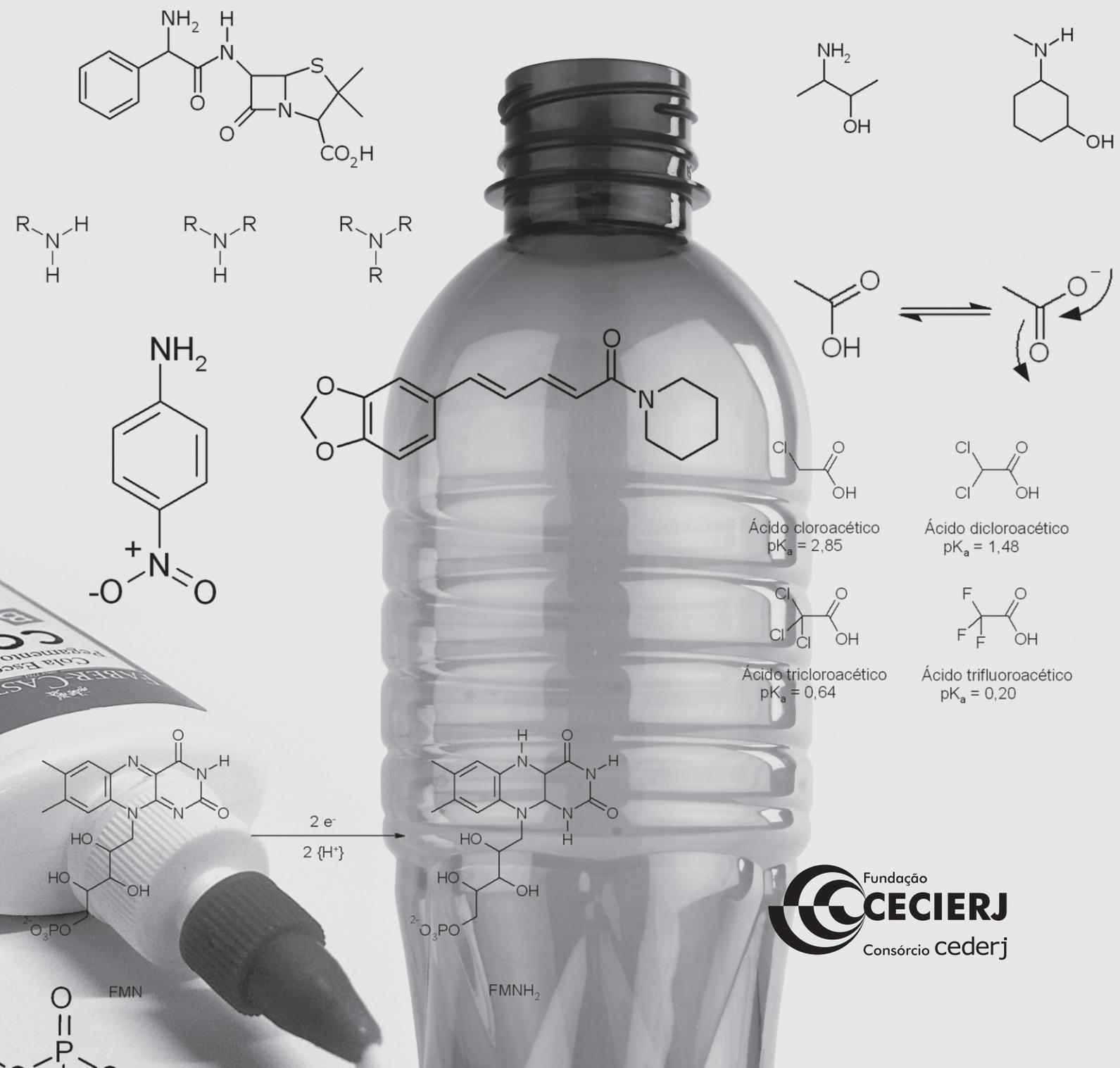


Química V







Fundação

**CECIERJ**

Consórcio **cederj**

Centro de Educação Superior a Distância do Estado do Rio de Janeiro

## Química V

Volume 1

2ª edição

Joaquim Fernando Mendes da Silva



SECRETARIA DE  
CIÊNCIA E TECNOLOGIA



Ministério  
da Educação



Apoio:



Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo  
à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro

# Fundação Cecierj / Consórcio Cederj

Rua Visconde de Niterói, 1364 – Mangueira – Rio de Janeiro, RJ – CEP 20943-001

Tel.: (21) 2334-1569 Fax: (21) 2568-0725

## Presidente

Masako Oya Masuda

## Vice-presidente

Mirian Crapez

## Coordenação do Curso de Química

UENF - Edmilson José Maria

UFRJ - Marco Antonio Chaer Nascimento

## Material Didático

### ELABORAÇÃO DE CONTEÚDO

Joaquim Fernando Mendes da Silva

### COORDENAÇÃO DE DESENVOLVIMENTO INSTRUCIONAL

Cristine Costa Barreto

### SUPERVISÃO DE DESENVOLVIMENTO INSTRUCIONAL

Cristiane Brasileiro

### DESENVOLVIMENTO INSTRUCIONAL E REVISÃO

Juliana Silva Bezerra

Marcelo Alves da Silva

## Departamento de Produção

### EDITORA

Tereza Queiroz

### REVISÃO TIPOGRÁFICA

Cristina Freixinho

Elaine Bayma

Patrícia Paula

### COORDENAÇÃO DE PRODUÇÃO

Katy Araújo

### PROGRAMAÇÃO VISUAL

Márcia Valéria de Almeida

### ILUSTRAÇÃO

André Dahmer

### CAPA

Eduardo Bordoni

### PRODUÇÃO GRÁFICA

Patricia Seabra

Oséias Ferraz

Copyright © 2009, Fundação Cecierj / Consórcio Cederj

Nenhuma parte deste material poderá ser reproduzida, transmitida e gravada, por qualquer meio eletrônico, mecânico, por fotocópia e outros, sem a prévia autorização, por escrito, da Fundação.

S586

Silva, Joaquim Fernando Mendes da.

Química V. v. 1/ Joaquim Fernando Mendes da Silva. –

2.ed. – Rio de Janeiro: Fundação CECIERJ, 2010.

256p.; 19 x 26,5 cm.

ISBN: 978-85-7648-634-3

1. Química. 2. Formação de carbono. 3. Fotossíntese. 4. Enzimas. 5. Radicais livres. I. Título.

CDD: 540

2010/1

Referências Bibliográficas e catalogação na fonte, de acordo com as normas da ABNT e AACR2.

# Governo do Estado do Rio de Janeiro

**Governador**  
Sérgio Cabral Filho

**Secretário de Estado de Ciência e Tecnologia**  
Alexandre Cardoso

## Universidades Consorciadas

**UENF - UNIVERSIDADE ESTADUAL DO  
NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO**  
Reitor: Almy Junior Cordeiro de Carvalho

**UERJ - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO  
RIO DE JANEIRO**  
Reitor: Ricardo Vieiralves

**UFF - UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE**  
Reitor: Roberto de Souza Salles

**UFRJ - UNIVERSIDADE FEDERAL DO  
RIO DE JANEIRO**  
Reitor: Aloísio Teixeira

**UFRRJ - UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL  
DO RIO DE JANEIRO**  
Reitor: Ricardo Motta Miranda

**UNIRIO - UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESTADO  
DO RIO DE JANEIRO**  
Reitora: Malvina Tania Tuttman



**SUMÁRIO**

<b>Aula 1</b>	– A formação do carbono e sua reciclagem na ecosfera terrestre	___ 7
<b>Aula 2</b>	– Fotossíntese	_____ 29
<b>Aula 3</b>	– Cinética das reações enzimáticas	_____ 61
<b>Aula 4</b>	– A produção de energia em organismos heterotróficos	_____ 99
<b>Aula 5</b>	– Óxidos, superóxidos e peróxidos	_____ 133
<b>Aula 6</b>	– Óxidos e radicais livres	_____ 169
<b>Aula 7</b>	– Nitrogênio e compostos nitrogenados	_____ 199
<b>Aula 8</b>	– Amônia, aminas, nitrilas e amidas	_____ 223
<b>Referências</b>		_____ 251



# A formação do carbono e sua reciclagem na ecosfera terrestre

AULA

1

## Meta da aula

Descrever o processo de geração da energia solar e seu papel nos processos de conversão de energia nos ecossistemas terrestres, bem como os ciclos de formação dos átomos de carbono e sua utilização no ciclo do carbono.

## objetivos

Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

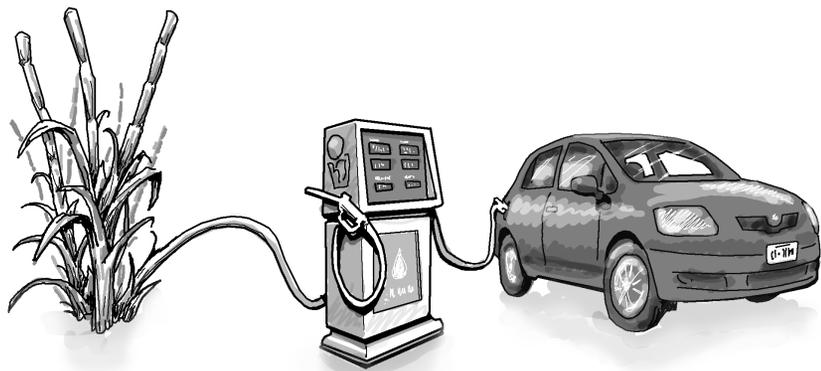
1. reconhecer a fonte primária de diferentes tipos de energia;
2. analisar as vantagens e desvantagens do uso de diferentes formas de energia, especialmente a nuclear;
3. reconhecer a importância do método de datação por carbono-14 na resolução de problemas históricos;
4. empregar a abordagem CTSA (ciência-tecnologia-sociedade-ambiente) no planejamento de aulas de Química.

## Pré-requisito

Aulas do curso de Química II.

## INTRODUÇÃO

No curso de Química II, você viu que o petróleo é uma fonte de energia de origem fóssil, produzido a partir de uma série de reações ocorridas em uma biomassa, que foi soterrada e então submetida à pressão e ao calor. Você viu também que existem os atuais biocombustíveis, como o biodiesel, produzido principalmente a partir de óleos vegetais. No caso dos biocombustíveis, comumente dizemos que eles são fontes de energia renováveis. Por outro lado, como sabemos, energia não se cria nem se destrói, ela é convertida de uma forma para outra. No caso do biodiesel, por exemplo, a energia armazenada nas ligações químicas dos componentes desse combustível serão convertidas em energia mecânica no motor do carro. Então, de onde vem, em última instância, a energia armazenada nos combustíveis?



**Figura 1.1:** O etanol obtido a partir do milho é um dos combustíveis renováveis em produção nos EUA, mas cuja produção vem sendo associada à crise mundial dos alimentos. O Brasil utiliza a cana-de-açúcar como fonte de produção do chamado bioetanol.

Fonte: [www.sxc.hu](http://www.sxc.hu)

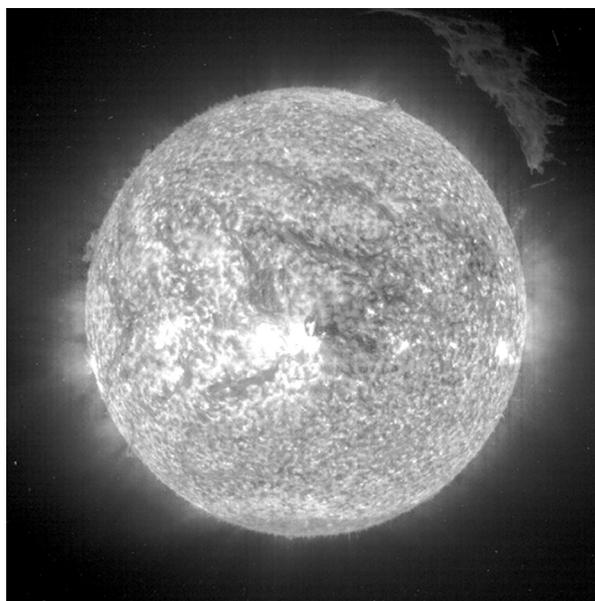


### Lei de conservação de energia

A lei de conservação de energia, ou primeira lei da Termodinâmica, foi formulada por James Prescott Joule no século XIX. Segundo Joule, "a energia não pode ser criada nem destruída, apenas transformada ou transferida". Assim, em um sistema fechado, o somatório da energia inicial de um processo é igual ao somatório ao final do mesmo.

## FONTES DE ENERGIA

Se essa energia dos combustíveis está armazenada nos compostos presentes nos vegetais, então nós precisamos saber como estas substâncias são produzidas e qual a fonte de energia para essa produção. Quando falamos de vegetais, imediatamente nos lembramos de um processo vital para esses seres vivos: a *fotossíntese*. Nesse processo, os vegetais convertem dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) em carboidratos ( $(\text{HCOH})_n$ ) e dióxigênio ( $\text{O}_2$ ), utilizando como fonte de energia a luz solar. É a partir desses carboidratos que os vegetais são capazes de produzir, por exemplo, os ácidos graxos (ácidos carboxílicos de cadeia longa) que formarão os óleos e as gorduras, como os empregados na produção de biodiesel. Então, no final das contas, a fonte primária de energia, nesse caso, é a energia solar.



**Figura 1.2:** O Sol é uma das fontes primárias de energia para o nosso planeta. Ele ainda poderá sustentar a vida na Terra por mais alguns bilhões de anos.

Fonte: [bee.cederj.edu.br](http://bee.cederj.edu.br)

A energia solar é uma das principais fontes de energia do nosso planeta. Podemos empregá-la diretamente, não somente utilizando sistemas de células fotoelétricas, que captam e armazenam essa energia, mas também indiretamente, fazendo proveito de outras fontes de energia que são, na verdade, decorrentes da energia solar. Por exemplo, temos a energia eólica, aproveitada em moinhos de vento. Ora, se pensarmos bem, como são formados os ventos? Eles são gerados tanto pelo aquecimento do Sol na atmosfera quanto pelo movimento de rotação da Terra!



**Figura 1.3:** A energia eólica é uma fonte limpa de energia, muito promissora no Nordeste brasileiro.

Fonte: [www.sxc.hu/brother](http://www.sxc.hu/brother)

O Brasil ainda aproveita pouco o enorme potencial energético dos ventos. A região Nordeste é muito propícia à construção de “fazendas” de moinhos para aproveitamento da energia eólica e pode ser uma alternativa eficaz para o projeto de transposição das águas do rio São Francisco. Os estados brasileiros que melhor aproveitam seu potencial eólico são Ceará e Pernambuco. Para saber mais detalhes sobre o aproveitamento dessa fonte de energia no Brasil e no mundo, acesse a página da Aneel (Agência Nacional de Energia Elétrica).

Fonte: [http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/06-Energia\\_Eolica\(3\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/06-Energia_Eolica(3).pdf)

Outro exemplo é o próprio petróleo: os hidrocarbonetos que o constituem são originados da matéria orgânica presente em vegetais pré-históricos. Essa matéria orgânica foi produzida a partir dos carboidratos gerados na fotossíntese. Nos dois casos, a energia solar foi empregada indiretamente, seja na produção dos ventos, seja na fotossíntese.



**Figura 1.4:** Painéis solares podem ser utilizados para a produção de energia elétrica em locais ensolarados, servindo como uma fonte de energia renovável. Infelizmente, o custo de produção desses painéis ainda é alto.

Fonte: [www.sxc.hu/linder6980](http://www.sxc.hu/linder6980)

### ATIVIDADE



#### Atende ao Objetivo 1

1. A seguir, apresentamos outras fontes de energia.
  - Energia hidrelétrica:



Fonte: [www.sxc.hu/linder6980](http://www.sxc.hu/linder6980)

- Energia térmica originada da queima de carvão:



Fonte: [www.sxc.hu/ziptrivia](http://www.sxc.hu/ziptrivia)

- Biogás:



- Energia nuclear:



Fonte: [www.sxc.hu/merlin1075](http://www.sxc.hu/merlin1075)

Aponte a fonte primária de energia nesses casos.

---

---

---

---

---

---

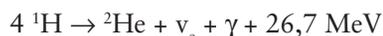
---

**RESPOSTA COMENTADA**

*A energia hidrelétrica é produzida por turbinas postas em movimento por um fluxo de água, promovido pela ação da força gravitacional. A energia térmica proveniente da queima de carvão ou do biogás vem da combustão de material de origem orgânica, produzido por vegetais a partir da fotossíntese; logo, a fonte primária de energia é a solar. A energia nuclear é baseada na fissão de átomos pesados como o urânio.*

**O “NASCIMENTO” DOS ÁTOMOS DE CARBONO**

Se a energia solar é tão importante para nós, como então ela é gerada no Sol? Ela é gerada em um processo denominado fusão nuclear, e se encontra representado no esquema abaixo:



Ou seja, ocorre a fusão de quatro núcleos de hidrogênio (quatro prótons) para formar um núcleo de hélio (dois prótons e dois nêutrons), com liberação de neutrino ( $\nu_e$ ) e raios gama ( $\gamma$ ), e, assim, a energia liberada deixa o Sol na forma de fótons. Ora, mas se esse processo gera tanta energia, por que não o utilizamos aqui na Terra para produzir a energia necessária para manter nossas cidades funcionando a todo vapor? Porque esse processo requer condições muito especiais para ocorrer, sem que se gaste mais energia para gerá-lo do que aquela que ele irá produzir. Essas condições são encontradas normalmente em estrelas, que possuem grandes massas. Que condições são essas?

Vamos começar lembrando a estrutura do átomo de hidrogênio. Aqui no nosso planeta e em qualquer corpo celeste de pequena massa (pequena em comparação à massa das estrelas!), o átomo de hidrogênio é constituído por um próton e por um elétron. Além desse isótopo, que é o mais abundante, temos também o deutério (D), que possui um próton e um nêutron em seu núcleo, além de um elétron, e o trítio (T), que

possui um próton, dois nêutrons e um elétron. Já em uma estrela que possui uma massa muito grande ocorre um grande efeito da gravidade sobre a matéria presente nela, inclusive sobre os átomos de hidrogênio, que é o elemento mais abundante nas estrelas. Em vez de termos átomos isolados, cada um com seu próton associado a um elétron, ocorre uma compactação dos átomos, fazendo com que os elétrons agora formem um fluido eletrônico, e os núcleos atômicos, por sua vez, ficam próximos uns aos outros, circundados por esse fluido, formando um estado da matéria denominado *plasma*.



**Figura 1.5:** Matéria em estado de plasma sendo expulsa de uma estrela.

Fonte: [www.sxc.hu/flaivoloka](http://www.sxc.hu/flaivoloka)

#### Plasma na Terra

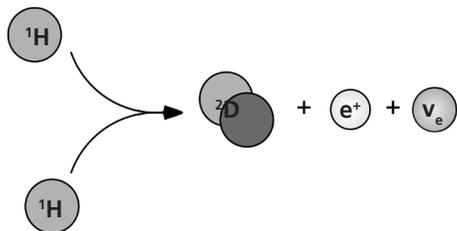
Matéria em estado de plasma não é encontrada só nas estrelas. Aqui na Terra convivemos com plasma em várias situações, como na aurora boreal, nos relâmpagos e nas lâmpadas fluorescentes, onde a luz UV emitida pelo gás ionizado dentro do tubo de vidro atinge o material à base de fósforo que reveste esse tubo, excitando-o. Esse material excitado irá retornar ao estado fundamental liberando fótons com energia na faixa da luz visível, em um processo chamado fosforescência.

Outra aplicação do plasma nas sociedades modernas é o televisor de plasma, capaz de produzir imagens de alta definição. A TV de plasma segue o mesmo princípio da lâmpada fluorescente, sendo que cada *pixel* da tela funciona como uma microlâmpada.

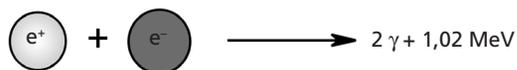


Fonte: [www.sxc.hu/cinezi](http://www.sxc.hu/cinezi)

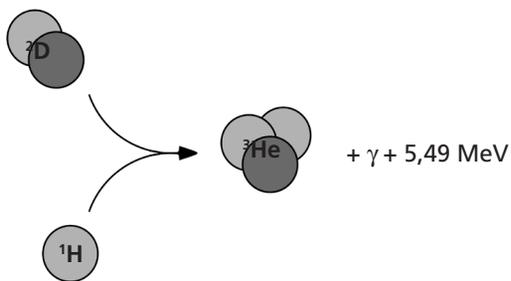
Nas condições de temperatura e pressão dos interiores estelares, os prótons em movimento conseguem vencer a força eletromagnética que os repeliria. Agora a força nuclear forte pode exercer seu efeito sobre essas partículas, unindo-as. Entretanto, nesse processo, ocorre a liberação de um neutrino ( $\nu_e$ ) e de um pósitron ( $e^+$ ), de massa igual à do elétron mas de carga positiva, e, com isso, um próton é convertido em um nêutron:



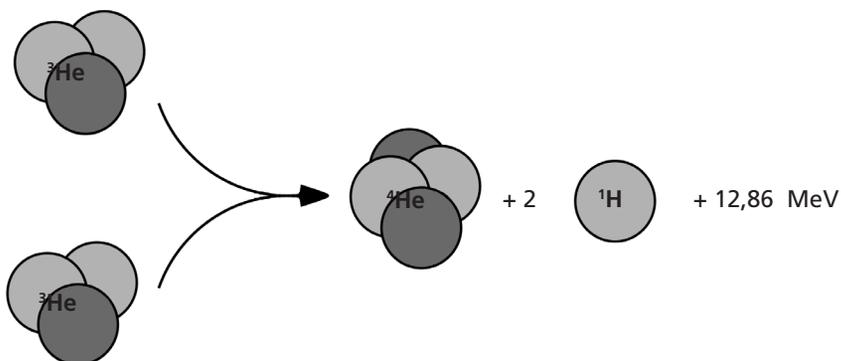
Forma-se, assim, um núcleo de deutério. O pósitron formado colide com um elétron, e ambos se aniquilam, liberando raios gama e energia:



O núcleo de deutério, agora, pode colidir com outro núcleo de hidrogênio, formando um núcleo de hélio leve (2 prótons e um nêutron):



Finalmente, dois núcleos de  $^3\text{He}$  colidem, gerando  $^4\text{He}$  e liberando núcleos de hidrogênio e mais energia:



À medida que uma estrela vai consumindo seu hidrogênio, dependendo de sua massa, outros elementos começam a ser formados no processo de fusão, como o carbono, o nitrogênio e o oxigênio, até que se formem núcleos de  $^{56}\text{Fe}$  e  $^{60}\text{Ni}$ . A partir daí, para formar núcleos mais pesados, é necessário fornecer mais energia do que a liberada na fusão. Isso ocorrerá em situações especiais, como nas supernovas.



Figura 1.6: Nebulosa de Órion.

Fonte: [www.sxc.hu/ferge](http://www.sxc.hu/ferge)

As estrelas são um tema tão interessante que não ficam restritas às Ciências, por exemplo. Veja como o poeta Olavo Bilac abordou o assunto no livro de poesia *Via Láctea*, de 1888:

**Ora (dizeis) ouvir estrelas**

Olavo Bilac

“Ora (dizeis) ouvir estrelas! Certo  
Perdeste o senso!” E eu vos direi, no entanto,  
Que, para ouvi-las, muita vez desperto  
E abro as janelas, pálido de espanto...

E conversamos toda a noite, enquanto  
A via láctea, como um pálido aberto,  
Cintila. E, ao vir do sol, saudoso e em pranto,  
Inda as procuro pelo céu deserto.

Dizeis agora: “Tresloucado amigo!  
Que conversas com elas? Que sentido  
Tem o que dizem, quando estão contigo?”

E eu vos direi: “Amai para entendê-las!  
Pois só quem ama pode ter ouvido  
Capaz de ouvir e de entender estrelas.”

O fato de uma pequena massa de hidrogênio ser capaz de gerar uma grande quantidade de energia tem despertado o interesse de diversos grupos de pesquisa em desenvolver tecnologia para a produção de energia elétrica, empregando reatores de fusão. Entretanto, para ser viável nas condições de nosso planeta, e assim produzir mais energia do que a necessária para iniciar o processo, precisamos de tecnologia para promover uma reação de fusão que ocorra a temperaturas relativamente baixas, como a fusão de um núcleo de deutério e de um núcleo de trítio, gerando  $^4\text{He}$  e um nêutron, além de liberar energia. O problema é que, para que a fusão desses núcleos ocorra, é necessário que eles sejam submetidos a uma temperatura de 150.000.000 °C! Nenhum material seria capaz de conter o plasma nessa temperatura, e o que tem sido feito é o desenvolvimento de tecnologia para o confinamento magnético do plasma: uma vez que esse material possui propriedades magnéticas, por ser formado por espécies carregadas, ele pode ser mantido em fluxo por ação de um campo magnético externo, sem nunca tocar as paredes do reator.

Apesar desses problemas tecnológicos, as vantagens de se obter energia por meio da fusão compensam o esforço de tentar suplantá-las. Uma das maiores vantagens da fusão é que seria uma fonte de energia praticamente inesgotável, com uma grande eficiência de conversão matéria-energia (estima-se que 1kg de combustível de fusão geraria a mesma quantidade de energia que 10.000.000kg de carvão!). Além disso, é um processo limpo, sem geração de gases promotores de efeito estufa nem de resíduos radioativos, sem contar que não há risco de a reação sair de controle, já que não se trata de uma reação em cadeia. Diversos países têm investido grandes somas de dinheiro para o desenvolvimento de novas tecnologias capazes de transformar a produção de energia elétrica, a partir da fusão nuclear, em realidade nos próximos anos.



### ATIVIDADE

#### Atende ao Objetivo 2

2. A oferta de eletricidade no Brasil passou de 45,7 para 480,6 TWh (terawatts-hora) no período compreendido entre 1970 e 2007. Para proporcionar esse aumento de oferta de energia e promover o desenvolvimento do país, foram necessários bilhões de reais para a construção de usinas hidrelétricas, termelétricas e nucleares, além do investimento em fontes alternativas de energia. Se o processo de fusão nuclear, baseado na conversão de quatro núcleos de  $^1\text{H}$  em um núcleo de  $^4\text{He}$ , fosse dominado para a produção de energia, todo o processo poderia ter sido mais barato. Usando a famosa equação de Einstein,  $E = mc^2$  (unidades: E em joules (J) e massa em quilogramas (kg), calcule o volume de gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) que seria necessário para a produção dos 480,6 TWh vitais para manter o Brasil em atividade.

Dados:

Massa atômica do  $^1\text{H}$ : 1,00794 u.m.a. (unidades de massa atômica)

Massa atômica do  $^4\text{He}$ : 4,002602 u.m.a.

1 TWh =  $3,6 \times 10^{15}$  J

1 u.m.a. =  $1,66054 \times 10^{-27}$  kg

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**RESPOSTA COMENTADA**

A massa de 4 átomos de  $^1\text{H}$  é igual a  $1,00794 \times 4 = 4,03176$  u.m.a.. Se esses 4 átomos se combinam para formar um átomo de  $^4\text{He}$ , que tem massa de 4,002602 u.m.a., verificamos uma diferença de 0,029158 u.m.a., ou  $4,8418 \times 10^{-29}$  kg, que foi convertida em energia. Aplicando a equação de Einstein, esta massa foi convertida assim em  $4,35 \times 10^{-12}$  J ( $= 1,21 \times 10^{-27}$  TWh). Essa, então, é a energia correspondente à conversão de duas moléculas de  $\text{H}_2$  em um átomo de He. Se duas moléculas de  $\text{H}_2$  produzem  $1,21 \times 10^{-27}$  TWh, a produção de 480,6 TWh requereria  $7,94 \times 10^{29}$  moléculas de  $\text{H}_2$ , ou seja, aproximadamente 1.319.000 mols. Como 1 mol de um gás, nas CNTP, ocupa um volume de 22,4 L, os 1.320.000 mols de  $\text{H}_2$  ocupariam 29.544.000 L, ou seja, menos de 12 piscinas olímpicas!

Infelizmente, não foram apenas objetivos nobres que conduziram a pesquisa da fusão nuclear. Durante a Guerra Fria, entre os EUA e a extinta URSS, houve uma corrida armamentista nuclear que levou ao desenvolvimento da chamada bomba de hidrogênio.

A primeira bomba H foi detonada em 1952 e foi baseada na fusão deutério-trítio. Entretanto, para que se gerasse a energia necessária para promover o processo de fusão, foi detonada uma bomba de fissão nuclear. Embora não tenha sido empregada em qualquer guerra, esse tipo de bomba seria capaz de arrasar qualquer grande cidade do mundo, levando à morte de milhares de pessoas.



**Figura 1.7:** O cogumelo atômico, formado após a explosão de uma bomba atômica.

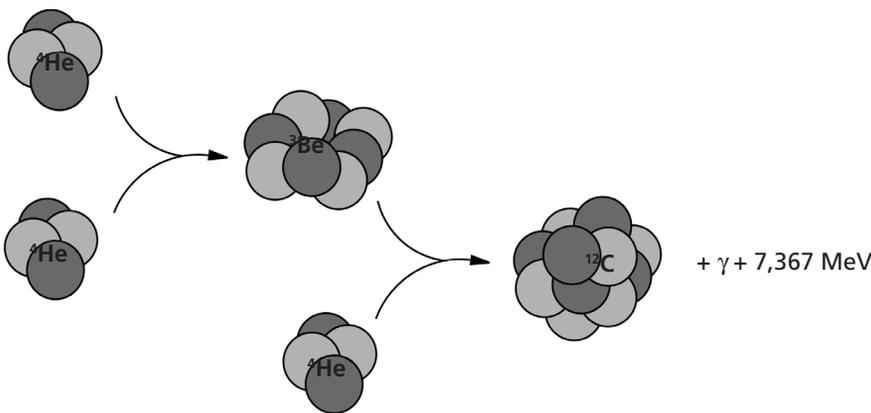
Enquanto a fusão nuclear ainda está fora do nosso alcance prático, a fissão nuclear já é empregada em larga escala para a produção de energia. Nesse processo, um núcleo atômico de baixa estabilidade sofre uma fissão devido à colisão com um nêutron, gerando dois núcleos menores e mais estáveis. O processo mais comum, empregado em usinas nucleares, baseia-se na fissão de  $^{235}\text{U}$ , gerado pela colisão de um nêutron com um núcleo de  $^{235}\text{U}$ , gerando  $^{144}\text{Ba}$  e  $^{89}\text{Kr}$ , além de liberar energia e nêutrons que realimentam o processo, numa reação em cadeia.

A produção de energia elétrica a partir da fissão não é um processo limpo e seguro como a fusão, pois gera resíduos radioativos (que precisam ser armazenados, gerando um problema ambiental grave que afetará várias gerações futuras). Além do mais, há a possibilidade da perda do controle do processo por ser uma reação em cadeia, como o que aconteceu no reator nuclear de Chernobyl, na Ucrânia.

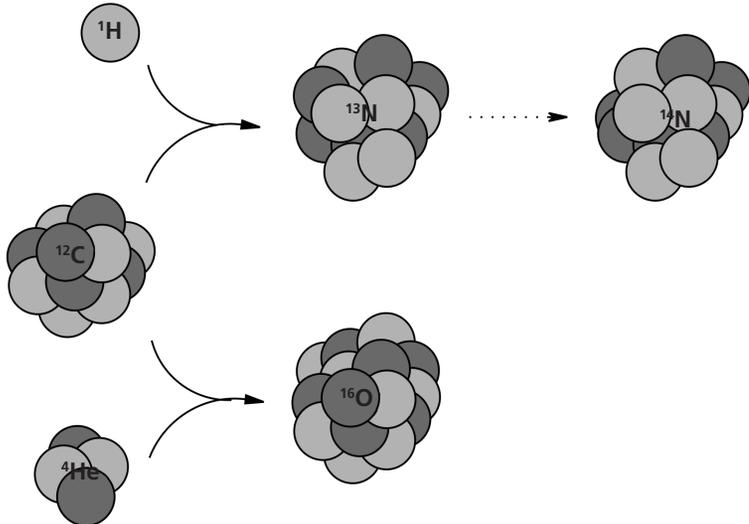
Estima-se que 37 mil pessoas morreram devido a esse acidente. Inúmeras outras sofrem de problemas de saúde gerados pela exposição ao material radioativo liberado, principalmente câncer de tireóide, devido ao acúmulo de  $^{131}\text{I}$  nesse órgão, que emprega iodo para a síntese dos hormônios tireoidianos. O acidente nuclear de Chernobyl, ocorrido em 1986, gera protestos contra o uso da energia nuclear e manifestações de solidariedade às vítimas até hoje.

Um filme interessante a que você pode assistir sobre energia nuclear e seus riscos potenciais é *Síndrome da China* (1979). Veja também o material disponível em <http://www.dudutomaselli.com/as-criancas-de-chernobyl>, mas fique atento ao fato de que algumas imagens são muito chocantes.

Como vimos anteriormente, o carbono também é formado nos núcleos estelares, a partir da fusão de dois núcleos de  $^4\text{He}$ , gerando  $^8\text{Be}$  que, ao se combinar com um terceiro núcleo de  $^4\text{He}$ , forma  $^{12}\text{C}$ , que é estável, além de liberar raios  $\gamma$  e energia:



O carbono, por sua vez, também dá origem aos núcleos de nitrogênio e oxigênio, que foram fundamentais para o surgimento da vida na Terra:



Quando estrelas de massa igual ou superior a 1,38 vez a massa do Sol consomem grande parte de seu hidrogênio, não há produção de energia suficiente para manter o plasma expandido frente à gigantesca força gravitacional, e a estrela entra em colapso. Esse processo culmina em uma explosão que denominamos de *supernova*, liberando para o espaço os núcleos atômicos forjados na estrela, além do hidrogênio residual. Em alguns casos, parte dessa matéria ejetada pode se reunir novamente, formando estrelas menores, ao redor das quais planetas podem surgir. Foi o que ocorreu com nosso Sistema Solar, e, assim, todos os átomos presentes nos nossos corpos, e em todos os materiais existentes em nosso planeta, já estiveram no interior de uma estrela que "morreu" há bilhões de anos.

## NASCIDO NAS ESTRELAS, DANDO VIDA AO PLANETA

Fora das condições dos interiores estelares, o plasma se resfria e então a matéria se condensa, levando à formação de átomos (núcleos associados a uma eletrosfera) e de moléculas. Na Terra, a atmosfera primitiva formada era constituída de hidrogênio, metano, amônia e água. Processos fotoquímicos, promovidos pela luz ultravioleta oriunda do Sol, levaram à formação de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ). Eis que então aconteceu um evento que mudaria a história deste planeta: o *surgimento de organismos autotróficos*, ou seja, organismos capazes de converter  $\text{CO}_2$  e água em carboidratos. Entretanto, para que essa síntese ocorra, é necessário o fornecimento de energia, aquela produzida no Sol durante a fusão nuclear: os fótons que deixam o Sol e atravessam o espaço até chegarem ao nosso planeta podem ser absorvidos por esses organismos e fornecerem a energia necessária para a fotossíntese. Assim, podemos ver que o processo de fusão nuclear nas estrelas fornece tanto a matéria quanto a energia necessárias para a produção de carboidratos e, conseqüentemente, para a existência e a manutenção da vida na Terra.

O segundo produto gerado na fotossíntese é o oxigênio ( $\text{O}_2$ ). Na atmosfera primitiva, de caráter redutor, esse gás extremamente reativo se encontrava ausente, e o seu acúmulo na atmosfera levou alguns bilhões de anos, porque, conforme era formado na fotossíntese, ele era consumido em reações de oxidação de metais presentes na crosta terrestre (especialmente o ferro). Somente depois que os metais presentes na superfície da crosta sofreram oxidação e que as águas dos oceanos se saturaram deste gás, é que o oxigênio pôde atingir os níveis atmosféricos atuais. Isto também permitiu que os *organismos heterotróficos*, surgidos algum tempo depois dos autotróficos, pudessem ter um aumento da eficiência de produção de energia intracelular, permitindo sua organização em organismos multicelulares.

Os organismos heterotróficos são capazes de consumir os carboidratos e o oxigênio gerados na fotossíntese, formando  $\text{CO}_2$ , que retorna à atmosfera, podendo então ser novamente consumido na fotossíntese. Assim, pode ser armazenado nos oceanos, na forma de íons carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), gerado pela neutralização do ácido carbônico formado na reação de  $\text{CO}_2$  e água.

Podemos, então, observar que existe um ciclo do carbono nos ecossistemas terrestres:

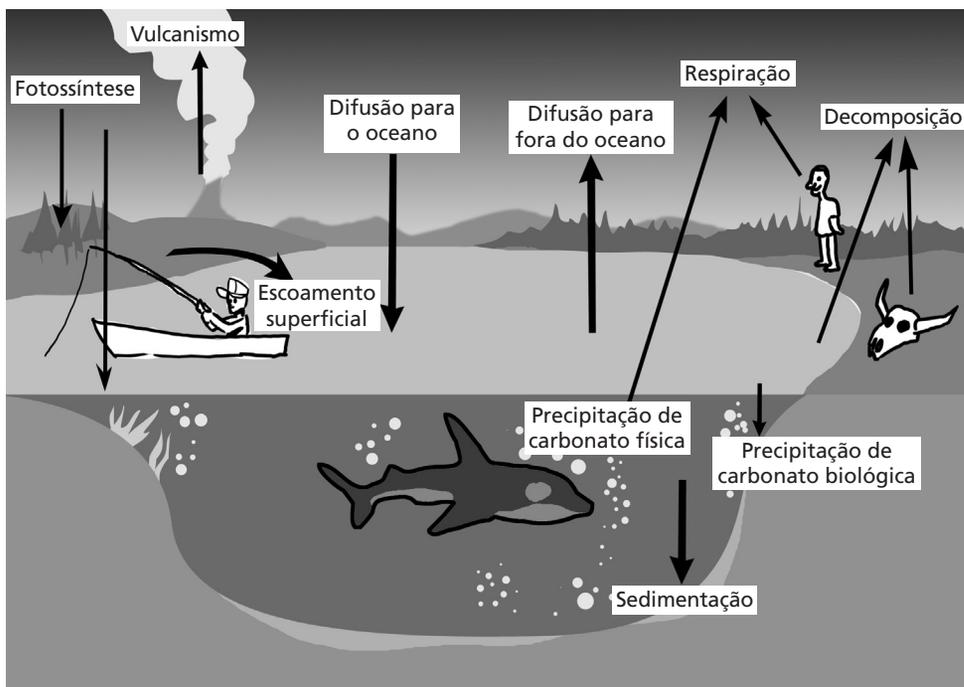


Figura 1.8: Ciclo do carbono na ecossfera terrestre.

Esse ciclo se encontra atualmente em desequilíbrio devido à liberação maciça de  $\text{CO}_2$  na atmosfera, devido à queima dos combustíveis fósseis. Além do efeito estufa (aquecimento da superfície do planeta), esse aumento de  $\text{CO}_2$  está promovendo a acidificação dos oceanos, o que compromete, a longo prazo, a manutenção da vida marinha.



Figura 1.9: Os corais estão entre as espécies mais ameaçadas de extinção devido à acidificação dos oceanos, causada pelo aumento da produção de gás carbônico.

Fonte: [www.scx.hu/pepe2000](http://www.scx.hu/pepe2000)

## O "FIM" DO CARBONO

Até agora vimos duas etapas do ciclo de "vida" do carbono que está na Terra: seu nascimento, nas estrelas, e sua reciclagem nos ecossistemas terrestres. Falta, aparentemente, uma fase: a morte. Na verdade, essa etapa terá de esperar muito tempo: somente quando o Sol se tornar uma gigante vermelha e englobar nosso planeta é que os átomos de carbono irão retornar assim ao interior de uma estrela e poderão ser empregados na nucleossíntese de núcleos atômicos mais pesados. Entretanto, um dos isótopos do carbono tem um ciclo diferente: o  $^{14}\text{C}$ . Esse é um isótopo radioativo de carbono, que se forma naturalmente pela ação dos raios cósmicos sobre átomos de  $^{14}\text{N}$ , que absorve um nêutron e então se fissiona em  $^{14}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ . Esses átomos de  $^{14}\text{C}$ , ao formarem  $^{14}\text{CO}_2$ , acabam sendo incorporados pelas plantas na fotossíntese e depois pelos animais por meio da alimentação. Assim, ao longo da vida de um ser vivo, a relação  $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$  é constante e igual para qualquer organismo. Entretanto, após a morte, essa relação começa a se alterar, já que o  $^{12}\text{C}$  é estável, enquanto que o  $^{14}\text{C}$  se converte em  $^{14}\text{N}$  pela liberação de partículas  $\beta$ . Ora, esse processo também ocorria no organismo vivo, mas como ele continuava a incorporar  $^{14}\text{C}$ , a relação  $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$  permanecia constante; agora, após a morte, a quantidade desse isótopo mais pesado diminui, sendo que o tempo de meia-vida dele é de 5.700 anos.

Esse fenômeno é a base do processo de "datação de amostras arqueológicas de origem orgânica, comumente denominado de datação pelo carbono-14". Uma vez que se analise o teor de  $^{14}\text{C}$  em uma amostra, podemos calcular sua idade (t) pela equação

$$t = [\ln (N_f/N_o) / -0,693] \times 5.700$$

onde  $N_f/N_o$  é a razão entre a proporção de  $^{14}\text{C}$  na amostra ( $N_f$ ) e aquela encontrada em um organismo vivo ( $N_o$ ). Se uma amostra possuir apenas 15% do teor de  $^{14}\text{C}$  encontrado em um ser vivo, então teremos:

$$t = [\ln 0,15 / -0,693] \times 5.700$$

$$t = [-1,897 / -0,693] \times 5.700$$

$$t \approx 15.603 \text{ anos}$$



**ATIVIDADE**

**Atende ao Objetivo 3**

3. Luzia é o nome dado ao fóssil humano mais antigo do continente americano. Foi encontrado em Lagoa Santa (MG), levando a uma reformulação das propostas das rotas migratórias que levaram à ocupação do continente. Estima-se que esse fóssil tenha 11.500 anos. Com base nesse dado, qual o percentual residual de <sup>14</sup>C que você esperaria encontrar no fóssil?

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**RESPOSTA COMENTADA**

Para solucionar a questão, iremos empregar a equação  $t = [\ln(Nf/No) / -0,693] \times 5.700$ . Como sabemos o valor de  $t$  (11.500 anos), queremos determinar a razão  $Nf/No$ . Assim, temos que:

$$\ln(Nf/No) = (11.500 \times -0,693) / 5700 = -1,398, \text{ ou seja, } Nf/No = e^{-1,398} = 0,247$$

Assim, esperamos que Luiza apresente uma percentagem de <sup>14</sup>C que corresponda aproximadamente a 24,7% da percentagem encontrada nos atuais seres vivos.

**A datação por carbono-14 na era nuclear**

Após a década de 1940, a humanidade passou a dominar a tecnologia nuclear, e diversos artefatos foram detonados na atmosfera e no subsolo para testar essa tecnologia. Isso levou à liberação de diversas partículas atômicas no meio ambiente, e uma das possíveis consequências desse processo é a alteração dos níveis de <sup>14</sup>C. Conseqüentemente, todo o processo de datação pela medida desse isótopo em artefatos arqueológicos poderá ficar comprometida. Ainda não se sabe a extensão desse efeito e o quanto ele compromete a confiabilidade dessa técnica de datação.

## A ABORDAGEM CTSA NO ENSINO DE QUÍMICA

Toda essa nossa discussão sobre a geração de energia limpa, os processos de fusão e fissão nuclear, a datação por carbono-14 e o ciclo do carbono é constituída por temas abordados no Ensino Médio. Uma das metodologias modernas de Ensino de Ciências, e mais especificamente de Química, que pode ser empregada para a discussão destes temas é a abordagem CTSA (ciência-tecnologia-sociedade-ambiente). Nessa abordagem, os conteúdos de Química são analisados dentro de grandes temas inter e transdisciplinares, visando não somente à transmissão do conhecimento específico em Química, mas especialmente à promoção de uma conscientização social do aluno, de forma que ele possa compreender sua sociedade e interferir nas decisões relacionadas com a sua comunidade, com base no conhecimento científico adquirido.

Para uma melhor compreensão da abordagem CTSA, leia o texto Estado da Arte na Educação em Ciência, Tecnologia, Sociedade e Ambiente no Brasil, disponível em <http://www.ige.unicamp.br/ojs/index.php/cienciaeensino/article/view/145/111>.

Nesta disciplina, vamos começar a integrar a sua formação com a sua futura prática profissional docente. Esperamos que, com uma abordagem transdisciplinar e com um enfoque social, sua aprendizagem da Química se torne ainda mais interessante!

### ATIVIDADE FINAL

#### Atende ao Objetivo 4

Vamos explorar a sua vocação de professor de Química. Elabore um pequeno roteiro de aula para alunos do Ensino Médio, explorando algum dos temas abordados nesta aula. Não se esqueça de definir tema, objetivos e metodologia de avaliação. O modelo a seguir serve de exemplo para esta atividade. Mãos à obra!

## PLANO DE AULA

Tema: Chuva ácida.

Objetivo: Compreender os conceitos de acidez, basicidade e pH.

Desenvolvimento:

1. Poluição: conceitos, principais conseqüências para a saúde humana e o meio ambiente.
2. Reações na atmosfera. Formação da chuva ácida.
3. Experimentação: Prática sobre chuva ácida. Análise dos resultados.
4. Dissociação do ácido sulfúrico em água. Conceito de pH.

Material: Água, enxofre, pote com tampa, arame, colher, vela.

Tempo estimado: 3h.

Metodologia de avaliação: Relatório da prática e exercícios de fixação.

### COMENTÁRIO

*Não há uma única resposta, mas podemos dar um exemplo. Se você é um seguidor de pedagogias construtivistas e quiser usar a abordagem CTSA, pode propor aos seus alunos que coloquem seus pontos de vista e informações prévias sobre as conseqüências ambientais dos diversos tipos de produção de energia. A partir daí, você pode ministrar os conteúdos específicos de Química, como o conceito de acidez e o cálculo de pH e, se possível, realizar um experimento para consolidar algumas informações, como a mimetização do efeito da chuva ácida sobre pétalas de flores (<http://allchemy.iq.usp.br/pub/metabolizando/bb56001x.doc>). Muito importante: não seja tradicional na hora da avaliação, cobrando memorização na prova. Explore a capacidade de o aluno avaliar e criticar as relações custo-benefício dos processos de geração de energia para a sua comunidade local.*

## RESUMO

Os átomos de elementos mais pesados que o hidrogênio são formados nas condições de temperatura e pressão dos interiores estelares, em que a matéria se encontra no estado de plasma. Neste estado, os elétrons não se encontram associados aos núcleos atômicos, formando um fluido eletrônico. Por sua vez, os núcleos atômicos podem colidir, formando núcleos mais pesados, em um processo denominado fusão nuclear. Esse processo libera grande quantidade de energia, que deixa o Sol e chega até nós na forma de fótons, que são empregados no processo de fotossíntese, em que moléculas de  $\text{CO}_2$  e água são convertidas em carboidratos e oxigênio. O dióxido de carbono teve sua origem em processos fotoquímicos de oxidação do metano na atmosfera primitiva da Terra, e o metano, por sua vez, foi formado a partir de núcleos de carbono forjados na estrela que deu origem ao nosso Sistema Solar, após ejetar um grande volume de plasma em um processo denominado supernova. Além disso, temos, na Terra, a formação de um isótopo de carbono, o  $^{14}\text{C}$ , que é radioativo e pode ser empregado para a datação de artefatos arqueológicos.

O processo de fusão nuclear, por gerar uma grande quantidade de energia, vem sendo investigado como possível fonte de energia para nossas cidades, tendo como grande vantagem o fato de ser um processo limpo, ou seja, não gera resíduos tóxicos.

A abordagem CTSA permite uma exploração dos tópicos discutidos aqui nas salas de aula de Química, permitindo ao aluno crescer como cidadão e integrar os conhecimentos científicos na sua compreensão da sociedade em que vivemos.

## INFORMAÇÃO SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na próxima aula, vamos estudar como os vegetais evoluíram, sob o ponto de vista químico, a ponto de poderem aproveitar a energia solar para produzir seus nutrientes.

# Fotossíntese

AULA

# 2

## Meta da aula

Descrever o processo de fotossíntese nos vegetais superiores, abordando os aspectos químicos relacionados.

# objetivos

Espera-se que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. analisar os processos de conservação e transferência de energia em organismos autotróficos;
2. reconhecer as diversas etapas de transferência de elétrons no processo de fotossíntese;
3. calcular a variação de energia livre em reações de oxirredução no meio biológico;
4. identificar o papel da fotossíntese na remoção do dióxido de carbono atmosférico;
5. propor atividades didáticas envolvendo o tema fotossíntese, empregando a abordagem CTSA.

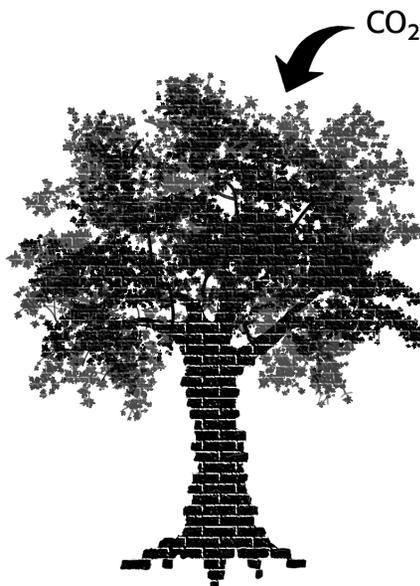
## Pré-requisitos

Aula 1 de Química V e disciplina de Química II.

## INTRODUÇÃO

Na aula anterior, vimos que o dióxido de carbono presente em nosso planeta está envolvido em um ciclo biogeoquímico denominado de ciclo do carbono, onde ele é reciclado por organismos *autotróficos* (capazes de produzir seus nutrientes) e *heterotróficos* (incapazes de produzir seus nutrientes), além de poder ser armazenado em ambientes como lagos e oceanos.

Vamos olhar com mais detalhes alguns destes processos, começando pela fixação do  $\text{CO}_2$  atmosférico pelos organismos autotróficos. Estes organismos são capazes de realizar um processo denominado de *fotossíntese* e, como o próprio nome diz, ele será baseado na absorção de luz (fótons) e na utilização da energia associada a eles para promover a síntese de carboidratos e  $\text{O}_2$ . Então, na fotossíntese, os organismos autotróficos agem como acumuladores de energia solar (fótons) na forma de energia química (carboidratos), sendo o  $\text{CO}_2$  o “tijolo”, isto é, o bloco de construção desta reserva.



Quando falamos em fotossíntese, a primeira imagem que nos vem à mente é de uma árvore, com suas folhas verdes. E também sabemos que nestas folhas ocorre esse processo de conversão de energia. Entretanto, a história desta descoberta é longa e demorou alguns séculos para que todas as peças do quebra-cabeça se encaixassem. Um dos primeiros a tratar deste assunto foi Aristóteles, no século IV a.C. que, buscando estabelecer os diferentes tipos de alma, havia observado que as plantas dependem da luz solar para adquirirem coloração verde, identificando, assim, um dos componentes do processo fotossintético (a luz solar). Aristóteles concluiu que os vegetais possuem uma alma nutritiva e que apresentam uma propriedade de “auto-nutrição”, que os faz crescerem em várias direções.

Mais tarde, Joseph Priestley, químico inglês do século XVIII famoso por seu envolvimento, juntamente com Lavoisier e Scheele, na discussão sobre a descoberta do oxigênio, verificou que os vegetais produziam uma substância que sustentava o processo de combustão, mais tarde identificada como sendo o gás oxigênio. Como ele fez isto? Colocando uma planta em um recipiente fechado e queimando dentro dele uma vela até que ela se apagasse. Ele verificou que, algum tempo depois, a vela podia ser acesa novamente, e que um rato era capaz de sobreviver neste ambiente. Entretanto, se a vela queimasse em um recipiente sem a planta, quando se colocasse um rato no interior do recipiente, ele morria em poucos segundos. Assim, Priestley descobriu que as plantas produziam um gás capaz de sustentar não somente a combustão da vela, mas também a “combustão” do rato, ou seja, seus processos vitais. Também foi Priestley quem descobriu o dióxido de carbono, ao verificar que o gás saído da fermentação de cerveja era capaz de apagar pedaços de carvão em brasa.

Ainda no século XVIII, Jan Ingenhousz, um químico e biólogo holandês, concluiu que o dióxido de carbono era empregado como nutriente pelos vegetais, e também observou que este era produzido pelas plantas quando estavam em um ambiente escuro, porém em menor quantidade que o oxigênio produzido na presença de luz. A esta descoberta, somou-se, no século XIX, a noção de que a água absorvida pelas plantas a partir do solo era incorporada aos tecidos vegetais.

No século XIX, a clorofila foi isolada por Pelletier e Caventou, os mesmos que isolaram a quinina, a cafeína e a estricnina de diversas fontes vegetais. Estudos posteriores identificaram que este pigmento se localiza em estruturas celulares que mais tarde foram denominadas de cloroplastos. Ao serem isolados na década de 1950, experimentos puderam ser realizados e levaram à elucidação do processo da fotossíntese.

Como você pôde ver, foram necessários séculos de avanços nos conhecimentos teóricos e nas práticas experimentais relacionadas à Química e à Biologia para que se pudesse chegar à elucidação do processo fotossintético. Toda esta trajetória mostra que o conhecimento científico não nasce pronto, de uma só vez. Novos experimentos e novas hipóteses vão se somando aos conhecimentos anteriores, normalmente corroborando-os, mas em um dado momento, um novo resultado muda completa e irreversivelmente nossa visão daquele tema. A isto, Thomas Kuhn, um dos mais importantes filósofos da Ciência do século XX, denominou de *quebra de paradigma*. É desta

forma que a Ciência avança, construindo suas verdades que servem para um determinado tempo, mas que fatalmente serão modificadas e substituídas por novas idéias.

## FASE LUMINOSA DA FOTOSSÍNTESE

Vamos agora começar a olhar a fotossíntese com os “óculos” da Química. Que reações ocorrem durante este processo? Como a energia solar é convertida em energia química?

A luz solar é utilizada nas células vegetais em uma organela chamada cloroplasto:

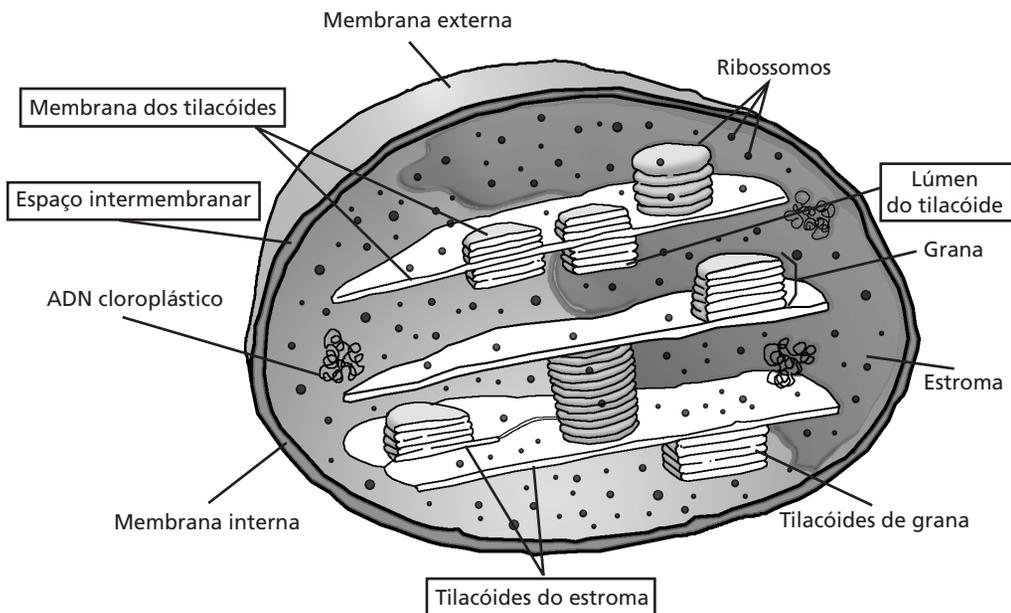
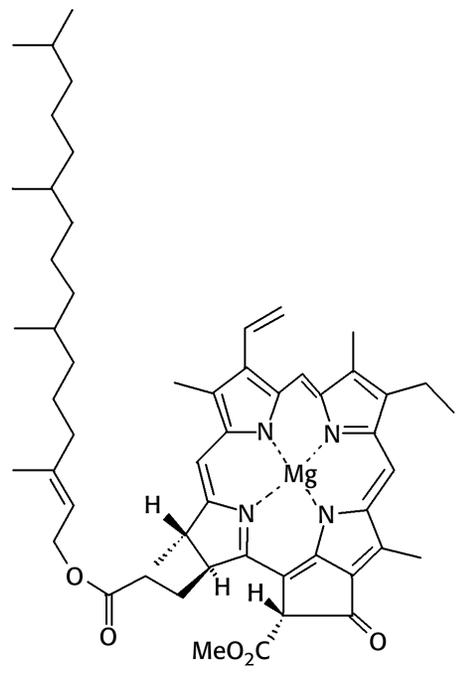


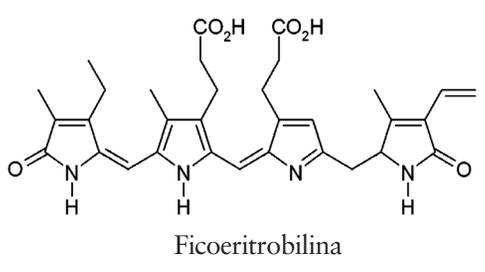
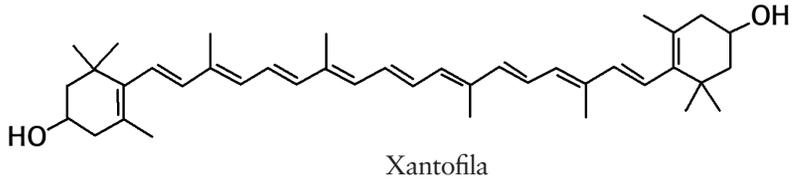
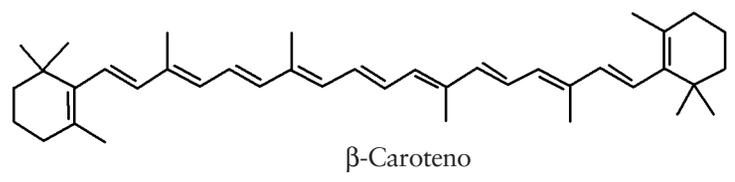
Figura 2.1: Estrutura dos cloroplastos.

O cloroplasto apresenta duas membranas constituídas por fosfolípidos (membranas externa e interna) e em seu interior (estroma), encontramos pilhas de uma estrutura chamada tilacóide. Na membrana dos tilacóides há um acúmulo de um composto muito famoso: a clorofila. Na verdade, há vários tipos de clorofila, mas o mais encontrado nas plantas é a *clorofila a*:

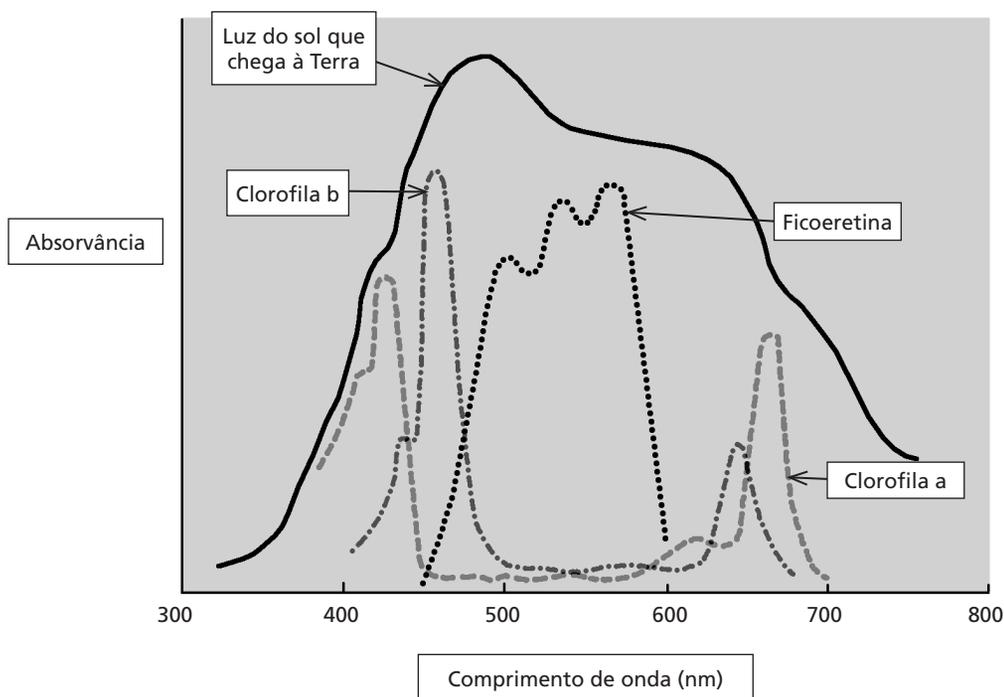


Observe que nesta estrutura existe um sistema cíclico contendo quatro átomos de nitrogênio, muito semelhante ao **GRUPO HEME** presente na hemoglobina (proteína transportadora de  $O_2$  que está presente nas nossas hemácias), ligado a um átomo de magnésio (íon  $Mg_{2+}$ ) e a uma cadeia insaturada denominada de fitila. Além da clorofila a, outros pigmentos fotossintéticos são utilizados por plantas, algas e bactérias fotossintéticas, como o  $\beta$ -caroteno, a xantofila e a ficoeritrobilina:

**GRUPO HEME**  
 Grupo nitrogenado contendo um íon  $Fe(II)$ , que se encontra ligado a diversas proteínas, sendo capaz de fixar uma molécula de oxigênio ( $O_2$ ).

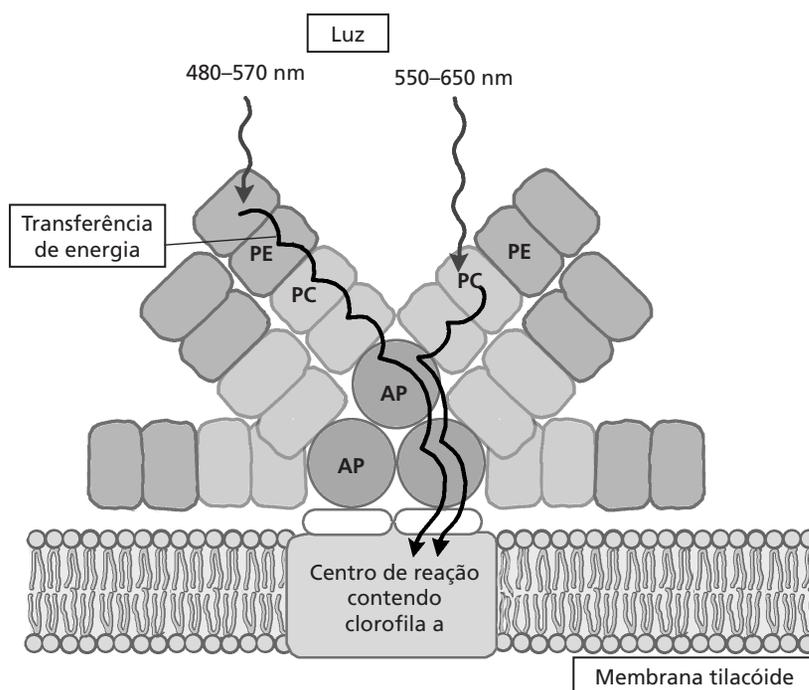


Qual característica você pode observar em comum nestas estruturas? Todas possuem várias ligações duplas alternadas, formando um sistema conjugado. Este sistema permite a absorção de luz (fóton), levando a molécula que o absorve a um estado excitado, pela promoção de um elétron deste sistema conjugado para um orbital de mais alta energia. Mas, se isto ocorre em todas estas moléculas, por que a evolução dotou os seres fotossintéticos de mais de um pigmento? Porque cada um deles irá absorver fótons com diferentes níveis de energia, ou seja, a absorção de luz por estas moléculas é um processo quantizado. A clorofila a, por exemplo, absorve luz com comprimentos de 430 e 670 nm, ou seja, nas faixas do azul e do vermelho. Assim, para aumentar a capacidade de absorver fótons com diferentes níveis de energia, as plantas possuem pigmentos que absorvem luz de diferentes comprimentos de onda, aumentando, assim, a eficiência da transferência de energia solar para as células vegetais. Veja na **Figura 2.2** os espectros de absorção de diferentes pigmentos:



**Figura 2.2:** Espectros de absorção de diferentes pigmentos fotossintéticos.

Estes pigmentos não estão livres no cloroplasto, mas associados a uma proteína, formando um complexo para a captura de luz. Por exemplo, em um complexo podemos encontrar clorofila a, clorofila b e luteína (um carotenóide) associadas a uma mesma proteína. Vários desses complexos formam um sistema complexo, onde algumas das moléculas de clorofila, presentes no chamado *centro de reação*, serão responsáveis pela transdução da energia luminosa em energia química. As demais moléculas, sejam de clorofila, sejam de carotenóides, funcionarão como “antenas” para a captura de luz, transferindo esta energia para outras moléculas, em uma seqüência que terminará na clorofila. Na **Figura 2.3** temos um exemplo deste processo em algas vermelhas, com um sistema contendo clorofila a, ficoeritina, ficocianina e aloficocianina.



**Figura 2.3:** Sistema fotossintético de algas vermelhas denominado ficobilisoma, contendo clorofila a, ficoeritina (PE), ficocianina (PC) e aloficocianina (AP).

O que acontece então quando um destes pigmentos absorve luz? Como já havíamos comentado, a energia luminosa leva a molécula do pigmento para um estado excitado, onde um elétron é promovido para um orbital de maior energia. Isto pode ocorrer com moléculas em outros ambientes, como os filtros solares na pele. Entretanto, o que ocorre normalmente nestas outras situações é que a molécula retorna ao seu estado fundamental, com liberação de energia na forma de calor ou de luz (fluorescência ou

fosforescência). Nas membranas tilacóides dos cloroplastos, ao retornar ao estado fundamental, a energia do pigmento excitado é transferida para outra molécula antena, excitando-a. Esta cadeia de excitação eletrônica de moléculas antena prossegue até que a energia seja transferida para moléculas de clorofila presentes no centro de reação.



A equação de Planck relaciona o comprimento de onda de uma radiação eletromagnética com a energia associada a ela:

$$E = h\nu$$

Onde E = energia associada a uma radiação eletromagnética, h = constante de Planck e  $\nu$  = frequência de oscilação desta radiação.

### ATIVIDADE



#### Atende ao Objetivo 1

1. Em um complexo de captura de luz contendo clorofila a, clorofila b e  $\beta$ -caroteno, qual a sequência de excitação esperada? Para responder, veja os comprimentos de onda de máximo de absorção luminosa ( $\lambda_{\text{max}}$ ) para estes pigmentos na **Figura 2.2** e empregue a equação de Planck e a lei de conservação de energia.

---



---



---



---



---



---



---



---



---



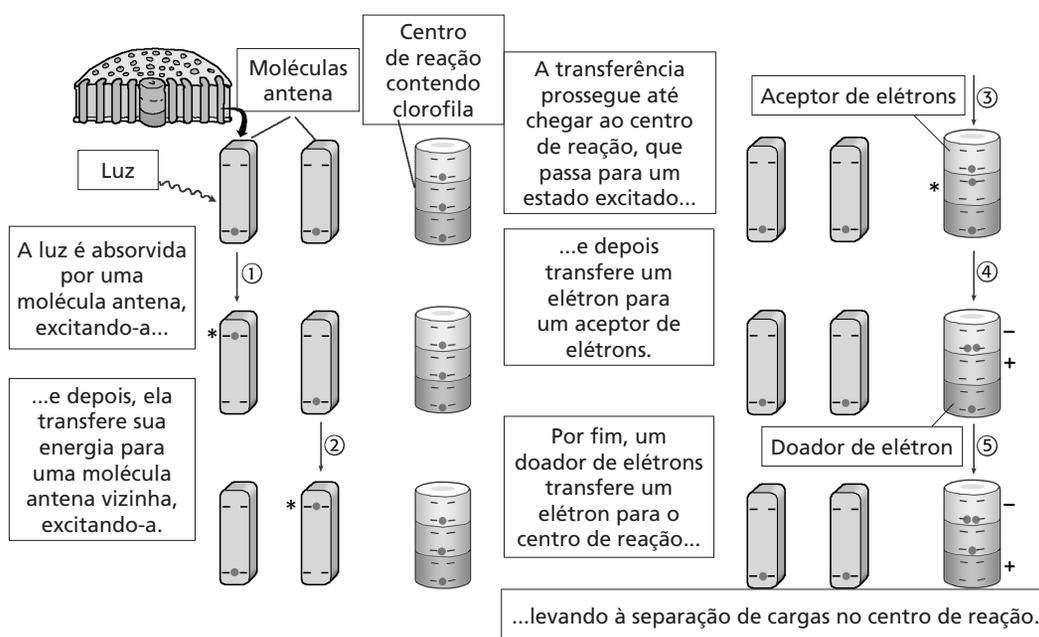
---

#### RESPOSTA COMENTADA

Como a equação de Planck estabelece que uma radiação de maior frequência possui maior energia, e como a relação entre frequência e comprimento de onda é inversamente proporcional, isto significa que o pigmento que absorver luz com menor comprimento de onda irá absorver fótons com maior nível de energia. A transferência de energia deve ocorrer na direção do maior para o menor nível de energia, já que energia não pode ser criada, somente transferida (em parte para outro pigmento, em parte como calor, fluorescência ou como variação da entropia do sistema). Então, a sequência de excitação deverá ser

$\beta$ -caroteno ( $\lambda_{max} \cong 450 \text{ nm}$ ), clorofila b ( $\lambda_{max} = 650 \text{ nm}$ ) e clorofila a ( $\lambda_{max} = 670 \text{ nm}$ ).

Quando uma molécula de clorofila no centro de reação é excitada, ou seja, ao ter um elétron promovido a um orbital de maior energia, ela o transferirá para uma molécula denominada de *aceptor de elétrons*. Por outro lado, receberá um elétron de uma terceira espécie, denominada de *doador de elétrons*. Então, o aceptor ficará com uma carga negativa, enquanto o doador ficará com carga positiva, iniciando uma cadeia de oxirredução. Veja uma representação esquemática desta cadeia na **Figura 2.4**.



**Figura 2.4:** Cadeia de excitação e transferência de elétrons nos fotossistemas.

Os aceptores e doadores de elétrons serão diferentes em cada fotossistema. Nas bactérias fotossintéticas chamadas de *bactérias púrpuras*, o centro de reação (chamado de P870) possui duas moléculas de clorofila ( $\text{Chl}_2$ ), feofitina (clorofila sem  $\text{Mg}^{2+}$ ) e menaquinona (Qa). Ao receber a energia de um pigmento antena, a  $\text{Chl}_2$  passa a um estado excitado capaz de doar um elétron para a feofitina, que se converte em

um ânion radical (um radical livre com um elétron a mais que a molécula no estado fundamental), enquanto que a  $\text{Chl}_2$  forma um cátion radical ( $\text{Chl}_2^+$ ). A feofitina ânion radical, por sua vez, transfere este elétron para a menaquinona, que é reduzida ( $\text{Qa}'$ ) a uma espécie pouco estável, que transfere um elétron para um átomo de ferro, que por sua vez o transfere para outra quinona, a ubiquinona ( $\text{Qb}$ ), que se converte em uma semi-quinona ( $\text{Qb}'$ ). Esta semi-quinona pode receber um segundo elétron de uma segunda molécula de  $\text{Qa}'$ , e mais dois átomos de hidrogênio de uma espécie ácida, gerando uma espécie reduzida  $\text{H}_2\text{Qb}$ . Então, ao longo deste processo, a energia solar se converteu na energia química associada às ligações H-Qb!

Bactérias púrpuras são proteobactérias fotossintéticas, mas não produzem  $\text{O}_2$ , mas outras espécies, como sulfetos ou até mesmo enxofre elementar. Existem vários outros tipos de proteobactérias, muitas das quais provocam doenças em seres humanos, como a *Vibrio cholerae* (causadora da cólera), a *Helicobacter pylori* (bactéria associada a diversos tipos de úlcera de estômago) e a *Escherichia coli* (coliformes fecais).

A molécula de  $\text{H}_2\text{Qb}$  não se encontra presa a nenhuma estrutura protéica, e pode então deixar os centros de reação nos fotossistemas e fluir pela membrana tilacóide, até encontrar uma outra proteína denominada de *citocromo  $bc_1$* , que contém um grupo heme. O citocromo  $bc_1$  reage com a  $\text{H}_2\text{Qb}$ , reoxidando-a: neste processo, ele irá transferir os elétrons recebidos para outra proteína chamada *citocromo  $c_2$* , que, por sua vez, irá passar estes elétrons para as duas unidades de  $\text{Chl}_2^+$  formadas anteriormente, fechando o circuito de transferência de elétrons (Figura 2.5).

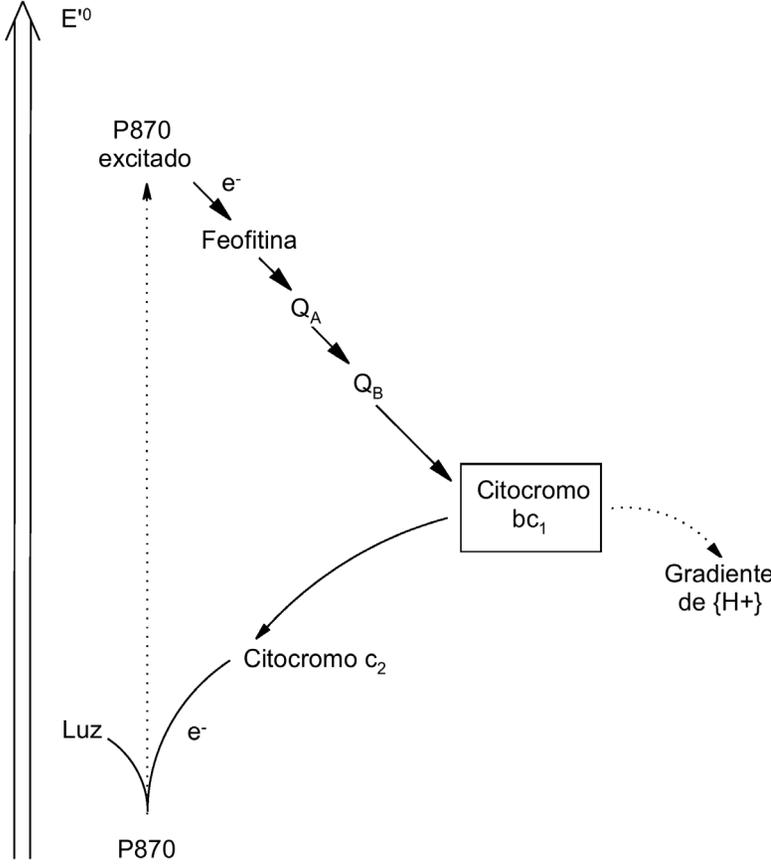


Figura 2.5: Fotossistema de bactérias púrpuras.

Em outras bactérias, como as **SULFOBACTÉRIAS VERDES**, o fluxo de elétrons ocorre de forma diferente: eles fluem da feofitina reduzida para uma proteína chamada de *ferridoxina* (Fd), que contém átomos de ferro e de enxofre (por isto este fotossistema é chamado de centro de reação Fe-S). A ferridoxina transfere elétrons para uma enzima denominada ferridoxina-NAD redutase que, por sua vez, reduz *nicotinamida adenina dinucleotídeo* (NAD), uma espécie piridínica derivada da vitamina  $B_3$ , em sua forma reduzida ( $NADH_2$ ), que servirá como um agente redutor na célula. Mas, se o fluxo de elétrons não é cíclico, como nas bactérias púrpuras, como a  $Chl_2^+$  voltará ao seu estado neutro? Pela oxidação de  $H_2S$  a enxofre elementar, retornando dois elétrons para o centro reacional (Figura 2.6).

**SULFOBACTÉRIAS VERDES**

São bactérias fotossintéticas que podem utilizar sulfetos, hidrogênio ou ferro como doador final de elétrons. Algumas dessas bactérias vivem em grandes profundidades nos oceanos, junto a fontes termais (fumarolas), onde a fonte de luz não é a solar, mas a que emana destas fumarolas.

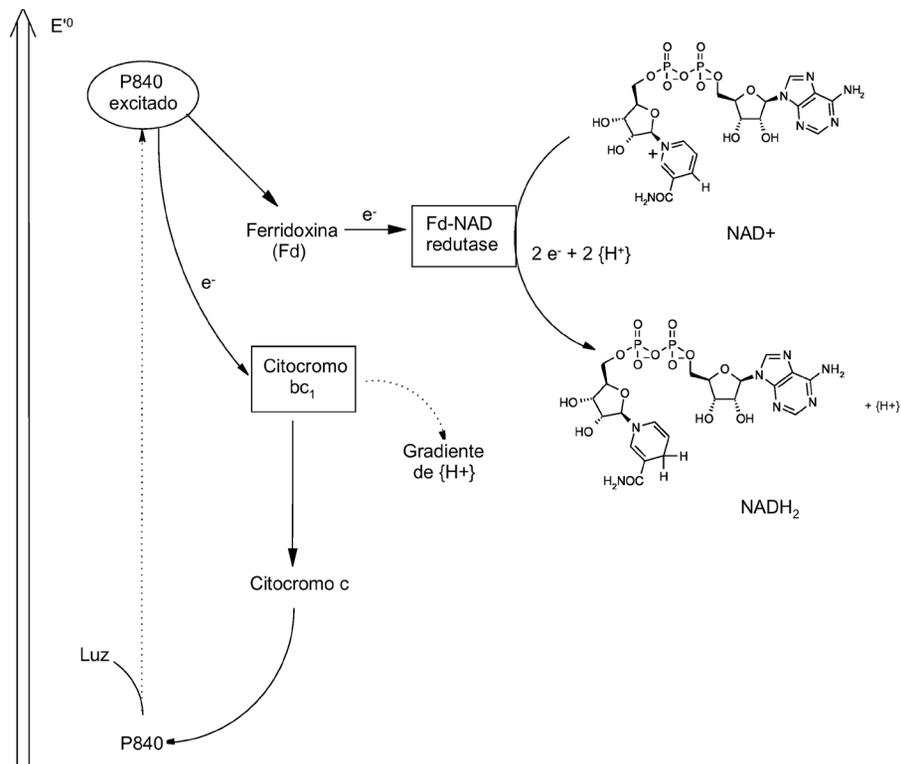


Figura 2.6: Fotossistema de sulfobactérias verdes.

Nas plantas, algas e cianobactérias, há uma combinação de processos semelhantes a estes que ocorrem em bactérias fotossintéticas. Nos cloroplastos destes organismos há dois fotossistemas, cada qual com seus pigmentos antena e seus centros de reação. O *fotossistema I* (Figura 2.7) é semelhante ao das bactérias verdes, com um centro reacional chamado de P700, que transfere elétrons para a ferridoxina a qual, por sua vez, irá reduzir *nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato* (NADP) a sua forma reduzida ( $NADPH_2$ ). Já o *fotossistema II* (Figura 2.7) é semelhante ao das bactérias púrpuras, com um centro reacional P680 e o citocromo  $b_6f$  substituindo o citocromo  $bc_1$ . O que será o grande diferencial é que estes sistemas funcionarão de forma acoplada: o fóton absorvido no fotossistema II irá fornecer a energia necessária para o fluxo de elétrons até o citocromo  $b_6f$ . Agora, ao invés deste retornar os elétrons para o centro reacional, como o citocromo  $bc_1$ , ele irá transferi-los para uma proteína chamada plastocianina, uma metaloproteína (proteína que contém um íon metálico ligado na sua estrutura) que contém íons  $Cu^{2+}$ . Esta irá transferi-los para o fotossistema I, que absorve um segundo fóton e eleva o potencial de oxidação-redução do sistema, permitindo a redução do NADP a  $NADPH_2$  (Figura 2.7).

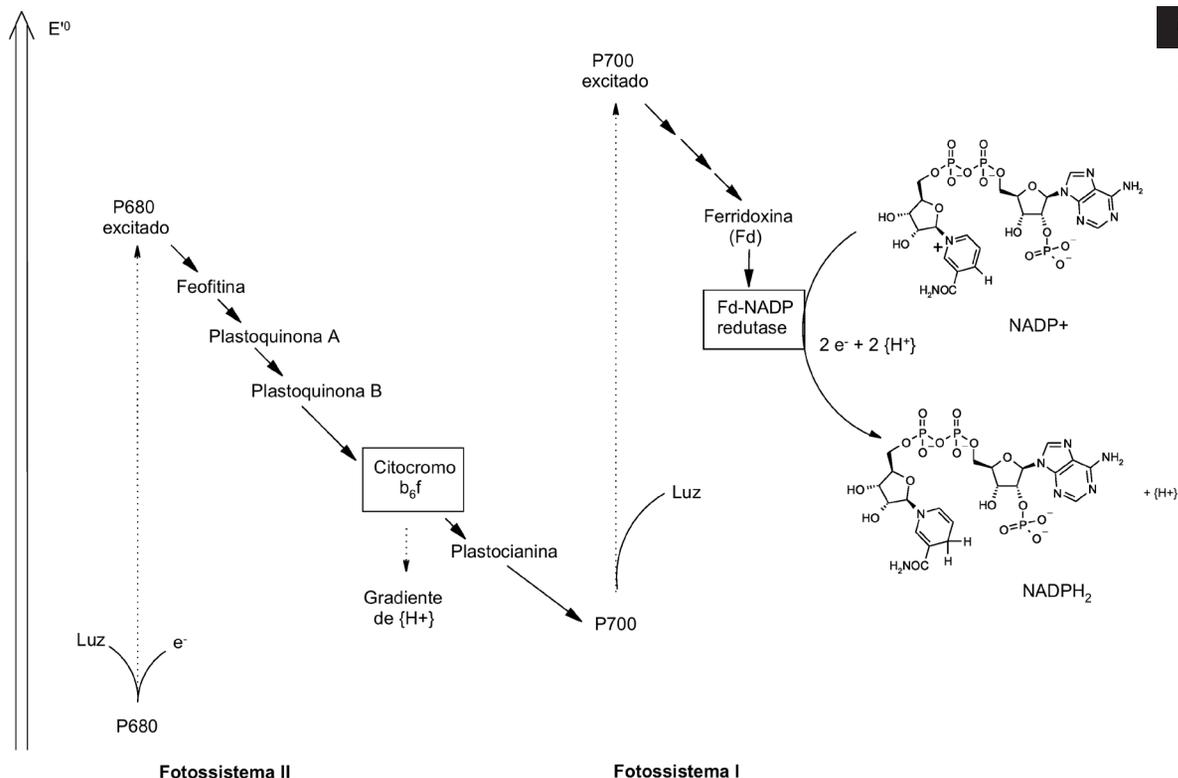


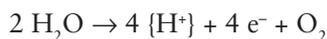
Figura 2.7: Fotossistemas I e II de algas e vegetais superiores.

Mas, se os elétrons não retornam ao centro reacional no fotossistema II, então alguma espécie precisará ser oxidada para poder voltar ao estado inicial, da mesma forma que ocorria com o H<sub>2</sub>S nas bactérias verdes. E quem fará este papel nas plantas, algas e cianofíceas, se elas não vivem em um ambiente onde há ácido sulfídrico? Ah, agora você já deve ter adivinhado a resposta: se substituírmos o enxofre do H<sub>2</sub>S por um átomo de oxigênio, teremos, nada mais, nada menos, que uma molécula de água! Então, no centro reacional do fotossistema II, a água será oxidada, gerando O<sub>2</sub> e **equivalentes ácidos**, que terão também um papel fundamental na continuação deste processo. É por isto que este processo é denominado de *fotossíntese oxigênica*. E como foram formadas ligações C-H no NADPH<sub>2</sub>, são estas ligações que contêm parte da energia dos fótons que iniciaram o processo.



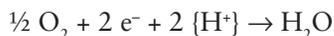
Equivalente ácido – em livros didáticos de Bioquímica é muito comum encontrarmos termos como *transferência de prótons* para representar reações de neutralização, em que há fluxo de um hidrogênio ácido entre várias espécies. Também é comum expressar, nas reações, a liberação de  $H^+$  (próton), mas esta espécie não é, na verdade, um próton isolado, mas sim o íon hidrônio ( $H_3O^+$ ) ou outra espécie ácida. Para evitar esse mau uso do termo próton, decidimos empregar a expressão *equivalente ácido* e representá-lo por  $\{H^+\}$  para diferenciar da partícula subatômica.

Agora vamos fazer algumas contas: a energia de um fóton promove a oxidação de um centro de reação P680, mas para a formação de uma molécula de  $NADPH_2$  são necessários dois elétrons, e então serão necessárias duas etapas de oxidação de P680 para reduzir NADP a  $NADPH_2$ , que corresponde a dois fótons. A redução de P680 oxidado irá requerer dois elétrons vindos da água através da reação:



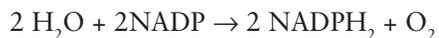
Assim, a produção de uma molécula de  $O_2$  será suficiente para promover a redução de quatro P680, o que corresponde à formação de duas moléculas de  $NADPH_2$ . No cômputo geral, poderíamos, a princípio, dizer que foi necessária a energia de quatro fótons para gerar uma molécula de  $O_2$  a partir de moléculas de água na fotossíntese. Entretanto, como o fotossistema I também absorve um fóton para a formação de  $\frac{1}{2} NADPH_2$ , então a formação de uma molécula de  $O_2$  requer a energia de oito fótons!

Mas como a água pode atuar como agente redutor? Normalmente ela não desempenha este papel, já que o potencial padrão de redução para a reação



em meio aquoso e  $pH = 7,0$  é de 0,816 V. A oxidação da água irá ocorrer devido à ação de uma metaloproteína associada ao fotossistema II, que possui um resíduo de tirosina (aminoácido contendo grupo fenólico) e quatro átomos de manganês, participando de um processo de transferência seqüencial de elétrons. Embora alguns detalhes do processo não sejam completamente conhecidos, esta metaloproteína será responsável pela transferência dos quatro elétrons das duas moléculas de água necessárias para produzir uma molécula de  $O_2$ .

Olhando para as reações que analisamos até agora, parece que a estequiometria do processo é bem simples:



**ATIVIDADE**

**Atende ao Objetivo 2**

2. O herbicida diuron atua nos cloroplastos, interrompendo a liberação de  $\text{O}_2$  à fotofosforilação (produção de ATP). Se adicionarmos uma segunda substância, capaz de atuar como aceptor de elétrons, a liberação de  $\text{O}_2$  é retomada, mas não a fotofosforilação. Analisando as atividades que ocorrem nos fotossistemas I e II, sugira o local de ação deste herbicida.

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

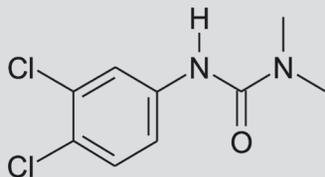
---

---

**RESPOSTA COMENTADA**

*Se o diuron interrompe a produção de oxigênio e de ATP, isto indica que ele atua sobre o fotossistema II. Como a adição de um aceptor de elétrons externo regenera a produção de  $\text{O}_2$ , mas não a de ATP, então a ação não é em nível do centro de reação P680 ou da metaloenzima que promove a oxidação da água, mas em alguma das etapas entre a formação do radical da feofitina e a redução do citocromo  $b_6/f$ . Atualmente sabe-se que o diuron bloqueia a transferência de elétrons para a plastoquinona.*

O diuron ou DMCU, cuja estrutura é



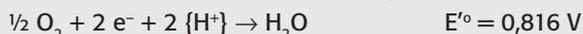
O nome oficial do diuron é 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia. Foi lançado na década de 1950 pela Bayer e é empregado em diversas culturas, como na citricultura e nos cultivos de cana e mandioca. Pode causar efeitos tóxicos em humanos, como a metahemoglobinemia, uma forma oxidada da hemoglobina que não é capaz de transportar  $O_2$  no sangue.



### ATIVIDADE

#### Atende ao Objetivo 3

3. Tomando como base as semi-reações



Calcule a variação de  $E^\circ$  nesta reação.

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

#### RESPOSTA COMENTADA

Como sabemos que a reação geral é  $2 H_2O + 2NADP \rightarrow 2 NADPH_2 + O_2$ , temos que a água é o agente redutor e o NADP, o agente oxidante. A variação de  $E^\circ$ , por definição, é a diferença entre os valores de  $E^\circ$  do agente oxidante do agente redutor. Desta forma, a variação de  $E^\circ$  será:

$$E^\circ = -0,324 \text{ V} - 0,816 \text{ V} = -1,14 \text{ V}$$

Podemos aproveitar o resultado obtido na atividade acima para calcular a variação de energia livre padrão ( $pH = 7,0$ , concentração de cada componente =  $1,0 \text{ M}$ ) desta reação de oxiredução ( $\Delta G^\circ$ ). Para estas reações, empregamos a equação:

$$\Delta G^\circ = - nF\Delta E^\circ$$

Onde  $F$  é a constante de Faraday ( $96,5 \text{ kJ V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) e  $n$  é o número de elétrons transferidos (no caso da reação deste problema, este valor é igual a 4). Então, para este processo:

$$\Delta G^{\circ} = -4 \times 96,5 \times 0,492 \cong -190 \text{ kJ/mol}$$

De acordo com a Atividade 3 estas seriam a estequiometria e a variação de energia livre que esperaríamos se estas reações estivessem ocorrendo em uma solução, onde as espécies podem se locomover livremente. Mas no sistema biológico, nem todas as reações ocorrem com espécies em solução, já que diversas enzimas e sistemas de transporte estão mergulhados nas membranas plasmáticas. Embora estas membranas não sejam completamente rígidas, a mobilidade das espécies químicas é bastante reduzida. Além disto, as membranas podem criar compartimentos fechados, como ocorre nos cloroplastos (**Figura 2.1**), em que a membrana tilacóide forma os tilacóides, que são como sacos, com uma região interior chamada de *lúmen*. Esta criação de espaços delimitados para controlar as velocidades e seqüências das reações é uma característica dos sistemas biológicos e permite a manutenção do processo de transferência de energia que chamamos de vida.

Como esta compartimentalização irá influenciar a estequiometria desta reação? Bem, acontece que as moléculas de água que fornecerão os elétrons para a redução do fotossistema II estão localizadas no lúmen do tilacóide. É neste mesmo espaço que os equivalentes ácidos formados são liberados. Entretanto, a plastoquinona B oxidada (PQ), que recebe os elétrons da água, está localizada próxima à outra face da membrana tilacóide, ou seja, distante do lúmen. Então, os equivalentes ácidos que serão utilizados para a formação de  $\text{H}_2\text{PQ}$  vêm do estroma do cloroplasto, e não do lúmen (**Figura 2.8**).

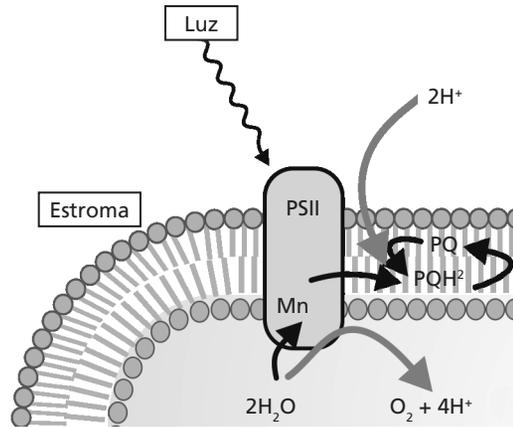


Figura 2.8: Redução da plastoquinona B.

Mas a história toda fica mais complicada, porque agora a H<sub>2</sub>PQ se desloca para a região da membrana próxima ao lúmen, e, em seguida, transfere dois elétrons para o citocromo b<sub>6</sub>f, regenerando PQ oxidada. E de onde vieram estes elétrons? Das ligações H-PQ, o que implica que houve liberação de dois equivalentes ácidos! Onde eles foram liberados? No lúmen do tilacóide! Mas não se esqueça que cada elétron da água corresponde à transferência de dois elétrons e dois equivalentes ácidos para a PQ. Então, como para cada molécula de O<sub>2</sub> gerada temos a transferência de quatro elétrons da água, teremos a transferência de 4 x 2 {H<sup>+</sup>}, o que corresponde a oito equivalentes ácidos! Somando-se aos 4 {H<sup>+</sup>} formados a partir da água, perceberemos que em cada ciclo são lançados doze equivalentes ácidos no lúmen do tilacóide (Figura 2.9).

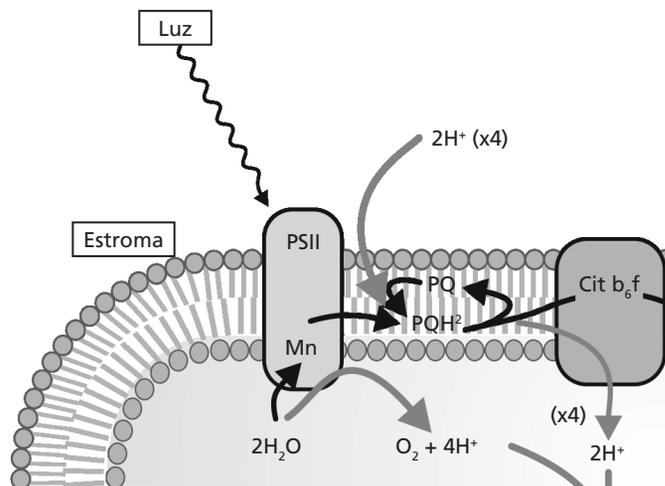


Figura 2.9: Regeneração da plastoquinona B.

Então, estamos agora em uma situação em que existe um gradiente de pH entre as duas faces da membrana tilacóide. O lúmen tilacóide não pode reter estes equivalentes ácidos indefinidamente; assim, eles precisam retornar ao estroma de alguma forma. Mas a membrana não é permeável a esta espécie (você lembra que ela é constituída por fosfolipídeos apolares?). Desta forma, os equivalentes ácidos deixarão o interior do tilacóide através de um canal protéico.

Acontece que um gradiente de pH apresenta uma energia associada a ele, que corresponde a parte da energia dos fótons absorvidos pelo fotossistema II (o restante da energia destes fótons terá sido transferida para o NADPH<sub>2</sub>). A variação de energia livre em um gradiente de pH ao longo de uma membrana é dada pela equação:

$$\Delta G = RT \Delta \text{pH} + \Delta \Psi$$

Onde  $\Delta \text{pH}$  é a diferença de pH e  $\Delta \Psi$  é a diferença de potencial elétrico entre as duas faces da membrana. No caso da membrana tilacóide, quando os equivalentes ácidos são transportados para o lúmen, ocorre também a entrada de contra-íons, o que faz com que  $\Delta \Psi \cong 0$ . Calcula-se que cada mol de {H<sup>+</sup>} corresponda a uma energia armazenada de 17 kJ. A produção de um mol de O<sub>2</sub>, equivalente então a doze mols de {H<sup>+</sup>} corresponde a aproximadamente 200 kJ/mol! Então, quando os {H<sup>+</sup>} deixam o lúmen tilacóide, reduzindo o gradiente de pH, esta energia precisa ser transferida (como estabelecido pelo princípio da conservação de energia).

Mas para onde vai esta energia? Acontece que o canal de saída de {H<sup>+</sup>} é associado a uma enzima chamada ATP sintase, que catalisa a conversão de adenosina difosfato (ADP) e fosfato inorgânico em adenosina trifosfato (ATP), e o efluxo de {H<sup>+</sup>} fornece a energia necessária para a liberação de ATP do centro ativo da enzima. Então, em última instância, quando os íons {H<sup>+</sup>} deixam o lúmen tilacóide, a energia do gradiente de pH é transferida para as ligações fosfato do ATP, que irá atuar como um fornecedor de energia para os vários processos celulares que requerem energia para ocorrer. Os dados experimentais mostram que, para cada mol de O<sub>2</sub> gerado, são formados cerca de três mols de ATP (Figura 2.10).

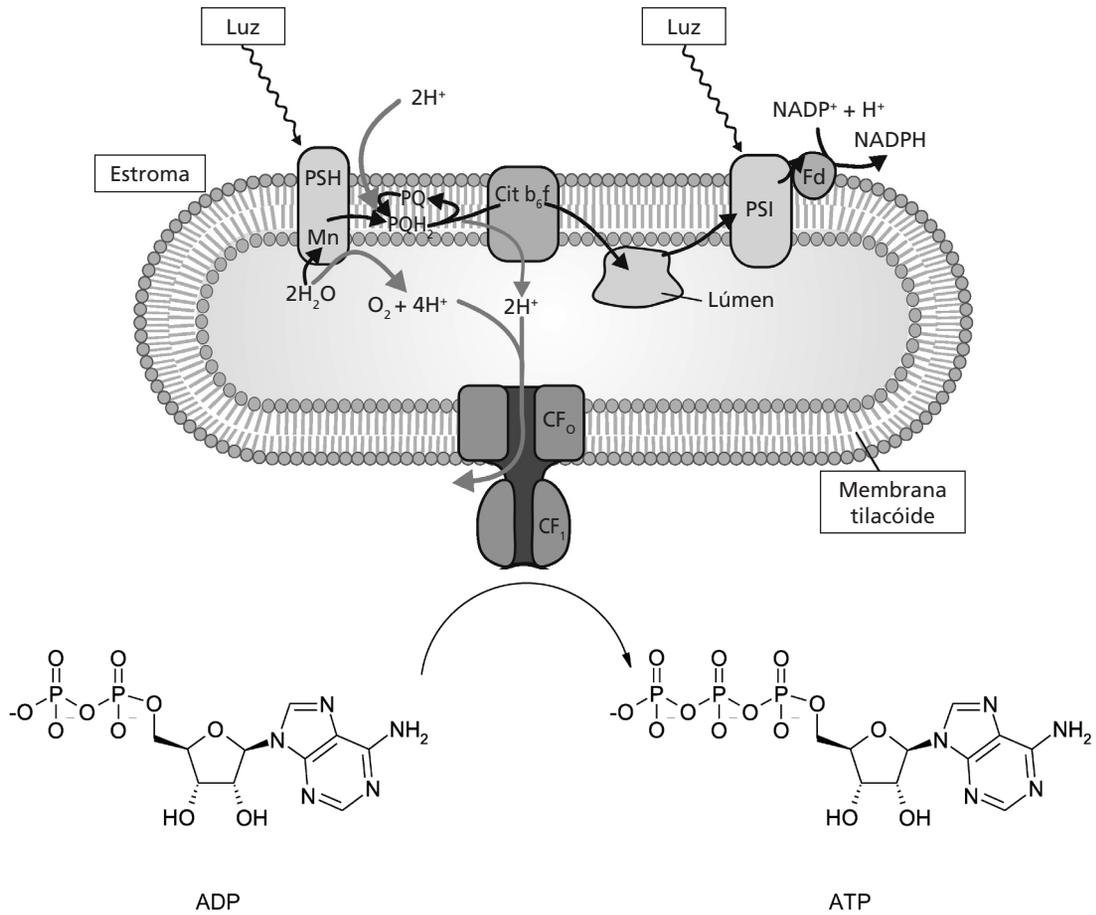
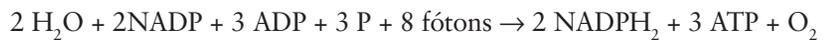


Figura 2.10: Produção de ATP no tilacóide.

Podemos resumir então o processo da seguinte forma:



## FASE ESCURA DA FOTOSSÍNTESE

Então, já vimos como os organismos fotossintéticos geram O<sub>2</sub> e como convertem a energia solar em energia química. Mas, e o CO<sub>2</sub>? Sempre ouvimos dizer que na fotossíntese os vegetais absorvem o dióxido de carbono da atmosfera, sendo esta, inclusive, a razão de considerarmos o biodiesel um combustível limpo, como foi visto em Química II. Então, onde ele entra neste processo?

Até agora nós vimos o ciclo luminoso da fotossíntese, ou seja, aquele que depende da luz solar para ocorrer, e neste ciclo não há consumo de  $\text{CO}_2$ . Porém, existe um outro ciclo neste processo, chamado de *fase escura ou ciclo de Calvin*. Neste processo, três moléculas de dióxido de carbono serão incorporadas, com o consumo de 9 moléculas de ATP e 6 de NADPH (Figura 2.11):

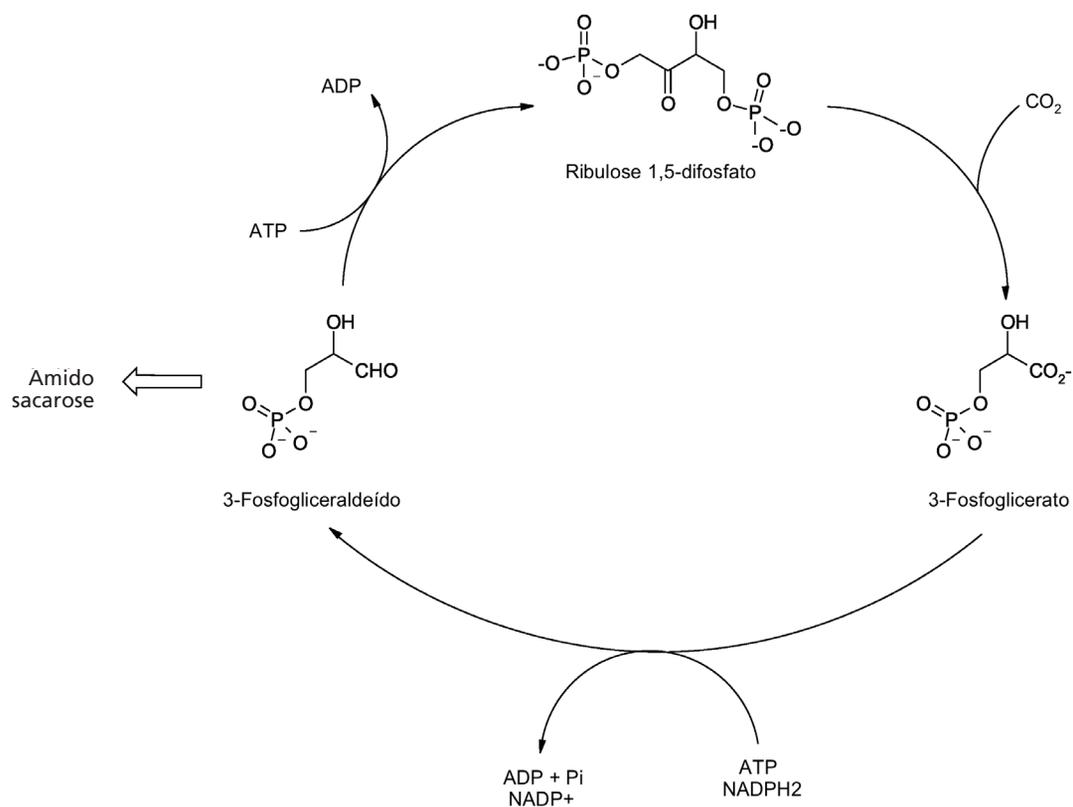
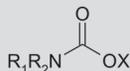


Figura 2.11: Ciclo de Calvin resumido.

Na primeira etapa deste ciclo ocorre a assimilação de  $\text{CO}_2$ , quando este composto é adicionado a uma molécula de ribulose-1,5-difosfato, em uma reação catalisada pela enzima ribulose-1,5-difosfato carboxilase, também chamada de *rubisco*, gerando um intermediário de seis átomos de carbono, que sofre a quebra de uma ligação C-C, formando duas unidades de 3-fosfoglicerato.

**CARBAMATO**

É um grupo funcional de estrutura geral:



onde  $R_1$  e  $R_2$  podem ser hidrogênio, grupos alquila ou arila e X pode ser grupos alquila ou arila ou um metal alcalino. São formados pela adição de uma amina a dióxido de carbono, carbonatos ou cloroformatos.

A rubisco é uma enzima que precisa ser ativada para se tornar funcional. Esta ativação se dá pela reação entre o átomo de nitrogênio de um grupo amina do aminoácido lisina, localizado na posição 201 da rubisco, com uma molécula de  $CO_2$ , formando um **CARBAMATO**, que se associa a um íon  $Mg^{2+}$  (Figura 2.12):

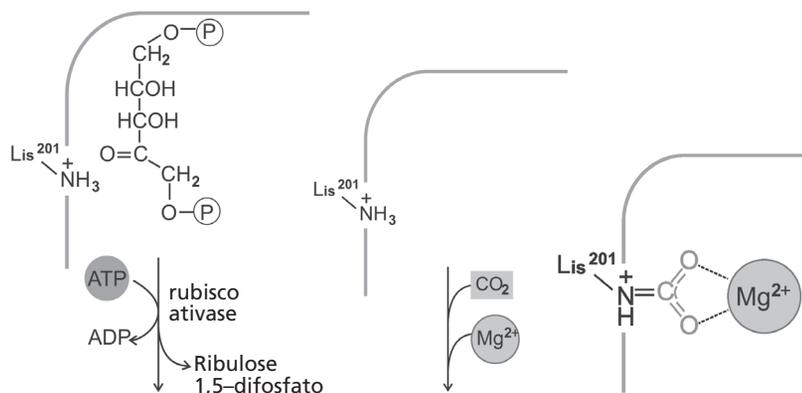


Figura 2.12: Fixação do  $CO_2$  na rubisco.

E por que esta reação ocorre? Vamos analisar as densidades eletrônicas dos átomos envolvidos na reação. O nitrogênio da lisina possui um par de elétrons livres; assim, está com alta densidade eletrônica, podendo atuar então como um nucleófilo, ou seja, reagir com um centro deficiente em elétrons (eletrófilo). Por outro lado, o carbono do  $CO_2$  está deficiente em elétrons, devido à maior eletronegatividade dos átomos de oxigênio ligados a ele. Então, podemos ter o ataque do nitrogênio sobre o carbono, levando à quebra de uma ligação  $\pi$ , gerando um carbamato estabilizado por ressonância.

Agora observe o que ocorre no centro ativo da rubisco quando o seu substrato, a ribulose-1,5-difosfato, se liga a ele (Figura 2.13):

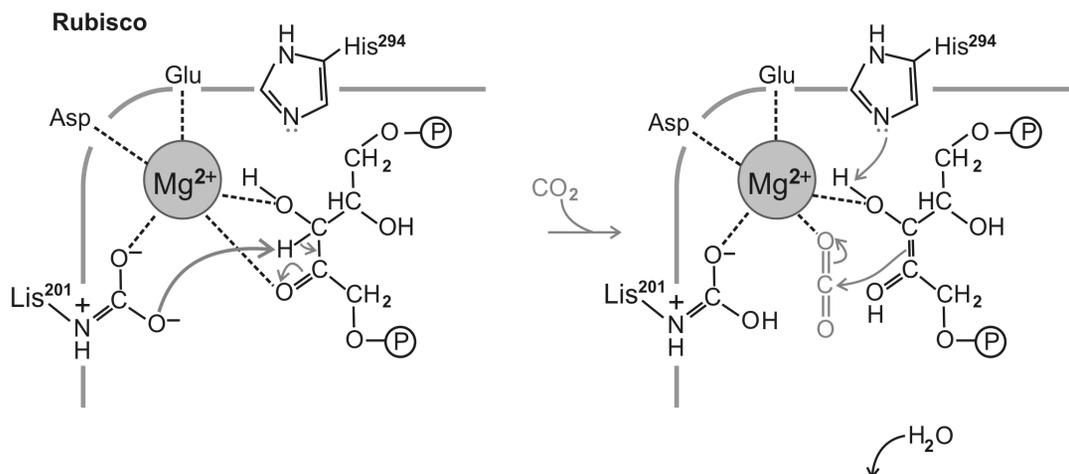


Figura 2.13: Enolização da ribulose 1,5-difosfato.

A ribulose-1,5-difosfato irá se complexar ao íon magnésio, favorecendo a formação do enol. Em seguida, ocorre uma ligação de uma molécula de  $\text{CO}_2$  ao  $\text{Mg}^{2+}$ , o que coloca o carbono eletrofílico do dióxido de carbono próximo ao enol da ribulose-1,5-difosfato, que pode atuar como um nucleófilo, levando à formação de uma ligação C-C, e gerando um  $\beta$ -CETOÁCIDO. Este  $\beta$ -cetoácido não é estável, e sofre a adição de uma molécula de água, gerando um hidrato, que em seguida sofre uma clivagem de uma ligação C-C, formando duas unidades de 3-fosfoglicerato (Figura 2.14).

#### $\beta$ -CETOÁCIDO

Um ácido carboxílico que contém um grupo carbonila (de aldeído ou cetona) na posição três, ou seja, dois átomos de carbono depois da carboxila do ácido.

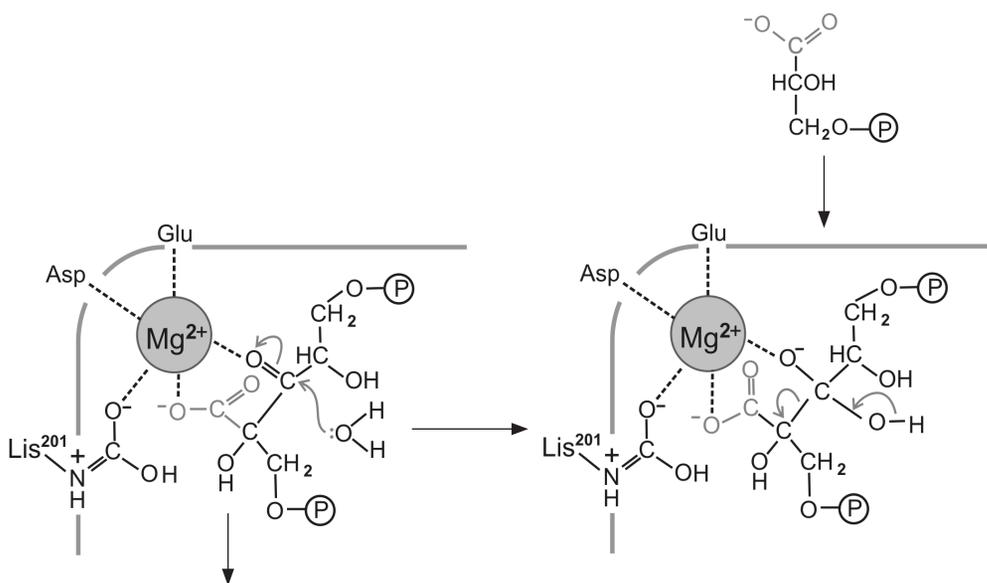
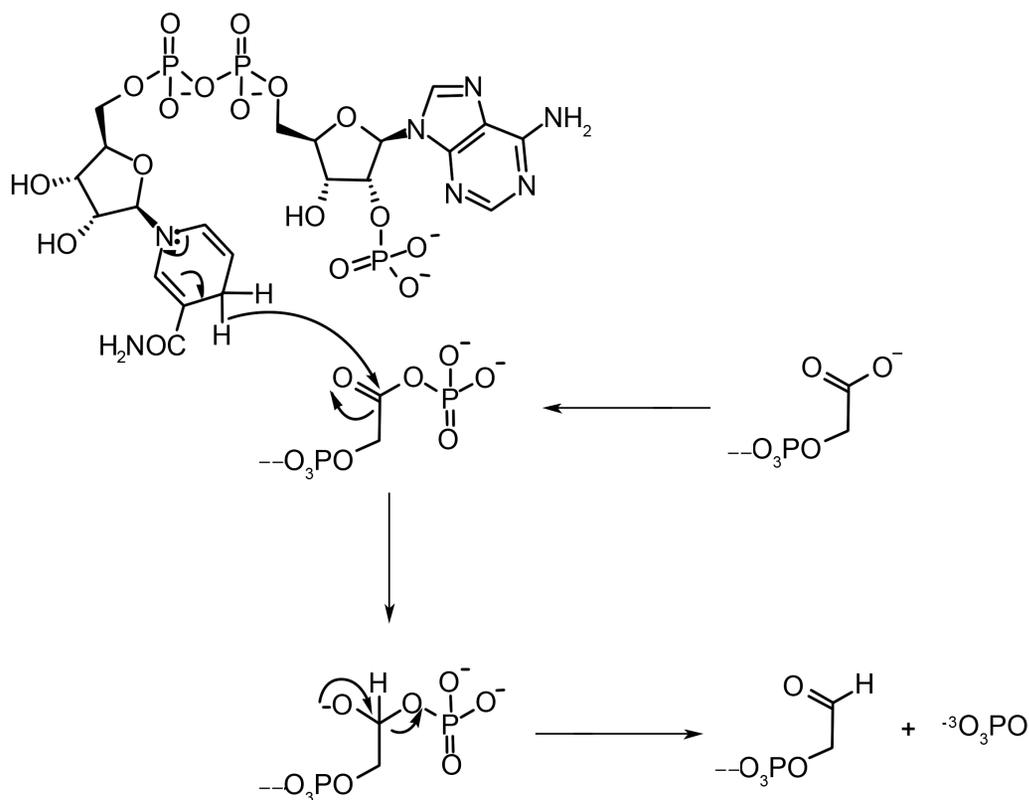
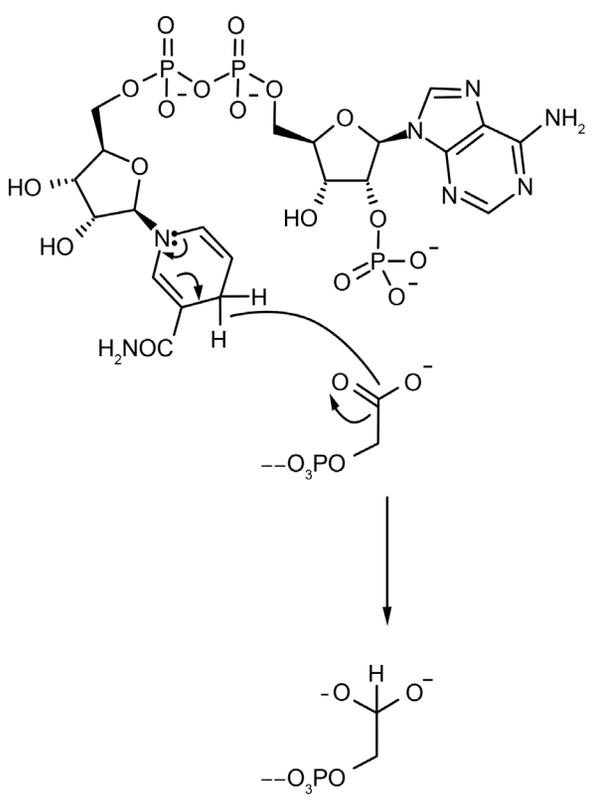


Figura 2.14: Formação de  $\beta$ -cetoácido instável e de 3-fosfoglicerato.

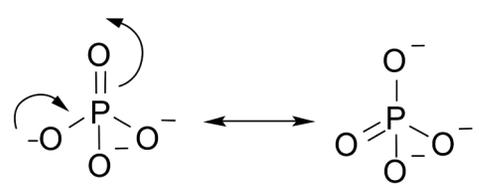
Já na segunda etapa do ciclo de Calvin, o 3-fosfoglicerato é reduzido a 3-fosfogliceraldeído em duas etapas. Primeiro, o 3-fosfoglicerato sofre uma fosforilação pelo ATP, gerando 1,3-difosfoglicerato. Este então é reduzido pelo NADPH<sub>2</sub>, que é um agente redutor por transferência de hidreto (H<sup>-</sup>). O hidreto é uma espécie nucleofílica, que irá atacar um carbono eletrofílico, no caso, o carbono 1 do 1,3-difosfoglicerato. Após este ataque, forma-se um intermediário tetraédrico, que em seguida libera íon fosfato, gerando um grupo aldeído:



Por que houve a fosforilação do carboxilato? Por que ele não reagiu diretamente com o NADPH<sub>2</sub>? Ora, se o ATP é a moeda de energia da célula, ela não iria "gastar" esta espécie sem motivo. Vamos analisar o que aconteceria na redução direta do carboxilato:



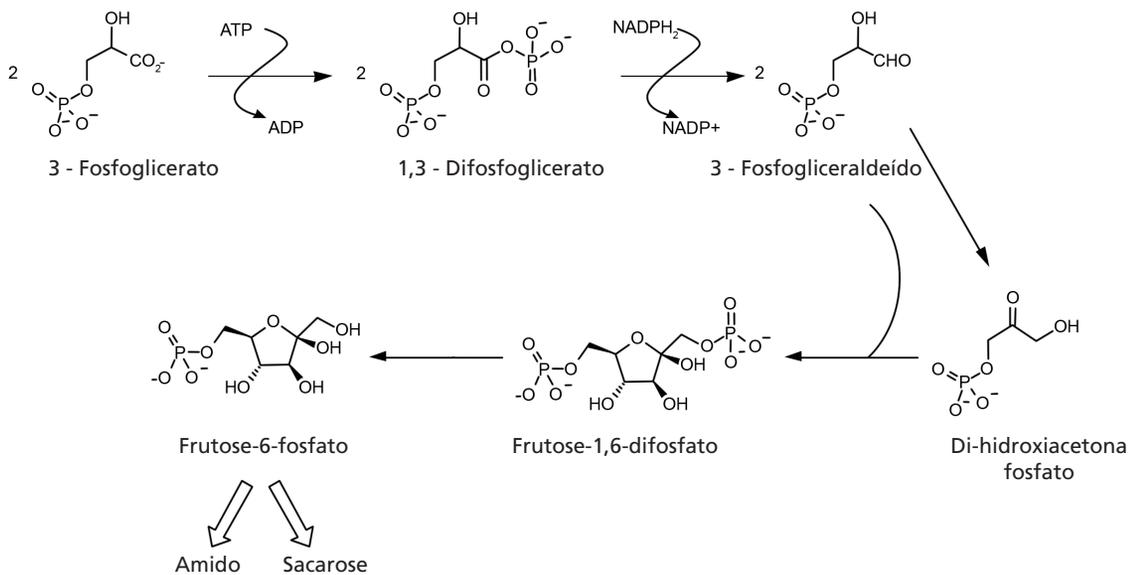
A reação de redução não poderia prosseguir para gerar o grupo aldeído, porque, para isto ocorrer, a molécula teria que liberar  $O^{2-}$ , que seria uma espécie muito instável devido à alta concentração de carga em um único átomo. Então, quando ocorre a fosforilação do carboxilato, gera-se um bom grupo de saída, que é o grupo fosfato, porque a carga gerada será estabilizada por *ressonância*:



**ISOMERASE**

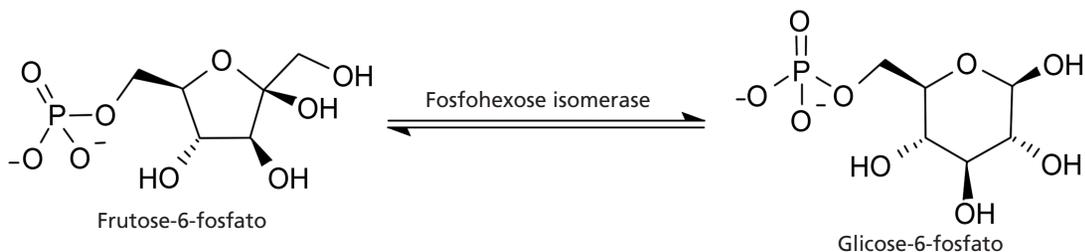
Enzima que catalisa uma reação de isomerização.

O gliceraldeído-3-fosfato pode ser isomerizado à di-hidroxiacetona fosfato por ação de uma **ISOMERASE**, e uma molécula de cada uma destas espécies pode reagir, formando frutose-1,6-difosfato e, em seguida, frutose-6-fosfato. Este carboidrato de seis carbonos é peça-chave da biossíntese de alguns compostos de alto valor nutricional, como o amido (que utilizamos na forma de farinhas) e a sacarose, que é o açúcar que usamos para adoçar nossas receitas, que será utilizado como fonte de energia pelos seres heterotróficos, como nós. Entretanto, somente uma em cada seis moléculas de gliceraldeído-3-fosfato é empregada na síntese de sacarose e amido; as demais seguem para a terceira fase do ciclo de Calvin, a fim de regenerar a ribulose-1,5-difosfato (**Figura 2.15**).



**Figura 2.15:** Formação de amido e sacarose a partir do ciclo de Calvin.

Porém, para gerar amido e sacarose, a frutose-6-fosfato precisa ser convertida em glicose-6-fosfato. Isto ocorre por ação de uma outra isomerase, a fosfohexose isomerase:



**Figura 2.16:** Formação de ribulose 1,5-difosfato.

A última etapa do ciclo de Calvin leva à regeneração da ribulose-1,6-difosfato (Figura 2.16):

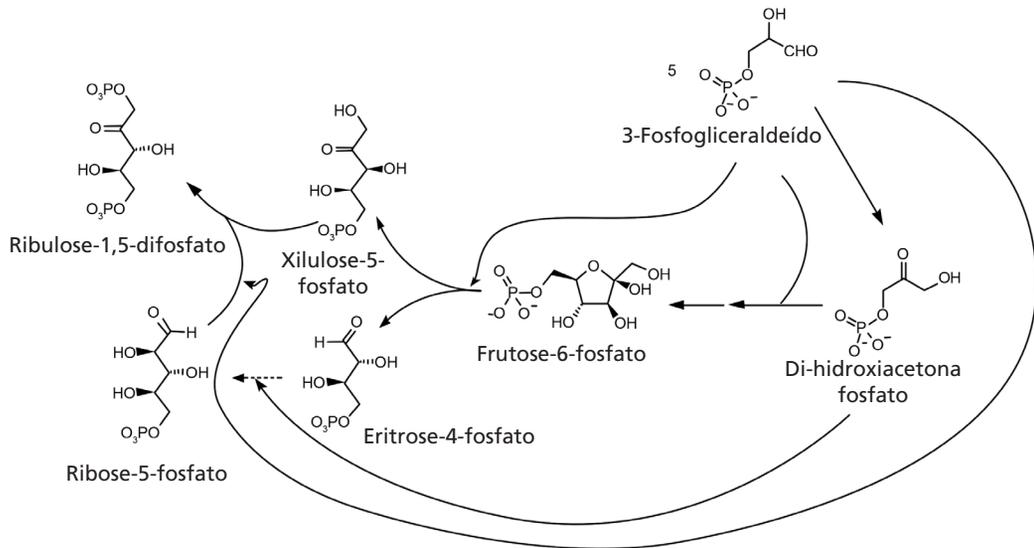
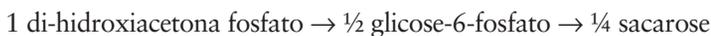
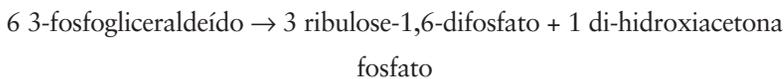
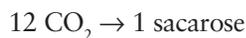


Figura 2.17: Formação de ribulose 1,5-difosfato.

Plantas tropicais possuem um mecanismo um pouco mais complexo de incorporação de CO<sub>2</sub>. Nestas plantas, o dióxido de carbono atmosférico não é incorporado diretamente pela rubisco, mas é convertido em íon bicarbonato, que reage com fosfoenolpiruvato, formando oxalacetato. Esta espécie é então reduzida a malato, que é degradado enzimaticamente a piruvato e CO<sub>2</sub>, que é então utilizado pela rubisco. Este processo surgiu como uma adaptação dos vegetais às condições de calor e luminosidade das regiões tropicais, permitindo compensar gastos de energia em outros processos metabólicos que ocorrem nestes vegetais. Entretanto, o balanço de número de átomos de carbono é o mesmo:



Ou seja:



O processo de fotossíntese é tão eficiente como conversor de energia solar em energia química e como seqüestrador de  $\text{CO}_2$  atmosférico, que estão sendo realizadas pesquisas para desenvolver processos de fotossíntese artificial. Uma das possibilidades é empregar a fotossíntese artificial para converter água em oxigênio e hidrogênio, usando este último como um combustível limpo. O desenvolvimento de um sistema artificial que mimetize o ciclo de Calvin seria útil para reduzir o aquecimento global.



### ATIVIDADE

#### Atende ao Objetivo 4

4. No Brasil, um hectare de terra produz anualmente cerca de 60 toneladas de cana-de-açúcar, das quais aproximadamente 12% são convertidas em açúcar comercial (sacarose,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ). Se o melhoramento genético e o melhor manejo do solo permitissem um aumento de produtividade de cana por hectare na ordem de 20%, quantos litros de  $\text{CO}_2$  seriam retirados anualmente da atmosfera por uma plantação que ocupasse 50 hectares?

---



---



---



---



---



---



---



---



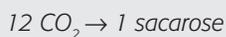
---



---

#### RESPOSTA COMENTADA

Primeiro, vamos calcular quanto  $\text{CO}_2$  é atualmente removido da atmosfera por esta plantação. Se um hectare produz 60 toneladas de cana-de-açúcar, então 50 hectares produzirão 3000 toneladas, que gerarão 360 toneladas de sacarose. Agora, vamos a nossa estequiometria dos átomos de carbono do ciclo de Calvin:



A sacarose tem fórmula molecular  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , e então  $1 \text{ mol} = 342 \text{ g}$ . Então, para produzir  $342 \text{ g}$  de sacarose, a planta consome  $12 \text{ mols}$  de  $CO_2$ , o que corresponde a  $268,8 \text{ L}$  deste gás nas CNTP ( $12 \times 22,4 \text{ L}$ ). Ora, se  $342 \text{ g}$  de sacarose correspondem a um consumo de  $268,8 \text{ L}$  de dióxido de carbono,  $360 \text{ toneladas}$  ( $= 360 \times 10^3 \text{ kg} = 360 \times 10^6 \text{ g}$ ) consumirão aproximadamente  $2,8 \times 10^8 \text{ L}$ . Um aumento de produtividade de  $20\%$  significará um aumento do consumo de  $CO_2$  da mesma ordem, ou seja, mais  $5,6 \times 10^7 \text{ L}$  de dióxido de carbono seriam removidos anualmente da atmosfera. Esta diferença de produtividade por hectare proposta nesta atividade é a que se observa no Brasil em termos da produção nacional ( $60\%$ ) em relação à produção do estado de São Paulo ( $74\%$ ).

Você lembra das aulas de História do Brasil, quando estudou o ciclo do açúcar? No livro *Menino do engenho*, de José Lins do Rego, o autor descreve a situação socioeconômica de um engenho de açúcar, apresentando a realidade nordestina e a decadência do sistema baseado no coronelismo.

## ATIVIDADE FINAL

### Atende ao Objetivo 5

Em uma aula de Química de 1º ano do Ensino Médio, um professor resolveu levar o seguinte texto para discutir a importância da fotossíntese:

Notícias ◇ Meio ambiente

28/11/2008 19:21

Pará contribui para a redução das emissões de gás carbônico do Brasil

Da Redação

Agência Pará

O Pará se configura como a principal fronteira econômica da Amazônia, pois é o único estado brasileiro que tem a possibilidade de promover a indução da atividade florestal por meio do reflorestamento em área já desmatada. O Estado possui terras, clima, solo e ambiente institucional para promover a atividade, que pretende evitar a pressão sobre a floresta nativa.



**RESPOSTA COMENTADA**

Como na atividade final da aula anterior, não há uma única resposta, mas observe que você poderia discutir diversos temas com os seus alunos. Um deles, abordado nesta atividade, é a estequiometria das reações. Um roteiro possível seria começar a discutir o efeito estufa (veja a atividade final da aula passada!), suas consequências e a importância de se combater o desmatamento para reduzir a concentração de  $\text{CO}_2$  atmosférico. Você poderia desafiá-los a comprovar matematicamente isto, explicando resumidamente o processo de fotossíntese e a estequiometria do carbono no processo, seguido da aplicação da atividade proposta, que exige operações matemáticas simples. Você pode complementar a aula com a participação do professor de Geografia, discutindo fatores que podem explicar a maior produtividade encontrada em SP em relação aos estados das regiões Norte e Nordeste. Se quiser colocar mais Química na história, poderia fomentar uma discussão sobre uso de adubos e pesticidas para incremento da produção agrícola.

**RESUMO**

A fotossíntese é um processo de conversão de energia solar em energia química, realizado pelos organismos autotróficos, com a incorporação de  $\text{CO}_2$  atmosférico e liberação de  $\text{O}_2$ . Os fótons são absorvidos por fotossistemas contendo pigmentos (moléculas antena) que, ao os absorverem, são promovidos a um estado eletrônico excitado. A energia absorvida é transferida das moléculas antena até o centro de reação, onde se inicia um processo de transferência de elétrons que culmina na oxidação da água, gerando  $\text{O}_2$ , e na redução de NADP em  $\text{NADPH}_2$ . Estas reações ocorrem em uma organela denominada cloroplasto, que contém estruturas denominadas tilacóides. No interior do tilacóide ocorre a formação de um gradiente de pH, cuja energia irá promover a síntese de ATP, que é, em última instância, a molécula de reserva de energia das células.

Além da fase clara ou luminosa da fotossíntese, existe também a fase escura ou ciclo de Calvin, onde ocorre a incorporação de  $\text{CO}_2$  à ribulose-1,5-difosfato por ação da rubisco e produção de carboidratos de reserva de energia, como o amido e a sacarose. Neste processo ocorre consumo de ATP e  $\text{NADPH}_2$ , sendo que em algumas reações ocorre consumo de ATP para a formação de bons grupos de saída nas reações de substituição nucleofílica em um derivado de ácido carboxílico.

# Cinética das reações enzimáticas

AULA

# 3

## Meta da aula

Descrever os princípios envolvidos nos processos de catálise enzimática, de forma a compreender o papel das enzimas nas reações biológicas.

## objetivos

Espera-se que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

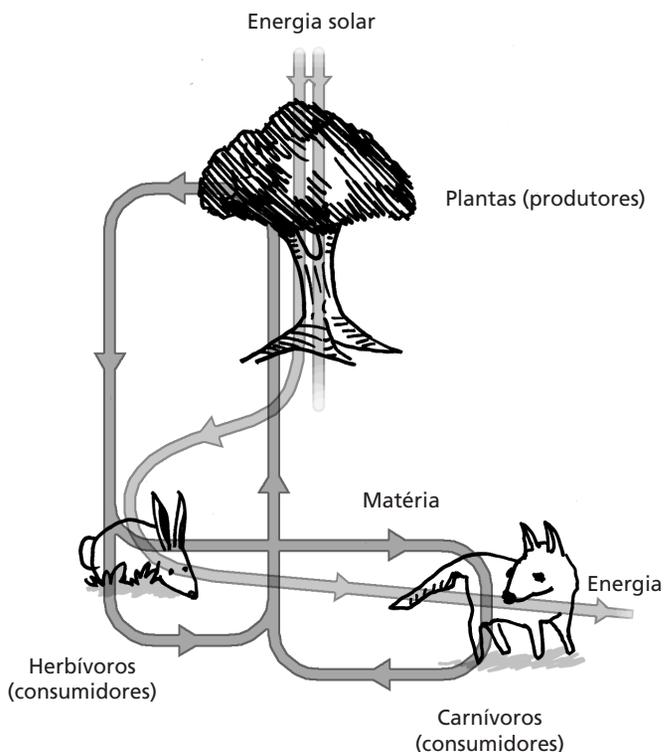
1. utilizar o cálculo de variação da energia livre de uma reação para definir sua espontaneidade;
2. identificar a estereoquímica absoluta dos amino-ácidos proteinogênicos;
3. representar graficamente a ordem de uma reação a partir de dados cinéticos;
4. utilizar dados cinéticos para classificar diferentes tipos de inibidores enzimáticos.

## Pré-requisitos

Aula 2 de Química V e tópicos das disciplinas Química II (Termodinâmica, entalpia de reação) e Química III (Equilíbrio químico, acidez e basicidade).

## INTRODUÇÃO

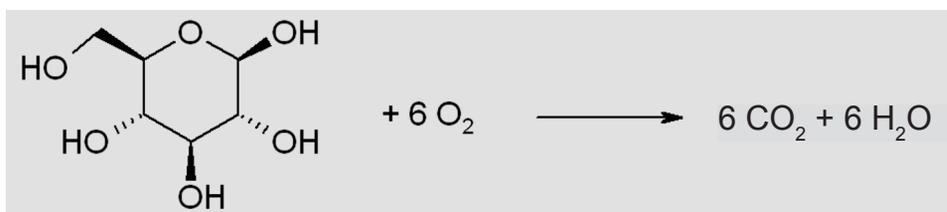
Na Aula 2, nós estudamos a fotossíntese, processo pelo qual os organismos autotróficos convertem a energia solar em energia química, que fica armazenada na forma de ligações fosfato na molécula de ATP, além de produzir  $\text{NADPH}_2$  e  $\text{O}_2$ , fixando o  $\text{CO}_2$  atmosférico pela formação de carboidratos de reserva (sacarose e amido). Mas, e os organismos heterotróficos, ou seja, aqueles que não são capazes de empregar a energia solar para a produção de energia química? O que acontece com eles (incluindo nós, humanos)? Bem, para entendermos esse processo, vamos resgatar um dos assuntos mais discutidos em nossa sociedade: o equilíbrio ecológico. Nos ecossistemas, os diferentes tipos de seres vivos interagem entre si: os autotróficos absorvem a luz e formam nutrientes, que serão ingeridos pelos heterotróficos, que por sua vez empregarão esses nutrientes para a produção de energia e formação dos componentes celulares. Para fechar o ciclo, entram em ação os organismos saprófitas, heterotróficos que se nutrem de matéria orgânica em decomposição (**Figura 3.1**).



Esquema bem simplificado representando o ciclo da matéria e o fluxo de energia.

**Figura 3.1:** Ciclo de matéria e energia entre os seres vivos.

Isto significa que os processos de conversão de energia nos organismos heterotróficos, além de serem diferentes daqueles encontrados nos autotróficos, estão adaptados para iniciar o processo a partir das moléculas de reserva de energia que estes produzem. Vamos tomar como exemplo o nosso pãozinho do café da manhã: ele é feito principalmente de farinha, que nada mais é do que amido. O amido é um polímero de glicose, um carboidrato abundante que empregamos como fonte de energia. No nosso trato digestivo, o amido será hidrolisado, ou seja, sofrerá uma reação com moléculas de água, formando a glicose. Este carboidrato será absorvido e, dentro de nossas células, participará de diversas reações, que no final converterão cada mol de glicose em 6 mols de  $\text{CO}_2$  e 6 mols de água, consumindo 6 mols de  $\text{O}_2$  e formando 36 mols de ATP.



Conforme comentamos, essa conversão irá ocorrer em diversas etapas, e em cada uma haverá uma reação em que ocorrerá uma variação da energia livre ( $\Delta G$ ) do sistema. Relembrando o que foi visto nas aulas sobre Termodinâmica (Aulas 6 a 9 de Química II e Aulas 15 e 16 de Química III), essa variação da energia livre envolve dois termos muito importantes: a variação da entalpia ( $\Delta H$ ) e a variação da entropia ( $\Delta S$ ), além da temperatura ( $T$ ):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 3.1$$

Se nos preocuparmos agora somente com a variação da entalpia, esta pode ser calculada como sendo a diferença entre a energia contida nos produtos e aquela contida nos reagentes:

$$\Delta H_{\text{reação}} = \Delta H_{\text{produtos}} - \Delta H_{\text{reagentes}} \quad 3.2$$

Se ocorrer uma variação negativa de energia, ou seja, se a energia dos reagentes for maior que a dos produtos, isto significa que houve liberação de energia para o meio, normalmente na forma de calor, o que significa que a reação é exotérmica. Já se ocorrer o contrário, a reação será denominada endotérmica:

$$\Delta H < 0 \quad \text{Reação exotérmica} \quad 3.3$$

$$\Delta H > 0 \quad \text{Reação endotérmica} \quad 3.4$$

Mas não basta que uma reação seja exotérmica para que ela ocorra, e também há reações endotérmicas que são espontâneas. Para que uma reação seja espontânea, a variação de energia livre ( $\Delta G$ ) deve ser negativa (o que demonstra o papel fundamental da entropia na espontaneidade das reações!). Quando o valor de  $\Delta G$  é determinado nas condições de estado-padrão (gases a 1 bar e soluções a 1 mol/L), ele é denominado  $\Delta G^\circ$ , ou seja, *energia livre padrão de reação*.

E como calcular o valor de  $\Delta G^\circ$  para uma determinada reação? Uma das formas de se fazer isto é utilizando os valores de *energia livre padrão de combinação de átomos* ( $\Delta G^\circ_{ca}$ ), que são tabelados, ou calculando a partir dos valores de  $\Delta H^\circ_{ca}$  e  $\Delta S^\circ_{ca}$ , também tabelados.

### ATIVIDADE



#### Atende ao Objetivo 1

1. Vamos considerar uma reação como a desidrogenação em fase gasosa do etano, gerando eteno e hidrogênio:



Calcule o valor de  $\Delta G^\circ$  para a formação do eteno a partir dos dados a seguir e classifique a reação quanto à espontaneidade:

Composto	$\Delta G^\circ_{ca}$ (kJ/mol)
Etano (g)	-2594,82
Eteno (g)	-2087,35
Hidrogênio (g)	-406,49

**RESPOSTA COMENTADA**

Para calcular a variação de energia livre padrão desta reação, devemos diminuir o valor de  $\Delta G^\circ$  dos reagentes do valor de  $\Delta G^\circ$  dos produtos:

$$\Delta G^\circ_{\text{reação}} = \Delta G^\circ_{\text{produtos}} - \Delta G^\circ_{\text{reagentes}} = \Delta G^\circ(\text{eteno} + H_2) - \Delta G^\circ(\text{etano})$$

Substituindo estes valores na equação, teremos:

$$\Delta G^\circ_{\text{reação}} = (-2087,35 - 406,49) - (-2594,82), \text{ logo:}$$

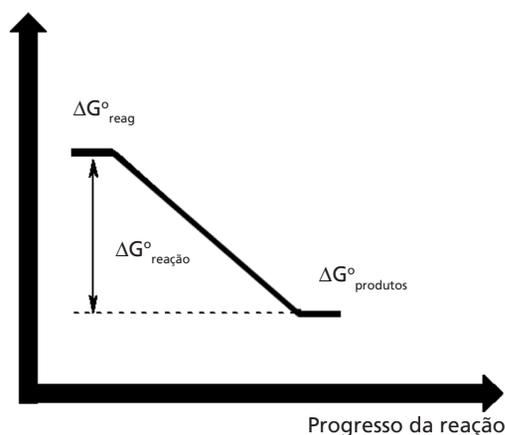
$$\Delta G^\circ_{\text{reação}} = 100,98 \text{ kJ/mol}$$

Como o valor de  $\Delta G^\circ$  é positivo, a reação será endergônica, ou seja, não ocorrerá espontaneamente. Caso o valor de  $\Delta G^\circ$  fosse negativo, a reação seria classificada como exergônica, o que significaria que ocorreria espontaneamente.

Vejamus uma outra reação agora, a conversão de cloreto de etila e acetato de sódio em acetato de etila e cloreto de sódio:

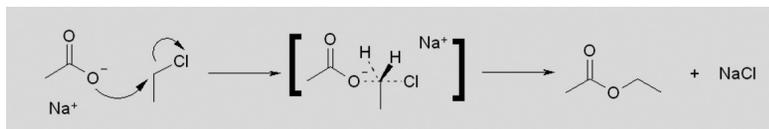


A princípio, poderíamos imaginar que, na reação anterior, a variação de energia livre com o progresso da reação gerasse um gráfico como o representado a seguir:

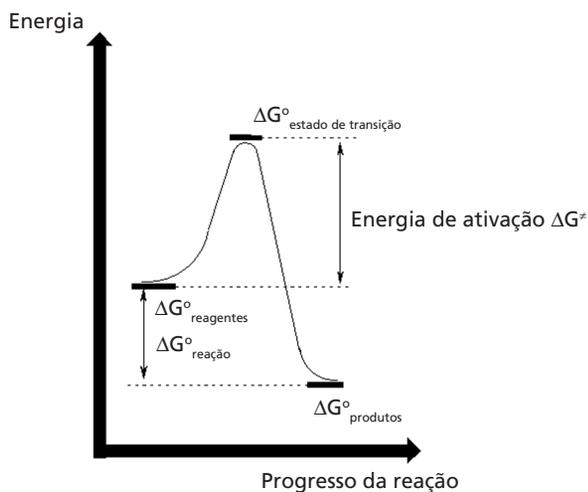


**Figura 3.2:** Gráfico hipotético da variação de energia livre de uma reação.

Entretanto, a conversão de reagentes em produtos não é um processo instantâneo, em que todas as etapas de cisão e formação de ligações ocorrem em um mesmo momento, salvo algumas reações especiais, como nas reações pericíclicas, que serão estudadas em outro momento. No nosso exemplo específico, ocorrerá uma aproximação de uma molécula de acetato de sódio e de uma molécula de cloretoto, o que irá aumentar a energia do sistema devido à repulsão entre as nuvens eletrônicas desses compostos. Em um dado instante, o átomo de oxigênio do íon acetato, de caráter nucleofílico (ou seja, alta densidade eletrônica), irá se aproximar o suficiente do átomo de carbono do cloretoto, de caráter eletrofílico (ou seja, baixa densidade eletrônica), para permitir a formação de uma ligação C-O, ao mesmo tempo que se está rompendo a ligação C-Cl:



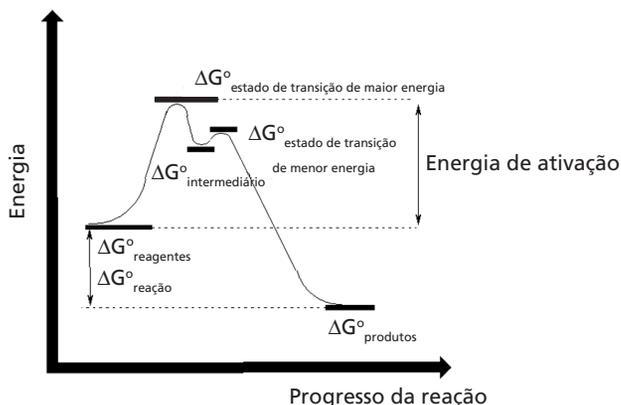
Este é o *mecanismo* proposto para esta reação. Como você pode ver no esquema anterior, há um momento de transição entre a formação da ligação C-O e a quebra da ligação C-Cl, em que nem a primeira está completamente formada, nem a segunda está completamente rompida. A este estado chamamos de *estado de transição*. É neste estado de transição que a energia da reação chega ao seu ponto máximo. A partir desse ponto, a ligação C-O se formará completamente, assim como haverá a liberação de íon cloreto, gerando os produtos que se afastam para reduzir a repulsão eletrônica entre eles. Assim, a energia da reação irá decrescer até o nível de energia dos produtos. O gráfico de variação de energia nesta reação terá o seguinte perfil:



**Figura 3.3:** Gráfico da variação de energia livre de uma reação com um único estado de transição.

A energia de ativação da reação ( $\Delta G^\ddagger$ ) é a energia necessária para se alcançar o estado de transição da reação. Assim, quanto maior este valor, mais energia será necessária para passar por essa etapa e chegar aos produtos, mesmo que a reação seja exergônica ( $\Delta G^\circ < 0$ ). Este estado de transição irá controlar a *velocidade* da reação: quanto maior seu nível de energia, mais lenta ela será.

Uma reação pode ter mais de um estado de transição, levando à formação de *intermediários* de maior energia que os produtos finais. Nesses casos, o estado de transição de maior energia será aquele que irá controlar a velocidade da reação, e a etapa da reação em que ele é formado chama-se *etapa lenta* da reação:



**Figura 3.4:** Gráfico da variação de energia livre de uma reação com dois estados de transição.

Algumas reações, apesar de exergônicas, podem ser muito lentas devido à alta energia do estado de transição. Agora, imagine as consequências de uma reação muito lenta ocorrendo em um sistema vivo: o organismo morreria porque a reação não forma o produto necessário para a manutenção do processo vital em quantidade suficiente, em um tempo compatível com a manutenção dos processos químicos concatenados que mantêm a vida. Assim, os organismos vivos necessitam de reações rápidas para que eles possam permanecer vivos! Mas como acelerar as reações lentas?

Existem compostos capazes de alterar a velocidade de uma determinada reação, sem que sejam consumidos na mesma: os catalisadores. Estes compostos são capazes de diminuir a energia de ativação da reação, mas não afetam a constante de equilíbrio da mesma, ou seja, a reação, ao final, não formará mais produto do que em comparação com a reação não-catalisada, mas formará a mesma quantidade de produto mais rapidamente.

Inúmeros catalisadores são empregados no nosso dia-a-dia. Por exemplo, você já ouviu falar que suco de abacaxi amacia carne? Isto porque ele contém *bromelina*, uma enzima que atua como catalisador na quebra das fibras musculares das carnes. Outro exemplo são os catalisadores empregados nos canos de descarga dos automóveis, para converter alguns gases poluentes em outros menos tóxicos.

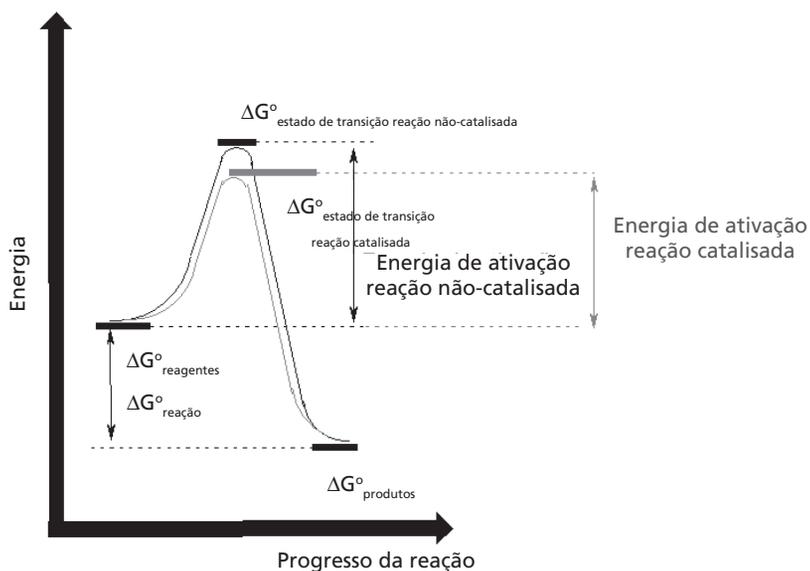
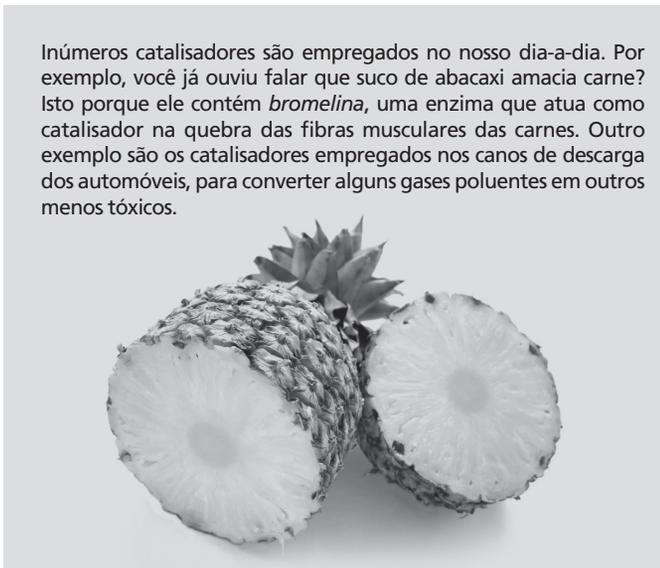
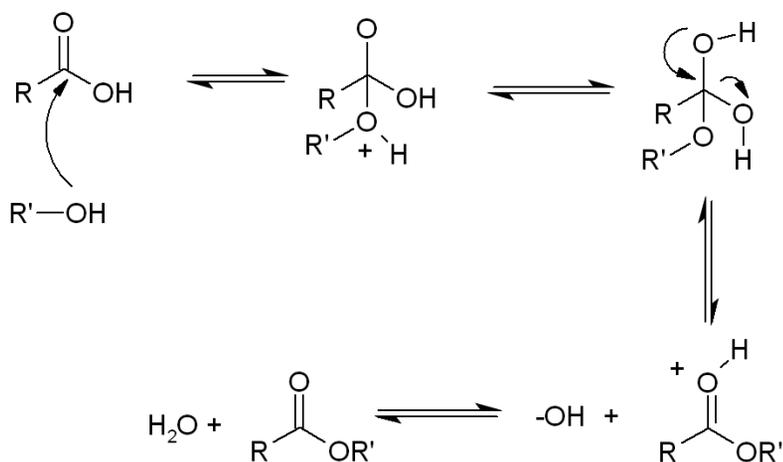


Figura 3.5: Gráficos da variação de energia livre de uma reação na presença e na ausência de um catalisador.

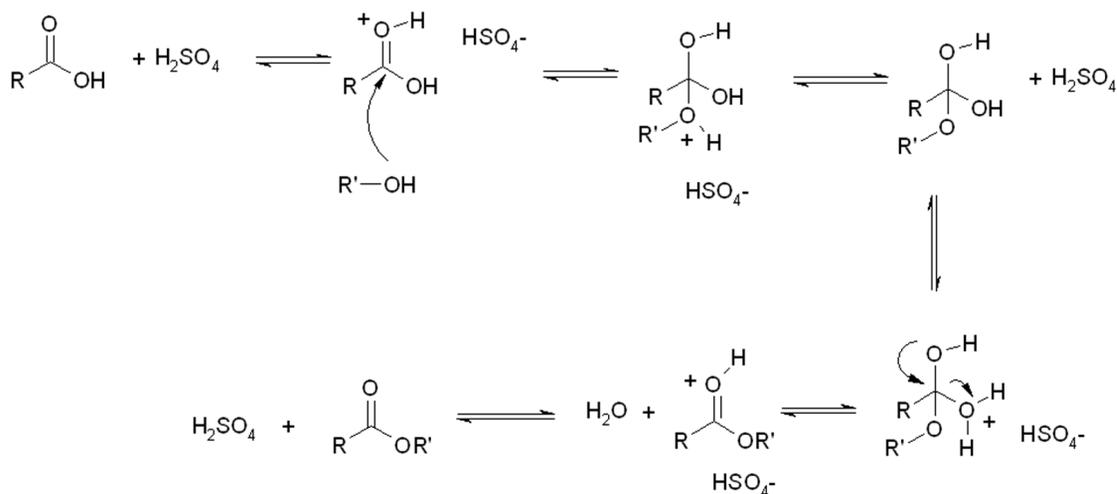
Veja um exemplo: a reação de um ácido carboxílico com um álcool gera um éster e água:



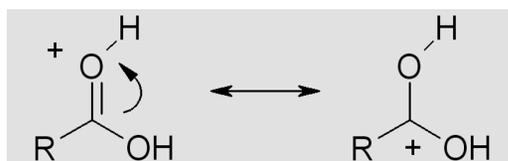
Onde R e R' correspondem a uma cadeia hidrocarbônica qualquer.

Nesta reação, o átomo de oxigênio do álcool tem caráter nucleofílico, já que os pares de elétrons livres não se encontram deslocalizados por ressonância, levando a uma concentração de carga neste átomo. Por sua vez, o átomo de carbono da carboxila (COOH) possui caráter eletrofílico, já que se encontra ligado a dois átomos de oxigênio, que, por serem mais eletronegativos que o carbono, levarão à diminuição da densidade eletrônica deste. O álcool então atacaria a carboxila, gerando um intermediário tetraédrico de alta energia, devido à separação de cargas. Depois de uma transferência de {H<sup>+</sup>}, ocorre a formação de uma espécie neutra que, para gerar o produto, deverá perder um íon hidróxido, que é um péssimo grupo de saída, já que ocorrerá concentração de carga em um único átomo. Assim, todo o processo é desfavorecido devido à formação de estados de transição de alta energia.

Esta reação pode ser catalisada por um ácido, como o ácido sulfúrico:

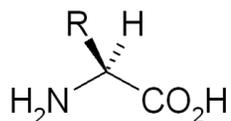


A presença de um ácido forte, como o ácido sulfúrico, leva à protonação (transferência de  $\{H^+\}$ ) da carboxila, o que aumenta a eletrofilicidade do carbono, já que um oxigênio com carga formal positiva será mais eletronegativo do que um no estado neutro, porque ele estará compartilhando um par de elétrons que antes ficava isolado, estando assim, de certa forma, deficiente em elétrons. Este aumento da eletrofilicidade do carbono pode ser demonstrado por meio do desenho das formas de ressonância a seguir:



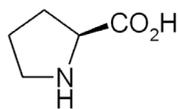
Esse aumento da eletrofilicidade do carbono irá favorecer o ataque nucleofílico do álcool, levando à formação de um intermediário tetraédrico que, em uma etapa posterior, irá liberar água para formar o éster protonado. Como a água é uma molécula neutra e estável, ela será um grupo de saída muito melhor que o hidróxido, favorecendo, assim, a formação desse produto.

Nos sistemas biológicos, as *enzimas* são os catalisadores que permitem a aceleração das reações metabólicas. Elas são proteínas, polímeros formados por vinte aminoácidos diferentes:



R	AMINOÁCIDO	R	AMINOÁCIDO	R	AMINOÁCIDO
H	Glicina (Gli)	CH <sub>2</sub> OH	Serina (Ser)		Fenilalanina (Fen)
CH <sub>3</sub>	Alanina (Ala)	CH <sub>2</sub> SH	Cisteína (Cis)		Tirosina (Tir)
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Valina (Val)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	Lisina (Lis)		Triptofano (Trp)
CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Leucina (Leu)		Arginina (Arg)	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	Ácido aspártico (Asp)
(CH <sub>3</sub> )CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Isoleucina (Ile)		Histidina (His)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	Ácido glutâmico (Glu)
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	Metionina (Met)	CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	Asparagina (Asn)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	Glutamina (Gln)
CH(OH)CH <sub>3</sub>	Treonina (Tre)				

E mais o aminoácido cíclico prolina (Pro):



Prolina

Figura 3.6: Estrutura dos vinte aminoácidos proteínogênicos.

Todos os aminoácidos empregados por nós na síntese protéica possuem a estereoquímica absoluta *S*, com exceção da cisteína, que tem configuração *R*.



**ATIVIDADE**

**Atende ao Objetivo 2**

2. Apesar de possuir configuração absoluta *R*, a cisteína apresenta uma grande relação estrutural com os demais aminoácidos com estereoquímica *S*. Represente as estruturas da *R*-cisteína e da *S*-serina, e demonstre esta relação.

---

---

---

---

---

---

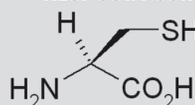
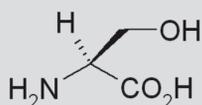
---

---

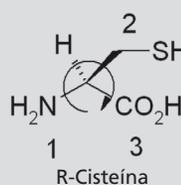
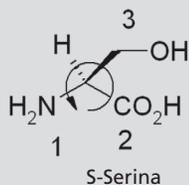
---

---

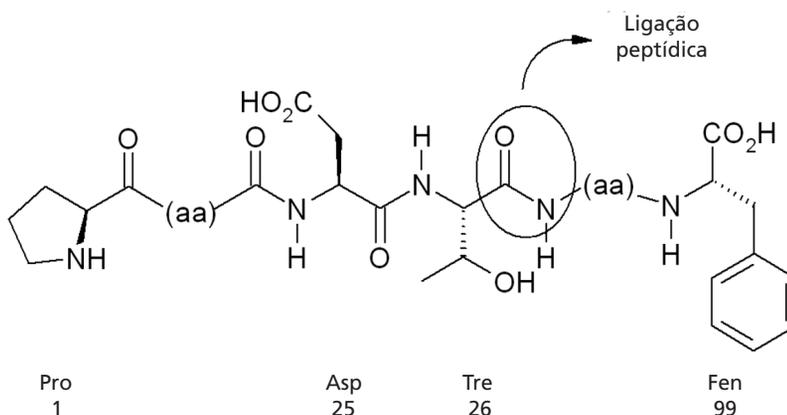
**RESPOSTA COMENTADA**



Como podemos observar, os grupos correspondentes nas duas moléculas ocupam posições semelhantes no espaço. Por exemplo, se sobrepuermos a *S*-serina à *R*-cisteína, os grupos NH<sub>2</sub> se encontrarão superpostos, assim como os grupos ácido carboxílico, os hidrogênios do carbono α e as cadeias laterais. A nomenclatura só muda porque a ordem de prioridade para designar a estereoquímica absoluta do carbono assimétrico, segundo as regras de Cram-Ingold-Prelog (as mesmas empregadas para a nomenclatura *E* e *Z* vista na aula de Química II), darão maior prioridade à cadeia CH<sub>2</sub>SH do que ao grupo CO<sub>2</sub>H na cisteína, enquanto que na serina, a maior prioridade será do CO<sub>2</sub>H frente ao CH<sub>2</sub>OH:



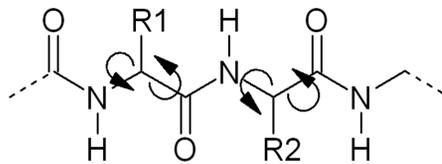
Uma enzima será formada por uma longa seqüência de aminoácidos, que estão ligados entre si por meio de uma ligação peptídica, ou seja, por meio de um grupo amida, envolvendo o grupo amina de um aminoácido e o grupamento ácido carboxílico de outro. Veja, por exemplo, a protease do vírus HIV-1, responsável pela síndrome da imunodeficiência humana (SIDA ou AIDS). Esta enzima, fundamental para a replicação viral, é constituída por duas cadeias iguais, de 99 aminoácidos cada uma, que constituem a chamada *estrutura primária* da proteína.



A história da identificação do vírus HIV como agente responsável pela síndrome da imunodeficiência adquirida (SIDA ou AIDS) é uma das mais controversas da história da Ciência. Você pode conferir-la no filme *E a vida continua*, que conta com a participação de diversos atores famosos e tem uma excelente direção. Outro filme que vale a pena ser assistido é o brasileiro *Cazuza*, que narra a trajetória deste excelente compositor e intérprete, que foi uma das primeiras personalidades públicas a enfrentar o preconceito e se declarar portador do vírus HIV.

Analisando a estrutura primária desta cadeia peptídica, vemos que o aminoácido N-terminal (ou seja, que tem o grupo amina terminal da cadeia) é um resíduo de prolina (posição 1), e o C-terminal (que tem o grupo ácido carboxílico terminal da cadeia) é fenilalanina (posição 99). Temos ainda um resíduo de ácido aspártico na posição 25 e um de treonina na posição 26, que serão importantes para as propriedades catalíticas dessa enzima.

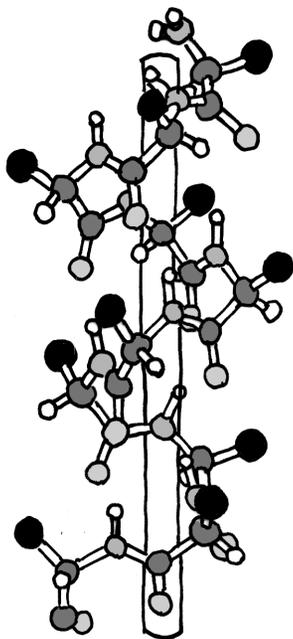
Entretanto, esses aminoácidos não se encontram dispostos em uma seqüência linear. Devido à presença de diferentes grupos funcionais, que podem fazer interações entre si, como ligações de hidrogênio, a cadeia peptídica pode adotar diferentes padrões de estrutura tridimensionais. Um deles é a  $\alpha$ -hélice, criada pela rotação das ligações simples formadas entre o carbono central de um aminoácido e os grupos amino e carbonila:



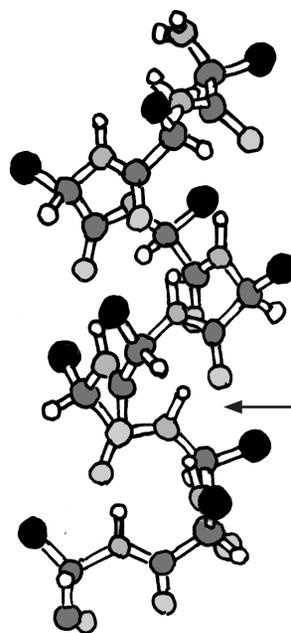
Onde R1 e R2 são os grupos R da Figura 3.6.

As torções na cadeia aproximam grupos NH e C=O no espaço, permitindo a formação de ligações de hidrogênio entre eles, bem como entre eles e as cadeias laterais de alguns aminoácidos, o que estabiliza esta estrutura em forma de hélice:

Grupo carboxila terminal



Grupo carboxila terminal



- Carbono
- Hidrogênio
- Oxigênio
- Nitrogênio
- Cadeia lateral

Ligações hidrogênio

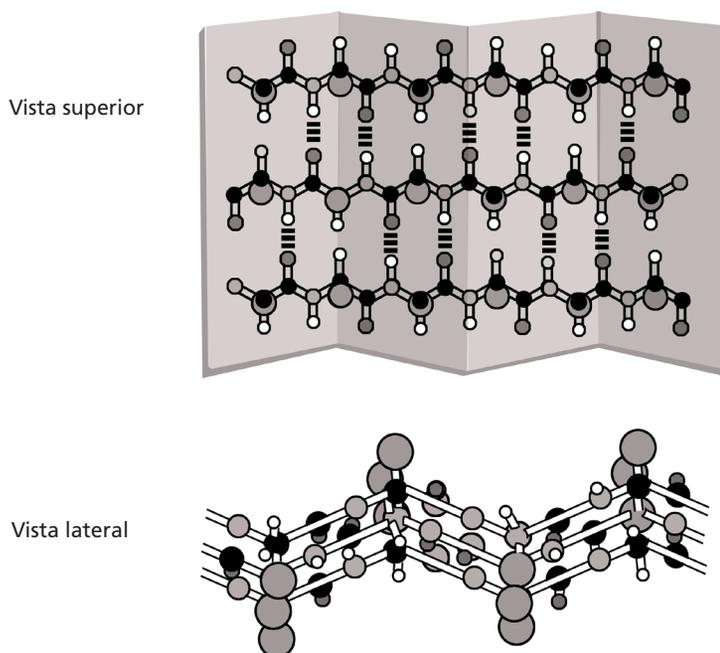
Figura 3.7: Estrutura secundária de uma proteína do tipo  $\alpha$ -hélice.

De certa forma, as  $\alpha$ -hélices formam uma estrutura semelhante a uma escada em caracol:



www.sxc.hu

Uma outra estrutura possível é aquela que envolve o arranjo lado a lado de cadeias estendidas, interagindo entre si por meio de ligações hidrogênio:



www.sxc.hu

**Figura 3.8:** Estrutura secundária de uma proteína do tipo folha  $\beta$ -pregueada.

De certa forma, a folha  $\beta$ -pregueada irá se assemelhar a um brinquedo de parquinho infantil como o seguinte:



www.sxc.hu

Essas estruturas podem co-existir em uma única proteína? Sim, podem! Na protease do HIV, por exemplo, temos a presença de  $\alpha$ -hélices e de folhas  $\beta$ -pregueadas. Elas são denominadas estrutura secundária de uma proteína:

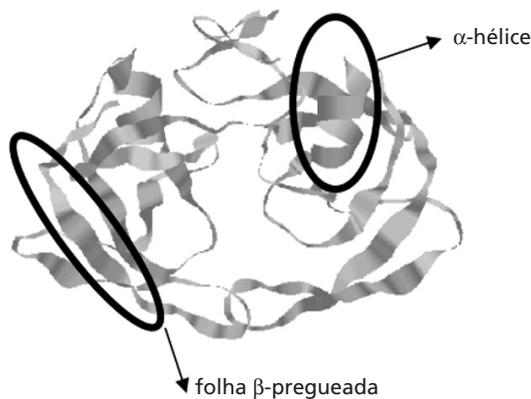


Figura 3.9: Estrutura terciária de uma proteína.

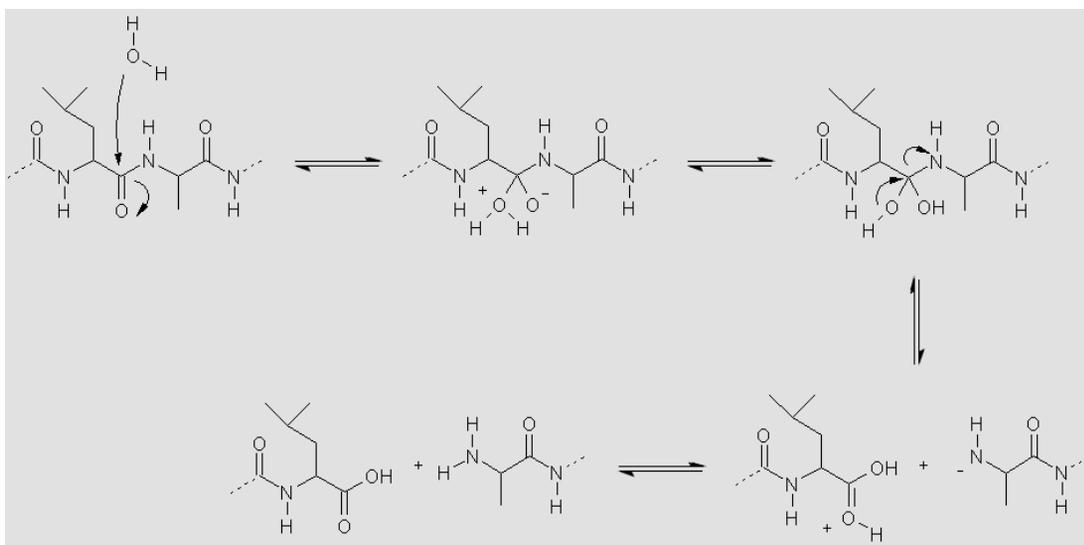
O conjunto total dos arranjos espaciais da cadeia peptídica forma a *estrutura terciária* da proteína. No caso de a proteína ser formada por mais de uma cadeia peptídica, o arranjo espacial dessas diferentes cadeias forma a *estrutura quaternária* da proteína. No caso da HIV protease, a região formada entre as duas cadeias peptídicas gera o *centro ativo* desta enzima, ou seja, a região onde o **SUBSTRATO** dela irá se ligar e sofrer uma reação, gerando os produtos. No caso da protease, o substrato é uma proteína que sofrerá uma *hidrólise*, isto é, a quebra de uma ligação peptídica (função amida) por meio de uma molécula de água. Para o HIV poder se replicar, é necessário que ocorra a hidrólise de certas proteínas virais sintetizadas no citoplasma da célula do hospedeiro (no nosso caso, linfócitos T). Essas proteínas permitirão que novas partículas

#### SUBSTRATO

Reagente(s) que se liga(m) ao centro ativo da enzima e que sofrerá(ão) uma reação química.

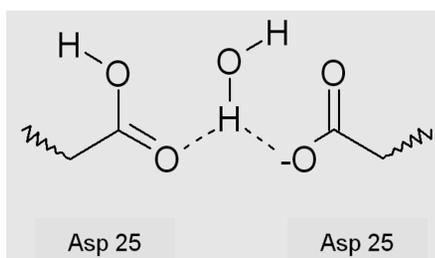
virais sejam formadas, deixando a célula hospedeira e infectando outras células saudáveis, sejam elas do hospedeiro ou de outra pessoa que ele venha a infectar, caso não adote os comportamentos seguros em termos de transmissão desse vírus.

Vamos olhar com detalhes esta reação de hidrólise. Primeiro, vamos analisar como ocorreria a reação sem a presença de um catalisador:



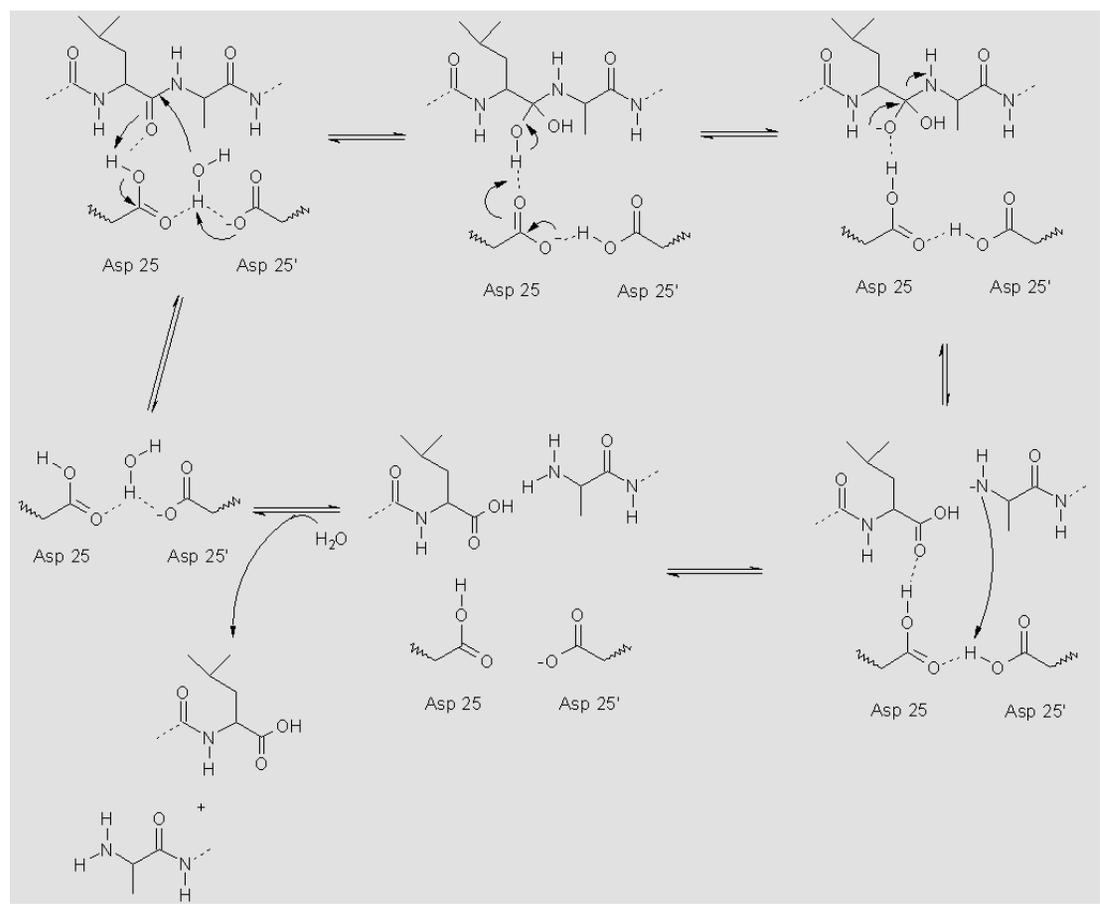
Como você pode observar, o mecanismo dessa reação é muito semelhante ao que ocorre na esterificação de um ácido carboxílico, sendo que aqui o nucleófilo será a água e o eletrófilo será uma carbonila amídica. Essa reação não é favorecida porque a água não é um nucleófilo muito potente, e porque a carbonila de amida é pouco reativa, devido a sua baixa eletrofilicidade e à força da ligação C-N.

Da mesma forma que naquela reação, podemos promover uma catálise para diminuir a energia de ativação da reação, favorecendo a formação dos produtos. É isto que a protease do HIV irá fazer. Vamos olhar o centro ativo dessa enzima, onde este substrato se encaixará para ser posteriormente hidrolisado:



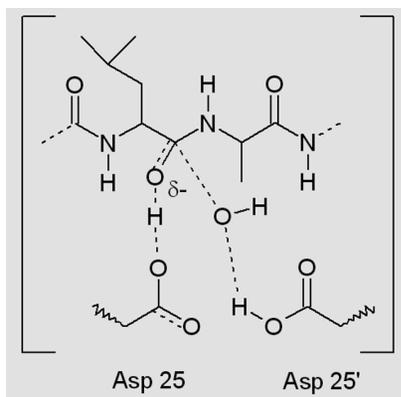
No centro ativo se localizam dois resíduos de ácido aspártico, um de cada uma das cadeias que constituem a HIV protease. Ainda há também uma molécula de água, unida por meio de ligações hidrogênio a dois átomos de oxigênio dos resíduos de ácido aspártico, e que irá atuar como nucleófilo na hidrólise da ligação peptídica. Ora, qual será a consequência da formação dessas ligações hidrogênio sobre a nucleofilicidade do átomo de oxigênio da água? Se a ligação hidrogênio envolve um átomo de oxigênio da água, isso irá enfraquecer a ligação O-H, já que o átomo de hidrogênio estará parcialmente ligado aos átomos de oxigênio dos resíduos de ácido aspártico. Se a ligação O-H da água se enfraquece, aumenta a densidade eletrônica sobre o oxigênio da água, já que os elétrons da ligação O-H estarão menos compartilhados entre esses dois átomos e, conseqüentemente, a nucleofilicidade do átomo de oxigênio aumentará, facilitando o ataque à carbonila amídica.

Vejamos agora o que ocorrerá quando o substrato se encaixar no centro ativo da enzima:



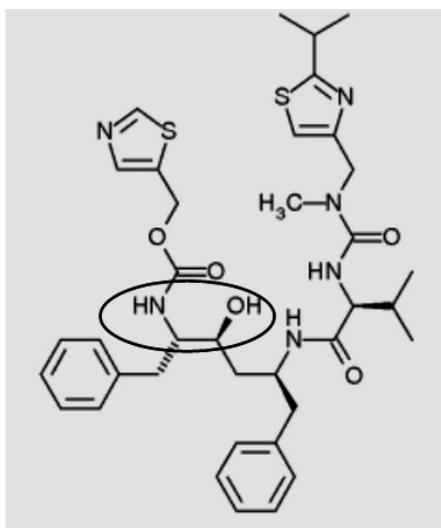
A ligação do substrato com a enzima leva à formação de uma ligação de hidrogênio entre o resíduo Asp 25 e a carbonila amídica da ligação peptídica a ser clivada. Isso, da mesma forma que a catálise ácida da reação de esterificação, irá aumentar a eletrofilicidade da carbonila, favorecendo o ataque nucleofílico da água (cuja nucleofilicidade está aumentada), gerando o intermediário tetraédrico, que é estabilizado por ligação hidrogênio com Asp 25. Em seguida, ocorre a abstração desse átomo de hidrogênio pelo Asp 25, levando, ao final, à quebra da ligação C-N e formação dos produtos. Assim, a HIV protease promoveu a catálise da reação de hidrólise tanto por aumentar a nucleofilicidade da água como por aumentar a eletrofilicidade da carbonila amídica.

Vamos olhar o estado de transição da etapa lenta desta hidrólise: o ataque nucleofílico da água sobre a carbonila amídica:



Observe que, quando a molécula de água ataca a carbonila, ocorre a quebra da ligação  $\pi$  entre carbono e oxigênio, o que levará a um aumento da densidade eletrônica desse último (representado pelo símbolo  $\delta^-$ ). Este aumento da densidade eletrônica é um fator de aumento da energia do sistema, já que estará ocorrendo concentração de carga sobre um átomo; entretanto, devido à formação de ligação hidrogênio com o Asp 25, esse aumento de densidade eletrônica será menos efetivo, o que diminuirá a energia de ativação da reação, ou seja, diminuirá a energia do estado de transição da etapa lenta da reação.

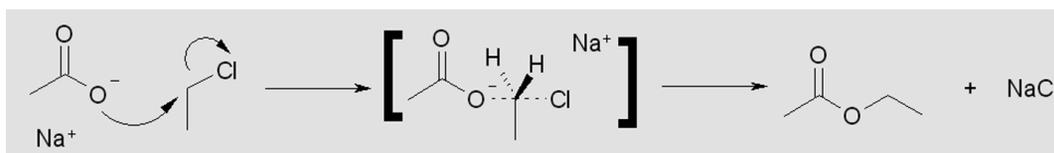
Esta característica das enzimas é crucial para o processo catalítico, e a evolução selecionou os indivíduos com as enzimas cujos centros ativos melhor estabilizavam os estados de transição das reações catalisadas (então, a evolução nada mais é que um processo termodinâmico!). Podemos até mesmo dizer que as enzimas têm maior afinidade não pelo substrato, e muito menos pelos produtos, *mas pelo estado de transição da reação!* Isso é muito importante quando se pensa em desenvolver inibidores enzimáticos como fármacos: os inibidores da HIV protease, que são empregados no tratamento dos indivíduos infectados pelo vírus HIV, possuem estruturas que mimetizam o estado de transição dessa reação, possuindo, assim, alta afinidade por ela e sendo capazes de competir com o substrato pela ligação com o centro ativo, impedindo o processamento das proteínas virais e a formação de novas partículas virais. Veja a estrutura do ritonavir, por exemplo:



O resíduo marcado na estrutura do ritonavir é uma cadeia etanolamina, que mimetiza o estado de transição da hidrólise (presença de uma hidroxila ligada a um carbono tetraédrico), sem, porém, ser susceptível a sofrer hidrólise (não é uma função amida). Assim, ele se liga ao centro ativo da HIV protease com alta afinidade, impedindo a hidrólise do substrato natural.

O ritonavir é um dos fármacos utilizados no coquetel anti-HIV, distribuído gratuitamente pelo SUS aos portadores do HIV. Recentemente, o Brasil rompeu a patente deste fármaco, de forma a baratear o custo do tratamento da AIDS.

Como discutimos antes, os catalisadores não afetam o equilíbrio de uma reação, mas aceleram sua velocidade. E o que determina a velocidade de uma reação? Bem, ela será determinada pela sua constante de velocidade e pela concentração dos reagentes que participam da etapa lenta da reação. Vamos lembrar nosso exemplo sobre a conversão de cloroetano e acetato de sódio em acetato de etila e cloreto de sódio:

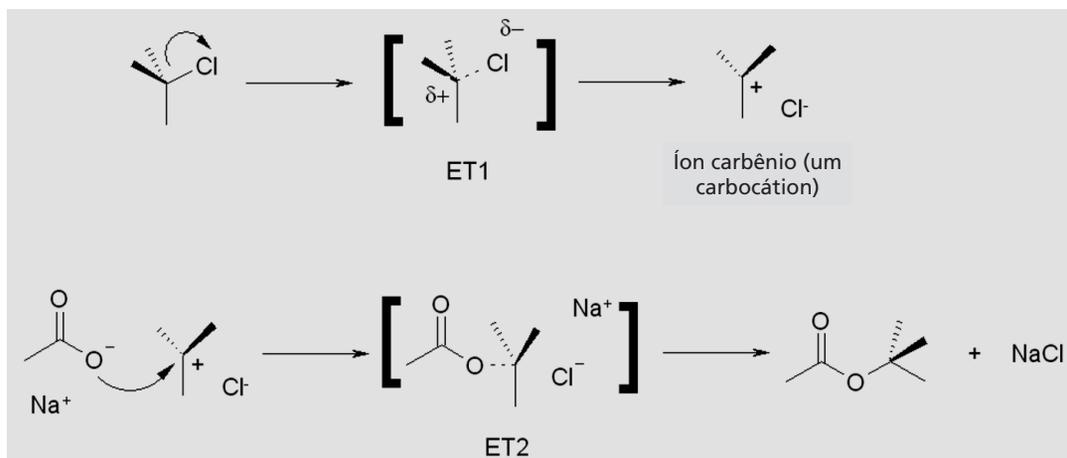


Como essa reação ocorre em uma única etapa, sem a formação de intermediários, a velocidade da reação será determinada pela constante de velocidade e pela concentração de cada reagente que participa da formação do estado de transição que, neste caso, corresponde ao estado em que a ligação C-Cl ainda não foi totalmente rompida, e a ligação C-O não se encontra plenamente formada:

$$v = k.[\text{H}_3\text{CCO}_2\text{Na}]^1.[\text{EtCl}]^1 \quad (3.5)$$

Onde  $k$  representa a constante de velocidade da reação. Repare que ambas as concentrações estão elevadas à primeira potência; isso significa que a reação é unimolecular em relação a cada um dos dois reagentes, e bimolecular no total. Como a soma destes expoentes é 2, dizemos que esta é uma reação de segunda ordem, sendo de primeira ordem para cada um deles.

Agora, veja outro exemplo:



Nesta reação, cloreto de *t*-butila e acetato de sódio reagem entre si, formando acetato de *t*-butila e cloreto de sódio. Embora pareça ser muito semelhante à anterior, essa reação ocorre por meio de um mecanismo diferente, em que um intermediário do tipo íon carbênio é formado pela clivagem da ligação C-Cl; numa segunda etapa, o acetato reage com esse intermediário, gerando o produto pela formação da ligação C-O. Existem então dois estados de transição: o primeiro, em que ocorre a quebra da ligação C-Cl (ET1), e o segundo, em que ocorre a formação da ligação C-O (ET2). Qual deles será o de maior energia, aquele que controlará a velocidade da reação? Ora, no ET1 ocorre a formação de espécies ionizadas a partir de uma molécula neutra (separação de cargas), enquanto que, no segundo, uma molécula neutra é formada (dispersão de carga). Então, o ET1 será o de maior energia, levando à equação de velocidade:

$$v = k.[t\text{BuCl}]^1 \quad (3.6)$$

Esta equação mostra que essa reação é de primeira ordem, e só a concentração desse reagente interfere na velocidade da reação; aumentar a concentração de acetato de sódio não interferirá na mesma.



**ATIVIDADE**

**Atende ao Objetivo 3**

3. Represente graficamente a variação da energia livre com o progresso da reação para a formação do acetato de *t*-butila a partir do cloreto de *t*-butila.

---



---



---



---



---



---



---



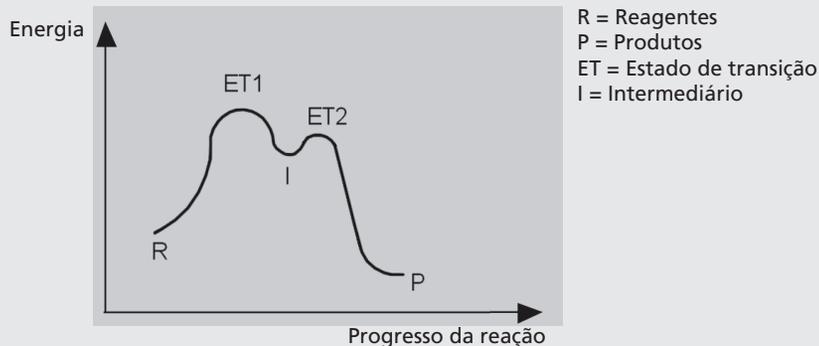
---



---

**RESPOSTA COMENTADA**

Como vimos no mecanismo representado para essa reação, teremos dois estados de transição, sendo o primeiro de maior energia, e um intermediário sendo formado entre eles. O gráfico, então, terá o seguinte perfil:



O estado de transição de maior energia corresponderá à formação do íon carbênio, já que neste estado de transição ocorre separação de cargas e será a sua formação que controlará a velocidade da reação.

Vejam agora as reações catalisadas por enzimas. Novamente, como as enzimas são catalisadores, elas irão acelerar as reações, sem alterar o equilíbrio. Para termos uma idéia do efeito de uma enzima sobre a velocidade de uma reação, vamos analisar a reação de hidratação do dióxido de carbono:



Esta reação pode ser catalisada no organismo por um grupo de enzimas chamadas de anidrases carbônicas. Elas são fundamentais para a manutenção do pH dos diferentes tecidos e fluidos biológicos, e algumas delas são alvos de fármacos importantes, como a acetazolamida, que possui efeito diurético e é empregada no tratamento do **GLAUCOMA**. A velocidade da reação catalisada pela anidrase carbônica é aproximadamente  $10^7$  vezes mais rápida que a reação não catalisada!

Em uma reação catalisada por uma enzima (E), a primeira etapa consiste na ligação do substrato (S) no centro ativo, formando o chamado *complexo enzima-substrato* (ES). Depois, ocorre a conversão do substrato em produto, que se desliga do centro ativo, liberando a enzima para retornar ao ciclo catalítico:

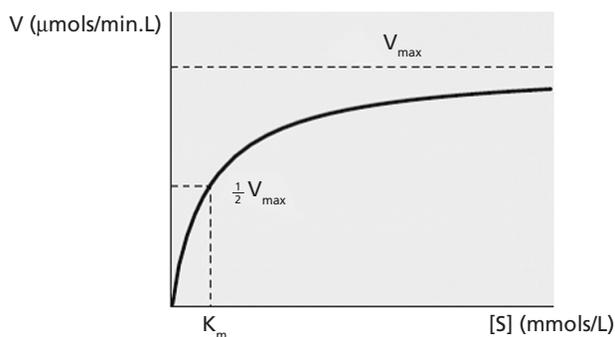


Nos sistemas biológicos, existe uma quantidade limitada de enzima disponível, ou seja, sua concentração é fixa. Em alguns casos, a enzima está presente em um determinado tecido em qualquer situação fisiológica, sendo chamada de *enzima constitutiva*; outras são produzidas em situações específicas, como em certas patologias ou quando certas células são estimuladas por um agente externo, e são então denominadas *enzimas induzidas*. Isto ocorre, por exemplo, com a ciclooxigenase (COX), que é uma enzima importante na síntese de fatores de controle da inflamação e da dor. A COX-1 é uma enzima constitutiva e está presente em tecidos como a mucosa gástrica, onde regula a produção de muco, que protege a mucosa gástrica da ação do suco gástrico. A COX-2 é uma enzima induzida pela ação de agentes pró-inflamatórios. O desenvolvimento de inibidores específicos da COX-2 levou à descoberta de fármacos anti-inflamatórios com reduzidos efeitos colaterais no estômago. Infelizmente, eles possuem efeitos cardiovasculares que levaram à retirada de vários deles do mercado.

### GLAUCOMA

É uma patologia que envolve o aumento da pressão do humor líquido, levando ao dano do nervo óptico e da retina, podendo causar cegueira permanente.

Pensando então na cinética das reações enzimáticas, o que acontece em uma situação em que a concentração de enzima é mantida fixa, se aumentarmos gradativa e continuamente a concentração do substrato? Quando a concentração de substrato é baixa, ele rapidamente se liga à enzima, formando o complexo E-S e gerando o produto P. Agora, conforme a concentração de S aumenta, haverá cada vez menos enzima na forma livre para formar o complexo E-S, até chegarmos a um ponto em que há tanto substrato que todas as enzimas estarão na forma de complexo E-S. A partir desse ponto, o aumento da concentração de substrato não levará a um aumento da velocidade de reação, que terá então atingido a sua velocidade máxima ( $V_{max}$ ). O gráfico da variação da velocidade da reação ( $V$ ) com a variação da concentração de substrato ( $[S]$ ) terá o seguinte perfil:



**Figura 3.10:** Gráfico da variação da velocidade de uma reação enzimática com a concentração de substrato.

Vamos retornar à nossa reação:



Se analisarmos bem, a formação de produto será determinada pela concentração do complexo E-S, que dependerá tanto da velocidade de formação ( $v_1$ ) de E-S como da velocidade de sua decomposição ( $v_2$ ):

$$v_1 = k_1[E][S] \quad (3.7)$$

$$v_2 = (k_2+k_3) \cdot [E-S] \quad (3.8)$$

Em um estado de equilíbrio, a velocidade de formação e a de decomposição de E-S se equivalem:

$$v_1 = v_2 \quad (3.9)$$

$$k_1[E][S] = (k_2+k_3) \cdot [E-S] \quad (3.10)$$

Assim, a concentração de complexo E-S será dada pela equação:

$$[E-S] = k_1[E][S]/(k_2+k_3) = [E][S]/((k_2+k_3)/k_1) \quad (3.11)$$

Como as operações feitas com constantes geram outra constante, substituiremos o termo  $((k_2+k_3)/k_1)$  por  $K_M$ . Então, ficamos com a equação:

$$[E-S] = [E][S]/K_M \quad (3.12)$$

$K_M$  é chamada constante de Michaelis-Menten, em homenagem a dois pesquisadores, Leonor Michaelis e Maud Menten, que na década de 1910 propuseram um modelo cinético simples para as reações enzimáticas.

O termo  $[E]$  corresponde à concentração de enzima disponível para formação de complexo E-S, ou seja, corresponde à concentração de enzima livre. Esse valor corresponde, obviamente, à concentração total de enzima  $[E_T]$  menos a concentração de enzima ligada ao substrato, ou seja, à concentração do complexo  $[E-S]$ . Então, temos:

$$[E] = [E_T] - [E-S] \quad (3.13)$$

Substituindo este termo na equação 3.12, teremos:

$$[E-S] = ([E_T] - [E-S])([S]/K_M) \quad (3.14)$$

O que é o mesmo que:

$$[E-S] = [E_T] \left( \frac{[S]/K_M}{1 + ([S]/K_M)} \right) = [E_T] \frac{[S]}{[S] + K_M} \quad (3.15)$$

Como a velocidade da formação de produto (V) pode ser descrita pela equação:

$$V = k_3 [E-S] \quad (3.16)$$

Podemos dizer que:

$$V = k_3 [E_T] ([S]/([S]+K_M)) \quad (3.17)$$

Na velocidade máxima dessa reação, todas as enzimas se encontram na forma de complexo E-S, então  $[E-S] = [E_T]$ , e a equação da velocidade máxima de formação de produto pode ser descrita como:

$$V_{\max} = k_3[E_T] \text{ ou } [E_T] = V_{\max}/k_3 \quad (3.18)$$

E agora podemos relacionar  $V_{\max}$  com  $K_M$ , utilizando a equação 3.17:

$$V = k_3 [E_T] ([S]/([S]+K_M)) = k_3 (V_{\max}/k_3) ([S]/([S]+K_M)) \quad (3.19)$$

$$V = V_{\max} \cdot ([S]/([S]+K_M)) \quad (3.20)$$

Quando a velocidade da reação é a metade da velocidade máxima, temos:

$$V_{\max}/2 = V_{\max} \cdot ([S]/([S]+K_M)) \quad (3.21)$$

$$1/2 = ([S]/([S]+K_M)) \quad (3.22)$$

$$K_M = [S] \quad (3.23)$$

Ou seja,  $K_M$  é a concentração de substrato que leva à metade da velocidade máxima da reação de formação de produto. Esse valor também é utilizado como uma medida de afinidade de diferentes substratos pelo centro ativo: quanto menor o valor de  $K_M$ , maior a afinidade do substrato pela enzima.

O gráfico  $V \times [S]$  que vimos anteriormente tem um perfil parabólico. Para lidarmos com um gráfico linear, em que será mais fácil determinar com segurança os valores de  $K_M$  e de  $V_{\max}$ , vamos trabalhar com a dupla recíproca da equação 3.20:

$$1/V = (K_M/V_{\max}) \cdot 1/[S] + 1/V_{\max} \quad (3.24)$$

Assim, nossas variáveis serão  $1/V$  e  $1/[S]$ , o coeficiente angular corresponderá a  $K_M/V_{\max}$ , a intercessão com o eixo y ( $x = 0$ ) corresponderá a  $1/V_{\max}$  e a intercessão com o eixo x ( $y = 0$ ) corresponderá a  $1/K_M$ . Esse gráfico é denominado *gráfico de Lineweaver-Burk*:

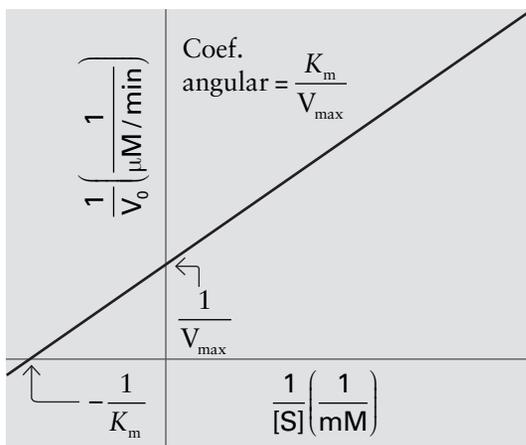
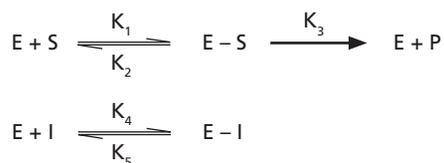


Figura 3.11: Gráfico de Lineweaver-Burk.

Hans Lineweaver e Dean Burk são dois pesquisadores americanos que publicaram, em 1934, um artigo científico sobre o cálculo de constantes de dissociação de complexos enzima-substrato, em um dos mais importantes periódicos de Química do mundo, o *Journal of the American Chemical Society*. A grande aplicabilidade do gráfico que levou o nome desses cientistas faz com que esse artigo seja, até hoje, o mais citado entre os publicados nesse periódico.

Comentamos anteriormente que algumas enzimas são alvos de fármacos, como a protease do HIV, a anidrase carbônica e a ciclooxigenase. Nesses casos, os fármacos utilizados são *inibidores* da enzima, ou seja, eles se ligam ao centro ativo da enzima, impedindo a ligação do substrato e a conseqüente formação de produto. Ou seja, há uma competição entre duas reações:



Este tipo de inibidor é denominado *competitivo*, porque ele compete com o substrato pelo centro ativo da enzima. Esse tipo de inibição é reversível, já que o complexo E-I pode se dissociar, regenerando enzima livre, que pode se ligar ao substrato, formando o complexo E-S. Nesse tipo de inibição haverá uma redução da concentração de enzima disponível para formar o complexo E-S, mas se aumentarmos a concentração de substrato, deslocaremos o equilíbrio entre [E-I] e [E-S], o que permite que todo o complexo E-I possa ser desfeito e, depois, todas as enzimas sejam ocupadas por substrato, chegando ao mesmo valor de  $V_{\max}$  que na ausência de inibidor.

A equação de velocidade da reação deverá incorporar a concentração de inibidor e sua afinidade pela enzima ( $K_I$ ). O valor de  $K_I$  será definido por:

$$K_I = [E][I]/[E-I] \quad (3.25)$$

E a equação da velocidade será:

$$1/V = \alpha K_M/V_{\max} \cdot 1/[S] + 1/V_{\max} \quad (3.26)$$

Onde  $\alpha = 1 + [I]/K_I$ . O perfil do gráfico de Lineweaver-Burk para esse tipo de inibidor será:

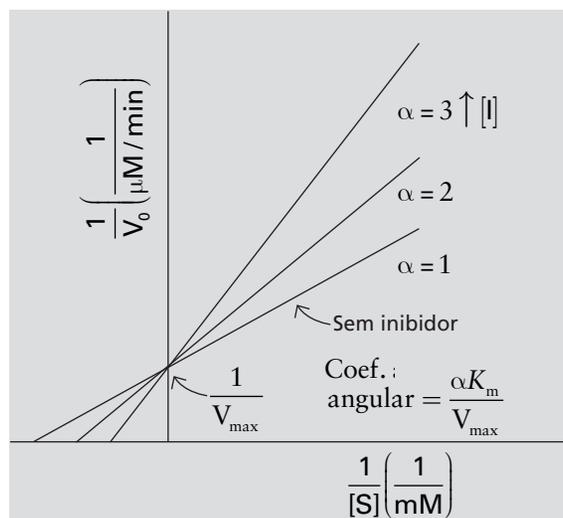


Figura 3.12: Gráfico de Lineweaver-Burk na presença de um inibidor competitivo.



Este tipo de inibição é denominado *acompetitiva*, porque ela não compete com o substrato pelo sítio ativo da enzima. Nessa situação, como parte das enzimas está na forma do complexo inativo E-S-I, a velocidade da reação irá ser reduzida, pois altera-se o valor de  $K_M$  para o substrato. O aumento da concentração do substrato não será capaz de impedir a ligação do inibidor, já que este se liga somente no complexo E-S. Assim, não será possível chegar ao mesmo valor de  $V_{max}$  que o alcançado na reação, na ausência de inibidor. A equação de velocidade então será:

$$1/V = K_M/V_{max} \cdot 1/[S] + \alpha'/V_{max} \quad (3.27)$$

Onde  $\alpha' = 1 + [I]/K_I'$  e  $K_I' = [E-S][I]/[E-S-I]$ . O gráfico de Lineweaver-Burk terá o seguinte perfil:

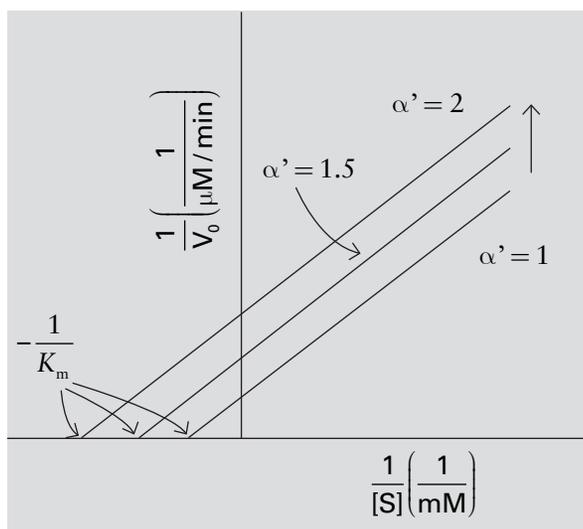
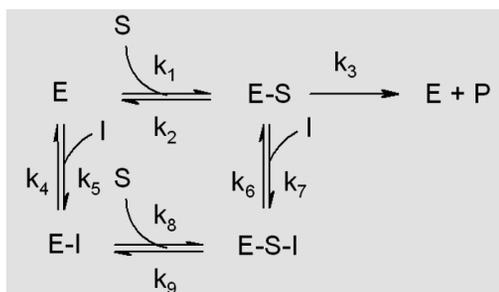


Figura 3.13: Gráfico de Lineweaver-Burk na presença de um inibidor acompetitivo.

Um outro tipo de inibidor pode se ligar a um sítio alostérico, mas essa ligação poderá ocorrer tanto na enzima livre como no complexo E-S:



Este tipo de inibição é denominado misto, já que possui semelhanças tanto com a inibição competitiva como com a acompetitiva. A equação de velocidade para esse tipo de inibidor será:

$$1/V = \alpha K_M/V_{\max} \cdot 1/[S] + \alpha'/V_{\max} \quad (3.28)$$

E o gráfico de Lineweaver-Burk terá o perfil a seguir:

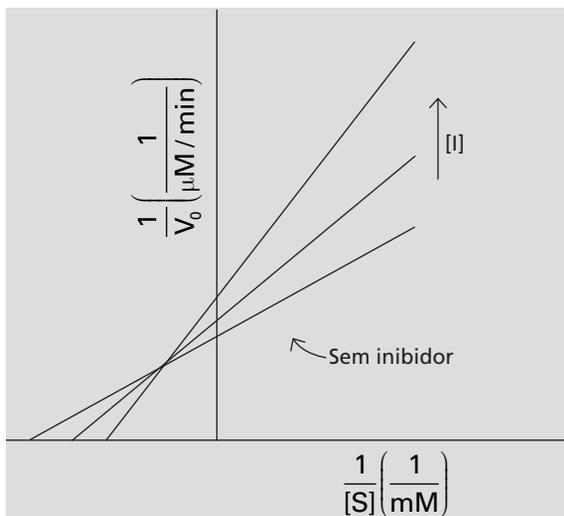


Figura 3.14: Gráfico de Lineweaver-Burk na presença de um inibidor misto.

Existe um caso especial, quando  $\alpha = \alpha'$ , então a inibição é chamada de *não-competitiva*. Nesse caso, o valor de  $K_M$  permanece inalterado, enquanto que o valor de  $V_{\max}$  é reduzido. O gráfico de Lineweaver-Burk terá o seguinte perfil:

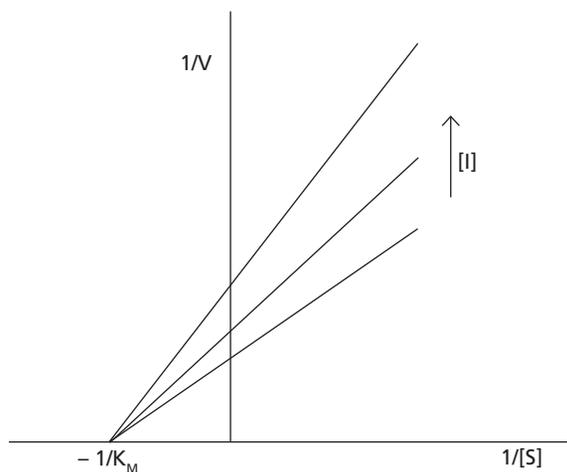


Figura 3.15: Gráfico de Lineweaver-Burk na presença de um inibidor não-competitivo.

### NRTI

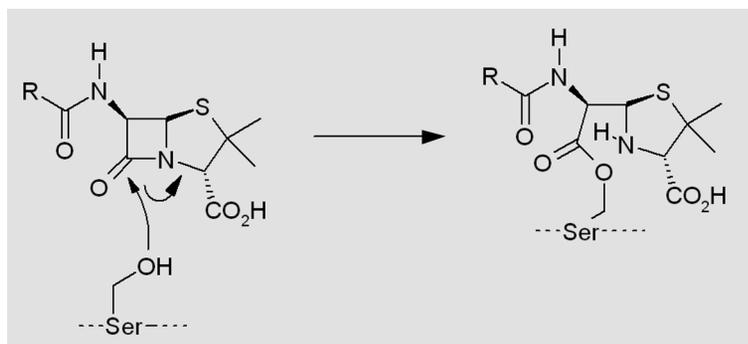
Sigla de inibidores nucleosídicos da transcriptase reversa, a partir do termo em inglês *nucleoside reverse transcriptase inhibitors*.

### NNRTI

Sigla de inibidores não-nucleosídicos da transcriptase reversa, a partir do termo em inglês *non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors*.

Um exemplo de uso de inibidores competitivos e não-competitivos no tratamento de patologias humanas é o uso concomitante de inibidores nucleosídicos (**NRTI**) e não-nucleosídicos (**NNRTI**) da transcriptase reversa do HIV. Os NRTI, como o AZT, são estruturalmente análogos (após sofrerem uma fosforilação) aos substratos desta enzima (nucleotídeos que formam o DNA viral) e competem com estes pelo sítio ativo da enzima, sendo, assim, inibidores competitivos. Já os NNRTI, como o efavirenz, ligam-se a um sítio alostérico com uma cinética condizente com a de um inibidor não-competitivo. O uso dos dois tipos de inibidores concomitantemente aumenta a eficácia do processo de inibição da transcriptase reversa, reduzindo, assim, a replicação viral.

Outro tipo de inibição é possível: o inibidor se liga irreversivelmente à enzima. Nesse caso, a atividade enzimática é perdida e só pode ser reposta pela síntese de novas enzimas. É o que ocorre quando usamos penicilinas no tratamento de uma infecção bacteriana: estes antibióticos se assemelham ao substrato das transpeptidases, que são enzimas importantes na construção da parede celular bacteriana. As penicilinas, uma vez se encaixando no sítio ativo dessas enzimas, sofrem um ataque nucleofílico de uma hidroxila de serina, levando à esterificação irreversível deste resíduo e à inativação permanente desses catalisadores.



Um caso especial ocorre quando um determinado composto sofre uma reação catalisada por uma enzima, e o produto gerado, enquanto ainda está ligado ao centro ativo, reage com resíduos de aminoácidos presentes no mesmo, inibindo irreversivelmente a enzima. Este tipo de inibição irreversível é chamada de *inibição suicida*.

## ATIVIDADE FINAL

### Atende ao Objetivo 4

Leia as reportagens a seguir.

1.

#### Um antiinflamatório 100% nacional



**Acheflan é um antiinflamatório de uso local que age no alívio de dores associadas à inflamação dos músculos e tendões.**

Acheflan é o primeiro antiinflamatório fitoterápico desenvolvido no Brasil.

O antiinflamatório é feito com base numa planta da Mata Atlântica, a erva-baleeira ou maria-milagrosa (*Cordia verbenacea*).

Fonte: [www.ensp.fiocruz.br/radis/38/sumula.html](http://www.ensp.fiocruz.br/radis/38/sumula.html)

2.

## NOTÍCIAS

23-7-2008

**Especialistas alertam para riscos de antiinflamatórios**

A proibição da venda do Prexige (lumiracoxibe) pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) serve de alerta: nenhum tipo de antiinflamatório, mesmo aqueles que podem ser comprados sem receita, deve ser tomado sem orientação médica.

Nesta segunda-feira, a Secretaria de Saúde de São Paulo anunciou que está investigando a morte de um homem de 64 anos que usava o medicamento. O antiinflamatório foi proibido em São Paulo na última sexta. O fabricante diz que até agora a relação não foi confirmada. Antiinflamatórios são drogas e como tal não devem ser tomados à revelia. O uso crônico pode levar à insuficiência renal irreversível e a problemas cardiovasculares, alerta a neurologista Norma Fleming, da Clínica de Dor da UERJ. Ela explica que há, basicamente, dois tipos de antiinflamatórios: os esteroidais (os corticóides) e os não-esteroidais. Os primeiros são mais potentes e agressivos. Já os antiinflamatórios não-esteroidais (Aines) têm uma ação eficaz com efeitos colaterais menos intensos, teoricamente. Os primeiros Aines atuavam inibindo a enzima ciclooxigenase 1 (cox-1). Estão neste grupo o ácido acetilsalicílico, o diclofenaco, o ibuprofeno. Essa enzima, classificada como constitucional, está associada à proteção da mucosa do estômago contra o suco gástrico, à coagulação sanguínea e à filtração glomerular nos rins. Isso significa que os inibidores de cox-1 aumentam os riscos de gastrite e úlcera gástrica, sangramentos gastrointestinais e problemas renais e hepáticos.

Fonte: Globo online

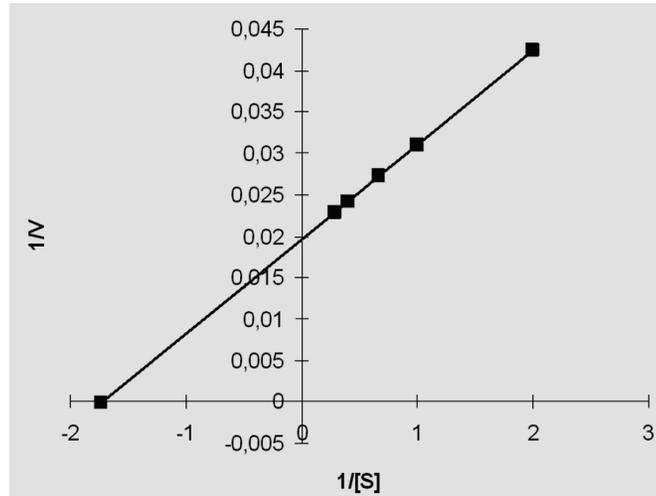
<http://www.sindifarmajp.com.br>

Agora observe os dados da tabela a seguir:

[Ácido araquidônico] (mmols/L)	Taxa de formação de PGG <sub>2</sub> (mmols/min.L)	Taxa de formação de PGG <sub>2</sub> (mmols/min.L) na presença de ibuprofeno (10 mg/mL)
0,5	23,5	16,7
1,0	32,2	25,3
1,5	36,9	30,5
2,5	41,8	37,0
3,5	44,0	38,9

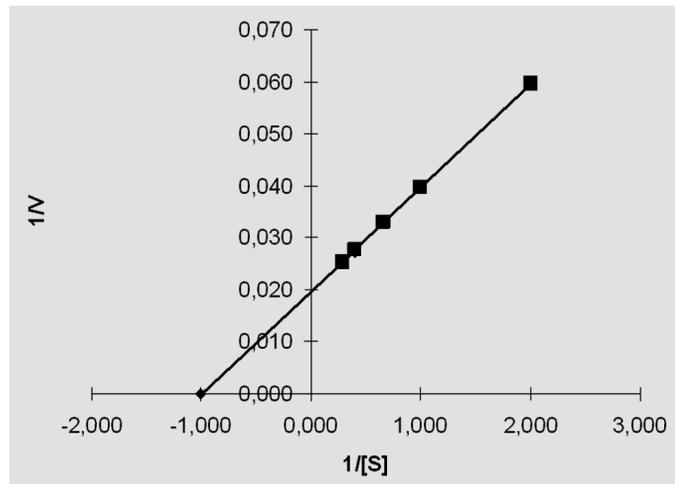
Estes dados correspondem à conversão de ácido araquidônico, um fosfolípídeo de membrana plasmática, a um intermediário da biossíntese das prostaglandinas chamado PGG<sub>2</sub>, importante no controle dos processos inflamatórios e na regulação da temperatura corporal, entre outras atividades. Esta reação consiste em uma oxidação desse ácido pela ciclooxigenase, que pode ser inibida por diversos agentes antiinflamatórios e antitérmicos, como o ácido acetilsalicílico, o ibuprofeno e o diclofenaco. Analise os dados, calcule os valores de  $V_{\max}$  e  $K_M$  e descreva o tipo de inibição causada pelo ibuprofeno.

Você deve usar os dados das duas primeiras colunas da tabela para montar o gráfico de Lineweaver-Burk, para o substrato ácido araquidônico na ausência do inibidor ibuprofeno. O gráfico de  $1/V \times 1/[S]$  terá, então, o perfil a seguir:



Quando  $y=0$ , temos  $x = -1/K_M$ . Então,  $-1/K_M = 1,73$  mmols/L, e, conseqüentemente,  $K_M = 0,58$  mmols/L. Já quando  $x = 0$ , temos  $y = 1/V_{max}$ . Então,  $1/V_{max} = 0,019$  mmols/L, e, conseqüentemente,  $V_{max} = 52,6$  mmols/min.L.

Faça agora o gráfico de Lineweaver-Burk na presença do inibidor ibuprofeno, usando os dados da primeira e da terceira coluna da tabela. Na presença de ibuprofeno, teremos então o seguinte gráfico:



Quando  $y = 0$ , temos  $x = -1/K_M$ . Então,  $-1/K_M = -1$  mmols/L, e, conseqüentemente,  $K_M = 1$  mmols/L. Já quando  $x = 0$ , temos que  $y = 1/V_{max}$ . Então,  $1/V_{max} = 0,019$  mmols/L, e, conseqüentemente,  $V_{max} = 52,6$  mmols/min.L. Como o inibidor alterou  $K_M$  mas não  $V_{max}$ , podemos então concluir que o ibuprofeno é um inibidor competitivo da ciclooxigenase.

## RESUMO

As reações químicas, incluindo aquelas que ocorrem nos seres vivos, empregando moléculas advindas dos alimentos, são governadas pela variação da energia livre ( $\Delta G$ ). Se essa variação for negativa, a reação é dita exergônica e ocorrerá espontaneamente. Estas reações, por sua vez, passam por estados de transição de alta energia, sendo que o de maior energia será aquele que controlará a velocidade da reação, e a energia necessária para alcançá-lo é a chamada energia livre de ativação da reação. Ainda podem existir intermediários, e ao conjunto proposto de seqüências de transformação envolvendo reagentes, estados de transição, intermediários e produtos chamamos de mecanismo de reação.

As reações podem ser aceleradas por catalisadores, que alteram a velocidade de uma reação sem deslocar o equilíbrio final, e que são recuperados inalterados ao final da reação. Nos sistemas biológicos, os principais catalisadores são as enzimas, polímeros de natureza protéica, formadas por aminoácidos ligados entre si por meio de ligações peptídicas, que nada mais são que grupamentos amida. A seqüência de aminoácidos forma a estrutura primária da proteína, que pode assumir uma disposição espacial específica em algumas partes (estrutura secundária), e que possui uma estrutura espacial definida pelas interações entre os grupamentos das cadeias laterais e das ligações peptídicas, gerando a estrutura terciária. As enzimas são catalisadores muito eficientes devido à estabilização promovida do estado de transição da reação catalisada.

O modelo de cinética enzimática mais simples é o de Michaelis-Menten, capaz de prever tanto a velocidade máxima de uma reação, bem como uma medida da afinidade do substrato pela enzima, denominada de  $K_M$  ou constante de Michaelis-Menten. As enzimas podem ainda sofrer inibição, seja ela do tipo irreversível (incluindo as suicidas) ou do tipo reversível. Neste último caso, o inibidor poderá competir com o substrato pela ligação com o sítio ativo da enzima (inibidor competitivo) ou poderá se ligar a um sítio alostérico, modulando a eficiência do processo enzimático (inibidores acompetitivos, mistos e não-competitivos).

## INFORMAÇÃO SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na próxima aula, veremos como os organismos heterotróficos geram energia a partir dos carboidratos formados nos vegetais na fotossíntese.

# A produção de energia em organismos heterotróficos

AULA

4

## Meta da aula

Descrever os processos de produção de energia em organismos heterotróficos (respiração aeróbica e fermentação) e a importância dos produtos gerados para o ser humano.

## objetivos

Espera-se que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. relacionar a presença incomum de intermediários de vias metabólicas no sangue com a atividade catalítica de enzimas;
2. calcular a variação do número de oxidação em compostos covalentes de carbono;
3. calcular a variação de energia livre do processo de redução do  $O_2$  na cadeia respiratória;
4. calcular a eficiência do processo de transferência de energia da glicose para o ATP;
5. analisar os efeitos de variações estruturais sobre os valores de constante de acidez de ácidos carboxílicos e fenóis;
6. propor atividades didáticas envolvendo os temas fermentação e respiração aeróbica, empregando a abordagem CTSA.

## Pré-requisitos

Aulas 2 e 3 de Química V,  
Aulas 6, 8 e 9 de Química II e  
Aulas 5, 6, 7 e 8 de Química III.

## INTRODUÇÃO

Na Aula 2, estudamos a produção de energia nos organismos autotróficos e na Aula 3, iniciamos o estudo da produção de energia nos organismos heterotróficos. Vimos que os processos bioquímicos de conversão de reagentes em produtos são catalisados por enzimas, que diminuem a energia dos estados de transição. Vejamos agora como os materiais de reserva de energia produzidos pelos vegetais, como o amido e a sacarose, são aproveitados pelos seres heterotróficos para produção de energia, e como as enzimas envolvidas nesses processos são reguladas de forma a controlar esses processos metabólicos.

## GLICÓLISE

Vamos iniciar nosso estudo com uma situação bem simples: você prepara um suco de laranja e o adoça com açúcar antes de tomá-lo. O açúcar, como vimos na Aula 2, é, quimicamente falando, um glicídeo (carboidrato) chamado sacarose. Ela é um dímero de glicose e frutose:

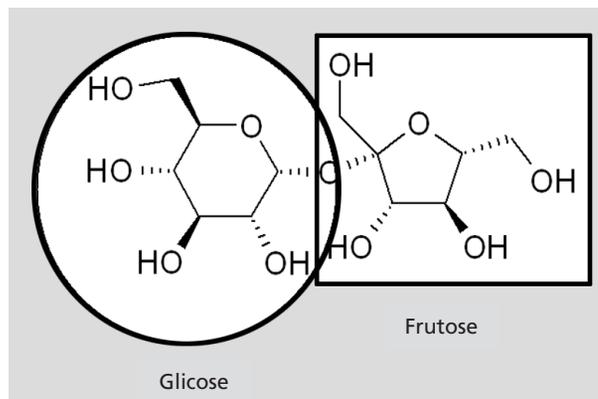
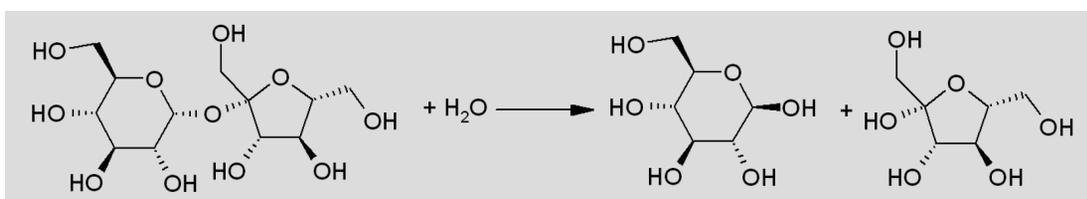
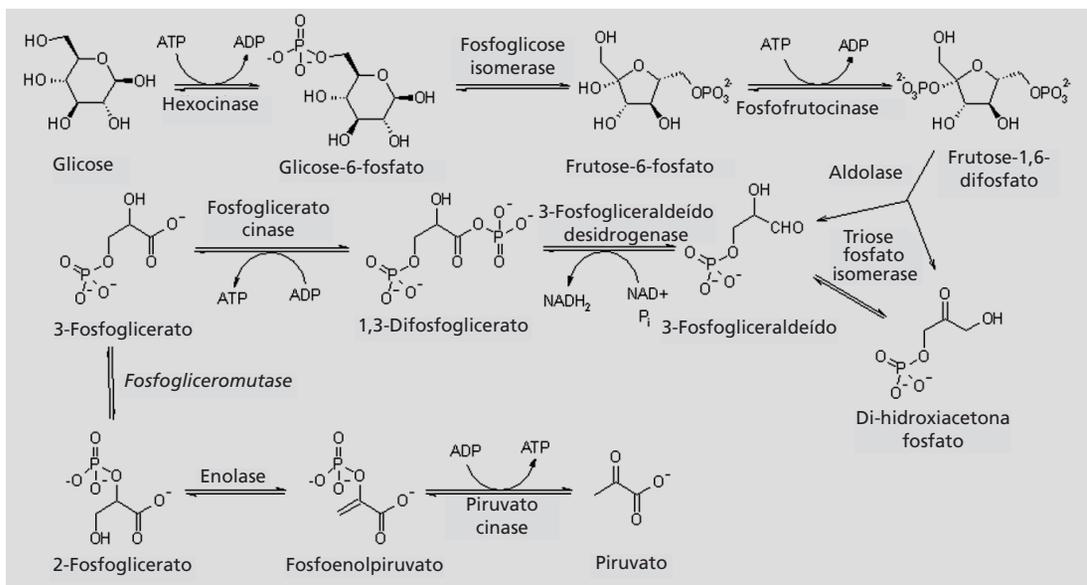


Figura 4.1: Estrutura da sacarose.

A sacarose é substrato para *glicosídeo hidrolases* presentes no trato gastrointestinal, que catalisam a hidrólise deste dissacarídeo em glicose e frutose:



Esses monossacarídeos são rapidamente absorvidos no intestino e chegam à corrente sanguínea, onde são transportados para os diferentes órgãos, espalhando-se pelos tecidos e chegando ao citoplasma das células. A partir daí, a glicose entrará em um ciclo de transformações conhecido por *glicólise*. Um esquema geral deste ciclo se encontra na **Figura 4.2**:



**Figura 4.2:** Glicólise.

Você reparou que na reação anterior, com exceção da glicose e do piruvato, ou seja, do primeiro e do último componente desta via metabólica, todos os intermediários são fosforilados? Esses grupos são transferidos a partir do ATP, que armazena energia nas ligações fosfato, e sempre que um processo celular requerer energia, ocorrerá o consumo de ATP (ou de outro nucleotídeo, como o **GTP**). Assim, todos os organismos vivos possuem processos de produção de ATP: vimos que nos vegetais esse composto é produzido na fotossíntese; já nos animais, uma das etapas onde ele é produzido é na glicólise. Nessa via metabólica ocorre um consumo de duas moléculas de ATP para cada unidade de glicose, mas há a formação de quatro unidades de ATP (duas na reação catalisada pela 3-fosfogliceraldeído desidrogenase e duas na reação de formação do piruvato). Assim, o balanço final é a produção de duas moléculas de ATP para cada molécula de glicose.

**GTP**

Trifosfato de guanosina, um nucleotídeo de armazenagem de energia química, semelhante ao ATP.

**HEXOSE**

Carboidrato que contém seis átomos de carbono em sua estrutura.

A primeira enzima dessa via é a *hexocinase*. Uma cinase é uma enzima que promove reações de transferência de grupos fosfato; assim, a hexocinase transfere grupos fosfato do ATP para diversas **HEXOSES**, entre elas a glicose. Outra cinase presente na glicólise é a fosfofrutocinase, ou seja, a cinase que transfere fosfato para a frutose fosforilada (frutose-6-fosfato). Essa enzima tem um papel essencial na regulação da glicólise, e sua atividade é diminuída pela ligação de ATP em um *sítio alostérico* (se você não lembra desse termo, reveja a Aula 3). Ora, ATP é um dos produtos da glicólise e então, quando o nível de energia da célula (ou seja, a concentração de ATP) é alta, essa enzima será inibida, regulando, assim, a produção de energia e fazendo com que a célula não produza mais energia do que a necessária para se manter viva. Você pode fazer uma analogia dessa regulação com o sistema de produção e fornecimento de energia de uma cidade, que deve ser regulado de forma a atender às necessidades dos seus habitantes, mas sem desperdício (porque, senão, quem “paga a conta” é o meio ambiente!).

Além do ATP, a via glicolítica também produz NADH (duas unidades por molécula de glicose), que é um importante agente redutor. O destino do NADH e a regeneração do NAD<sup>+</sup> dependerá do destino do terceiro produto da glicólise, o piruvato.

O destino do piruvato será dependente da capacidade da célula em utilizar oxigênio (O<sub>2</sub>) como acceptor de elétrons. Aliás, é muito importante pararmos agora para conhecer a história do oxigênio na nossa atmosfera. Na Terra primitiva, os átomos de oxigênio estavam fazendo parte quase que exclusivamente da estrutura de moléculas de água e de dióxido de carbono, e a concentração de O<sub>2</sub> na atmosfera era muito baixa. Após o surgimento dos primeiros organismos autotróficos, o oxigênio produzido a partir do CO<sub>2</sub> passou a reagir com espécies metálicas presentes na crosta terrestre, oxidando-as e também se dissolvendo na água dos oceanos, rios, lagos, e com isso a concentração de O<sub>2</sub> atmosférico se manteve baixa por cerca de dois bilhões de anos até os oceanos se saturassem e os metais expostos estivessem oxidados. A partir de então, o oxigênio passou a exercer uma forte pressão evolutiva sobre os organismos vivos, e aqueles capazes de empregá-lo para a produção de energia foram favorecidos. Esses processos de produção de energia baseados no O<sub>2</sub> se mostraram mais eficientes, permitindo o surgimento dos organismos multicelulares e moldando a evolução das espécies na face da Terra. Na **Figura 4.3**, você poderá observar um gráfico correlacionando os níveis atmosféricos de O<sub>2</sub> com a evolução da vida no planeta.

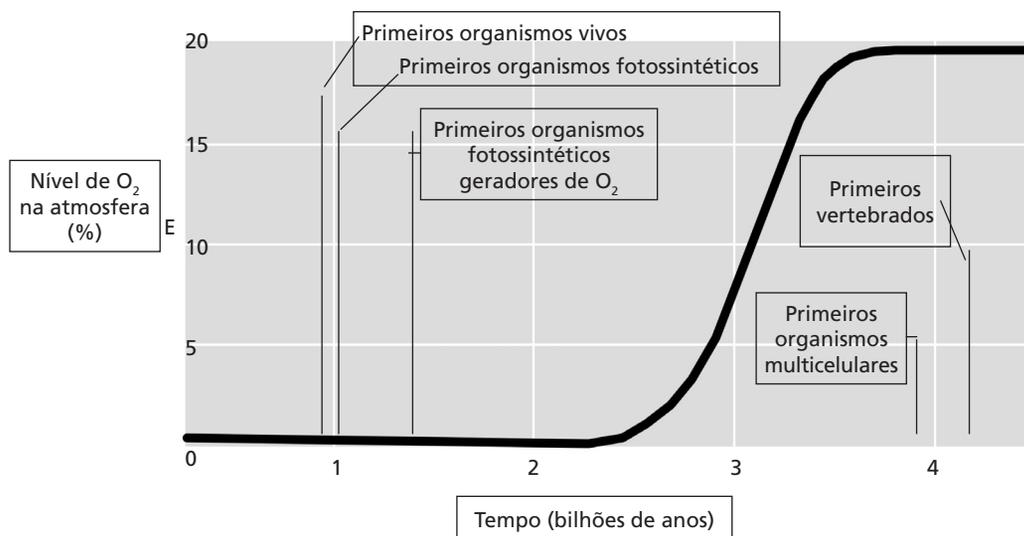


Figura 4.3: Evolução do oxigênio na atmosfera terrestre.

## OS DESTINOS DO PIRUVATO: CICLO DOS ÁCIDOS TRICARBOXÍLICOS

Os organismos capazes de empregar  $O_2$  para produção de energia darão um destino oxidativo ao piruvato: ele sofre uma descarboxilação oxidativa, ou seja, irá perder um grupo carboxilato ( $CO_2^-$ ) de forma oxidativa, liberando, assim,  $CO_2$ . Ou seja, o piruvato, que possui três átomos de carbono, perde um deles sob a forma de dióxido de carbono. E os outros dois? Esses formam uma unidade de acetato ( $H_3CCO_2^-$ ), que será o ponto de partida do chamado ciclo dos ácidos tricarboxílicos, também conhecido como ciclo de Krebs, em homenagem a Hans Adolf Krebs, biólogo, químico e médico anglo-alemão que descobriu a importância desse ciclo nas células. Ele ganhou um Prêmio Nobel pelo seu trabalho. Veja a seguir um esquema deste ciclo metabólico:

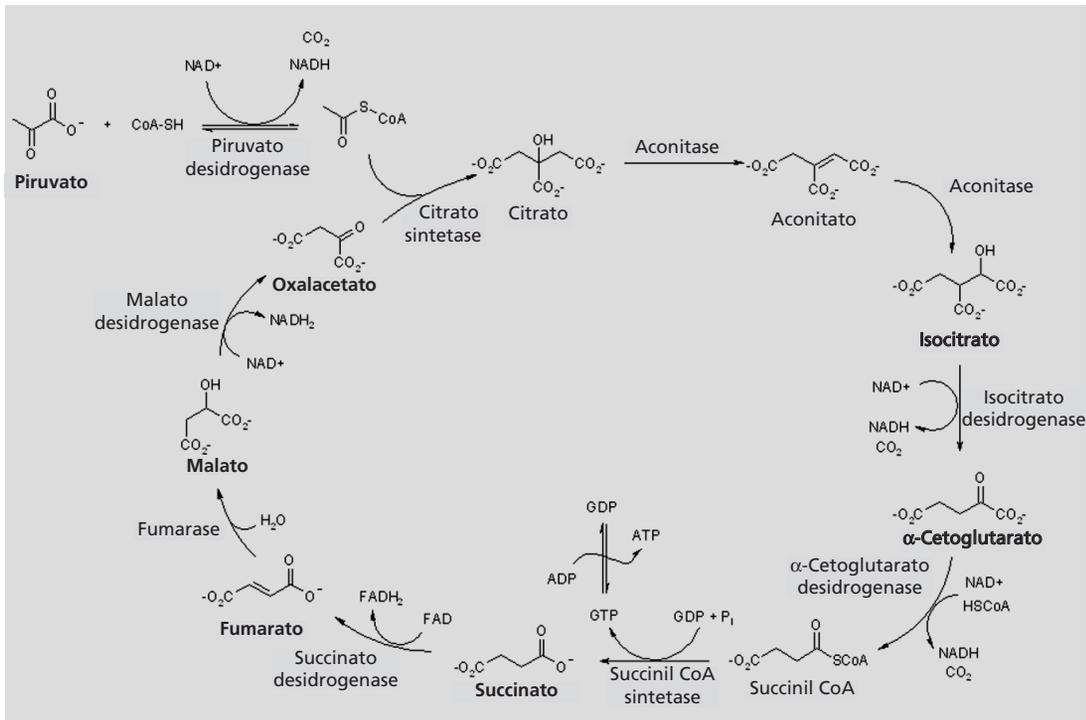


Figura 4.4: Ciclo de Krebs.

Nesta via metabólica, o piruvato é descarboxilado pela *piruvato desidrogenase*, gerando  $\text{CO}_2$  e acetil coenzima A (acetil CoA), um intermediário importante não só para a produção de energia, como também para o seu armazenamento na forma de ácidos graxos e triglicerídeos.

Outro ponto importante sobre o ciclo de Krebs é que nele serão produzidas novas unidades de NADH e ATP. Se lembrarmos que uma molécula de glicose produz duas moléculas de piruvato, então podemos concluir que nesse ciclo são produzidas duas unidades de ATP e mais oito unidades da NADH. Além disso, duas unidades de  $\text{FADH}_2$  são produzidas; este composto é outro importante agente redutor dentro das células que será empregado na próxima etapa de produção de energia, a *cadeia respiratória*.

Como você pode observar no esquema do ciclo de Krebs (Figura 4.4), várias enzimas participam dessa etapa metabólica. Algumas delas, como a piruvato desidrogenase, precisam de um *cofator* para que ocorra a atividade catalítica. Um cofator é uma espécie química que não faz parte da estrutura primária da enzima, mas que se liga a ela e que é fundamental para a atividade enzimática, que pode ser tanto uma molécula como um íon metálico. Um exemplo é o íon  $\text{Mg}^{2+}$  na rubisco

(Aula 2), essencial para a ligação do  $\text{CO}_2$  à enzima. Alguns cofatores são também denominados de *coenzimas*, e são derivados das chamadas *vitaminas* que absorvemos na alimentação. O pirofosfato de tiamina (TPP), por exemplo, é produzido a partir da tiamina ou vitamina  $\text{B}_1$  e é o cofator de duas enzimas importantes: a piruvato desidrogenase e a  $\alpha$ -cetoglutarato desidrogenase. Uma vez que não somos capazes de sintetizar tiamina, uma alimentação inadequada pode resultar em uma deficiência dessa vitamina no nosso organismo, o que provoca o surgimento dos sintomas de uma doença chamada *beribéri*.

### ATIVIDADE



#### Atende ao Objetivo 1



Beribéri

Fonte: [www.wikipedia.commons](http://www.wikipedia.commons)

1.

Um certo padecimento muito incômodo, que ataca os homens, é denominado pelos habitantes de beribéri (que significa carneiro). Acredito que aqueles a quem esta mesma enfermidade ataca, com seus joelhos trêmulos e pernas levantadas, caminham como carneiros (BONTIUS apud STRYER, 1975).

O beribéri é uma doença neurológica relativamente comum em certas comunidades no Oriente, sendo rara nos países industrializados, embora esteja ressurgindo entre os pacientes que realizam cirurgia de redução do estômago. Ela ocorre em comunidades onde a base da alimentação é pobre em tiamina, como o arroz, sendo, por isso, importante introduzir cereais e leite na alimentação, de forma a prevenir essa doença.

Os portadores de beribéri apresentam altos teores de piruvato e de  $\alpha$ -cetogluturato no sangue, sendo que a concentração sanguínea de piruvato aumenta significativamente após a ingestão de alimentos ricos em glicose. Baseado nas reações que já estudamos até agora, explique esses teores anormais de piruvato e de  $\alpha$ -cetogluturato.

---

---

---

---

---

---

---

---

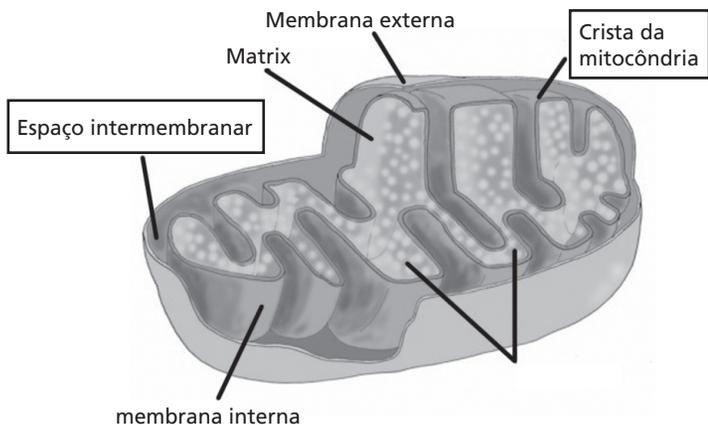
---

---

**RESPOSTA COMENTADA**

O beribéri, sendo causado pela deficiência de vitamina B1 (tiamina), irá reduzir a atividade das enzimas piruvato desidrogenase e  $\alpha$ -cetogluturato desidrogenase, já que usam essa vitamina como cofator. Se as suas atividades estão reduzidas, os seus substratos, piruvato e  $\alpha$ -cetogluturato, respectivamente, irão se acumular no organismo, especialmente após a ingestão de glicose, já que a glicólise irá gerar piruvato, que se acumulará devido à baixa atividade da piruvato desidrogenase.

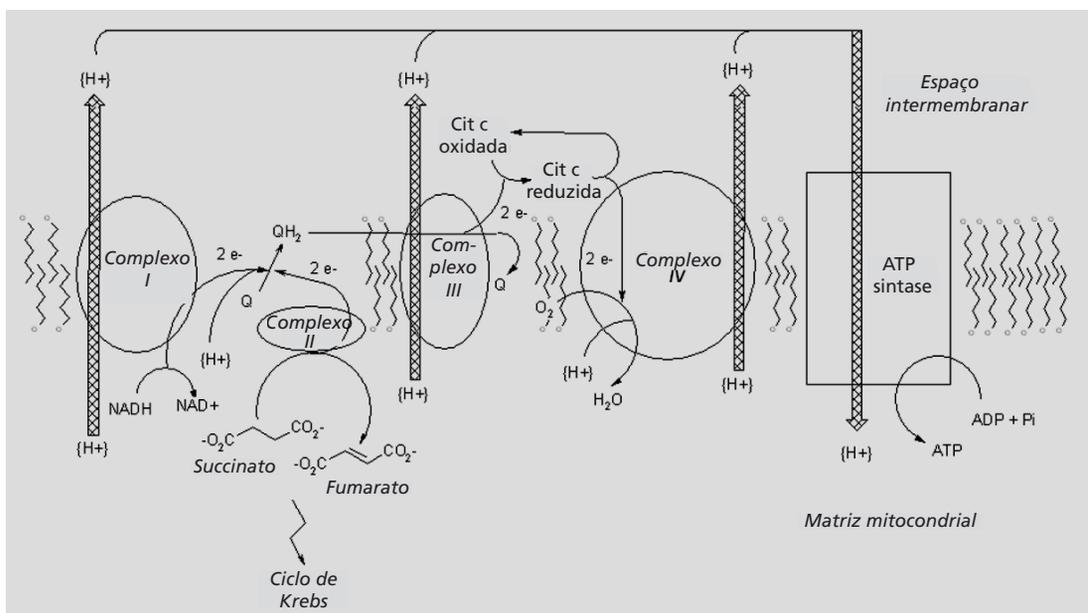
Agora, vamos passar à fase final da produção de energia nos organismos heterotróficos respiradores de oxigênio: a *cadeia respiratória* ou *fosforilação oxidativa*, que é um processo que ocorre, assim como o ciclo de Krebs, no interior de uma organela denominada *mitocôndria*. Veja um esquema desta organela:



**Figura 4.5:** Estrutura interna de uma mitocôndria.

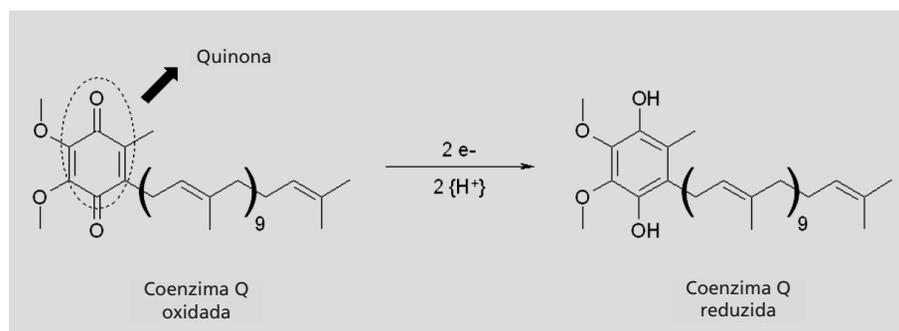
Ela apresenta semelhanças com os cloroplastos (Aula 2), por possuir duas membranas, uma externa e uma interna, que criam dois ambientes isolados: o espaço intermembranar e a matriz. Nos cloroplastos, entretanto, havia a formação de diversas estruturas isoladas (tilacóides), enquanto que na mitocôndria existe uma só matriz.

É nas mitocôndrias que irá ocorrer a cadeia respiratória. Um esquema geral desse processo pode ser visto no esquema a seguir:



**Figura 4.6:** Cadeia respiratória.

Vamos destrinchar este processo. Ora, nós vimos que na glicólise e no ciclo de Krebs ocorre a conversão de  $\text{NAD}^+$  em  $\text{NADH}$ . Então, é necessário que exista um processo de oxidação capaz de regenerar  $\text{NAD}^+$ , pois, caso contrário, a produção de energia pararia pela falta dessa espécie na célula. Assim, o  $\text{NADH}$  gerado é oxidado por uma estrutura que denominamos de *complexo I*, que transfere dois elétrons e dois equivalentes ácidos para a *coenzima Q* ou *ubiquinona* (representada por *Q* no esquema), regenerando  $\text{NAD}^+$ :



### ATIVIDADE



#### Atende ao Objetivo 2

2. Em uma reação de oxiredução, ocorre variação no número de oxidação (*nox*) de átomos presentes nas estruturas dos agentes oxidante e redutor. No caso de compostos covalentes de carbono, o *nox* é calculado da seguinte forma:

Ligação com átomo mais eletronegativo: +1

Ligação com átomo menos eletronegativo: -1

Ligação com átomo de mesma eletronegatividade: 0

Assim, no metano ( $\text{CH}_4$ ) o *nox* do carbono é -4, e no dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) é +4. Usando o mesmo procedimento, calcule a variação do *nox* na coenzima Q durante a sua redução por  $\text{NADH}$ , catalisada pelo complexo I.

---



---



---



---



---



---

---



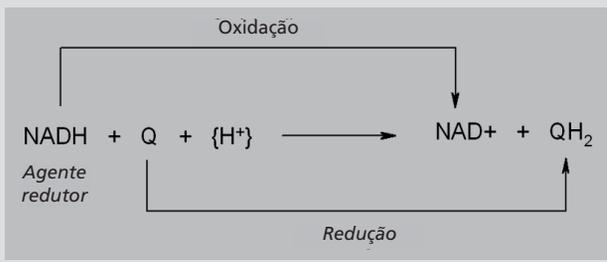
---



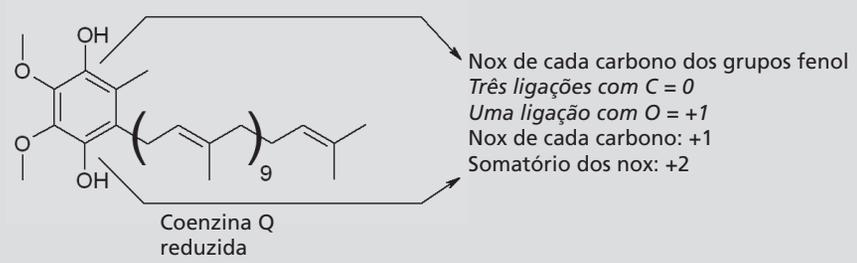
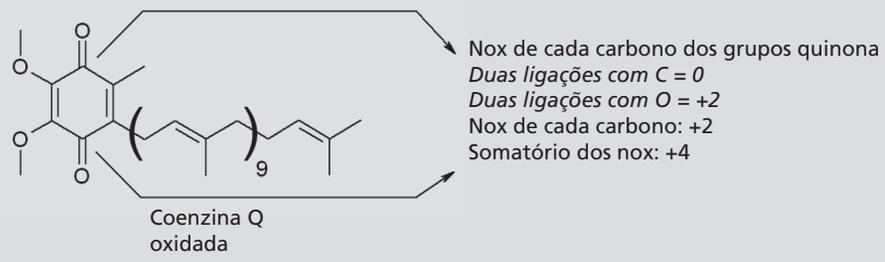
---

**RESPOSTA COMENTADA**

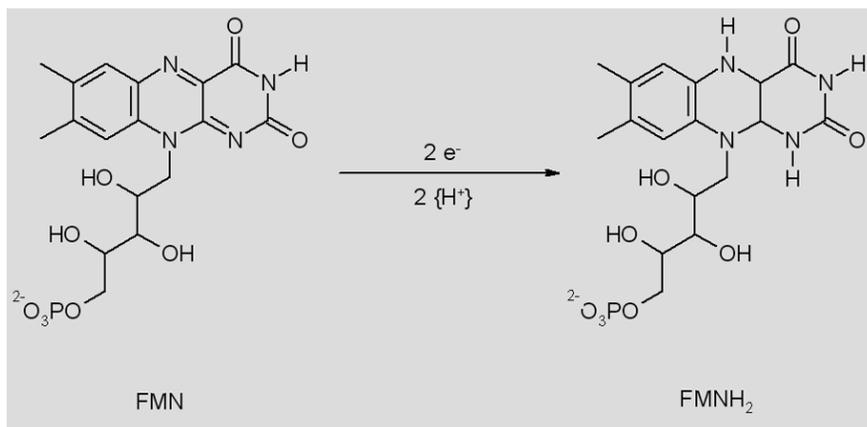
A coenzima Q sofre redução pelo NADH, que transfere dois elétrons. Então, podemos concluir que o NADH é o agente redutor (promove a redução da coenzima Q), ao mesmo tempo que se oxida a NAD+.



Como o número de elétrons tem que ser igual dos dois lados da equação, e como já vimos que o NADH transfere dois elétrons, então a coenzima Q terá que recebê-los, e a variação do seu **nox** terá que ser de -2. Vamos agora calcular os valores de **nox** dos átomos de carbono da coenzima Q que são modificados neste processo:

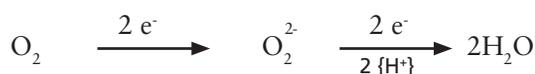


Esse processo não é direto, ou seja, os elétrons e os equivalentes ácidos não são transferidos diretamente do NADH para a coenzima Q. Eles são transferidos primeiramente para a flavina mononucleotídeo (FMN), reduzindo-o a FMNH<sub>2</sub>, que então reduz a coenzima Q. Em um processo semelhante, o *complexo II*, ou seja, a *succinato desidrogenase* do ciclo de Krebs, transfere dois elétrons e dois equivalentes ácidos do succinato para o FAD, gerando FADH<sub>2</sub>, que, por sua vez, reduz a coenzima Q, formando o fumarato, que prossegue no ciclo de Krebs.



A coenzima Q, devido a sua alta lipofilicidade, é capaz de se difundir pelos fosfolipídeos da membrana interna da mitocôndria, até chegar ao complexo III, que contém duas metaloproteínas, contendo íons ferro (III) ligados a um grupo heme (ver Aula 2), os citocromos b e c<sub>1</sub>. Os elétrons e os equivalentes ácidos são transferidos da coenzima Q, reduzida para o citocromo b, regenerando a coenzima Q oxidada, e em seguida fluem para o citocromo c<sub>1</sub>. Essa metaloproteína, embora fixa na membrana interna, está voltada para a região intermembranar, onde se encontra uma proteína livre (ou seja, não ligada a membranas) denominada citocromo c. Essa proteína, que se encontra em um estado oxidado, liga-se ao complexo III e sofre redução, gerando citocromo c reduzido, que flui pelo espaço intermembranar até o complexo IV.

O complexo IV é um conjunto de metaloproteínas, entre elas o citocromo a e o citocromo a<sub>3</sub>, além de proteínas ligadas a íons cobre. Neste complexo, o citocromo c irá se ligar e transferir elétrons para estas metaloproteínas, que, por sua vez, transferirão elétrons para uma molécula de O<sub>2</sub>, reduzindo-a:

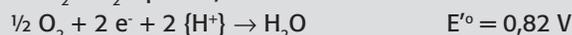




**ATIVIDADE**

**Atende ao Objetivo 3**

3. A cadeia respiratória pode ser resumida como sendo a reação de redução de O<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O pela ação do NADH. Tomando como base as semi-reações:



Calcule a variação de E'<sup>o</sup> e o valor de ΔG'<sup>o</sup> nesta reação.

---

---

---

---

---

---

---

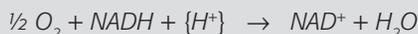
---

---

---

**RESPOSTA COMENTADA**

A equação geral do processo pode ser representada por:



Então o valor de Δ E'<sup>o</sup> será calculado da seguinte forma:

$$\Delta E'^o = 0,82 + 0,32 = 1,14 \text{ V}$$

Já o valor de ΔG'<sup>o</sup>, como vimos na Aula 2, pode ser calculado pela equação:

$$\Delta G'^o = - nF\Delta E'^o$$

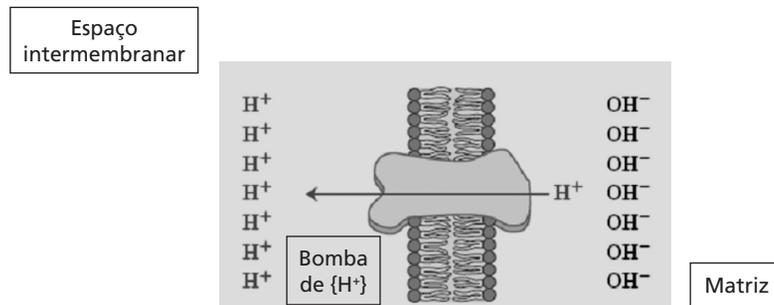
Onde F é a constante de Faraday (96,5 kJ V<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) e n é o número de elétrons transferidos (no caso da reação deste problema, esse valor é igual a 2). Então, para este processo:

$$\Delta G'^o = - 2 \times 96,5 \times 1,14 = - 220 \text{ kJ/mol}$$

Além da redução do O<sub>2</sub> e regeneração do NAD<sup>+</sup>, a cadeia respiratória também é responsável pela produção de ATP. Como isso acontece?

Observe novamente a **Figura 4.6**. Quando os complexos I, III e IV são postos em ação, além de promoverem as reações por eles catalisadas, atuam também como bombas de transporte de {H<sup>+</sup>}, transportando equivalentes ácidos da matriz mitocondrial para o espaço

intermembranar. Com isso, ocorrerá o aumento da concentração de  $\{H^+\}$  nesta região, criando um potencial eletroquímico entre as duas faces da membrana interna da mitocôndria:



**Figura 4.7:** Potencial elétrico ao longo da membrana interna da mitocôndria.

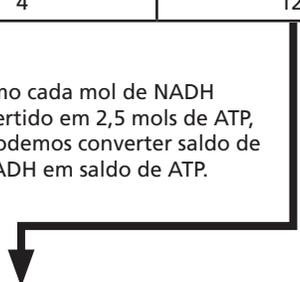
Ao todo, doze equivalentes ácidos são transportados da matriz para o espaço intermembranar: quatro pelo complexo I, quatro pelo complexo III e quatro pelo complexo IV (considerando a redução de uma molécula de  $O_2$ ). Ora, mover íons no sentido da região de menor concentração para a de maior concentração, separando cargas e criando um potencial eletroquímico ao longo de uma membrana, exige fornecimento de energia, já que este não é um processo espontâneo. E de onde vem essa energia? Ora, você, na atividade anterior, calculou a quantidade de energia produzida na reação de redução de  $O_2$  pelo NADH (a reação catalisada pelos complexos da cadeia respiratória). Grande parte dessa energia (cerca de 200 kJ/mol) é utilizada para gerar o gradiente eletroquímico ao longo da membrana interna da mitocôndria!

Mas a história não termina aí, certamente. De alguma forma, esse processo todo tem de gerar energia, para poder manter a célula viva. E, lembrando novamente a Aula 2, nossa “moeda” de energia é o ATP. Então, de alguma forma, a energia gerada na redução do  $O_2$  pelo NADH e utilizada para criar o gradiente eletroquímico tem de ser empregada para a síntese de ATP.

E como isso acontecerá? Ora, na membrana interna existe uma enzima denominada *ATP sintase* (Figura 4.6). Essa proteína possui um canal por onde os equivalentes ácidos retornam à matriz mitocondrial e, ao longo desse processo, a energia que mantinha o gradiente eletroquímico é utilizada para a síntese de ATP. Assim, a ATP sintase transfere a energia do gradiente eletroquímico para as ligações fosfato do ATP, que

será utilizado em diversos processos celulares como fonte de energia. Entretanto, nem toda a energia do gradiente eletroquímico é convertida em ATP, já que parte é empregada em outros processos bioquímicos mitocondriais. Assim, os experimentos mais recentes indicam que cada mol de NADH que entra na cadeia respiratória fornece energia para a produção de 2,5 mols de ATP.

Vamos calcular a produção de energia (ATP) na soma dos processos que vimos até agora (glicólise, ciclo de Krebs e cadeia respiratória):

Processo	Saldo de ATP/GTP gerado	Saldo de NADH/FADH <sub>2</sub> gerado
Glicólise	2	2
Ciclo de Krebs	2	10
<i>Subtotal</i>	4	12
<p>Como cada mol de NADH é convertido em 2,5 mols de ATP, então podemos converter saldo de NADH em saldo de ATP.</p> 		
Cadeia respiratória	30 (1 NADH = 2,5 ATP)	-
<b>Total</b>	<b>34</b>	-

Entretanto, dados experimentais mostram que o rendimento total do processo é um pouco menor, de trinta a trinta e dois mols de ATP por mol de glicose. Isso ocorre por dois motivos:

1. A glicólise ocorre no citoplasma celular, e então o NADH gerado deve ser transferido para a matriz mitocondrial. Esse não é um processo direto e, dependendo do mecanismo de transferência empregado, os dois mols de NADH poderão gerar três ou cinco mols de ATP.
2. A conversão de FADH<sub>2</sub> em ATP é menos eficiente que a de NADH. Cada mol de FADH<sub>2</sub> gerado no ciclo de Krebs fornece 1,5 mol de ATP.



$$E\% = -233,6 \times 100 / -686 = 34\%$$

*Não se esqueça que, na verdade, esse é um processo de transferência da energia gerada por fusão nuclear no Sol, passando pelos vegetais (fotossíntese) e terminando nas suas células!*

## OS DESTINOS DO PIRUVATO: FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA E LÁTICA

Vimos até agora o destino do piruvato formado na glicólise em células capazes de reduzir  $O_2$  na cadeia respiratória. Mas, o que acontecerá na ausência (ou em baixas concentrações) deste aceptor de elétrons?

Para chegarmos nesta história, vamos fazer outra pergunta: você já deve ter reparado que, ao deixarmos uma garrafa de vinho aberta por muito tempo, ele se torna amargo, ou seja, se transforma em vinagre. O que acontece no vinho para que ocorra essa transformação?

Ora, o vinagre, um produto muito utilizado na culinária do mundo inteiro, tem seu nome derivado do termo francês *vinaigre*, ou seja, vinho azedo. E ele é azedo por causa da presença de ácido acético, que é um produto da oxidação do etanol presente no vinho.

Embora o vinagre mais conhecido entre nós seja o de vinho (tinto ou branco), qualquer bebida alcoólica pode fornecer um vinagre. Assim, há vinagres de arroz, de cidra, de mel e do próprio etanol. O produto mais consumido, na verdade, é o chamado agrin, que é formado por 90% de fermentado de etanol e 10% de fermentado de vinho. Há ainda os vinagres aromatizados, em que se adiciona ervas aromáticas ou frutas ao vinagre, deixando-se em maceração por alguns dias. São excelentes para temperar saladas e preparar alguns pratos saborosos.



Joaquim Fernando M. Silva

Vinagres de outras fontes que não o vinho.

Não podemos esquecer o chamado *vinagre balsâmico*, que é um vinagre de sabor agridoce, escuro e de odor bem acentuado. É produzido a partir de uvas bem maduras, mais doces, que depois de secas são prensadas para se obter o suco que será fermentado, após evaporação de parte da água presente em barris de madeira. O vinagre balsâmico original é produzido com uvas da região de Módena (Itália), e deve ser maturado por, no mínimo, dez anos!

Em uma antiga pintura, três grandes mestres da China provam o vinagre de um jarro, e cada um tem uma reação diferente. O vinagre, aqui, representa a Essência da Vida. O primeiro deles, Confúcio, tem uma expressão austera, já que ele acreditava que a vida presente dos homens na Terra se encontrava em desarmonia com o passado e com o Caminho dos Céus. O segundo deles, Buda, tem uma expressão amarga, pois para ele a vida era amarga por causa dos desejos que levam ao sofrimento, e o mundo um lugar cheio de armadilhas, ilusões e dor. Já o terceiro personagem, Lao Zi, autor do mais antigo livro do Taoísmo, sorri, pois para ele a harmonia natural existente entre Céu e Terra pode ser encontrada por todos a qualquer momento, sendo a Terra um reflexo do Céu, e regida pelas mesmas regras. O mundo, para ele, não é um local de armadilhas, mas um professor de lições valiosas.

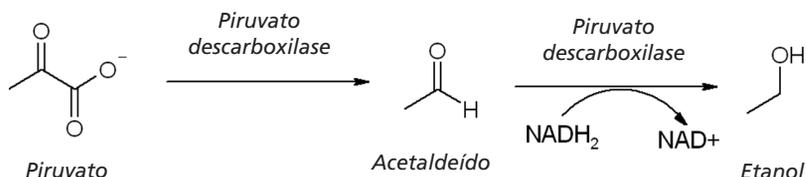
O etanol é o principal produto de *fermentação* da glicose em certos organismos, servindo tanto para uso recreacional nas chamadas bebidas alcoólicas, como também como matéria prima fundamental da indústria de transformações químicas, material de uso hospitalar e como biocombustível.



Figura 4.8: Planta de produção industrial de etanol.

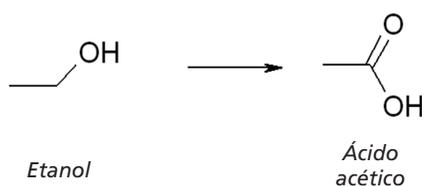
O consumo de bebidas alcoólicas é um hábito do ser humano que o acompanha há milênios, ainda que seja o responsável por inúmeros casos de acidentes graves ou fatais, além de crimes hediondos. Muitos poetas e artistas empregam essas bebidas para entrarem em um estado mental alterado, que facilitaria a expressão de seus dons artísticos. Uma das bebidas mais utilizadas pelos poetas no século XIX foi o absinto, que acabou sendo proibido em inúmeros países devido ao seu alto teor alcoólico. No filme *Eclipse de uma paixão*, estrelado por um Leonardo di Caprio ainda muito jovem, é narrada a história da relação de dois poetas franceses, Paul Verlaine e o genial Arthur Rimbaud. Nesse filme, em diversas cenas, é possível ver os poetas utilizando o absinto em suas confraternizações.

A fermentação é um processo anaeróbico de produção de energia realizado por diversos microorganismos. No caso da fermentação alcoólica, a glicose é convertida em piruvato na glicólise e, em seguida, este é descarboxilado, formando acetaldeído, que é reduzido pelo NADH, gerando etanol:

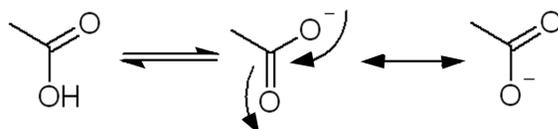


É este processo que gera o etanol presente nas bebidas alcoólicas como o vinho e a cerveja. Veja que nesta reação ocorre a regeneração do NAD<sup>+</sup> que havia sido reduzido na glicólise, e que não há produção de ATP nesta fase. Assim, a produção de ATP em organismos que produzem etanol por fermentação é de duas moléculas por cada molécula de glicose metabolizada, sendo, então, um processo menos eficiente de produção de energia que o ciclo de Krebs e a cadeia respiratória.

Esse mesmo etanol é convertido por bactérias dos gêneros *Acetobacter* e *Gluconobacter* em ácido acético em um processo aeróbico (na presença de O<sub>2</sub>, como depois de abrir a garrafa de vinho):



Outro processo de fermentação muito conhecido é o da fermentação láctica, que leva à produção de iogurte. Neste processo anaeróbico, o ácido pirúvico é reduzido pelo NADH em ácido láctico:



Esta reação também ocorre nos nossos músculos, quando eles são submetidos a um esforço intenso, e o aporte do  $O_2$  não é suficiente para que todo o piruvato seja aproveitado na respiração celular.

Você pode preparar iogurte em casa ou com seus alunos, a receita é simples e será um bom ponto de partida para discutir ácidos carboxílicos com seus futuros alunos!

## ÁCIDO ACÉTICO

Agora, vamos retornar ao ácido acético. Será que só serve para fazer vinagre?

O ácido acético, além de seu uso culinário, também é muito utilizado como matéria-prima na indústria química. Quando está isento de água, é denominado de ácido acético glacial, por se solidificar a baixas temperaturas (seu ponto de fusão é de  $16,5\text{ }^\circ\text{C}$ ), formando cristais brilhantes e transparentes como o gelo.

O uso industrial do ácido acético inclui a produção de polímeros como o PET (politereftalato de etila), usado na fabricação de garrafas de refrigerantes e hoje um grande problema ambiental, o PVA (poliacetato de vinila), empregado como cola de madeira, na obtenção de acetato de celulose (produção de películas fotográficas) e de diversos solventes orgânicos, como o acetato de etila e o acetato de isoamila (óleo de banana). O consumo mundial de ácido acético é estimado em 6,5 milhões de toneladas por ano.



Garrafas PET

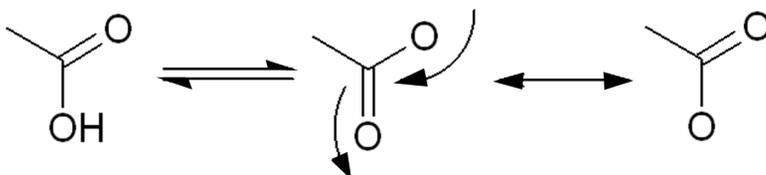


Poliacetato de vinila (PVA)

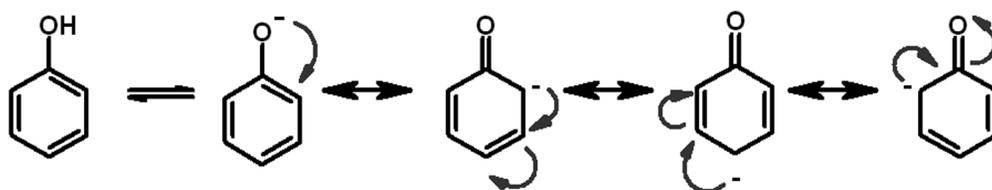
**Figura 4.9:** Usos industriais do ácido acético.

Fonte: [www.sxc.hu](http://www.sxc.hu)

O ácido acético é um ácido carboxílico considerado relativamente forte ( $pK_a = 4,75$ ), embora possa ser considerado fraco em comparação com ácidos inorgânicos como o HCl ( $pK_a = -7,0$ ). Sua acidez, como a dos demais ácidos carboxílicos, se deve à estabilização da base conjugada (íon acetato) por ressonância, ou seja, pela distribuição do par eletrônico (oriundo da quebra da ligação O-H) entre os dois átomos de oxigênio do grupamento carboxilato:



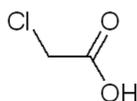
Isso explica por que os ácidos carboxílicos são ácidos mais fortes que os fenóis e que os alcoóis. No caso dos fenóis, apesar do maior número de formas de ressonância, em três delas a carga negativa se localiza em um átomo de menor eletronegatividade que o oxigênio:



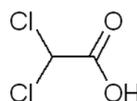
Já nos alcoóis, não ocorre dispersão da carga, o que faz com que esta permaneça localizada no átomo de oxigênio:



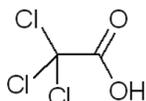
Os derivados halogenados de ácidos carboxílicos possuem muitas aplicações em síntese orgânica também. O ácido monocloraacético, por exemplo, é empregado na síntese de inseticidas e do corante índigo. O uso destes compostos deve ser realizado com extrema cautela, pois são muito corrosivos.



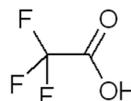
Ácido cloroacético  
 $pK_a = 2,85$



Ácido dicloroacético  
 $pK_a = 1,48$

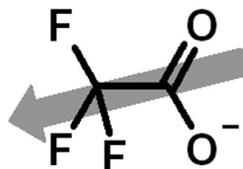


Ácido tricloroacético  
 $pK_a = 0,64$



Ácido trifluoroacético  
 $pK_a = 0,20$

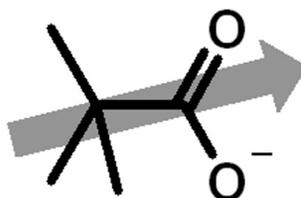
Esses ácidos, como podemos ver, possuem maior acidez que o ácido acético, o que implica dizer que suas bases conjugadas são mais estabilizadas que o íon acetato. Isso ocorre devido ao efeito indutivo de atração de elétrons (I-) dos átomos de halogênios, que distribuem a carga concentrada no grupo carboxilato:



A seta representa o vetor do momento de dipolo.

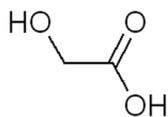
Por sua vez, o ácido pivalico, onde o grupamento metila do ácido acético foi substituído pelo grupamento *t*-butila, apresenta  $pK_a = 5,03$ .

A menor acidez desse ácido pode ser atribuída ao efeito indutivo doador de elétrons (I+) dos grupamentos metila, o que aumenta a densidade eletrônica no íon carboxilato, diminuindo sua estabilidade:

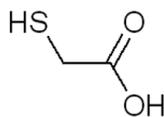


A seta representa o vetor do momento de dipolo.

Outros derivados importantes do ácido acético são o ácido glicólico e o ácido tioglicólico:

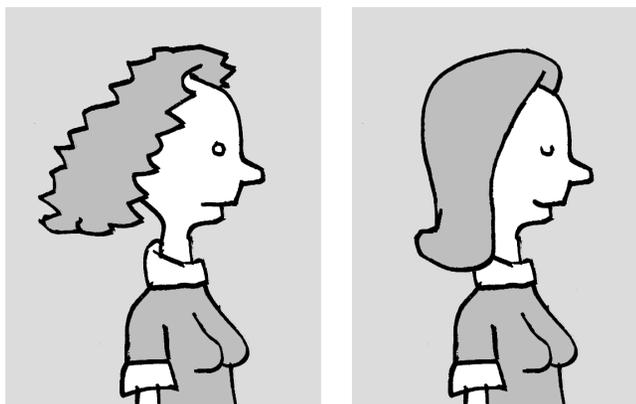


Ácido glicólico



Ácido tioglicólico

O ácido glicólico é um hidroxiácido, empregado em produtos cosméticos para *peeling*, devido a sua alta penetrabilidade cutânea, melhorando a aparência e a textura da pele. O ácido tioglicólico é empregado como depilador químico e também em permanentes, por romper as pontes dissulfeto presentes nas proteínas do cabelo, permitindo o alisamento do fio.

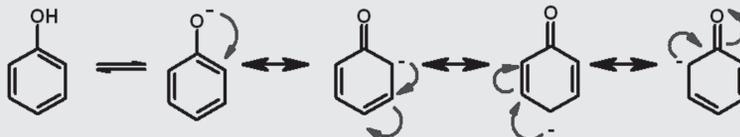


Como é comum entre todos os compostos que apresentam grupo tiol (SH), ele possui um odor forte e desagradável. Esse é um ótimo exemplo de como a química está diretamente relacionada com o nosso dia-a-dia!

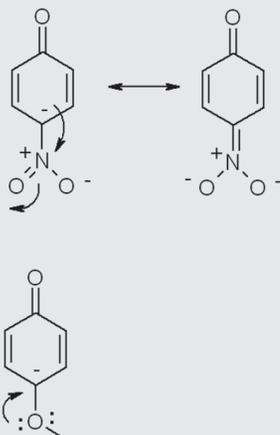


**RESPOSTA COMENTADA**

Vamos analisar novamente a reação de dissociação do fenol e as formas de ressonância do fenolato, sua base conjugada:



Ora, nas formas de ressonância do fenolato podemos observar que parte da densidade eletrônica do oxigênio aniônico é distribuída pelos átomos de carbono nas posições 2, 4 e 6 do anel aromático. Como já discutimos anteriormente, quanto maior for a dispersão de carga na base conjugada, maior será a sua estabilidade e, conseqüentemente, maior a acidez do ácido que a gerará. Se o 4-nitrofenol tem um valor de  $pK_a$  menor que o do 4-metoxifenol, isto significa que ele é o mais ácido dos dois, e, logicamente, sua base conjugada é então mais estável que a do 4-metoxifenol. Como os dois substituintes estão localizados na posição 4, vamos analisar os efeitos desses grupos na forma de ressonância onde a carga negativa se localiza nesta posição:



O grupo nitro possui efeito indutivo de retirar elétrons, já que o átomo de nitrogênio é mais eletronegativo que o de carbono, deslocando para ele a densidade eletrônica. Além disso, também reduz a densidade eletrônica do anel aromático por efeito de ressonância, já que a carga negativa pode ser dispersa dentro do grupo nitro, o que gera mais uma forma de ressonância. Isso significa que a carga está mais dispersa e, portanto, a base conjugada é mais estável. Já o grupo metoxi, apesar de também possuir um efeito indutivo de diminuir a densidade eletrônica do anel, devido a sua maior eletronegatividade, ele possui um efeito de ressonância de doar elétrons para o anel,

*aumentando a densidade eletrônica deste e, com isto, diminuindo a estabilidade da base conjugada do 4-metoxifenol.*

## SABÕES E DETERGENTES

Uma aplicação muito importante dos ácidos carboxílicos é na fabricação dos sabões. Mas o que é um sabão?

Sabões são sais de ácidos carboxílicos de cadeia longa (os chamados ácidos graxos). Esses sais possuem um caráter misto em termos de solubilidade em água: por possuírem uma cadeia hidrocarbônica longa, esta tende a ser insolúvel em água, mas capaz de interagir com espécies apolares, como gorduras e outras que denominamos comumente de “sujeira”. Por outro lado, possuem também uma região polar, que é o grupamento ácido carboxílico ionizado (carboxilato), capaz de interagir com moléculas de água. Assim, as moléculas de sabão podem interagir tanto com água como com gorduras, levando à dispersão destas naquele solvente, ou seja, proporcionando aquilo que chamamos de “limpeza”.



Joaquim Fernando M. Silva

**Figura 4.10:** Sabão de coco.

Os sabões, uma vez em solução aquosa, formam as chamadas micelas. Micelas são estruturas em que várias moléculas de sabão se agregam, formando uma estrutura esférica. No interior dessa esfera se localizam as cadeias hidrocarbônicas do sabão, juntamente com as gorduras, interagindo entre si através de *interações de van der Waals*; por outro lado, os grupos carboxilato ficam na superfície da micela, voltados para o solvente (água), e interagindo com este através de interações do tipo ligação de hidrogênio e íon-dipolo.



#### Interações de van der Waals

Interações fracas existentes entre dipolos induzidos em uma estrutura hidrocarbônica. Embora cada interação destas seja fraca, em uma cadeia hidrocarbônica longa podem ocorrer inúmeras dessas interações, cujas forças se somam e sobrepõem até mesmo interações fortes como as ligações hidrogênio.

A formação da micela minimiza a repulsão entre as cadeias hidrocarbônicas e as moléculas de água, e permite a dispersão da gordura no ambiente aquoso. Entretanto, as micelas só se formam a partir de uma determinada concentração de sabão em água, a chamada concentração micelar crítica (CMC). Abaixo dela, as moléculas de sabão encontram-se isoladas no meio aquoso.

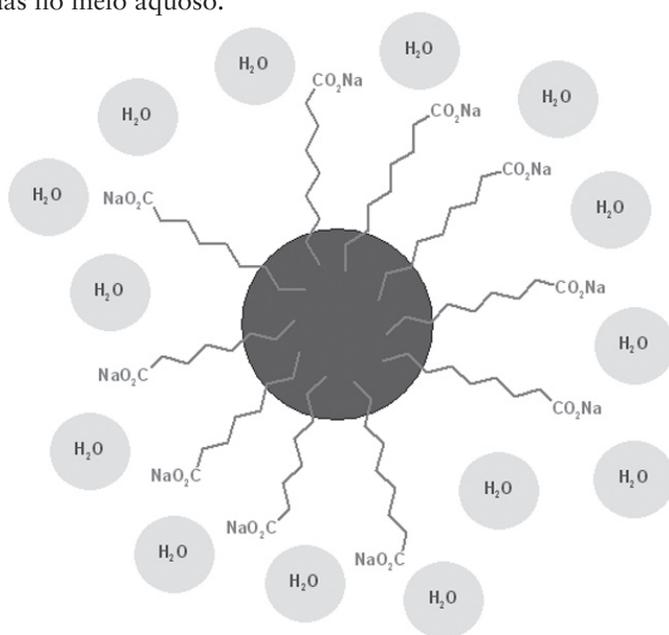
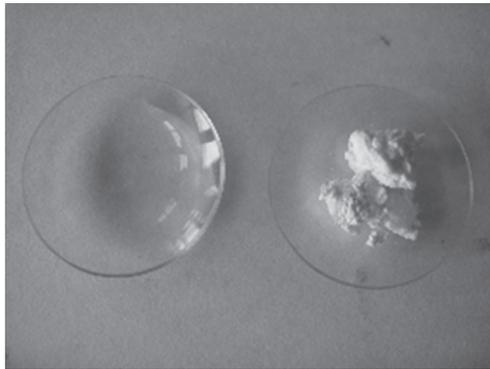
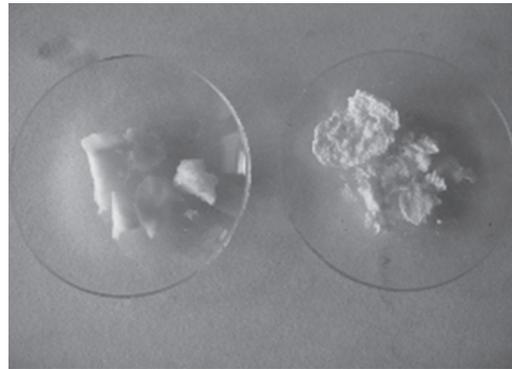


Figura 4.11: Esquema de uma micela.

Os sabões são preparados por hidrólise de triglicerídeos com bases como o hidróxido de sódio ou de potássio. Triglicerídeos são ésteres de ácidos graxos com glicerol, e a hidrólise em meio alcalino gera sabão (sal de ácido graxo) e glicerina (glicerol). Os triglicerídeos empregados são de origem animal ou vegetal, podendo ser denominados de óleos (quando líquidos) ou gorduras (quando sólidos). Assim, o sabão de coco, por exemplo, vem da hidrólise da gordura de coco. O uso de hidróxido de sódio gera sabões sólidos, enquanto que o hidróxido de potássio fornece sabões pastosos.



Óleo e sabão de buriti



Gordura e sabão de cupuaçu

Joaquim Fernando M. Silva

**Figura 4.12:** Óleos, gorduras e sabões.

E os sabonetes? Sabonetes são sabões que tiveram seu pH ajustado ao pH da pele, para não agredi-la, aos quais se adiciona perfume, corante e outros aditivos, como creme hidratante ou glicerina. Atualmente, fazer sabonetes artesanais é uma atividade que pode reforçar o orçamento doméstico, e os materiais necessários podem ser encontrados em diversas lojas especializadas. Essa pode ser uma atividade didática para você fazer com seus alunos e contextualizar a Química no cotidiano deles!

Os ácidos graxos que são utilizados para a obtenção de sabões são sintetizados nos organismos vivos a partir da acetil coenzima A (acetil CoA), gerada na etapa anterior ao início do ciclo de Krebs, quando o piruvato sofre ação da piruvato desidrogenase. Assim, os ácidos graxos são compostos de armazenamento da energia estocada na molécula de glicose: quando nossas células estão produzindo ATP suficiente para manterem-se vivas, e se tivermos excesso de glicose gerando acetil CoA, este, em vez de ser utilizado no ciclo de Krebs para produzir mais ATP, é desviado para a produção de ácidos graxos, e assim armazenar a energia contida na glicose. Ou seja: nossas “gordurinhas” são uma forma de estocagem de energia da fusão nuclear que ocorre no Sol! Quando for necessário, esse estoque será utilizado para regenerar acetil CoA e produzir energia através do ciclo de Krebs e da fosforilação oxidativa.

Você já lavou a sua mão com sabão depois de escrever no quadro negro com giz? Se usou realmente sabão, deve ter notado que não ocorreu formação de espuma, mas se tiver utilizado *detergente*, aí sim, formou espuma e sua mão deve ter ficado livre dos resíduos de giz. Qual a diferença entre sabão e detergente então?

Enquanto sabões são sais de ácidos carboxílicos, detergentes são sais de ácidos sulfônicos. E enquanto os sais de ácidos carboxílicos com íons divalentes e trivalentes ( $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , por exemplo) são insolúveis em água, os sais de ácidos sulfônicos destes mesmos íons são solúveis. Assim, os detergentes são capazes de produzir espuma mesmo empregando-se *águas duras*, isto é, águas ricas em íons metálicos como cálcio, magnésio e ferro.

Os detergentes, ao contrário dos sabões, são de origem sintética. Muitos detergentes causam problemas ambientais, por serem lançados em cursos de rios, levando à formação de espumas; assim, é importante haver o tratamento de resíduos de indústrias de forma a diminuir a degradação do meio ambiente. Também é importante o uso de detergentes biodegradáveis, que são sais de alquilbenzenosulfonatos lineares. Os microorganismos presentes no ambiente são capazes de oxidar essas cadeias lineares, ou seja, promovem a biodegradação desses detergentes, enquanto que os de cadeia ramificada não são oxidados, permanecendo no ambiente, contaminando-o.

Sabões e detergentes são denominados tensoativos aniônicos, porque em ambos o grupo polar é um ânion (carboxilato ou sulfonato). Existem outros tipos de tensoativos: os catiônicos, que possuem como grupo polar um nitrogênio quaternário (sal de amônio quaternário), os anfóteros ou betaínicos, que possuem dois grupos ionizados, um aniônico e outro catiônico, e os não-iônicos, que são poliálcoois, como os polietilenoglicóis (PEG).

Detergentes e outros tensoativos também são empregados na formulação de produtos de higiene. Os xampus, por exemplo, são soluções de alquilsulfonatos e alquilsulfatos, como o laurilsulfato de sódio; já os xampus infantis empregam tensoativos anfóteros, porque estes não irritam a mucosa ocular (“não arde o olho”, como dizia uma propaganda desse tipo de produto). Os condicionadores empregam tensoativos catiônicos, que irão interagir com os grupamentos aniônicos presentes na proteína do cabelo (queratina), levando, assim, a um efeito anti-estático, facilitando o penteado. Materiais para preparação de xampus e condicionadores também podem ser encontrados facilmente em lojas especializadas.

## ATIVIDADE FINAL

### Atende ao Objetivo 6

Leia as reportagens a seguir.

#### Reportagem 1

##### **Jornalista leva duas horas e meia para chegar ao Rio**

Publicada em 23/5/2007 às 13h27m

Cristina Massari - O Globo Online

Toda vez que demoro mais de 40 minutos para contornar o quarteirão na saída do meu prédio, em Santa Rosa, para pegar a via de acesso à Ponte Rio-Niterói, penso logo: Hoje vai ser um dia daqueles. Quando a ponte engarrafa por algum problema sério, geralmente envolvendo algum caminhão desgovernado durante a madrugada ou início da manhã, nós, que trabalhamos no Rio e atravessamos a Baía diariamente de carro sofremos por, no mínimo, duas horas e meia dentro do carro...

Nestas quase duas horas meia, enquanto eu observava da janela as bolhas de sabão ao longo de toda a pista e os montinhos de espuma que se acumulavam no canto da mureta lá pelo vão central... Pelo caminho vimos meia dúzia de funcionários da Ponte S/A com vassouras comuns e pás nas mãos. Doce ilusão.... pensei. Mas, qual seria a solução para resolver o problema? Usar rodos gigantes? Como fazer o trabalho se há dezenas de milhares de carros para passar por ali? Chamar os bombeiros e jogar uma super-ducha de água para lavar a pista? Imaginei. – Não, vai fazer muita espuma, ponderamos. – E se jogarem essa espuma na Baía, pode causar um desastre ecológico (ai meu Deus, a coisa pode se complicar).

#### Reportagem 2

##### **De óleo para sabão**

(<http://acao.globo.com/Acao/0,23167,GTS0-3776-137710,00.htm>)

Outra iniciativa também encontrou na cozinha o caminho para ajudar muita gente: o reaproveitamento do óleo de cozinha.

Existe uma pergunta que fica sem resposta para milhares de donas de casa. O que fazer com o óleo que sobra depois de usado? Veja a solução inteligente que uma ONG de Santo André, na Grande São Paulo, adotou para dar renda a quem precisa e ainda preservar a natureza.

“Nós pegamos o óleo de cozinha para evitar o descarte no meio ambiente. Um litro de óleo pode poluir um milhão de litros de água”, explica um voluntário...

“Nós descobrimos através de uma pesquisa que só na cidade de Santo André mais de 250 toneladas de óleo vegetal usado são despejados todos os meses no nosso solo, nos nossos rios, por si só já é um grande desastre ambiental. Nós retiramos um resíduo altamente poluente do meio ambiente, esse resíduo passa a ser uma ferramenta muito importante de inclusão social, porque conseguimos gerar emprego e renda para população de baixa renda, para produzir um produto chamado sabonete ecológico ou sabão ecológico. Esse sabão é um exemplo prático de consumo consciente, como as pessoas podem consumir alguma coisa e ter um benefício maior, além do produto. Em uma só ação a gente consegue fazer inclusão social, preservar o ambiente urbano e incentivar o consumo consciente”, explica o coordenador geral do projeto, Eduardo Maki.

“Depois que comecei a trabalhar aqui, eu comecei a respeitar mais o meio ambiente, comecei a não jogar mais lixo na rua, tipo, óleo, não jogar na pia mais”, diz Jaqueline Silva, de 19 anos.

Vamos exercitar mais uma vez a abordagem CTSA (conforme vimos na Aula 2) para o ensino de Química. Baseado nas reportagens e nos conteúdos discutidos nesta aula, proponha um roteiro usando o tema “Sabão e Ecologia” para um curso de Química em nível de Ensino Médio. Escolha os conteúdos teóricos a serem abordados, e como poderia ser feita uma abordagem interdisciplinar do tema.

Lembre-se, novamente, que a nossa proposta é levar o futuro cidadão a empregar os conhecimentos científicos para compreender e modificar a sociedade em que vive, e preservando o meio ambiente!

#### **RESPOSTA COMENTADA**

*Mais uma vez, não há uma resposta única. Uma proposta que pode ser bem interessante é a discussão dos processos de combustão, discutindo sua importância para a produção de energia na sociedade (combustão dos combustíveis fósseis) e traçando um paralelo com*

*a produção de energia nos organismos vivos. Você pode realizar um experimento de variação de peso de um material antes e depois da combustão (por exemplo, um pedaço de madeira ou um torrão de açúcar) e também pode falar dos experimentos de Lavoisier, Scheele e Priestley que levaram à descoberta do oxigênio, à derrubada da teoria do flogisto e ao início da Química Moderna. Com certeza, haveria espaço para uma discussão sobre efeitos ambientais de diversos processos de combustão, como a queima em lixões (aproveite para discutir aspectos sociológicos relacionados aos trabalhadores desses lixões) e o uso de combustíveis renováveis (assim você pode discutir aspectos relacionados ao trabalhador rural).*

## RESUMO

Os organismos heterotróficos utilizam a sacarose, carboidrato formado nos vegetais no processo de fotossíntese, como fonte de energia. A sacarose é hidrolisada em glicose e frutose, que entram na via metabólica denominada glicólise, gerando, ao final desse processo, dois mols de piruvato, dois mols de NADH e dois mols de ATP a partir de um mol de glicose. O piruvato pode ter dois destinos diferentes:

1. Respiração celular, em organismos capazes de utilizar  $O_2$  como acceptor final de elétrons, reduzindo-o e gerando  $H_2O$ . Nesse processo, o piruvato é convertido a acetil CoA por ação da piruvato desidrogenase, que por sua vez entra no ciclo de Krebs. Ao longo desse ciclo, oito mols de NADH, dois mols de  $FADH_2$  e dois mols de GTP são sintetizados. O NADH e o  $FADH_2$  entram na cadeia respiratória levando, ao final, à transferência de elétrons (redução) para o oxigênio. Nesse processo, ocorre também a formação de um potencial eletroquímico ao longo da membrana interna da mitocôndria, que é utilizado para a produção de ATP.
2. Fermentação, que pode ser alcoólica ou láctica, em função da conversão do piruvato a etanol ou ácido láctico, respectivamente. Nesse processo, ocorre a regeneração do  $NAD^+$  sem formação adicional de ATP, sendo, assim, menos eficiente em termos de produção de energia que a cadeia respiratória.

O piruvato pode ainda gerar ácidos carboxílicos, seja na oxidação do etanol a ácido acético, seja na formação de ácidos graxos a partir de acetil CoA. A acidez dos

ácidos carboxílicos e de outros ácidos, como os fenóis, é determinada por fatores estruturais como efeitos indutivos e de ressonância.

Os ácidos graxos podem ser empregados para a obtenção de sabões, que possuem a capacidade de interagir tanto com a água como com materiais de natureza lipídica, através da formação de micelas. A capacidade de solubilização promovida pelos sabões pode ser comprometida pelo uso de águas ricas em sais di- e trivalentes (água dura). Esse fenômeno não ocorre com o uso de detergentes, que são sais de ácidos sulfônicos.



# Óxidos, superóxidos e peróxidos

AULA

# 5

## Meta da aula

Descrever os processos de formação de óxidos, superóxidos e peróxidos metálicos e lipídicos e a importância desses compostos na saúde humana e nos processos industriais.

## objetivos

Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. empregar a análise titulométrica de neutralização para o controle de qualidade de alimentos;
2. analisar a estrutura eletrônica do oxigênio;
3. empregar a análise titulométrica de oxirredução para o controle de qualidade de alimentos;
4. calcular a variação de  $\Delta G$  e de energia livre em uma reação de oxirredução catalisada por uma enzima;
5. propor a estrutura eletrônica de óxidos covalentes;
6. balancear as equações de um processo industrial que envolva reações de oxirredução;
7. propor uma atividade didática interdisciplinar a partir da reatividade dos óxidos.

## Pré-requisito

Aulas do curso de Química II.

## INTRODUÇÃO

Na aula anterior, discutimos, entre vários assuntos, os sabões. Vimos que eles são sais de ácidos carboxílicos de cadeia longa, que, por sua vez, são produzidos por animais e vegetais a partir da acetil CoA, e possuem uma função de reserva de energia nos organismos vivos. Esses ácidos carboxílicos são armazenados na forma de triglicerídeos (ésteres de ácidos graxos e glicerol), formando a gordura que se acumula no tecido adiposo, gerando a famosa “barriguinha”...

Na nossa sociedade moderna, o acúmulo de gordura no organismo é combatido pelos profissionais de saúde, por ser responsável por diversas doenças, especialmente as cardíacas. Além desse fator importantíssimo, há uma “indústria da beleza” que preconiza que todos devem ser magros, o que envolve, para muitos, sacrifícios dietéticos que podem ser prejudiciais à saúde. Esse modelo atual de beleza, que ajuda a vender inúmeros produtos e serviços no mundo todo, contrasta fortemente com modelos de outras épocas. Vejamos, por exemplo, a imagem a seguir:



**Figura 5.1:** Vênus de Willendorf.

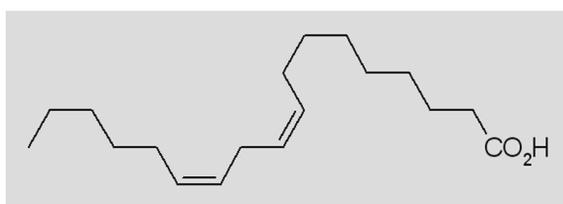
Fonte: [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Venus\\_von\\_Willendorf\\_01.jpg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Venus_von_Willendorf_01.jpg)

Essa estatueta, assim como dezenas de outras semelhantes, foi encontrada na região de Willendorf, na Áustria, esculpida por um artesão do período Paleolítico, por volta de 25000 a.C. Veja que o modelo de beleza, nessa sociedade, é o de uma matrona robusta, capaz de gerar e amamentar muitos filhos, o que era vital para garantir a continuidade daquela sociedade.

Uma mulher assim era capaz, por exemplo, de resistir mais ao frio e de fornecer um leite com maior conteúdo lipídico para seus filhos. Isso garantiria, então, a propagação dos genes dos indivíduos mais aptos da sociedade.

## ALIMENTOS E LIPÍDEOS

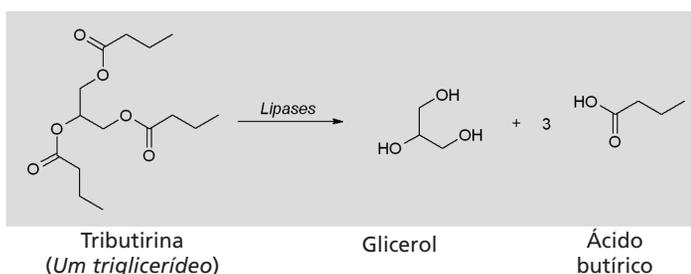
Uma dieta bem equilibrada sempre deve incluir lipídeos em quantidades controladas, especialmente os insaturados, que não somos capazes de sintetizar. Existem diversas fontes desses lipídeos, como leite, manteiga, óleos vegetais, peixes, nozes... O óleo de girassol, por exemplo, é rico em ácido linoléico:



Ácido linoléico

Entretanto, é fundamental um bom controle de qualidade desses alimentos. Os óleos vegetais e a manteiga, por exemplo, podem estar rançosos. Isso significa que ocorreu uma degradação desse material lipídico, que pode ser de dois tipos: o ranço hidrolítico e o ranço oxidativo.

Vamos falar primeiro do ranço hidrolítico: nos óleos, nas manteigas e na maioria dos alimentos, os ácidos graxos não se encontram na forma livre, mas na forma de ésteres de glicerol, também denominados triglicerídeos. Se o alimento sofrer uma contaminação microbiana, os microorganismos liberarão enzimas denominadas *lipases*, que degradam os triglicerídeos em ácidos graxos e glicerol. No caso da manteiga, por exemplo, teremos a formação de ácido butírico, que é o nome comercial do ácido butanóico. Esse nome vem do latim *butyrum*, que significa "manteiga".





mas sim a acidez total). Ora, se foram consumidos 0,85 mL de uma solução 0,12 mol/L desse álcali, então:

$$1000 \text{ mL} - 0,12 \text{ mol}$$

$$0,85 \text{ mL} - n$$

$n = 0,12 \times 0,85 / 1000 = 0,000102 \text{ mol} = 0,102 \text{ mmol}$  de NaOH consumidos.

Isso significa que nos 5 g de manteiga analisados havia 0,102 mmol de ácido. Em 100 g, teremos então:

$$5 \text{ g} - 0,102 \text{ mmol}$$

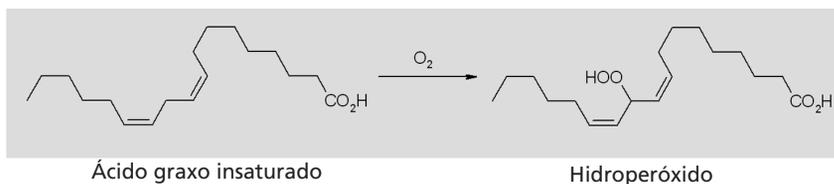
$$100 \text{ g} - \text{Teor}\%$$

$$\text{Teor}\% = 100 \times 0,000102 / 5 = 2,04 \text{ mmol}\%$$

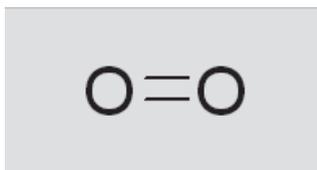
Como esse teor é inferior ao máximo permitido pela legislação, então a manteiga está aprovada para uso quanto ao quesito analisado.

As agências governamentais e os ministérios são responsáveis pela elaboração de manuais técnicos, descrevendo os métodos de análise e valores máximos ou mínimos permitidos de um determinado componente em alimentos, medicamentos, bebidas, entre outros produtos. Esses valores podem variar em função da sensibilidade da técnica empregada.

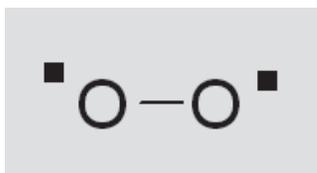
O outro tipo de ranço que deve ser analisado em um alimento é o oxidativo. Ele irá ocorrer em lipídeos contendo ácidos graxos insaturados, como o ácido linoléico, os chamados *PUFA* (do inglês *polyunsaturated fatty acids*, ácidos graxos poli-insaturados), que sofrerão uma oxidação por ação do oxigênio. Os produtos dessa reação são hidroperóxidos, que, em seguida, passam por diversas reações de degradação, gerando produtos que alteram as propriedades organolépticas dos alimentos.



Vamos observar como essa oxidação ocorre. Porém, antes, vamos pensar na estrutura do oxigênio que respiramos. É comum encontrarmos a estrutura do  $O_2$  como sendo:



Entretanto, essa representação não está correta. A melhor forma de descrever o oxigênio que respiramos é como um birradical, contendo dois elétrons desemparelhados. Essa espécie é denominada *oxigênio triplete*:



### ATIVIDADE

#### Atende ao Objetivo 2

2. O oxigênio, no seu estado fundamental, possui dois elétrons desemparelhados. Utilizando a teoria dos orbitais moleculares (veja, por exemplo, a Aula 11 de Química III), explique por que essa estrutura possui menor energia que aquela em que esses dois elétrons se encontram emparelhados.

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---



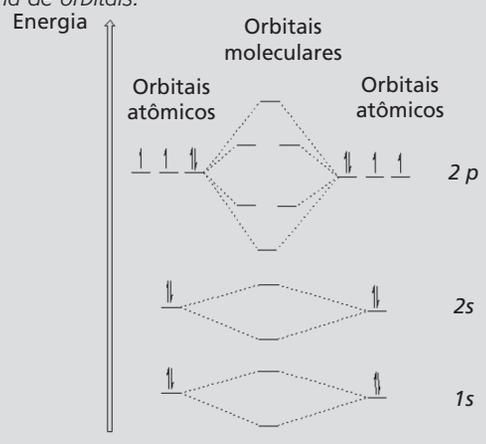
---



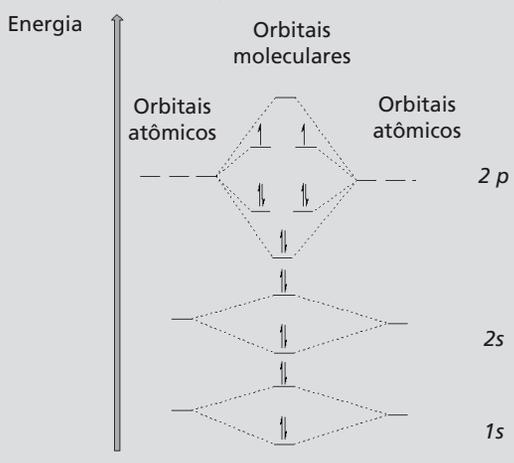
---

**RESPOSTA COMENTADA**

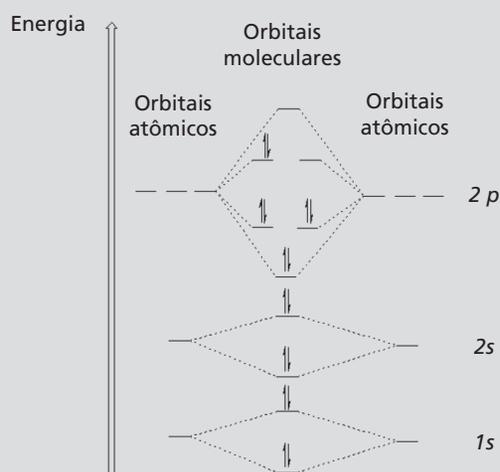
Segundo a teoria dos orbitais moleculares (TOM), ocorre uma combinação dos orbitais atômicos para formar orbitais moleculares, em número igual ao de orbitais atômicos combinados, que devem ser preenchidos segundo a regra de Hund. Assim, teremos o seguinte diagrama de orbitais:



Agora, vamos preencher os orbitais moleculares com os 16 elétrons (8 de cada átomo de oxigênio):



Nessa distribuição, ao obedecermos à regra de Hund, precisamos manter dois elétrons desemparelhados nos orbitais ocupados de maior energia. Se os emparelhássemos, estaríamos chegando a um estado excitado da molécula de  $O_2$ , em que dois orbitais de mesma energia encontram-se em um estado de preenchimento inapropriado, em que um estaria vazio e o outro cheio:

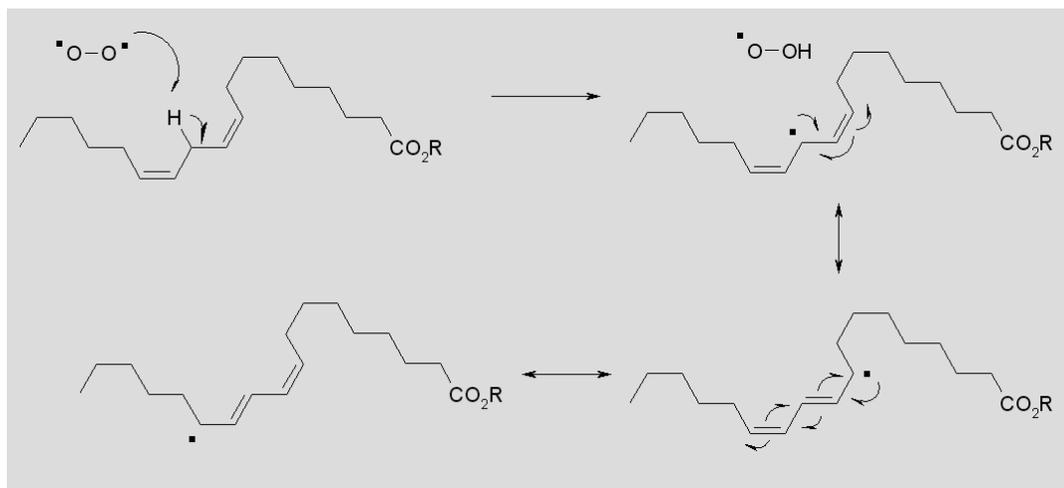


Essa é a situação que encontramos no oxigênio singlete, um estado excitado do  $O_2$ , obtido por irradiação do  $O_2$  tripleto com luz ultravioleta.

GVB x TOM: Em Química I, você conheceu uma teoria relacionada à ligação química chamada GVB. Essa é uma teoria diferente da TOM, muito empregada, por exemplo, em livros de Química Orgânica. Você talvez se pergunte: qual a mais verdadeira? Na verdade, ambas são teorias, modelos para explicar a realidade, e são frutos do nosso exercício intelectual, e mesmo duas teorias excludentes podem explicar ou prever corretamente um determinado fenômeno. Entretanto, isso também não significa que todas as teorias são igualmente válidas. Por exemplo, existem diversos problemas com a TOM que necessitam de uma "correção", usando propostas das teorias VB (do inglês *valence bond*, ligação de valência), ainda que isso não fique explícito, como acontece nos livros já mencionados.

Uma vez que contém elétrons desemparelhados, o  $O_2$  terá uma reatividade típica de um *radical livre*, ou seja, uma espécie deficiente em elétrons (eletrofílica), já que a última camada eletrônica de cada átomo de oxigênio se encontra incompleta. Sendo composto por átomos muito

eletronegativos e ao mesmo tempo deficientes em elétrons, o  $O_2$  tenderá a reagir com lipídeos e outras espécies capazes de doar um radical hidrogênio, formando um radical hidroperoxil e convertendo a estrutura do lipídeo em um radical livre estabilizado por ressonância:

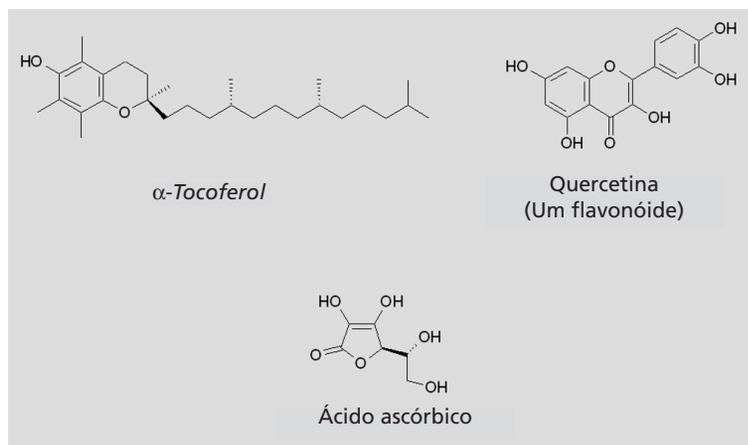


Agora, o radical hidroperoxil e o radical derivado do lipídeo podem se combinar, formando um hidroperóxido:



Além disso, os radicais formados, em vez de se combinarem, podem reagir com uma molécula de lipídeo íntegra, gerando um novo radical. É a chamada *propagação em cadeia* das reações radicalares. Dessa forma, pequenas quantidades de  $O_2$  podem contribuir para uma degradação significativa do material lipídico.

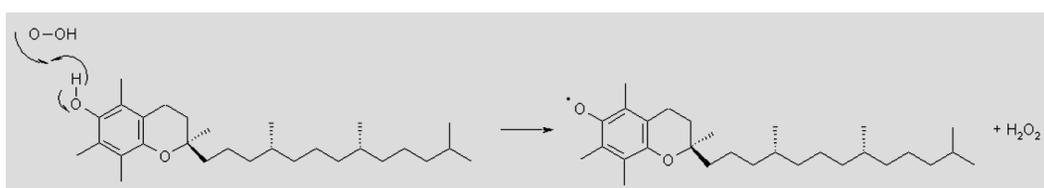
Uma vez que o ranço oxidativo interfere na qualidade dos alimentos, é comum a adição de agentes antioxidantes na composição das preparações alimentícias. Diversos desses compostos possuem grupos fenóis, como a vitamina E ( $\alpha$ -tocoferol) e os flavonóides, produtos de origem vegetal com potente atividade antioxidante. Outro antioxidante muito utilizado é o ácido ascórbico, mais conhecido como vitamina C.



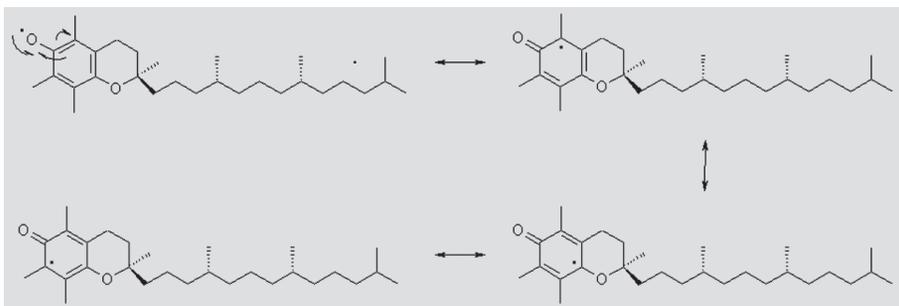
Atualmente, temos uma “indústria” de vitaminas que estimula o consumo de cápsulas e formulações contendo essas substâncias. Entretanto, o consumo excessivo pode ser prejudicial à saúde. Leia uma reportagem sobre o assunto em <http://mirante.globo.com/plantaoi/plantaoi.asp?codigo1=185358>.

Por que as vitaminas C e E possuem atividade antioxidante, prevenindo o ranço oxidativo? Vejamos o que acontece com cada uma delas na presença de um oxidante como o radical peroxil.

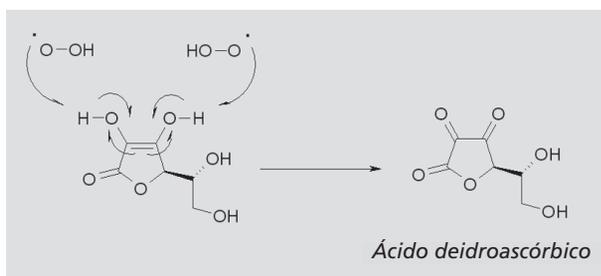
A vitamina E é um fenol e, portanto, uma espécie capaz de doar hidrogênio radical, formando um novo radical livre.



Esse radical, porém, é muito estável, por ser estabilizado por ressonância, sendo, assim, menos reativo que o radical peroxil. Dessa forma, ele não irá reagir com lipídeos, e com isso impedir a degradação do alimento na embalagem.



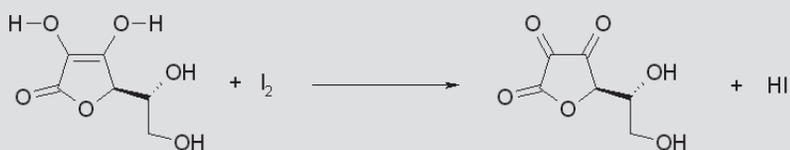
Já a vitamina C reage de forma diferente: ela é capaz de reagir com dois equivalentes da espécie radicalar, e, com isso, oxidando-se a ácido deidroascórbico, uma espécie neutra que não reage com os lipídeos ou com outros componentes do alimento:



### ATIVIDADE

#### Atende aos Objetivos 3 e 4

3. A vitamina C e outros antioxidantes são fundamentais para a garantia da qualidade de diversos produtos alimentícios. Vamos fazer um pequeno experimento nessa atividade, com base na capacidade da vitamina C em reduzir o  $I_2$ , o que permite a análise do teor de vitamina C em alimentos por titulometria de oxirredução.

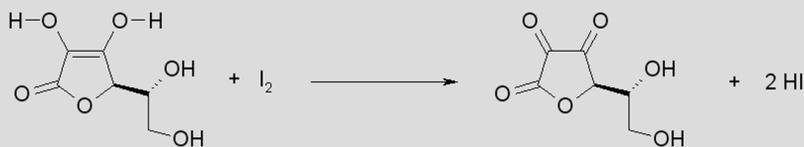


Para esse ensaio, que pode ser realizado em qualquer sala de aula do Ensino Médio, você irá precisar de comprimidos efervescentes de vitamina C, solução de iodo a 2%, seringa descartável de 5 mL (esses itens você pode comprar na farmácia), copos plásticos descartáveis, amido de milho,

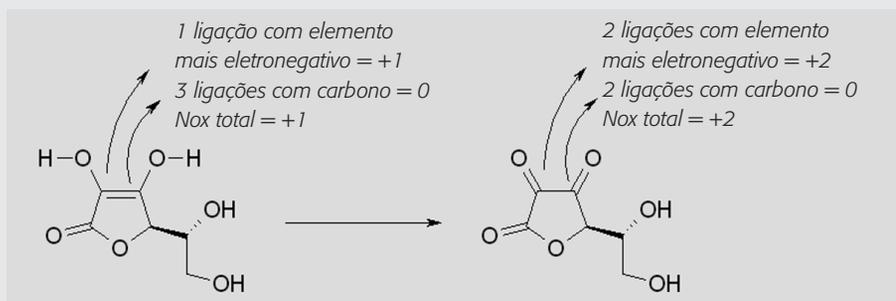


**RESPOSTA COMENTADA**

O primeiro passo será equilibrar a reação, para podermos calcular a variação de nox e determinar quantos mols de  $I_2$  são consumidos por mol de ácido ascórbico. A reação equilibrada será:



A variação de nox do iodo pode ser facilmente calculada: no  $I_2$ , o número de oxidação dos átomos de iodo é igual a zero, enquanto que no HI será  $-1$ , correspondendo à transferência de um elétron para cada átomo de iodo (redução). Como são formadas duas moléculas de HI, isso significa que houve uma transferência de dois elétrons, implicando uma oxidação do ácido ascórbico, com transferência de dois elétrons:



Assim, cada átomo de carbono assinalado do ácido ascórbico sofre oxidação, perdendo um elétron. Como são dois carbonos, a variação de nox total da vitamina C será  $+2$ . Então, a equação se encontra equilibrada também em relação ao número de elétrons transferidos.

Agora vamos aos cálculos da titulação do comprimido efervescente. Se você dissolveu um comprimido contendo  $1\text{ g}$  em  $1\text{ L}$  de água e depois retirou uma alíquota de  $5\text{ mL}$ , isso significa que, nessa amostra, teremos:

$$\text{Vitamina C na amostra} = 1\text{ g} \times 5\text{ mL} / 1.000\text{ mL} = 5 \times 10^{-3}\text{ g} = 5\text{ mg}$$

Como foram gastas 20 gotas da solução de  $I_2$  para consumir esses  $5\text{ mg}$  de ácido ascórbico, cada gota irá consumir  $0,25\text{ mg}$  de vitamina C. Se  $5\text{ mL}$  de suco consumiram 8 gotas, então esse volume contém  $2\text{ mg}$  de vitamina C, ou seja,  $40\text{ mg}$  em  $100\text{ mL}$ . Para o refrigerante, isso significaria  $0,25\text{ mg}$  de vitamina C em cada  $5\text{ mL}$ , ou  $5\text{ mg}$  em cada  $100\text{ mL}$ .

Como vimos anteriormente, as vitaminas C e E, ao reagir com uma das *espécies radicalares de oxigênio* (EROs), o radical peroxil, foram capazes de remover essa espécie do alimento, interrompendo a propagação em cadeia da peroxidação lipídica. Dependendo do alimento, será empregada preferencialmente uma dessas duas vitaminas, já que o tocoferol é mais lipossolúvel, sendo indicado para alimentos mais ricos em material graxo, enquanto o ácido ascórbico, por ser hidrossolúvel, é utilizado principalmente em alimentos com maior teor de água.



Fonte: [www.sxc.hu/photo/1154387](http://www.sxc.hu/photo/1154387)

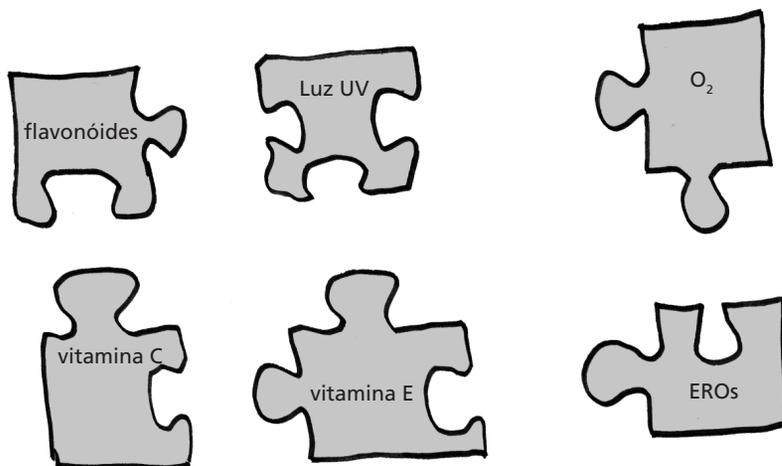
Leia a reportagem a seguir:

#### **Fruta "sem graça" ainda tem valor nutricional**

Cada fruta tem seu perfil, e não é o sabor que define seu valor. Morangos sem gosto, por exemplo, são tão saudáveis quanto os doces.

C. Claiborne Ray (<http://g1.globo.com/Noticias/Ciencia>)

Uma fruta que não é doce nem saborosa tem as mesmas vitaminas de uma fruta apetitosa? Ainda vale a pena comê-la? Em geral, uma cor mais viva e um sabor mais forte indicam mais nutrição em frutas e vegetais, mas nem sempre é o caso, disse Rui Hai Liu, professor associado de ciência dos alimentos da Cornell e especialista no valor nutricional dos alimentos... "Pelo fato de algumas frutas e vegetais serem ricos em um componente enquanto outros são ricos em outros", disse Liu, "eles se complementam nutricionalmente, então motivamos as pessoas a comerem uma ampla variedade de alimentos, e aumentar as porções também, para garantir uma boa nutrição." As plantas produzem diversos antioxidantes, como os flavonóides, que são excelentes doadores de radical hidrogênio, devido à sua natureza fenólica, semelhante à vitamina E. A evolução dotou os vegetais fotossintéticos desses mecanismos de defesa antioxidantes, já que a probabilidade de formação de EROs nesses organismos, especialmente nas folhas, é grande, pois há exposição à radiação luminosa e transferência de elétrons em diversas etapas dos processos de fotossíntese e de respiração. Assim, há uma redução de danos ao DNA vegetal pelos EROs, analogamente ao que ocorre na nossa pele quando usamos protetores solares.



Nesse ponto, um quebra-cabeça deveria estar flutuando na sua mente: as vitaminas C e E são antioxidantes que previnem o ranço oxidativo em alimentos; os flavonóides são antioxidantes que previnem danos oxidativos nas células vegetais e também nas animais, os quais chegam por meio da alimentação. Nós respiramos oxigênio, porque somos organismos heterotróficos; nossas células possuem membranas, como a membrana plasmática e as membranas mitocondriais, que são constituídas de *fosfolípídeos*; nossas células também possuem DNA, que sofre dano oxidativo, causando mutações; precisamos ingerir as vitaminas C e E em nossa alimentação. O consumo de vegetais e frutas, ricos em flavonóides, é importante para a manutenção da saúde, reduzindo o risco de doenças como o infarto do miocárdio e o câncer, além de retardar o envelhecimento.

Se juntarmos todas essas peças, vamos chegar a uma conclusão: nossas células vivem em um ambiente oxidativo, e, ao mesmo tempo, possuem estruturas que precisam ser protegidas do dano oxidativo que pode ser causado pelo O<sub>2</sub> ou por EROs formados a partir dele. Essa proteção será dada por agentes antioxidantes, como as vitaminas C e E e pelos flavonóides, bem como por outros antioxidantes que absorvemos a partir dos alimentos. Caso essa proteção não seja efetiva, o dano oxidativo poderá causar doenças fatais, além de que ele promove o envelhecimento celular. Chegamos então a um paradoxo: só vivemos porque respiramos O<sub>2</sub> (porque a cadeia respiratória fornece a quantidade de ATP necessária para que vivamos), mas também só morremos porque respiramos oxigênio! Esse é o chamado *paradoxo do oxigênio*.

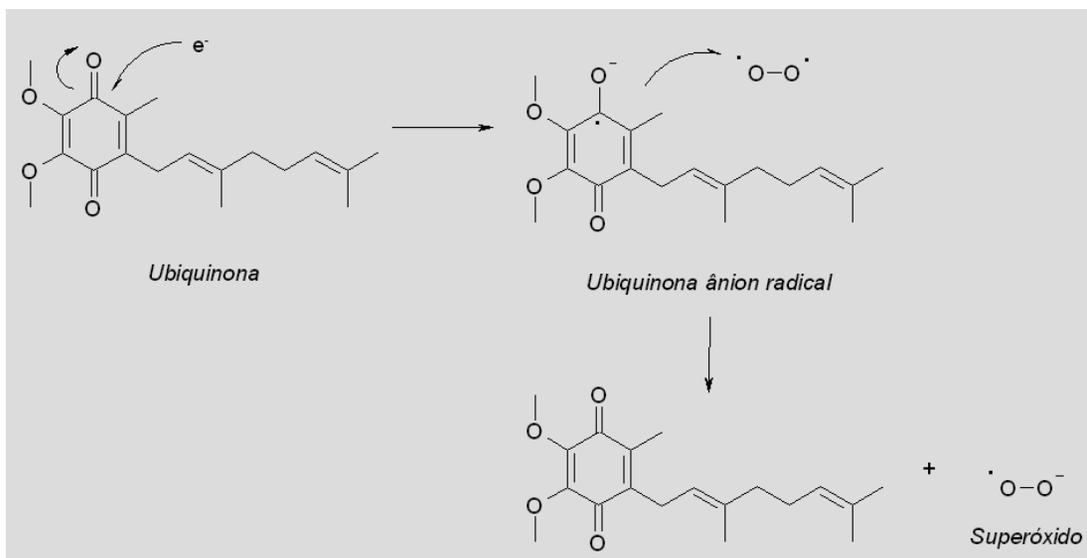


Um outro paradoxo famoso é o *paradoxo francês*. Ele é baseado na constatação de que tanto franceses como americanos consomem quantidades semelhantes de gorduras, mas os primeiros apresentam percentuais menores de desenvolvimento de doenças cardíacas. Após alguns estudos nutricionais, concluiu-se que isso se deve ao maior consumo de vinho tinto na França, que contém diversos antioxidantes, como o resveratrol.

Esses compostos previnem a aterosclerose, um espessamento patológico das paredes dos vasos sanguíneos, causado por depósito de material lipídico na região chamada de *íntima vascular*. Esses depósitos se originam do LDL, ou lipoproteína de baixa densidade, popularmente chamado de *colesterol ruim*. Nessa lipoproteína, rica em colesterol e lipídeos (por isso ela é de baixa densidade!), pode ocorrer peroxidação lipídica e também oxidação da estrutura protéica, formando a *LDL oxidada*, que passa a ser reconhecida por células de defesa do organismo, os macrófagos, que as englobam e depois migram para a íntima vascular, depositando-se nessa região e causando um processo inflamatório que levará, ao final, no espessamento da parede do vaso sanguíneo, aumentando a pressão arterial e diminuindo o fluxo sanguíneo e o aporte de  $O_2$ . Se esse se interromper, ocorrerá um infarto da região afetada, com morte celular, colocando em risco a vida do portador dessa patologia, como no *infarto do miocárdio* e no *acidente vascular cerebral*.

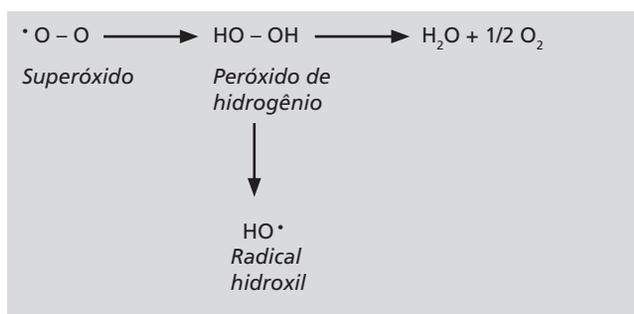
Agora, vamos a uma pergunta que você já deve estar se fazendo: além do oxigênio, quais as espécies radicalares que são formadas em nossas células, e como elas são geradas?

Para responder a essa pergunta, vamos retornar à cadeia respiratória (Aula 4 de Química V). Vimos que no complexo I ocorre a transferência de elétrons do NADH para a coenzima Q, para formar a coenzima Q reduzida. Esta será novamente oxidada no complexo III, transferindo dois elétrons e regenerando a ubiquinona oxidada. Esses processos de transferência de elétrons ocorrem em duas etapas, tendo como intermediário a *ubiquinona ânion radical*. Essa espécie pode, eventualmente, reagir com o  $O_2$ , convertendo-o em íon *superóxido*, um dos principais EROs formados em nossas células.



seta com ponta inteira ( $\rightarrow$ ): transferência de dois elétrons  
 seta com meia ponta ( $\rightarrow$ ): transferência de dois elétrons

A evolução dotou os organismos vivos de um sistema de defesa enzimático antioxidante, de forma a reduzir os riscos associados ao *estresse oxidativo*, ou seja, a uma produção elevada de EROs. Um dos componentes desse sistema é uma enzima denominada *superóxido dismutase* (SOD), que converte o íon superóxido em *peróxido de hidrogênio* ( $H_2O_2$ ). Este também é uma espécie reativa de oxigênio, que pode gerar o radical *hidroxil*, uma das EROs mais lesivas para as células. Por isso, as células possuem também uma enzima denominada *catalase*, que converte o  $H_2O_2$  em água e  $O_2$ . Essa reação é a que ocorre quando colocamos água oxigenada (que é uma solução diluída de  $H_2O_2$ ) em um fermento, e, por isso, vemos a formação de bolhas, que são o  $O_2$  liberado. Outra enzima capaz de degradar o peróxido de hidrogênio é a *glutation peroxidase*.



A produção de EROs também tem seu lado benéfico ao nosso organismo. Nas células de defesa do organismo, como os macrófagos, ocorre uma superprodução de EROs durante uma infecção. Isso se dá pela necessidade de destruir as células bacterianas que os macrófagos englobam, causando dano oxidativo nas membranas celulares e demais estruturas celulares das bactérias.

Tanto a superóxido dismutase como a catalase são metaloenzimas, ou seja, possuem um íon metálico no centro ativo. A catalase possui um íon  $\text{Fe}^{3+}$  ligado a um grupo heme (Aula 2); já no caso da superóxido dismutase, o íon metálico dependerá do tipo de SOD: existe uma SOD citoplasmática, que contém íons cobre e zinco (CuZn-SOD), enquanto que a enzima mitocondrial possui íon manganês (Mn-SOD). Uma terceira forma dessa enzima, encontrada em algumas bactérias, possui íons ferro (Fe-SOD).

A presença desses íons metálicos nas enzimas facilita os processos de transferência de elétrons, já que eles podem assumir diferentes estados de oxidação, incluindo estados pouco usuais, como  $\text{Fe}^{4+}$ . Vamos usar como exemplo a conversão do peróxido de hidrogênio em  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$  pela catalase:



### ATIVIDADE

#### Atende ao Objetivo 4

4. A decomposição de peróxido de hidrogênio pela catalase é fundamental para a sobrevivência das nossas células. Vamos trabalhar alguns aspectos químicos dessa reação: calcule a variação do  $\Delta G^\circ$  dos átomos de oxigênio e o valor de  $\Delta G^\circ$  dessa reação, sabendo que os valores de  $\Delta G^\circ$  para o peróxido de hidrogênio e para a água são, respectivamente,  $-134,03$  e  $-237,13$  kJ/mol.

---



---



---



---



---



---

---



---



---



---



---



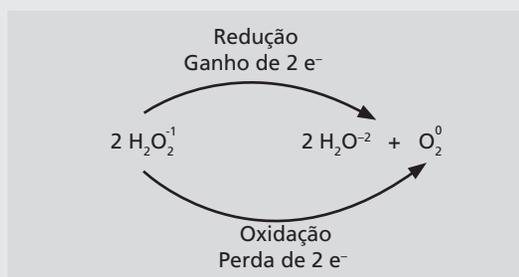
---



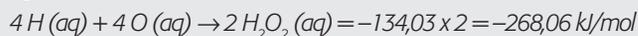
---

**RESPOSTA COMENTADA**

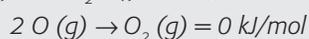
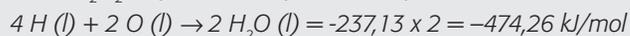
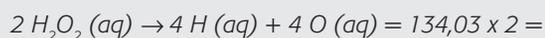
Vamos começar pelo cálculo da variação do nox:



Agora, vamos calcular o valor de  $\Delta G^\circ$  dessa reação:

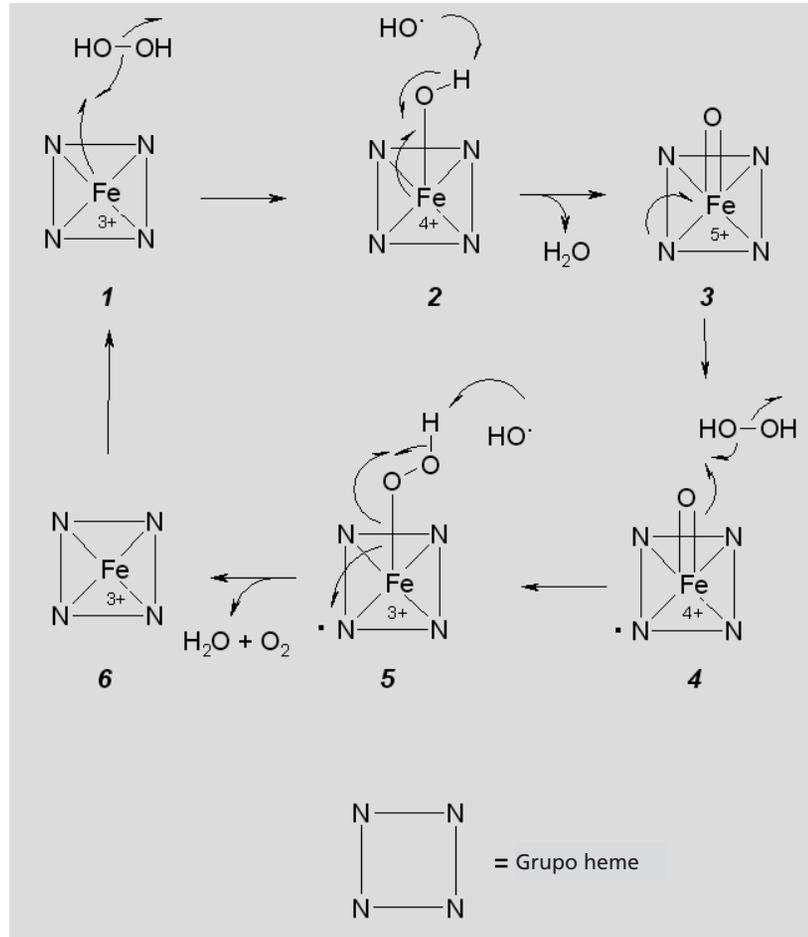


Porém, como se trata da decomposição de  $H_2O_2$ , temos de invertê-la:



Então,  $\Delta G^\circ = -474,26 + 268,06 = -206,2 \text{ kJ/mol}$ . Como o valor é negativo, isso significa que a reação é espontânea (exergônica).

Apesar de essa reação ser exergônica, o processo seria muito lento na ausência de um catalisador, devido à alta energia de ativação, o que proporcionaria o tempo necessário para que o peróxido de hidrogênio reagisse com estruturas celulares, danificando-a. Então, o íon  $Fe^{3+}$  da catalase, ligado ao grupo heme, irá participar dessa reação, diminuindo a energia de ativação da reação. Embora o mecanismo não tenha sido completamente elucidado, uma proposta é a seguinte:



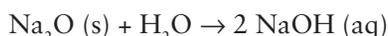
Nessa proposta, a quebra da ligação O-O gera dois radicais hidroxil (1), sendo que um deles se liga ao íon Fe (III); como este doou um elétron para a formação dessa ligação, seu nox aumenta para +4. O outro radical hidroxil, então, abstrai o átomo de hidrogênio da espécie FeOH (2), gerando  $\text{H}_2\text{O}$  e formando  $\text{Fe}=\text{O}$ , em que o íon ferro vai a um estado de oxidação muito alto (V) (3). Acredita-se que essa espécie é estabilizada pela doação de um elétron de um átomo de nitrogênio do grupo heme para o ferro, para que este fique no estado de oxidação (IV), enquanto que o N fica na forma de um radical estabilizado por ressonância (4). A espécie  $\text{Fe}=\text{O}$  reage com outra molécula de peróxido, formando um hidroperóxido de ferro ( $\text{FeOOH}$ ) e um novo radical hidroxil, ao mesmo tempo que o  $\text{Fe(IV)}$  recebe um elétron, reduzindo-se a  $\text{Fe(III)}$  (5). O hidroperóxido, ao reagir com o radical hidroxil, forma uma segunda molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  e uma de  $\text{O}_2$ , ao mesmo tempo que retorna um elétron ao sistema  $\text{Fe(III)-heme}$ , regenerando-o (6).

Observe que o número de elétrons transferido é o mesmo que na reação não catalisada, e que o íon férrico, presente na enzima no início do ciclo catalítico, é regenerado com o mesmo nox ao final do processo.

## QUÍMICA DESCRITIVA DOS ÓXIDOS

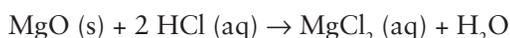
Da mesma forma que no meio biológico, o  $O_2$  pode reagir com metais, tanto representativos como de transição, para gerar *óxidos*, *peróxidos* e *superóxidos*. Eles são compostos binários, ou seja, formados por apenas dois elementos, sendo que um sempre é o oxigênio.

Os sais de íons  $O^{2-}$  (óxido) com diversos metais, quando solúveis em água, se decompõem devido à reação com o próprio solvente, ou seja, sofrem uma reação de *hidrólise*, formando íons hidróxido e, conseqüentemente, alcalinizando a solução. Veja, por exemplo, o caso do óxido de sódio,  $Na_2O$ :



Essa é uma característica presente nos óxidos de metais alcalinos e de metais alcalino-terrosos (exceto de berílio e magnésio).

Existem também óxidos insolúveis em água, como de magnésio. Estes são, então, resistentes à reação de hidrólise, mas normalmente são solúveis em soluções ácidas, como o óxido de magnésio, gerando um sal e água:

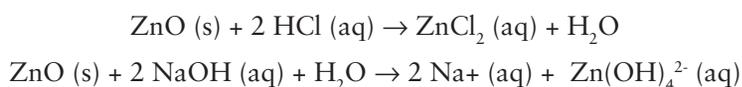


Fonte: [www.sxc.hu/photo/530939](http://www.sxc.hu/photo/530939)

O óxido de cálcio ( $CaO$ ) é o principal componente de um pó branco conhecido pelo nome de cal. É obtido da calcinação do carbonato de cálcio (calcáreo) e, na forma de cal, em que geralmente se encontra misturado a óxido de magnésio, tem grande aplicação na indústria de cimento e na construção civil. Seu uso como aglutinante, muito difundido no Brasil, é feito pela hidratação da cal, que forma então  $Ca(OH)_2$ , liberando grande quantidade de calor. Secando ao ar livre, esse hidróxido absorve  $CO_2$ , gerando  $CaCO_3$ , um material duro como o calcáreo original. A cal também é utilizada para a correção do pH de solos ácidos.

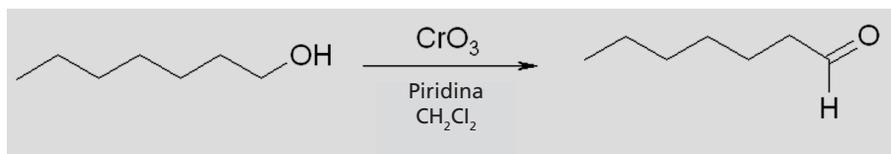
Devido à alta resistência, ao baixo custo e a inúmeras reservas distribuídas pelo Brasil, o uso da cal como substituto do cimento vem sendo cada vez mais explorado, especialmente porque a indústria do cimento é uma das mais danosas ao meio ambiente. Esse é um bom tema para uma aula de Química no Ensino Médio!

Outros óxidos são *anfóteros*, já que se comportam como bases na presença de ácidos, e como ácidos frente a bases. Um exemplo é o óxido de zinco (ZnO), que é o constituinte principal da *pasta d'água*.



Diversos óxidos, em meio aquoso ácido, sofrem reações de oxirredução, como o  $\text{MnO}_2$  e o  $\text{PbO}_2$ .

Alguns elementos são capazes de formar diversos óxidos, como o cromo. O monóxido de cromo (CrO) é básico, enquanto o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  tem caráter anfótero. O trióxido de cromo, que é ácido em meio aquoso, é um agente oxidante muito importante, sendo empregado no preparo de reagentes para a oxidação seletiva de alcoóis a aldeídos.



Os metais alcalinos possuem reatividade diferenciada frente ao  $\text{O}_2$ . O lítio fornece, quase que exclusivamente, o  $\text{Li}_2\text{O}$ , com pequenos traços do peróxido  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Já o sódio gera o peróxido ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ), que pode reagir novamente com o  $\text{O}_2$ , formando o superóxido ( $\text{NaO}_2$ ). Já os metais alcalinos de maior raio atômico formam predominantemente os superóxidos. Isso se dá por uma estabilização da rede cristalina desses superóxidos, já que esses ânions, por serem maiores que os ânions óxido e peróxido, são mais bem estabilizados por cátions maiores, como  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  e  $\text{Cs}^+$ . Iremos estudar mais profundamente esse efeito de estabilização de redes cristalinas ao longo desta disciplina.

Os peróxidos e superóxidos dos metais alcalinos sofrem hidrólise, gerando íon hidróxido e peróxido de hidrogênio:



Os semimetais e não-metals também reagem com o oxigênio, formando óxidos. Entretanto, nesses casos, eles não são iônicos, mas covalentes. O mesmo ocorre com o berílio, já que as entalpias de ionização e de hidratação desse metal são muito altas, além de possuir um raio muito pequeno, o que não permite a estabilização da rede cristalina do BeO. Devido ao seu caráter covalente, o óxido de berílio é muito estável, sendo utilizado como isolante elétrico, podendo ser empregado para a obtenção de cerâmicas para diversos usos, como em semicondutores.

Cerâmicas são materiais preparados a partir de argilas que, quando umedecidas, tornam-se plásticas. Após a modelagem, há um processo de secagem, seguida de aquecimento a altas temperaturas, o que lhe confere rigidez. Além do emprego na fabricação de peças de decoração, pode ser empregada como isolante térmico, sendo utilizada nos ônibus espaciais.



**Figura 5.2:** Máscara veneziana feita de porcelana.

Fonte: [www.sxc.hu/photo/907226](http://www.sxc.hu/photo/907226)

Um tipo de cerâmica de alto valor estético é a porcelana, devido à sua transparência e homogeneidade. Algumas fábricas de porcelana tornaram-se muito famosas, como a de Sévres, em Paris, que elaborou inúmeras peças destinadas às dinastias reais européias. Veja alguns exemplares em [http://www.musee-ceramique-sevres.fr/homes/home\\_id24901\\_u112.htm](http://www.musee-ceramique-sevres.fr/homes/home_id24901_u112.htm).



**ATIVIDADE**

**Atende ao Objetivo 5**

5. Diversos óxidos covalentes possuem grande importância ambiental, médica e tecnológica. Entre eles estão os diversos óxidos de nitrogênio, como NO, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Proponha as estruturas de Lewis para esses óxidos.

---

---

---

---

---

---

---

---

---

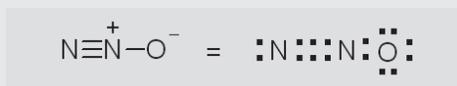
---

**RESPOSTA COMENTADA**

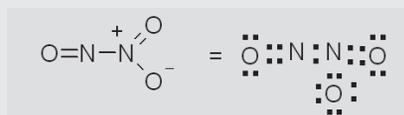
As estruturas de Lewis devem ser desenhadas de modo que se completem as camadas de valência do nitrogênio e do oxigênio. Vamos começar com o NO, lembrando que o N tem cinco elétrons na camada de valência, sendo três desemparelhados, enquanto que o O tem seis elétrons, sendo dois desemparelhados:



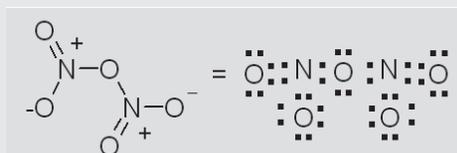
Podemos visualizar então que o NO deverá ser um radical livre, já que um elétron do nitrogênio deverá ficar desemparelhado. Para o N<sub>2</sub>O, podemos escrever a seguinte estrutura:



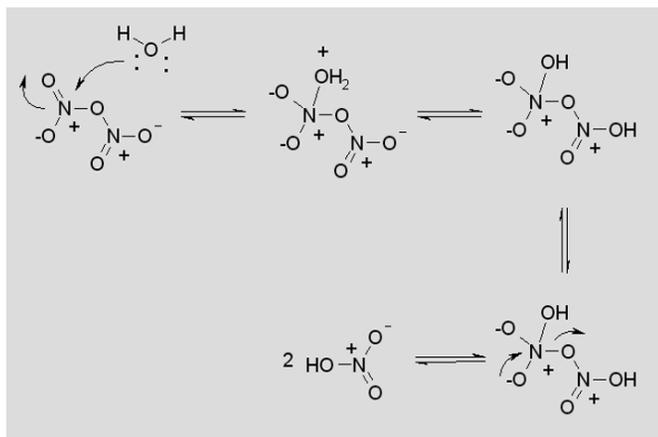
Já o N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> terá a seguinte estrutura:



Por fim, o N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pode ser descrito como:



Ao contrário dos óxidos metálicos, os óxidos dos não-metais se comportam como ácidos em meio aquoso, já que, na reação de hidrólise, formam ácidos de Bronsted. O pentóxido de nitrogênio, por exemplo, sofre hidrólise, gerando ácido nítrico:



O boro forma um óxido de estrutura  $\text{B}_2\text{O}_3$  na fusão do ácido bórico. Esse óxido pode ser associado a outros óxidos para formar vidros, como os borossilicatos. Um desses vidros é o chamado *Pirex*<sup>TM</sup>, desenvolvido pela companhia americana Corning, e muito utilizado na fabricação de utensílios de cozinha, vidraria de laboratório e até em telescópios, devido à sua baixa expansibilidade.

O alumínio forma um óxido anfótero covalente, de estrutura  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , denominado *alumina*. Na natureza, esse óxido pode estar associado a certos íons metálicos, formando algumas das chamadas *pedras preciosas*, como o rubi (associado a  $\text{Cr}^{3+}$ ) e a safira azul (associado a  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$ ). Esse material tem diversas aplicações, sendo muito empregado como fase estacionária em análises cromatográficas. A alumina hidratada forma um mineral chamado *bauxita*, a partir da qual se prepara o alumínio.



**ATIVIDADE**

**Atende ao Objetivo 6**

6.

**Alcoa já planeja expandir mina de bauxita em Juruti**

*Paulo Leandro Leal, de Santarém (<http://www.pauloleandroleal.com/site/news.asp?cod=8571>)*

A mineradora Alcoa já tem um planejamento adiantado e poderá aprovar ainda esse ano a expansão da planta de extração de bauxita no município de Juruti, oeste do Pará... As obras de expansão previstas vão durar um ano e meio e o objetivo é aumentar a capacidade de extração da bauxita... O projeto inicial da Alcoa compreende investimentos na ordem de R\$ 1,7 bilhão para a construção de um porto, uma ferrovia, uma rodovia, a extração e uma planta de beneficiamento primário da bauxita... As instalações industriais da área de beneficiamento de bauxita estão sendo construídas a cerca de 60 quilômetros da cidade, nas proximidades do platô Capiranga, a primeira área a ser minerada. A ferrovia terá aproximadamente 50 quilômetros de extensão e operará com 40 vagões, cada um com capacidade de 80 toneladas.

Segundo Tiniti Matsumoto Jr. essa primeira expansão não contempla ainda uma refinaria para transformar a bauxita em alumina, uma reivindicação da região. Ele não descartou, no entanto, que num futuro bem próximo a empresa faça esse investimento, uma vez que a produção de alumina demanda pouca energia elétrica. Atualmente, o município de Juruti é abastecido com energia de uma usina termelétrica. Segundo Tiniti, somente seria necessário um aporte maior de energia para a produção do alumínio, um processo eletrointensivo.

O processo de obtenção de alumínio metálico a partir da bauxita pode ser dividido em duas etapas. Na primeira (processo Bayer), a alumina presente na bauxita é solubilizada pelo tratamento com uma solução de NaOH a quente. Após uma filtração para remover as impurezas insolúveis, a solução é resfriada, levando à precipitação de  $Al(OH)_3$  que, após calcinação, fornece  $Al_2O_3$  com alto grau de pureza. Na segunda etapa (processo Hall-Heroult), a alumina é reduzida eletroliticamente a alumínio metálico na presença de carvão, gerando  $CO_2$ . Com base nesses dados, monte as equações referentes aos dois processos químicos, balanceando-as.

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**RESPOSTA COMENTADA**

Vamos iniciar com o processo Bayer. Sendo o óxido de alumínio um óxido ácido, irá sofrer hidrólise em meio básico, formando  $Al(OH)_3$ . Entretanto, em meio aquoso básico, o alumínio, por ser um ácido de Lewis (possui um orbital vazio), irá se ligar ao NaOH, formando aluminato de sódio:



Equilibrando a equação, teremos:



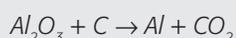
Para ser extremamente exato, sabe-se que o hidróxido de alumínio reagirá com o NaOH, formando  $NaAl(OH)_4$ , o que mantém o alumínio em solução. Ao resfriá-la, entretanto, o equilíbrio é deslocado para a esquerda, levando à precipitação do hidróxido de alumínio:



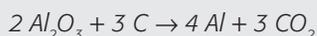
Após calcinação, o hidróxido de alumínio gerará  $Al_2O_3$ :



Na redução eletrolítica (processo Hall-Heroult), a alumina é reduzida a alumínio metálico, enquanto que o carbono (carvão) é oxidado a  $CO_2$ :



Equilibrando a reação, teremos:



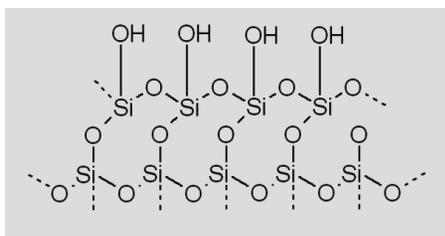
A equação também se encontra balanceada em termos de número de elétrons transferidos:

Redução do alumínio:  $4 Al^{3+} \rightarrow 4 Al^0 \rightarrow$  ganho de  $4 \times 3 e^- = 12 e^-$

Oxidação do carbono:  $3 C^0 \rightarrow 3 C^{+4} \rightarrow$  perda de  $3 \times 4 e^- = 12 e^-$

Um dos óxidos covalentes mais importantes em termos econômicos é a sílica, ou óxido de silício ( $SiO_2$ ), que é o mais abundante da crosta terrestre. Ele pode ser encontrado na forma de dois minerais diferentes, mas que podem ser interconvertidos por aquecimento: o *quartzo* e a *crissobalita*. A sílica, que forma a areia da praia, pode ser aquecida até o ponto de amolecimento e, ao resfriar, forma o vidro. Esses materiais são bastante estáveis frente a diversos reagentes, como o  $Cl_2$ , o  $H_2$  e ácidos, exceto o HF, que pode ser utilizado para criar desenhos e marcações no vidro.

A sílica é um óxido ácido, e em meio aquoso forma um polímero, muito empregado em cromatografia de camada fina, chamado *gel de sílica*, cuja estrutura é descrita como sendo:



Fonte: [www.sxc.hu/photo/1151878](http://www.sxc.hu/photo/1151878)

Vidro não é sólido! Apesar da aparência macroscópica, a organização molecular e as propriedades termodinâmicas do vidro fazem com que muitos químicos o classifiquem como um líquido de alta viscosidade, tão alta que impede a formação de um sólido cristalino.

Os óxidos dos demais elementos do grupo 14 formam óxidos de basicidade crescente do Ge ao Pb. O dióxido de estanho,  $\text{SnO}_2$ , é encontrado na cassiterita, e é a principal fonte deste metal. No Brasil, esse mineral é encontrado principalmente na região Norte.



Fonte: <http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/fotografias/GEBIS%20-%20RJ/RO16534.jpg>

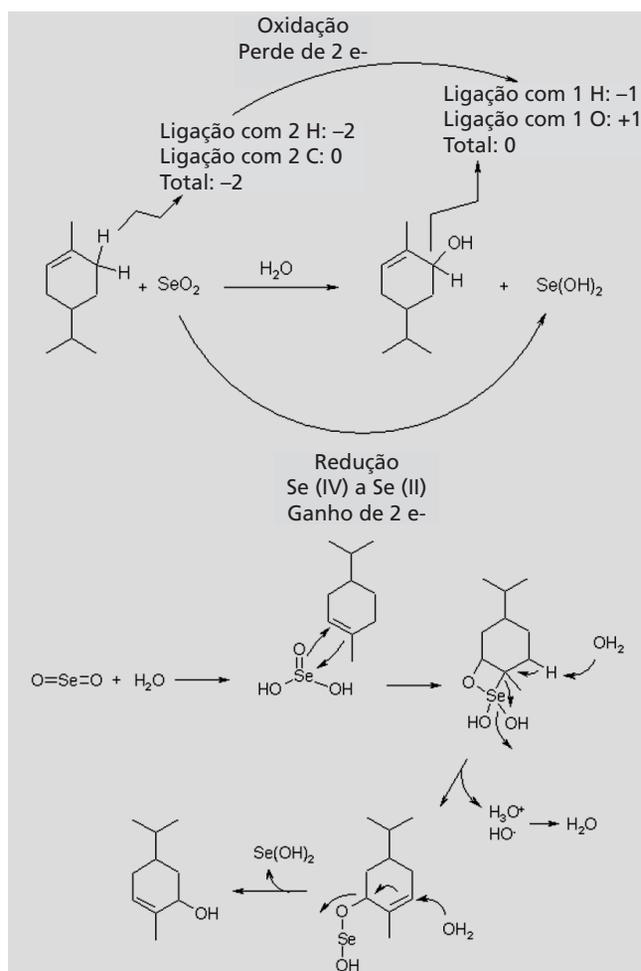
A exploração da cassiterita em Rondônia gerou diversos problemas sociais e ambientais na Amazônia. Para saber mais detalhes sobre essa história, que envolve química, ecologia, sociologia, economia e política, leia o texto que pode ser encontrado em [http://cultura-beiradeira-ro.blogspot.com/2008\\_03\\_01\\_archive.html](http://cultura-beiradeira-ro.blogspot.com/2008_03_01_archive.html).

O chumbo forma dois óxidos,  $PbO$  e  $PbO_2$ , sendo que o primeiro possui aplicações na formulação de esmaltes para cerâmicas e na modulação das propriedades de ímãs. Já o óxido de chumbo (IV) é empregado em baterias automotivas, juntamente com o ácido sulfúrico. Há ainda o  $Pb_3O_4$ , chamado de vermelho de chumbo, que é um pó vermelho brilhante obtido pelo aquecimento dos outros dois óxidos, formando uma estrutura cristalina contendo  $Pb^{2+}$  e  $Pb^{4+}$ . Esse óxido é utilizado no *zarcão*, uma tinta para pintura de fundo de materiais oxidáveis, como o ferro.

Os elementos do grupo 15 também formam óxidos de forma que, quanto maior o raio atômico, maior é a reatividade frente à água e, conseqüentemente, maior a basicidade do óxido:  $P_4O_6$  e  $As_2O_3$  são ácidos,  $Sb_2O_3$  é anfótero, e  $Bi_2O_3$  é básico, embora insolúvel em água. O fósforo, o arsênio e o antimônio também formam óxidos quando estão no estado de oxidação (V). Os óxidos de fósforo serão discutidos na Aula 6, quando conversaremos especificamente sobre a química desse elemento, enquanto que os óxidos de nitrogênio serão discutidos na Aula 8.

Um dos maiores desastres ecológicos e humanos que já ocorreram no mundo foi a contaminação das águas subterrâneas de Bangladesh por arsênio. Para saber mais sobre essa catástrofe, acesse a página [http://www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0405/arsenio/arsenio\\_ficheiros/Page3531.htm](http://www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0405/arsenio/arsenio_ficheiros/Page3531.htm). Há temores de que um desastre semelhante possa ocorrer no Brasil, na mineração de ouro em MG. Saiba de mais detalhes em <http://alertaparacatu.blogspot.com/2008/09/expanso-da-kinross-em-paracatu-pior-do.html>. Você já pensou como uma aula de Química, abordando esses temas, seria rica e interessante para os alunos, demonstrando a relação da Química com o dia-a-dia deles?

Os óxidos de enxofre possuem grande importância ambiental e tecnológica, e falaremos detalhadamente sobre eles na próxima aula. Os demais elementos do grupo 16, selênio e telúrio, formam óxidos quando são queimados na presença de  $O_2$ . O  $SeO_2$  é um agente oxidante que já foi muito empregado na síntese de compostos orgânicos, por promover a oxidação da posição vizinha a uma ligação  $C=C$  (*oxidação alílica*). Entretanto, seu uso deve ser evitado, devido à alta toxicidade.



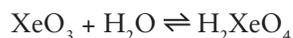
Os halogênios também formam óxidos. O dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) é um agente oxidante utilizado no clareamento de polpa de madeira para produção de papel e no alvejamento de farinhas alimentícias. O pentóxido de iodo ( $\text{I}_2\text{O}_5$ ) também é um agente oxidante, utilizado na determinação quantitativa de monóxido de carbono.



O uso de reagentes clorados para o branqueamento de papel produz resíduos de alto impacto ambiental. Infelizmente, muitas indústrias lançam esses resíduos em rios sem tratamento adequado, causando severos danos ambientais. Além disso, esse reagente pode produzir dioxinas durante o processo de branqueamento, que são substâncias de extrema toxicidade associadas ao desenvolvimento de câncer e anomalias nos sistemas nervoso, endócrino e reprodutor. A União Européia já banuiu o uso do  $\text{ClO}_2$  no branqueamento de papel, substituindo-o pelo processo TCF (totalmente livre de cloro, do inglês *totally chlorine free*), que emprega  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_3$  como agentes oxidantes. Você pode explorar esse tema em suas futuras aulas de Química, utilizando como exemplo sobre danos ambientais o acidente ocorrido em Cataguases, MG, em 2003, quando houve vazamento de resíduos tóxicos para o rio Pomba, afluente do Paraíba do Sul, deixando inúmeras comunidades sem água durante dias. Saiba mais sobre esse acidente na página <http://www.sosriopomba.com.br/sosriopomba/colaboradores/01042003.htm>.

O flúor não forma óxidos, devido à alta eletronegatividade. Entretanto, pode formar compostos como o difluoreto de oxigênio ( $\text{OF}_2$ ) e o difluoreto de dioxigênio ( $\text{O}_2\text{F}_2$ ), agentes oxidantes muito potentes e que são estudados como potenciais combustíveis para foguetes.

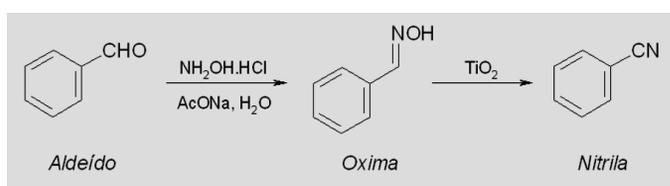
Entre os gases nobres, o xenônio forma um óxido ( $\text{XeO}_3$ ) explosivo, que se decompõe em soluções básicas. Em soluções ácidas, forma uma solução estável de ácido xênico, que pode regenerar o trióxido pela remoção da água:



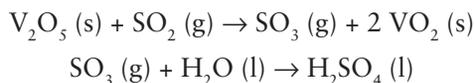
Em relação ao mercúrio, o óxido HgO vermelho é o mais comum, mas pode originar HgO amarelo por tratamento com hidróxidos, sendo que a diferença entre essas duas formas é o tamanho das partículas formadas.

Os metais de transição também formam óxidos. Os óxidos dos íons divalentes, de fórmula geral MO (M = metal), e trivalentes,  $\text{M}_2\text{O}_3$ , são básicos e sofrem hidrólise, gerando os íons hidratados, ou seja, *complexos* envolvendo o íon metálico e moléculas de água. A química dos complexos será discutida em outras aulas desta disciplina, por se tratar de um assunto extenso.

Alguns metais também formam óxidos no estado de oxidação (IV), como o titânio. O  $\text{TiO}_2$ , ou dióxido de titânio, é muito empregado em formulações cosméticas, como os batons, e também no desenvolvimento de painéis de células solares eletroquímicas, além de ser empregado como catalisador de algumas reações, como a desidratação de oximas em nitrilas:



Outro óxido de uso em síntese orgânica é o pentóxido de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), um agente oxidante capaz de oxidar anéis aromáticos e que também é utilizado na produção de ácido sulfúrico.



Na próxima aula, continuaremos a estudar as propriedades químicas dos óxidos, bem como de outro tipo de compostos, muito comentados na mídia como “vilões”, mas sem os quais, não estaríamos vivos: os radicais livres.

## ATIVIDADE FINAL

### Atende ao Objetivo 7



O monóxido de carbono é um dos mais importantes poluentes atmosféricos, segundo a OMS, podendo causar danos severos à saúde humana. Ele é produzido na queima de combustíveis fósseis, está presente em minas de carvão e também é gerado na queima do tabaco. Um grupo de alunos de uma escola de Ensino Médio, com a orientação dos professores de Química e Biologia, montou um “bafômetro de CO”, com base na reação de oxidação do monóxido de carbono pelo pentóxido de iodo, gerando  $\text{CO}_2$  e  $\text{I}_2$ . Eles pediram que os visitantes da Feira de Ciências se declarassem fumantes ou não-fumantes, e expirassem no equipamento montado. Após a feira, na aula de Matemática, utilizaram os dados obtidos para calcular a média dos dois grupos, e encontraram os seguintes dados:

Grupo	Consumo médio de $\text{I}_2\text{O}_5$ ( $\mu\text{g/L}$ de ar expirado)
Fumantes	47,4
Não-fumantes	5,9

Com base nesses dados e nos tópicos estudados nesta aula, monte e balanceie a equação da reação que ocorre no bafômetro construído, calcule os teores de CO no ar expirado nos dois grupos e interprete os resultados.



$$334 \text{ g } I_2O_5 - 5 \times 28 = 140 \text{ g CO}$$

$$M1 - M_{CO}$$

Então:

$$M_{CO} = 140 \times M_1 / 334$$

No caso dos fumantes teremos:

$$M_{CO} = 140 \times M_1 / 334 = 140 \times 47,4 \cdot 10^{-6} / 334 = 19,9 \times 10^{-6} \text{ g, ou seja:}$$

*19,9 µg CO por litro de ar expirado*

Já para os não-fumantes teremos:

$$M_{CO} = 140 \times M_1 / 334 = 140 \times 5,9 \cdot 10^{-6} / 334 = 2,5 \times 10^{-6} \text{ g, ou seja:}$$

*2,5 µg CO por litro de ar expirado*

Os resultados mostram que o ar expirado por fumantes possui uma quantidade de CO aproximadamente oito vezes maior que o dos não-fumantes, o que indica um maior risco de doenças associadas ao CO pelo primeiro grupo. Esse é um tema muito presente na vida dos alunos adolescentes do Ensino Médio, e com certeza atrairia bastante a atenção para a sua aula de Química, com uma abordagem interdisciplinar, mostrando a conexão da Química com outras ciências e com a Matemática.

Imagino que agora seu pensamento é: esse experimento é viável? Esses valores são verdadeiros? Para a primeira pergunta, acredito que a melhor resposta seria que depende dos equipamentos disponíveis e habilidades para trabalhar com escalas tão pequenas. Para a segunda, a resposta é sim, e você pode verificar esses dados em um artigo científico disponível em [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0102-35862001000500001](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-35862001000500001).

## RESUMO

Nesta aula, vimos que os lipídeos podem sofrer dois tipos de degradação, chamadas de ranço: uma hidrolítica, causada por contaminação microbiana, e uma oxidativa, causada pelo  $O_2$ . Este último processo também pode ocorrer nos organismos vivos, seja por ação do oxigênio, seja pela produção de EROs, espécies reativas de oxigênio, geradas a partir de um desvio na cadeia respiratória, gerando íon superóxido. Essa produção de EROs está associada a diversas patologias, e pode ser modulada pela ingestão de antioxidantes, como as vitaminas C e E.

Além do carbono, outros elementos podem sofrer oxidação pelo  $O_2$ , gerando óxidos e, eventualmente, peróxidos e superóxidos. Esses podem ser iônicos ou covalentes, sendo que os primeiros normalmente se comportam como bases em meio aquoso, já que sofrem hidrólise, gerando íon hidróxido. Os covalentes tendem a se comportar como ácidos, pois em meio aquoso se convertem em ácidos de Bronsted. Há ainda os óxidos anfóteros, que se comportam como bases em meio ácido, e como ácidos em meio básico.

Diversos óxidos são empregados na obtenção de materiais importantes para o nosso dia-a-dia, como o vidro, o alumínio e o papel, podendo causar também impactos ambientais durante seu uso ou na exploração e beneficiamento dos minérios que os contêm.

## LEITURA RECOMENDADA

O gene egoísta, de Richard Dawkins. Nesse livro, o autor, que é um dos mais famosos biólogos da atualidade, defende a proposta que os animais, incluindo nós, humanos, somos apenas invólucros, verdadeiras máquinas criadas pelos genes para garantir a sua propagação. Um livro que apresenta um ponto de vista crítico e singular sobre a nossa natureza.

## Óxidos e radicais livres

### Metas da aula

Descrever os processos de formação de óxidos, superóxidos e peróxidos covalentes e de metais de transição. Descrever a estrutura e propriedades químicas de radicais livres, sua importância bioquímica e seus usos industriais.

# objetivos

Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. analisar a influência da entalpia e da entropia na espontaneidade da fusão da água;
2. identificar a influência das ligações hidrogênio nas propriedades físicas da água;
3. analisar a espontaneidade da reação de eletrólise da água;
4. avaliar a capacidade de remoção do  $\text{CO}_2$  de um ambiente em função de sua reatividade química;
5. analisar a espontaneidade das reações que ocorrem em uma pilha;
6. prever a reatividade de polímeros em função de suas estruturas moleculares;
7. propor uma atividade didática utilizando a abordagem CTSA a partir da reatividade dos óxidos.

### Pré-requisitos

Aulas 1, 2, 4 e 5 de Química V e conceitos das disciplinas de Química II (termodinâmica, entalpia e energia de ligação) e Química III (acidez e basicidade, equilíbrio químico, reações de oxirredução, termodinâmica).

Materiais necessários: cilindro de vidro, água, gelo, corante alimentício, óleo de soja, sulfato de sódio, pote plástico, barras de grafite, massa para vedar, fonte de 12 V, tubos de ensaio, pote de vidro com tampa, enxofre, pétalas de flor, vela e colher.

## INTRODUÇÃO

Na aula anterior, iniciamos o estudo dos óxidos, superóxidos e peróxidos. Vimos que os óxidos podem ser iônicos ou covalentes, sendo que os primeiros normalmente se comportam como bases em meio aquoso, já que sofrem hidrólise, gerando íon hidróxido. Os óxidos covalentes tendem a se comportar como ácidos, pois em meio aquoso se convertem em ácidos de Bronsted. Há ainda os óxidos anfóteros, que se comportam como bases em meio ácido, e como ácidos em meio básico. Vamos continuar o estudo dos óxidos, começando com o mais importante de todos: a água!

## ÁGUA



Fonte: [www.sxc.hu/photo/1088872](http://www.sxc.hu/photo/1088872)

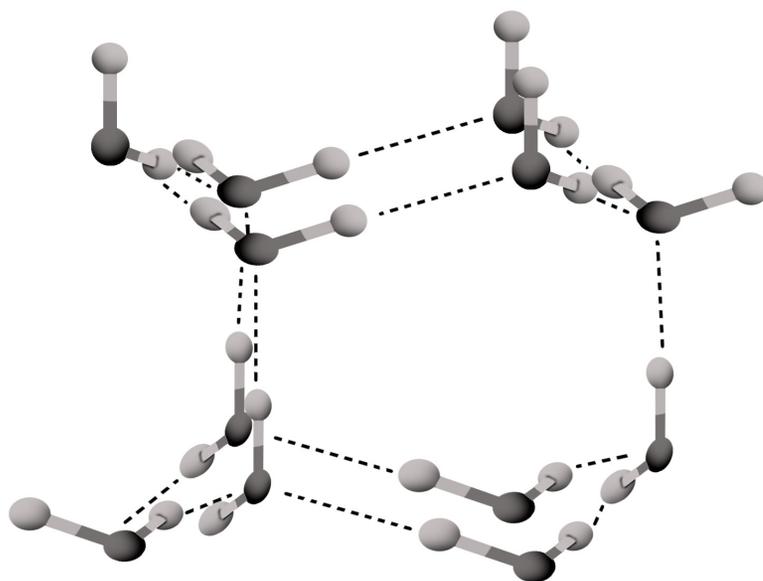
A água é o composto mais abundante na superfície terrestre, e fundamental para todas as formas de vida conhecidas, sendo o único material que pode ser encontrado nos três estados físicos na natureza: sólido (gelo), líquido (água) e gasoso (vapor d'água). Seu nome oficial, segundo a IUPAC, é oxidano.

Vamos olhar a estrutura da molécula da água. As ligações O-H possuem um comprimento de aproximadamente  $0,96 \text{ \AA}$ , com ângulo de ligação de  $104,45^\circ$ , devido à repulsão entre os pares de elétrons livres e entre esses elétrons e os envolvidos nas ligações O-H. Esse ângulo,

somado à maior eletronegatividade do oxigênio, gera um momento de dipolo, fazendo com que a água seja uma molécula polar.

A polaridade das moléculas de água faz com que elas interajam entre si por meio de ligações hidrogênio, que são interações dipolo-dipolo muito fortes. Calcula-se que, sem as ligações hidrogênio, a água teria ponto de ebulição em torno de  $-100^{\circ}\text{C}$ ! No caso da água líquida, as ligações hidrogênio possuem comprimento de aproximadamente  $1,77 \text{ \AA}$  e energia em torno de  $25 \text{ kJ/mol}$ , bem abaixo da energia da ligação covalente O-H, que é de  $470 \text{ kJ/mol}$ .

Para compreendermos as propriedades macroscópicas da água, vamos observar a estrutura do gelo:



**Figura 6.1:** Arranjo tridimensional das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  no gelo.

No chamado gelo I, que é aquele que ocorre naturalmente na superfície terrestre, as moléculas de água estão agrupadas em um arranjo tridimensional estruturado, formando estruturas semelhantes às conformações cadeira do cicloexano (rever Química II). Cada átomo de oxigênio encontra-se no centro de um tetraedro formado por outros quatro núcleos desse mesmo elemento.

Quando o gelo se funde, a estrutura macroscópica da água líquida formada ainda guarda uma grande semelhança com a do gelo, formando redes hexagonais, embora menores que as encontradas no gelo. Assim, a maior parte das moléculas de água ainda se encontra unida entre si pelas ligações hidrogênio, porém com uma mobilidade maior, o que permite que uma ou outra molécula se desligue dessa rede estruturada, ficando livre e fluindo pelos interstícios da rede de moléculas de  $H_2O$  por um breve período de tempo, até que ela seja reincorporada a essa rede, enquanto outra se desliga. Além disso, com a maior vibração molecular no estado líquido, a rede é mais expandida na fase líquida do que no gelo, com maior distanciamento dos átomos e ligações hidrogênio mais fracas, o que também facilita a presença de moléculas de água livres nos interstícios (Figura 6.2).

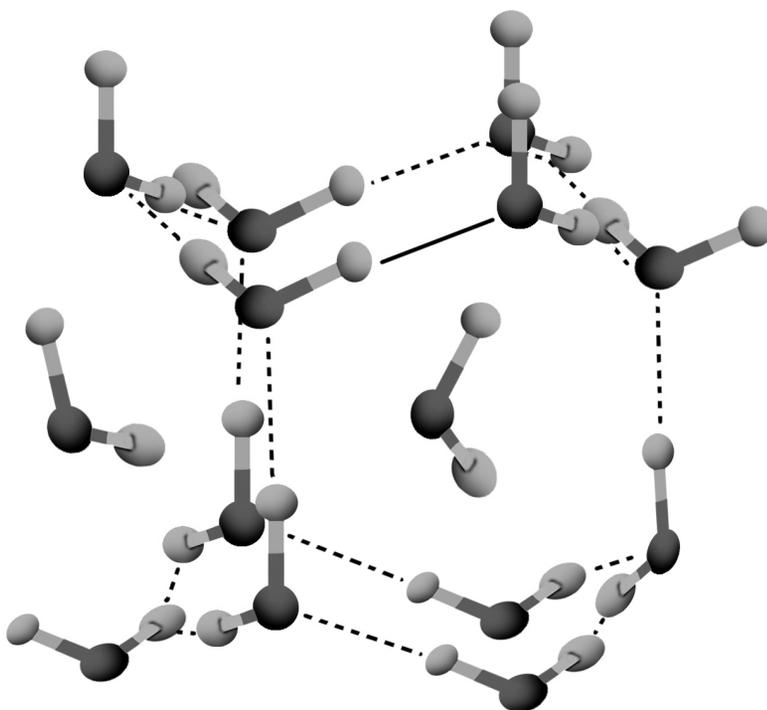


Figura 6.2: Arranjo das moléculas de  $H_2O$  no estado líquido.



## ATIVIDADE

### Atende ao Objetivo 1

1. O valor de  $\Delta H$  (variação de entalpia) para a fusão da água é positivo (+ 6 kJ/mol), mas a fusão é um processo espontâneo. Explique esse fato, com base nos seus conhecimentos de variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ).

---



---



---



---



---



---



---



---



---



---

### RESPOSTA COMENTADA

Relembrando a equação da variação da energia livre de Gibbs, temos:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

onde  $\Delta H$  é a variação de entalpia,  $T$  corresponde à temperatura (em kelvins) e  $\Delta S$  é a variação da entropia do sistema. Para que um processo seja espontâneo, ele precisa ser exergônico, ou seja,  $\Delta G < 0$ . A fusão da água é um processo endotérmico, já que o valor de  $\Delta H$  é positivo, o que significa que ocorre transmissão de calor do ambiente para as moléculas de água no gelo. Então, para que  $\Delta G$  seja negativo, o termo  $T\Delta S$  tem que ser positivo; como  $T$  necessariamente é positivo (não existe temperatura negativa em kelvins), assim  $\Delta S$  também terá de ser positivo, significando que é o aumento da entropia do sistema, ou seja, da sua desorganização, que faz com que a fusão seja um processo exergônico ( $\Delta G < 0$ ), apesar de endotérmico.

Sua resposta termina aqui, mas você pode ler um pouco mais sobre esse tema, com uma abordagem direcionada para o Ensino Médio, em um artigo publicado no periódico Química Nova na Escola, da Sociedade Brasileira de Química, disponível no endereço <http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc25/ccd02.pdf>



Fonte: [www.sxc.hu/photo/1001938](http://www.sxc.hu/photo/1001938)

Existem cerca de catorze tipos de gelo, mas apenas um, o gelo I, ocorre espontaneamente na natureza. Os demais tipos são formados em laboratório, em condições específicas de temperatura e pressão, muito diferentes das naturais.



### **ATIVIDADE**

#### **Atende ao Objetivo 2**

2. Vamos montar uma prática simples para realizarmos essa atividade e estudarmos a densidade e a tensão superficial da água e do gelo. Vamos precisar de um cilindro de vidro (preferencialmente uma proveta de 1 L), água, gelo colorido (use água tingida com um corante alimentício, vendido em qualquer supermercado) e óleo de soja. Coloque na proveta 400 mL de água e 400 mL de óleo (se você não tiver uma proveta, marque com uma caneta o nível da água e do óleo). Deixe as fases se separarem e coloque o gelo. O que você observa nessa etapa? Espere algum tempo e observe o gelo derretendo. O que você vê agora? E depois que todo o gelo derreteu, o que pode ser observado? Como você explica os fenômenos observados à luz da estrutura macroscópica da água e do gelo?

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**RESPOSTA COMENTADA**

*Sim, eu sei que esse é um experimento muito simples, mas serve para mostrar que os experimentos não precisam ser muito complexos para tirarmos algumas conclusões muito interessantes e formular teorias. A primeira coisa que você vai observar é que a água líquida é mais densa que o óleo. Isso significa que, em um mesmo volume, há mais massa (quantidade de matéria) na água do que no óleo. Este é constituído por triglicerídeos, compostos que estudamos na Aula 4, tem alto peso molecular e suas moléculas são fracamente associadas, já que entre as cadeias hidrocarbônicas predominarão as fracas interações de van der Waals. Com isso, um mol de um triglicerídeo, apesar de ter mais massa que um mol de água, ocupará um grande volume no espaço. A água, sendo uma molécula pequena e fortemente associada, apresentará um baixo volume molar e, com isso, maior densidade (ou seja, maior relação massa/volume) que o triglicerídeo. A diferença entre os tipos de interações intermoleculares realizadas por esses compostos também explica o fato de eles serem imiscíveis.*

*Ao colocar o gelo, você verá que ele flutua na camada de óleo, e com isso podemos concluir que ele é menos denso que a água líquida. Novamente, isso significa que em um mesmo volume há mais massa (ou seja, mais moléculas) de  $H_2O$  na água líquida do que no gelo. Por quê? Na água líquida, há aquelas moléculas livres, que permeiam a rede organizada de moléculas de água (veja a **Figura 6.2** e compare com a **6.1**). Com a fusão do gelo, veremos a formação de gotículas esféricas de água líquida, e que são esféricas devido à alta tensão superficial da água. Isso significa que as moléculas de água se encontram tão fortemente associadas entre si que irão adotar, ao nível macroscópico, uma geometria que permita a máxima interação entre elas, e reduzindo a superfície de contato com a fase oleosa, com a qual a água não forma interações intermoleculares. Depois que todo o gelo tiver derretido, veremos, obviamente, o aumento do volume da fase líquida inferior, provando que o gelo, menos denso, se transforma em água líquida, mais densa. Essa é uma boa prática para as aulas da nona série do Ensino Fundamental!*

O papel fundamental da água para a manutenção dos ecossistemas da Terra é reconhecido não só pelos cientistas, mas também por poetas e artistas. Uma música brasileira que celebra essa importância da água chama-se “Planeta Água”, de autoria de Guilherme Arantes.

Água que nasce na fonte  
Serena do mundo  
E que abre um  
Profundo grotão  
Água que faz inocente  
Riacho e deságua  
Na corrente do ribeirão...

Assista ao vídeo em <http://www.youtube.com/watch?v=KtGbN3MFjFY>

As propriedades de acidez e basicidade da água, bem como sua autodissociação, foram discutidas na disciplina de Química III, e por isso não iremos retornar a esses temas, mas você deve relê-los e reinterpretá-los em face do que já discutimos até aqui.

Outra propriedade fundamental da água é seu alto calor específico, de 1 cal/g°C, ou seja, se você fornecer 1 cal (= 4,18 J) a 1 g de água, sua temperatura se elevará 1 °C (ou seja, 1 K). Esse é um dos mais altos valores de calor específico para uma substância pura, o que faz com que a água tenha papel fundamental no controle da variação da temperatura na superfície da Terra, absorvendo grande quantidade da energia solar sem aquecer-se drasticamente, o que seria fatal para a maioria das formas de vida do planeta.

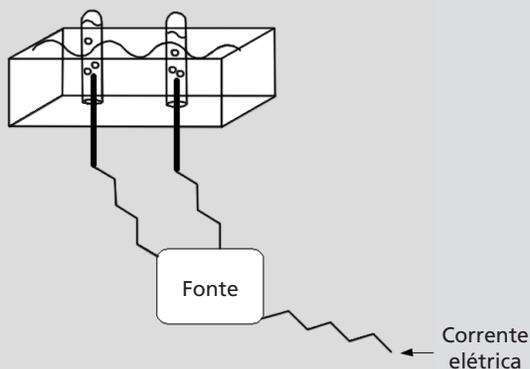


### ATIVIDADE

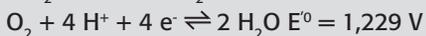
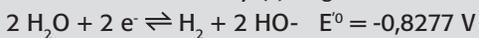
#### Atende ao Objetivo 3

3. Vamos lembrar outro tema importante do Ensino Médio: a eletrólise da água. Na verdade, vamos realizar um experimento simples, montando uma cuba eletrolítica. Para isso, você precisará de sulfato de sódio (disponível em lojas de perfumaria), um pote plástico pequeno, duas barras de grafite (de lapiseira, mas grossos), uma massa vedante, como Durepoxi® ou silicone, uma fonte de 12 V e dois tubos de ensaio. Faça dois pequenos furos no fundo do pote plástico e passe, com muito cuidado para não quebrar, as barras de grafite por eles, deixando uma parte para fora do pote. Sele os furos com a massa vedante, deixe secar, encha o pote com uma solução aquosa diluída de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e conecte os pólos da fonte nas barras de grafite.

Encha os tubos de ensaio com a solução de sulfato de sódio, tampe as bordas com o seu polegar e coloque cada um sobre uma das barras de grafite, sem deixar esvaziar. Ligue agora a fonte na tomada e espere algum tempo. Você verá a formação de bolhas, que a princípio ficam aderidas nas barras de grafite, mas que depois se desprendem, deslocando a água dentro dos tubos de ensaio. Após vários minutos, você deverá reparar que o volume de água deslocado em um tubo é aproximadamente o dobro do deslocado no outro.



Baseado nesse experimento, e também nas semi-reações de oxirredução a seguir, explique que gases estão se formando, por que um deles é formado em maior quantidade que o outro, por que precisamos empregar uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e por que esse processo não é espontâneo, necessitando de uma fonte externa de energia para que ocorra, lembrando que a constante de Faraday (F) é igual a  $96,5 \text{ kJ V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

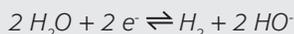
---

---

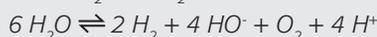
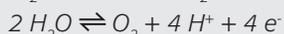
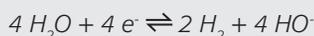
---

**RESPOSTA COMENTADA**

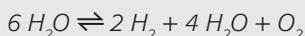
Vamos começar montando a equação desse processo, em que a água é decomposta a  $H_2$  e  $O_2$ . Para isso, teremos de inverter a segunda equação, somá-la à primeira e equilibrá-la. Teremos o seguinte resultado:



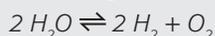
Multiplicando por 2, para que o número de elétrons fique igual dos dois lados:



Ou seja:



Logo:



Então, os dois gases formados são o hidrogênio e o oxigênio, sendo que o primeiro é formado em quantidade duas vezes maior que o segundo.

Vimos que o  $Na_2SO_4$  não entra na equação. Entretanto, se não o empregarmos, a eletrólise será muito lenta. Precisamos utilizar um sal para aumentar a condutividade elétrica do sistema, acelerando a reação. Entretanto, não podemos utilizar um sal em que um dos íons sofra oxirredução mais facilmente que a água, porque senão, em vez de termos a eletrólise da água, teremos a do sal!

Finalmente, para verificarmos por que a eletrólise da água não é espontânea, vamos lembrar que podemos calcular o valor de  $\Delta G$  de uma reação redox utilizando a equação:

$$\Delta G^\circ = - nF\Delta E^\circ$$

O número de elétrons transferido foi igual a quatro ( $n = 4$ ). A constante de Faraday ( $F$ ) é igual a  $96,5 \text{ kJ V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  e o valor de  $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{oxidação}} + E^\circ_{\text{redução}} = -1,229 + 0,8277 = -0,4013 \text{ V}$  (Lembre-se de que temos que inverter o sinal da semi-reação do oxigênio!). Então, o valor da variação da energia livre será:

$$\Delta G^\circ = - 4.96,5. -0,4013 \cong 155 \text{ kJ/mol}$$

Ou seja, é um processo endergônico, já que  $\Delta G^\circ > 0$ . Essa é uma prática excelente para você realizar com seus futuros alunos, podendo aproveitá-la para discutir as propriedades comburentes e combustíveis dos gases produzidos, o uso do hidrogênio em motores ecologicamente corretos e outros temas relacionados.

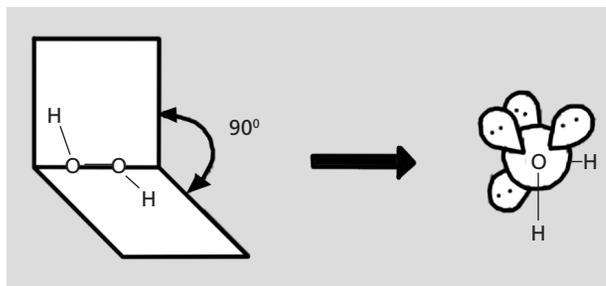
A água, além de existir na forma livre, também pode ser encontrada associada a moléculas polares, incluindo sais, formando os *hidratos*. Um tipo especial de hidratos são os *clatratos*, hidratos sólidos que aprisionam moléculas de um gás. Os clatratos de metano são encontrados em depósitos sedimentares oceânicos e são cogitados como uma possível fonte de gás natural, embora haja dúvidas sobre a viabilidade econômica desse processo. Os clatratos também são formados em gasodutos, provocando entupimentos e exigindo a interrupção do processamento do gás natural. Diversas pesquisas estão sendo realizadas de forma a minimizar a formação de clatratos nesses sistemas.

Enquanto a água é o óxido de hidrogênio mais comum, existem também os óxidos dos demais isótopos do hidrogênio. O *óxido de deutério* ( $D_2O$ ), conhecido vulgarmente como *água pesada*, é mais denso que a água e é empregado em usinas nucleares como um moderador da emissão de nêutrons nos reatores de fissão nuclear. A quantidade de  $D_2O$  na água é muito baixa (aproximadamente 3 ppm), e sua ingestão em pequenas quantidades não afeta a saúde humana. Em relação às propriedades físicas, o óxido de deutério, além de mais denso, tem também valores de ponto de fusão e de ebulição maiores.

O óxido de trítio ( $T_2O$ ) é muito raro, sendo formado por ação dos raios cósmicos na atmosfera ou por absorção de um nêutron por moléculas de  $D_2O$  em reatores nucleares. O trítio é radioativo, com meia-vida de 12,32 anos, e por isso pode ser empregado para a determinação da idade de amostras de água ou de soluções aquosas, como o vinho (reveja o uso de isótopos radioativos em datação de materiais antigos, ao final da Aula 1).

O peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) é um composto muito utilizado no nosso dia-a-dia. É muito comum, ao termos um corte, procedermos à desinfecção do mesmo empregando a chamada *água oxigenada*, que é uma solução de peróxido de hidrogênio a 3% (mais conhecida como 10 volumes). Também é comum o uso de água oxigenada para clarear cabelos e pêlos, sendo empregada para tal fim a água oxigenada a 20 volumes.

A estrutura tridimensional do peróxido de hidrogênio é muito interessante:



O ângulo diedro H-O-O-H é de aproximadamente  $90^\circ$  no estado sólido, e um pouco maior na fase gasosa ( $111,5^\circ$ ). Ora, considerando a repulsão entre os átomos de hidrogênio e entre os pares de elétrons livres, deveríamos esperar que esse ângulo fosse de  $180^\circ$ . Além disso, a barreira de rotação da ligação O-O é alta. A explicação aceita atualmente é uma interação entre os pares de elétrons livres e os átomos de hidrogênio, que possuem carga parcial positiva. Esse fenômeno faz com que a molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  possua um momento de dipolo, o que não ocorreria se ela fosse planar.

## ÓXIDOS DE CARBONO

O monóxido de carbono, de fórmula CO, é extremamente tóxico, e o fato de ser inodoro facilita o envenenamento acidental em ambientes com altas concentrações desse gás. Ele é formado pela combustão parcial de hidrocarbonetos e também pela redução do  $\text{CO}_2$  com  $\text{H}_2$ , formando CO e  $\text{H}_2\text{O}$ .

Infelizmente, muitos são os acidentes causados pelo envenenamento por monóxido de carbono. Veja a notícia e fique alerta.

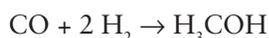
### **Monóxido de carbono intoxica 65 crianças na China**

Quinta-feira, 25 de dezembro de 2008, 16:48 h

Pequim – Sessenta e cinco crianças sofreram intoxicação por monóxido de carbono no norte da China depois que a fumaça de uma caldeira de aquecimento entrou nos quartos onde elas dormiam, informou hoje a mídia chinesa. Dezenove das 65 crianças intoxicadas continuam internadas em hospitais da província chinesa de Mongólia Interior, divulgou a agência de notícias Nova China. Segundo Meng Lei, um funcionário do serviço local de saúde, nenhuma criança está em condição crítica de saúde.

[hppt://www.estadao.com.br/noticias/internacional,monoxido-de-carbono-intoxica-65-criancas-na-china,298980,0.htm](http://www.estadao.com.br/noticias/internacional,monoxido-de-carbono-intoxica-65-criancas-na-china,298980,0.htm)

A reação de carvão com vapor d'água forma uma mistura de CO e H<sub>2</sub> chamada de *gás de síntese*. Este gás é empregado em diversas reações, especialmente na síntese de metanol, requerendo, para tal, um catalisador à base de cobre. O metanol, por sua vez, pode ser usado como combustível ou como matéria-prima para a indústria química:

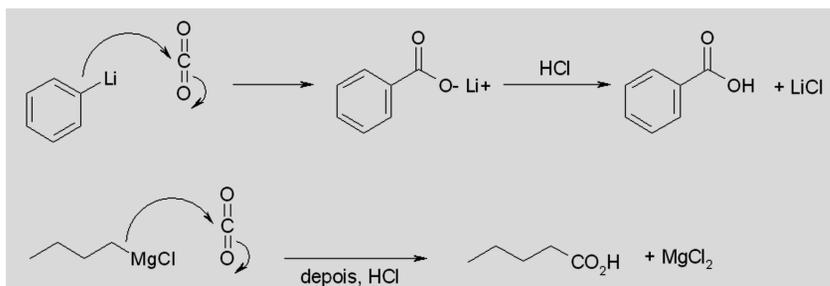


O dióxido de carbono é formado na combustão total de hidrocarbonetos e de outras fontes de carbono, bem como na utilização da glicose para produção de ATP (Aula 4). Ele é utilizado em inúmeros processos químicos e é vital para a manutenção da vida no planeta; por exemplo, é a pressão de CO<sub>2</sub> no sangue que regula a atividade do centro respiratório no sistema nervoso central, responsável pelo controle da respiração.

Atualmente o CO<sub>2</sub> é tema de inúmeras reportagens, discussões científicas, políticas e econômicas, por ser um dos responsáveis pelo efeito estufa. O aumento das concentrações atmosféricas de CO<sub>2</sub>, causado pelo uso dos combustíveis fósseis, leva à retenção, na atmosfera, de parte da energia térmica que deveria ser irradiada para o espaço. O dióxido de carbono absorve essa energia, que está na faixa do infravermelho, indo para um estado vibracional excitado, em que as ligações C=O sofrerão um estiramento maior que o usual.

O CO<sub>2</sub>, apesar de possuir duas ligações polarizadas, devido à maior eletronegatividade dos átomos de oxigênio, é uma molécula de momento de dipolo próximo a zero, já que os vetores de momento de dipolo de cada ligação se anulam, uma vez que a molécula é linear.

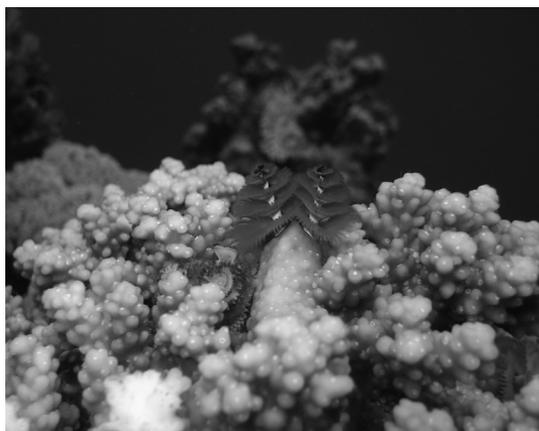
A polarização das ligações C=O também é responsável pela eletrofilicidade do átomo de carbono, o que explica grande parte da química desse composto. Uma das aplicações do CO<sub>2</sub> é na síntese de ácidos carboxílicos a partir de compostos organometálicos, como os organomagnesianos (reagentes de Grignard) e os organolítios, em que o carbono possui caráter nucleofílico:



Um outro nucleófilo que reage com o  $\text{CO}_2$  é a água, formando ácido carbônico. Entretanto, essa reação é lenta, existindo um equilíbrio entre  $\text{CO}_2$  dissolvido e ácido carbônico:



A constante de equilíbrio para a hidratação do dióxido de carbono é muito baixa, e, assim, quando borbulhamos  $\text{CO}_2$  em água, a maior parte desse gás fica dissolvida como tal, sem formar o ácido carbônico. Entretanto, a reação pode ser catalisada por uma enzima denominada *anidrase carbônica*, que desempenha alguns papéis fundamentais na manutenção da nossa saúde. Inibidores dessa enzima são empregados como diuréticos e no tratamento do glaucoma.



Fonte: [www.sxc.hu/photo/9110956](http://www.sxc.hu/photo/9110956)

Esse processo de hidratação está ocorrendo em maior escala nos oceanos nos dias de hoje, devido ao efeito estufa. A consequência é a acidificação dos oceanos, que leva à destruição das estruturas calcárias das conchas de moluscos e dos corais, levando essas espécies ao risco da extinção. Como os corais são fundamentais para a estrutura dos ecossistemas oceânicos, sua destruição é uma ameaça a todas as formas de vida oceânicas. Esse é um excelente tema para uma aula de Química.

Na Aula 2, também vimos outra reação baseada na eletrofilicidade do carbono do  $\text{CO}_2$ : a incorporação do dióxido de carbono no ciclo de Calvin, uma das etapas da fotossíntese, por ação da rubisco. Seria interessante você rever esse tópico, e avaliar se a sua percepção do que foi discutido lá se alterou com os novos conhecimentos adquiridos nesta aula!

O dióxido de carbono pode ser solidificado a  $-78^\circ\text{C}$ , formando o chamado gelo seco. O  $\text{CO}_2$ , a essa temperatura, sublima, passando

diretamente do estado sólido ao gasoso. O gelo seco é empregado na obtenção de misturas refrigerantes, na preservação de amostras biológicas e em festas, para criar o famoso ambiente “enfumaçado”.



**ATIVIDADE**

**Atende ao Objetivo 4**

4. Os submarinos são parte essencial de um arsenal de guerra, mas seu uso só passou a ser eficiente após o desenvolvimento de métodos para regenerar o  $O_2$ , tornando-os independentes da troca de ar com a superfície. Hoje, os submarinos reciclam o ar utilizando dispositivos contendo  $KO_2$ , embora o contato com a água do mar deva ser evitado, porque a reação é muito exotérmica, causando explosões e incêndios. Acredita-se que esses dispositivos, ao mesmo tempo que permitiram, em um primeiro momento, a sobrevivência de marinheiros presos no submarino russo Kurst, afundado no mar Báltico no ano 2000, posteriormente também causou suas mortes, quando um marinheiro, acidentalmente, deixou um deles cair na água que inundava o compartimento onde estavam e o incêndio gerado consumiu o oxigênio disponível na atmosfera local.

Com base na equação de reação de  $KO_2$  com  $H_2O$ , proponha como o uso desse superóxido pode reciclar o ar em um submarino (ou seja, regenerar  $O_2$  ao mesmo tempo que consumindo  $CO_2$ ) e qual a massa de  $O_2$  que pode ser gerada a partir de 1 kg de  $KO_2$ .

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

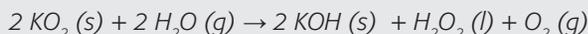
---

---

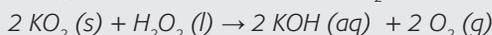
---

**RESPOSTA COMENTADA**

Vamos começar analisando a reação:



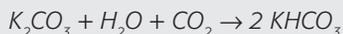
Segundo essa reação, a água, liberada na nossa expiração, pode reagir com o superóxido de potássio, liberando o  $\text{O}_2$  necessário à manutenção da vida. Além disso, o hidróperóxido formado também reage com  $\text{KOH}$ , liberando mais  $\text{O}_2$ :



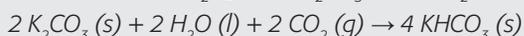
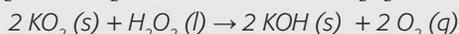
Mas como ocorre o consumo do  $\text{CO}_2$  expirado? Bem, vimos que o  $\text{CO}_2$  é um óxido que reage com hidróxidos, gerando carbonatos. Então, o  $\text{KOH}$  liberado nessa primeira reação pode reagir com o dióxido de carbono, gerando carbonato de potássio:



O carbonato de potássio pode ainda reagir com  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , produzindo bicarbonato de potássio:



A equação total do processo é, então:



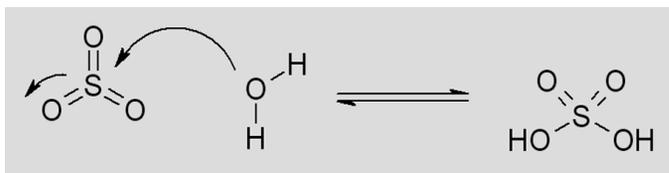
Por meio dessas reações, vemos que quatro mols de  $\text{KO}_2$  consomem quatro mols de  $\text{CO}_2$ , e geram três mols de  $\text{O}_2$ . Então, 1 kg de  $\text{KO}_2$  será capaz de consumir 0,62 kg de  $\text{CO}_2$ , gerando 0,34 kg de  $\text{O}_2$ .

**ÓXIDOS DE ENXOFRE**

O enxofre forma dois óxidos principais: o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e o trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ). O  $\text{SO}_2$  é um gás de odor pungente, formado na queima do enxofre, com ligações  $\text{S}=\text{O}$  de dois tipos: uma ligação  $\sigma$  e uma ligação  $\pi$ , sendo que esta, ao contrário das ligações  $\pi$  mais frequentemente estudadas até aqui, não envolve dois orbitais  $p$ , mas um orbital  $p$  e outro  $d$ . Conforme esperado, a partir das estruturas eletrônicas do enxofre e do oxigênio, o  $\text{SO}_2$  não é linear como o  $\text{CO}_2$ , mas angular, com ângulo O-S-O de  $119^\circ$ .

O  $\text{SO}_2$  é muito solúvel em água. Entretanto, ao contrário do  $\text{CO}_2$ , não há indícios experimentais de que seja formado um ácido pela





## ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Na Aula 5 de Química V, iniciamos a discussão da química de alguns óxidos de metais de transição, mas deixamos para esta aula alguns óxidos importantes em termos industriais, como os de metais dos grupos 8 a 10. Vamos começar esse estudo com um dos metais mais importantes para o ser humano: o ferro.

O ferro pode produzir diferentes óxidos: o FeO, que é um pó preto pirofórico, o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, castanho-avermelhado, presente na hematita, e o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, que possui íon Fe (II) e Fe (III) e está presente na magnetita. Desses, o mais importante para o ser humano é o óxido de ferro (III), conhecido por todos nós, na forma hidratada, como *ferrugem*. Ele pode existir em quatro diferentes formas cristalinas, todas com propriedades magnéticas distintas (vamos conversar sobre isso mais tarde). Essas propriedades magnéticas explicam o seu uso em dispositivos de armazenamento de dados como as antigas fitas cassete e os atuais CDs.

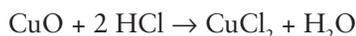


Fonte: [www.sxc.hu/photo/1146618](http://www.sxc.hu/photo/1146618)

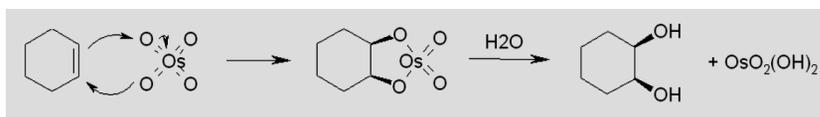
A ferrugem, como falamos anteriormente, é produto da degradação oxidativa do ferro, formada quando este é exposto ao  $O_2$  e à água, gerando compostos com estruturas como  $Fe_3O_2 \cdot nH_2O$ ,  $FeO(OH)$  e  $Fe(OH)_3$ . Esse processo de oxidação do ferro é chamado de corrosão, sendo um grande problema para indústrias e construções.

O desenvolvimento de inibidores de corrosão é um tema muito pesquisado em universidades e centros de pesquisa no mundo inteiro. Um texto muito interessante sobre esses inibidores pode ser encontrado em [http://www.uff.br/engevista/3\\_6Engevista9.pdf](http://www.uff.br/engevista/3_6Engevista9.pdf).

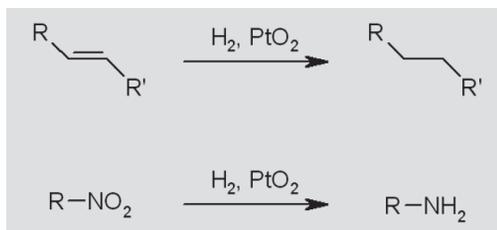
Assim como o ferro, o cobre também fornece mais de um óxido. O  $Cu_2O$  é um pó amarelo ou vermelho, dependendo do modo de preparação, empregado como semicondutor e como aditivo em tintas de embarcações para prevenir a fixação de organismos marinhos como as cracas. Já o  $CuO$  é negro e possui forte caráter iônico, sendo um óxido básico:



O tetróxido de ósmio ( $OsO_4$ ) é muito tóxico, e sua volatilidade faz com que sua manipulação deva ser conduzida em capelas com exaustão muito eficiente e com extremo cuidado. O ósmio, nesse composto, está em um estado de oxidação alto (+8), o que torna esse óxido um excelente agente oxidante. Ele é empregado na síntese de *dióis vicinais*, também conhecidos como *glicóis*, a partir de alcenos. A reação é estereoespecífica, produzindo sempre o glicol com estereoquímica *cis*, ou seja, com as duas hidroxilas voltadas para a mesma face:



O óxido de platina (PtO) é conhecido, quando hidratado, como catalisador de Adam. Ele é empregado na hidrogenação de alquenos e na redução de nitrocompostos a aminas:



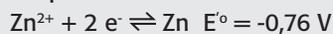
O óxido de prata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) é preparado pela reação entre nitrato de prata e um hidróxido de metal alcalino e pode ser empregado em baterias de Ag/Zn. Apesar do alto custo, são muito úteis por serem baterias de alta produção de energia, utilizadas desde em relógios até em torpedos. Entretanto, devido à presença de metais pesados, incluindo o mercúrio, podem se tornar um problema ambiental grave, caso não sejam descartadas corretamente.



### ATIVIDADE

#### Atende ao Objetivo 5

5. As baterias de Ag/Zn são formadas por óxido de prata, zinco metálico e uma solução aquosa de um hidróxido de metal alcalino, como o KOH. Analisando as semi-reações a seguir, monte a equação de oxirredução que ocorre no interior dessa pilha e calcule o valor de  $\Delta G^\circ$  para esse sistema.




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

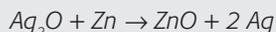
---

---

**RESPOSTA COMENTADA**

A pilha em questão é formada por  $\text{Ag}_2\text{O}$  e  $\text{Zn}$  em meio alcalino.

Então, podemos propor a seguinte equação:



Para calcular o valor da variação da energia livre, usaremos novamente a equação:

$$\Delta G^\circ = - nF\Delta E^\circ$$

O valor de  $\Delta E^\circ$  será:

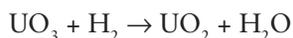
$$\Delta E^\circ = 0,76 + 0,80 = 1,56 \text{ V}$$

Então:

$$\Delta G^\circ = - nF\Delta E^\circ = - 2 \cdot 96,5 \cdot 1,56 = -301 \text{ kJ/mol}$$

Esse é um processo exergônico, com liberação de uma grande quantidade de energia. Por isso, pode ser empregado para a geração de energia em uma bateria.

Finalmente, vamos falar do óxido de urânio (IV). Esse composto tem aplicação fundamental como combustível para usinas nucleares, sendo preparado a partir de outro óxido de urânio, o  $\text{UO}_3$ , por redução com hidrogênio:



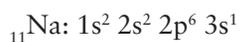
O urânio, na natureza, encontra-se principalmente na forma de  $\text{U}_3\text{O}_8$ . O Brasil possui a sexta maior reserva mundial desse óxido, sendo as maiores jazidas encontradas no Ceará e na Bahia. O monopólio estatal da exploração do urânio tem sido objeto de alguns debates políticos, devido ao grande interesse geopolítico e econômico da exploração desse material.



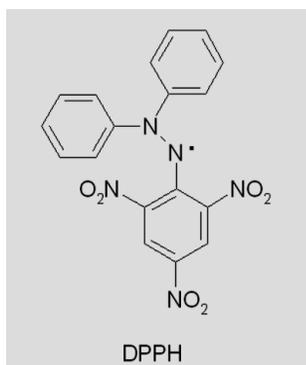
## RADICAIS LIVRES

Nesta aula, assim como na anterior, falamos de *radicais livres*. O que são essas espécies?

Radicaís livres são átomos ou moléculas que possuem elétrons desemparelhados, podendo ser neutros ou ionizados. Veja, por exemplo, o átomo de sódio:



Como possui um elétron desemparelhado no orbital 3s, esse átomo, assim como os demais metais alcalinos, pode ser classificado como radical livre. Vejamos o exemplo de uma molécula que pode existir na forma de radical livre:



O composto, difenilpicrilhidrazila (DPPH) é um radical livre estável, que fornece soluções de coloração roxa quando dissolvido em metanol. Essas soluções são empregadas para a avaliação de propriedades antioxidantes de extratos de plantas, já que, na presença de compostos com essas propriedades, sofre redução, gerando um composto de coloração amarela.

Outra espécie radicalar que já estudamos é o  $O_2$ . No seu estado fundamental, ele possui dois elétrons desemparelhados, comportando-se, então, como um dirradical. Vimos que muitas das reações fundamentais para a manutenção da vida são determinadas exatamente por esse caráter da molécula de  $O_2$ .

A geração de um radical livre pode ocorrer por meio de dois caminhos diferentes:

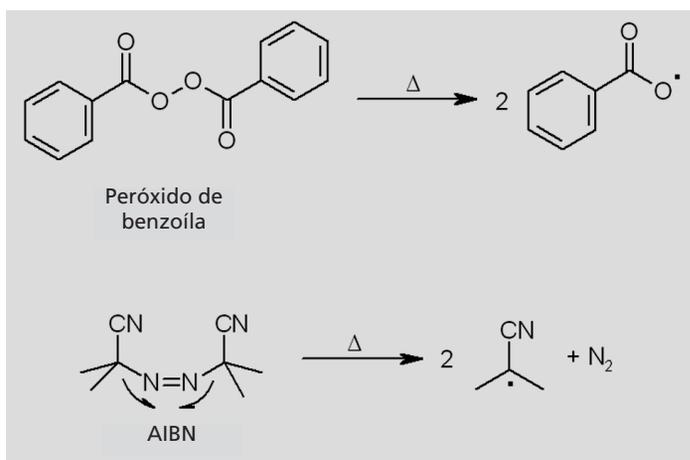
1. Pela cisão homolítica de uma ligação:



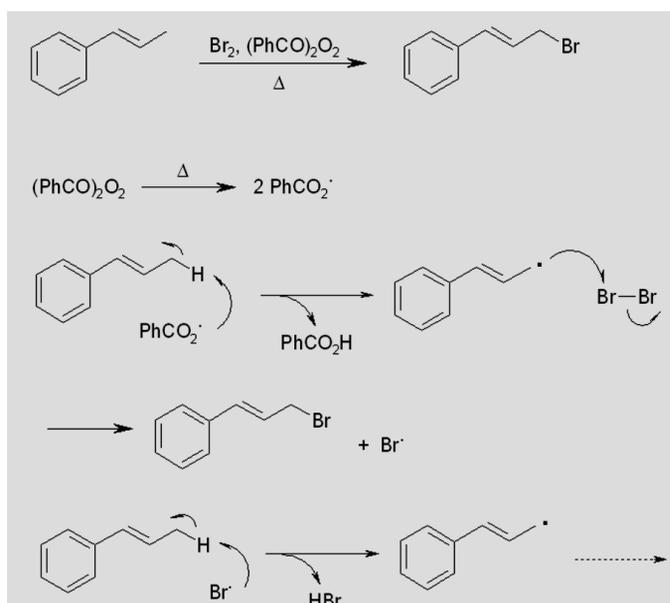
2. Pela reação de uma molécula com um radical livre já formado:



O primeiro mecanismo irá ocorrer, em termos práticos, quando o composto apresentar uma ligação  $\sigma$  sensível a aquecimento a temperaturas abaixo de 200 °C, como as presentes em peróxidos e em diazocompostos:

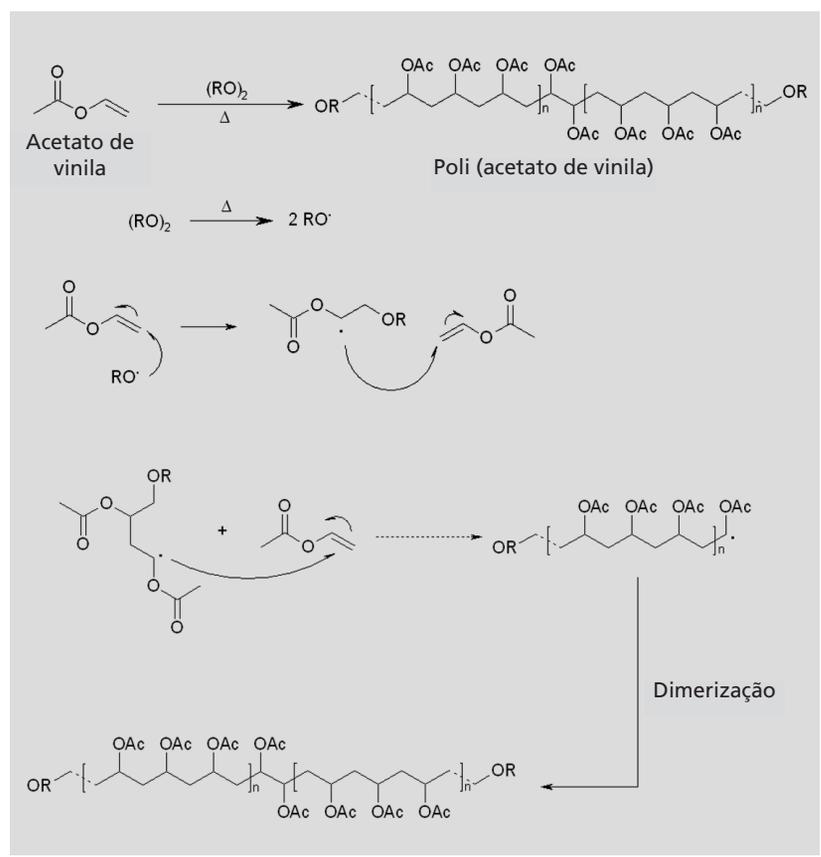


O peróxido de benzoíla e a azobisisobutironitrila (AIBN) são utilizados como iniciadores de reações radiculares, ou seja, formam os radicais livres iniciais que irão disparar uma reação química baseada no segundo mecanismo descrito: a reação com um radical já existente. Um exemplo é a *bromação alílica* de alcenos.



Nessa reação, o peróxido de benzoíla é degradado pelo aquecimento, gerando radical benzoíla, que retira um hidrogênio da posição *alílica* (ou seja, vizinha a uma ligação dupla C=C), gerando ácido benzóico e um novo radical livre, que é estabilizado por ressonância. Esse radical pode reagir com o bromo, formando o produto, e um novo radical, que propaga a reação. E até quando isso vai ocorrer? Até que um radical alila reaja com um radical bromo, formando o produto sem gerar um novo radical. É a chamada *terminação* da reação radicalar.

As reações radicalares são empregadas também para a síntese de polímeros, como o acetato de polivinila, que citamos na Aula 4. Veja como ele pode ser produzido por esse tipo de reação:





*Sabendo que no poli(tetrafluoroetileno) existem diversas ligações C-F, enquanto que no polietileno predominam as ligações C-H, podemos explicar a maior estabilidade do primeiro pela maior força da ligação C-F (maior valor de  $\Delta H^\circ$ ) em relação à ligação C-H. Essa maior estabilidade também nos permite supor que o poli(tetrafluoroetileno) permaneça mais tempo no meio ambiente, sem sofrer degradação química ou biológica, que o polietileno. Na verdade, os dois polímeros podem permanecer séculos contaminando solos e outros ambientes até que sejam degradados.*

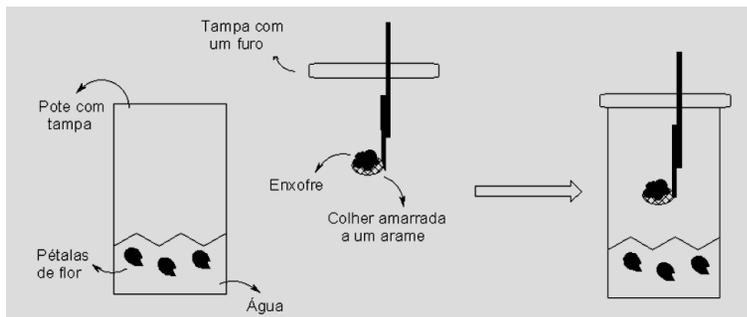
Esse tema, além de contextualizar uma aula sobre força de ligações químicas, permite abrir um debate sobre consciência ecológica e fazer seus alunos pensarem nas conseqüências de atos tão simples como esquecer uma sacola plástica de supermercado na praia ou na mata.

Os radicais livres são espécies paramagnéticas. No paramagnetismo, uma espécie que possua elétrons desemparelhados apresenta propriedades magnéticas na presença de um campo magnético externo a ela (ou seja, quando colocada próxima a um ímã), sendo atraída por esse. Entretanto, esse magnetismo não é permanente, desaparecendo depois que o campo externo é removido. Isso ocorre porque os elétrons desemparelhados dos radicais livres geram um dipolo magnético permanente, porém, devido à orientação aleatória das diversas moléculas dos radicais, esses dipolos acabam se anulando. Entretanto, em um campo magnético externo, esses dipolos se alinham paralelamente a esse, dando ao material radicalar propriedades semelhantes a um ímã, mas se desalinham após o campo externo ser removido, já que as moléculas terão novamente uma orientação randômica. Essa propriedade dos radicais livres permite que eles sejam estudados por uma técnica denominada *ressonância paramagnética eletrônica* (EPR, do inglês *electronic paramagnetic resonance*), também conhecida por *ressonância de spin eletrônico* (ESR, do inglês *electronic spin resonance*).

## ATIVIDADE FINAL

### Atende ao Objetivo 7

O  $\text{SO}_3$  é um dos principais poluentes atmosféricos responsável pela chuva ácida, que destrói florestas em diversas regiões do mundo. Você pode mimetizar esse fenômeno queimando uma pequena quantidade de enxofre (disponível em lojas de perfumaria e de artigos religiosos) em um sistema como o descrito no desenho a seguir:



Coloque água no fundo de um pote e algumas pétalas de uma flor colorida (por exemplo, rosa vermelha). Aqueça a colher com o enxofre na chama de uma vela (CUIDADO! Não inale os vapores liberados e faça o experimento em local ventilado!), até o surgimento de uma chama azulada. Coloque-a imediatamente dentro do frasco e tampe-o. Você deverá ver a formação de uma névoa dentro do pote. Espere um pouco e observe o sistema. O que acontece com a pétala da flor? Que reações químicas ocorreram dentro do pote? Como você aproveitaria esse experimento para uma aula com a abordagem CTSA?

---



---



---



---



---



---



---



---



---



---



---

---

---

---

---

---

---

---

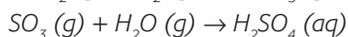
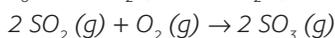
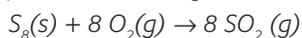
---

---

---

**RESPOSTA COMENTADA**

Se tudo der certo, você verá a pétala da flor se descolorando e murchando. Isso se dá pela formação do corrosivo ácido sulfúrico na atmosfera do pote, devido às seguintes reações:



Esse é outro experimento simples que pode ser empregado na alfabetização científica dos seus futuros alunos. Você pode empregá-lo para introduzir os conceitos de acidez, equilíbrio químico e pH, entre outros, e com isso demonstrar que estudar os conceitos fundamentais da Química é muito importante para compreendermos e modificarmos o mundo em que vivemos!

**RESUMO**

Nesta aula continuamos a estudar as propriedades dos óxidos, iniciando pelo mais abundante na superfície terrestre: a água. Vimos que a capacidade de formar ligações hidrogênio intermoleculares determina propriedades importantes da água, como densidade e tensão superficial, e também explica a menor densidade do gelo em comparação com a água líquida. Estudamos as propriedades de outros óxidos, como os dióxidos de carbono e de enxofre, avaliando como a geometria dessas moléculas é afetada pela distribuição eletrônica dos átomos de carbono e enxofre, e as diferenças de reatividade entre eles e entre seus produtos de hidrólise.

Outros óxidos metálicos são empregados em reações de oxirredução, podendo estar envolvidos na formação de pilhas, como no caso da bateria de Ag/Zn. As pilhas são sistemas nos quais as reações de oxirredução ocorrem espontaneamente (ou

seja, são exergônicas), enquanto que as reações de eletrólise, como a da água, são endergônicas, necessitando de uma fonte externa de energia para ocorrerem. Por fim, estudamos os radicais livres, que são espécies contendo um elétron desemparelhado na última camada eletrônica. Essas espécies são muito reativas, podendo ser formadas a partir da cisão homolítica de ligações  $\sigma$ , ou pela reação com um radical previamente formado. Uma das aplicações das reações radicalares é na síntese de polímeros, como o PVA e o polietileno.

### LEITURA RECOMENDADA

*Alfabetização científica*, de Ático Chassot. Chassot é um dos mais notáveis educadores brasileiros, especialmente na área da Educação Científica. Nesse livro, o autor demonstra que ensinar Ciências não é (nem nunca deve ser!) memorizar fórmulas, enunciados e leis, mas empregar os conhecimentos científicos, juntamente com os demais saberes humanos, na construção da cidadania.

# Nitrogênio e compostos nitrogenados

AULA

7

## Metas da aula

Descrever os processos biológicos de fixação de nitrogênio; analisar a estrutura e a reatividade de derivados nitrogenados, especialmente os óxidos de nitrogênio e os íons nitrito e nitrato.

## objetivos

Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. sistematizar o processo de fixação biológica de nitrogênio;
2. descrever o mecanismo de formação de azidas;
3. correlacionar as propriedades físico-químicas dos óxidos de nitrogênio com suas estruturas químicas;
4. calcular o teor de nitrito em carnes processadas;
5. elaborar uma atividade didática interdisciplinar, baseada na metodologia CTSA, empregando as reações de fixação biológica de nitrogênio.

## INTRODUÇÃO

Nas duas últimas aulas, discutimos a química dos óxidos, gerados a partir da ação do oxigênio triplete sobre diversos tipos de materiais, desde metais até lipídeos. Porém, o oxigênio não é o principal componente da nossa atmosfera, mas sim o nitrogênio ( $N_2$ ). Apesar de os elementos oxigênio e nitrogênio serem vizinhos na tabela periódica, o  $O_2$  e o  $N_2$  possuem propriedades significativamente diferentes. Nas próximas duas aulas, discutiremos a química do nitrogênio e sua importância para os sistemas biológicos.

## O ELEMENTO NITROGÊNIO

O elemento nitrogênio (que em textos mais antigos pode ser encontrado com o nome de *azoto*) possui número atômico igual a sete, existindo na forma de dois isótopos naturais: o  $^{14}N$ , mais estável e mais abundante (99,6%) e o  $^{15}N$  (0,4%). Existem ainda diversos isótopos sintéticos, sendo o  $^{13}N$ , radioativo, utilizado em Medicina Nuclear, para exames do tipo PET (tomografia de emissão de pósitrons).

A tomografia de emissão de pósitrons (PET) é uma técnica de diagnóstico por imagens baseada na emissão de pósitrons por certos radionúclídeos instáveis. Normalmente se emprega uma substância marcada com um desses núclídeos, como, por exemplo, glicose marcada com  $^{18}F$ , o que permite obter-se imagens muito nítidas de tecidos com alto consumo de glicose, como o miocárdio e tumores. Ao se desintegrarem para formar um núclídeo mais estável, esses radionúclídeos emitem um pósitron, que colide com um elétron de qualquer átomo da vizinhança, e essa colisão matéria-antimatéria leva à aniquilação das duas partículas, com emissão de raios gama, que são então detectados pelo equipamento (tomógrafo).

O nitrogênio tem eletronegatividade igual a 3,04, na escala de Pauling, sendo um dos átomos mais eletronegativos. Está localizado no grupo 15, entre o carbono e o oxigênio, e no segundo período da tabela periódica. A distribuição eletrônica, no estado fundamental, é  $1s^2 2s^2 2p^3$ . Assim, para completar a camada de valência, serão necessários três elétrons, que poderão estar envolvidos em ligações covalentes, embora não necessariamente, como veremos adiante. Existem também espécies de nitrogênio em que essa camada não fica completa, gerando radicais livres, que são denominadas de ERNs (espécies reativas de nitrogênio, em analogia com os EROs, espécies reativas de oxigênio), potencialmente danosas aos sistemas biológicos. Podemos ter ainda o envolvimento dos elétrons do orbital 2s em ligações covalentes, formando espécies com

o átomo de nitrogênio com caráter eletrodeficiente, como nos sais de amônio quaternário, que estudaremos na próxima aula.

### Nitrogênio ( $N_2$ )

O nitrogênio ( $N_2$ ) foi descoberto por Daniel Rutherford em 1772, praticamente ao mesmo tempo que Carl Scheele, Henry Cavendish e Joseph Priestley o fizeram. Rutherford o denominou de *ar fixo*, porque o obteve após a remoção do oxigênio por combustão de substâncias carbonáceas e posterior remoção do  $CO_2$  formado com KOH. Ele também foi chamado de *ar flogisticado*, porque Rutherford achava que se tratava de ar comum que havia incorporado o *flogisto* do material exposto à combustão. O nome nitrogênio foi dado por Jean-Antoine-Claude Chaptal, por haver identificado sua relação com o ácido nítrico ( $HNO_3$ ), mas Lavoisier preferia o nome *azoto*, ou seja, incapaz de sustentar a vida, após descobrir que animais morriam asfixiados em uma atmosfera contendo apenas  $N_2$ . Muitas funções químicas nitrogenadas têm seu nome derivado desse termo, como os diazocompostos, a hidrazina e as azidas.

O nitrogênio pode ser separado do ar por liquefação, gerando o nitrogênio líquido, com ponto de ebulição de  $-198,8^\circ C$ . Ele é muito empregado para a produção de misturas refrigerantes, como a mistura etanol- $N_2$  líquido. É utilizado para congelamento e preservação de células e tecidos vivos, como os espermatozoides em um banco de sêmen.



O  $N_2$  líquido pode ser utilizado para diversas experiências interessantes e divertidas, que você pode assistir acessando os links a seguir:

<http://www.youtube.com/watch?v=hbsEj2nBeB0&feature=related>

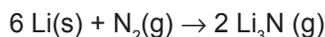
<http://www.youtube.com/watch?v=4dPmGixdMwY&feature=related>

<http://www.youtube.com/watch?v=6nGx-K2eAEE&feature=related>

A molécula de  $N_2$  possui dois átomos de nitrogênio ligados por meio de uma ligação tripla (veja a Aula 17 de Química I), que é uma das mais fortes já descritas, com calor de dissociação ( $\Delta H$ ) de  $944,7$  kJ/mol. Isso faz com que esse composto seja muito estável, podendo ser empregado para criar uma atmosfera inerte, em que certas reações, inviáveis na presença de  $O_2$ , podem ocorrer.

São poucas as reações envolvendo o  $N_2$  que ocorrem em temperatura ambiente:

a) com lítio metálico, formando nitreto de lítio:



b) com complexos metálicos, incluindo os presentes no centro ativo de certas enzimas vegetais, responsáveis pela *fixação biológica do nitrogênio*. Vamos tratar desse assunto com mais detalhes adiante, nesta aula.

Já em altas temperaturas, o  $N_2$  se torna mais reativo, sendo capaz de reagir com diversos compostos, como o hidrogênio, o oxigênio e metais alcalino-terrosos.

Vamos retornar à fixação biológica de nitrogênio. Embora diversos compostos nitrogenados sejam fundamentais para a manutenção da vida, como os aminoácidos e as bases nitrogenadas do DNA, e a maior fonte de nitrogênio seja o ar atmosférico, só um pequeno número de organismos é capaz de utilizar diretamente o  $N_2$  atmosférico. Esses organismos são procariontes, como bactérias e cianofíceas presentes no solo e que vivem em simbiose com vegetais superiores, mais precisamente nas raízes das leguminosas. Duas enzimas são responsáveis por um processo de redução do  $N_2$  a íon amônio ( $^+\text{NH}_4$ ), a *dinitrogenase* e a *dinitrogenase redutase*, que, juntas, formam o complexo *nitrogenase*. Embora o processo não esteja totalmente elucidado, alguns dados importantes são conhecidos:

a. a dinitrogenase é uma metaloproteína que contém íons ferro e molibdênio, responsáveis pela ligação do  $N_2$  com a enzima e pela transferência de elétrons da enzima para o  $N_2$ .

b. a dinitrogenase transfere oito elétrons para cada molécula de  $N_2$ , além de fornecer dez equivalentes ácidos. Nesse processo, o  $N_2$  sofre redução a íon amônio, enquanto a enzima é oxidada, além de gerar  $H_2$ .

c. a dinitrogenase redutase é responsável pela redução da dinitrogenase, permitindo a manutenção do ciclo catalítico.

d. a dinitrogenase redutase recebe oito elétrons a partir da oxidação da coenzima A e piruvato em  $\text{CO}_2$  e acetil CoA, tendo como intermediário nesse processo de transferência a ferridoxina.

e. a dinitrogenase redutase, após sofrer redução, liga-se a ATP, que é utilizado como fonte de energia para a posterior transferência de elétrons para a dinitrogenase. Nesse processo, há um consumo de duas moléculas de ATP para cada elétron transferido para a dinitrogenase.



**ATIVIDADE**

**Atende ao Objetivo 1**

1. Muitas vezes, na sua atividade didática, será importante elaborar esquemas para facilitar a compreensão e a assimilação de certos conceitos. Então, para exercitar essa habilidade, faça um esquema do processo de fixação do nitrogênio descrito anteriormente.

---

---

---

---

---

---

---

---

---

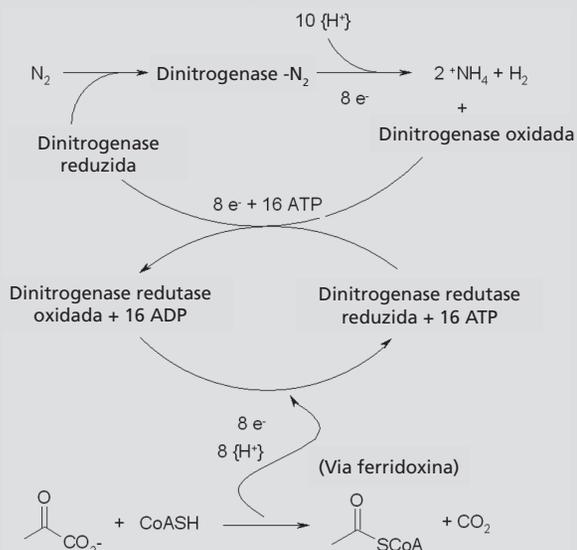
---

---

---

**RESPOSTA COMENTADA**

Existem várias possibilidades de esquema, mas uma bem simples e completa é o esquema a seguir:





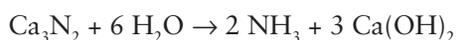
O íon amônio produzido é oxidado por outras bactérias, que realizam o processo de nitrificação, sobre o qual falaremos quando estudarmos os nitratos e nitritos, que são incorporados pelos vegetais e utilizados na biossíntese de aminoácidos.

## NITRETOS E AZIDAS

Nitretos são íons formados pela redução do nitrogênio, com transferência de três elétrons:



Os nitretos de metais de alta eletropositividade, como os metais alcalinos, são iônicos e reagem facilmente com a água, em uma reação de hidrólise, gerando amônia e o hidróxido metálico correspondente:



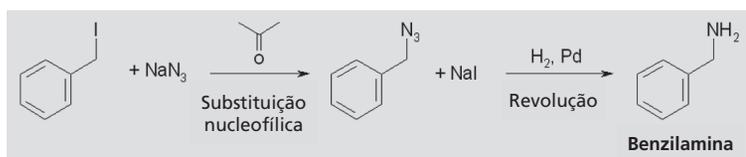
Já os nitretos de metais de baixa eletropositividade e de ametais possuem caráter covalente, e alguns possuem propriedades químicas e físicas muito especiais, como o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , que pode ser utilizado como material cerâmico de alta resistência. Outros nitretos, envolvendo metais de transição, são extremamente duros, com dureza próxima à do diamante.

O íon azida ( $\text{N}_3^-$ ) tem a seguinte estrutura:



As azidas são potencialmente explosivas e as de chumbo e de mercúrio são empregadas como detonadores em espoletas. A azida de sódio ( $\text{NaN}_3$ ) é empregada em automóveis, na confecção de *airbags*, já que, ao se decompor por indução de uma descarga elétrica gerada por uma colisão do veículo, gera  $\text{N}_2$  (que enche o *airbag*) e sódio metálico (que reage com outros materiais, tornando-se inofensivo).

As azidas também são empregadas na síntese de aminas a partir de haletos de alquila, em uma sequência de reações envolvendo uma reação de substituição e outra de redução, em que paládio metálico é usado como catalisador. Veja o exemplo a seguir, empregando iodeto de benzila e azida de sódio, tendo acetona como solvente:



### ATIVIDADE

#### Atende ao Objetivo 2

2. A reação entre iodeto de benzila e azida de sódio pode ser descrita como uma reação de substituição nucleofílica de segunda ordem ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ; reveja a Aula 3 de Química V). Faça uma proposta de mecanismo para essa reação, mostrando intermediários e estados de transição, se houver.

---



---



---



---



---

---



---



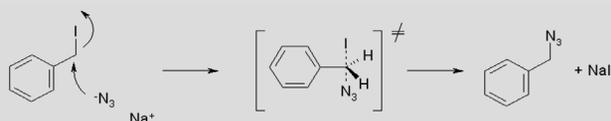
---



---

**RESPOSTA COMENTADA**

Uma proposta de mecanismo para esta reação é:



O ânion azida, devido à sua alta densidade eletrônica, é uma espécie nucleofílica. Por sua vez, o carbono benzílico do iodeto de benzila é um sítio eletrofílico, por estar ligado a um elemento mais eletronegativo (iodo). Assim, o ânion azida ataca o carbono benzílico, promovendo a cisão da ligação C-I. No estado de transição, tanto o iodo como a azida encontram-se parcialmente ligados ao carbono, até que ocorra a quebra da ligação C-I e a formação da ligação C-N. Por ser um mecanismo do tipo  $S_N2$ , não há formação de intermediários.

## ÓXIDOS DE NITROGÊNIO

O nitrogênio forma diversos óxidos, alguns com importantes efeitos biológicos:

a) Óxido nitroso

O óxido nitroso ( $N_2O$ ) é um gás de baixa reatividade e que possui um efeito interessante nos seres humanos: dispara acessos de riso, além de ser um analgésico e anestésico. Além disso, ele é um dos gases do efeito estufa, sendo capaz de reagir com o ozônio na estratosfera.

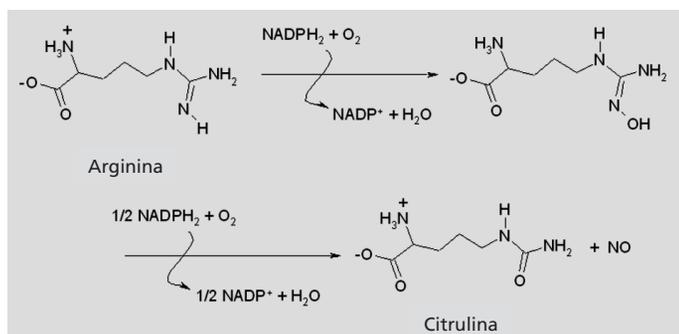


Veja os efeitos do gás do riso em seres humanos no sítio <http://www.youtube.com/watch?v=9ucDB2GHbME>.

## b) Óxido nítrico

Este óxido, de fórmula molecular NO, é uma das substâncias mais impressionantes que existem no meio biológico. Por incrível que possa parecer, nós geramos óxido nítrico em diversos tecidos, como nos vasos sanguíneos e o sistema nervoso central, onde ele irá regular diversos processos fisiológicos, como o controle da pressão arterial. Diversas pesquisas são conduzidas por grandes indústrias farmacêuticas multinacionais, visando ao desenvolvimento de novos fármacos capazes de controlar os níveis endógenos de NO e, com isso, controlar diversas patologias, como hipertensão, choque séptico e problemas de ereção peniana, entre outros.

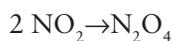
E como sintetizamos esse gás em nosso organismo? Por meio de uma reação catalisada por uma enzima, a *óxido nítrico sintase*:



Além da síntese endógena desse óxido, ele também é produzido na queima do cigarro, o que pode explicar alguns dos efeitos do fumo no organismo humano.

## c) Dióxido e tetróxido de nitrogênio

Esses dois óxidos existem em equilíbrio:



Esse equilíbrio depende da temperatura do meio e verifica-se que, em estado sólido, tem-se exclusivamente o tetróxido. Com a fusão, o equilíbrio se estabelece até que, no estado gasoso, em temperatura acima de 140°C, existe apenas o dióxido.



**ATIVIDADE**

**Atende ao Objetivo 3**

3. O equilíbrio entre  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}_4$  está relacionado com a força da ligação N-N no tetróxido de dinitrogênio, que é uma ligação fraca. Analisando a estrutura eletrônica desse óxido, justifique por que esta é uma ligação lábil.

---



---



---



---



---



---



---



---

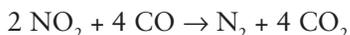
**RESPOSTA COMENTADA**

Vamos começar observando as estruturas destas dois óxidos:



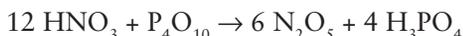
As nuvens eletrônicas dos átomos de oxigênio se repelem, levando ao afastamento dos átomos de nitrogênio, que torna a ligação N-N longa e, conseqüentemente, fraca. Por sua vez, o  $\text{NO}_2$  por se tratar de um radical livre, será mais estável em fase gasosa, em que o afastamento entre as moléculas previne a formação da ligação N-N.

O  $\text{NO}_2$  é um dos principais poluentes em cidades e zonas industriais, onde é gerado em motores de combustão interna e usinas termoeletricas. Causa diversos efeitos nocivos à saúde, afetando principalmente o trato respiratório. Os catalisadores automotivos têm um papel fundamental na redução dos níveis de liberação desse poluente na atmosfera, já que promovem a reação entre ele e o monóxido de carbono:



d) Pentóxido de nitrogênio

O  $\text{N}_2\text{O}_5$  é um poderoso agente oxidante, preparado pela desidratação do ácido nítrico:



Esse óxido apresenta uma propriedade pouco comum: dependendo das condições do meio, ele pode se apresentar como uma mistura das formas covalente  $\text{N}_2\text{O}_5$  e iônica  $[\text{NO}_2]^+[\text{NO}_3]^-$ , que se encontram em equilíbrio, sendo que na forma cristalina predomina a espécie iônica, enquanto que no estado gasoso encontramos, exclusivamente, a forma covalente. Essa última também pode ser extraída a partir do sólido pelo uso de solventes de baixa polaridade.

e) Trióxido de nitrogênio

O menos comum dos óxidos de nitrogênio é o  $\text{N}_2\text{O}_3$ , que existe na forma de um líquido azul. Ele é o produto de associação do óxido nítrico e do dióxido de nitrogênio, sendo o equilíbrio deslocado no sentido do trióxido apenas em baixas temperaturas:



### ATIVIDADE

#### Atende ao Objetivo 3

4. Na Aula 6, estudamos a propriedade que os radicais livres possuem de se alinharem magneticamente frente a um campo magnético externo (paramagnetismo). Analise a estrutura do óxido nitroso, do óxido nítrico, do dióxido de nitrogênio e do tetróxido de nitrogênio, e prediga quais deles são paramagnéticos.

---



---



---



---



---



---



---



---



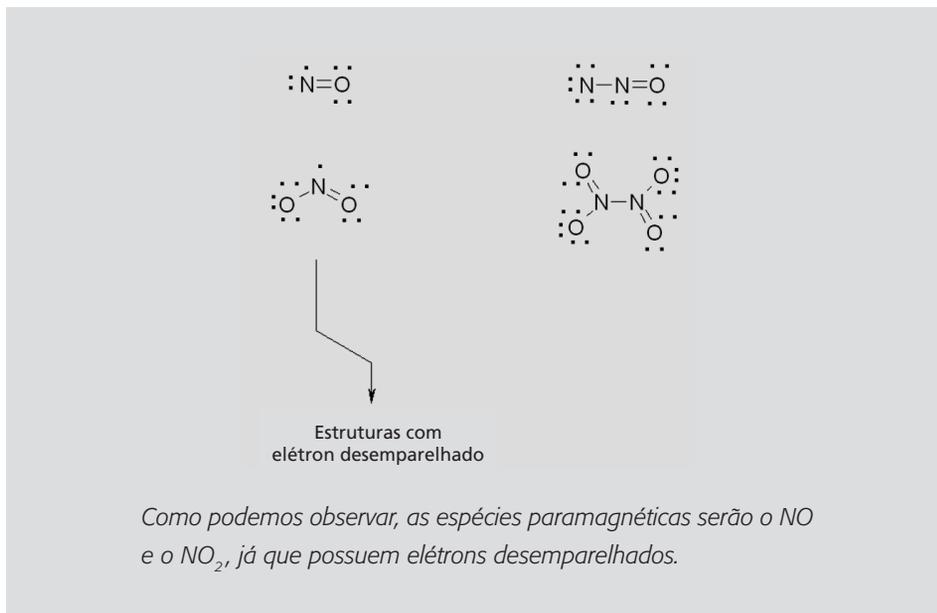
---



---

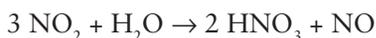
#### RESPOSTA COMENTADA

*Para podermos determinar quais desses óxidos são paramagnéticos, devemos desenhar as estruturas de Lewis e verificar quais apresentam elétrons desemparelhados:*

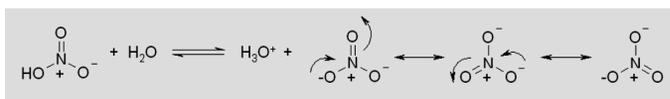


## ÁCIDO NÍTRICO, NITRATOS E NITRITOS

O ácido nítrico é formado pela reação entre dióxido de nitrogênio e água:



O HNO<sub>3</sub> é um ácido forte, muito corrosivo e tóxico, além de um poderoso agente oxidante. Sua forte acidez em meio aquoso pode ser explicada pela estabilidade da base conjugada formada, o íon *nitrato*:



Fonte: [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/04/Jabir\\_ibn\\_Hayyan.jpg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/04/Jabir_ibn_Hayyan.jpg)

O ácido nítrico pode ser empregado na forma de uma solução aquosa diluída, que é denominada água-forte. Ela pode ser empregada em uma técnica de gravura utilizando-se uma matriz metálica onde o desenho é traçado empregando-se a água-forte, que corrói o metal, marcando-o definitivamente. Os alquimistas também empregaram muito a água-forte em suas buscas pela pedra filosofal, dada a sua capacidade de corroer metais, exceto o ouro e a platina. Acredita-se que o primeiro a preparar essa solução foi Jabir ibn Hayyan, também conhecido por Geber, que é descrito por muitos como o “pai da Química”.

Devido às suas propriedades oxidantes, o ácido nítrico reage com todos os metais, exceto ouro e platina. Veja o que ocorre com o zinco, por exemplo:



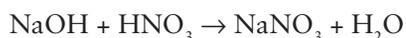
Materiais orgânicos também são oxidados pelo ácido nítrico, gerando dióxidos de carbono e de nitrogênio:



Quando se tem uma peça hipoteticamente feita de ouro, procede-se ao chamado teste ácido para confirmar se esse metal está presente no material em análise. Se a peça reagir ao ser mergulhada em ácido nítrico, ela é falsa. Mas não se esqueça de riscá-la antes de fazer o teste, porque ela pode ser apenas folheada a ouro.

O ácido nítrico comercial é uma solução aquosa contendo 65% (p/p) de  $\text{HNO}_3$ . Soluções mais concentradas, com teores de  $\text{HNO}_3$  acima de 86%, são conhecidas como ácido nítrico fumegante, que pode ser incolor ou amarelo, dependendo dos teores de  $\text{NO}_2$  dissolvido.

A reação do ácido nítrico com bases e óxidos básicos gera nitratos, como o nitrato de sódio:



Um nitrato muito importante que contribuiu para mudar a história da humanidade foi o nitrato de potássio, que é o agente oxidante que promove a detonação da pólvora. Até o final do século XIX, como não havia um método de produção em larga escala desse sal, suas principais fontes eram a urina e os líquidos que saíam de materiais orgânicos em decomposição, sendo o relato mais antigo sobre a produção desse sal descrita por um alquimista árabe, Hasan al-Rammah, em 1270. Ele pode ser substituído pelo nitrato de sódio, também conhecido como salitre-do-chile, e o grande valor desse material levou à guerra entre Peru, Chile e Bolívia no final do século XIX, a chamada Guerra do Pacífico, em que esses países disputaram um terreno com enormes jazidas desse sal. Como consequência, a Bolívia, derrotada, perdeu o acesso ao oceano Pacífico e se tornou um dos países mais pobres do continente americano (é, Química também é História e política!).

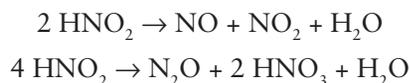


Você já se perguntou por que os europeus colonizaram a América e não o contrário, ou seja, por que os astecas ou os tamoios não invadiram e conquistaram a Europa? Isso tem muito a ver com a pólvora, com os alimentos e com as vacas. Se você ficou curioso, leia o livro *Armas, germes e aço*, de Jared Diamond. O autor, um biólogo aclamado como pesquisador e autor de livros populares de ciência (um gênero pouco explorado seriamente no Brasil), descreve como a história da humanidade foi definida por esses três fatores que dão nome ao livro.

Além do nitrato, temos outro ânion importante derivado do nitrogênio: o nitrito:



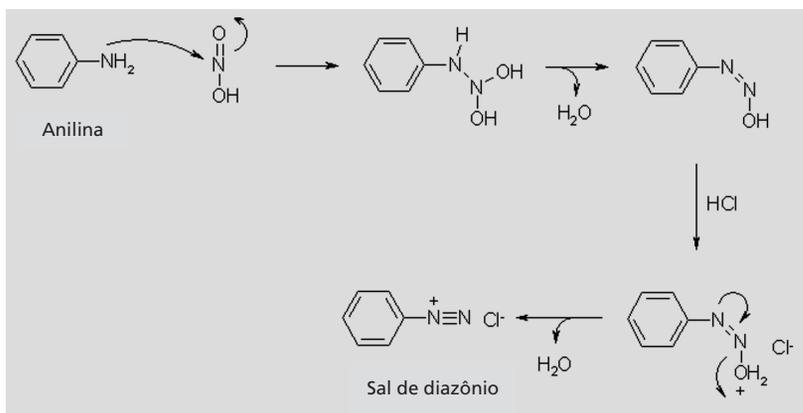
Em meio ácido, os nitritos geram ácido nitroso,  $\text{HNO}_2$ , que é instável e se decompõe rapidamente em soluções aquosas, gerando óxidos de nitrogênio:



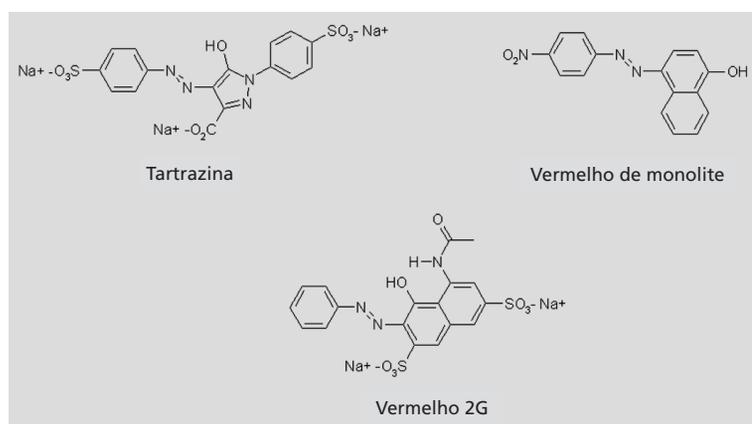
Assim, sempre que necessitarmos de uma solução de ácido nitroso, ela deve ser preparada na hora do uso e mantida em um banho de gelo e sal grosso, devendo permanecer resfriada abaixo de  $5^\circ\text{C}$ .

O ácido nitroso também é formado na atmosfera, pela reação entre  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , e por ação dos raios UV ocorre a quebra da ligação N-O, com liberação do radical hidroxil ( $\text{HO}\cdot$ ), que reage com o ozônio. Por isso os catalisadores dos carros, que removem os óxidos de nitrogênio dos gases de escapamento, são fundamentais para a manutenção da camada de ozônio.

O ácido nitroso também é empregado em uma reação denominada *diazotação*. Nesse processo, o ácido nitroso reage com aminas aromáticas (*anilinas*), formando *sais de diazônio*:



Os sais de diazônio são importantes intermediários sintéticos na obtenção dos *corantes azoicos*, empregados na indústria têxtil, em medicamentos e alimentos, como a tartrazina (amarela, utilizada em balas), vermelho de monolite (usado na indústria têxtil) e vermelho 2G (empregado em salsichas e embutidos):

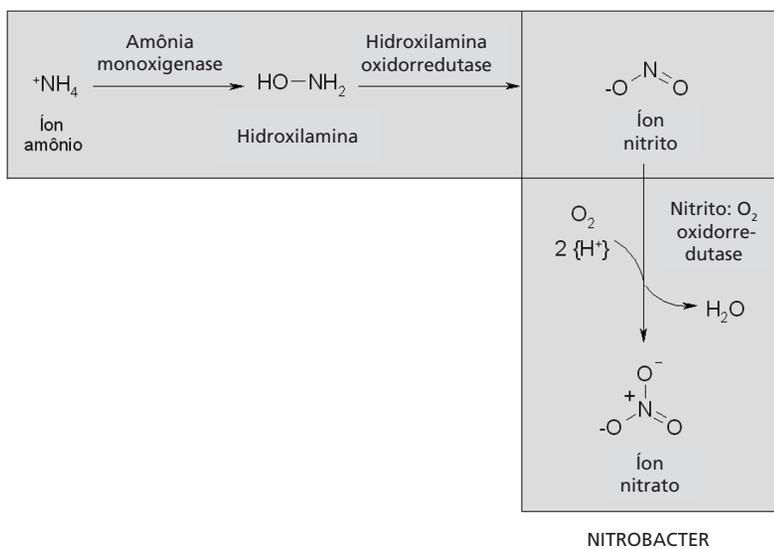


Alguns desses corantes são responsáveis por reações alérgicas de algumas pessoas a alimentos como balas amarelas e salsichas.



Qual a relação entre a estrutura química de um corante e a sua cor? Essa última propriedade depende do *grau de conjugação* (número de ligações duplas alternadas) de uma molécula. Saiba mais sobre esse assunto lendo o artigo disponível em <http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/dye/corantes.html>

Nitritos e nitratos também são formados durante o processo de fixação biológica do nitrogênio. Como já vimos anteriormente, o íon amônio é formado a partir do  $N_2$  atmosférico por ação do complexo nitrogenase. Em seguida, ele serve de substrato para o processo de nitrificação, realizado por organismos oxidantes de amônia dos reinos *Bactéria* e *Archea*, sendo que uma das espécies mais importantes nesse processo é a *Nitrosomas europaea*. Esses organismos nitrificantes são *quimioautotróficos*, ou seja, empregam uma reação química para produzir energia (ATP), além de utilizar  $CO_2$  como fonte de carbono. No esquema a seguir, temos um resumo das reações que ocorrem nesse processo complexo:



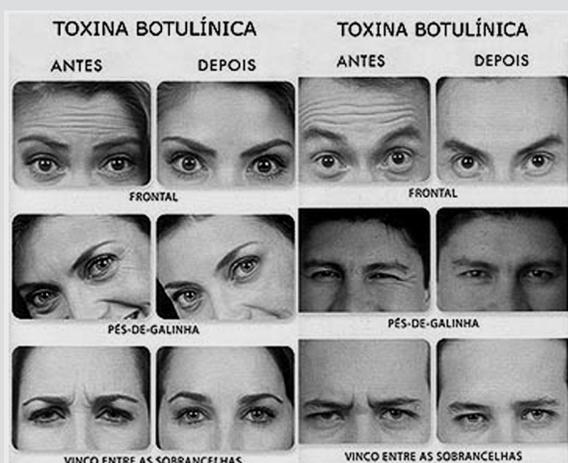
Nesse esquema, vemos também a etapa de oxidação de nitrito a nitrato por bactérias do gênero *Nitrobacter*, que utilizam o nitrito como substrato para uma enzima denominada *nitrito:  $O_2$  oxidorreductase*.

Os vegetais absorvem o nitrito e o nitrato do solo por meio das raízes, e em seguida os reduzem de volta a íon amônio, que é então incorporado à estrutura de aminoácidos e ácidos nucleicos (esses processos

biossintéticos serão estudados com detalhes em Química VI). Os animais, como não podem fixar o  $N_2$  atmosférico, obtêm todo o nitrogênio de que precisam pela alimentação.

É muito comum o uso de nitritos e nitratos em preparações alimentícias, especialmente em enlatados. Isso se dá porque esses íons inibem o crescimento de um microrganismo chamado *Clostridium botulinum*, agente etiológico do *botulismo*, uma doença potencialmente fatal. Entretanto, os nitritos são capazes de reagir com aminas presentes nos alimentos, formando *nitrosaminas*, capazes de promover a formação de *neoplasias*.

A toxina botulínica A, uma proteína produzida pelo *Clostridium botulinum* e uma das responsáveis pelos efeitos do botulismo, também pode ser utilizada em procedimentos cosméticos, sendo conhecida pelo nome de Botox®. Como essa neurotoxina tem a propriedade de bloquear a contração muscular, ela provoca o relaxamento dos músculos faciais, o que faz com que as rugas desapareçam!



Fonte: [http://www.senado.gov.br/sf/senado/portaldoservidor/jornal/jornal73/beleza\\_rejuvenesce.aspx](http://www.senado.gov.br/sf/senado/portaldoservidor/jornal/jornal73/beleza_rejuvenesce.aspx)

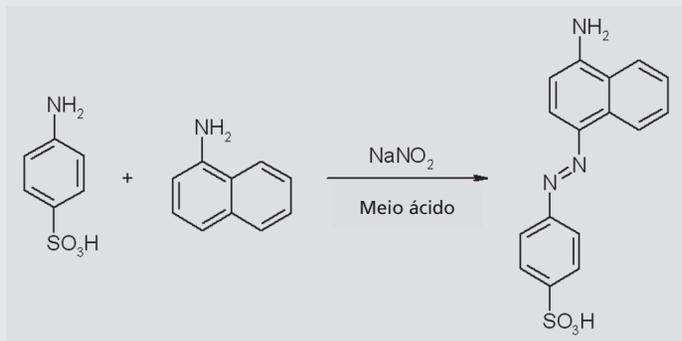
Outra aplicação alimentícia de nitritos e nitratos é no processo de *cura* da carne, visando prolongar sua conservação e modificar seu sabor. Os nitritos sofrem redução na carne, gerando óxido nítrico, que se liga ao íon ferroso presente nos grupamentos heme da mioglobina (proteína responsável pelo armazenamento de  $O_2$  nos músculos). Esse complexo, após aquecimento, gera o *nitrosohemocromo*, que confere à carne uma coloração rosada.



**ATIVIDADE**

**Atende ao Objetivo 4**

5. A dosagem de nitritos em carnes e embutidos industrializados é baseada na reação com o reagente de Gries-Ilosvay, que contém ácido sulfanílico e  $\alpha$ -naftilamina, formando um corante azoico que absorve luz visível (comprimento de onda máximo de absorção ( $\lambda$ ) = 560 nm):



Para a análise de um lote de salsichas, 10 g desse alimento foram triturados e macerados com 30 mL de água destilada, em banho-maria por duas horas. Em seguida, esse material foi filtrado para um balão volumétrico de 250 mL e completou-se o volume com água destilada. Logo depois, 10 mL dessa solução foram transferidos para um balão volumétrico de 50 mL, adicionaram-se 2 mL do reagente de Gries-Ilosvay e completou-se o volume com água destilada. Após trinta minutos, a absorvância dessa solução foi lida em espectrofotômetro a 560 nm, obtendo-se o valor de 0,56.

Para a construção de uma curva padrão, preparou-se uma solução padrão de nitrito de sódio a 0,01 mg/mL. Volumes diversos (X) dessa solução foram transferidos para balões volumétricos de 50 mL e a cada um adicionaram-se 2 mL do reagente de Gries-Ilosvay e completou-se o volume com água destilada. Após trinta minutos, as absorvâncias dessas soluções foram lidas em espectrofotômetro a 560 nm.

Na tabela a seguir, encontram-se descritas as absorvâncias lidas para todas essas soluções:

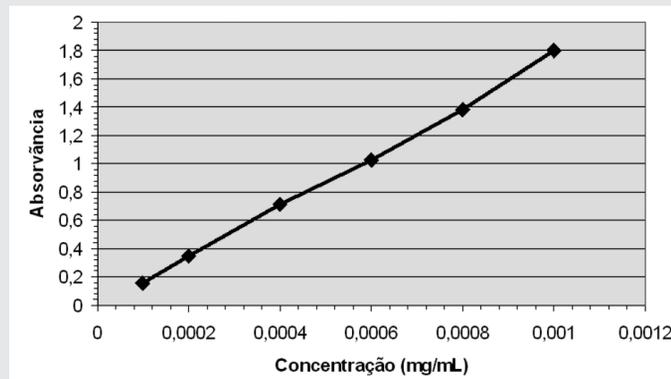
X (mL)	Absorvância
0,5	0,16
1	0,35
2	0,71
3	1,03
4	1,38
5	1,8



Usando o mesmo procedimento para os demais valores de X, teremos:

<b>X (mL)</b>	<b>Absorvância</b>	<b>Concentração de nitrito de sódio na solução teste (mg/mL)</b>
0,5	0,16	0,0001
1	0,35	0,0002
2	0,71	0,0004
3	1,03	0,0006
4	1,38	0,0008
5	1,8	0,0010

Com base nesses dados, podemos construir uma curva padrão para o ensaio:



Em seguida, devemos observar nesse gráfico a qual concentração de  $\text{NaNO}_2$  de nitrito corresponde a absorvância da solução teste, ou seja, aquela obtida a partir das salsichas em análise. Se você observar a seta pontilhada no gráfico, verá que um valor de absorvância igual a 0,56 corresponde a uma concentração de 0,00032 mg/mL. Assim, nos 50 mL da solução teste, teremos 0,016 mg de  $\text{NaNO}_2$ . Essa mesma massa estava contida nos 10 mL da solução obtida pela maceração das salsichas. Logo, se 10 mL desta solução contém 0,016 mg de  $\text{NaNO}_2$ , nos 250 mL da solução teremos 0,4 mg de nitrito de sódio. Isso corresponde à massa desse sal em 10 g de salsicha, e então em 100 g desse alimento teremos 4,0 mg de  $\text{NaNO}_2$ . Assim, o teor de nitrito de sódio na salsicha é de 4,0 mg/100 g = 0,004 g/100g. Como esse valor é inferior ao máximo permitido na legislação, esse lote de salsichas estaria próprio para consumo humano.



---

---

---

---

---

---

---

---

#### COMENTÁRIO

Mais uma vez, não existe uma única resposta, dependeria, na realidade, de uma análise mais detalhada da situação real e da participação de diversos profissionais. Entretanto, é possível antever algumas discussões fundamentais para o professor de Química:

1. Em relação à conscientização da comunidade sobre o uso do terreno, o professor de Química pode discutir o problema de contaminação de lençóis freáticos e do solo por metais pesados, vindos, por exemplo, do descarte incorreto de pilhas no terreno, e as consequências na saúde humana.

2. Em relação à recuperação do solo, pode confrontar as possibilidades de utilizar adubos contendo nitritos e nitratos ou o plantio de leguminosas, explicando para a comunidade os conceitos básicos do ciclo do nitrogênio.

As aulas de Química podem ser utilizadas para esse debate, sem deixar de ensinar os conteúdos curriculares, já que podem ser discutidos, por exemplo, processos de separação (usar o solo como exemplo de lixiviação e a influência desse processo na escolha do processo de adubagem) e eletroquímica (presença de metais pesados nas pilhas).

#### RESUMO

Nesta aula iniciamos o estudo dos compostos nitrogenados. Vimos que o  $N_2$  é o gás mais abundante da nossa atmosfera, mas que é relativamente inerte, especialmente quando comparado ao oxigênio. Em função disso, apenas um pequeno grupo de seres vivos são capazes de realizar a fixação biológica do nitrogênio, primeiro por sua conversão ao íon amônio, seguida da oxidação deste a nitrito e nitrato.

Alguns compostos nitrogenados apresentam propriedades químicas importantes, e podem ser utilizados em diversos processos químicos e biológicos. As azidas são importantes intermediários para a síntese de compostos nitrogenados,

especialmente as aminas (que serão o tema principal da Aula 8), e alguns dos óxidos de nitrogênio, como o óxido nítrico e o óxido nitroso, apresentam efeitos biológicos importantes.

Outros derivados nitrogenados importantes são os nitratos e os nitritos, que podem ser empregados na fabricação de pólvora, na conservação de alimentos e na produção de corantes.



# Amônia, aminas, nitrilas e amidas

AULA

8

## Meta da aula

Analisar a estrutura e as propriedades físico-químicas da amônia e das aminas, nitrilas e amidas.

## objetivos

Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. correlacionar características estruturais da amônia com suas propriedades físico-químicas;
2. calcular a variação de entalpia no processo Haber-Bosch para a síntese de amônia;
3. utilizar as normas oficiais para nomenclatura de aminas;
4. analisar a influência de efeitos estruturais estereoeletrônicos sobre a basicidade de aminas;
5. analisar a influência de efeitos estruturais sobre a solubilidade de aminas e amidas;
6. propor um roteiro de aula empregando compostos nitrogenados como tema gerador.

## Pré-requisitos

Conceitos das disciplinas de Química I (estrutura eletrônica), Química II (termodinâmica, entalpia e energia de ligação), Química III (acidez e basicidade, equilíbrio químico, reações de oxirredução, termodinâmica) e Química IV (titulometria).

**INTRODUÇÃO**

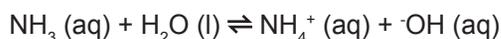
Na Aula 7, iniciamos o estudo dos compostos nitrogenados, dedicando especial atenção aos derivados em que o nitrogênio se encontra em alto estado de oxidação, como nos óxidos de nitrogênio, nitratos e nitritos. Nesta aula, vamos analisar com maiores detalhes os compostos em que o nitrogênio se encontra reduzido, como a amônia e as aminas.

**AMÔNIA**

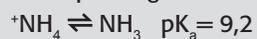
A amônia, cuja fórmula é  $\text{NH}_3$ , é um dos compostos mais importantes para o ser humano, devido ao seu uso na fertilização de solos para a produção de alimentos. Ela é um gás incolor, mas de odor muito forte, chegando a ser tóxica quando presente em níveis elevados no ambiente.

A amônia tem uma geometria piramidal, com ângulos de ligação H-N-H de  $107^\circ$ , enquanto o metano ( $\text{CH}_4$ ) possui geometria tetraédrica, com ângulos de ligação H-C-H de  $109,5^\circ$ , e a água possui geometria planar e ângulo H-O-H de  $104,5^\circ$ . Aproveite para reler a Aula 16 de Química I e reveja como os orbitais lobos nesses compostos explicam essas geometrias!

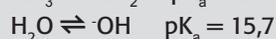
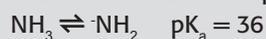
Em meio aquoso, a amônia se comporta como uma base fraca, com  $\text{p}K_b = 4,75$ :

**ATIVIDADE****Atende ao Objetivo 1**

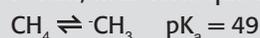
1. A amônia tem ponto de ebulição de  $-33^\circ\text{C}$ , enquanto o da água é  $-100^\circ\text{C}$  e o do metano é  $-161,6^\circ\text{C}$ . Além disso, a amônia é uma base mais forte que a água:



e um ácido mais fraco que a água:



Porém, mais forte que o metano:



Como podemos justificar essas diferenças tão acentuadas nas propriedades físico-químicas dessas três substâncias?

#### RESPOSTA COMENTADA

Uma diferença marcante nessas três moléculas é a eletronegatividade do átomo central, que cresce na seguinte ordem:  $C < N < O$ . Logo, as ligações O-H serão mais polarizadas que as N-H, e essas, por sua vez, mais que as C-H. Como vimos na Aula 6, as moléculas de água encontram-se unidas por ligações hidrogênio, e o mesmo irá ocorrer na amônia, embora, nessa última, a força dessas interações intermoleculares seja menor, devido à menor polarização da ligação N-H. Já no metano, como não ocorre uma polarização acentuada da ligação C-H e como não há pares de elétrons livres no átomo central, as interações intermoleculares se darão por interações de van der Waals, que são fracas, justificando o baixo ponto de ebulição do metano.

Essa mesma diferença de eletronegatividade entre os átomos centrais explica as propriedades de acidez e basicidade dessas moléculas. A amônia, devido à menor eletronegatividade do nitrogênio, deverá ser uma base de Lewis, justificando, assim, a menor acidez do íon amônio (maior tendência em permanecer protonado) em relação ao íon hidrônio (maior tendência a doar um equivalente ácido, gerando a base conjugada mais estável  $H_2O$ ). Por outro lado, como o oxigênio é o átomo mais eletronegativo, estabilizará melhor o par de elétrons isolado advindo da desprotonação e, conseqüentemente, a água será um ácido mais forte que a amônia. Pelo mesmo motivo, esta será mais ácida que o metano, já que o íon  $^{-}NH_2$  será uma base conjugada mais estável que  $^{-}CH_3$ .

A amônia é produzida industrialmente pelo processo Haber-Bosch, que emprega dois gases,  $N_2$  e  $H_2$ , além de um catalisador à base de ferro, altas pressões e temperaturas, de forma a sobrepujar a baixa reatividade do  $N_2$  (rever Aula 7). O desenvolvimento desse processo permitiu a produção de fertilizantes em larga escala, além da obtenção de explosivos (pela oxidação da amônia a nitratos), substituindo insumos caros e de difícil obtenção, como o salitre-do-chile e o *guano*, que é um material produzido pelo acúmulo de excrementos de aves, especialmente as marinhas, e que recobrem ilhotas localizadas em diversos mares, como o arquipélago São Pedro e São Paulo,

que pertence ao Brasil, estando localizado no oceano Atlântico, ao norte do Rio Grande do Norte.

As duas faces de um cientista – Fritz Haber



[http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Fritz\\_Haber.png](http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Fritz_Haber.png)

Haber, ao mesmo tempo em que auxiliou a humanidade com seus conhecimentos de Química, gerando um processo que evitou fome mundial no século XX, foi um dos principais responsáveis pelo uso de gases químicos na I Guerra Mundial. Ele próprio supervisionou o uso do gás cloro contra soldados franceses em 1915, e é considerado o pai da guerra química. Entretanto, apesar de ser um patriota fervoroso, foi obrigado a deixar a Alemanha após a ascensão do nazismo, já que era de origem judaica.



### ATIVIDADE

#### Atende ao Objetivo 2

2. Como vimos anteriormente, o processo Haber-Bosch emprega os gases  $H_2$  e  $N_2$  para a obtenção de amônia gasosa. Sabendo que o valor de  $\Delta H$  da amônia é igual a  $-46,11$  kJ/mol, prediga se essa reação é endotérmica ou exotérmica (lembre-se de que  $\Delta H^\circ = \Delta H_{\text{produtos}} - \Delta H_{\text{reagentes}}$ ).

#### RESPOSTA COMENTADA

Para respondermos a essa pergunta, devemos relembrar que uma reação será exotérmica se o valor da entalpia padrão for negativo, e este pode ser calculado pela diferença entre a entalpia padrão de formação dos produtos e a dos reagentes. Então, para a reação:



Teremos:

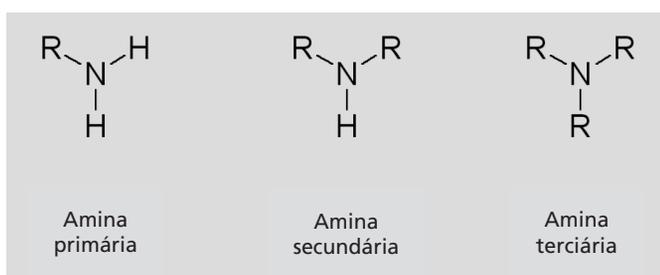
$$\Delta H^\circ = 2 \Delta H_{NH_3} - (3 \Delta H_{H_2} + \Delta H_{N_2})$$

Como  $\Delta H$  de um elemento em sua forma mais estável, nas condições padrão, é igual a zero, teremos:

$\Delta H^\circ = 2 \times -46,11 - 0 = -92,22 \text{ kJ/mol}$   
Logo, como  $\Delta H^\circ$  é negativo, a reação será exotérmica.

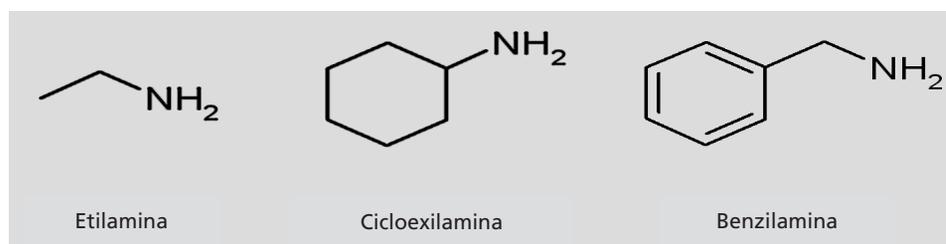
## Aminas

As aminas são compostos derivados da amônia em que um, dois ou três átomos de hidrogênio foram substituídos por cadeias hidrocarbônicas. De acordo com esse grau de substituição, podem ser denominadas de aminas primárias, secundárias ou terciárias:

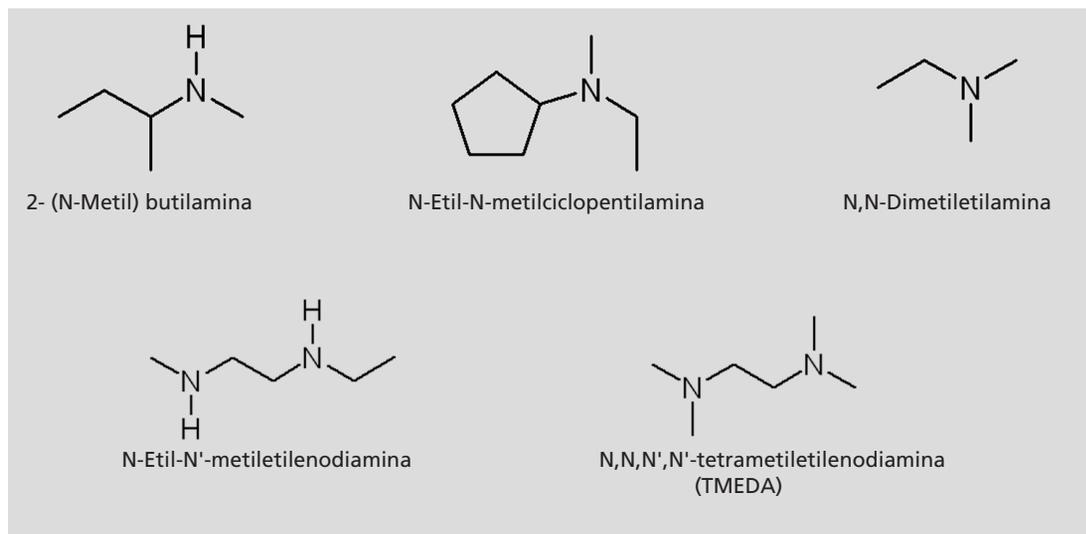


## Nomenclatura das aminas

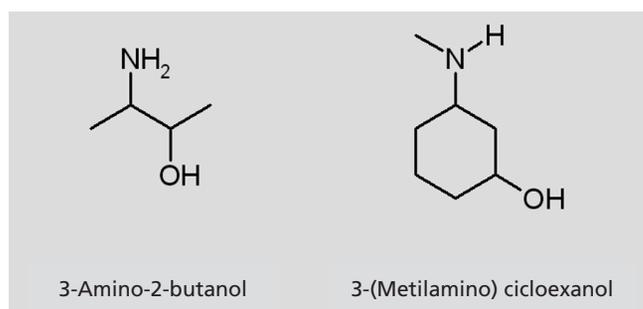
A nomenclatura das aminas é feita pela adição do sufixo *amina* ao nome do radical correspondente à cadeia hidrocarbônica ligada ao átomo de nitrogênio:



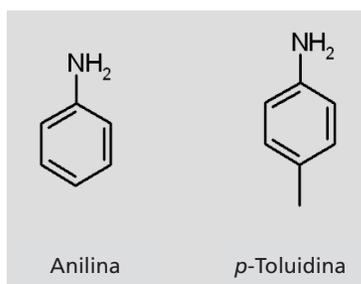
No caso de aminas secundárias e terciárias, o nome dos radicais correspondentes às cadeias hidrocarbônicas de menor tamanho ligadas ao átomo de nitrogênio devem ser colocados antes do nome da amina (em ordem alfabética), adicionando N- para deixar claro que são substituintes do nitrogênio e não da cadeia alquila principal.



Quando existem, na estrutura do composto, grupos funcionais de maior prioridade para fins de nomenclatura que o grupo amino (íons, ácidos carboxílicos e derivados, aldeídos, cetonas e alcoóis), este é designado pelo prefixo *amino*, sempre acrescido do nome dos radicais correspondentes às cadeias hidrocarbônicas ligadas ao átomo de nitrogênio:



Aminas primárias aromáticas são conhecidas como *anilinas*, tendo papel histórico fundamental na indústria de corantes. Muitas delas possuem nomes próprios:



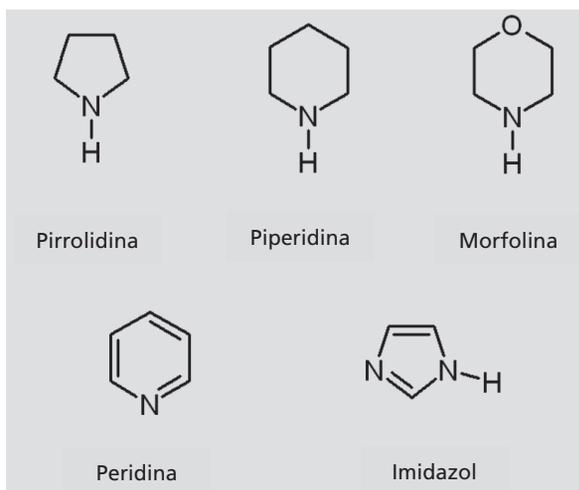


**Figura 8.1:** Flor de pau-brasil.

Fonte: [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/9f/Caesalpinia\\_echinata-flor.jpg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/9f/Caesalpinia_echinata-flor.jpg)

Os seres humanos sempre foram fascinados pelos corantes e pigmentos, e vários deles tiveram papel importante na História, como aconteceu com o Brasil, cuja fase inicial de colonização foi baseada na exploração do pau-brasil. A indústria de corantes é uma das mais importantes no mundo, e você pode conhecer um pouco mais sobre esse assunto no sítio eletrônico da Abiquim (Associação Brasileira da Indústria química): [http://www.abiquim.org.br/corantes/cor\\_historia.asp](http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_historia.asp).

Existem ainda aminas em que o átomo de nitrogênio está inserido em uma estrutura cíclica (anel). Nesse caso, temos aminas heterocíclicas, que na maioria dos casos possuem nomes próprios:



Duas dessas aminas heterocíclicas possuem importância vital para nós: a purina e a pirimidina. Elas fazem parte da estrutura do DNA (ácido desoxirribonucleico), responsável pela transmissão das informações genéticas de pais para filhos. Erros na transmissão dessa informação podem levar a doenças congênitas, e alterações na estrutura do DNA

(mutações) podem levar ao surgimento de diversos tipos de câncer. Esse assunto será discutido com mais detalhes em Química VI.

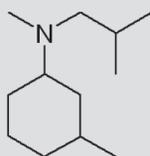


### ATIVIDADE

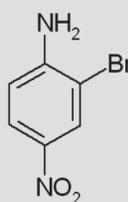
#### Atende ao Objetivo 3

3. Dê o nome oficial (IUPAC) das aminas abaixo:

a)



b)

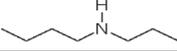
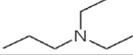


#### RESPOSTA COMENTADA

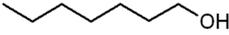
Para o composto a, temos que a cadeia principal é o anel de seis membros (ciclo-hexano), tratando-se então de uma ciclo-hexilamina contendo três substituintes: metila e isobutila ligadas ao nitrogênio, e metila ligada à posição 3 do anel ciclo-hexano. Então, o nome oficial desse composto será: *N-isobutil-N, 3-dimetilciclo-hexilamina*. Já para o composto b, trata-se de uma anilina contendo um átomo de bromo ligado à posição 2 e um grupo nitro ligado à posição 4. Logo, o nome será *2-bromo-4-nitroanilina*. Alguns pensarão em *orto-bromo-para-nitroanilina*, mas *orto*, *meta* e *para* são termos que designam posições relativas, ou seja, o grupo nitro está na posição para em relação ao grupo amina, mas *meta* em relação ao bromo! Então, esses termos não devem ser utilizados para designar posições absolutas, como fazemos na nomenclatura oficial.

## PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS AMINAS

As propriedades físico-químicas das aminas são influenciadas pela sua habilidade de formar ligações hidrogênio. Assim, para aminas com um mesmo número de átomos de carbono, as aminas primárias apresentam maiores valores de ponto de fusão e de ebulição que as secundárias e estas, que as terciárias:

Estrutura			
Nome	Heptilamina	N-Propilbutilamina	N,N-Dietilpropilamina
Ponto de ebulição (°C)	154-156	133-134	116-117

A importância desse efeito pode ser explicitada pela comparação das propriedades das aminas com as das fosfinas e alcoóis correspondentes:

Estrutura		
Nome	Heptanol	Trietilfosfina
Ponto de ebulição (°C)	176	127-128

As fosfinas, como não formam ligações hidrogênio, possuem menor grau de associação intermolecular; assim, têm menores valores de ponto de fusão e de ebulição. Já os alcoóis apresentam valores maiores que as aminas, devido à maior força das ligações hidrogênio, uma vez que a ligação O-H é mais polarizada que a N-H, devido à maior eletro-negatividade do átomo de oxigênio.

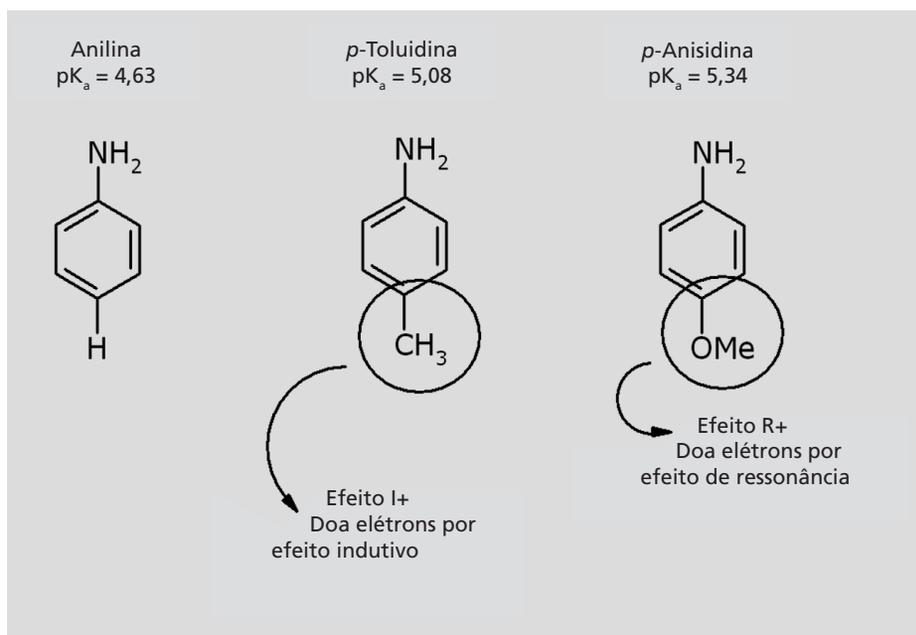
Aminas com até seis átomos de carbono são solúveis em água; as aminas primárias e secundárias são menos solúveis que as terciárias de mesmo número de átomos de carbono.

A propriedade mais marcante das aminas é sua basicidade. Devido à disponibilidade de um par de elétrons livres, aminas podem se comportar como bases de Lewis, doando esse par de elétrons para espécies ácidas:

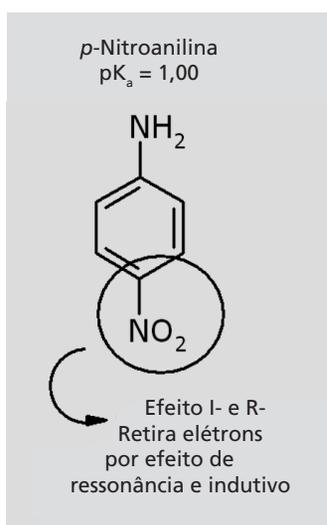


A basicidade de uma amina depende do grau de disponibilidade de doação desse par eletrônico. Assim, os efeitos estereoeletrônicos sobre o átomo de nitrogênio influenciam fortemente a basicidade das aminas. Para comparação da força de duas aminas, empregamos normalmente os valores de  $pK_a$  de seus ácidos conjugados: quanto mais forte for o ácido conjugado de uma amina (menor valor de  $pK_a$ ), menor sua basicidade, já que isso significa que ele não tende a permanecer na forma de ácido conjugado, sofrendo desprotonação e regenerando a base livre.

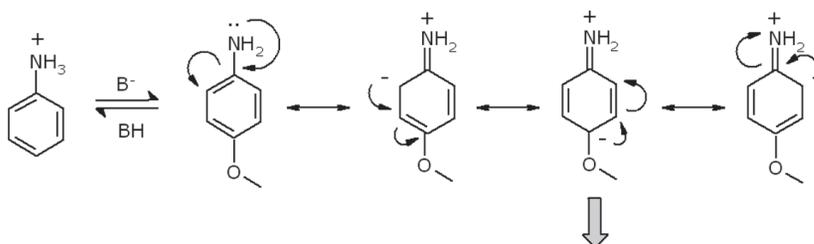
Os efeitos indutivos e de ressonância podem levar a um aumento da densidade eletrônica sobre o átomo de nitrogênio das aminas e, com isso, aumentar sua basicidade:



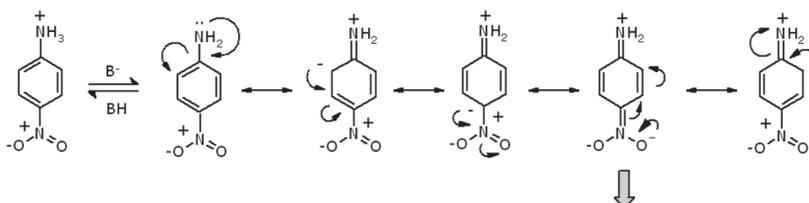
Se, por outro lado, diminuem essa densidade eletrônica, reduzem sua basicidade, já que o par de elétrons estará menos disponível para ser doado:



Compare as formas de ressonância da *p*-anisidina e da *p*-nitroanilina.



Nessa forma de ressonância, a carga negativa se localiza no carbono vizinho ao grupo doador de elétrons = aumento de densidade eletrônica do carbono = menor estabilidade da base conjugada (amina) = menor acidez do ion amônio = maior basicidade da amina.



Uma forma de ressonância adicional = maior estabilidade da base conjugada (amina) = maior acidez do ion amônio (ácido conjugado) = menor basicidade da amina.

Os efeitos estéricos ao redor do átomo de nitrogênio também influenciam a basicidade, já que a presença de grupos volumosos ao seu redor dificulta a aproximação da espécie ácida, diminuindo assim a capacidade da base de doar seu par de elétrons:

Estrutura		
Nome	Di- <i>n</i> -propilamina	Trietilamina
pK <sub>a</sub>	11,00	10,65

Também são importantes os efeitos de solvatação do ácido conjugado: como são espécies ionizadas, a solvatação por água é importante para sua estabilidade. Como consequência, espécies mais hidrofílicas são mais estáveis, ocorrendo competição entre o efeito de solvatação e os efeitos estereoeletrônicos. Ao mesmo tempo, em fase gasosa, quando

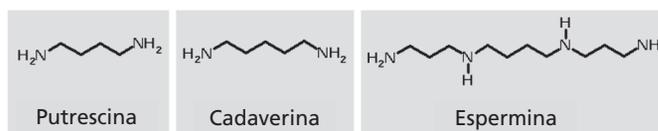
não ocorre solvatação e as moléculas se encontram isoladas, a ordem de basicidade pode se mostrar alterada, porque agora predominam os efeitos estereoeletrônicos. Dessa forma, a ordem de basicidade para metilaminas em meio aquoso é:



Enquanto em fase gasosa a ordem é:



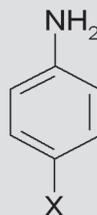
Aminas possuem, em geral, odor desagradável e nauseante. A putrescina e a cadaverina, formadas pela degradação de aminoácidos durante a decomposição de cadáveres, são bons exemplos. Outra poliamina biogênica é a espermina, presente no sêmen, dando-lhe seu odor característico. Esse nome foi dado a ela porque cristais de fosfato de espermina foram observados no sêmen por Anton van Leeuwenhoek em 1678, embora sua estrutura correta só tenha sido determinada em 1926.



### ATIVIDADE

#### Atende ao Objetivo 4

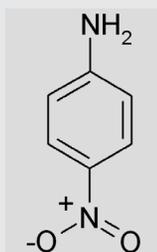
4. Dada a série de anilinas a seguir, dê a ordem de basicidade das mesmas, justificando sua escolha.



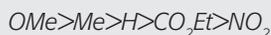
X = H, Me, CO<sub>2</sub>Et, NO<sub>2</sub>, OMe

**RESPOSTA COMENTADA**

A maior basicidade se dará pelo aumento da densidade eletrônica do átomo de N, tornando o par de elétrons livres mais disponível para ser doado. Assim, grupos que doem elétrons por efeito indutivo ou por efeito de ressonância irão aumentar a basicidade, sendo que o efeito de ressonância predomina sobre o indutivo (exceto no caso dos halogênios), já que esse último se enfraquece rapidamente com a distância entre os grupos envolvidos. Então, já podemos antever que a ordem será  $\text{OMe} > \text{Me} > \text{H} >$  grupos que "retiram" elétrons, já que grupo metoxila (OMe) doa por efeito de ressonância e metila por efeito indutivo. Entre os grupos que retiram elétrons,  $\text{NO}_2$  é um grupo que retira tanto por efeito de ressonância como por um forte efeito indutivo, já que o átomo de N está com carga positiva:



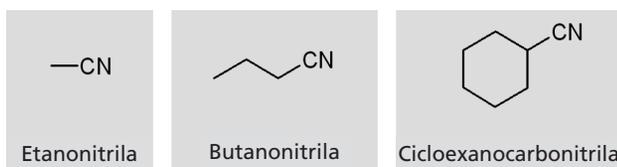
Enquanto o efeito indutivo de  $\text{CO}_2\text{Et}$  é menor, já que o átomo ligado diretamente ao anel é neutro. Então, a ordem de basicidade será:

**Nitrilas**

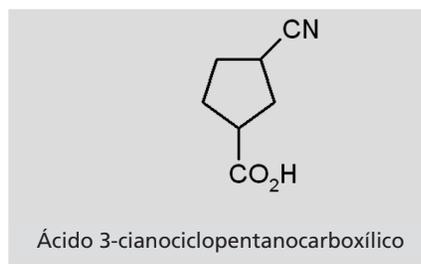
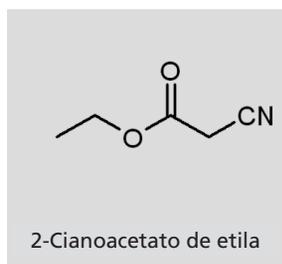
Outra função nitrogenada é a nitrila, em que o nitrogênio encontra-se ligado a um carbono por uma ligação tripla:

**Nomenclatura de nitrilas**

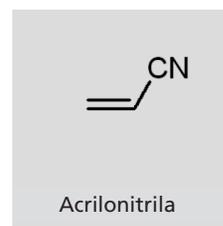
A nomenclatura oficial das nitrilas é dada com base no nome do hidrocarboneto correspondente, adicionando o sufixo *nitrila*:



Quando na molécula houver outros grupos funcionais de maior prioridade para nomenclatura (íons, ácidos carboxílicos e derivados, ésteres, amidas), o grupo nitrila será representado no nome do composto pelo prefixo *ciano*:



Nitrilas têm seus nomes vulgares derivados do ácido carboxílico correspondente, substituindo o sufixo *ico* pelo sufixo *nitrila*; por uma questão de sonoridade, inclui-se a letra *o* entre o radical do nome e esse sufixo:

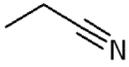
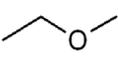


A acrilonitrila é a nitrila derivada do ácido acrílico; é uma matéria-prima importantíssima na indústria de polímeros. Uma das suas aplicações é a síntese da poli-acrilonitrila (PAN), um polímero empregado na produção de fibras têxteis que vem sendo estudado para a produção de músculos artificiais, devido à sua propriedade condutora de eletricidade. A acrilonitrila também é empregada na obtenção de um copolímero com butadieno e estireno (ABS), de alta resistência e fundamental para a indústria automotiva.

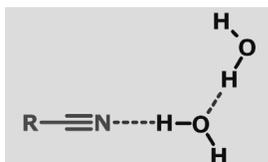
### Propriedades físico-químicas das nitrilas

Nitrilas apresentam pontos de fusão e ebulição normalmente altos em comparação a outros compostos de massa molecular semelhante, embora não sejam capazes de realizar interações do tipo ligação hidrogênio. Entretanto, devido à alta eletronegatividade do átomo de nitrogênio de hibridização *sp* das nitrilas, ocorre forte polarização da ligação  $C\equiv N$ ,

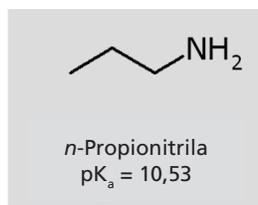
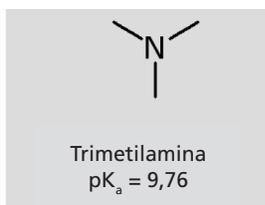
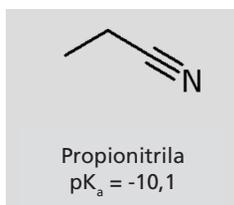
possibilitando interações dipolo-dipolo muito fortes entre moléculas de uma determinada nitrila.

Estrutura			
Nome	Propionitrila	Trimetilamina	Metoxietano
Peso molecular (u.m.a.)	55	59	60
Ponto de fusão (°C)	-93	-117	-139
Ponto de ebulição (°C)	97	3-4	8

As nitrilas de cadeia hidrocarbônica pequena também são bastante solúveis em água, já que pode ocorrer a formação de ligações hidrogênio entre a nitrila e a água:

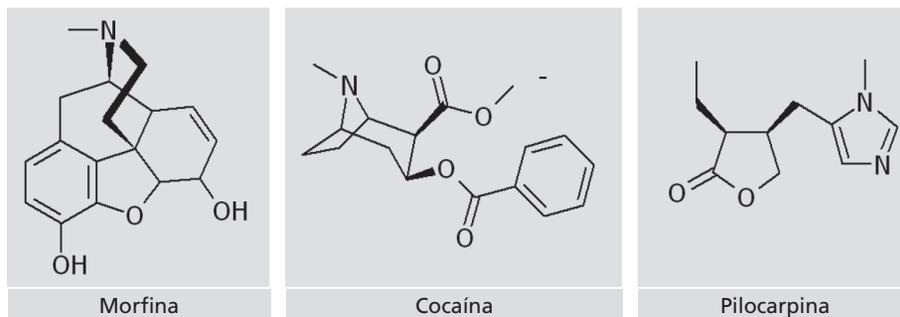


Devido à sua maior eletronegatividade, o átomo de nitrogênio das nitrilas (hibridização  $sp$ ) é menos básico que o das aminas (hibridização  $sp^3$ ).



## Aminas e nitrilas na natureza

Muitas aminas foram isoladas a partir de fontes naturais, especialmente de plantas. Esses compostos nitrogenados naturais são denominados *alcaloides* quando apresentam anel heterocíclico nitrogenado e são derivados biossinteticamente de aminoácidos. Vários deles possuem atividades farmacológicas importantes, como a morfina, a cocaína e a pilocarpina.



A morfina é um alcaloide presente na semente da papoula (*Papaver somniferum*), da qual se obtém um exsudato denominado *ópio*. Tanto o ópio quanto a morfina apresentam forte atividade sedativa, sendo que esta é utilizada clinicamente ainda hoje para o controle de processos envolvendo dores extremas, como pacientes terminais de câncer. Já o ópio tem seu uso proibido, sendo uma das drogas ilegais mais comercializadas em todo o mundo: cerca de 6.600 toneladas/ano em 2006, mais de 90% das quais são produzidas no Afeganistão, segundo dados da UNODC (Escritório das Nações Unidas contra Drogas e Crimes). Acredita-se que esse comércio seja o terceiro mais lucrativo do mundo, superado apenas pela comercialização de petróleo e de armamentos. A importância econômica do ópio pode ser avaliada pela ocorrência de duas guerras entre Inglaterra e China no século XIX, denominadas Guerras do Ópio. A primeira ocorreu entre 1839 e 1842 e a segunda, entre 1856 e 1860; elas levaram à abertura dos portos chineses ao comércio ocidental e à cessão da ilha de Hong Kong como colônia inglesa por cem anos.



**Figura 8.2:** Botão da papoula, de onde se obtém o ópio.  
 Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/52094>

O ópio é utilizado para a preparação da *heroína*, derivado diacetilado da morfina, que possui maior absorção pelo organismo, devido à sua maior lipoflicidade. Tanto a morfina quanto a heroína atuam por ligação e ativação de proteínas denominadas receptores opioides, responsáveis por mediar as atividades de neurotransmissores denominados opioides endógenos, entre os quais estão as *endorfinas*. Esses neurotransmissores provocam euforia, alívio da sensação de dor e relaxamento, levando a uma sensação de bem-estar. Acredita-se que a liberação de endorfinas está associada também aos efeitos analgésicos da acupuntura, assim como a de bem-estar alcançado por atletas após exercícios físicos extenuantes, denominado *runner's high*, mas não há qualquer comprovação científica de que endorfinas estejam associadas a esse estado. Por sua vez, o tratamento de dependência química de opiáceos é realizado empregando substâncias sintéticas, impedindo o surgimento de crises de abstinência.

A cocaína é outro alcaloide utilizado como droga de abuso, extraída de folhas de *Erythroxylon coca*. É a droga de abuso de segundo maior consumo mundial, perdendo apenas para a maconha, embora esteja cedendo terreno para a heroína. Produz euforia intensa, sensação de bem-estar, de poder e ausência de medo. Entretanto, seu uso prolongado causa hemorragias, tanto no nariz, local de administração mais comum, como no sistema nervoso central. Pode levar ainda a convulsões, taquicardia, depressão da respiração, coma e morte. Suas ações se dão pelo bloqueio dos sistemas de transporte de aminas biogênicas como a dopamina e a noradrenalina, provocando o aumento de suas concentrações nas fendas sinápticas, aumentando assim a estimulação dos neurônios pós-sinápticos. A história do uso da cocaína tem origem nas populações indígenas andinas há mais de mil anos, e foi muito empregada como analgésico nas sociedades europeias até o século XX, quando seu uso foi banido nos EUA. A produção mundial de cocaína é de aproximadamente 910 toneladas por ano (2005) segundo dados da UNODC; os países andinos (Colômbia, Peru e Bolívia) são os principais produtores.

A pilocarpina, por sua vez, é um alcaloide encontrado no jaborandi (*Pilocarpus microphyllus*), uma rutácea nativa do Brasil cujo nome deriva do tupi *yaborã-di*, que quer dizer "planta que faz babar". Esse alcaloide provoca a redução da pressão do globo ocular, sendo empregado, na forma de colírio, no tratamento do glaucoma. Sua ação se dá pela ativa-

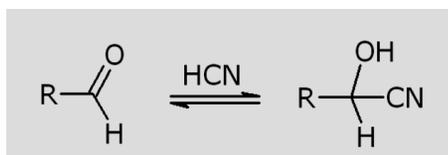
ção de receptores colinérgicos muscarínicos presentes na íris, levando a uma redução do volume do humor aquoso e, conseqüentemente, a uma queda na pressão ocular. Também pode ser empregado em portadores de *xerostomia*, uma condição em que a boca se mantém seca, já que é capaz de ativar as glândulas salivares. O jaborandi também é empregado na formulação de xampus anticaspa e revitalizantes capilares.



Foto: Joaquim F.M. Silva

Figura 8.3: Jaborandi.

A presença de nitrilas na natureza é bem menos profícua que a das aminas; são normalmente encontradas na forma de cianoidrinas, que são produtos de condensação entre compostos carbonilados (aldeídos e cetonas) e íons cianeto:



Uma cianoidrina muito conhecida é a mandelonitrila, derivada do benzaldeído, que é liberada pelo milípede *Apheloria corrugata* como mecanismo de defesa, sendo hidrolisada no momento da agressão, formando benzaldeído e ácido cianídrico. Existem também alguns *glicosídeos cianogênicos* (geradores de HCN), como a amigdalina, presente nas amêndoas amargas. A linamarina é um glicosídeo cianogênico encontrado no aipim (mandioca), e por isso este deve ser bem cozido antes de ser ingerido, para que ocorra

a decomposição desse cianeto, tornando seguro, assim, o seu consumo. Estima-se que aproximadamente 2.500 espécies vegetais produzam glicosídeos cianogênicos como mecanismo de defesa; por isso, é comum acontecer envenenamento do gado e de pessoas pela ingestão de certas plantas tóxicas ou de água, na qual raízes de aipim foram deixadas de molho.

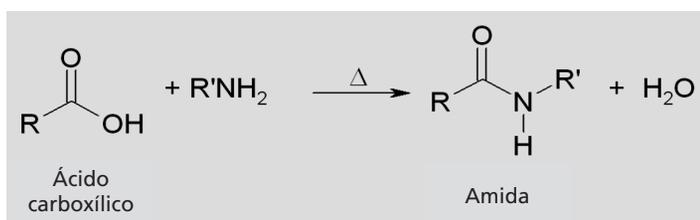


Foto: Joaquim F.M. Silva

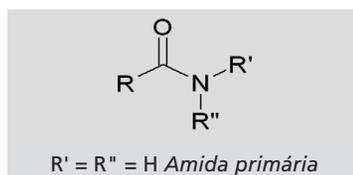
Figura 8.4: Aipim.

## Amidas

Amidas são compostos em que o átomo de nitrogênio encontra-se ligado a uma carbonila, sendo consideradas derivados de ácidos carboxílicos:



As amidas podem ser classificadas como primárias, secundárias ou terciárias, dependendo do número de cadeias hidrocarbônicas ligadas ao átomo de nitrogênio:



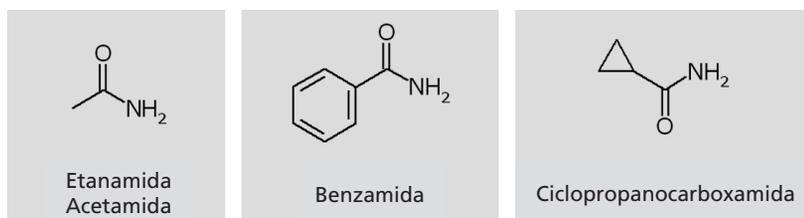
$\text{R}' = \text{R}'' = \text{H}$  amida primária

$\text{R}' = \text{H}, \text{R}'' =$  grupo alquila ou arila amida secundária

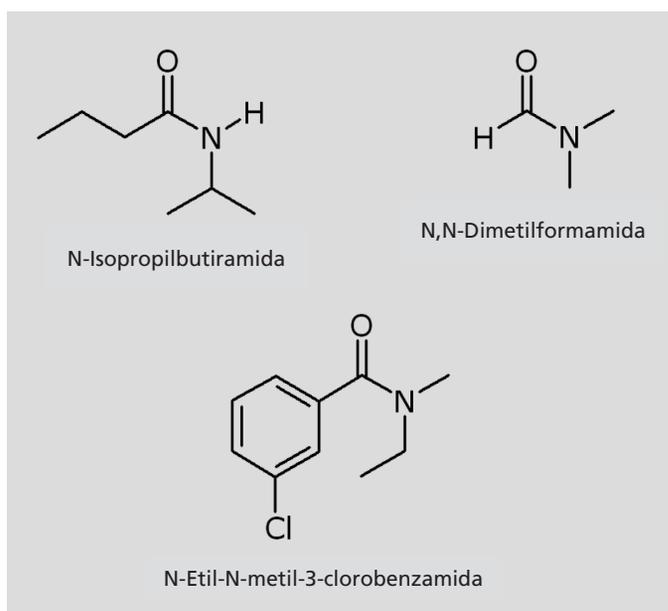
$\text{R}'$  e  $\text{R}'' =$  grupo alquila ou arila amida terciária

## Nomenclatura de amidas

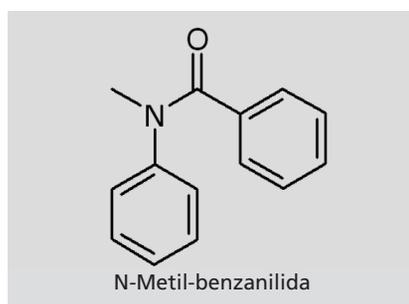
A nomenclatura de amidas é feita com base no ácido carboxílico correspondente. No caso de amidas primárias, substitui-se o termo *oico* pelo sufixo *amida* ou, no caso de derivados de hidrocarbonetos cíclicos, *carboxamida*:



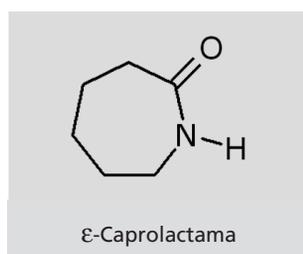
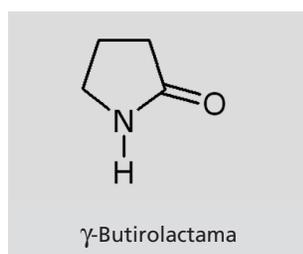
No caso de amidas secundárias e terciárias, deve-se colocar o nome dos radicais hidrocarbônicos ligados ao átomo de nitrogênio antes do nome da amida, colocando a letra *N-* antes do nome do radical, de forma a deixar claro que esse é um substituinte do nitrogênio amídico e não da cadeia hidrocarbônica da amida:



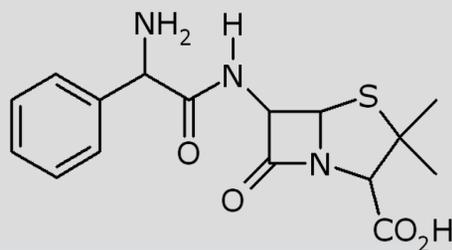
Amidas derivadas de anilinas são conhecidas também como *anilidas*.



Amidas cíclicas são denominadas lactamas. Sua nomenclatura é feita como a anterior, substituindo o sufixo *ico* pelo sufixo *lactama*. Também se adiciona uma letra grega para referenciar o tamanho do anel ( $\beta$  para anéis de quatro membros,  $\gamma$  para anéis de cinco membros e  $\delta$  para anéis de seis membros):



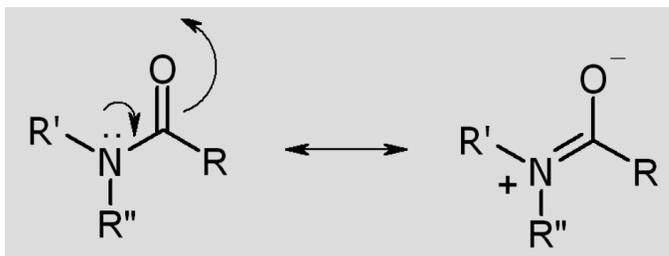
As penicilinas são um grupo de lactamas presente no nosso dia a dia, e esses medicamentos antibióticos são empregados no tratamento de diversas infecções. Eles são produzidos por fungos do gênero *Penicillium*, sendo muito famosa a história de sua descoberta ao acaso por Alexander Flemming. A atividade antibacteriana das penicilinas se deve à alta reatividade do anel beta-lactâmico, que reage com um resíduo do aminoácido serina, presente na estrutura de enzimas responsáveis pela síntese da parede celular nas bactérias, causando a morte destas. Entretanto, o uso indiscriminado desses medicamentos levou ao surgimento de bactérias resistentes, capazes de promover doenças graves, como as chamadas infecções hospitalares. O médico húngaro Ignaz Semmelweis foi o grande elucidador do papel dos microrganismos nas infecções hospitalares, e sua trágica história de vida mostra o empenho de um cientista em aplicar o método científico para resolver um problema, e como questões políticas e preconceitos podem prejudicar essa tarefa.



Ampicilina  
Uma penicilina

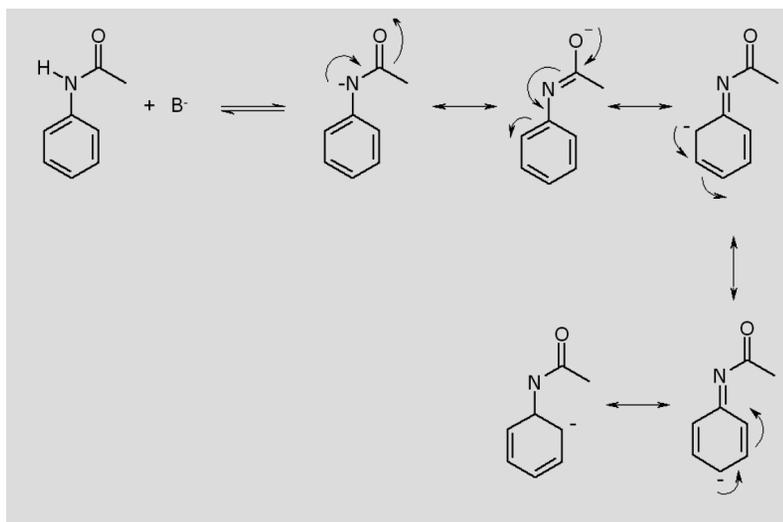
## Propriedades físico-químicas de amidas

As amidas, ao contrário das aminas e nitrilas, não possuem caráter básico, exceto em meios fortemente ácidos, como ácido sulfúrico concentrado. Isso ocorre porque o par de elétrons livres do nitrogênio não se encontra disponível para ser doado, por estar conjugado com a carbonila:



Isso também explica a força da ligação C-N de amidas, que possui um caráter intermediário entre ligação simples e dupla, sendo menos reativas que os demais derivados de ácidos carboxílicos.

As amidas primárias e secundárias podem se comportar, na verdade, como ácidos, devido à estabilidade da base conjugada formada:



Da mesma forma que as aminas, as amidas terciárias são mais solúveis em água que as amidas primárias e secundárias com o mesmo número de átomos de carbono.

## ATIVIDADE



## Atende ao Objetivo 5

5. Como vimos anteriormente, tanto aminas como amidas terciárias são mais solúveis em água que as aminas primárias e secundárias de mesmo número de átomos de carbono. Como podemos explicar esse fenômeno?

---

---

---

---

---

---

---

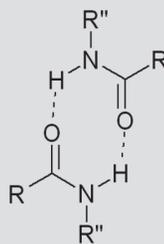
---

---

---

## RESPOSTA COMENTADA

Para responder a essa pergunta, vamos pensar no que significa solubilizar um composto em água, em termos químicos. Solubilizar significa que será necessário romper interações entre moléculas do soluto (interações soluto-soluto) e interações intermoleculares solvente-solvente, para formar interações soluto-solvente. A variação da energia livre no processo é que irá definir a solubilização do soluto, e dependerá, então, da variação da entalpia e da entropia na solubilização. A entropia, de uma forma geral, irá favorecer a solubilização, já que o sistema varia de um grau de maior organização (soluto-soluto e solvente-solvente) para um de menor organização (soluto-solvente). Então, vamos nos deter no que acontece em termos de variação da entalpia: no caso das aminas e amidas primárias e secundárias, as interações intermoleculares mais fortes serão do tipo ligação hidrogênio (formando dímeros, por exemplo), enquanto que nas aminas e amidas terciárias serão as interações de van der Waals entre as cadeias hidrocarbônicas:



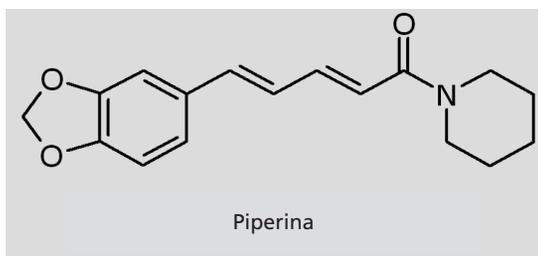
Dímero de uma amida secundária

*Então, no processo de solubilização das aminas e amidas primárias e secundárias, será necessário romper as ligações de hidrogênio soluto-soluto e solvente-solvente para formar ligações de hidrogênio soluto-solvente, enquanto para as aminas e amidas terciárias deverão ser rompidas as fracas interações van der Waals e as ligações de hidrogênio solvente-solvente para formar ligações de hidrogênio soluto-solvente. Assim, deve-se esperar um valor de  $\Delta H$  mais negativo para esse processo do que para a solubilização de aminas primárias e secundárias.*

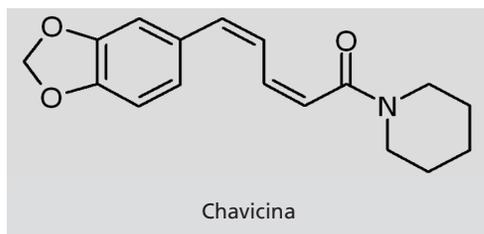
### Amidas na natureza: piperina e capsaicina

Os principais constituintes químicos da pimenta-do-reino e da pimenta-malagueta são amidas, denominadas, respectivamente, piperina e capsaicina.

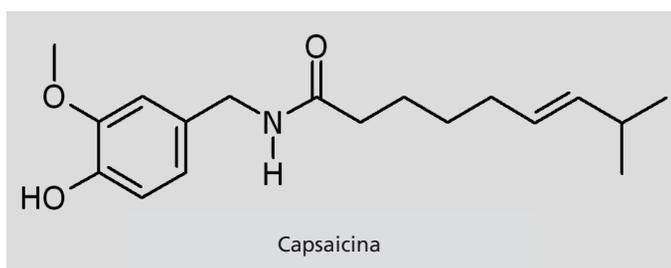
A piperina é um alcaloide de caráter lipofílico presente na pimenta-do-reino e possui diversas atividades farmacológicas, como anti-inflamatória, antifertilidade e estimuladora da biossíntese de serotonina no sistema nervoso central, além de ser utilizada como inseticida. A piperina também é um inibidor das enzimas hepáticas de metabolismo de fármacos, denominadas citocromos  $P_{450}$ . Por isso, ela acaba aumentando o tempo de meia-vida de muitos fármacos, fazendo com que a eliminação deles seja mais lenta, o que pode levar a quadros de intoxicação.



Outro alcaloide presente na pimenta-do-reino é a chavicina, um isômero da piperina. Acredita-se que essa amida seja a principal responsável pelo sabor pungente da pimenta, e que sua lenta conversão à piperina seja responsável pela perda dessa característica em preparados de pimenta. Essa conversão pode ocorrer por fotoisomerização, convertendo a ligação dupla de estereoquímica *Z* em uma ligação com estereoquímica *E*.



Por sua vez, a capsaicina é o derivado amídico presente nas pimentas do gênero *Capsicum*. Foi isolado em três estudos diferentes conduzidos ao longo do século XIX, tendo sido sintetizada pela primeira vez em 1930. Como a piperina, a capsaicina é uma amida de caráter lipofílico, possuindo atividade analgésica, especialmente para lesões associadas à artrite, embora seu uso não seja regulamentado oficialmente. Ela vem sendo estudada também no tratamento de diabetes e de diversos tipos de câncer. O uso mais consagrado da capsaicina, entretanto, é como agente ativo do chamado gás de pimenta, usado pelas forças policiais para o controle de situações de distúrbio público e agressões; quando em contato com mucosas, especialmente a ocular, provoca dor extrema.



Tanto a capsaicina quanto a piperina são ativadores de uma proteína denominada receptor vaniloide. Esse receptor é acoplado a um *canal iônico*, e sua ativação leva à entrada de íons sódio no neurônio, levando à geração de um impulso nervoso. No entanto, a exposição prolongada à capsaicina pode causar morte celular por excesso de influxo de íons cálcio, que é letal para a célula (daí seu uso potencial no tratamento do câncer, porque levaria à morte as células tumorais). Existem indícios de que esses receptores também são ativados pelo calor, daí a sensação de ardência provocada pelos compostos nitrogenados das pimentas. É interessante notar que nem todos os neurônios são sensíveis à capsaicina: aqueles localizados no encéfalo e na medula espinhal não sofrem os efeitos dessa substância.

A sensação de ardência causada pelas pimentas pode ser aliviada pela ingestão de leite (de preferência bochechando-se o leite) ou consumindo miolo de pão. O efeito do leite parece se dar pela interação da capsaicina com a caseína, uma fosfoproteína presente no leite. Beber água não adianta, porque a capsaicina é insolúvel em água, mas solúvel em etanol e em óleos. Pode-se evitar também uma ardência exagerada removendo as sementes e a parte branca da pimenta-malagueta, pois é aí que se concentra a capsaicina.

Outro fato interessante é que a capsaicina não provoca sensações desagradáveis em aves e insetos, que, assim, se alimentam da pimenta e ajudam a disseminar suas sementes. Já ao atuar em mamíferos, ela reduz a palatabilidade de seu "predador". Essa é uma adaptação evolutiva muito interessante que pode ser discutida com os alunos em sala de aula!

Pimenta (do sânscrito, *pippali*) é o nome dado a diversos condimentos que provocam sensação de ardência ao serem ingeridos. São denominados pimenta as sementes de *Piperaceae*, como a pimenta-do-reino (*Piper nigrum*); os frutos de *Solanaceae* do gênero *Capsicum*, como *Capsicum frutescens* (pimenta-malagueta), *Capsicum annuum* (pimentão ou páprica) e *Capsicum baccatum* (pimenta-de-caiena); os frutos de plantas do gênero *Pimenta* (*Myrtaceae*), como a pimenta-da-jamaica (*Pimenta dioica*), originária da América Central e do Caribe; os frutos da *Schinus molle* e *Schinus terebinthifolius* (aroeira) (*Anacardiaceae*), conhecidos como pimenta-rosa e cultivados na América do Sul e na África (Madagascar e Ilha da Reunião), além de outros frutos e sementes como a pimenta *sichuan* (*Zanthoxylum piperitum*) e a nigela (*Nigella sativa*).



Figura 8.5.a: Pimentas-do-reino branca e preta; b: Frutos de *Capsicum* sp.; c: *Nigella*.

Fotos: Joaquim F.M. Silva

## ATIVIDADE FINAL

### Atende ao Objetivo 6

Os compostos nitrogenados naturais explorados nessa aula podem servir como temas geradores para aulas de Química no Ensino Médio, e o emprego de uma abordagem interdisciplinar pode tornar o tema muito interessante. Assim, elabore um pequeno roteiro para uma aula (ou um conjunto de aulas) utilizando esses compostos, ou os produtos que os contêm, como tema gerador, incluindo alguma experimentação, se for possível.

#### RESPOSTA COMENTADA

Entre as várias possibilidades, uma que pode ser muito rica é o uso das pimentas como tema gerador. Além de permitir a discussão de diversos conceitos químicos, como grupos funcionais, solubilidade e interações intermoleculares, pode-se ainda explorar a influência das especiarias na História, assim como as relações culturais Brasil-África, já que as pimentas foram incorporadas na culinária afro-brasileira. Dependendo do planejamento, é possível incluir, como experimentação, a extração da capsaicina de pimentas do gênero *Capsicum*, empregando extração com acetato de etila (vendido em farmácias), filtração do extrato, evaporação do solvente e precipitação da amida por cristalização com uma mistura de etanol e água.

## RESUMO

Nesta aula, estudamos a amônia e as aminas, nitrilas e amidas. Vimos que a amônia pode ser produzida a partir de  $N_2$  e  $H_2$ , pelo processo Haber-Bosch, e apresenta caráter básico em meio aquoso, devido à presença de um par de elétrons livres disponível para ser doado (atendendo ao conceito de base segundo Lewis).

Outros compostos nitrogenados importantes são as aminas, as nitrilas e as amidas. As aminas são compostos básicos importantes na natureza, e podem ser encontradas em diversos vegetais, possuindo, em muitos casos, propriedades biológicas importantes. A basicidade das aminas é definida por propriedades estruturais estereoeletrônicas que modulam a disponibilidade do par de elétrons livres do nitrogênio, como os efeitos indutivos, de ressonância e estérico. Já as nitrilas apresentam o nitrogênio ligado a um átomo de carbono por uma ligação tripla, e possuem menor basicidade que as aminas.

As amidas são derivados nitrogenados de ácidos carboxílicos. Ao contrário das aminas e nitrilas, não apresentam caráter básico, podendo se comportar como ácidos, devido à estabilização da base conjugada por efeito de ressonância (conjugação do N com a carbonila amídica). As amidas também estão presentes em alguns produtos naturais, como as penicilinas e a capsaicina, responsável pela sensação de ardência das pimentas.

Química V

# Referências

## Aula 1

---

ALLCHEMY WEB. *Chuva ácida*. Disponível em: <<http://allchemy.iq.usp.br/pub/metabolizando/bb56001x.doc>>. Acesso em: 10 fev. 2009.

ASIMOV, I. *O colapso do universo*. 2. ed. Rio de Janeiro: Ed. Francisco Alves, 1980.

COTTON F. A., WILKINSON, G. *Química Inorgânica*. Rio de Janeiro: LTC, 1978.

FUSCO, Paul. *As crianças de Chernobyl*. Disponível em: <<http://www.dudutomaselli.com/as-criancas-de-chernobyl>>. Acesso em: 10 fev. 2009.

INVERNIZZI, N., FRAGA, L. Estado da arte na educação em ciência, tecnologia, sociedade e ambiente no Brasil. *Ciência & Ensino*, v. 1, número especial, nov. 2007.

LEHNINGER, A.L. *Princípios de bioquímica*. 4. ed. São Paulo: Sarvier, 2006.

## Aula 2

---

CANA de açúcar no Brasil. Disponível em: <[http://infoener.iee.usp.br/scripts/biomassa/br\\_cana.asp](http://infoener.iee.usp.br/scripts/biomassa/br_cana.asp)>. Acesso em: 15 jan. 2008.

CRISPIM, Jack Eliseu; VIEIRA, Simião Alano. Cana-de-açúcar: boa alternativa agrícola e energética para a agricultura nacional. *Planeta Orgânico*. Disponível em: <<http://www.planetaorganico.com.br/trabcana1.htm>>. Acesso em: 15 jan. 2008.

LEHNINGER, A.L. *Princípios de Bioquímica*. 4. ed. São Paulo: Sarvier, 2006.

MOTTA, Ivonete. Pará contribui para a redução das emissões de gás carbônico do Brasil. *Agência Pará de Notícias*. Disponível em: <[http://www.agenciapara.com.br/exibe\\_noticias.asp?id\\_ver=36113](http://www.agenciapara.com.br/exibe_noticias.asp?id_ver=36113)>. Acesso em: 15 jan. 2009.

## Aula 3

---

LEHNINGER, A. L. *Princípios de Bioquímica*. 4. ed. São Paulo: Sarvier, 2006.

HENDRICKSON, J. B.; CRAM, D. J.; HAMMOND, G. S. *Organic chemistry*. 4. ed. São Paulo: McGraw Hill, 1981.

SPENCER, J. .N.; BODNER, G. M.; RICKARD, L. H. *Química: estrutura e dinâmica*. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

## Aula 4

---

LEHNINGER, A. L. *Princípios de Bioquímica*. 4. ed. São Paulo: Sarvier, 2006.

HENDRICKSON, J. B.; CRAM, D. J.; HAMMOND, G. S. *Organic chemistry*. 4. ed. São Paulo: McGraw Hill, 1981.

SPENCER, J. N.; BODNER, G. M.; RICKARD, L. H. *Química: estrutura e dinâmica*. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

## Aula 5

---

COTTON F. A.; WILKINSON, G. *Química Inorgânica*. Rio de Janeiro: LTC, 1978.

LEAL, Paulo Leandro. *Alcoa já planeja expandir mina de bauxita em Juruti*. Globo.com. Ciência e saúde. Notícias. Disponível em: <<http://www.pauloleandroleal.com/site/news.asp?cod=8571>>. Acesso em: 14 maio 2009.

LEHNINGER, A.L. *Princípios de Bioquímica*. 4. ed. São Paulo: Sarvier, 2006.

MORTIMER, E.F., MACHADO, A.H. *Química para o ensino médio*. São Paulo: Scipione, 2003.

PINE, S.H. et al. *Organic Chemistry*, 4. ed. New York: McGraw Hill, 1981.

RAY, C. Claiborne. *Fruta 'sem graça' ainda tem valor nutricional*. Disponível em: <<http://g1.globo.com/Noticias/Ciencia/0,,MUL918504-5603,00.html>>. Acesso em: 14 maio 2009.

SPENCER, J.N., BODNER, G.M., RICKARD, L.H. *Química: estrutura e dinâmica*. 3. ed. São Paulo: LTC, 2007.

STRYER, L. *Bioquímica*. Barcelona: Editorial Reverté, 1975.

USBERCO, J., SALVADOR, E. *Química*. 7. ed. São Paulo: Saraiva, 2006.

## Aula 6

---

COTTON F. A.; WILKINSON, G. *Química Inorgânica*. São Paulo: LTC, 1978.

LEHNINGER, A.L. *Princípios de Bioquímica*. 4. ed. São Paulo: Sarvier, 2006.

MONÓXIDO de carbono intoxica 65 crianças na China. *Estadão.com.br*. 25 dez. 2008. Disponível em: <<http://www.estadao.com.br/noticias/internacional,monoxido-de-carbono-intoxica-65-criancas-na-china,298980,0.htm>>. Acesso em: 14 maio 2009.

MORTIMER, E.F., MACHADO, A.H. *Química para o ensino médio*. São Paulo: Scipione, 2003.

PINE, S.H. et al. *Organic Chemistry*, 4. ed. New York: McGraw Hill, 1981.

SPENCER, J.N., BODNER, G.M., RICKARD, L.H. *Química: estrutura e dinâmica*. 3. ed. São Paulo: LTC, 2007.

STRYER, L. *Bioquímica*. Barcelona: Editorial Reverté, 1975.

USBERCO, J., SALVADOR, E. *Química*. 7. ed. São Paulo: Saraiva, 2006.

## Aula 7

---

ATKINS, P. W. et al. *Química Inorgânica*. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

BRASIL. Portaria nº 1, de 07 de outubro de 1981. Aprovar os métodos analíticos para controle de produtos de origem animal e seus ingredientes, constituindo-se em métodos microbiológicos e métodos físicos e químicos. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 13 out. 1981. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/servlet/VisualizarAnexo?id=13336>>. Acesso em: 14 ago. 2009.

BRASIL. Portaria nº 1, de 07 de outubro de 1981. Aprovar os métodos analíticos para controle de produtos de origem animal e seus ingredientes, constituindo-se em métodos microbiológicos e métodos físicos e químicos. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 13 out. 1981. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/servlet/VisualizarAnexo?id=1333>>. Acesso em: 14 ago. 2009.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G. *Química inorgânica*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1978.

LEHNINGER, A. L. *Princípios de bioquímica*. 4. ed. São Paulo: Sarvier, 2006.

PINE, S. H. et al. *Organic chemistry*. 4. ed. New York: McGraw Hill, 1981.

SPENCER, J. N.; BODNER, G. M.; RICKARD, L. H. *Química: estrutura e dinâmica*. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

## Aula 8

---

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA (ABIQUIM). *Corantes e pigmentos: história*. Disponível em: <[http://www.abiquim.org.br/corantes/cor\\_historia.asp](http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_historia.asp)>. Acesso em: 14 ago. 2009.

ATKINS, P. W. et al. *Química inorgânica*. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G. *Química inorgânica*. Rio de Janeiro: LTC, 1978.

LEHNINGER, A. L. *Princípios de bioquímica*. 4. ed. São Paulo: Sarvier, 2006.

PINE, S. H. et al. *Organic chemistry*. 4. ed. New York: McGraw Hill, 1981.

SPENCER, J. N.; BODNER, G. M.; RICKARD, L. H. *Química: estrutura e dinâmica*. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.



ISBN 978-85-7648-634-3



9 788576 486343



**UENF**  
Universidade Estadual  
do Norte Fluminense



Universidade Federal Fluminense



Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo  
à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro



**GOVERNO DO  
Rio de Janeiro**

SECRETARIA DE  
CIÊNCIA E TECNOLOGIA



Ministério  
da Educação

