

# Aula de **Bioquímica I**

**Tema:**

**Água**

**Prof. Dr. Júlio César Borges**

*Depto. de Química e Física Molecular – DQFM*

*Instituto de Química de São Carlos – IQSC*

*Universidade de São Paulo – USP*

*E-mail: [borgesjc@iqsc.usp.br](mailto:borgesjc@iqsc.usp.br)*

## Introdução

→ Principal componente da maioria das células

~ 70% do peso de uma célula

→ As moléculas celulares se organizam de acordo com a estrutura da água

→ A maioria das reações **Bioquímicas** ocorrem na água

→ A água participa ativamente das reações

→ A água não é inerte!!!

**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 <sub>3</sub> OH)	-98	65	1,100
Ethanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	-117	78	854
Propanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH)	-127	97	687
Butanol (CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH)	-90	117	590
Acetone (CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> )	-95	56	523
Hexane (CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )	-98	69	423
Benzene (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	6	80	394
Butane (CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	-135	-0.5	381
Chloroform (CHCl <sub>3</sub> )	-63	61	247

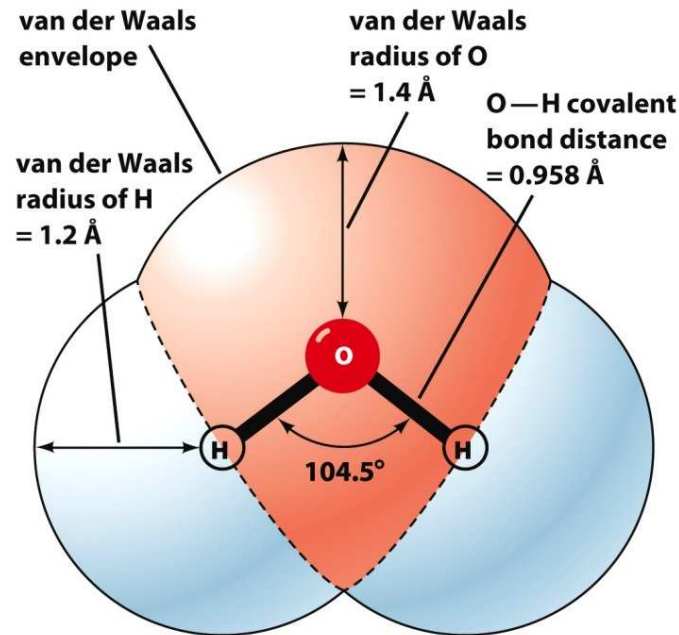
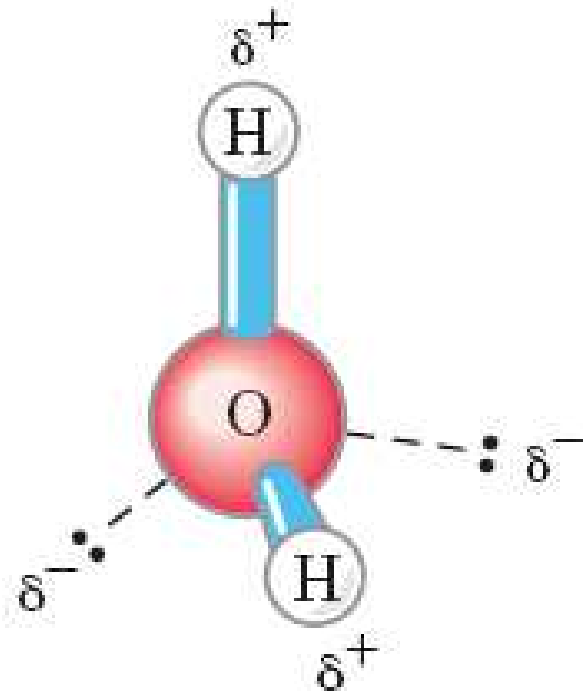
## A geometria da molécula da água

A geometria e propriedades da água como solvente são cruciais para as propriedades dos seres vivos

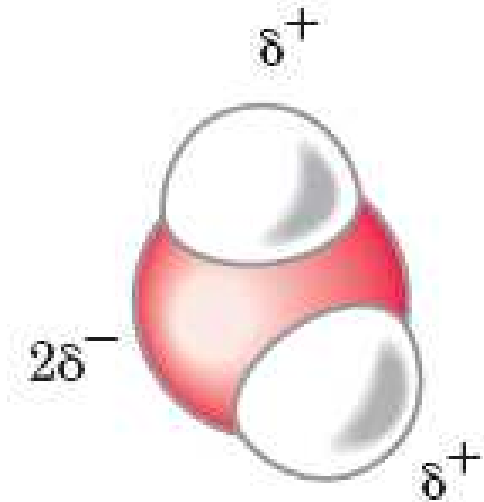
Dois **H** ligados a um **O** →  $H_2O$

→ Estrutura tetraédrica

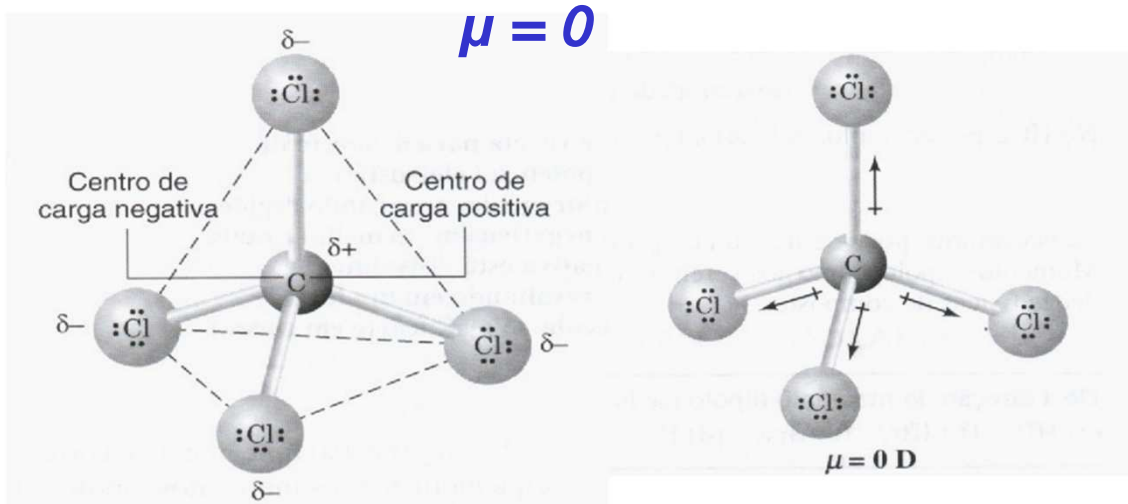
→ Molécula Polar



Ângulos  
no Tetraedro Perfeito  
=  $109,5^\circ$

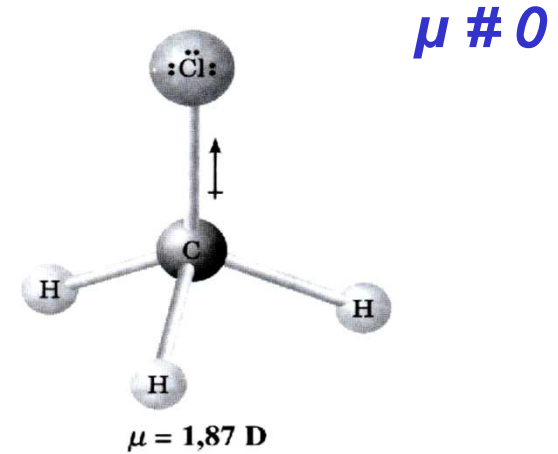


## Moléculas Apolares



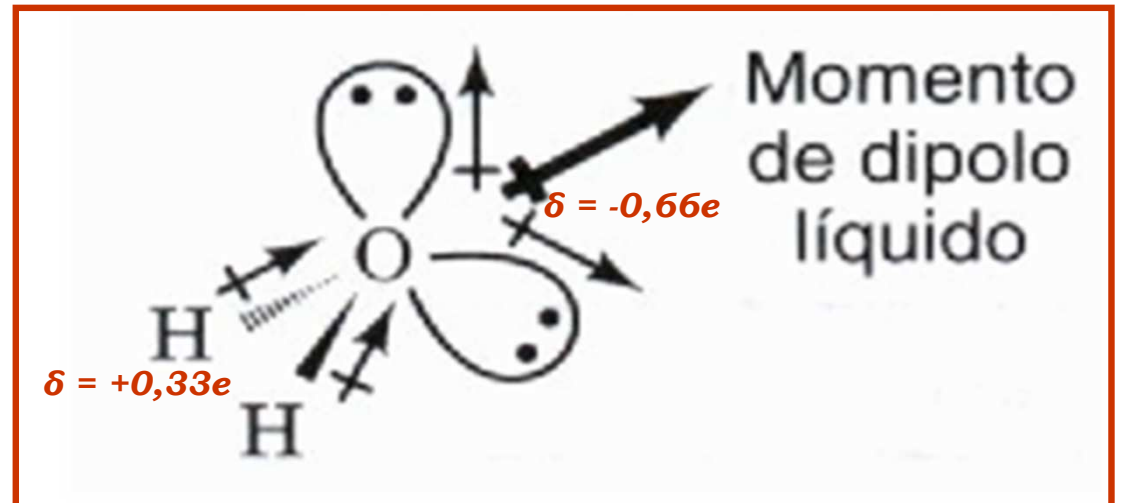
Não basta as ligações serem polarizadas!!!

## Moléculas Polares



Influência de pares de elétrons não-ligantes

A água possui dois pares de elétrons não compartilhados = Polaridade



# Ligações de Hidrogênio

→ Possuem natureza eletrostática:

tipo especial de uma interação dipolo-dipolo

→ D — H - - - A

$\Delta H = 23 \text{ KJ/mol}$

→ São energeticamente consideráveis: devido número alto de ligações

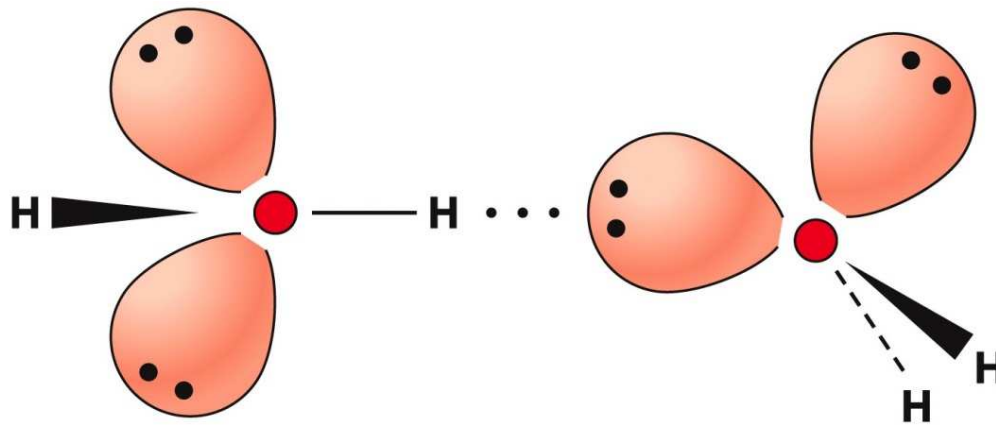
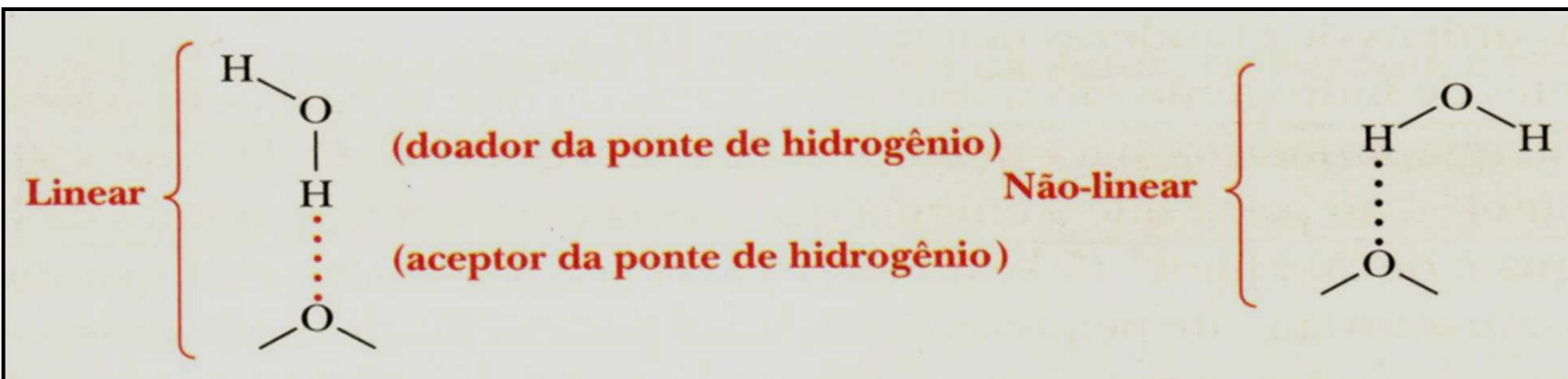
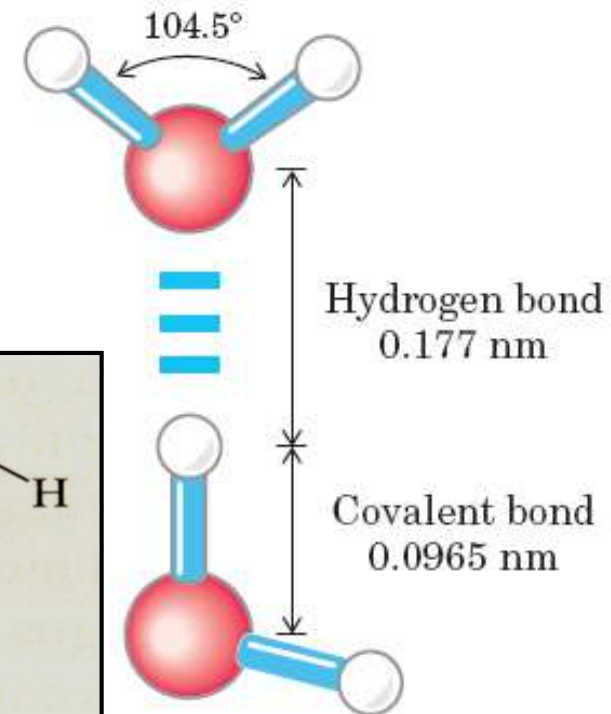
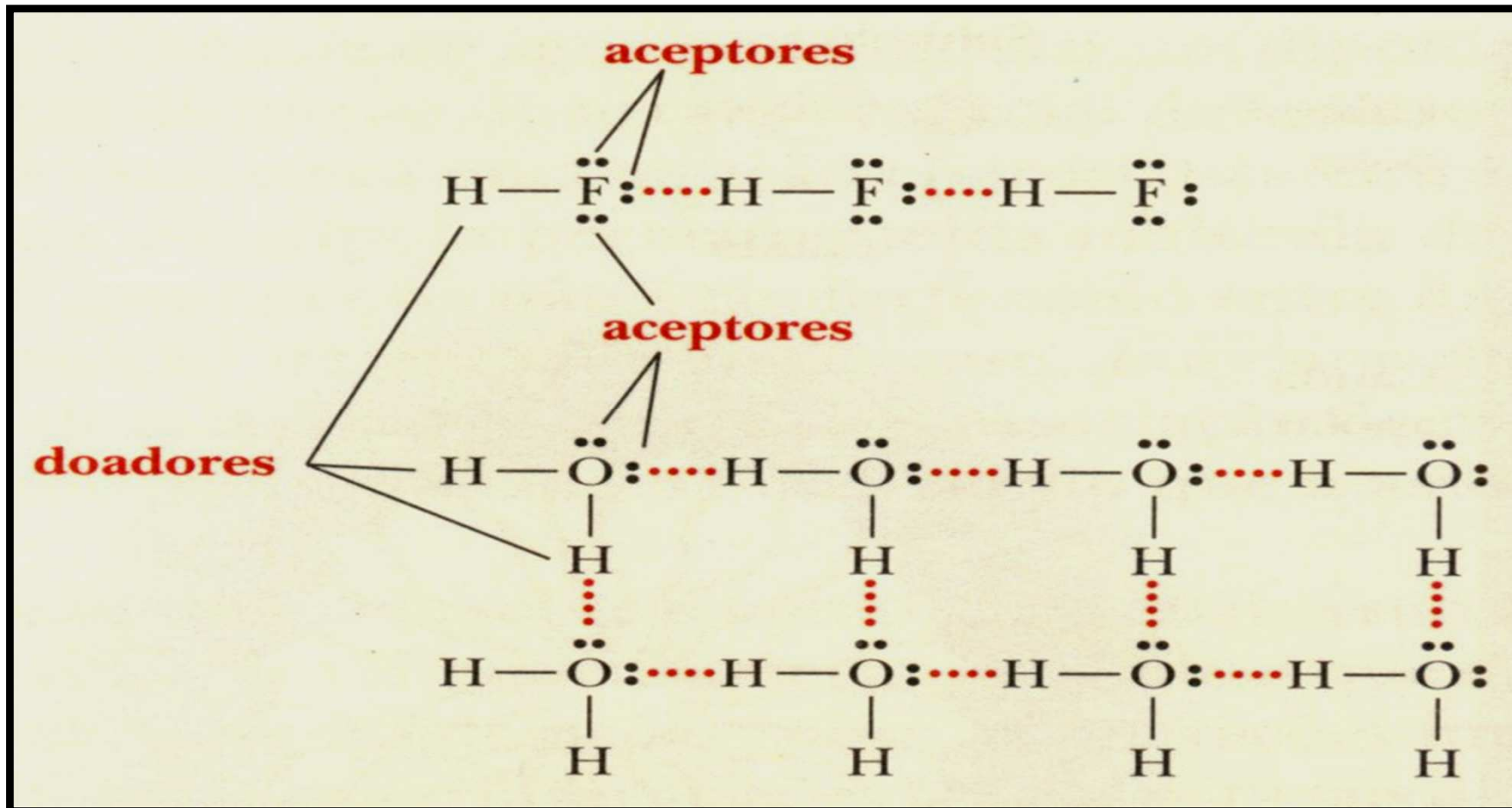


Figure 2-2  
© John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.



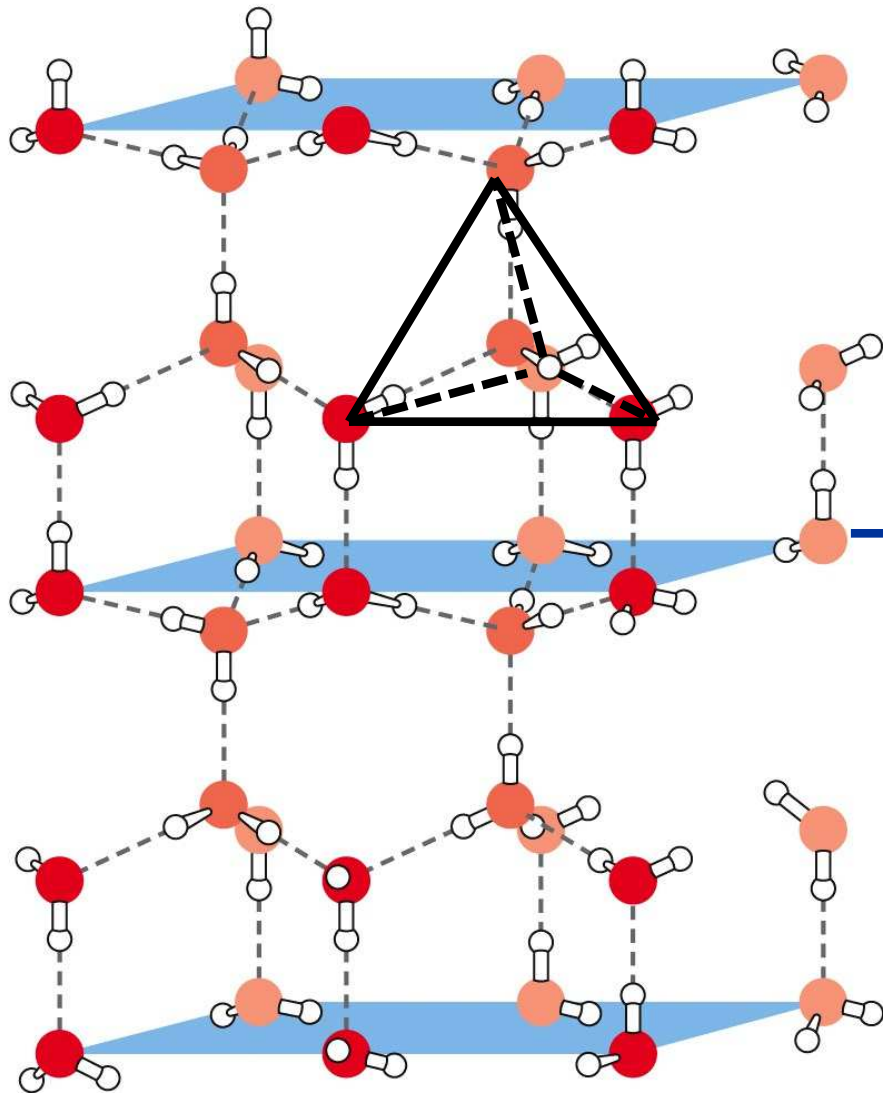
## Ligações de Hidrogênio

→ A água é capaz de formar **até 4** ligações de H  
2 como doador de prótons e 2 como acceptor de prótons



## A estrutura da água

→ Formação de aglomerados estabilizados por redes de ligações de Hidrogênio



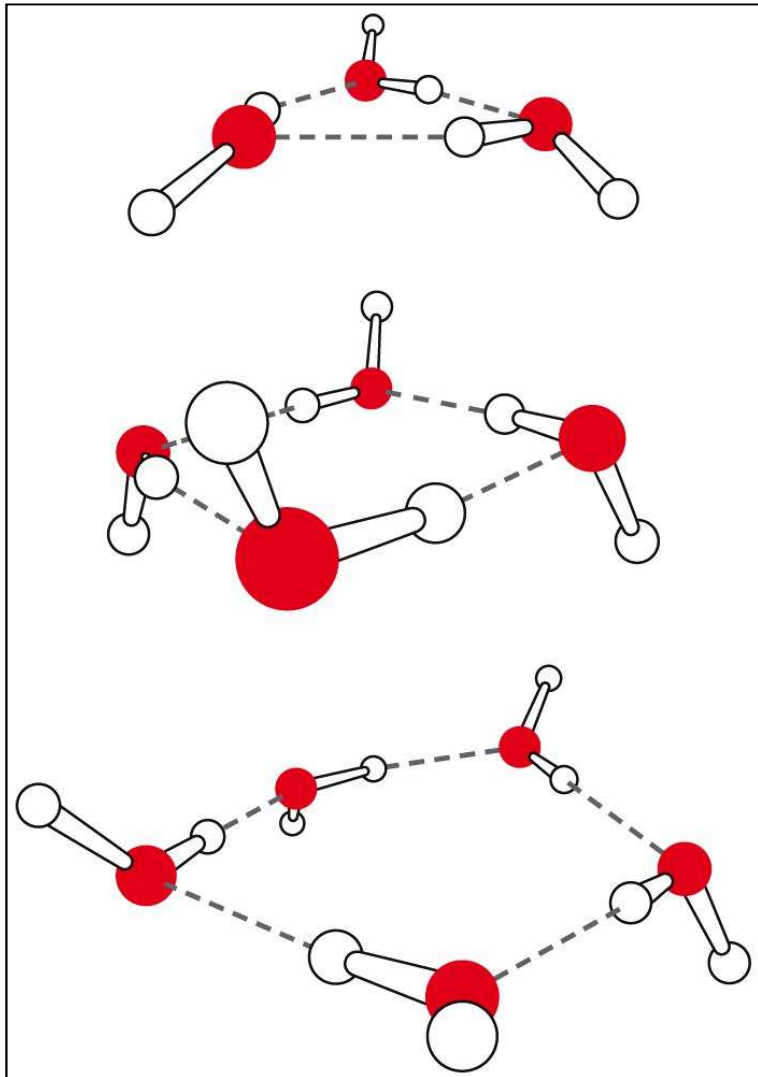
### Estrutura do Gelo

→ No gelo, a água forma 4 ligações de H com moléculas vizinhas de modo que ela fica no centro de um tetraedro formando uma estrutura aberta.

- Anéis de 6 moléculas
- Congelamento
- Expansão do volume
- Redução da densidade (m/v)
- Gelo flutua na água

## A estrutura da água

- A energia cinética da solução aquosa é da mesma ordem de que a da quebra da H-bond.
- Formação de aglomerados estabilizados por redes de ligações de Hidrogênio
- Ligações de H na água líquida → quebra e renovação:  $10^{-10}$  a  $10^{-11}$  seg



### Estrutura da Água à 25 °C

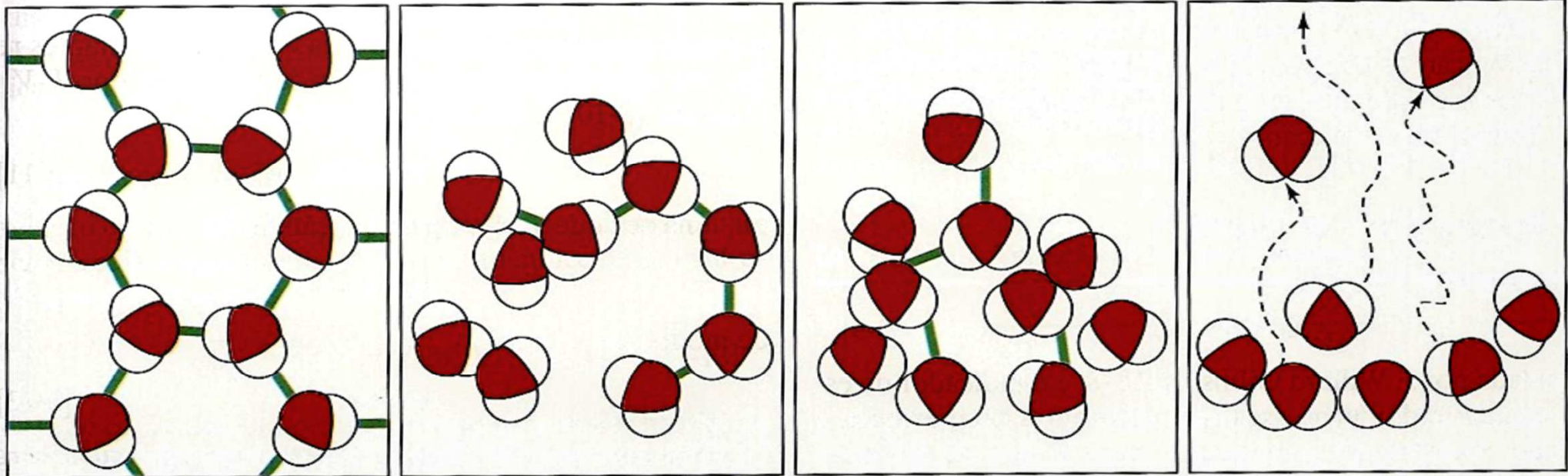
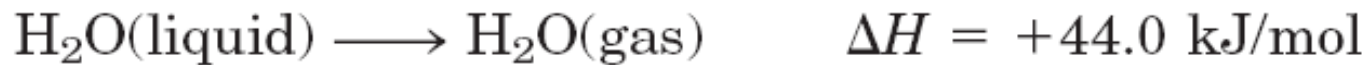
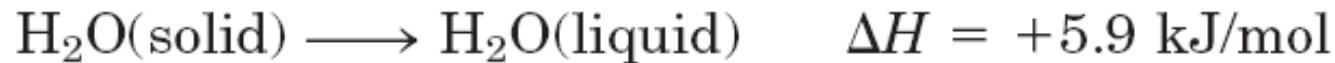
- A água líquida possui 15% menos H-bond do que no Gelo.
- Cada molécula de água forma ~3.4 H-bond
- Os aglomerados formam anéis de 3 a 7 moléculas.
- A água líquida consiste de uma rede instável e tridimensional ligadas por H-bond.



## A estrutura da água

→ Efeito da Temperatura na estrutura da água

→ O aumento da temperatura favorece o termo  $-T\Delta S$  e compensa a  $\Delta H > 0$  devido à quebra das ligações de Hidrogênio



Gelo  
(de  $-273$  a  $0^\circ\text{C}$ )

Gelo derretendo  
( $0^\circ\text{C}$ )

Água líquida  
(de  $0$  a  $100^\circ\text{C}$ )

Água fervente  
( $100^\circ\text{C}$ )

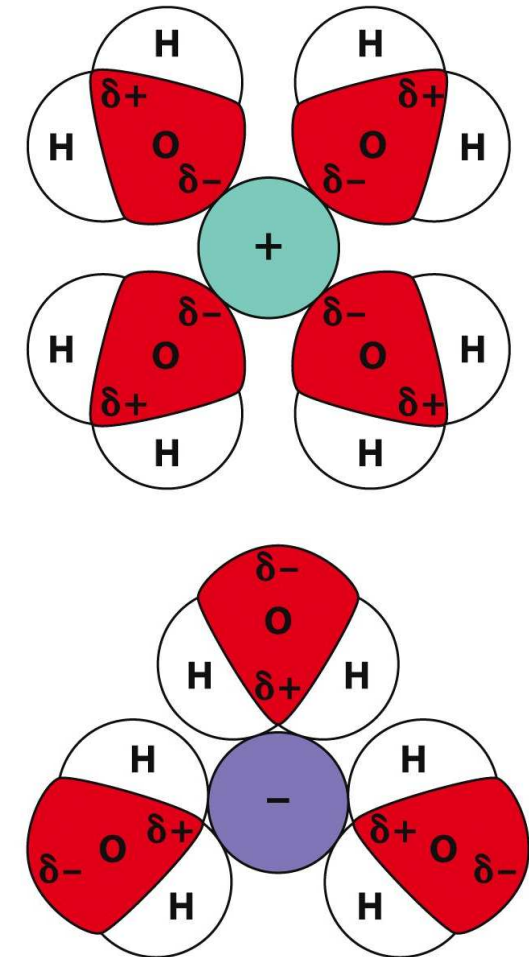
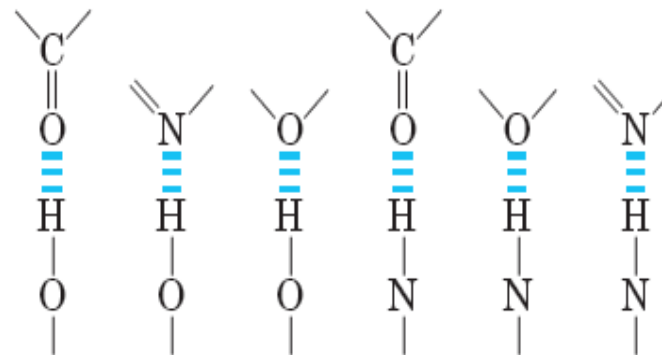
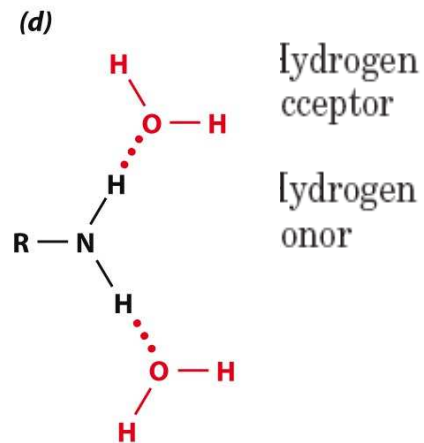
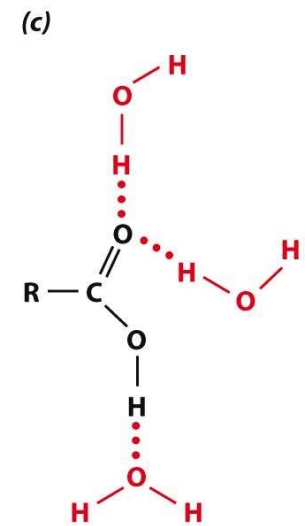
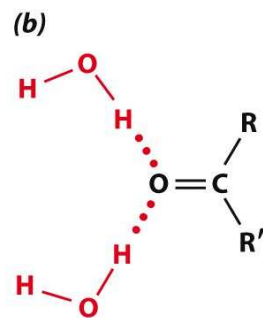
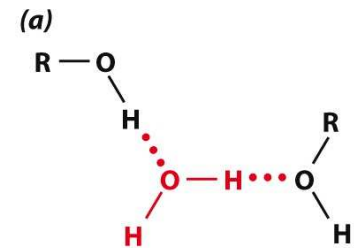
# A água como solvente: “Solvente universal”

→ Formação de ligações de H com os solutos diversos

→ Efeito de solvatação ou hidratação:

- Formação de interações eletrostáticas com íons através das cargas parciais da água que se orienta em camadas concêntricas

## Ligações de H comum em sistemas Biológicos



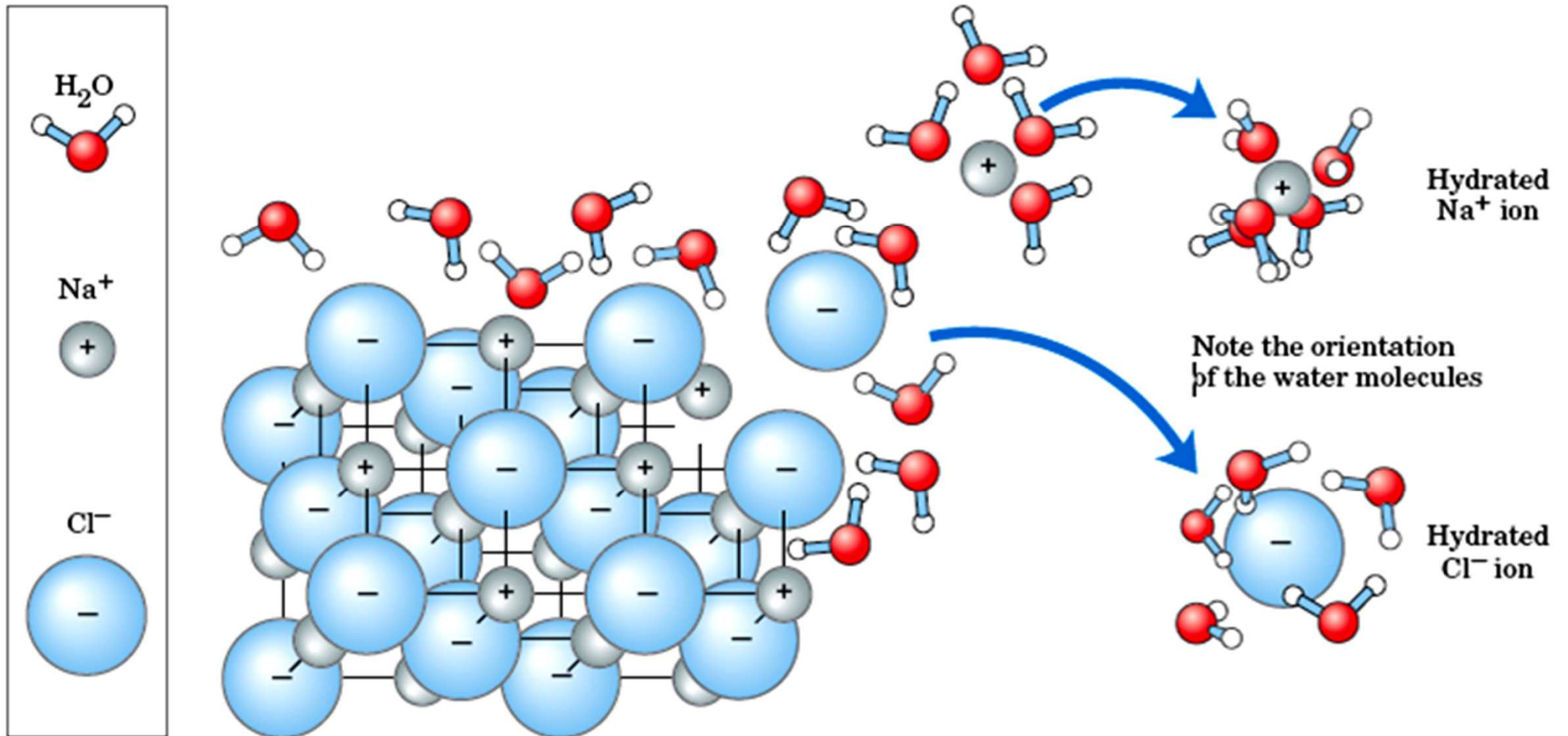
# A água como solvente: “Solvente universal”

→ A Dissolução de um cristal salino é termodinamicamente favorável pelo aumento da entropia do sistema →  $\Delta S > 0$

→ Hidrofílico: Gosta da água (Grego)

→ Hidrofóbico: Tem medo da água

- Constante dielétrica da água: 78,5



## Solvente Aquoso:

### “O efeito ou colapso hidrófobo”

- A introdução de um composto hidrofóbico perturba a rede de água;
- A água tende em minimizar seu contato com as moléculas hidrofóbicas;
- A organização de camadas ou “gaiolas” de água entorno de compostos apolares
  - **Alto custo entrópico ( $\Delta S < 0$ ) devido à organização da água.**

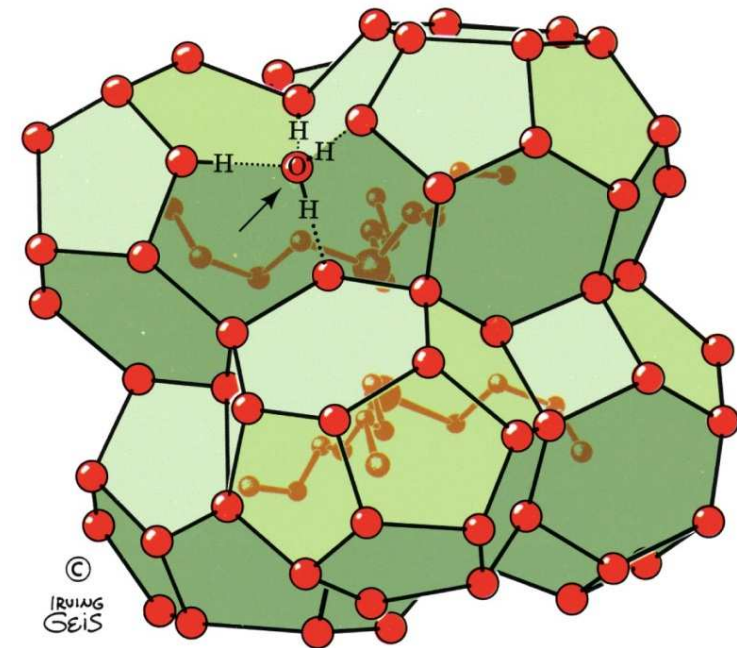
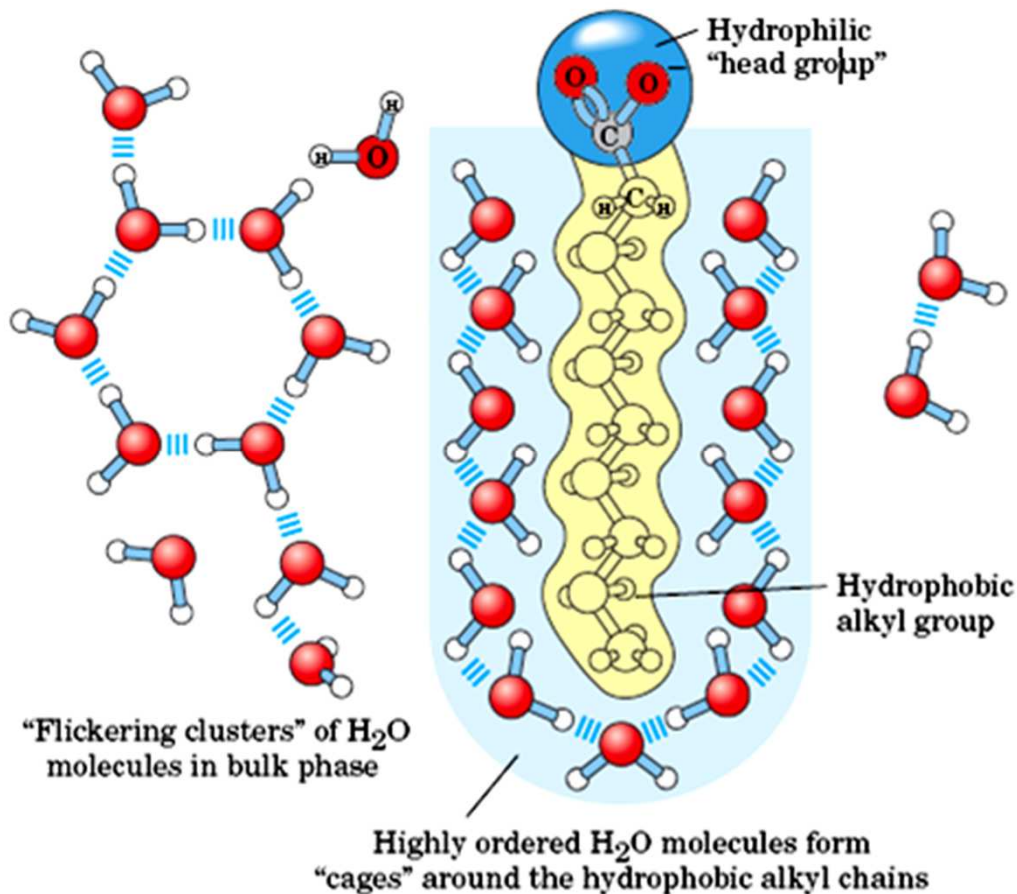


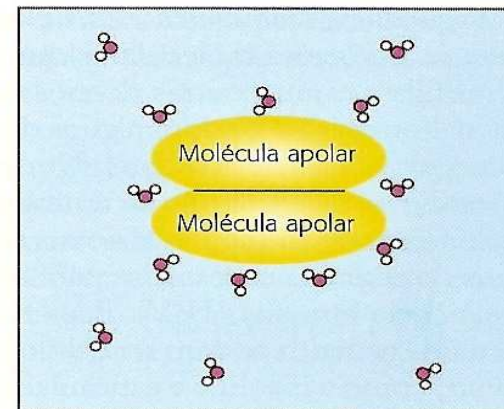
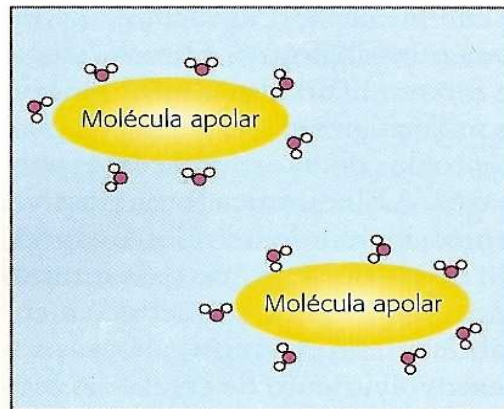
Figure 9-60  
Illustration, Irving Geis. Image from the Irving Geis Collection, Howard Hughes Medical Institute. Reprinted with permission.

**Gaiola de H<sub>2</sub>O**

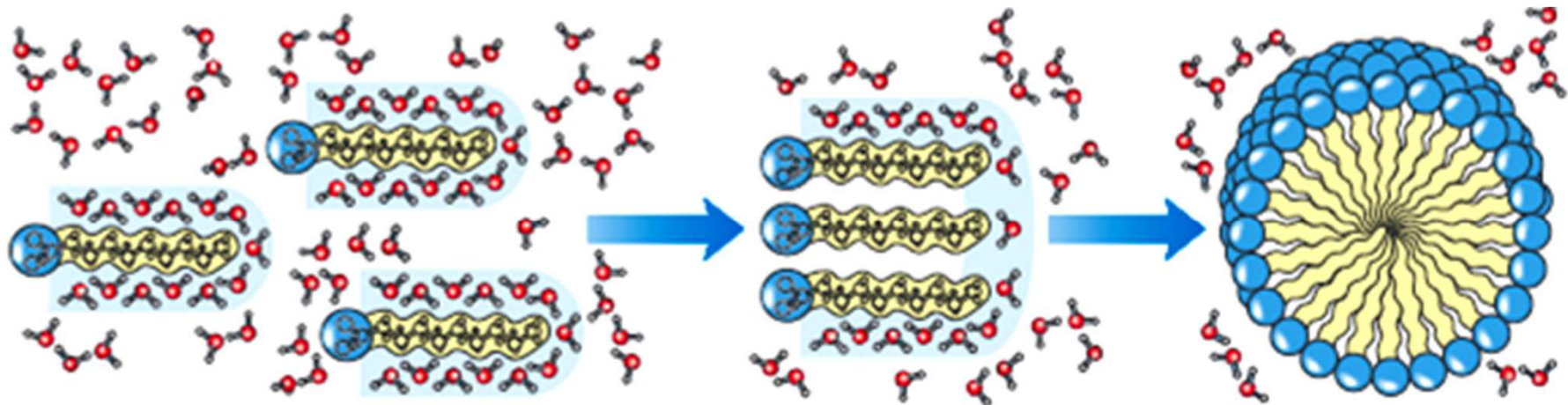
## “O efeito ou colapso hidrófobo”

- Formação de aglomerados apolares reduz a área de contato com a água
- Liberação de moléculas de H<sub>2</sub>O das gaiolas → Menor perda total de Entropia
- Exclusão do composto apolar da fase aquosa → Interações hidrofóbicas
- Efeito cumulativo de interações poucos energéticas individualmente →  $\Delta H < 0$

14 H<sub>2</sub>O  
“presas” na  
gaiola



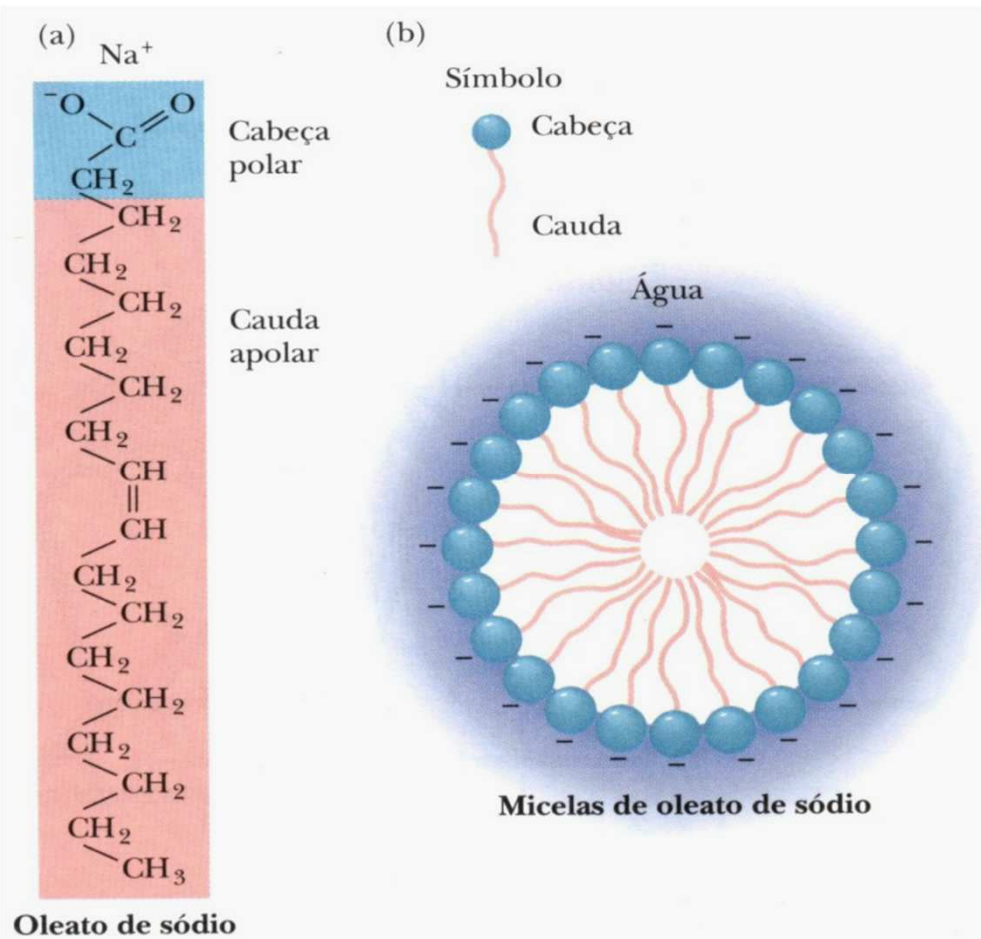
9 H<sub>2</sub>O “presas”  
na gaiola  
5 H<sub>2</sub>O “livres”  
no meio



# “O efeito ou colapso hidrofóbico”

→ **Formação de Micelas e da Bicamada através de moléculas anfifílicas**

→ **Tendência da água é “excluir” os grupos hidrofóbicos**



(a) Micelle

(b) Bilayer

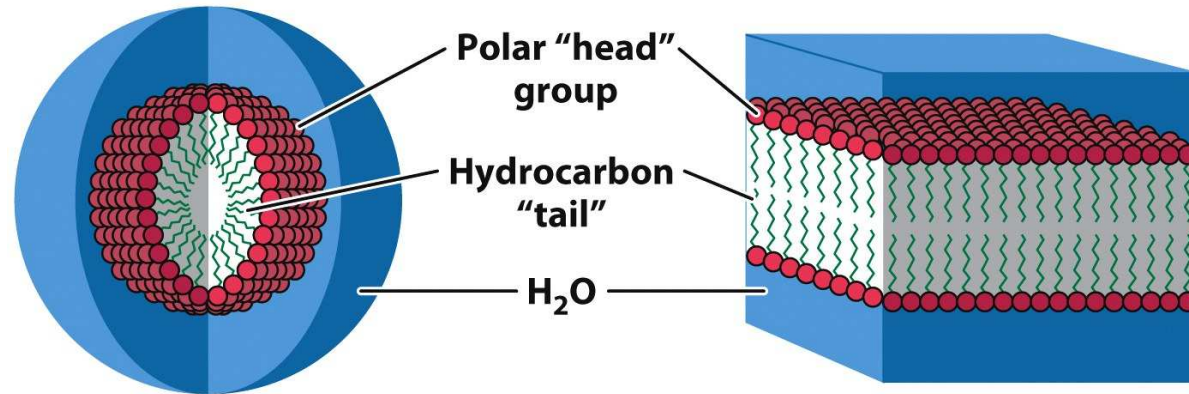


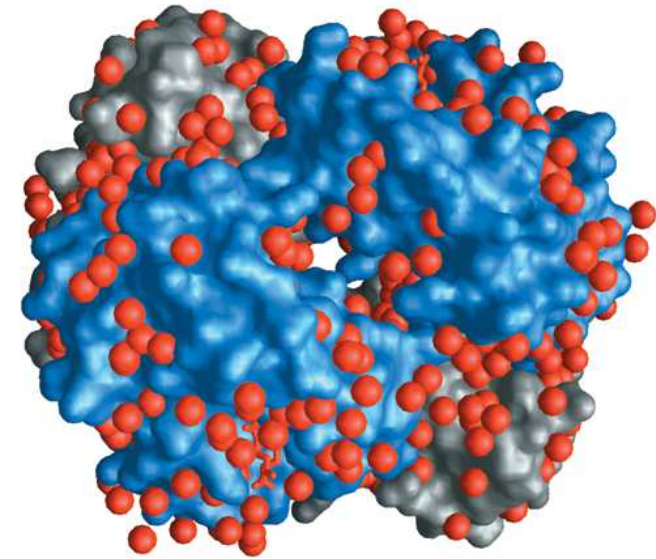
Figure 2-8  
© John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

**A camada de solvatação é formada por uma camada de água relativamente imóvel: a água de hidratação**

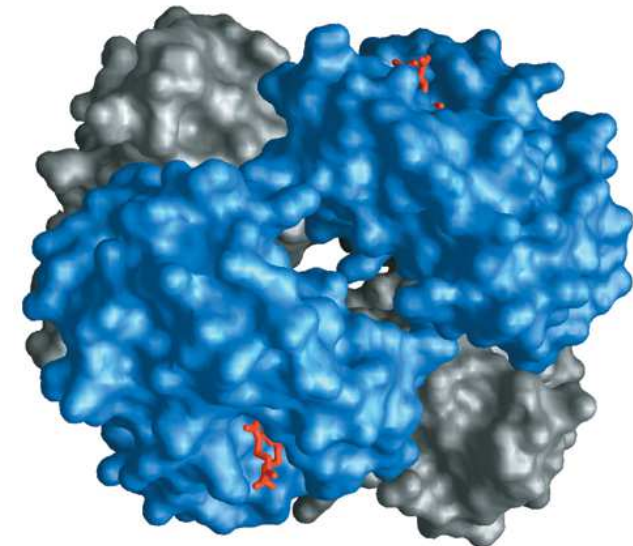
## A Camada de Solvatação em proteínas

→ A Camada de solvatação pode evitar o contato direto entre duas moléculas de proteínas

→ Proteínas possuem sítios de ligação de água na sua superfície

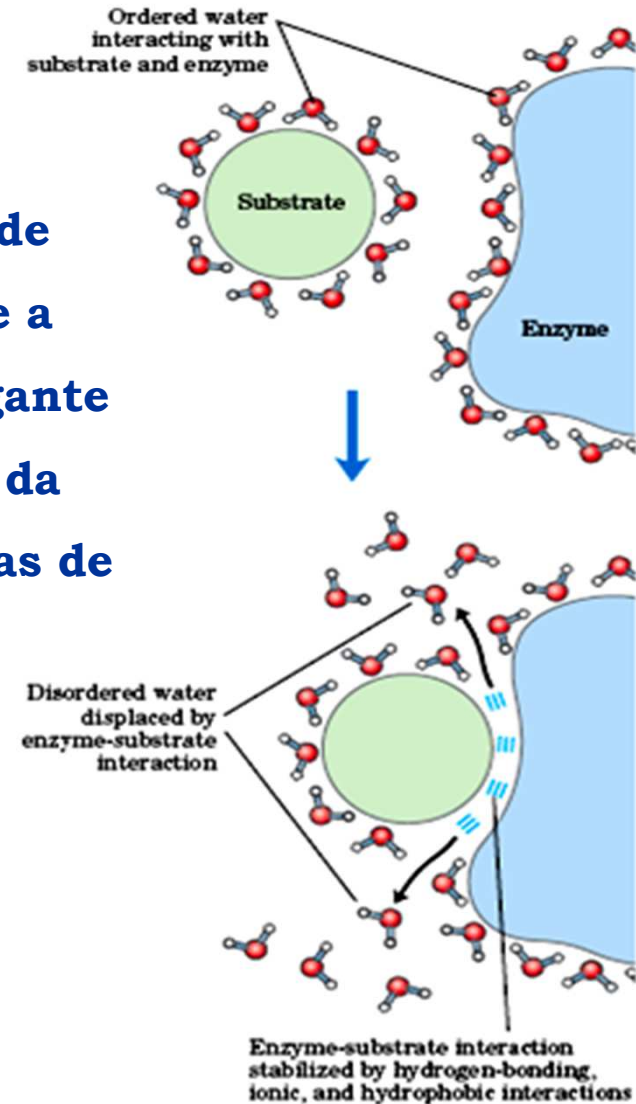


**Hemoglobina**  
Com Água de  
solvatação



**Hemoglobina**  
Sem Água de  
solvatação

Liberação da Água de solvatação favorece a interação Proteína-ligante devido ao aumento da Entropia das moléculas de água do meio.



# Água: propriedades físicas

→ As propriedades coligativas da água são modificadas pela presença de solutos que alteram a estrutura da água

Ex. Ponto de fusão e ebulição

Presença de determinados solutos também alteram outros solutos

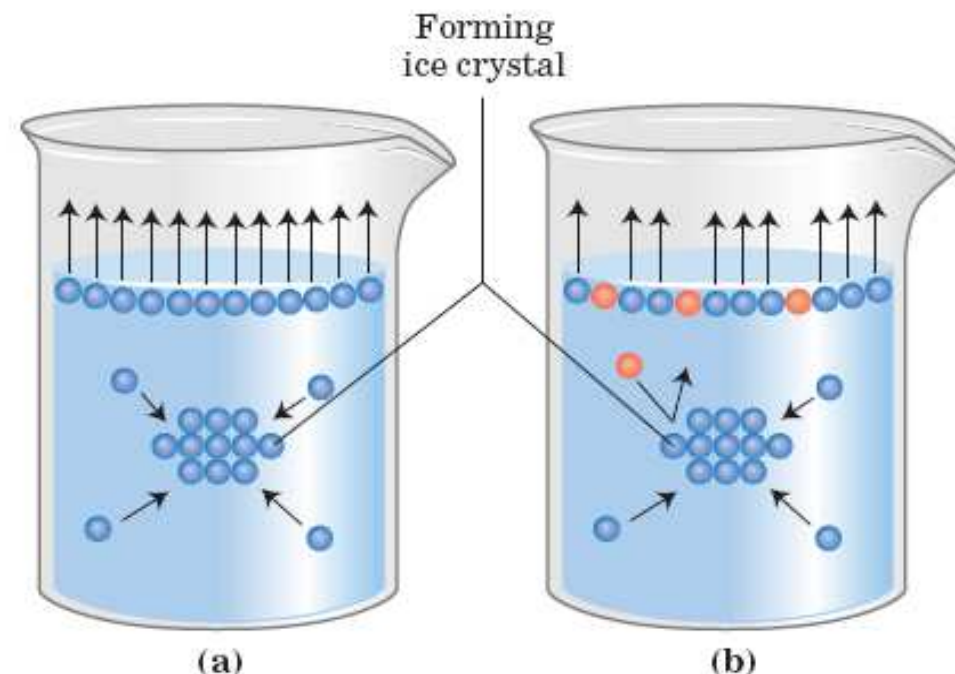
“Salting in”

Baixa [Sal] que ajuda a solubilizar proteínas → efeitos de íons

“Salting out”

Alta [Sal] precipita proteínas → efeito na estrutura da água

● = H<sub>2</sub>O  
● = Solute



In pure water, every molecule at the surface is H<sub>2</sub>O, and all contribute to the vapor pressure. Every molecule in the bulk solution is H<sub>2</sub>O, and can contribute to formation of ice crystals.

In this solution, the effective concentration of H<sub>2</sub>O is reduced; only 3 of every 4 molecules at the surface and in the bulk phase are H<sub>2</sub>O. The vapor pressure of water and the tendency of liquid water to enter a crystal are reduced proportionately.



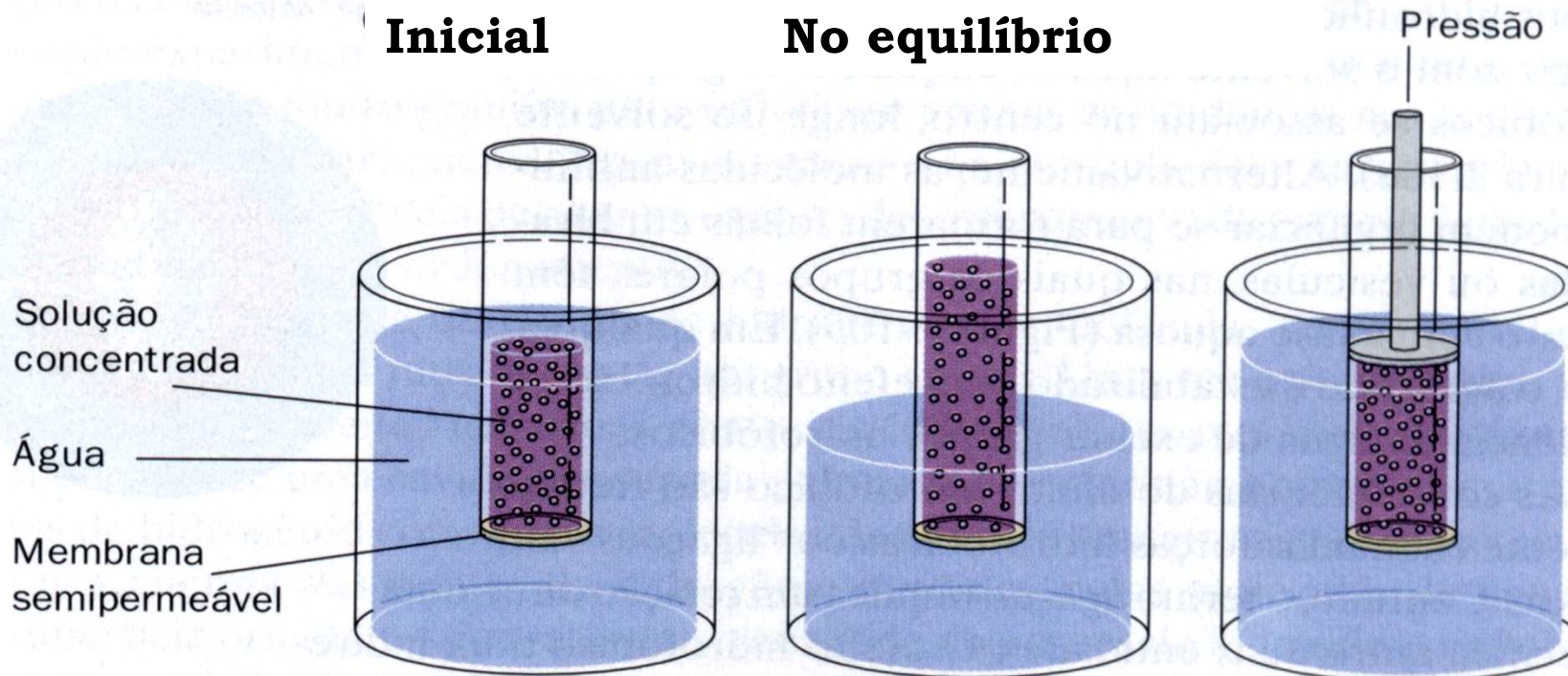
# Osmose

→ Sistema separado por uma membrana semi-permeável

→ Movimento do solvente de uma região de baixa concentração para uma região de alta concentração de soluto

→ Movimento ocorre até igualar a concentração em ambos os locais → equilíbrio químico

→ Ou equilibrar a pressão osmótica → pressão necessária para manter o volume constante



O Equilíbrio osmótico é muito importante para a manutenção da integridade celular.

- A parede celular ajuda a regular a pressão osmótica e assim manter a integridade e rigidez da célula vegetal ou bactéria.

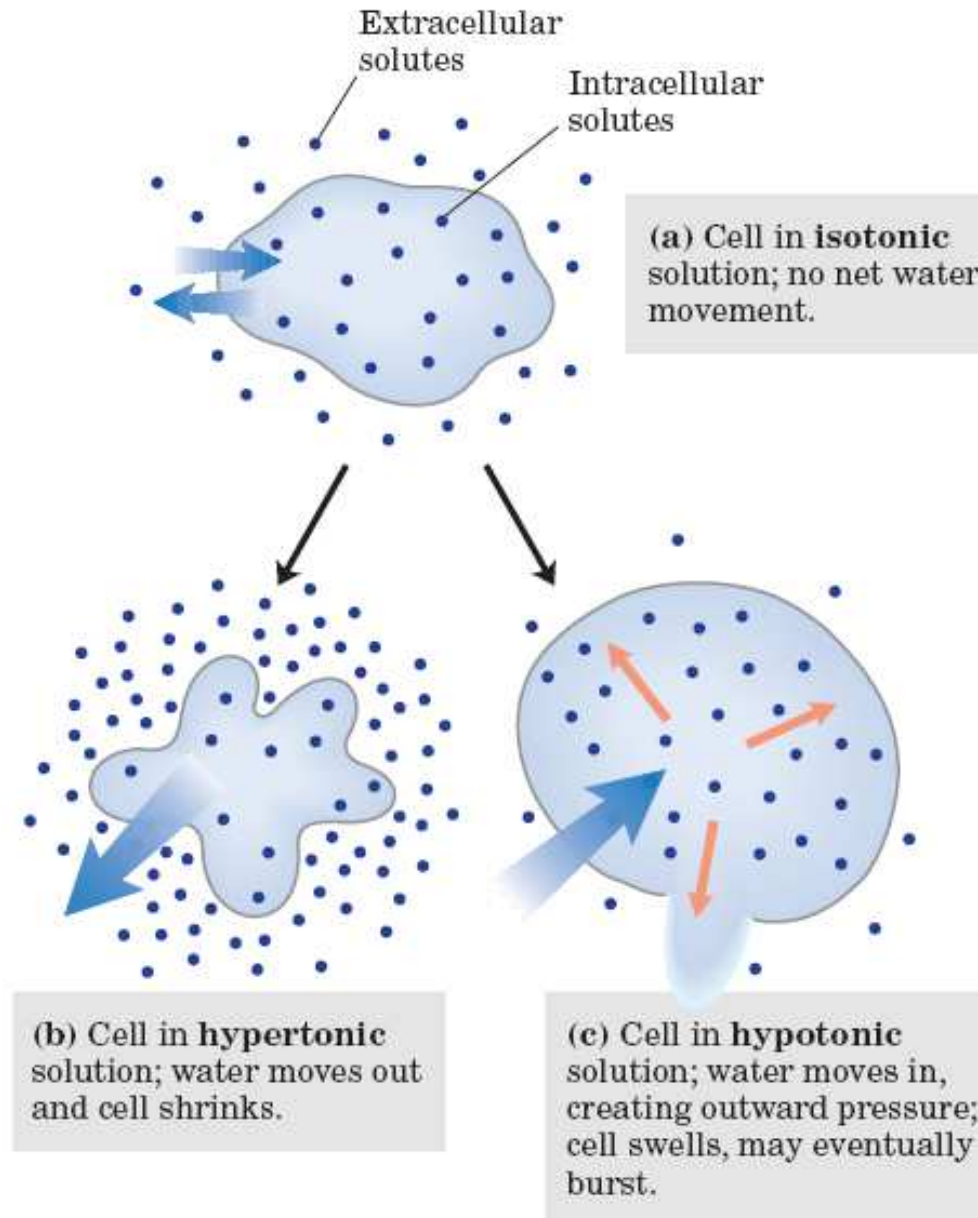
- A Osmolaridade depende do número de moléculas e não do tamanho.

$$\Pi = icRT$$

$\Pi$ : Pressão osmótica

$i$ : fator van't Hoff: número de espécies do soluto ionizável

$C$ : concentração



# Difusão

→ Sistema separado por uma membrana semi-permeável

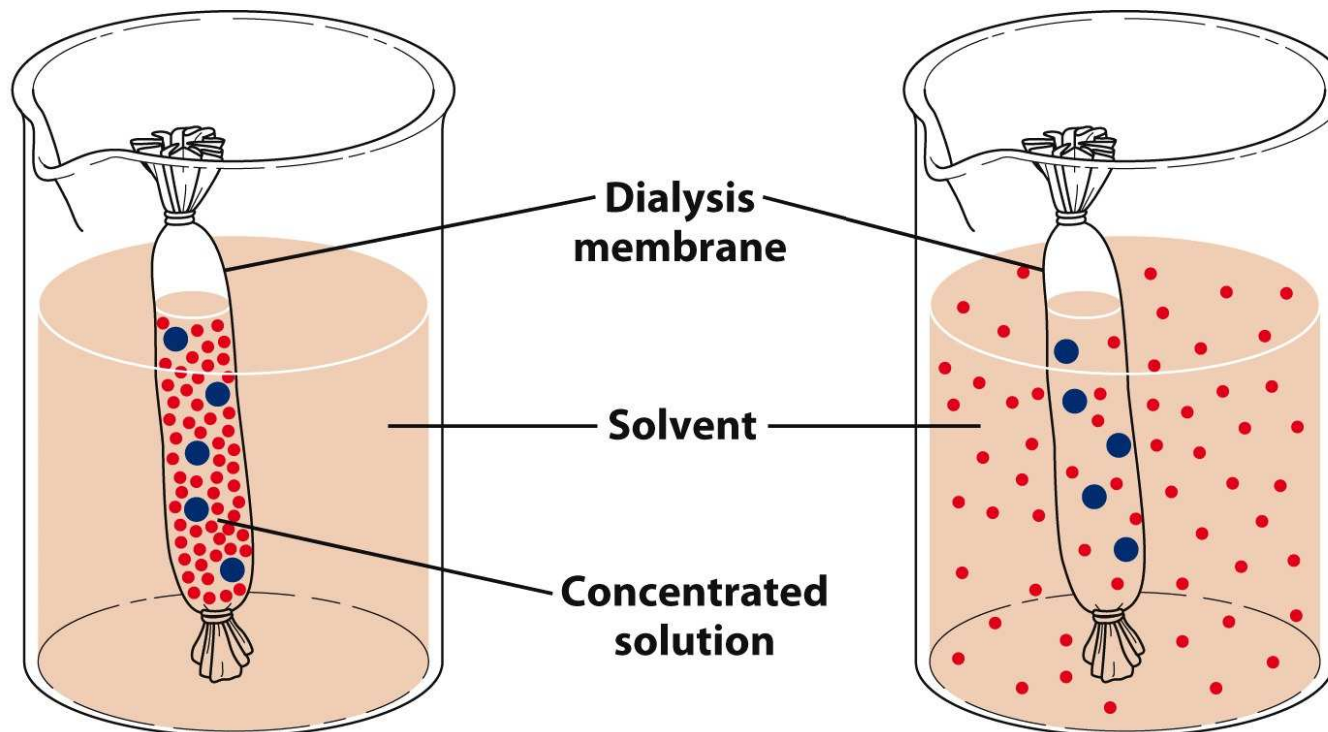
→ Movimento do soluto de uma região de alta concentração para uma região de baixa concentração

→ Movimento ocorre até igualar a concentração de soluto permeável em ambos os sistemas

→ Atinge-se o Equilíbrio Químico no sistema

(a) At start of dialysis

(b) At equilibrium



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

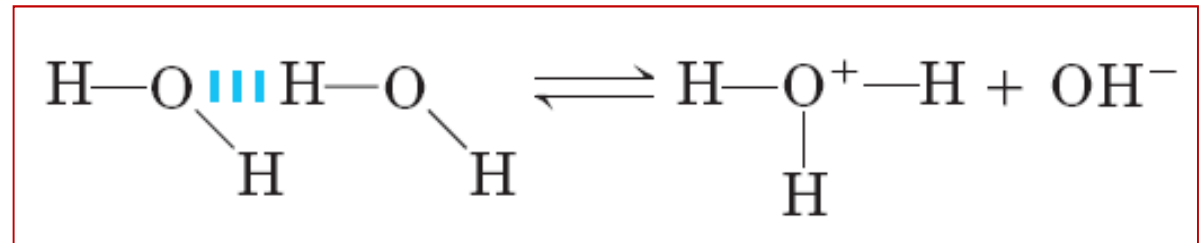
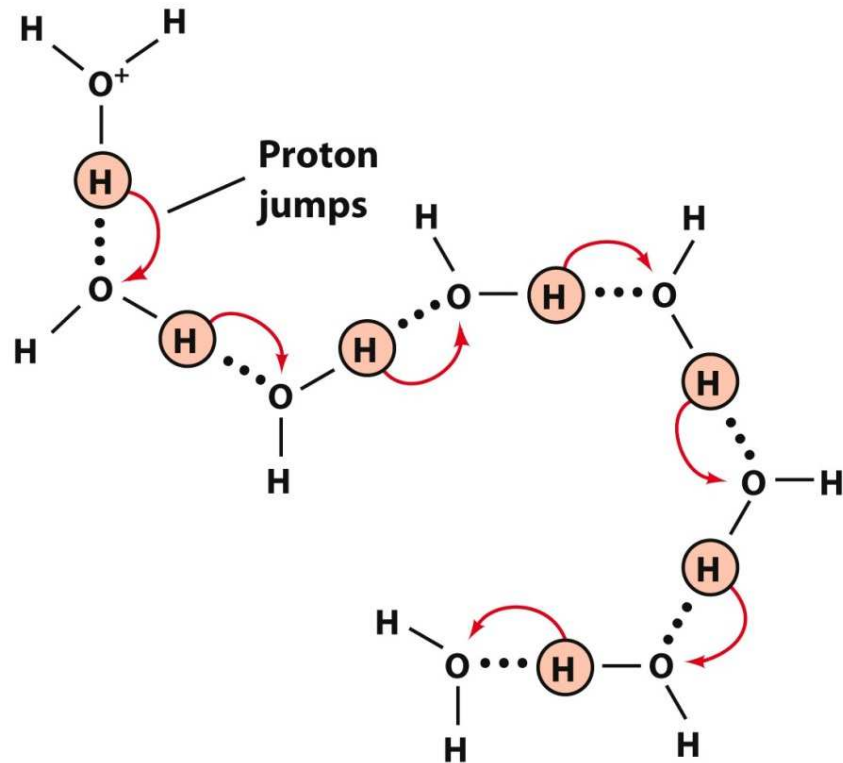
# Propriedades químicas da Água

→ A água não é inerte!!!

→ É uma molécula neutra que ioniza-se levemente

→ Funciona como um sistema **Ácido-Base fraco**

→ Efeito da doação de prótons na água → maior mobilidade e íons



$\text{H}_3\text{O}^+$  = Íon hidrônio

$\text{OH}^-$  = Íon hidroxila

$$K_{eq} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \times 10^{-16} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ M}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \text{ M}^2$$

# Propriedades químicas da Água

Em concentrações iguais de íons hidrônio e hidroxila → **Neutralidade**

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \therefore [H_3O^+] = (K_w) / [OH^-]$$

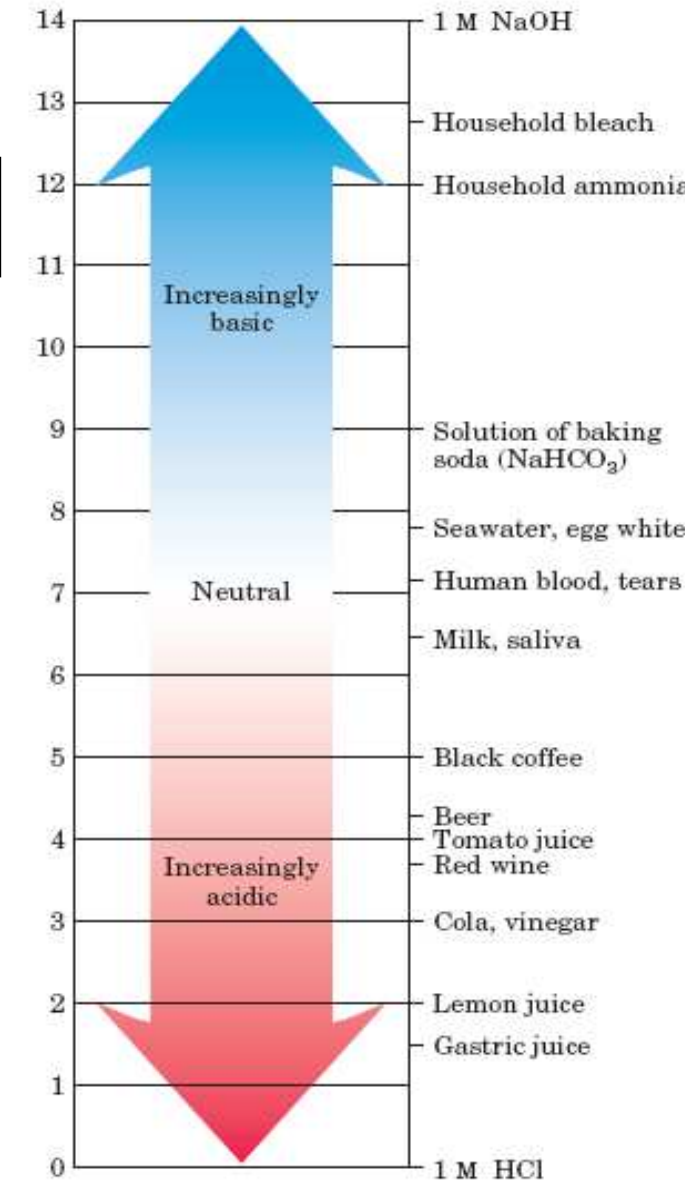
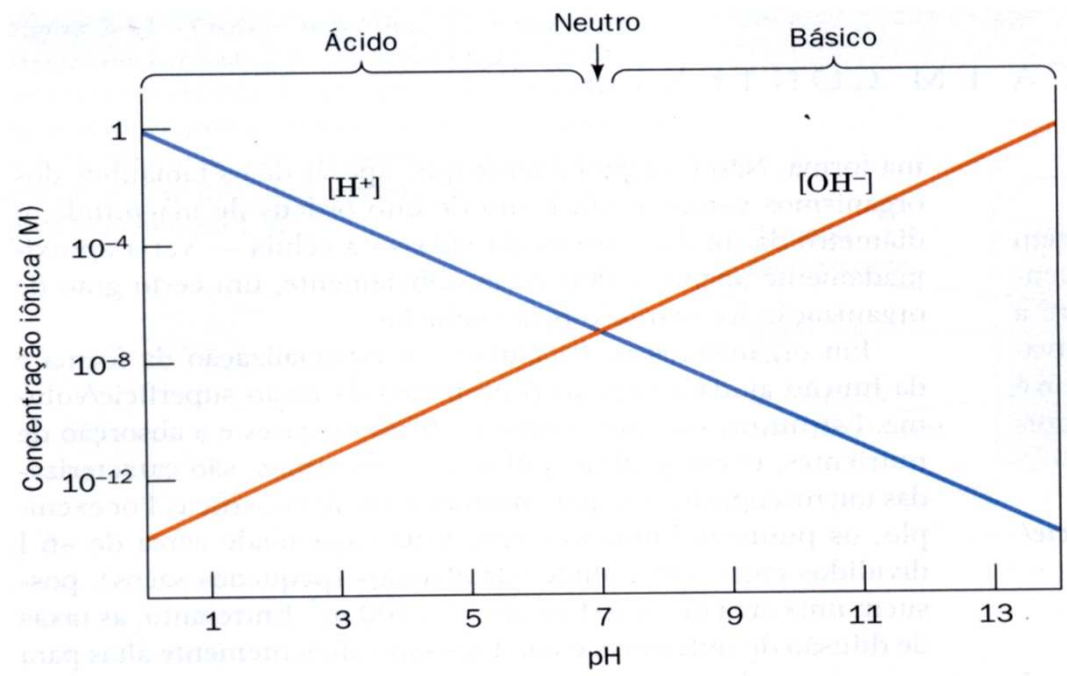
$$\text{Se } [H_3O^+] = [OH^-] \therefore (K_w) / [OH^-] = 1 \times 10^{-7} M$$

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

## Escala de pH

→ Quanto maior o pH menor a  $[H_3O^+]$

→ Quanto menor o pH maior a  $[H_3O^+]$



## Química ácido-base

**Ácidos Fortes:** sofrem ionização completa em solução aquosa

**Ácidos Fracos:** sofrem ionização parcial em solução aquosa dependente do pH

### Monoprotic acids

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

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

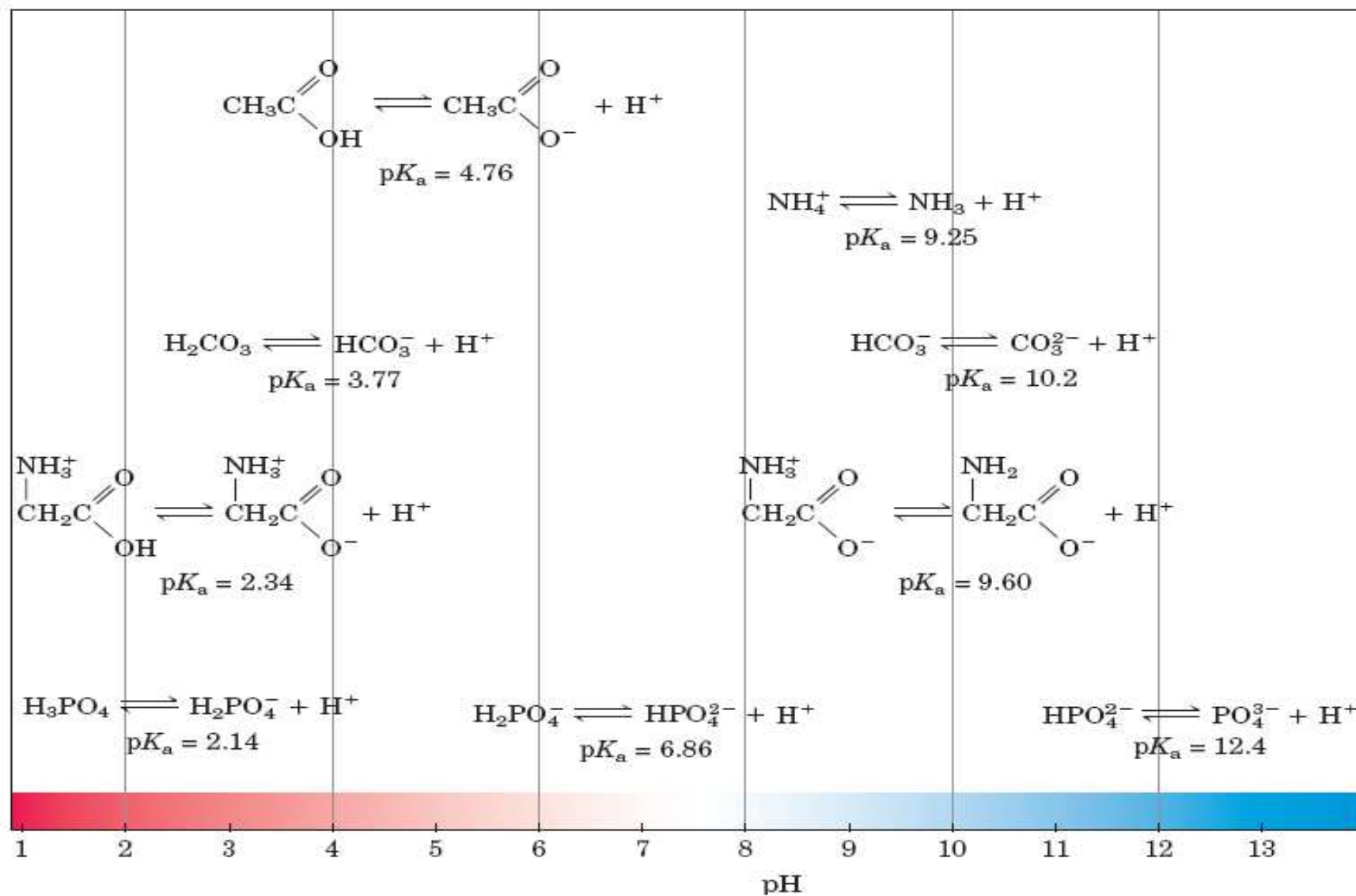
### Diprotic acids

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

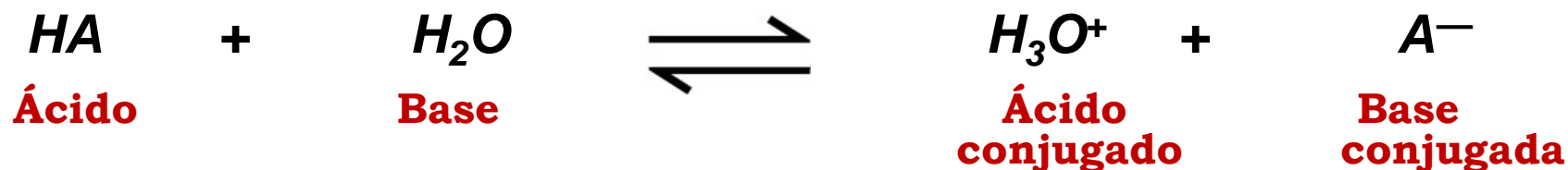


## Química ácido-base

Os íons *Hidrônio e Hidroxila* participam de reações bioquímicas

Ácido → Doador de prótons ou acceptor de elétrons

Base → Aceptor de prótons ou doador de elétrons

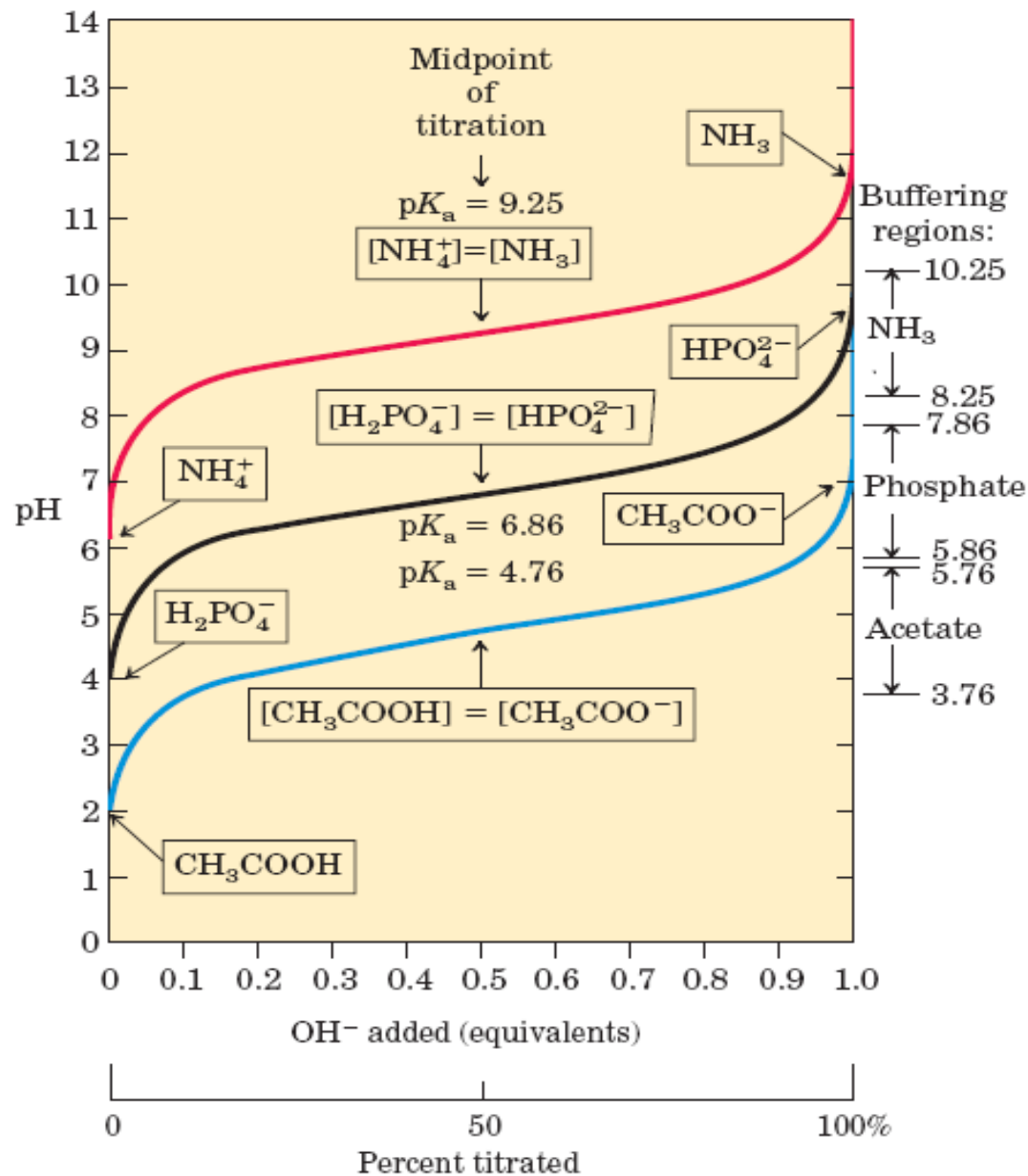
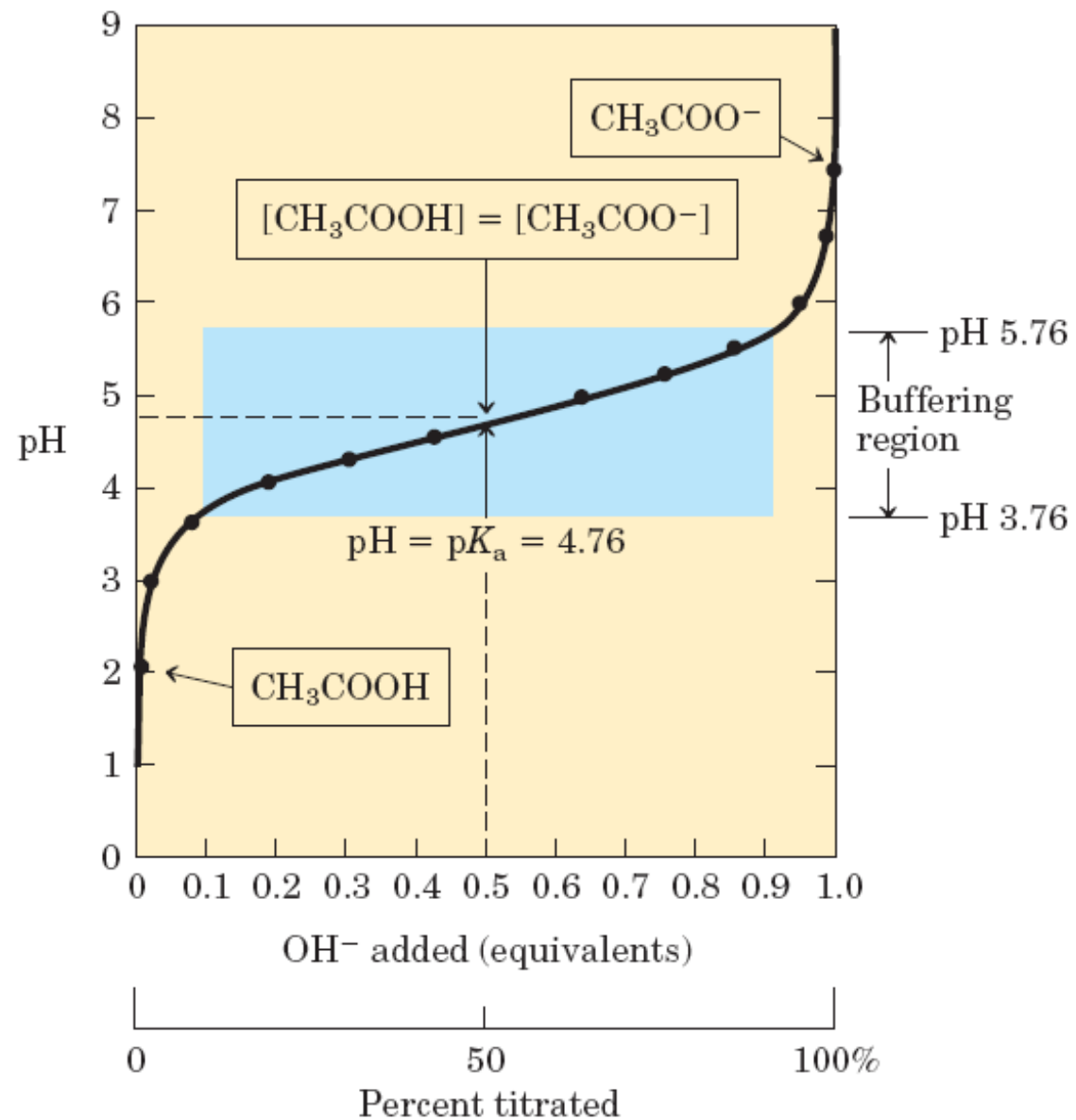


→ A acidez relativa de um ácido pode ser comparada pela relação com a água a partir da constante de dissociação

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[H_2O][HA]} \xrightarrow[\text{= 55,5 mol/L}]{\text{Se a } [H_2O] \text{ é constante}} K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$pK_A = -\log K_A = -\log \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

## Titulação de ácidos fracos com uma base forte





## Química ácido-base

→ É possível prever o pH de uma solução a partir das concentrações relativas de Ácidos e Bases

→ Equação de *Henderson-Hasselbalch*

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

Se a  $[A^-]/[HA] = 1$   
 $\log 1 = 0$

$$pH = pK_A$$

A força de um ácido pode ser avaliada a partir de sua constante de dissociação e pKa

**Ácido Forte** →  $K_A \gg 1$  e  $pK_A < 1$

**Ácido Fraco** →  $K_A < 1$  e  $pK_A > 1$

**Se o Ácido é forte** → o Ácido conjugado é fraco

**Se a Base é forte** → a Base conjugada é fraca

# Química ácido-base

## A força relativa de ácidos fracos

**Tabela 2-5** Constantes de Dissociação e Valores de pK a 25°C para Alguns Ácidos

Ácido	K	pK
Ácido oxálico	$5,37 \times 10^{-2}$	1,27 (pK <sub>1</sub> )
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$7,08 \times 10^{-3}$	2,15 (pK <sub>1</sub> )
Ácido fórmico	$1,78 \times 10^{-4}$	3,75
Ácido succínico	$6,17 \times 10^{-5}$	4,21 (pK <sub>1</sub> )
Oxalato <sup>-</sup>	$5,37 \times 10^{-5}$	4,27 (pK <sub>2</sub> )
Ácido acético	$1,74 \times 10^{-5}$	4,76
Succinato	$2,29 \times 10^{-6}$	5,64 (pK <sub>2</sub> )
Ácido 2-(N-morfolino)etanossulfônico (MES)	$8,13 \times 10^{-7}$	6,09
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$4,47 \times 10^{-7}$	6,35 (pK <sub>1</sub> ) <sup>a</sup>
Piperazina-N,N'-bis(ácido 2-etanosulfônico) (PIPES)	$1,74 \times 10^{-7}$	6,76
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$1,51 \times 10^{-7}$	6,82 (pK <sub>2</sub> )
Ácido 3-(N-morfolino)propanossulfônico (MOPS)	$7,08 \times 10^{-8}$	7,15
Ácido N-2-hidroxietilpiperazina-N'-2-etanosulfônico (HEPES)	$3,39 \times 10^{-8}$	7,47
Tris(hidroximetil)aminometano (Tris)	$8,32 \times 10^{-9}$	8,08
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$5,62 \times 10^{-10}$	9,25
Glicina	$1,66 \times 10^{-10}$	9,78
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$4,68 \times 10^{-11}$	10,33 (pK <sub>2</sub> )
Piperidina	$7,58 \times 10^{-12}$	11,12
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$4,17 \times 10^{-13}$	12,38 (pK <sub>3</sub> )

Capacidade de uma substância em manter relativamente constante o pH de uma solução em uma condição de acréscimo de um ácido ou de uma base qualquer.

→ Ocorre devido ao equilíbrio Ácido-Base

→ Essencial para a vida

→ Muitas moléculas biológicas funcionam como substâncias Tampões → Ex: Proteínas

→ Variação do pH próximo ao  $pK_A$  é insensível à adição de base

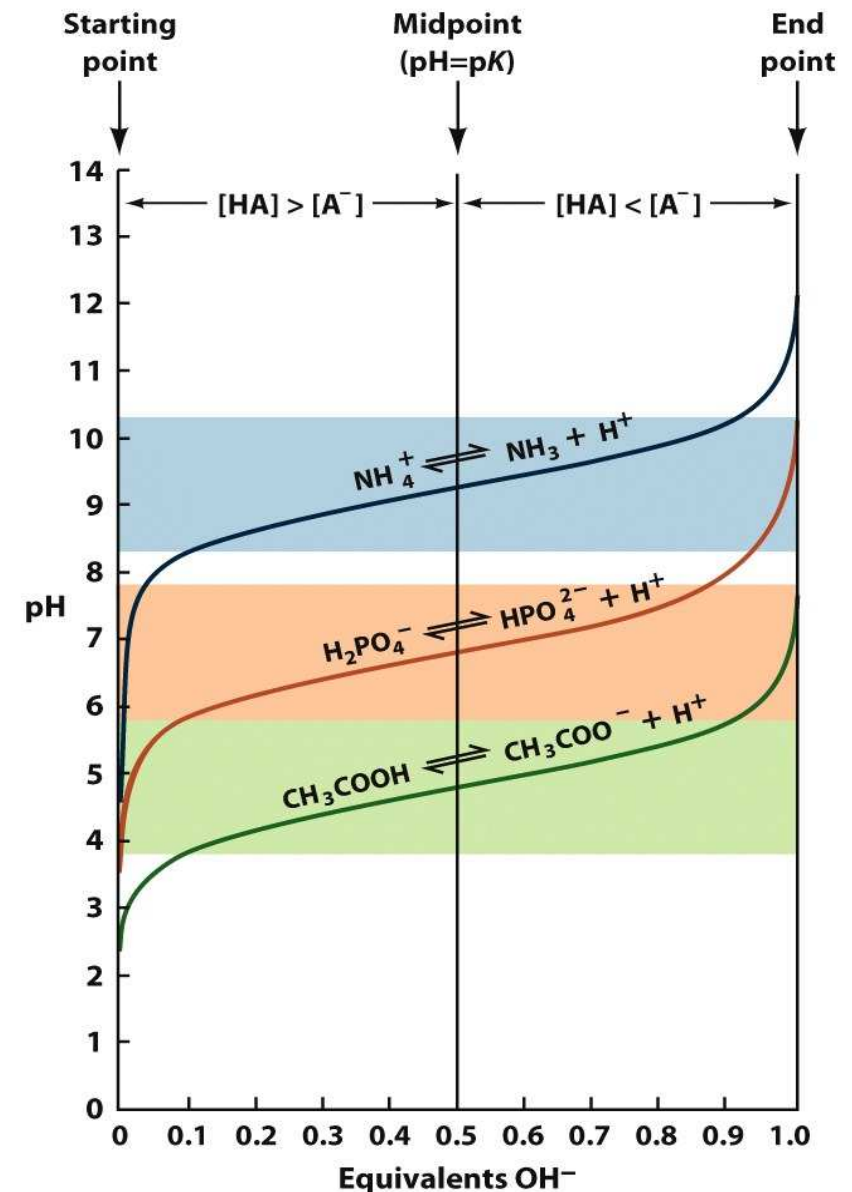
→ Ácidos fracos

→ Faixa ótima de tamponamento máxima no pH =

$$pK_A$$

$$-1 < pK_A < +1$$

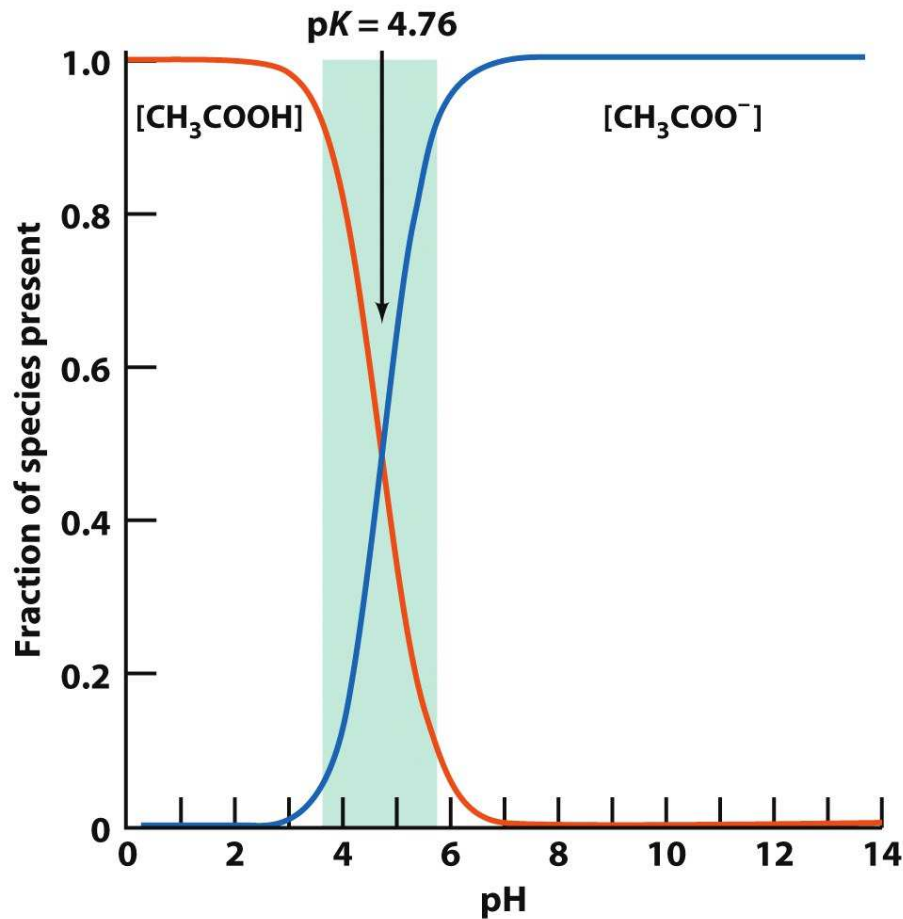
ou  $[A^-]/[HA] = 10$



# Tampões

Capacidade de uma substância em manter relativamente constante o pH de uma solução em uma condição de acréscimo de um ácido ou de uma base qualquer.

→ Faixa ótima de tamponamento máxima no  $\text{pH} = \text{pK}_A$   
 $-1 < \text{pK}_A < +1$   
 ou  $[\text{A}^-]/[\text{HA}] = 10$



→ Ácido fosfórico: triprótico - 3 zonas de tamponamento

