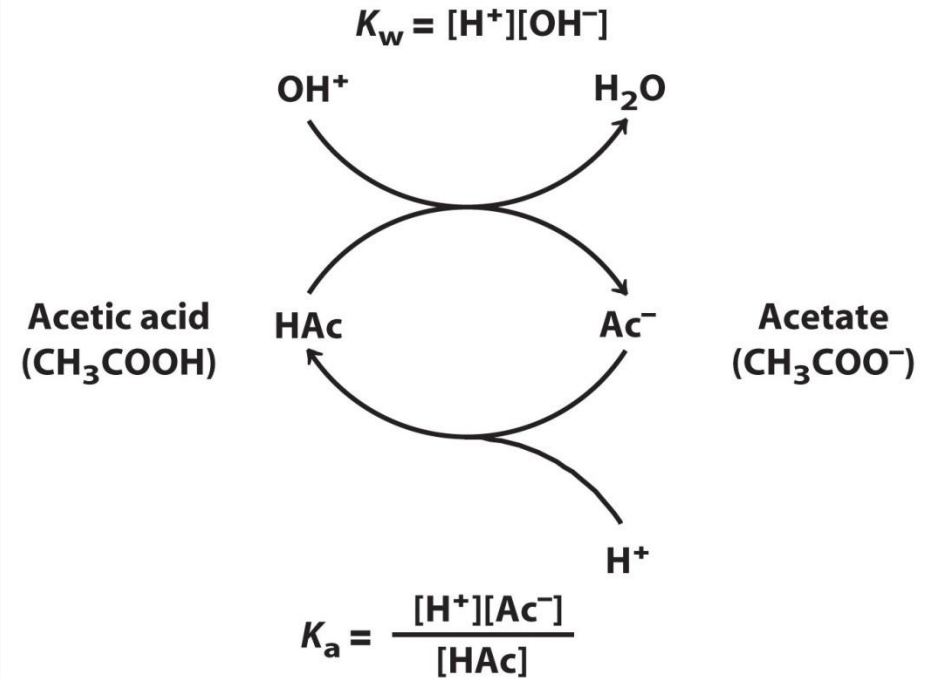
Aplique seu conhecimento:

Quando 1 mol de ácido acético é titulado com hidróxido de sódio forma-se H_2O e Ac^- .

Calcule as quantidades relativas de ácido acético ($K_a = 1,76 \times 10^{-5}$) e íon acetato presentes e o pH final.

- a) 0,1 mol de NaOH é adicionado;
- b) 0,3 mol de NaOH é adicionado
- c) 0,5 mol de NaOH é adicionado
- d) 0,7 mol de NaOH é adicionado
- e) 0,9 mol de NaOH é adicionado

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log 0,1/0,9 \\ \text{pH} &= 4,76 + \log 0,1/0,9 \\ \text{pH} &= 4,76 - 0,95 \\ \text{pH} &= 3,81 \end{aligned}$$



Ação tamponante contra variações de pH

- 1) Como escolhemos um tampão?**
- 2) Como preparamos tampões em laboratório?**
- 3) Os tampões estão presentes nos organismos vivos? Cite algum exemplo**

Tampões

Exemplo 1:

O que acontece quando adicionamos
1 ml de HCl 0,1 M a 99 ml de água?



$$1 \text{ ml} = 10^{-3} \text{ L}$$

$$10^{-3} \text{ L} \times 0,1\text{M} = 10^{-4} \text{ moles}$$

$$10^{-4} \text{ moles} / 0,1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 3$$

E se for 1ml de NaOH 0,1 M?



$$1 \text{ ml} = 10^{-3} \text{ L}$$

$$10^{-3} \text{ L} \times 0,1\text{M} = 10^{-4} \text{ moles}$$

$$10^{-4} \text{ moles} / 0,1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 3$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = 14 - 3$$

$$\text{pH} = 11$$

Se em vez de água utilizássemos tampão fosfato pH 7?

Exemplo 2: Se adicionamos 1 ml de HCl 0,1 M a 99 ml de tampão fosfato de sódio 0,1 M
pH 7, pka= 7,2

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

Equação de Henderson - Hasselbach

$$\begin{aligned}\text{pH} &= \text{pka} + \log [\text{HPO}_4^{-2}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \\ 7 &= 7,2 + \log [\text{HPO}_4^{-2}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \\ -0,2 &= \log [\text{HPO}_4^{-2}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-]\end{aligned}$$

$$[\text{HPO}_4^{-2}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,63/1$$

No inicio pH é 7

Depois ocorreu adição de 1 ml HCl 0,1 M = 10^{-3} L
 10^{-3} L x 0,1M = 10^{-4} moles

$$10^{-4} \text{ moles} / 0,1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ M}$$

	$[\text{HPO}_4^{-2}]$	$[\text{H}^+]$	$[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$
Antes da adição de HCl	0,063	1×10^{-7}	0,1
HCl adicionado	$0,063 - 0,001$	1×10^{-3}	$0,1 + 0,001$
Depois do HCl reagir	0,062	?	0,101

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{HPO}_4^{-2}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$\text{pH} = 7,2 + \log \frac{0,062}{0,101}$$

$$\text{pH} = 6,99$$

Tampão citrato

Acido cítrico $pK_{a1} = 3,1$

Concentração no suco – 15 mM

Capacidade tamponante:

$$pH = pK_a + \log \text{base/acido}$$

$$4,1 = 3,1 + \log \text{base/acido}$$

$$1 = \log \text{base/acido}$$

$$\text{Base/acido} = 10$$

$$\text{Base} = 10 [\text{acido}]$$

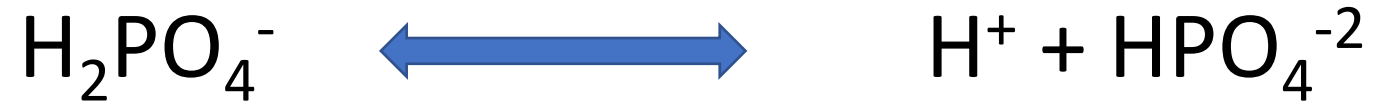
Capacidade tamponante – meq $H^+/\Delta pH$

TAMPÕES BIOLÓGICOS

Fluidos intra e extra celulares dos organismos vivos

- 1) Tampão intracelular – fosfato $pK' - 7,2$ (H_2PO_4 / HPO_4^{-2})
- 2) Tampão extracelular – bicarbonato $pK' - 6,37$ (H_2CO_3 / HCO_3^-)
(sangue e fluido intersticial)
- 3) Histidina ($pK' - 6,0$) - hemoglobina

O tampão fosfato

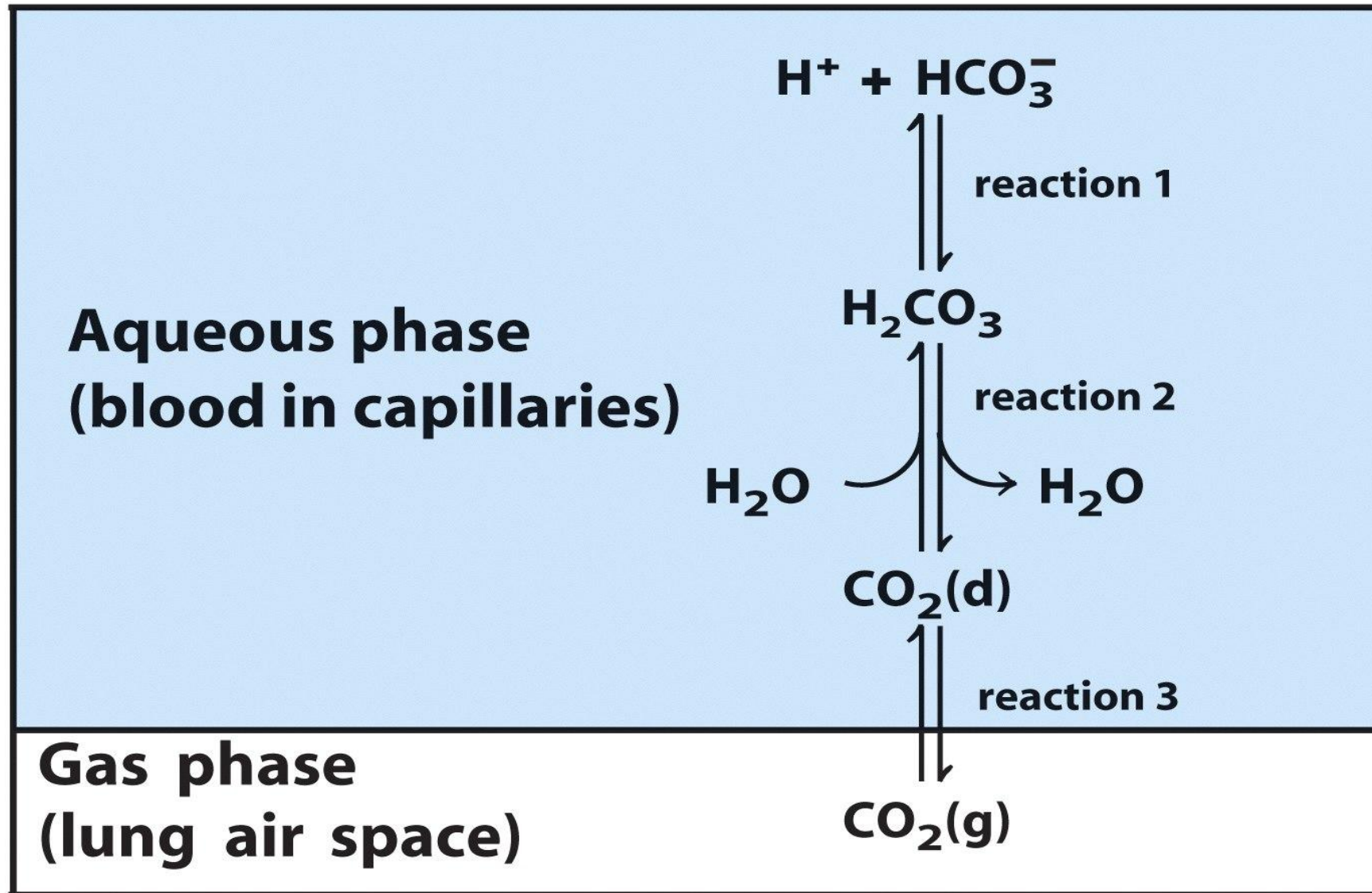


- • é tamponante efetivo dos fluidos intracelulares
- • $\text{pK}_a = 6,86$ (resiste às variações entre pH 6,4-7,8)
- • nos mamíferos, os fluidos extracelulares e a maioria dos compartimentos citoplasmáticos tem pH na região de 6,9- 7,4

O tampão bicarbonato

- $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \quad \text{pk} = 3,8$
- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ (em equilíbrio com o CO_2)
- CO_2 formado nos tecidos do produto do metabolismo, difunde para o plasma e para as hemácias (anidrase carbônica)
- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$

Tamponamento do sangue pH 7,4 - sistema tampão bicarbonato





$$K_a = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{CO}_2]} \quad \text{pH} = 6,1 + \frac{\log [\text{HCO}_3^-]}{0,03 \text{ pCO}_2}$$

$$K_a = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{0,03 \text{ pCO}_2}$$

Somente 3% do gas é dissolvido a 37 °C

Ka da hidratação do CO₂ (3 x 10⁻³)

Ka da dissociação do H₂CO₃ (2,7 x 10⁻⁴)

$$3 \times 10^{-3} \times 2,7 \times 10^{-4} = 8,1 \times 10^{-7} \quad \text{pka} = 6,1$$

No pH 7,4 qual a proporção entre HCO_3^- e CO_2 ?

$$\text{pH} = 6,1 + \frac{\log [\text{HCO}_3^-]}{0,03 \text{ pCO}_2}$$

$$7,4 = 6,1 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{0,03 \text{ pCO}_2}$$

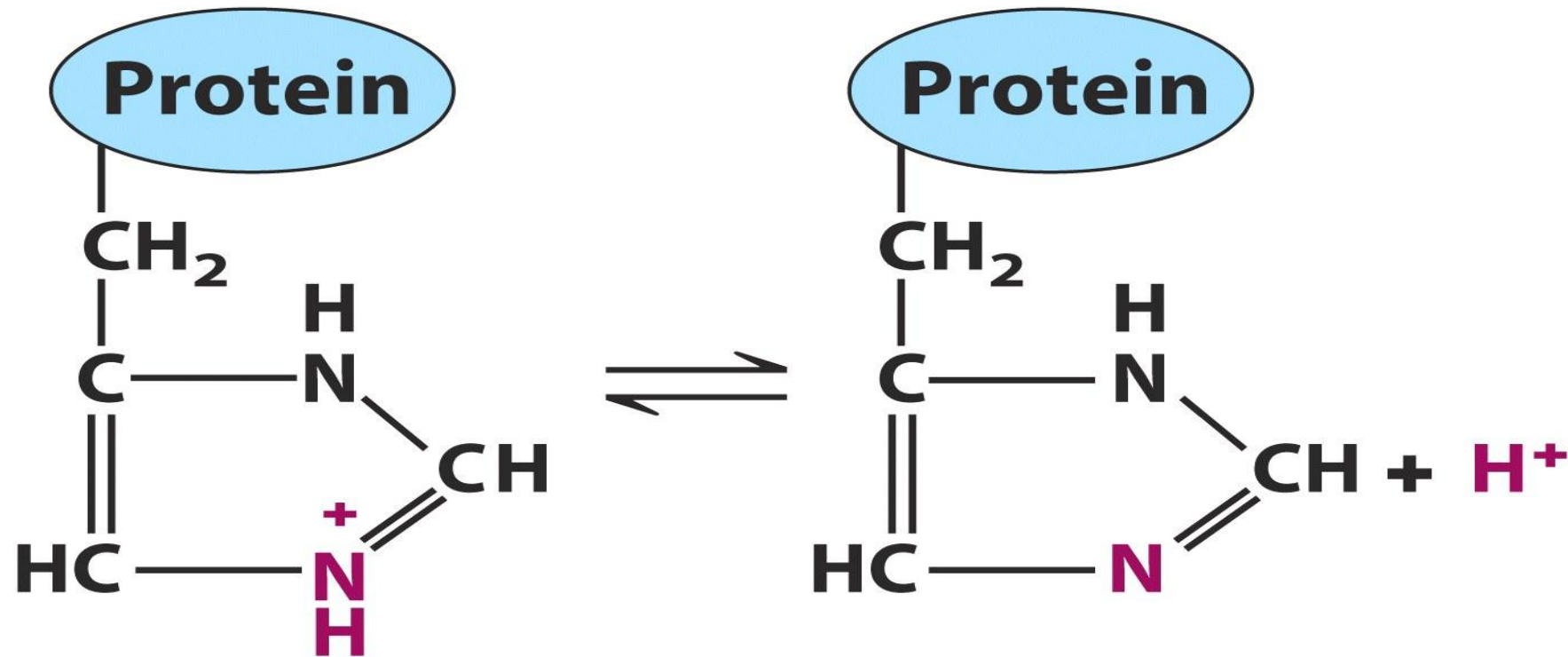
$$1,3 = \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{0,03 \text{ pCO}_2}$$

$$- \frac{[\text{HCO}_3^-]}{0,03 \text{ pCO}_2} = \frac{20}{1}$$

- Em sistema aberto o CO_2 mantém essa relação , mesmo na acidificação

Tampões biológicos

O aminoácido HISTIDINA, um componente de proteínas, é um ácido fraco ($pK_a = 6,0$) com poder tamponante nos sistemas biológicos



Responda:

1) Qual a massa, em gramas, de NaH_2PO_4 (PM=138,01) e Na_2HPO_4 (PM=141,98) necessário para se obter 1 l de uma solução tampão com pH 7,0 ($\text{pK}=6,86$) e concentração total de fosfato 0,1 M?

2) Deseja-se preparar um tampão de ácido bórico 0,2 M com pH 9,0. Que quantidades de ácido bórico e de borato de sódio seriam necessárias para o preparo de 1 litro desta solução?

Dispõe-se de H_3BO_3 (PM=61,8) e Na_3BO_3 (PM=127,8) e sabe-se que o pK_a do ácido bórico é igual a 9,24.

3) Calcule os valores apropriados e desenhe a curva de titulação de 500 ml de um ácido fraco HA 0,1 M ($K_a = 10^{-5}$) com KOH 0,1 M

Qual a massa, em gramas, de NaH_2PO_4 (PM=138,01) e Na_2HPO_4 (PM=141,98) necessário para se obter 1 l de uma solução tampão com pH 7,0 ($\text{pK}=6,86$) e concentração total de fosfato 0,1 M?

- $7 = 6,86 + \log \frac{[\text{receptor de prótons}]}{[\text{doador de prótons}]}$
- $0,14 = \log \frac{[\text{receptor de prótons}]}{[\text{doador de prótons}]}$
- $1,38 = \frac{[\text{receptor de prótons}]}{[\text{doador de prótons}]}$

$$0,042 = \frac{m}{138 \times 1}$$

$$m = 5,8 \text{ g}$$

- $[\text{receptor de prótons}] + [\text{doador de prótons}] = 0,1$
- $1,38 [\text{doador de prótons}] + [\text{doador de prótons}] = 0,1$
- $2,38 [\text{doador de prótons}] = 0,1$
- $[\text{doador de prótons}] = 0,042$
- $[\text{receptor de prótons}] = 0,058$

$$0,058 = \frac{m}{141,98 \times 1}$$

$$m = 8,23 \text{ g}$$

(a) Qual é o pH de uma mistura de 0,042 M de NaH_2PO_4 e 0,058 M de Na_2HPO_4 ?

Solução: utiliza-se a equação de Henderson-Hasselbalch, expressa aqui como:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}$$

Nesse caso, o ácido (a espécie que doa prótons) é H_2PO_4^- , e a base conjugada (a espécie que ganha um próton) é HPO_4^{2-} . Substituindo as concentrações dadas de ácido e base conjugada e o $\text{p}K_a$ (6,86):

$$\text{pH} = 6,86 + \log \frac{0,058}{0,042} = 6,86 + 0,14 = 7,0$$

(b) Se 1,0 mL de solução NaOH 10 M é adicionado em um litro de tampão preparado como em (a), de quanto será a alteração do pH?

Solução: Um litro do tampão contém 0,042 mols de NaH_2PO_4 . A adição de 1,0 mL de solução NaOH 10 M (0,010 mol) poderia titular uma quantidade equivalente (0,010 mol) de NaH_2PO_4 para Na_2HPO_4 , resultando em 0,032 mol de NaH_2PO_4 e 0,068 mol de Na_2HPO_4 . O novo pH é:

$$\begin{aligned}\text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{HPO}_4^{3-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \\ &= 6,86 + \log \frac{0,068}{0,032} = 6,86 + 0,33 = 7,2\end{aligned}$$

(c) Se 1,0 mL de solução NaOH 10 M é adicionado em um litro de água pura em pH 7,0, qual será o pH final? Compare esse resultado com a resposta encontrada em (b).

Solução: O NaOH se dissocia completamente em Na^+ e OH^- , gerando uma concentração de $[\text{OH}^-]$ de $0,010 \text{ mol/L} = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$. O pOH é o logaritmo negativo de $[\text{OH}^-]$, logo, $\text{pOH} = 2,0$. Dado que em todas as soluções $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, o pH da solução é 12.

Assim, uma quantidade de NaOH que aumenta o pH da água de 7 para 12 aumenta o pH de solução tamponada, como em (b), de 7,0 para 7,2. Tal é o poder do tamponamento!

PROBLEMA RESOLVIDO 2-7

Tratamento de acidose com bicarbonato

Por que a administração intravenosa de uma solução de bicarbonato aumenta o pH do plasma sanguíneo?

Solução: A razão entre $[\text{HCO}_3^-]$ e $[\text{CO}_2(\text{d})]$ determina o pH do tampão de bicarbonato, de acordo com a equação

$$\text{pH} = 6,1 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{(0,23 \times \text{pCO}_2)}$$

Se $[\text{HCO}_3^-]$ aumenta sem mudança no pCO_2 , o pH irá aumentar.

Se você tivesse que montar um biorreator em uma área rural com acesso apenas a água de poço, que análises faria antes de usar essa água?

- Quais os possíveis problemas você encontraria?
- Proponha um plano básico de análise ou tratamento

Antes de utilizar água de poço em um biorreator, é necessário avaliar sua qualidade, pois a composição da água pode afetar o crescimento dos microrganismos, a atividade enzimática e aumentar o risco de contaminação. As principais análises seriam:

- **Análises microbiológicas:** contagem de bactérias heterotróficas, coliformes totais e *Escherichia coli*, para verificar a presença de contaminação microbiológica.
- **Análises físico-químicas:** pH, condutividade, turbidez, dureza, alcalinidade e sólidos dissolvidos totais, que podem influenciar o meio de cultivo e o desempenho do processo fermentativo.
- **Composição química:** determinação de íons como cálcio, magnésio, ferro, manganês, cloretos, sulfatos e nitratos. Concentrações elevadas podem inibir o crescimento microbiano, causar precipitação de sais ou interferir na atividade de enzimas.
- **Contaminantes:** pesquisa de metais pesados (como chumbo, cádmio e arsênio), pesticidas e outros compostos tóxicos, dependendo da região de captação da água

Plano básico de análise e tratamento:

- Realizar análises microbiológicas e físico-químicas completas da água.
- Se necessário, promover filtração para remoção de partículas.
- Reduzir a dureza ou remover metais por abrandamento, troca iônica ou osmose reversa, quando necessário.
- Desinfetar a água por radiação UV ou cloração (seguida de remoção do cloro residual, caso seja utilizado).
- Esterilizar a água antes da preparação do meio de cultura, preferencialmente por autoclavação ou filtração esterilizante, dependendo da aplicação.
- Monitorar periodicamente a qualidade da água para garantir a reprodutibilidade do processo fermentativo.